

Elektronische Struktur, molekulare Orientierung und Photostabilität des Low Band Gap Polymers PCPDTBT

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Umut Aygül

aus Tunceli/Türkei

Tübingen

2014

Tag der mündlichen Qualifikation:

08.07.2014

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Reinhold Fink

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimenteller Teil.....	4
3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften.....	15
3.1. Material Charakterisierung des C-PCPDTBT mittels Photoelektronenspektroskopie .	16
3.2. Grenzflächen zwischen C-PCPDTBT und verschiedenen Elektroden.....	18
3.3. Grenzflächen zwischen C-PCPDTBT und dem Akzeptor PCBM	23
4. Molekulare Orientierung	27
4.1. Molekulare Orientierung verschiedener Polymere.....	28
4.2. Einfluss von PCBM auf die Orientierung von Polymeren in Blends.....	34
4.3. Einfluss von Temperatur auf die Orientierung von Blends.....	36
5. Photostabilität.....	41
5.1. p-Dotierung reiner Materialien.....	43
5.2. p-Dotierung von Donor/Akzeptor Blends	46
5.3. Photodegradation von C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT	51
6. Zusammenfassung	60
7. Literaturverzeichnis.....	64
8. Originalarbeiten.....	69
Anlage 1	71
Anlage 2	79
Anlage 3	85
Anlage 4	101
Anlage 5	111
9. Publikationsliste	120

1. Einleitung

Organische Halbleiter sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in elektronischen Bauteilen eine sehr interessante und vielversprechende Materialklasse. Neben organischen Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLEDs)^[1] und organischen Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors, OFETs)^[2] haben in den vergangenen Jahren, aufgrund stetig wachsender Energiekosten und der globalen Erderwärmung, die organischen Solarzellen viel Aufmerksamkeit erfahren. Das Interesse an organischen Solarzellen beruht auf den vielen Vorteilen, welche die organische Photovoltaik (organic photovoltaic, OPV)^[3-5] gegenüber deren anorganischen Pendant auszeichnet. So ermöglicht der Einsatz organischer Halbleiter eine flexible Bauweise, wodurch ein Markt für neuartige Produkte entsteht, wie zum Beispiel Kleidung oder Taschen mit integrierten Solarzellen, die das Aufladen von Mobiltelefonen oder Laptops ermöglichen. Des Weiteren sind die Synthese organischer Materialien und deren Verarbeitung zu Solarzellen vergleichsweise einfach und günstig. Die großtechnische Produktion lässt sich für organische Materialien mit nasschemischen Herstellungsverfahren wie Spin-Coating oder Doctor Blade Casting verwirklichen. Anorganische Solarzellen basierend auf reinem Silizium benötigen dagegen sehr viel Energie in der Aufarbeitung, Reinigung und Produktion. Der größte Vorteil jedoch ist die Möglichkeit, organische Halbleiter chemisch zu optimieren und für die jeweilige Anwendung genau maßzuschneidern. Durch die Synthese neuartiger organischer Halbleiter lassen sich Materialeigenschaften wie Löslichkeit, Stabilität, optische Bandlücke variieren und optimieren. Zudem existiert eine große Auswahl verschiedenartiger organischer Halbleiter. Für Solarzellen lassen sich dabei sowohl kleine Moleküle (z.B. Phthalocyanine)^[6] sowie Polymere (z.B. auf Thiophen-Einheiten basierende) verwenden. Effiziente organische Solarzellen sind heutzutage aus einem Gemisch aus zwei verschiedenen Halbleitern aufgebaut, wobei oft auf Thiophen-Einheiten basierende Polymere als Elektronendonator-Komponente und Derivate des C₆₀ (Fulleren) als Elektronenakzeptor-Komponente eingesetzt werden.^[7,8]

Ein wesentlicher Nachteil der organischen Photovoltaik ist ihre geringe Effizienz verglichen mit anorganischen Solarzellen. Photovoltaik basierend auf kristallinem Silizium erreicht heutzutage eine Effizienz von bis zu 20%,^[9] wohingegen die leistungsstärksten OPVs bisher lediglich Wirkungsgrade von <10% aufweisen. Damit sich organische Solarzellen auf dem Markt etablieren können und konkurrenzfähig werden, ist eine Steigerung der Effizienz notwendig und somit die Forschung auf diesem Gebiet äußerst wichtig.^[10] Die Synthese neuartiger Polymere und deren Charakterisierung ist hierfür ein grundlegender Schritt.

1. Einleitung

Für die Effizienz einer organischen Solarzelle spielen dabei mehrere Punkte eine essentielle Rolle. Grundlegend sind zum einem die elektronischen Parameter des Halbleiters, wie zum Beispiel Bandlücke, Austrittsarbeit, Ionisationspotential, Ladungsträgerbeweglichkeit. Des Weiteren sind die Grenzflächeneigenschaften zwischen Halbleiter und Elektrode bzw. den beiden Halbleitern (Donor und Akzeptor) sowie Wechselwirkungen, sowohl elektronischer als auch chemischer Natur, von großer Bedeutung, da an den Grenzflächen fundamentale Prozesse wie die Ladungsträgererzeugung stattfinden. Zudem spielen die molekulare Orientierung sowie die Morphologie des Donor/Akzeptor Gemisches eine bedeutende Rolle für den Ladungsträgertransport und somit für den Wirkungsgrad der Solarzelle.^[11]

Für neuartige Polymere ist daher die Untersuchung dieser Eigenschaften unverzichtbar um festzustellen ob sich diese für den Einsatz in der organischen Photovoltaik eignen. Außerdem kann durch die Charakterisierung verschiedener Polymere und deren Vergleich festgestellt werden, in welche Richtung die Synthese variiert werden muss um eine Optimierung dieser Eigenschaften zu erlangen.

Der zweite große Nachteil organischer Solarzellen ist die geringe Langzeitstabilität organischer Halbleiter, bei den im Betrieb der Solarzelle vorherrschenden Bedingungen. Unter Bestrahlung mit Sonnenlicht findet dabei ein durch Sauerstoff und Wasser induzierte Photodegradation der organischen Materialien statt.^[12,13] Sehr nachteilig ist dabei der enorme Verlust an Effizienz bei einem noch geringen Grad an Degradation. Damit sich die organische Photovoltaik am Markt etablieren und halten kann, sind eine Verbesserung der Stabilität und Lebenszeiten von mehr als 10 Jahren notwendig.^[10] Um dieses Ziel zu erreichen, muss der Mechanismus der Photodegradation verstanden werden, um anschließend bei der Synthese neuer Materialien durch gezielte Veränderung der Struktur die Stabilität zu erhöhen.

Für die Zukunft der organischen Photovoltaik sind beide Aspekte, die Verbesserung von Effizienz und Langzeitstabilität, gleichsam bedeutend. Im Rahmen dieser Arbeit werden dabei auf Thiophen basierende Materialien, die sogenannten „low bandgap“ (LBG) Polymere untersucht.^[14,15] Diese Polymere sind gekennzeichnet durch ihren Aufbau aus zwei verschiedenen, sich abwechselnden Untereinheiten, einer elektronziehenden und einer elektronschiebenden, und der damit verbundene kleinen optischen Bandlücke. Die kleine Bandlücke dieser Polymere ermöglicht eine erhöhte Absorption im sichtbaren- und nahen Infrarot-Bereich des Sonnenspektrums und führt damit zu einer größeren Effizienz der Solarzelle. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Charakterisierung des LBG Polymers poly[2,6-(4,4-*bis*-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-

1. Einleitung

benzothiadiazole)] (PCPDTBT). Dieses Polymer hat eine Bandlücke von 1.46 eV ist ein vielversprechendes Donor-Material für die organische Photovoltaik.^[16-18] Zusätzlich werden weitere LBG Polymere, die Derivate des PCPDTBT darstellen,^[19-22] sowie poly-3-hexylthiophen (P3HT) charakterisiert und mit PCPDTBT verglichen. Die elektronischen Eigenschaften sowie die Grenzflächeneigenschaften zu unterschiedlichen, anwendungstechnisch relevanten Substraten (Au, ITO, PEDT:PSS) werden untersucht. Auch die Energieniveausausrichtung zwischen Donor (PCPDTBT, P3HT) und Akzeptor ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester – PCBM) ist Teil dieser Arbeit. Bei Bestrahlung organischer Halbleiter unter Sauerstoffatmosphäre beobachtet man oft eine Verschiebung aller Energieniveaus. Dieser Dotierungseffekt tritt vor allen Degradationseffekten auf, und die Auswirkung auf die Energieniveausausrichtung zwischen Donor und Akzeptor wurde für verschiedene Systeme untersucht.

Neben den elektronischen Parametern werden auch die Orientierungseigenschaften verschiedener LBG Polymere, sowohl als reine Komponenten als auch im Donor/Akzeptor Gemisch, analysiert. Die Abhängigkeit der Orientierung von Präparationsbedingungen wie Substrat, Lösungsmittel, Trocknungszeit, Donor/Akzeptor Mischungsverhältnis und Temperprozesse nach der Filmpräparation sind dabei von großer Bedeutung.

Schließlich wird die Photodegradation der Polymere PCPDTBT und Si-PCPDTBT unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff analysiert und mit P3HT verglichen.

2. Experimenteller Teil

2.1. Materialien

Wie bereits erwähnt, sind LBG-Polymere eine vielversprechende Materialklasse für hocheffiziente organische Solarzellen, da auf Grund einer verbesserten Übereinstimmung zwischen dem Absorptionsspektrum des Halbleiters und dem solaren Spektrum der Wirkungsgrad photovoltaischer Zellen erhöht werden kann. [23,24]

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem LBG-Polymer C-PCPDTBT [16-18], dessen chemische Strukturformel in Abbildung 1a zusammen mit weiteren untersuchten LBG-Polymeren und dem „state-of-the-art“ Polymer P3HT dargestellt ist.

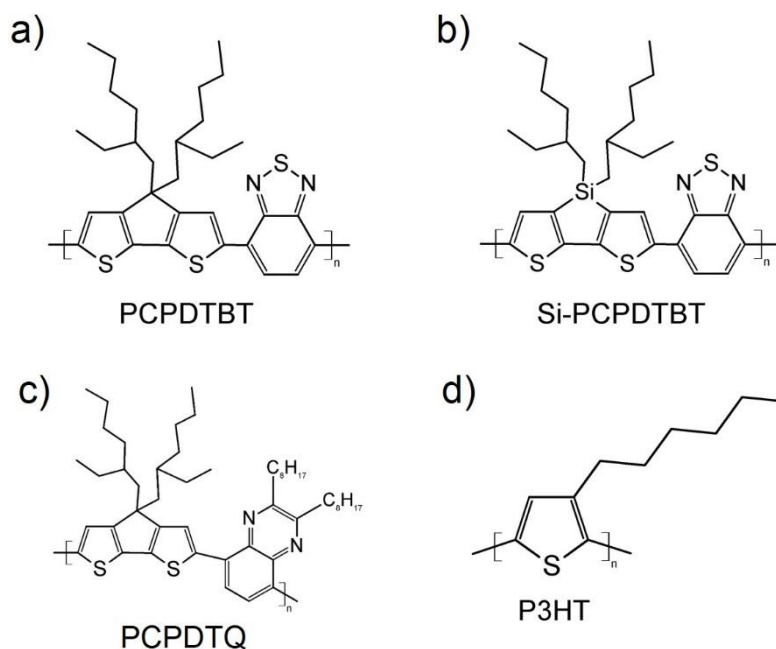


Abb. 1 Chemische Strukturformeln von a) C-PCPDTBT, b) Si-PCPDTBT, c) PCPDTQ und d) P3HT

C-PCPDTBT ist aus abwechselnd elektronenreichen Cyclopentadithiophen (CPDT) und elektronenarmen Benzothiadiazol (BT) Einheiten aufgebaut. Dieser abwechselnde Aufbau des konjugierten Systems ist grundlegend für die kleine Bandlücke (E_g) des Halbleiters. Wenn die HOMO-Niveaus der elektronenreichen und die LUMO-Niveaus der elektronenarmen Einheiten energetisch nah beieinander liegen, bilden diese eine neue Bandlücke, welche kleiner ist als in den beiden Untereinheiten.^[25] Die Absorption erfolgt vom HOMO der CPDT-Einheit ins LUMO der BT-Einheit (Abb.2).

2. Experimenteller Teil

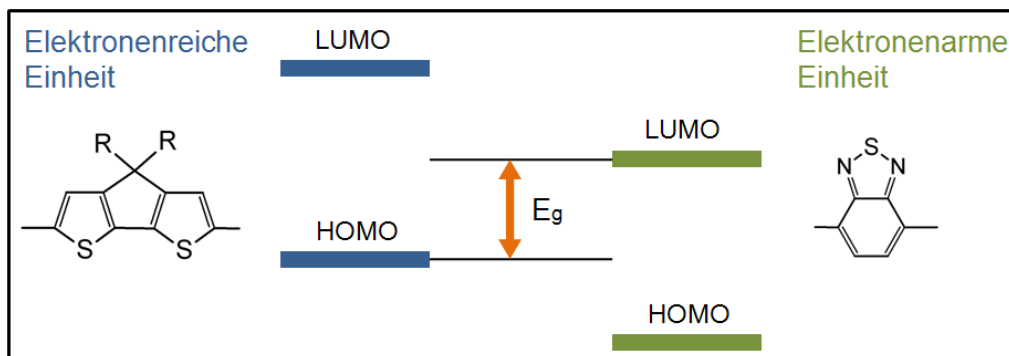


Abb. 2 Alternierender Aufbau aus elektronenreichen und -armen Einheiten führt zu einer kleinen Bandlücke

Auf diese Weise werden vielversprechende Donormaterialien mit kleinen Bandlücken hergestellt. Die Absorberschicht einer organischen Solarzelle beinhaltet jedoch neben einem Donormaterial einen weiteren organischen Halbleiter, welcher als Akzeptor dient. Das Akzeptormolekül sollte idealerweise eine hohe Elektronenaffinität und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Beide Eigenschaften finden sich in der Materialklasse der Fullerene, weshalb diese als optimale Akzeptorkomponenten in organischen Solarzellen gelten.^[26,27] Die in dieser Arbeit verwendeten Fullerene sind in Abbildung 3 dargestellt.

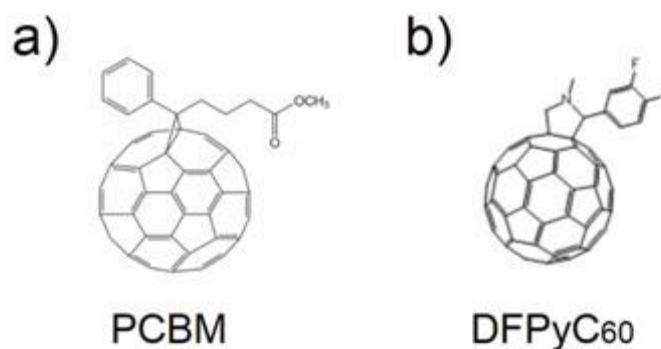


Abb. 3 Chemische Strukturformeln von a) PCBM und b) DFPyC₆₀

Das PCBM ist das am häufigsten eingesetzte Fullerene-Molekül im Bereich organische Photovoltaik. Im Gegensatz zum C₆₀ ermöglicht die Derivatisierung zum PCBM die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel dem Chlorbenzol. Auf diese Weise lassen sich Blendfilme aus der Lösung herstellen. Die beiden in der Peripherie fluorierten Fullerene DFPyC₆₀ und CF₃PC₆₀ sind in dieser Arbeit von Interesse, da das enthaltene Fluoratom, im Gegensatz zu Kohlenstoff, in Blendfilmen eine eindeutige Zuordnung in XPS Untersuchungen erlaubt. Die Struktur des CF₃PC₆₀ kann zu diesem Zeitpunkt aus patentrechtlichen Gründen nicht offengelegt werden.

2.2. Organische Solarzellen

Eine photovoltaische Zelle wandelt elektromagnetische Strahlung in elektrischen Strom um. Durch Absorption von Licht entstehen Elektronen-Loch-Paare. In einer anorganischen Solarzelle werden diese dann am p-n-Übergang getrennt, wodurch freie Ladungsträger entstehen. Diese wandern anschließend zu den Elektroden und liefern den Solarstrom. In einer organischen Solarzelle hingegen ist die Situation ganz anders.^[26] Um die stark gebundenen Elektronen-Loch-Paare, auch Excitonen genannt, zu trennen, benötigt man ein Akzeptormaterial mit einer hohen Elektronenaffinität. Die in dem Donor optisch angeregten Excitonen diffundieren zu der Grenzfläche beider Materialien, wo dann die Ladungstrennung stattfindet. Dieser Prozess ist besonders effizient wenn sich die beiden Materialien durchdringen und einen Heteroübergang bilden. Organische Solarzellen werden aus diesem Grund als Heteroübergang („heterojunction“) konstruiert. In Abbildung 4 ist der Aufbau einer solchen „heterojunction“ Solarzelle skizziert.

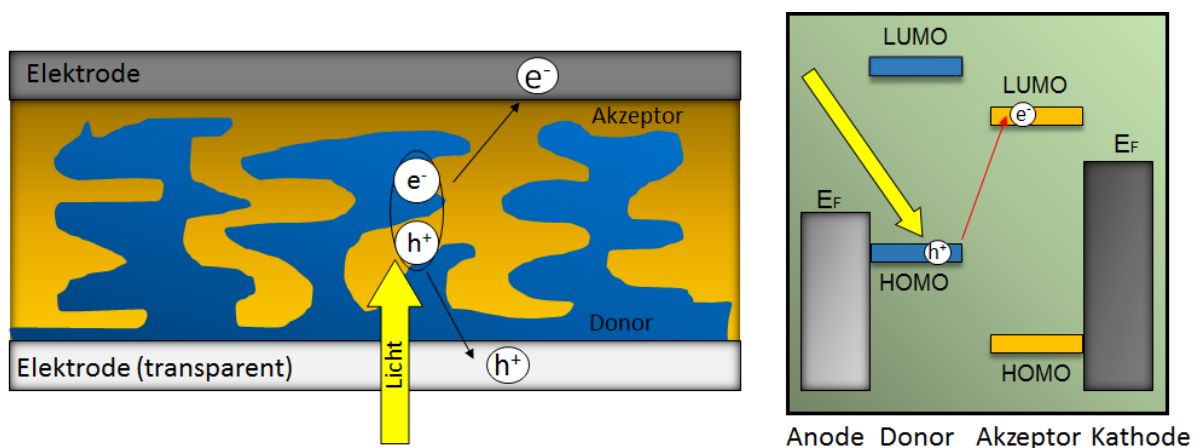


Abb. 4 Links: Schematischer Aufbau einer „heterojunction“ Solarzelle. **Rechts:** Funktionsweise einer organischen Solarzelle

Die Absorberschicht besteht aus einem Donor und einem Akzeptor und ist zwischen zwei Elektroden eingebettet. An den Grenzflächen zwischen Donor und Akzeptor findet nun die Ladungsträgererzeugung statt, weshalb eine gute Durchmischung beider Materialien wünschenswert ist. Jedoch muss dabei beachtet werden, dass die einzelnen Donor- bzw. Akzeptordomänen nicht zu klein werden, da sonst der Ladungsträgertransport durch die Absorberschicht erschwert wird und zunehmend Rekombination der Ladungsträger stattfindet. Idealerweise sollten Domänen vom Ort der Ladungsträgererzeugung bis zu den jeweiligen Elektroden reichen. Solche Domänen werden auch Perkolationspfade genannt und sind essentiell für eine effiziente Solarzelle.

2. Experimenteller Teil

In Abbildung 4 ist eine solche ideale Absorberschicht dargestellt. Die Materialien sind in einem Heteroübergang gemischt und weisen damit eine große Grenzfläche auf. Zusätzlich ermöglichen Perkolationspfade den Transport der Ladungsträger bis zu den Elektroden.

Das Funktionsprinzip der Ladungsträgererzeugung ist Abbildung 4 (rechts) skizziert. Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung wird ein Elektron angeregt und gelangt vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste nicht besetzte Molekülorbital (LUMO) des Donors. Durch Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch entsteht ein Exciton. Dieses wandert an die Donor/Akzeptor Grenzfläche wo das Elektron in das energetisch günstigere LUMO des Akzeptors springt. Eine anschließende Dissoziation des Elektron-Loch-Paares erzeugt schließlich die freien Ladungsträger e^- und h^+ , welche dann zu den Elektroden wandern. An der Grenzfläche zu diesen kommt es zur Ladungsträgerextraktion.

2.3. Methoden

Photoelektronenspektroskopie

Für die Charakterisierung des C-PCPDTBT und der anderen Polymere wird in dieser Arbeit die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Diese spektroskopische Methode beruht auf dem äußeren lichtelektrischen Effekt. Mittels Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung bekannter Energie werden Elektronen aus der Probe freigesetzt.

Handelt es sich bei der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung um Röntgenstrahlung spricht man von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) bei UV-Strahlung von UV-Photoelektronenspektroskopie (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS).

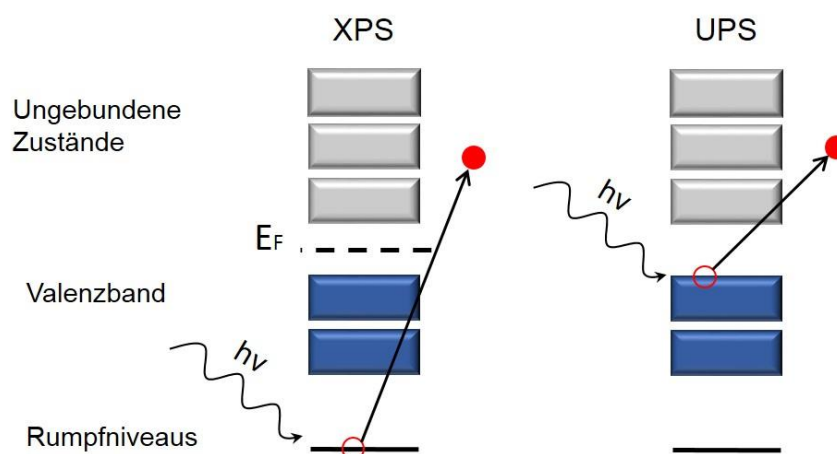


Abb. 5: Schematische Darstellung des lichtelektrischen Effekts für XPS (links) und UPS (rechts)

2. Experimenteller Teil

Wie in Abbildung 5 dargestellt, werden bei XPS Photoelektronen aus den Rumpfniveaus und bei UPS aus dem Valenzband der Probe emittiert.

Mit Hilfe eines Analysators detektiert man dann die kinetische Energie der emittierten Elektronen und erhält somit Informationen über die Bindungsenergie der Photoelektronen.

$$E_{kin} = h\nu - E_B^V$$

E_B^V ist die auf das Vakuumniveau bezogene Bindungsenergie des Elektrons.

Für Festkörper bezieht man die Bindungsenergie von Elektronen jedoch auf die Fermienergie E_F , welche dann E_B^F genannt wird.

Da die Probe und das Spektrometer elektrisch leitend miteinander verbunden sind, gleichen sich die Fermienergien an und die Austrittsarbeit Φ des Spektrometers muss bei der Messung berücksichtigt werden. Für die kinetische Energie gilt nun:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_{Spektrometer}$$

Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erhält man Informationen über die elektronische Struktur des Halbleiters. Die Bindungsenergie und Intensität der Photoelektronen erlaubt es die elementare Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Zudem beeinflusst die chemische Umgebung des betrachteten Atoms die energetische Lage der Photoelektronen. Damit lässt sich mit der Rumpfelektronenspektroskopie der Bindungszustand der Elemente bestimmen. Elektronische sowie chemische Wechselwirkungen zwischen dem untersuchten Halbleiter und dem Substrat oder einem anderen Material werden auf diese Weise ebenso aufgedeckt. Diese Grundlage macht XPS auch zu einer passenden Methode, um die Photodegradation und die damit verbundene Oxidation des Halbleiters zu untersuchen.

Die Photoelektronenspektroskopie ist aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der emittierten Photoelektronen eine sehr oberflächenempfindliche Methode. Berechnet wird die mittlere freie Weglänge λ_i z.B. nach der Formel (Seah & Dench [28]):

$$\lambda_i = \frac{A_i}{E_{kin}^2} + B_i \sqrt{E_{kin}}$$

A_i und B_i sind empirischen Konstanten, welche in der Literatur tabelliert sind [28] und E_{kin} die kinetischen Energie der Photoelektronen. Somit ist die mittlere freie Weglänge abhängig von

2. Experimenteller Teil

der Anregungsenergie und entspricht für die in dieser Arbeit verwendete Anregungsenergie von 1486.74 eV (Al K_{α} Strahlung) $\sim 3\text{nm}$. Etwa 95% der Photoelektronen stammen aus einer Tiefe von bis zu 3λ , womit man für XPS Untersuchungen mit Al K_{α} Strahlung eine Informationstiefe von ca. 9nm erhält. Das macht die Photoelektronen-spektroskopie zu einer idealen Methode für Oberflächenuntersuchungen und Untersuchungen von Grenzflächen.

In Abbildung 6 ist ein XPS Übersichtsspektrum des LBG Polymers C-PCPDTBT abgebildet, wobei Al K_{α} Strahlung zur Anregung verwendet wurde.

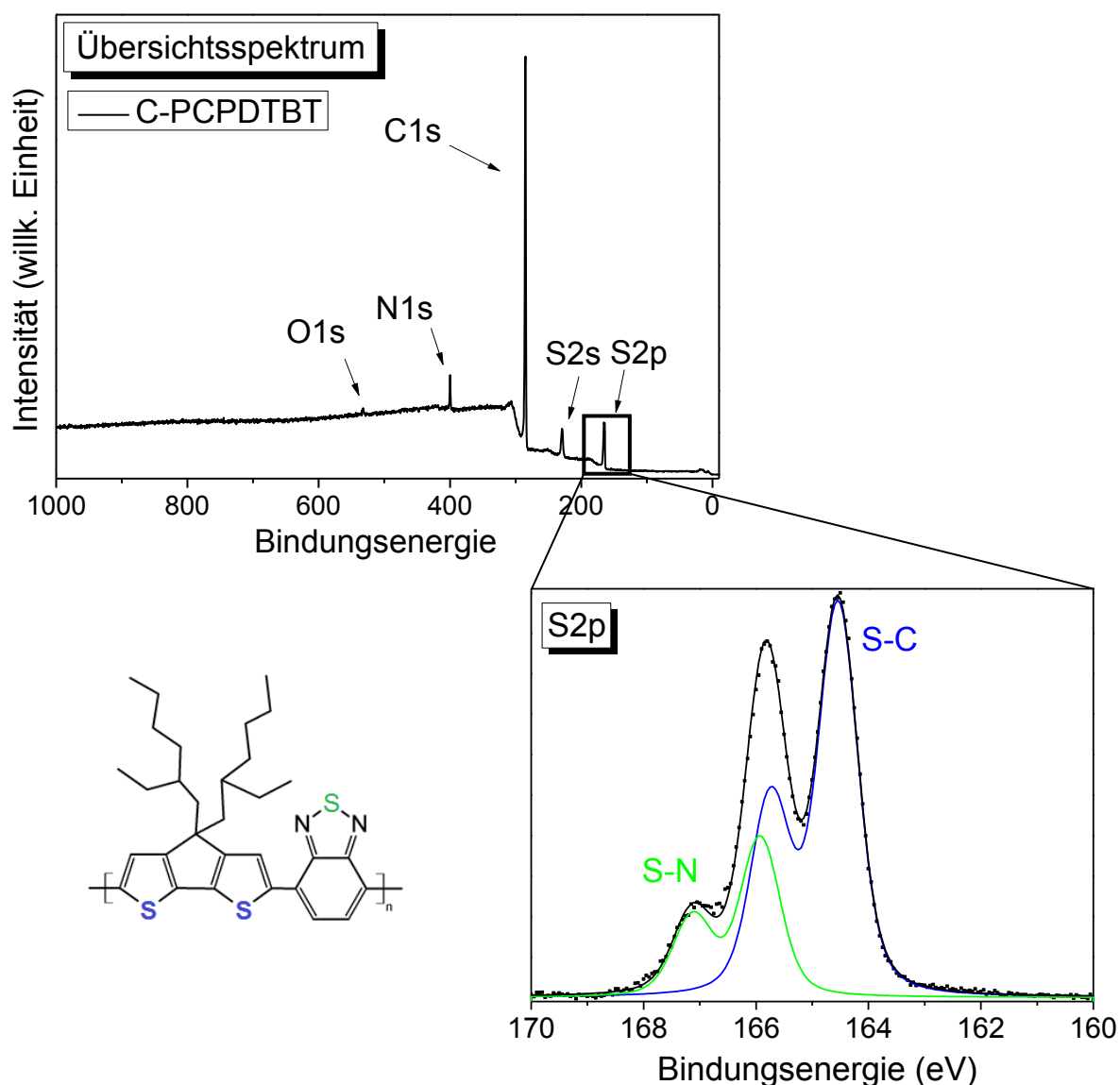


Abb. 6 XPS Übersichtsspektrum (oben) und S2p Spektrum (unten) einer C-PCPDTBT Probe

Die verschiedenen Signale lassen sich anhand ihrer Bindungsenergien den jeweiligen Elementen zuordnen. Die in C-PCPDTBT enthaltenen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und

2. Experimenteller Teil

Schwefel können eindeutig identifiziert werden. Die Bindungsenergien der Elemente sind dabei keine konstanten Werte sondern können, abhängig von ihrer chemischen Umgebung, Verschiebungen erfahren. Man spricht in diesem Zusammenhang von der chemischen Verschiebung. Auf diese Weise lassen sich verschiedene chemische Spezies des gleichen Elementes trennen. Dies kann am Beispiel der beiden Schwefelspezies in C-PCPDTBT veranschaulicht werden. Die Bindungsenergien der Kohlenstoff-gebundenen Schwefelspezies in der Thiophen-Einheit und der Stickstoff-gebundenen Schwefelspezies in der Benzothiadiazol-Einheit unterscheiden sich um 1.2 eV. Dabei ist das Signal der Stickstoff-gebundenen Schwefel Spezies, aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoff verglichen mit Kohlenstoff, zu größeren Bindungsenergien verschoben und die Peaks lassen sich damit eindeutig zuordnen (Abb. 6, unten).

Die chemische Verschiebung der XPS Signale erlaubt also eine Aussage über den Bindungszustand der untersuchten Elemente.

Neben diesen qualitativen Aussagen lassen sich aus den XPS Spektren auch quantitative Informationen gewinnen. Mit Hilfe der Peakintensitäten kann das Elementverhältnis der untersuchten Probe bestimmt werden. Als Beispiel dient das S2p Spektrum aus Abbildung 6. Man beobachtet ein Intensitätsverhältnis von 2:1 für die beiden Schwefel Peaks (S-C:S-N) was genau der Stöchiometrie für die beiden Schwefelspezies entspricht. Auf diese Weise lässt sich die Unversehrtheit des Materials prüfen.

Bei der UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wird zumeist eine Helium-Gasentladungslampe mit einer Anregungsenergie von 21.22 eV (HeI) bzw. 40.82 eV (HeII) als Quelle verwendet. Hierbei werden Photoelektronen aus dem Valenzband gemessen, womit man die Austrittsarbeit, die energetische Lage des HOMOs und das Ionisationspotential der Probe bestimmen kann. Dies erlaubt die Charakterisierung der Energieniveaueinschichtung an der Grenzfläche zweier Materialien.

Ein typische UPS Spektrum einer C-PCPDTBT Probe ist in Abbildung 7 dargestellt. Im Bereich hoher Bindungsenergien beobachtet man den sogenannten *secondary electron cutoff* (*SECO*). Dabei handelt es sich um Elektronen, die es gerade noch geschafft haben, die Austrittsarbeit der Probe zu überwinden. Bei bekannter Anregungsenergie kann man mit dem *SECO* die Austrittsarbeit der Probe bestimmen:

$$\Phi_{Probe} = h\nu - E_{B,SECO}$$

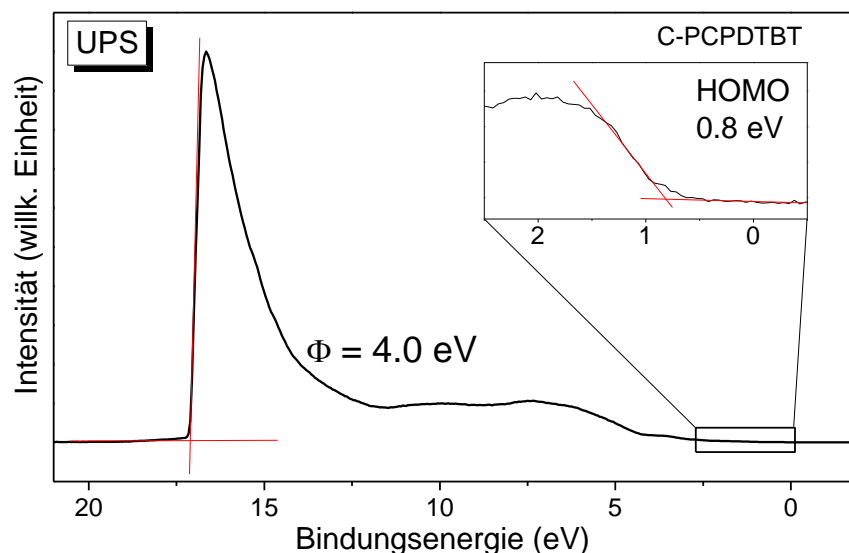


Abb. 7 UPS Spektrum einer C-PCPDTBT Probe

Im Bereich kleiner Bindungsenergie befindet sich das HOMO des Halbleiters. Sowohl die Bestimmung des HOMOs als auch des Cutoffs erfolgt, wie in Abbildung 7 gezeigt, auf graphischem Wege. Über die Differenz zwischen HOMO und Austrittsarbeit kann dann anschließend die Ionisierungsenergie der Probe berechnet werden (hier: 4.8 eV).

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zur Untersuchung der molekularen Orientierung der low bandgap Polymere wird die Röntgenabsorptionsspektroskopie (Near-edge X-ray absorption fine structure – NEXAFS) eingesetzt. Polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie bietet sich gut zur Charakterisierung molekularer Orientierung organischer Halbleiter insbesondere von π -Systemen an. Außerdem erhält man mit NEXAFS im Gegensatz zur Röntgenbeugung, bei der langreichweitige Strukturinformationen gewonnen werden, zusätzlich Informationen über die kurzreichweitige Ordnungsstruktur und zudem Informationen über die elektronische Struktur der unbesetzten Orbitale.

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden in Abhängigkeit von der Anregungsenergie Übergänge aus besetzten Rumpfniveaus in unbesetzte Rumpfniveaus aufgezeichnet. Diese Übergänge unterliegen Auswahlregeln wie der Änderung der Drehimpulsquantenzahl ($\Delta l = \pm 1$) oder der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors E der linear polarisierten Synchrotronenstrahlung.

Wie in Abbildung 8 dargestellt, hängt die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem $2p_z$ Orbital, welches Teil des π -konjugierten Systems ist, in ein unbesetztes Orbital davon ab, wie der elektrische Feldvektor der linear polarisierten Strahlung (p-polarisiert) ausgerichtet ist. Ist der

2. Experimenteller Teil

Feldvektor E parallel so beobachtet man einen Übergang, liegt er jedoch senkrecht findet kein Übergang aus dem $2p_z$ Orbital statt.

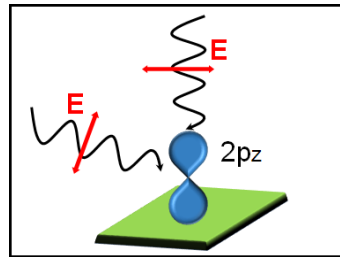


Abb. 8 Linear polarisierte Strahlung mit Feldvektor E parallel und senkrecht zur $2p_z$ Orbital Achse

Durch winkelabhängige NEXAFS Messungen mit linear polarisierter Strahlung lässt sich damit die Orientierung des $2p_z$ Orbitals bestimmen. Bei bekannter Orbitalorientierung ermöglicht NEXAFS somit die Untersuchung molekularer Orientierung. Auch eine quantitative Analyse und eine Bestimmung eines Verkippungswinkels sind möglich. Die Abhängigkeit der Absorptionsintensitäten vom Einfallswinkel der Strahlung lässt sich mit folgender Formel ^[29] beschreiben:

$$I \sim P(\sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \theta + 2 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \theta) + (1 - P) \sin^2 \alpha$$

Dabei sind P der Polarisationsgrad, θ der Polarwinkel der Strahlung und α der Verkippungswinkel zwischen dem Substrat und der Molekülebene. Für den Fall von $P=1$ also für den Fall ideal linear polarisierter Strahlung vereinfacht sich die Formel zu:

$$I \sim (\sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \theta + 2 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \theta)$$

Damit reduziert sich die Funktion für den Intensitätsverlauf zu $\sin^2 \theta$ für perfekt stehende Moleküle und $\cos^2 \theta$ für perfekt liegende Moleküle. Es muss beachtet werden, dass in dieser Arbeit, die Winkel α und θ auf die Normale des Substrats bezogen sind (siehe Abb. 9)

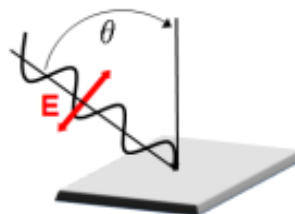


Abb. 9 Einfallswinkel θ der p-polarisierten Strahlung bezogen auf die Normale des Substrates

2. Experimenteller Teil

Zur Charakterisierung der molekularen Orientierung Thiophen basierter Polymere werden NEXAFS Messungen der Schwefel K-Kanten durchgeführt, da sich dadurch die Orientierung des gesamten π -konjugierten Systems ermitteln lässt. Die vergleichsweise hohe Photonenenergie der Schwefel K-Kante (ca. 2475 eV) sowie die Fluoreszenzdetektion ermöglichen die Untersuchung relativ dicker Polymerfilme. Der Grund dafür ist die größere mittlere freie Weglänge der detektierten Photonen verglichen mit Photoelektronen. Dadurch spiegeln die erhaltenen Informationen eher die Situation des Filmvolumens wider statt nur der Filmoberfläche. Ein weiterer Vorteil von Schwefel-K-NEXAFS ist die Möglichkeit, verschiedene Schwefelspezies durch Zuordnung der Peaks zu differenzieren und die Orientierung verschiedener Polymeruntereinheiten (z.B. Thiophen, Benzothiadiazol, etc.) individuell zu untersuchen. Eine mögliche Verdrehung der Untereinheiten ließe sich somit aufdecken.

Allgemein kann ein Polymerfilm sowohl amorphe als auch geordnete, kristalline Bereiche aufweisen. Wie in Abbildung 10 gezeigt, kann das Polymer verschiedene Domänen besitzen. Der amorphe Polymerbereich besitzt hierbei keinerlei Ordnung.

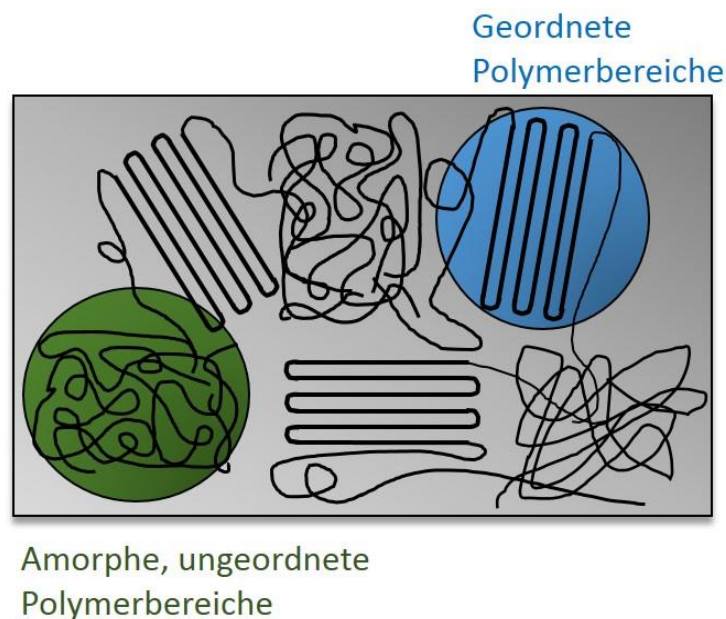


Abb. 10 Schematisches Bild eines Polymerfilms mit amorphen und kristallinen Domänen

Der kristalline Bereich hingegen ist hochgeordnet, die Polymerketten sind gestapelt. Zudem besitzen die verschiedenen geordneten Bereiche in diesem Fall verschiedene Vorzugsorientierungen mit sowohl stehender (edge-on) als auch liegender (face-on) Orientierung. Zwischen Ordnung und Vorzugsorientierung muss also unterschieden werden.

2. Experimenteller Teil

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersuchen wir dabei die molekulare Orientierung des π -konjugierten Systems der verschiedenen Polymere. Wir erhalten somit Informationen über die Vorzugsorientierung, jedoch nicht über die Kristallinität, wobei ein hoher Grad an Orientierung mit einem hohen Ordnungsgrad verbunden ist.

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

3.1. Material Charakterisierung des C-PCPDTBT mittels Photoelektronenspektroskopie

Seite 16

Basierend auf Anlage 1

3.2. Grenzflächen zwischen C-PCPDTBT und verschiedenen Elektroden

Seite 18

Basierend auf Anlage 1

3.3. Grenzflächen zwischen C-PCPDTBT und dem Akzeptor PCBM

Seite 23

Basierend auf Anlage 4

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der UV-Photoelektronenspektroskopie wird die elektronische Struktur des LBG-Polymers PCPDTBT und dessen Grenzflächeneigenschaften zu verschiedenen Anwendungsorientierten Elektroden (ITO, Au, PEDOT:PSS) sowie zum Akzeptormolekül PCBM untersucht.

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

Das LBG Polymer C-PCPDTBT ist aufgrund der kleinen Bandlücke ein vielversprechender Kandidat für Donor/Akzeptor basierende Solarzellen.^[16,18] Für die Effizienz sind allerdings neben der Bandlücke des Donors noch weitere Parameter von großer Relevanz. Sehr wichtig in diesem Zusammenhang ist die Energieniveaueinrichtung an der Grenzfläche zwischen Donor und Elektrode sowie Donor und Akzeptor, denn an diesen Grenzflächen laufen wichtige Prozesse, wie Ladungsträgererzeugung, -transport, -trennung und -extraktion ab.^[30] Die Effizienz der Ladungsträgererzeugung, z.B. hängt von der Ausrichtung der Energieniveaus zwischen Donor und Akzeptor ab. Ein optimaler Abstand zwischen den LUMO/Donor und LUMO/Akzeptor ist 0.3 - 0.5 eV^[31], bei kleinerem Abstand findet kein Ladungstransfer statt und bei größerem Abstand folgt ein Verlust an Leerlaufspannung und somit eine Verringerung des Wirkungsgrades.

Zur Untersuchung sowohl der elektronischen Struktur von PCPDTBT als auch der Grenzflächeneigenschaften zu verschiedenen Elektrodenmaterialien sowie dem Akzeptormolekül PCBM wird die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.

3.1. Material Charakterisierung des C-PCPDTBT mittels Photoelektronenspektroskopie

Zunächst betrachten wir die Rumpfniveauspektren des Polymers PCPDTBT. In Abbildung 11 sind die XPS Spektren aller in PCPDTBT enthaltenen Elemente abgebildet. Die chemisch unterschiedlichen Schwefelspezies der beiden Untereinheiten CPDT und BT lassen sich im Spektrum deutlich trennen. Eine detaillierte Auswertung des Spektrums durch Peak-Fitting wurde durchgeführt, wobei dasselbe Voigt Profil für beide Schwefel-Komponenten angenommen wurde. Das Dublett mit der niedrigeren Bindungsenergie (164.4 eV für S 2p_{3/2}) kann dabei dem Kohlenstoff-gebunden Schwefelatome in der CPDT Einheit zugeordnet werden und das Dublett mit der höheren Bindungsenergie (165.8 eV für S 2p_{3/2}) dem Stickstoff-gebunden Schwefel in der BT Einheit. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich mit Kohlenstoff ist das BT-Schwefelatome zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten stimmt mit der erwarteten Atomverhältnis von 2:1 (CPDT-S : BT-S) überein.

Für die beiden Stickstoffatome in PCPDTBT, welche chemisch identisch sind, erhält man eine einzelne Komponente im N1s Spektrum mit einer Bindungsenergie von 399.9 eV.

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

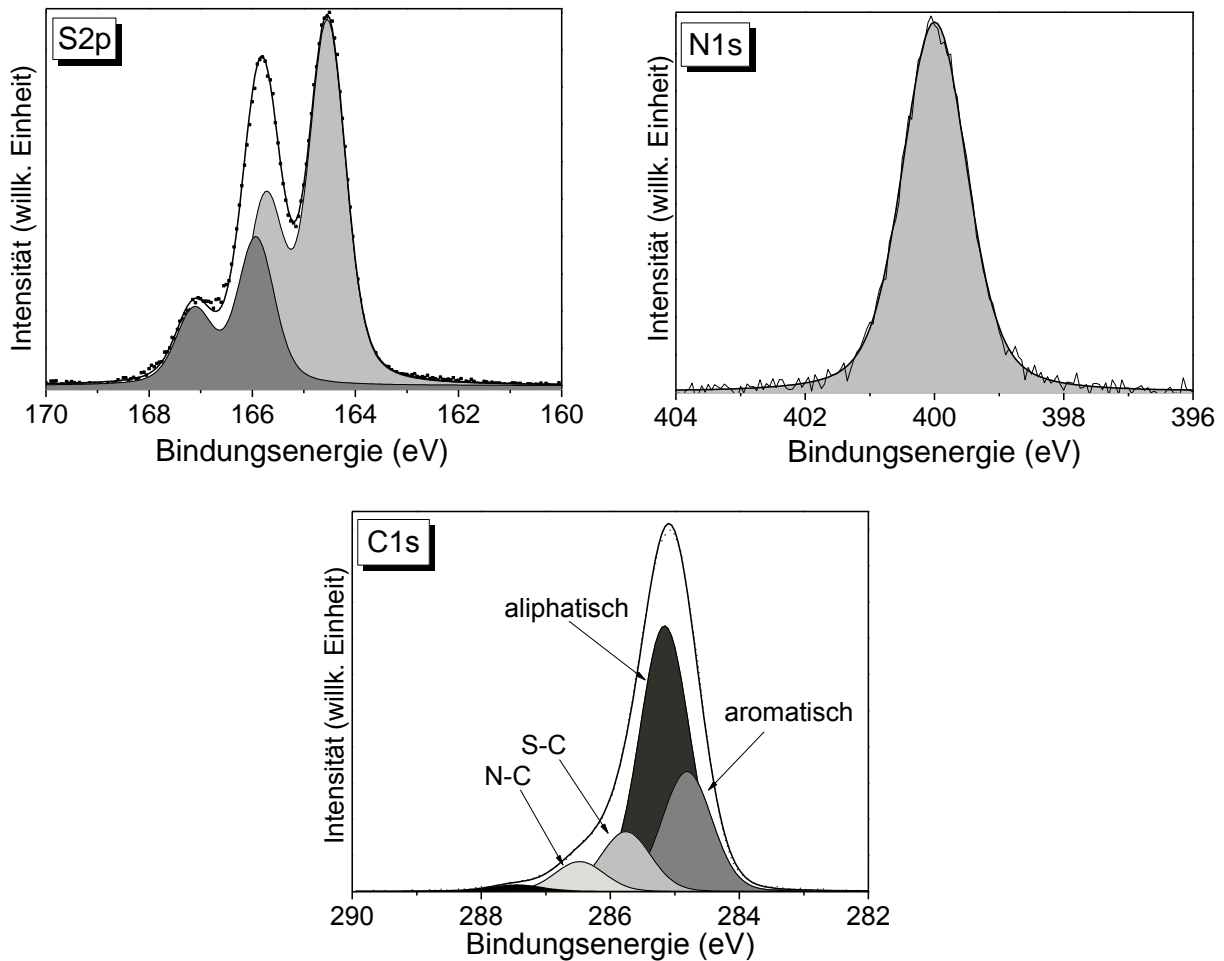


Abb. 11 S2p, N1s und C1s Rumpfniveauspektren einer 12nm dicken PCPDTBT Schicht auf ITO

Das C1s Spektrum besteht aus mehreren Komponenten und man beobachtet daher einen asymmetrischen Peak. Insgesamt erwarten wir vier verschiedene Kohlenstoffspezies: Schwefel-gebundenen, Stickstoff-gebundenen, aromatischen und aliphatischen Kohlenstoff mit einem Stöchiometrieverhältnis von 4:2:8:18 (C-S:C-N:C=C:C-C). Diese Komponenten erhält man auch beim Peak-Fit des C1s Spektrums (Abb. 11). Das Singulett mit der Bindungsenergie von 284.8 eV kann dem aromatische Kohlenstoff zugeordnet werden und das Singulett bei 285.7 eV der Schwefel-gebundenen Kohlenstoffkomponente. Die Energiedifferenz von 0.9 eV zwischen diesen beiden Spezies stimmt mit Messungen anderer Thiophene überein.^[32] Die aliphatische Kohlenstoffkomponente hat eine Bindungsenergie von 285.2 eV und die Stickstoff-gebundene Komponente, aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoff, mit 286.5 eV die größte Bindungsenergie.

Auch die Elementverhältnisse zwischen Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff (3:2:32) stimmen gut mit der Stöchiometrie des Polymers überein. Die Integrität des Polymers ist

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

somit nachgewiesen und eine Degradation durch Probenpräparation oder Röntgenbestrahlung kann für diese Experimente ausgeschlossen werden.

3.2. Grenzflächen zwischen C-PCPDTBT und verschiedenen Elektroden

Für den Ladungsträgertransport durch die Solarzelle und die Ladungsträgerextraktion ist die Grenzfläche zwischen Polymer und Elektrode von großer Bedeutung, da die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Grenzfläche diese Prozesse beeinflussen können. Eine einfache Abschätzung der Energieniveausausrichtung, durch Messungen der Eigenschaften der einzelnen Materialien, ist oftmals nicht möglich, da sich durch Kontakt zweier Materialien oft Grenzflächendipole ausbilden. Für die Bestimmung der Energieniveausausrichtung ist daher die Untersuchung sehr dünner Polymerschichten auf dem jeweiligen Substrat notwendig.

Für die Untersuchungen dieser Polymer/Elektrode Grenzflächen wurde die UV-Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Mit der UV-Photoelektronenspektroskopie erhält man dann Informationen über die Austrittsarbeit und das Ionisierungspotential, sowie einen möglichen Grenzflächendipol. In Abbildung 12 ist das UPS Spektrum von PCPDTBT auf ITO dargestellt. Auf der linken Seite des Schaubilds werden die *secondary electron cutoff* (SECO) des Polymers und des Substrats miteinander verglichen.

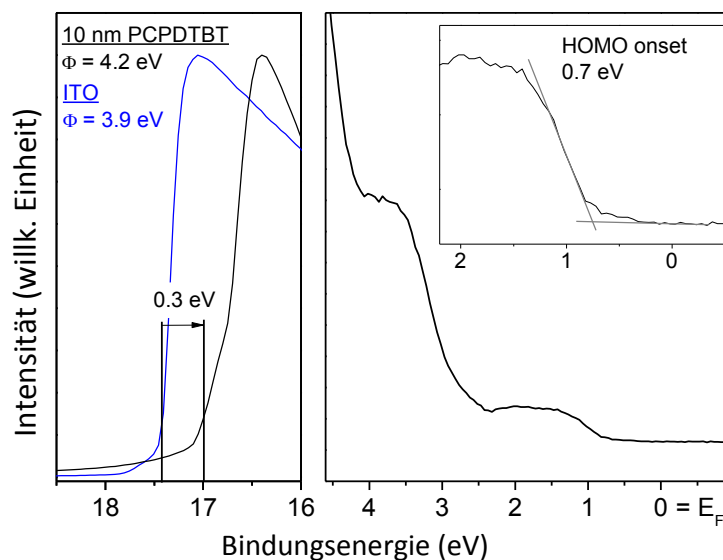


Abb. 12 UPS Spektrum einer 10nm dicken Schicht PCPDTBT auf ITO

Eine Änderung der SECO Position nach dem Aufbringen des Polymers auf dem Substrat deutet auf eine veränderte Austrittsarbeit hin. Eine mögliche Erklärung wäre ein Grenzflächendipol zwischen dem Polymer und dem Substrat. Im Fall von ITO als Substrat

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

wurde eine Austrittsarbeit von 3.9 eV für das Substrat gemessen. Die Austrittsarbeit wächst nach dem Aufbringen von PCPDTBT auf 4.2 eV an, wodurch man einen Grenzflächendipol von 0.3 eV zwischen ITO und PCPDTBT erhält.

Auf der rechten Seite des Schaubildes sind der Valenzelektronenbereich des Polymers sowie die energetische Lage des HOMOs dargestellt.

Die Ergebnisse aus den UPS Messungen zu diesem System sowie für die Substrate Gold und PEDOT:PSS sind in Abbildung 13 zusammengefasst. Für alle drei Systeme beobachten wir einen Grenzflächendipol, welcher abhängig vom Substrat zwischen -0.9 und 0.3 eV beträgt.

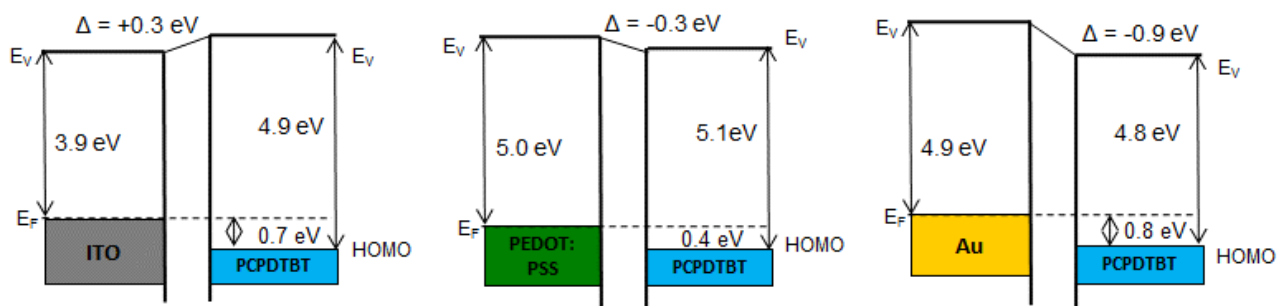


Abb. 13 Energieniveaudiagramme für die Grenzflächen ITO/PCPDTBT, PEDOT:PSS/PCPDTBT und Gold/PCPDTBT

Für die Beschreibung der Grenzfläche zwischen organischen Halbleitern und Elektroden wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Für die Energieniveausausrichtung an dieser Grenzfläche diskutiert man zwei limitierende Modelle: das *vacuum-level alignment* (Schottky-Mott Modell) und das *Fermi-level pinning*.^[33,34]

Nach dem *vacuum-level alignment* Modell lassen sich die Höhen der Barrieren für die Ladungsträgerinjektion (*hole injection barrier* - HIB, *electron injection barrier* - EIB) an der Grenzfläche Organik/Elektrode abschätzen, indem man die Austrittsarbeit der Elektrode sowie die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität des organischen Halbleiters bestimmt und dann die Vakuumniveaus der Materialien angleicht (Abb. 14a).^[35] Diese Größen werden für die reinen Materialien bestimmt, wodurch elektronische und chemische Wechselwirkungen an der Grenzfläche vernachlässigt werden. Dies kann schließlich zu falschen Werten für die Barriere Höhen führen. Tatsächlich kann es an der Grenzfläche zwischen einem organischen Halbleiter und einer Elektrode zu Änderungen der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ kommen, wodurch

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

Verschiebungen der Vakuumniveaus und veränderte Barrieren HIB' und EIB' resultieren (Abb. 14b).

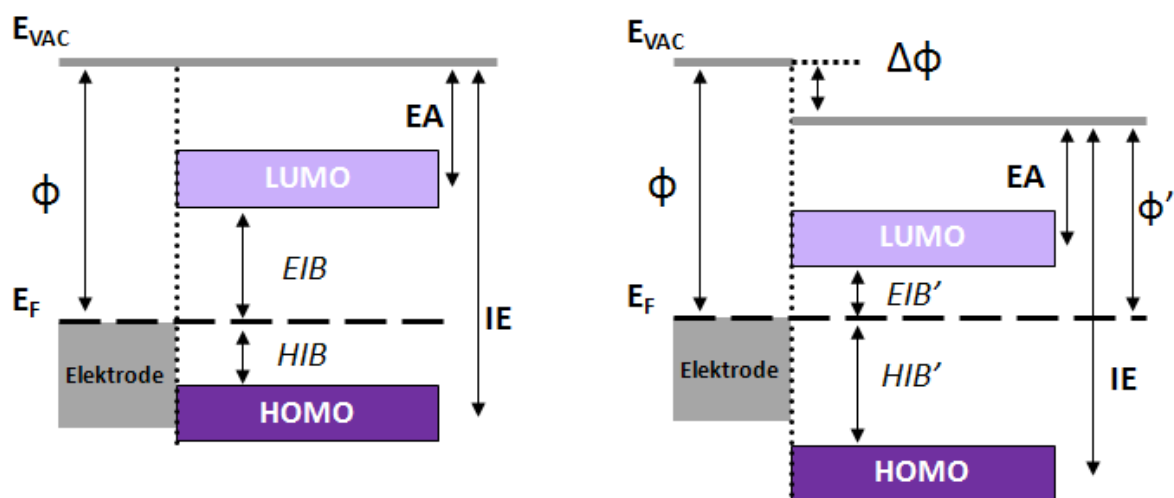


Abb. 14 Energieniveaudiagramme für die Grenzfläche Organik/Elektrode für a) *energy level-alignment* (Schottky-Mott Modell) und b) Grenzflächendipol (*Fermi-level pinning*)

Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$, auch Grenzflächendipol genannt, kann, abhängig von den Materialien, sowohl ein positives wie auch ein negatives Vorzeichen haben. Die Ursache für diesen Grenzflächendipol ist die Umordnung der Elektronendichteverteilung auf der Elektrodenoberfläche und dem Molekül aufgrund einer Wechselwirkung an der Grenzfläche. Diese Umordnung führt schließlich zu einer Änderung des elektrostatischen Potentials der Oberfläche.

Ob für die Energieniveaus zwischen einem organischen Halbleiter und einer Elektrode das *vacuum-level alignment* oder *Fermi-level pinning* zutrifft, lässt sich mit Hilfe der Austrittsarbeit des Substrates abschätzen. Liegt diese in einem bestimmten Bereich, überwiegt für dieses System das *vacuum-level alignment*.^[34,35] Verringert sich die Austrittsarbeit des Substrates in diesem Bereich so vergrößert sich die Austrittsarbeit des Moleküls um den gleichen Betrag.

Über- bzw. unterschreitet die Austrittsarbeit die obere bzw. untere Grenze dieses Bereiches, dann ändert sich die Austrittsarbeit des Moleküls nicht mehr. Man beobachtet *Fermi-level pinning* und einen Grenzflächendipol.

Die Abhängigkeit der Austrittsarbeit des organischen Halbleiters von der Substrataustrittsarbeit ist in Abbildung 15 skizziert.

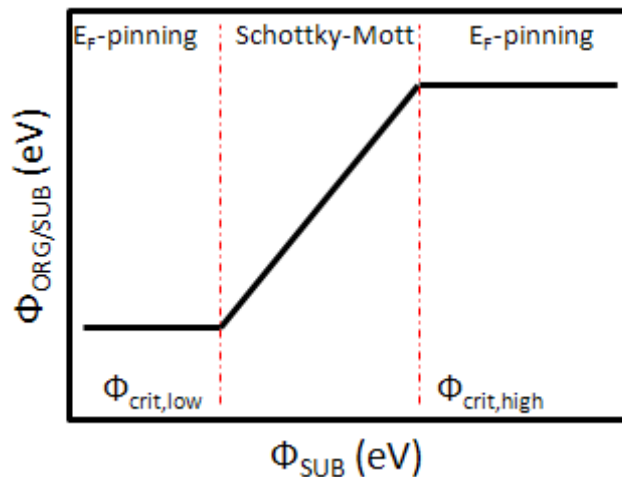


Abb. 15 Abhängigkeit der Austrittsarbeit des organischen Halbleiters von der Austrittsarbeit des Substrates

Es existieren verschiedene Modelle um den Ursprung des *Fermi-level pinning* zu erklären. Das *integer charge-transfer* Modell sagt aus, dass die Energieniveaus organischer Materialien dem *Schottky-Mott Modell* folgen, wenn die Austrittsarbeit Φ des Substrates zwischen einem oberen und einem unteren kritischen Wert liegt.^[30,36] Die Energien dieses oberen bzw. unteren kritischen Wertes hängen mit den negativen bzw. positiven Polaronen Energien des organischen Materials zusammen. Ist nun die Austrittsarbeit Φ des Substrates kleiner als die negative Polaronen Energie bzw. größer als die positive Polaronen-Energie, so kann an dieser Grenzfläche ein Ladungstransfer stattfinden. Aus dem Ladungstransfer resultiert dann ein *pinning* dieser Niveaus, das heißt, dass sich das Fermi-niveau des Substrats und das positive oder negative Polaronenniveaus des organischen Halbleiters ausrichten.

Ein weiteres Modell zur Erklärung des *E_F-pinning* wurde von Hwang et al.^[37,38] vorgeschlagen. Nach diesem Modell sind die Zustandsdichten (*density of states –DOS*) des organischen Halbleiters nicht scharf sondern verbreitert, sodass ein Teil der Zustandsdichte bis in die Bandlücke reicht. Dadurch entstehen in der Bandlücke sogenannte *tail states*. Chemische Verunreinigungen und strukturelle Fehlordnung des organischen Halbleiters könnte die Existenz solcher *tail states* in der Bandlücke erklären. Die exakte Dichteverteilung solcher *tail states* lässt sich daher nicht vorhersagen, sondern hängt von der jeweiligen Probe ab. Liegen diese *tail states* vor dem Kontakt des organischen Halbleiters und der Elektrode oberhalb der Fermi-Energie, so werden sie nach dem Kontakt mit Ladungsträgern (h⁺) gefüllt bis der Wert des Grenzflächendipols $\Delta\Phi$ das Gleichgewicht erreicht und E_F gepinnt wird.

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

Betrachten wir zunächst das System PEDOT:PSS/PCPDTBT. Der Vergleich der Ionisierungsenergie des PCPDTBTs (5.1 eV) mit der Austrittsarbeit des PEDOT:PSS (5.0 eV) legt nahe, dass ein Ladungstransfer unwahrscheinlich ist, da beide Werte sehr ähnlich sind. Tatsächlich aber sind, aufgrund von Relaxationprozessen in geladenen Molekülen, die Energien für das HOMO und das Polaronenniveau nicht identisch. Prozesse wie vibronische Relaxation können zu einer Erniedrigung des positiven Polaronenniveaus von ca. 0.2 eV führen.^[39] Dass man nun im Fall von PEDOT:PSS/PCPDTBT einen Grenzflächendipol beobachtet, deutet stark auf ein solches *pinning* zwischen Fermi-niveau des PEDOT:PSS und des Polaronenniveaus des PCPDTBTs hin.

Auch für die Systeme Au/PCPDTBT und ITO/PCPDTBT beobachtet man Grenzflächendipole, Jedoch fällt bei diesen beiden Systemen auf, dass der Energieabstand zwischen dem HOMO des Polymers und dem Fermi-niveau des Substrates (*hole injection barrier*) im Vergleich zum System PEDOT:PSS/PCPDTBT wesentlich größer ist. Dies würde man allerdings für *Fermi-level pinning* am Polaronenniveau nicht erwarten. Betrachtet man die optische Bandlücke von 1.45 eV, fällt auf, dass das *pinning* vielmehr nahe der Bandlückenmitte stattfindet. Ein solches Verhalten wurde bereits für mehrere Grenzflächensysteme zwischen kleinen organischen Molekülen und Metallen beobachtet. Demnach ist die Größe des Grenzflächendipols proportional zur Differenz der Metall/Organik bulk Austrittsarbeit Φ_B . Die Austrittsarbeit Φ des Polymers lässt sich dann nach $\Phi_B = \Phi - \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$ berechnen, wenn man davon ausgeht, dass sich E_F in der Bandlückenmitte befindet. D.h., bei solchen Systemen richten sich an der Metall/Organik Grenzfläche die Fermi-niveaus aus. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in allen drei Fällen ein Grenzflächendipol beobachtet wurde welcher die Energieniveausausrichtung zwischen PCPDTBT und des Substraten ITO, PEDOT:PSS und Au beeinflusst. Das *pinning* des Fermi-niveaus und somit die Größe des *HIB* hängt stark vom eingesetzten Substrat ab.

Für das System PCPDTBT/Au lässt sich des Weiteren eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche beobachten. Das S2p XPS Spektrum einer 2nm dünnen PCPDTBT Schicht auf Au ist in Abbildung 16 dargestellt. Im Vergleich zum 12 nm dicken PCPDTBT Film, beobachtet man nun neben den beiden Dubletts für die Thiophen-Spezies und die Benzothiadiazol-Spezies eine zusätzliches Dublett mit einer Bindungsenergie von 162.3 eV.

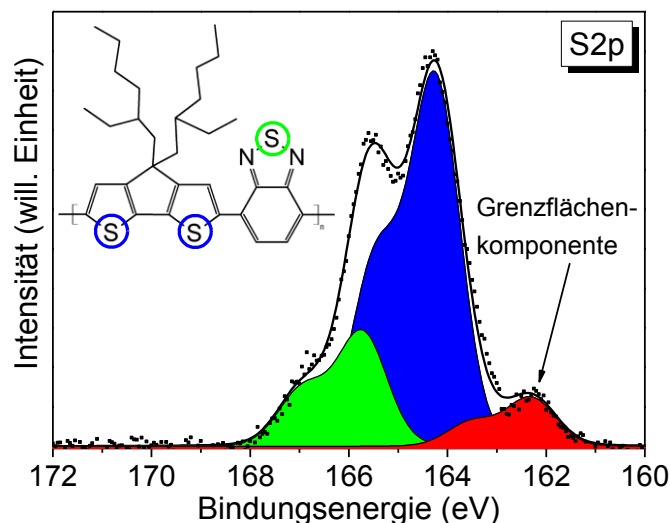


Abb. 16 S2p Spektrum einer 2nm dicken PCPDTBT Schicht auf Au. Für die dünne Schicht taucht eine dritte Schwefelspezies auf, welche auf eine Grenzflächenkomponente hindeutet.

Diese Spezies findet sich nur für dünne PCPDTBT Schichten und deutet daher auf eine Grenzflächenspezies hin. Zusätzlich weist die niedrige Bindungsenergie auf einen Elektronentransfer vom Gold zum Schwefel und somit auf eine chemische Reaktion an der Grenzfläche hin. Zusätzlich zeigt eine Analyse der Elementverhältnisse, dass nur die Benzothiadiazolschwefel-Spezies an dieser Reaktion beteiligt sind. An der Grenzfläche zwischen PCPDTBT und Gold erfolgt also eine lokale chemische Reaktion zwischen den Goldatomen und den Benzothiadiazol-Schwefelatomen. Die chemische Wechselwirkung könnte nun die bereits besprochene Energieniveausausrichtung und den großen Grenzflächendipol von -0.9 eV an der Au/PCPDTBT Grenzfläche erklären. Dieser folgt aus der Ladungsumlagerung aufgrund der Gold-Schwefel Wechselwirkung.

3.3. Grenzflächen zwischen C-PCPDTBT und dem Akzeptor PCBM

Ein detailliertes Wissen über die Grenzflächeneigenschaften ist beim Einsatz neuer Donorkomponenten von großer Bedeutung. Eine direkte Untersuchung der Grenzflächen mit UPS erweist sich jedoch als schwierig, da das Valenzelektronenspektrum des Donor/Akzeptor Gemisches eine Überlagerung der einzelnen UPS Spektren darstellt. Dadurch ist die Bestimmung der Austrittsarbeiten und HOMO-Energien nicht möglich. Zur Charakterisierung der Grenzflächenparameter werden daher die Rumpfelektronenspektren für Schwefel und Fluor herangezogen. Die Grundlage für diese Herangehensweise ist eine vorangegangene

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

Messung der reinen Materialien, um die Abstände S2p-HOMO bzw. F1s-HOMO zu bestimmen. Anschließend wird ein Blend-Film untersucht. Eine Separation der beiden Materialien im Blendfilm ist möglich, da Schwefel nur im Polymer und Fluor nur im Fulleren vorhanden ist.

Zuerst betrachten wir das System P3HT/DFPyC₆₀. Das Fulleren DFPyC₆₀ enthält im Gegensatz zum PCBM Fluoratome, womit die Untersuchung der Energieniveausausrichtung erleichtert wird. Die Bindungsenergien im Blend von 164.25 eV für S2p und 687.9 eV für F1s stimmen gut mit denen der reinen Materialien überein. Die Positionen der HOMO Niveaus im Blend werden anschließend durch die Addition der Energieabstände S2p-HOMO bzw. F1s-HOMO zu den jeweiligen Rumpfniveaus bestimmt. Die Werte für die Energieabstände S2p-HOMO bzw. F1s-HOMO wurden durch Messungen der reinen Materialien erhalten. Anschließend wird durch weitere Addition der Ionisierungspotenziale die Position der Vakuumniveaus festgelegt. Die Ausrichtung der Energieniveaus an der Grenzfläche zwischen P3HT und DFPyC₆₀ ist in Abbildung 17 (links) dargestellt.

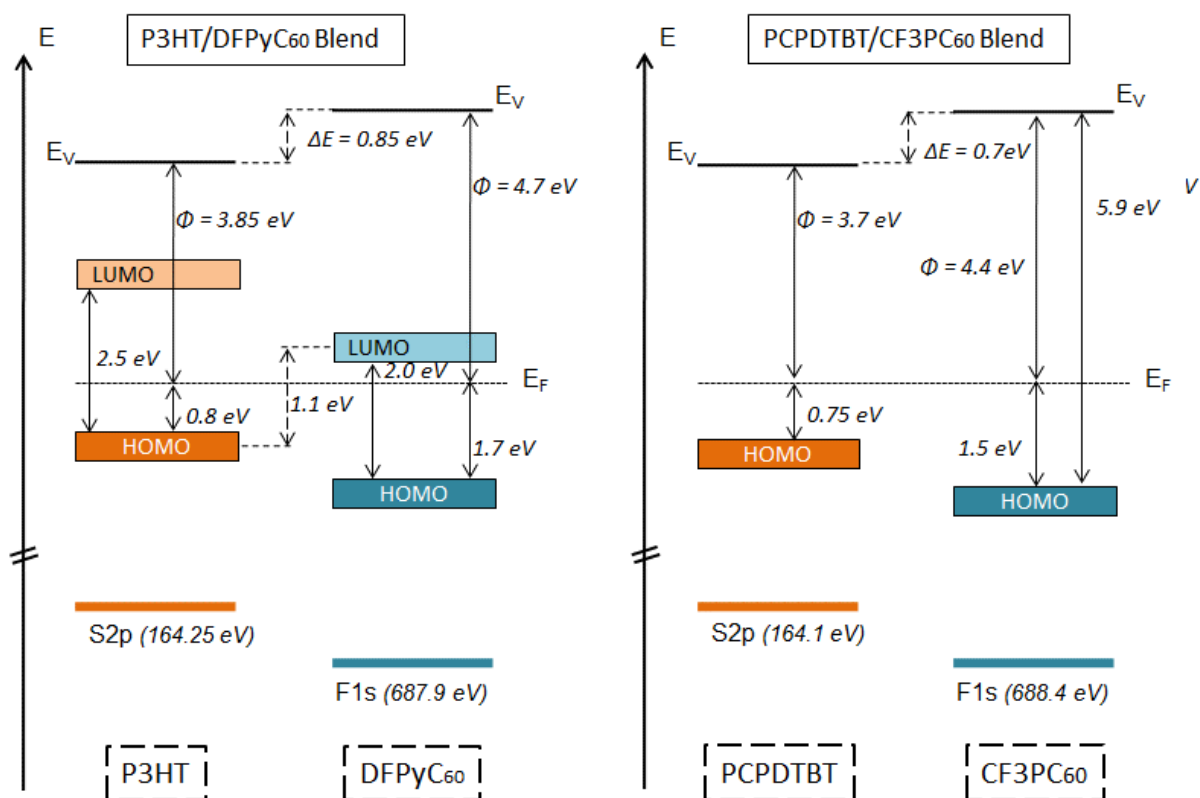


Abb. 17 Energieniveaudiagramme für die Systeme P3HT/DFPyC₆₀ (links) und PCPDTBT/CF₃PC₆₀ (rechts)

3. Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften

Aus dem Schaubild wird ersichtlich, dass sich die Vakuumniveaus der beiden Materialien nicht ausrichten, sondern zwischen den Vakuumniveaus ein Offset von 0.85 eV vorherrscht. Das heißt zwischen Donor und Akzeptor bildet sich ein Grenzflächendipol von 0.85 eV aus. Ein solcher Grenzflächendipol wurde schon für verschiedene Organik-Organik Grenzflächen beobachtet.^[40-42] Der Ursprung für diesen Grenzflächendipol könnte einen charge-transfer Prozess vom Donor zum Akzeptor sein, welcher anschließend zur Bildung von elektronisch sowie geometrisch relaxierten positiven (P3HT) und negativen (DFPyC₆₀) Polaronenniveaus führt. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie lassen sich die LUMO Niveaus leider nicht ermitteln, weshalb für die Bestimmung der HOMO-LUMO Bandlücke Daten aus der Literatur verwendet werden.^[43,44]

Daraus ergeben sich für die Bandlücken zwischen den Transportniveaus 2.5 eV für P3HT und 2.0 eV für DFPyC₆₀. Da für DFPyC₆₀ keine Literaturdaten vorhanden sind, wurden hier Werte für das Fulleren PCBM verwendet, man geht jedoch davon aus, dass die Transport Bandlücken ähnlich sind, da auch die mit UV/VIS gemessenen optischen Bandlücken sehr ähnlich sind. Die Charakterisierung der Energieniveausausrichtung enthüllt schließlich einen Abstand von 1.1 eV zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors. Dieser Abstand ist maßgebend für die Leerlaufspannung der Solarzelle, und somit für deren Effizienz.^[31] Im Fall des Systems P3HT/DFPyC₆₀ ist dieser Abstand wesentlich vom Grenzflächendipol zwischen Donor und Akzeptor beeinflusst.

Für die Untersuchung der Grenzflächenparameter zwischen PCPDTBT/Akzeptor wurde das Fluor-haltige Fulleren CF₃PC₆₀ verwendet. Die Analyse der XPS Messungen zeigt ein ähnliches Bild wie zuvor für P3HT beschrieben. Die Bindungsenergien für S2p (164.1 eV) und F1s (688.4 eV) im Blend sind vergleichbar mit den Werten der reinen Materialien. Auch für dieses System beobachtet man einen Grenzflächendipol zwischen Donor und Akzeptor von 0.7 eV, womit man erneut von einem charge-transfer Prozess vom Donor zum Akzeptor ausgehen kann (Abbildung 17, rechts).

4. Molekulare Orientierung

4.1. Molekulare Orientierung verschiedener Polymere

Seite 28

Basierend auf Anlage 2

4.2. Einfluss von PCBM auf die Orientierung von Polymeren in Blends

Seite 34

Basierend auf Anlage 3

4.3. Einfluss von Temperatur auf die Orientierung von Blends

Seite 36

Basierend auf Anlage 3

Zusammenfassung

Die molekulare Orientierung verschiedener LBG Polymere wird mittels NEXAFS untersucht. Des Weiteren wird der Einfluss des Akzeptormoleküls PCBM auf molekulare Orientierung der Polymerfilme sowie der Einfluss thermischer Behandlung auf die Orientierung von Blendfilmen untersucht.

4. Molekulare Orientierung

Neben den elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter und der Energieniveaueinstellung an den Grenzflächen spielt auch die molekulare Orientierung dieser Materialien eine bedeutende Rolle für die Effizienz der Solarzelle.^[45] Für fundamentale Prozesse wie den Ladungsträgertransport in der aktiven Schicht oder die Ladungsträgerextraktion an der Grenzfläche spielt die molekulare Orientierung des organischen Halbleiters eine wichtige Rolle und eine detaillierte Untersuchung ist daher unerlässlich. Zudem ist das Ziel diese Orientierung gegebenenfalls zu kontrollieren und zu optimieren. Zur Untersuchung der molekularen Orientierung der low bandgap Polymere wird die Röntgenabsorptionsspektroskopie (Near-edge X-ray absorption fine structure – NEXAFS) eingesetzt.^[46-51]

4.1. Molekulare Orientierung verschiedener Polymere

Die molekulare Orientierung von P3HT, C-PCPDTBT, Si-PCPDTBT und PCPDTQ (chemische Strukturen in Abbildung 1) wird mittels NEXAFS untersucht. Dabei wird mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung die Schwefel K Absorptionskanten der jeweiligen Probe bei unterschiedlichen Einfallswinkeln gemessen. Zunächst betrachten wir die Schwefel K Absorptionsspektren des P3HT. Die NEXAFS Spektren (Fluoreszenzausbeute) in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel sind in Abbildung 18a abgebildet.

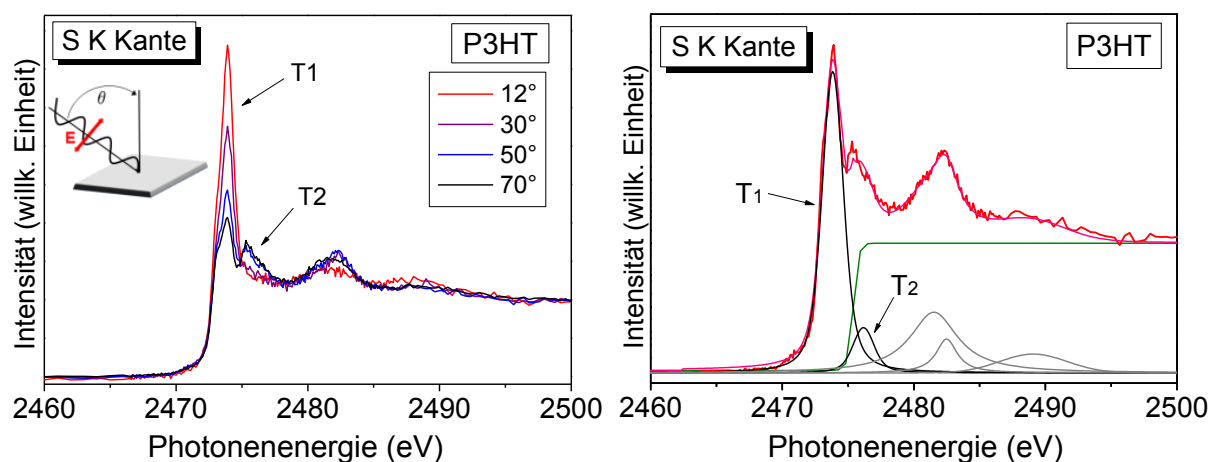


Abb. 18 a) Schwefel K Absorptionsspektren des P3HT in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear p-polarisierten Strahlung **b)** Peakfit des NEXAFS Spekttrums für P3HT bei einem Einfallswinkel von 50°.

4. Molekulare Orientierung

Man beobachtet zwei Hauptpeaks, die hier als T1 (2474 eV) und T2 (2475.5 eV) bezeichnet werden. Für beide Peaks beobachtet man dabei eine Abhängigkeit der Intensität vom Anregungswinkel, wobei diese Abhängigkeit sich für T1 und T2 unterscheidet. Während die Intensität von T1 mit zunehmendem Winkel abnimmt, steigt die Intensität des Peaks T2. Generell deutet eine Winkelabhängigkeit des Absorptionspeaks auf eine bevorzugte Orientierung der beobachteten Spezies hin. Da das Schwefelatom ein Teil des planaren π -konjugierten Systems ist, lässt sich aus der Winkelabhängigkeit der Schwefel K NEXAFS Spektren die Orientierung des gesamten π -konjugierten Kohlenstoffgerüsts ableiten.

Die Auswahlregeln dieses elektronischen Übergangs erlauben eine weiterführende Aussage über die Orientierung. Ein Übergang aus einem $1s$ in ein π^* Orbital findet dann maximal statt, wenn der elektrische Feldvektor senkrecht zur Molekülebene steht. Analog muss für einen Übergang $1s \rightarrow \sigma^*$ der Feldvektor E parallel zur Molekülebene stehen damit dieser maximal stattfinden kann.^[29,52] Für eine quantitative Aussage über die Orientierung ist nun eine Kurvenanpassung der Spektren notwendig. Ein Beispiel dieser Kurvenanpassung für das Absorptionsspektrum des P3HT bei 50° ist in Abbildung 18b dargestellt. Hierfür wird zunächst eine Stufenfunktion bei der jeweiligen für das Polymer zutreffenden Energie ($S1s$ Bindungsenergie + Austrittsarbeit) eingefügt. Für das Polymer P3HT befindet sich die Stufenfunktion somit bei 2475.5 eV. Anschließend wird das NEXAFS Spektrum mit Peaks desselben Voigt Profils gefittet. Auf diese Weise erhält man für jeden Winkel die relativen Intensitäten der beiden Hauptpeaks T1 und T2. Die normalisierten Intensitäten für die beiden Peaks sind in Abbildung 19 gegen den Einfallswinkel aufgetragen.

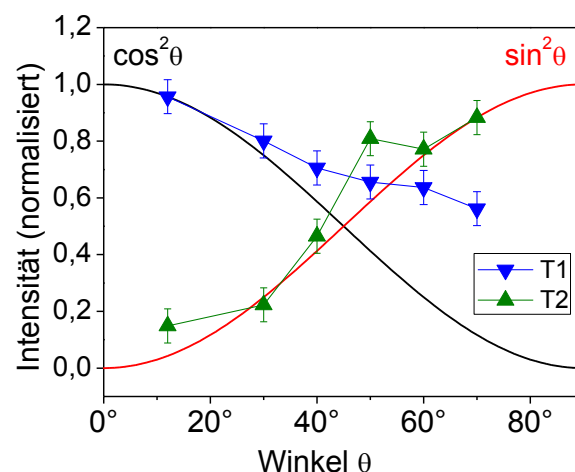


Abb. 19 Winkelabhängigkeit der Intensitäten der beiden Peaks T1 und T2 für P3HT (p-polarisierte Strahlung). Der erwartete Intensitätsverlauf für eine „out-of-plane“ Anregung perfekt stehender Moleküle ($\cos^2-\Theta$) und perfekt liegender Moleküle ($\sin^2-\Theta$) ist angedeutet.

4. Molekulare Orientierung

Wie bereits aus C1s und N1s Absorptionsspektren organischer π -konjugierter Systeme bekannt ist,^[53] kann der Anregungspeak bei der kleinsten Photonenenergie dem Übergang $1s \rightarrow \pi^*$ zugeordnet werden. Der Peak T1 entspricht damit dem Übergang $S1s \rightarrow \pi^*$ und der Peak T2 dem Übergang $S1s \rightarrow \sigma^*$ wobei beachtet werden muss, dass die Energieseparation zwischen diesen beiden Übergängen sehr klein sein kann, wie bereits für Thiophen und Polythiophen berichtet wurde.^[54,55]

Geht man davon aus, dass die Synchrotronenstrahlung zu 100% linearer p-polarisiert ist, dann kann für einen „out-of-plane“ Übergang, wie dem $1s \rightarrow \pi^*$ Übergang (also T1), der Intensitätsverlauf für stehende Moleküle (edge-on) mit einer \cos^2 - Θ Funktion und für liegende Moleküle (face-on) mit einer \sin^2 - Θ Funktion beschrieben werden.^[29]

Betrachtet man nun den Verlauf der Intensität des $S1s \rightarrow \pi^*$ Übergangs (T1) in Abbildung 19 so deuten die Intensitätsabnahme mit wachsendem Winkel und das Intensitätsmaximum bei senkrechtem Einfallswinkel auf stehende Thiophen-Einheiten hin, mit der Molekülebene senkrecht zur Substratoberfläche. Der entgegengesetzte Verlauf des $S1s \rightarrow \sigma^*$ bestätigt die Schlussfolgerung. In Filmen weist das Polymer P3HT also eine Vorzugsorientierung mit stehenden Thiophen Ringen auf, wobei die Polymerketten in Bezug auf das Substrat liegen (*edge-on*).

Insgesamt können für die Orientierung von Polymeren auf einem Substrat drei Grenzfälle unterschieden werden. Für ein stehendes π -System können die Polymerketten entweder parallel zum Substrat liegen (*edge-on*) oder senkrecht auf dem Substrat stehen (*end-on*). Die dritte Möglichkeit ist ein liegendes π -System wobei die Polymerkette parallel auf dem Substrat liegt (*face-on*).

Abhängig von den Präparation-Bedingungen wurde für das P3HT auch schon die *face-on* Orientierung beobachtet, jedoch scheint die *edge-on* Orientierung, wie sie auch hier beobachtet wurde, die thermodynamisch bevorzugte Orientierung zu sein.^[56-58]

Als nächstes betrachten wir die Schwefel K Absorptionskanten des Polymers PCPDTBT. Die NEXAFS Spektren für verschiedene Anregungswinkel sind in Abbildung 20a zusammengefasst. Wie auch für das Polymer P3HT wird auch in diesem Fall auf den ersten Blick ersichtlich, dass die Intensitäten der Absorptionspeaks Winkelabhängigkeit aufweisen und somit eine zumindest teilweise geordnete Schicht vorliegen muss.

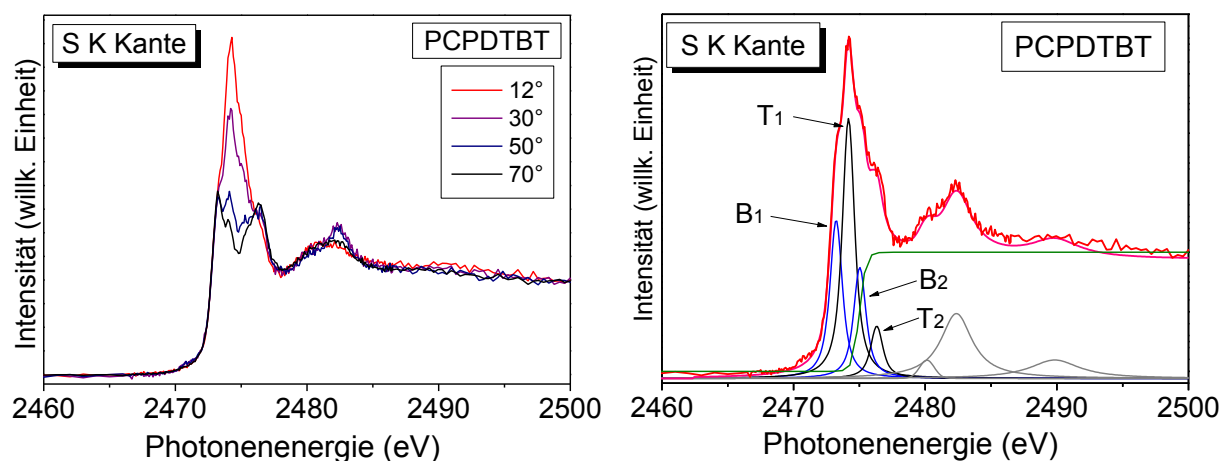


Abb. 20 a) Schwefel K Absorptionsspektren des PCPDTBT in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung **b)** Peakfit des NEXAFS Spektrums für PCPDTBT bei einem Einstrahlwinkel von 30° .

Eine weiterführende quantitative Aussage über die Orientierung des Polymers PCPDTBT ist jedoch komplizierter als für das P3HT, da das S K NEXAFS Spektren neben den Thiophen-Signalen auch Signale der Benzothiadiazol-Schwefel-Komponente enthält. Ein Peakfit des Absorptionsspektrums, wie in Abbildung 20b dargestellt, liefert daher vier Hauptpeaks statt nur zwei. Für die Zuordnung dieser Peaks zu den jeweiligen Schwefelkomponenten wird das P3HT Spektrum herangezogen, in dem die beiden Thiophen-Signale Energien von 2474 eV (T1) und 2475.5 eV (T2) haben. Auch im NEXAFS Spektrum des PCPDTBT lassen sich Peaks bei diesen Energien identifizieren und werden daher den Thiophen-Einheiten des PCPDTBTs zugeordnet und mit T1 und T2 gekennzeichnet. Folglich können die übrigen beiden Peaks dem Benzothiadiazol-Schwefel zugeordnet werden und werden hier mit B1 und B2 gekennzeichnet. Das Peak Fitting wird nun für alle gemessenen Winkel durchgeführt und die Ergebnisse in Abbildung 21 zusammengefasst.

Der Verlauf der Intensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für die Peaks T1 und T2 ist im Fall des Polymers PCPDTBT vergleichbar zum P3HT. Auch hier weisen diese beiden Peaks entgegengesetzte Winkelabhängigkeit auf, wobei die Intensität des Peaks T1 mit steigendem Winkel abnimmt und T2 zunimmt.

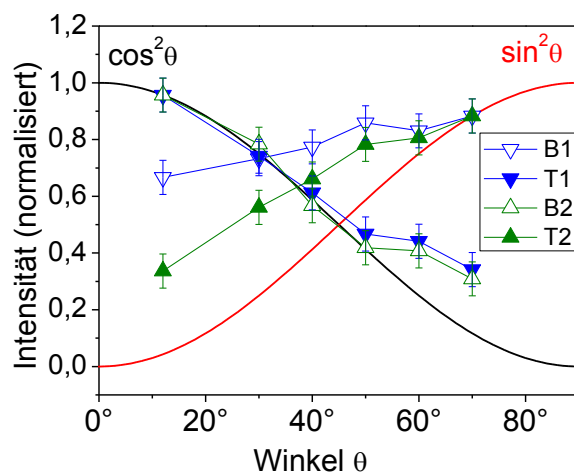


Abb. 21 Winkelabhängigkeit der Intensitäten der Peaks T1 und T2 (Thiophen-Schwefel) sowie B1 und B2 (Benzothiadiazol-Schwefel) für PCPDTBT. Der erwartete Intensitätsverlauf für eine „out-of-plane“ Anregung perfekt stehender Moleküle ($\cos^2\Theta$) und perfekt liegender Moleküle ($\sin^2\Theta$) ist angedeutet.

Dies spricht erneut für einen gut orientierten Polymerfilm mit stehenden Thiophen-Einheiten. Die beiden Peaks die der Benzothiadiazol-Einheit zugeordnet werden zeigen jedoch umgekehrtes Verhalten, die Intensität des Peaks B1 wächst mit steigendem Winkel und die des Peaks B2 nimmt ab. Geht man bei dem Peak B1 von einem $S1s \rightarrow \pi^*$ Übergang aus, dann wäre eine mögliche Erklärung hierfür eine entgegengesetzte Orientierung der beiden Polymer-Untereinheiten, mit stehenden Thiophen- und liegenden Benzothiadiazol-Einheiten. Jedoch sollte beachtet werden, dass die beiden Übergänge $S1s \rightarrow \pi^*$ und $S1s \rightarrow \sigma^*$ energetisch sehr nahe zusammenliegen,^[54,55] weshalb eine genaue Beschreibung der Peaks B1 / B2 und eine Charakterisierung dieser Übergänge hier nicht möglich ist und theoretische Berechnungen erfordern. Die Winkelabhängigkeit aller Peakintensitäten deutet auf eine Vorzugsorientierung des Polymers C-PCPDTBT hin wobei der Intensitätsverlauf auf eine „edge-on“ Orientierung schließen lässt.

Schließlich betrachten wir noch die Schwefel K Absorptionsspektren der beiden LBG Polymere Si-PCPDTBT und PCPDTQ (chemische Strukturen in Abb. 1b und Abb. 1c). Beim Polymer Si-PCPDTBT, welches auf C-PCPDTBT basiert, wird das Brücken-C-Atom an der Cyclopentadithiophen-Einheit durch ein Si-Atom ersetzt. Dementsprechend sind die Schwefel-K-Absorptionsspektren des Si-PCPDTBT dem des C-PCPDTBT sehr ähnlich (Abb. 22a). Auch hier lassen sich vier Hauptpeaks identifizieren, welche den beiden Untereinheiten CPDT und BT zugeordnet werden können und mit T1, T2, B1 und B2 gekennzeichnet werden.

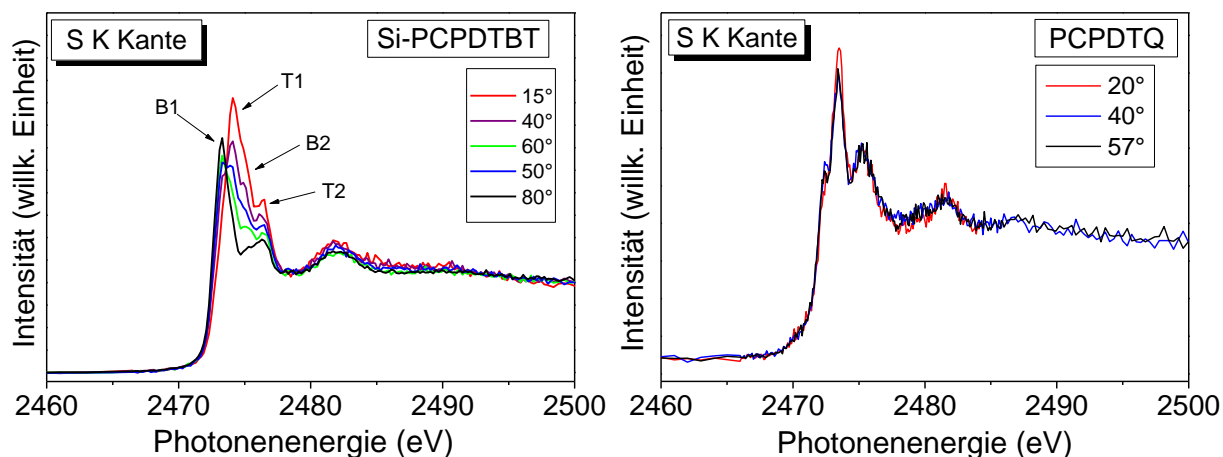


Abb. 22 Schwefel K Absorptionsspektren des a) Si-PCPDTBT und b) PCPDTQ in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung

Auch das Si-PCPDTBT zeigt deutliche Abhängigkeit der Peakintensität vom Einstrahlwinkel und damit einen gut orientierten Film, wobei die Abhängigkeit in diesem Fall schwächer ist wie im Fall des C-PCPDTBT. Der Intensitätsunterschied für die verschiedenen Einstrahlwinkel zeigt eine geringere Variation, was darauf schließen lässt, dass zwar eine Vorzugorientierung für das Polymer Si-PCPDTBT vorliegt, diese aber nicht so stark ausgeprägt ist wie im Fall des C-PCPDTBT.

Zudem muss erwähnt werden, dass vorläufige DFT Rechnungen für das Polymer Si-PCPDTBT Hinweise darauf geben, dass dieses Polymer eine helikale Struktur aufweisen könnte (Privater Hinweis: Aurelien Tournebize). Eine mögliche Ursache hierfür wären intramolekulare Wechselwirkungen der Heteroatome die zu einer Verdrehung und einer helikalen Struktur führen.^[59] In diesem Fall hätte das π -System des Si-PCPDTBT keine Vorzugsebene und eine Bestimmung der Orientierung mittels NEXAFS wäre nicht möglich.

Die Spektren des Polymers PCPDTQ zeigen im Gegenteil zu den bisher besprochenen Beispielen keine Winkelabhängigkeit der Intensität. Die NEXAFS Spektren zeigen die gleiche Form und Intensität für alle gemessenen Anregungswinkel (Abb. 22b), folglich weist dieses LBG Polymer im Film keine Vorzugsorientierung auf. Möglicherweise führen die Seitenketten an beiden Untereinheiten zu sterischen Hinderungen oder zu einer Verdrehung der beiden Untereinheiten womit eine Orientierung gestört werden könnte.

4. Molekulare Orientierung

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Röntgenabsorptionsspektroskopie eine geeignete Methode ist, um die Orientierung von Polymerfilmen zu untersuchen. Das Polymer P3HT weist Vorzugsorientierung auf, mit stehenden Thiophen-Einheiten. In Filmen des Polymers PCPDTBT wurde für die Thiophen-Einheiten ebenfalls edge-on Orientierung beobachtet, jedoch zeigen die Peakintensitäten der Benzothiadiazol-Einheit gegensätzliches Verhalten. Mögliche Erklärungen hierfür sind unterschiedliche Orientierung der Untereinheiten oder ein anderer elektronischer Charakter der Übergänge dieser beiden Peaks. Das Polymer Si-PCPDTBT ist was die Orientierung betrifft dem PCPDTBT sehr ähnlich wobei der Grad der Orientierung schwächer ist. Das Polymer PCPDTQ zeigt keine molekulare Vorzugsorientierung.

4.2. Einfluss von PCBM auf die Orientierung von Polymeren in Blends

Die aktive Schicht einer organischen Solarzelle ist aus einer Donor- und einer Akzeptorkomponente aufgebaut. Dabei besteht die Möglichkeit, dass der Akzeptor, in den meisten Fällen ein Fulleren, Auswirkung auf die Morphologie und die Orientierung des Polymers haben kann. Um den Einfluss des Akzeptors auf die molekulare Orientierung des Donors zu untersuchen, wurden Polymere mit dem Fulleren PCBM gemischt und anschließend NEXAFS Messungen der Schwefel K Kante durchgeführt.

Als erstes untersuchen wir die Auswirkung des PCBM auf die molekulare Orientierung des C-PCPDTBT. Die Absorptionsspektren sowohl des reinen C-PCPDTBT als auch eines C-PCPDTBT/PCBM Gemisches sind in Abbildung 23 dargestellt.

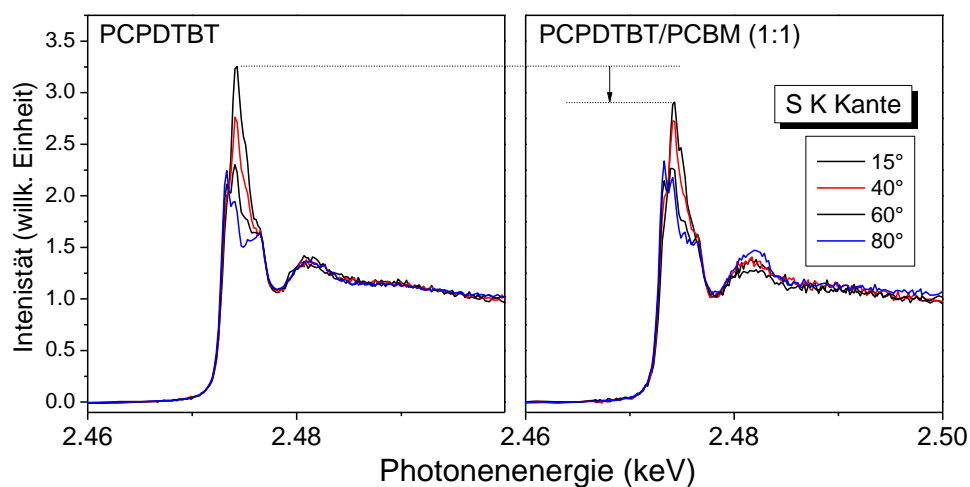


Abb. 23 Schwefel K Absorptionsspektren einer a) reinen C-PCPDTBT Schicht und b) eines 1:1 C-PCPDTBT/PCBM Blends in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung

4. Molekulare Orientierung

Wie bereits besprochen weist das Polymer PCPDTBT in reiner Form eine Winkelabhängigkeit des Absorptionsspektrums auf und der Verlauf der Peakintensitäten mit steigendem Einstrahlwinkel lassen eine edge-on Orientierung des π -konjugierten Systems vermuten (Abb. 23, links). Mischt man nun das Polymer mit dem Akzeptormolekül PCBM so bleibt diese Winkelabhängigkeit immer noch bestehen, sodass man noch immer von einem geordneten Film mit derselben Orientierung ausgehen kann. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die Winkelabhängigkeit in einem 1:1 Gemisch nicht mehr so stark ausgeprägt ist wie im reinem Polymerfilm (Abb. 23, rechts).

Der Intensitätsunterschied zwischen senkrechtem und parallelem Strahlungseinfall nimmt erkennbar ab. Daraus lässt sich schließen, dass durch das Mischen mit dem Fulleren die Orientierung des Polymers gestört wird und der Grad der Orientierung abnimmt.

Als nächstes soll dieser Einfluss für verschiedene PCBM Konzentrationen untersucht werden. Dafür werden Si-PCPDTBT/PCBM Blends mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis präpariert und gemessen. Die NEXAFS Spektren dieser Blends sind in Abbildung 24 zusammengefasst. Vergleicht man zunächst das Absorptionsspektrum des reinen Si-PCPDTBT (Abb. 24a) mit dem Si-PCPDTBT/PCBM Blend mit einem Verhältnis von 3:1 so lassen sich keine großen Unterschiede erkennen. Bei diesem Verhältnis scheint die Menge an PCBM Molekülen keinen Einfluss auf die Orientierung des Polymers zu haben.

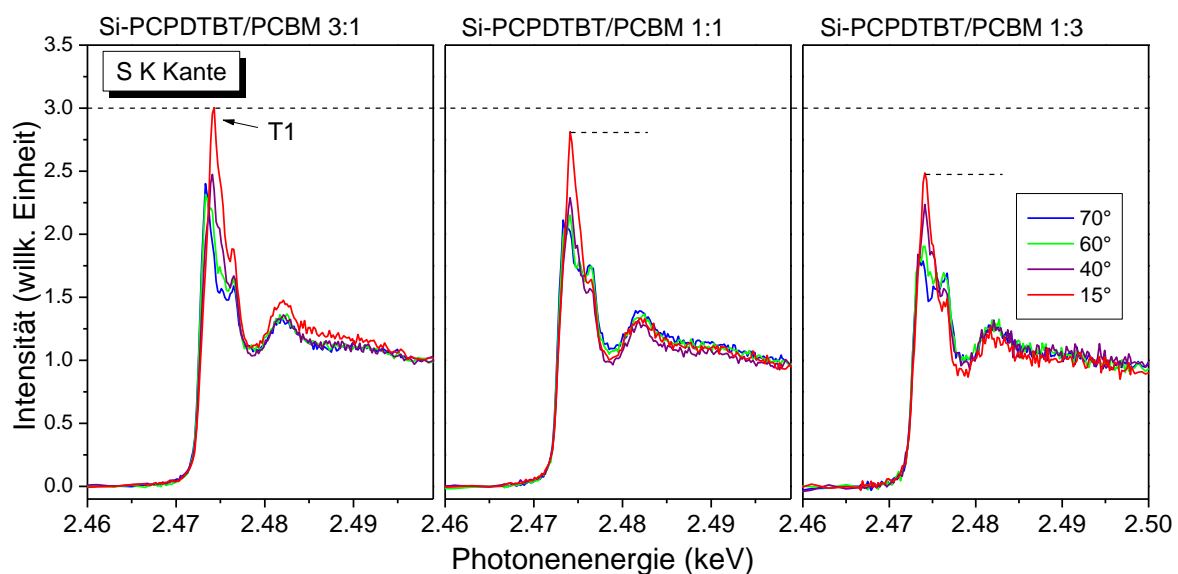


Abb. 24 Schwefel K Absorptionsspektren eines Si-PCPDTBT/Blends mit einem Mischungsverhältnis von **a)** 3:1 **b)** 1:1 und **c)** 1:3 in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung

4. Molekulare Orientierung

Erhöht man jedoch die Menge an PCBM in dem Blendfilm bis ein Verhältnis von 1:1 erreicht ist (Abb. 24b) so beobachtet man eine deutliche Verringerung der Winkelabhängigkeit in dem Schwefel K NEXAFS Spektrum. Eine noch stärkere Verringerung der Winkelabhängigkeit findet statt, wenn man die Menge an PCBM weiter erhöht bis ein Verhältnis von 1:3 erreicht ist. Wie schon für PCPDTBT gezeigt, nimmt auch für das Polymer Si-PCPDTBT der Grad der Orientierung im Blend ab. Zudem lässt sich folgern, dass diese Störung der Orientierung von der eingesetzten Menge an PCBM abhängt. Je höher die PCBM Konzentration im Film ist, desto geringer ist der Dichroismus des Absorptionsspektrums und somit der Grad der Orientierung.

In einem Polymer/Fulleren Film liegen erwartungsgemäß verschiedene Domänen vor, wie z.B. kristalline Bereiche mit ausschließlich Donor- oder Akzeptormaterial oder amorphe Bereiche in denen Donor und Akzeptorkomponente zusammen vorliegen.^[60] Dabei ist die Morphologie des Films stark vom Mischungsverhältnis der beiden Materialien abhängig. Die NEXAFS Messungen der Blendfilme unterschiedlicher Mischungsverhältnisse deuten bei einer Erhöhung der PCBM Menge auf eine vermehrte Bildung reiner PCBM-Domänen, welche die Orientierung des Polymers und die Bildung reiner, geordneter Polymer Domänen stört. Für eine gute Orientierung des Polymers in der organischen Solarzelle sollte daher ein ideales Mischungsverhältnis angestrebt werden, welches im optimalen Fall eine gute Durchmischung zwischen Donor und Akzeptor erlaubt, dabei jedoch nicht den Orientierungsgrad reduziert.

4.3. Einfluss von Temperatur auf die Orientierung von Blends

Ein direkter Einfluss des Akzeptormoleküls PCBM auf die Orientierung des Donors konnte nachgewiesen werden. Die Effizienz einer Solarzelle hängt stark von der Morphologie der aktiven Schicht ab, weshalb eine Optimierung äußerst wichtig ist. Es ist bereits bekannt, dass durch Tempern der Probe die Morphologie und als Folge damit auch die Effizienz verbessert werden kann.^[61-63] Es stellt sich nun die Frage, ob der Temperprozess auch eine Auswirkung auf die molekulare Orientierung des Polymers hat. Dafür werden verschiedene Blend Systeme hergestellt und NEXAFS Messungen zunächst nach der Probenpräparation sowie anschließend nach dem Tempern der Probe durchgeführt. Als erstes betrachten wir das Blend System P3HT/PCBM. Schwefel K NEXAFS Spektren vor und nach dem Tempern des Films

4. Molekulare Orientierung

auf 120°C werden in Abbildung 25 verglichen. Wie schon im Fall von PCPDTBT und Si-PCPDTBT wird durch das Mischen des Donors mit dem Akzeptor die Orientierung des Polymers erheblich gestört, weshalb der Dichroismus der Schwefel K Kante im Fall des Blends (Abb. 25a) nicht so stark ausgeprägt ist wie im reinem P3HT Film (Abb. 18a).

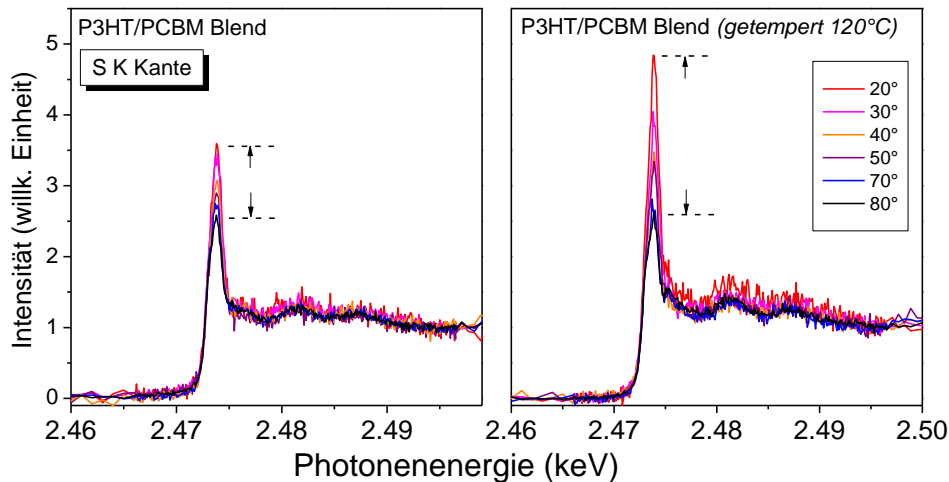


Abb. 25 Schwefel K Absorptionsspektren eines P3HT/PCBM Blends im Mischungsverhältnis 1:1 **a)** vor und **b)** nach dem Tempern auf 120°C in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung

Anschließend wird die Probe für 5 Minuten unter N_2 -Atmosphäre auf 120°C getempert und danach erneut die Schwefel K Absorptionskante gemessen (Abb. 25b). Ein Vergleich der NEXAFS Spektren zeigt eine signifikante Veränderung der Winkelabhängigkeit des Schwefel K Absorptionspeaks. Der Dichroismus des NEXAFS Signals ist viel stärker ausgeprägt und der Intensitätsverlauf ist nun vergleichbar mit dem der reinen P3HT Probe. Dementsprechend konnte durch den Temperprozess die Orientierung des Polymers im Blendfilm erheblich verbessert werden und das π -konjugierte System ist wieder edge-on orientiert wie im reinen Polymerfilm. Der Temperprozess ist somit ein wichtiger Schritt in der Präparation der aktiven Schicht, da neben der Morphologie auch die Orientierung des Polymers P3HT optimiert werden kann.

In Abbildung 26 ist schematisch dargestellt, welche Auswirkungen das Tempern auf die Orientierung des Polymers im Blendfilm haben kann. Polymer und Fulleren liegen zunächst in einer amorphen Matrix vor wobei keine deutliche Vorzugsorientierung zu beobachten ist.

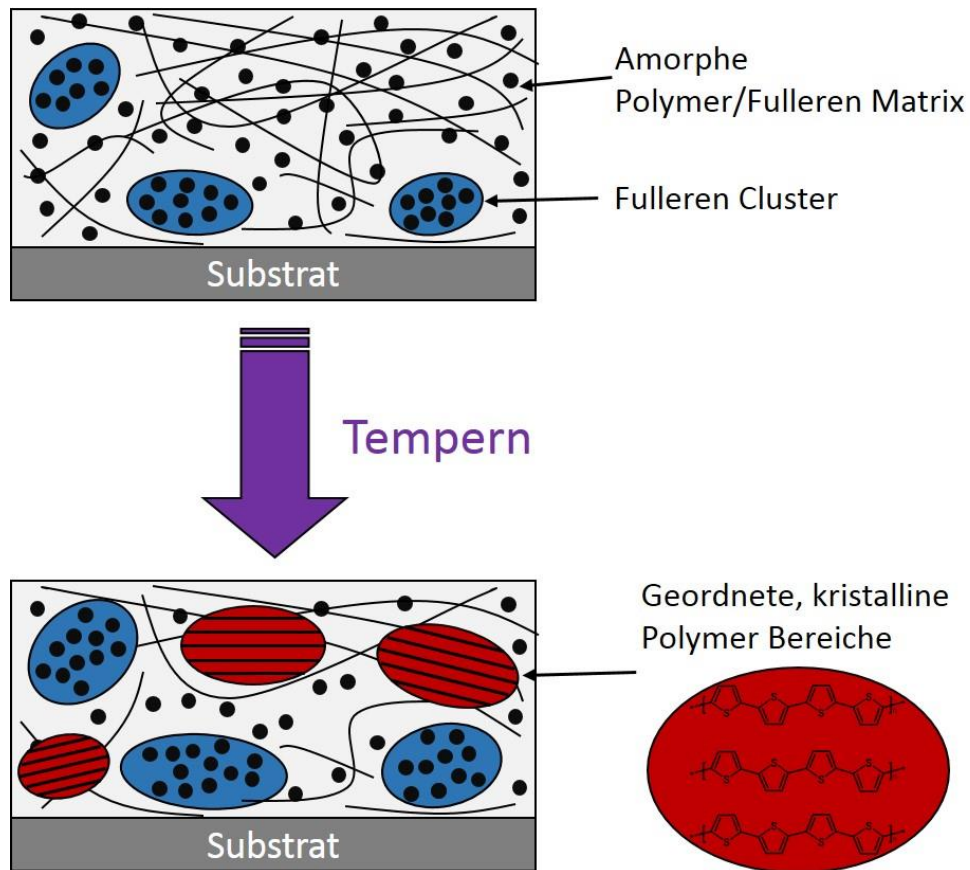


Abb. 26 Auswirkungen des Temperns auf die Ordnung und Orientierung des Blendfilms

Das Tempern erlaubt nun die Phasenseparation, wodurch sich kristalline Fulleren-Cluster bilden bzw. vorhandene Cluster anwachsen und geordnete Polymerbereiche gebildet werden. [64-66] Diese zeigen dann eine Vorzugs-orientierung, in diesem Beispiel edge-on. Das Tempern erlaubt also die Diffusion und Neuordnung der Materialien.

Die Auswirkungen des Temperns wurde anschließend auch für die beiden LBG Polymere PCPDTBT und Si-PCPDTBT untersucht. Anders als für das System P3HT/PCBM konnte jedoch für die Blends der LBG Polymere keine Veränderung der Orientierung nach dem Tempern auf 120°C beobachtet werden. Damit eine Verbesserung der Orientierung stattfinden kann, ist eine Phasenseparation der beiden Materialien notwendig. Die Materialien müssen diffundieren können um eine Orientierung des Polymers zu erlauben. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die sogenannte Glasübergangstemperatur T_g . Die Glasübergangstemperatur T_g ist die Temperatur, bei der amorphe Bereiche des Polymers erweichen und elastisch bzw. flexibel werden. Das Material kann sich in diesem Zustand neu orientieren und beim Abkühlen kristalline bzw. geordnete Bereiche bilden. Jedes Polymer

4. Molekulare Orientierung

besitzt eine spezifische Glasübergangstemperatur und vermutlich ist für die Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT eine Temperatur von 120°C nicht ausreichend um ein Umorientierung zu erreichen. Aus diesem Grund werden Experimente mit höheren Temperaturen durchgeführt, und die Auswirkung auf die Orientierung mit NEXAFS untersucht.

Eine PCPDTBT/PCBM Probe wird zunächst bei 150°C und anschließend bei 175°C getempert. NEXAFS Messungen der Schwefel K Kante werden nach jedem Schritt aufgenommen (Abb. 27).

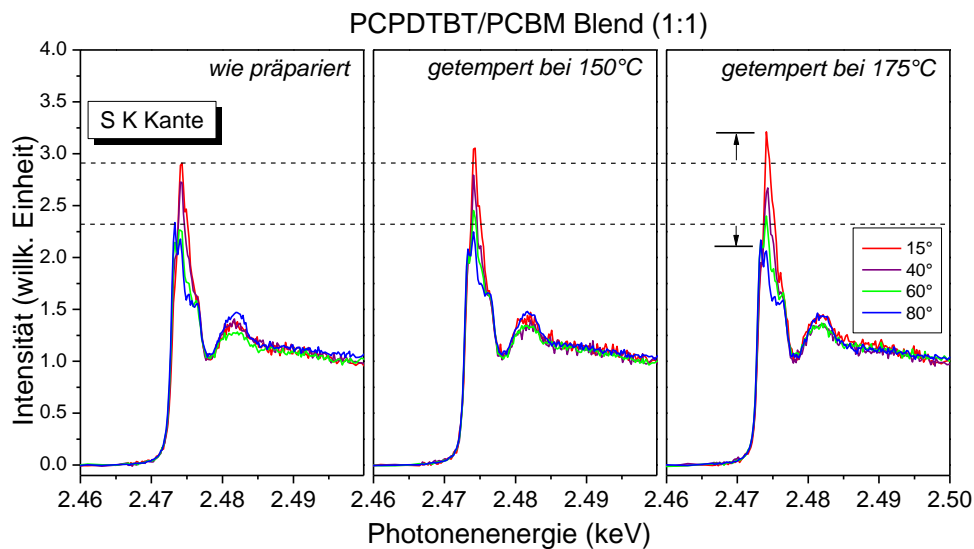


Abb. 27 Schwefel K Absorptionsspektren eines PCPDTBT/PCBM Blends im Mischungsverhältnis 1:1 **a)** nach der Präparation und nach dem Tempern auf **b)** 150°C und **c)** 175°C in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung

Die PCPDTBT/PCBM Probe zeigt nach der Präparation wie auch schon in Abbildung 21b einen verringerten Dichroismus des Absorptionssignals. Das Tempern auf 150°C führt jedoch zu einer sehr leichten Erhöhung des Dichroismus, welcher durch Tempern bei 175°C sogar noch weiter erhöht werden kann (Abb. 27c). Die Winkelabhängigkeit des NEXAFS Signals und somit die Vorzugsorientierung des Polymers ist nach dem Tempern auf 175°C vergleichbar mit der einer reinen PCPDTBT Probe (Abb. 20a). Das bedeutet, für das System PCPDTBT/PCBM benötigt man also höhere Temperaturen für die Phasenseparation und die Diffusion der Moleküle als beim P3HT. Bei Temperaturen um die 175°C lassen sich signifikante Verbesserungen der Orientierung erreichen.

4. Molekulare Orientierung

Auch das Blendsystem Si-PCPDTBT/PCBM wurden bei den gleichen Temperaturen getempert. Die NEXAFS Spektren nach jedem Schritt sind in Abbildung 28 zusammengefasst.

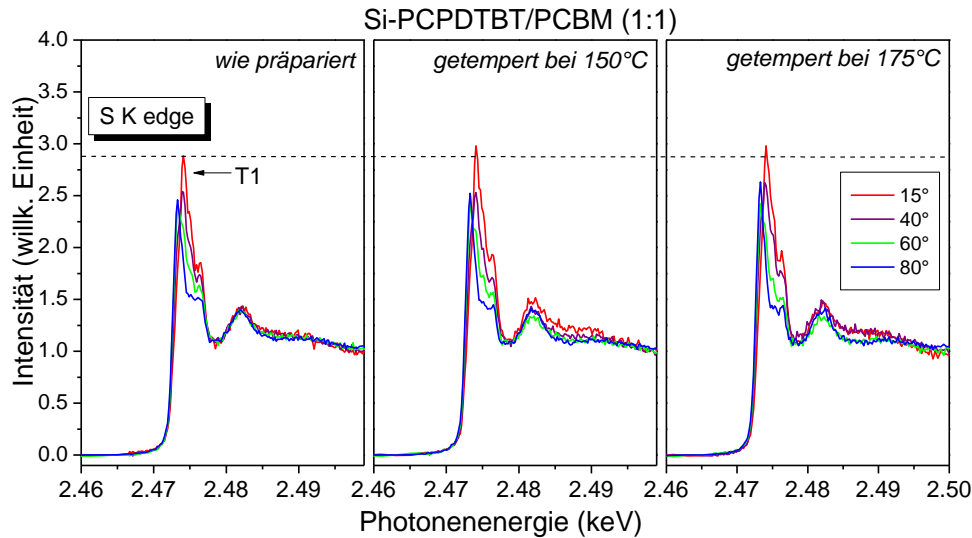


Abb. 28 Schwefel K Absorptionsspektren eines Si-PCPDTBT/PCBM Blends im Mischungsverhältnis 1:1 **a)** nach der Präparation und nach dem Tempern auf **b)** 150°C und **c)** 175°C in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor E der linear polarisierten Strahlung

Im Gegenteil zum Blend PCPDTBT/PCBM lassen sich in diesem Fall aber keine Verbesserung der Orientierung erzielen. Auch nach dem Tempern auf 175°C erhält man nur minimale Veränderung im Absorptionssignal (Abb. 28c). Das heißt, dass sich die Orientierung des Si-PCPDTBT im System Si-PCPDTBT/PCBM entweder nicht durch Tempern optimieren lässt, oder aber die Glasübergangstemperatur dieses Polymers ist noch nicht erreicht und höhere Temperaturen sind notwendig um eine Verbesserung zu erreichen.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass sich die molekulare Orientierung von Polymeren in Blendfilmen durch Temperprozesse verbessern lässt. Dabei hängt die benötigte Temperatur vom Polymer und möglicherweise dessen Geometrie und Struktur ab. Für das System P3HT/PCBM wurden nach dem Tempern auf 120°C Verbesserungen erzielt, wohingegen für das System PCPDTBT/PCBM 175°C nötig waren. Keine Änderung bei den verwendeten Temperaturen trat beim System Si-PCPDTBT/PCBM auf.

5. Photostabilität

5.1. p-Dotierung reiner Materialien

Seite 43

Basierend auf Anlage 4

5.2. p-Dotierung von Donor/Akzeptor Blends

Seite 46

Basierend auf Anlage 4

5.3. Photodegradation von C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT

Seite 51

Basierend auf Anlage 5

Zusammenfassung

Die Sauerstoff und Licht induzierte p-Dotierung reiner Donor- und Akzeptormaterialien als auch von Donor/Akzeptor Blends wird mittels XPS untersucht. Außerdem wird die Stabilität der beiden LBG Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT gegenüber photooxidativen Bedingungen mit XPS und UV/Vis Spektroskopie untersucht.

5. Photostabilität

Ein großer Nachteil, den organische Halbleiter aufweisen, ist ihre im Vergleich zu anorganischen Halbleitern geringe Lebenszeit. Der Grund für die geringere Langzeitstabilität ist die irreversible Degradation der Materialien bei Einwirkung von Licht und Sauerstoff.^[67,68] Diese Photochemische Reaktion führt zur Oxidation des Halbleiters und hat schließlich einen Verlust an Effizienz der Solarzelle zur Folge.^[13,69,70] Für die nachhaltige Verbesserung der Langzeitstabilität sind die Untersuchung und das Verständnis des Degradationsmechanismus notwendig.

Die Photodegradation organischer Halbleiter lässt sich in verschiedene Stadien unterteilen.^[71,72] Bei Bestrahlung des Halbleiters unter Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet man mit Photoemission anfänglich eine Änderung der Energie aller elektronischen Niveaus, wobei noch keine chemischen Änderungen des Materials auftreten. Das Fermi-Niveau des unbehandelten Polymers befindet sich dabei zunächst etwa in der Bandlückenmitte, verschiebt aber nach Behandlung mit Licht und Sauerstoff in Richtung des HOMOs. Dies führt zur Verschiebung aller Niveaus zu kleineren Bindungsenergien und lässt sich mit der p-Dotierung des Halbleiters durch Sauerstoff und Licht erklären.^[73-75] Hierbei wird, unter Einfluss von UV-Strahlung, ein Elektron vom Polymer zum Sauerstoff übertragen. Das Sauerstoffmolekül und das Polymer bilden anschließend einen „charge-transfer“ (CT) Komplex. In diesem CT-Komplex besteht eine schwache Bindung zwischen dem Sauerstoffmolekül und dem konjugierten π -System des Polymers. Der Elektronentransfer hinterlässt zudem eine mobile positive Ladung im π -System des organischen Halbleiters wodurch es zur Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des HOMOs und damit zur p-Dotierung kommt. Da die elektronische Bindung zwischen Polymer und Sauerstoff im CT-Komplex schwach ist, lässt sich dieser Prozess durch thermische Behandlung teilweise wieder rückgängig machen. Der erste Degradationsprozess, die p-Dotierung des organischen Halbleiters durch Sauerstoff und Licht, ist daher ein partiell reversibler Vorgang. Da sich durch diesen Prozess die Energieniveaus des Donors und möglicherweise die Ausrichtung der Energieniveaus an den Grenzflächen zur Elektrode beziehungsweise zum Akzeptor ändern, ist auch ein Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle nicht auszuschließen.

Ein weiterer Prozess, der bei Einwirkung von Sauerstoff und Licht auf das Polymer stattfindet, ist die irreversible Oxidation. Dieser Prozess wird erst bei höheren Expositionen wesentlich. Man beobachtet eine Oxidation des π -konjugierten Systems des Polymers, was

eine Abnahme der Lichtabsorption und damit der Solarzellen-Effizienz zur Folge hat. Diese photochemische Reaktion ist nicht umkehrbar wodurch das Polymer und damit die Solarzelle irreversibel geschädigt werden. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist von großer Bedeutung, da dadurch Maßnahmen zum Schutz des Polymers (wie z.B. chemische Derivatisierung, Barrierschichten für O₂ und H₂O, Radikalfänger, etc.) und zur Steigerung der Stabilität getroffen werden können.

5.1. p-Dotierung reiner Materialien

Eine erste mögliche Folge der Lichtexposition organischer Halbleiter unter Sauerstoffatmosphäre ist die p-Dotierung, was für verschiedene Oligothiophene^[76,77] und Polythiophene^[71,78] bereits gezeigt wurde. Ein Beispiel ist das P3HT.^[71] Hier führt die Behandlung der Polymerfilme mit Sauerstoff und Licht zu einer Energieverschiebung bis zu ca. 0.3 eV der besetzten elektronischen Niveaus. Dabei verschieben alle Niveaus, sowohl Valenz- als auch Rumpfniveaus, gleichermaßen. Diese Verschiebung ist durch thermische Behandlung umkehrbar. Außerdem wurden zwei verschiedene Sauerstoffspezies im Film identifiziert, wobei nur eine für die reversible Dotierung verantwortlich ist.^[71]

Bevor nun im nächsten Schritt P3HT/Fulleren Blends untersucht werden können, sollen zunächst die Auswirkungen von Sauerstoff und Licht auf das reine Akzeptormolekül studiert werden. Dafür wird eine dünne Schicht eines fluorierten Fulleren (DFPyC₆₀) hergestellt, welche mit einem Solarsimulator unter reiner O₂ Atmosphäre bestrahlt wird. Im Anschluss an die Bestrahlung wird die Probe im Hochvakuum getempert, um die Umkehrbarkeit der Dotierung zu überprüfen. Dieser Vorgang von abwechselnder Bestrahlung und thermischer Behandlung wird mehrmals wiederholt, wobei die Bestrahlungsdauer mit jedem Schritt erhöht wird. Nach jedem Schritt wird ein XPS Spektrum gemessen, um die Effekte auf die Energieniveaus zu bestimmen. Die C1s und F1s Photoelektronenspektren des Fulleren DFPyC₆₀, die während dieses Experiments gemessen wurden, sind in Abbildung 29 dargestellt. Betrachten wir zuerst die XPS Spektren der unbehandelten Fulleren-Probe. Für die beiden chemisch äquivalenten Fluoratome erhält man im F1s Spektrum ein Singulett mit einer Bindungsenergie von 687.80 eV. Das C1s Spektrum, welches aus verschiedenen Kohlenstoffspezies (aromatisch, aliphatisch, Heteroatom-gebunden) besteht, zeigt einen breiten Peak bei 285.45 eV. Die Auswirkungen der Lichtexposition auf die Rumpfniveaus sind in Abbildung 29 deutlich erkennbar. Die C1s und F1s Rumpfniveaus verschieben nach jeder Sauerstoff/Licht-Behandlung zu kleineren Bindungsenergien, wohingegen der

5. Photostabilität

Temperprozess, im Gegensatz zum P3HT (vgl. Lit [71]), keinen Einfluss auf die Bindungsenergien zu haben scheint.

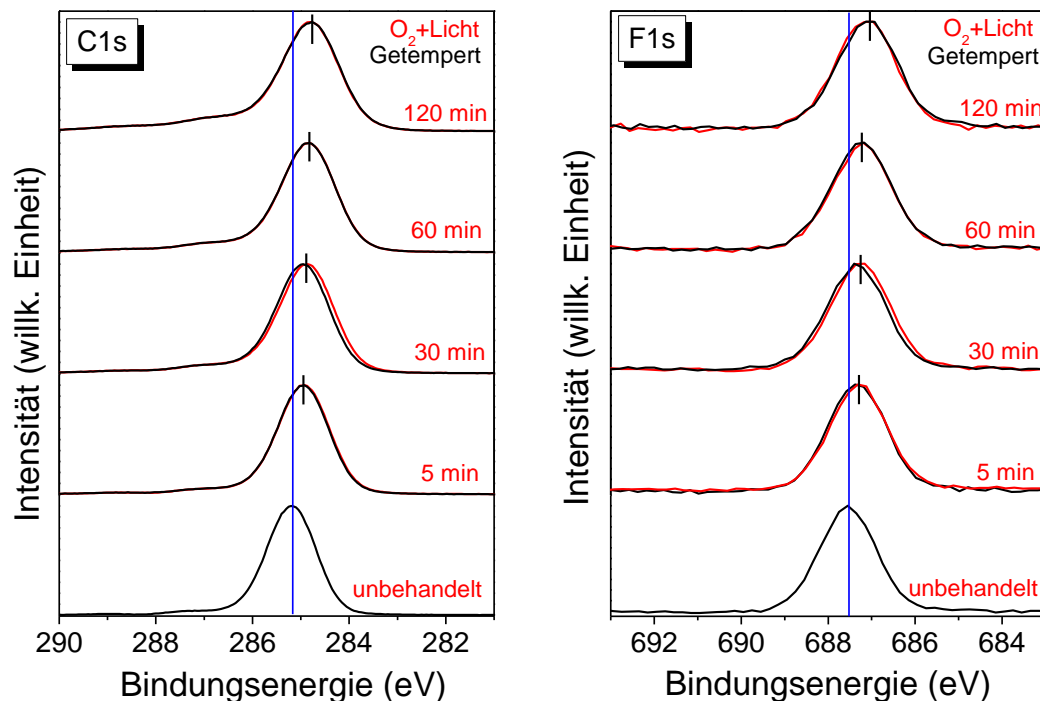


Abb. 29 C1s und F1s Rumpfniveauspektren des Fullerenes DFPyC₆₀ während der abwechselnden Bestrahlung unter O₂ Atmosphäre und dem Tempern auf 150°C

Die Energieverschiebungen der C1s und F1s Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer sind in der Abbildung 30 zusammengefasst. Die erste Bestrahlung (5min unter O₂) des unbehandelten Fullerenes führt zu einer Energieverschiebung von 0.25 eV für C1s und F1s. Die darauf folgende thermische Behandlung (150°C, 15min) hat keinen Einfluss auf die Bindungsenergien. Die weiteren Bestrahlungen unter Sauerstoffatmosphäre führen zu weiteren Verschiebungen der Rumpfniveaus, bis nach 120 min alle Rumpfniveaus um ca. 0.4 eV verschoben sind. Die Form der C1s und F1s Spektren sind nach dieser Bestrahlungsdauer nur leicht verändert. Eine Verbreiterung der Peaks und ein leichter Anstieg des C1s Untergrunds bei hohen Energien könnten auf eine chemische Veränderung des Fullerenes hindeuten. Hochoxydierte Spezies sind in diesem Fall jedoch unwahrscheinlich, da im Bereich hoher Bindungsenergien keine neuen Peaks auftauchen.

Durchgehend hat das Tempern keinen Einfluss auf die Verschiebung der Bindungsenergien. Das heißt, dass im Gegensatz zu dem Polymer P3HT hier kein reversibler Prozess vorliegt. Dies ist nachvollziehbar, da für die reversible Dotierung, wie im Fall von P3HT, ein

5. Photostabilität

Ladungsträgertransfer vom Polymer zum Sauerstoffmolekül erfolgen muss. Das HOMO Niveau des Akzeptors liegt energetisch jedoch viel niedriger als das des Donors, wodurch ein solcher Transfer unwahrscheinlich wird.

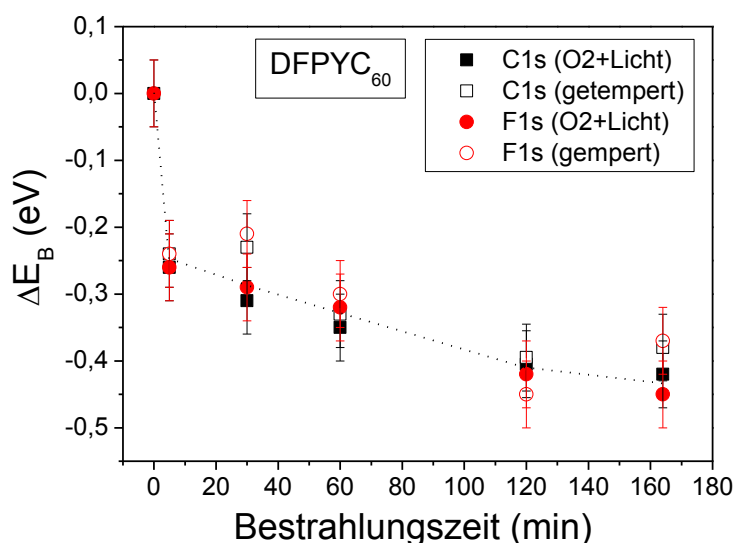


Abb. 30 Energieverschiebung der Rumpfniveaus des Fulleren DFPyC₆₀ als Folge der Bestrahlung unter Sauerstoffatmosphäre

Die Irreversibilität dieser Bindungsenergie-Verschiebung deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und dem π -System des Fulleren stärker ist als im Fall der p-Dotierung des P3HTs. Die Stärke dieser Wechselwirkung und die Verbreiterung der C1s und F1s Spektren könnten darauf schließen lassen, dass es sich hier nicht um eine rein elektronische Wechselwirkung handelt, sondern auch ein gewisser Anteil einer chemischen Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem π -System vorliegt.

Diese Wechselwirkung führt schließlich zu einer irreversiblen Verschiebung von -0.4 eV. Da alle Rumpfniveaus gleichermaßen von dieser Verschiebung betroffen sind, kann eine lokale chemische Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Vielmehr wird das Referenzniveau, das Fermi-niveau des Moleküls, verschoben, was zu einer Bindungsenergie-Verschiebung aller Rumpf- und Valenzniveaus führt. Aus diesem Grund kann das F1s Rumpfniveau als Sonde für Verschiebungen des Potentials für das gesamte Molekül und die Position des Fermi-niveaus verwendet werden. Dies ist vor allem wichtig für Untersuchungen der Blend Systeme, da hier die individuelle Messung der Valenzniveaus, wegen der Überlappung der Beiträge verschiedener Moleküle, mit UPS nicht mehr möglich ist, die Position des Fermi-niveaus jedoch indirekt über F1s bestimmt werden kann.

5.2. p-Dotierung von Donor/Akzeptor Blends

Donormaterialien wie das P3HT oder das PCPDTBT und Akzeptormaterialien wie das Fulleren DFPyC₆₀, zeigen unterschiedliches Verhalten bei Einwirkung von Licht und Sauerstoff. Man beobachtet reversible p-Dotierung im Fall des P3HT und irreversible Verschiebung des Fermi-niveaus im Fall des DFPyC₆₀. Dies lässt sich anhand der unterschiedlichen elektronischen Struktur der beiden Halbleiter erklären. Die energetische Lage des HOMO-Niveaus des Donors erlaubt einen charge-transfer vom Polymer zum Sauerstoff, wohingegen das HOMO-Niveau des Akzeptors energetisch viel niedriger liegt und ein charge-transfer somit unwahrscheinlich wird.

Nun stellt sich jedoch die Frage, welchen Effekt Sauerstoff und Licht auf ein Donor/Akzeptor Gemisch und auf dessen Energieniveausausrichtung haben. Dafür wird das gleiche Experiment für ein P3HT/DFPyC₆₀ Blend durchgeführt, wobei die Materialien in einem Verhältnis von 1:1 gemischt werden. Anschließend wird die Probe abwechselnd getempert und mit Licht bestrahlt (AM 1.5, 1bar O₂) wobei nach jedem Schritt ein XPS Spektrum aufgenommen wird. Dabei dient das F1s Rumpfniveau zur Charakterisierung des Fulleren und das S2p Rumpfniveau zur Charakterisierung des Polymers im Blendfilm. Da beide Materialien Kohlenstoff enthalten, ist die Verwendung des Kohlenstoffsignals nicht möglich.

Der Temperprozess in diesem Experiment ist notwendig um die Reversibilität der Dotierung zu untersuchen. Jedoch ist bekannt, dass das Tempern einer Blendprobe auch Auswirkung auf die Morphologie des Films haben kann.^[79,80] So beobachtet man im Fall von P3HT/PCBM Phasenseparation als Folge der thermischen Behandlung.^[50] Mit Hilfe der Rumpfniveauspektren lässt sich herausfinden, ob die thermische Behandlung zu einer Veränderung der räumlichen Verteilung von Donor und Akzeptor führt, da eine Anreicherung eines der beiden Materialien an der Oberfläche mit der oberflächensensitiven XPS Spektroskopie schnell erkannt wird. Des Weiteren stellt sich die Frage, ob eine Phasenseparation möglicherweise Auswirkungen auf die Energieniveausausrichtung zwischen Donor und Akzeptor hat.

Um eine mögliche Anreicherung an der Oberfläche zu erkennen, beobachten wir das Schwefel/Fluor Verhältnis. Diese beiden Elemente kommen nur in jeweils einem der beiden Materialien vor, und eine Änderung des Verhältnisses lässt somit auf eine Anreicherung eines der Materialien an der Oberfläche schließen. Das S/F Verhältnis während des Experimentverlaufes ist in Abbildung 31 zusammengefasst.

5. Photostabilität

Für die unbehandelte P3HT/DFPyC₆₀ beobachtet man zunächst ein S/F Verhältnis von 17. Dies deutet auf eine sehr Polymer reiche Oberfläche hin, wie es oft für Blend Filme beobachtet wird.^[44,81,82] Vor dem eigentlichen Experiment wird die Probe dreimal getempert (150°C, 15 min) um restliche Spuren von Lösungsmittel und Sauerstoff aus dem Film zu entfernen und erst im Anschluss daran wird mit der Bestrahlung begonnen. Man beobachtet nach dieser anfänglichen thermischen Behandlung der Probe eine signifikante Änderung des Schwefel/Fluor Intensitätsverhältnisses. Dieses sinkt nach dem dritten Temperschnitt von 17 auf 9 ab. Das bedeutet, dass die Intensität des F1s Peaks und somit die Menge an Fulleren Molekülen nahe der Oberfläche zunimmt.

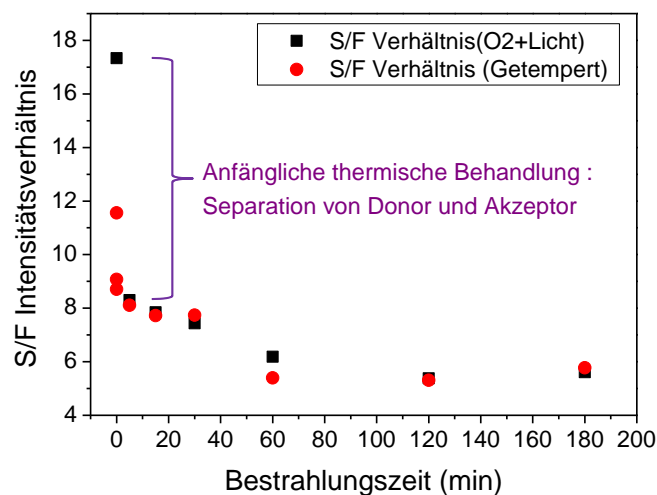


Abb. 31 S/F Verhältnis im P3HT/DFPyC₆₀ Blendfilm für die anfänglichen Temperschnitte und die darauffolgende abwechselnde Bestrahlung und thermische Behandlung.

Das Akzeptor-Molekül diffundiert also an die Oberfläche und eine zumindest partielle Phasenseparation findet statt. Im weiteren Verlauf des Experiments beobachtet man nur noch geringere Änderungen im S/F Verhältnis. Die Veränderung in der räumlichen Verteilung ist demnach schon nach den ersten drei Temperschnitten zum Großteil abgeschlossen. Parallel zu der Phasenseparation beobachtet man zudem eine Verschiebung aller Rumpfniveaus von 0.1 eV zu größeren Bindungsenergien. Die Verschiebung lässt sich mit der Entfernung von Sauerstoff aus dem Film erklären. Durch die thermische Behandlung wird eine offenbar anfangs vorhandene p-Dotierung durch Sauerstoff rückgängig gemacht als dessen Folge wird eine Verschiebung zu größeren Bindungsenergien beobachtet. Da alle Niveaus, sowohl des Donors als auch des Akzeptors, gleichermaßen verschoben werden, hat dieser Effekt keinen Einfluss auf die Energieniveaueinschichtung zwischen den beiden Materialien.

5. Photostabilität

Die Energieniveaualignierung zwischen P3HT und DFPyC₆₀ wurde bereits in Kapitel 3.3 besprochen. Im Folgenden soll der Einfluss von Sauerstoff und Licht behandelt werden.

Die während des Experiments aufgenommenen F1s und S2p XPS Spektren des Blendfilms sind in Abbildung 32 dargestellt. Das anfängliche Tempern der Probe führt zu einer Verschiebung zu größeren Bindungsenergien wie bereits oben diskutiert. F1s und S2p verschieben dabei anfangs gleichermaßen (bis ca. 20 min.). Die anschließende Bestrahlung der Probe unter Sauerstoffatmosphäre hat eine Verschiebung beider Signale zu kleineren Bindungsenergien zufolge.

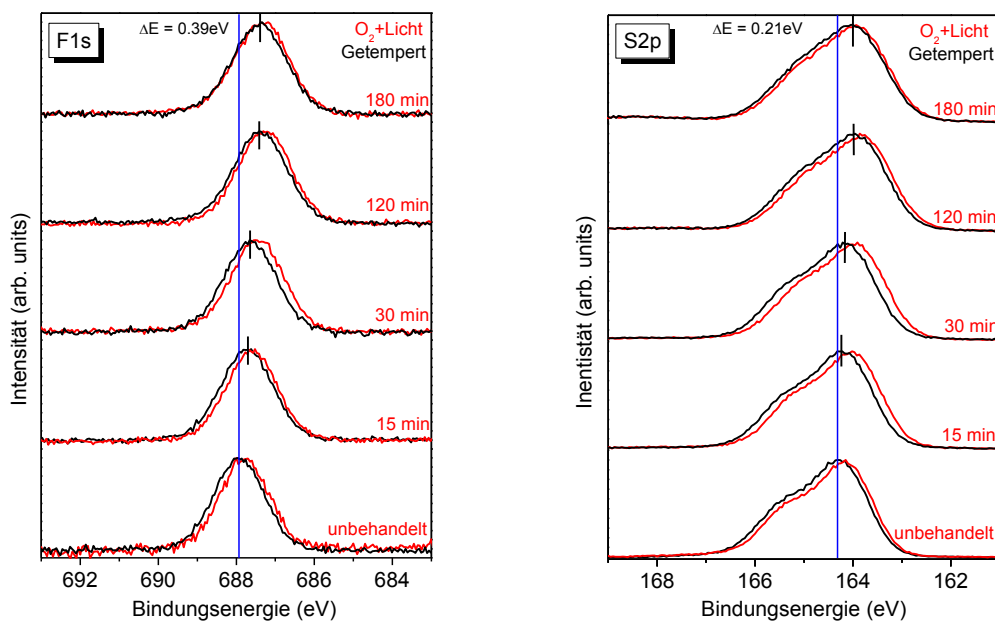


Abb. 32 F1s (rechts) und S2p (links) XPS Spektren des Blends während der abwechselnden Bestrahlung (rot) und der nachfolgenden thermischen Behandlung (schwarz).

Die Blendprobe wird also durch Einwirkung von Licht und Sauerstoff p-dotiert. Um die Reversibilität dieser Dotierung zu untersuchen wird die Probe getempert. Die Signale werden daraufhin wieder zurückverschoben, jedoch nur zu einem bestimmten Anteil, demnach auch ein irreversibler Prozess vorliegen muss. Donor und Akzeptor sind aber nicht gleichermaßen von der Dotierung betroffen. Um dies besser zu verdeutlichen, werden die Energieverschiebungen der F1s und S2p Signale gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen (Abb. 33).

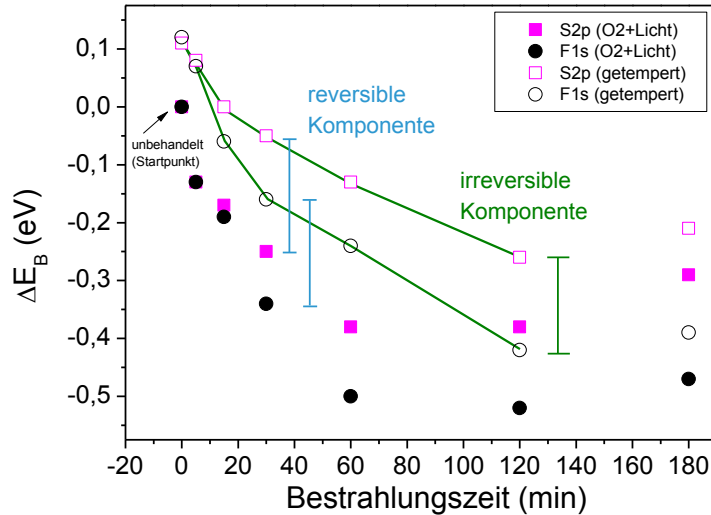


Abb. 33 Relative Bindungsenergien der F1s und S2p Signale in einem P3HT/DFPyC₆₀ Blend während abwechselndem Bestrahlen und Tempnen.

Jeder Bestrahlungsschritt führt zu einer weiteren Verschiebung beider Signale zu kleineren Bindungsenergien ($\Delta E_B < 0$). Das darauffolgende Tempnen verschiebt die Signale partiell wieder zurück. Dieses Verhalten erinnert an die sauerstoffinduzierte p-Dotierung des P3HT. Daher lässt sich schlussfolgern, dass diese reversible Verschiebung durch einen „charge-transfer“ zwischen dem P3HT und dem Sauerstoff verursacht wird, was zur p-Dotierung des P3HTs und schlussendlich zur Verschiebung des gemeinsamen Fermi-Niveaus des Blends in Richtung des HOMOs führt. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer werden die reversiblen Verschiebungen jedoch von einer irreversiblen Verschiebung überlagert. Neben der reversiblen p-Dotierung hat die Sauerstoff/Licht Behandlung also auch eine irreversible Verschiebung zur Folge, wie es bereits für das reine Fulleren beobachtet wurde (Kap. 5.1). Im Gegensatz zur reversiblen Verschiebung werden die beiden Signale jedoch unterschiedlich stark von der irreversiblen Verschiebung beeinflusst. Nach 120 Minuten ist das Fulleren (F1s Signal) nach dem Tempnerschritt um 0.39 eV und das Polymer (S2p Signal) um 0.21 eV verschoben. Daraus resultiert eine Differenz von 180 meV zwischen den Energieniveaus des Donors und des Akzeptors, wodurch die Energieniveaue Ausrichtung deutlich verändert wird. Die Auswirkung der Bestrahlung mit Licht (AM 1.5) unter Sauerstoffatmosphäre auf die Energieniveaue Ausrichtung des Systems P3HT/DFPyC₆₀ ist in Abbildung 34 zusammengefasst. Das Energieniveaudiagramm für das unbehandelte P3HT/DFPyC₆₀ Blend wurde in Kapitel 3.3 besprochen. Die Bestrahlung der Probe unter Sauerstoffatmosphäre hat neben der partiell reversiblen p-Dotierung auch eine irreversible Verschiebung aller Niveaus zur Folge.

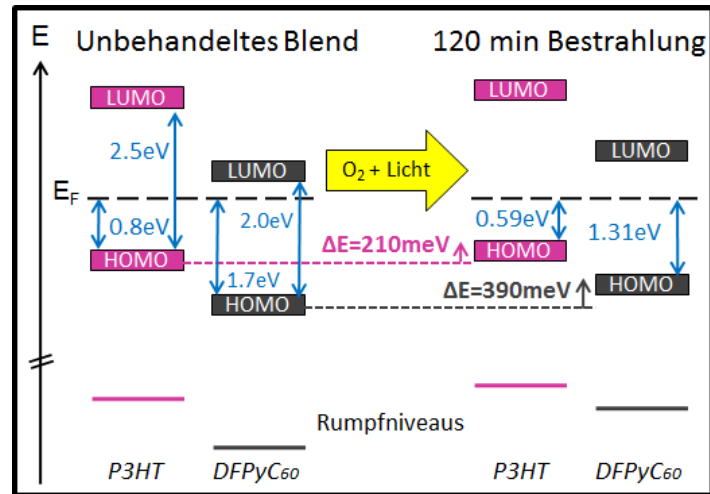


Abb. 34 Energieniveaudiagramm für das System P3HT/DFPyC₆₀ für eine unbehandelte Probe und nach 120 Minuten Bestrahlung unter Sauerstoffatmosphäre. Die irreversible Komponente dieser Behandlung ist für Donor und Akzeptor unterschiedlich stark ausgeprägt, wodurch sich die Energieniveausausrichtung zwischen den Materialien ändert.

Dabei werden sowohl Rumpfniveaus als auch Valenzniveaus gleichermaßen zu kleineren Energien verschoben. Durch eine ungleiche Verschiebung von Donor- und Akzeptorniveaus verringert sich der Abstand beider HOMO-Niveaus ebenfalls um 180 meV. Diese Änderungen der Energieniveausausrichtung könnten Auswirkungen auf die Eigenschaften der Solarzelle haben, und unter Umständen zu einer veränderten Effizienz führen.

Das gleiche Experiment wurde auch für das System PCPDTBT/CF3PC₆₀ durchgeführt um die Auswirkungen von Sauerstoff und Licht auf das LBG Polymer und dessen Energieniveausausrichtung zu einem Fulleren zu untersuchen. Analog zu P3HT/DFPyC₆₀ beobachtet man auch für dieses System eine reversible und eine irreversible Komponente der Dotierung. Die Auswirkungen der irreversiblen Dotierung sind in Abbildung 35 dargestellt. Vergleichbar mit dem System P3HT/DFPyC₆₀ ist auch im Blend PCPDTBT/CF3PC₆₀ das Fulleren stärker von der irreversiblen Verschiebung betroffen als das Polymer.

Nach einer Bestrahlungszeit von 160 Minuten ist das LBG Polymer PCPDTBT um 280 meV zu kleineren Bindungsenergien verschoben, wohingegen das Fulleren um 340 meV verschoben ist. Daraus resultiert eine Differenz von 60 meV zwischen der unbehandelten und der bestrahlten Probe.

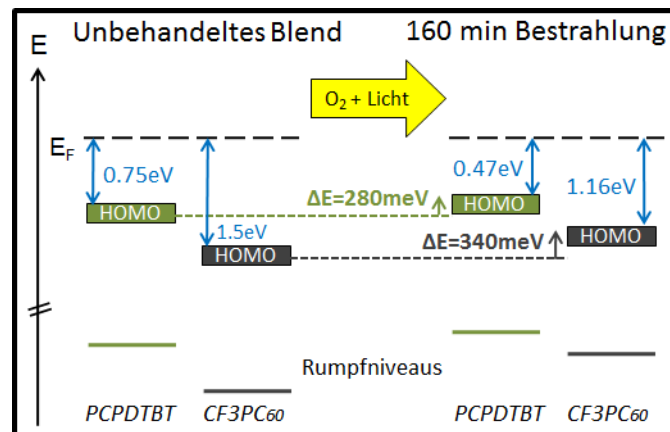


Abb. 35 Energieniveaudiagramm für das System PCPDTBT/CF3PC₆₀ für eine unbehandelte Probe und nach 160 Minuten Bestrahlung unter Sauerstoffatmosphäre. Die irreversible Komponente dieser Behandlung ist für Donor und Akzeptor unterschiedlich stark ausgeprägt, wodurch sich die Energieniveaueinstellung zwischen den Materialien ändert.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Bestrahlung einer Donor/Akzeptor Blend Probe unter Sauerstoffatmosphäre zwei Effekte aufweist. Man beobachtet eine partiell reversible p-Dotierung des Polymers, was zu einer Verschiebung des gemeinsamen Fermi-Niveaus in Richtung des HOMOs führt. Dieser Prozess lässt sich durch thermische Behandlung umkehren. Zudem beobachtet man eine irreversible Dotierung des Blends wobei die beiden Komponenten unterschiedlich stark betroffen sind. Dies führt schließlich zu einer Änderung der Energieniveaueinstellung im Blend. Diese beiden Effekte treten ganz am Anfang der Photodegradation der Probe auf, wo noch kein Verlust an UV/VIS Absorption zu beobachten ist und lassen sich durch elektronische Dotierung erklären.

5.3. Photodegradation von C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT

Die p-Dotierung durch Sauerstoff ist ein anfänglicher Prozess in der Photodegradation organischer Halbleiter. Eine längere Exposition führt schließlich zur Photooxidation des organischen Halbleiters und zur Zerstörung des π -konjugierten Systems.

In diesem Zusammenhang betrachten wir die Photooxidation der beiden LBG-Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT. Diese beiden Polymere unterscheiden sich lediglich an der Brückenposition der CPDT-Einheit, doch UV/Vis Untersuchungen zeigen eine höhere Stabilität des Si-haltigen Polymers (Abb. 36).

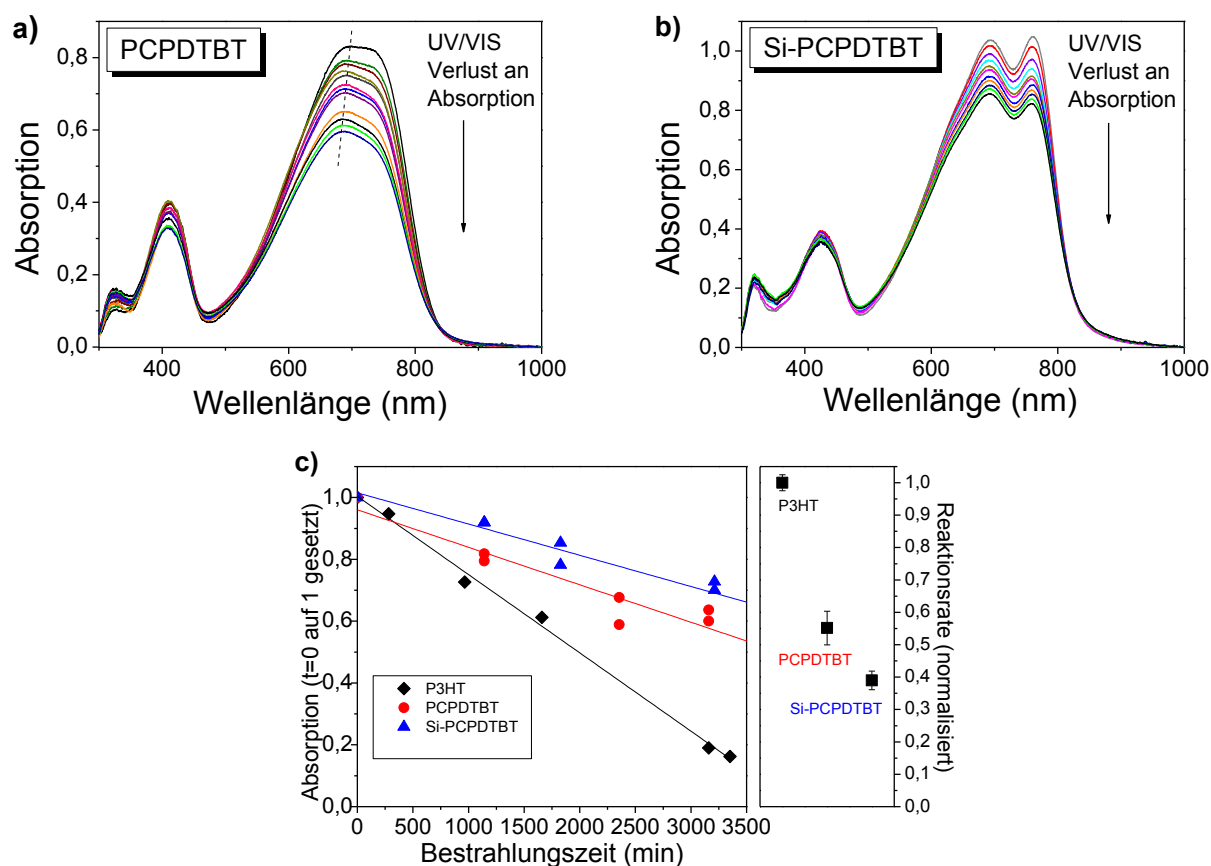


Abb. 36 UV/Vis Spektren des **a)** C-PCPDTBT und **b)** Si-PCPDTBT während der Bestrahlung mit einem Solarsimulator. **c)** Abfallrate der UV/Vis Absorption als Funktion der Bestrahlungsdauer. *Abb.36c hat sich aufgrund von Refereereports und der darauffolgenden Revision des Manuskriptes geändert (siehe Anlage 5).*

Die UV/Vis Absorption ist ein Indikator für die Unversehrtheit des π -konjugierte Systems. Der Verlust an Absorption deutet also auf die Degradation des π -Systems hin. Die beiden Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT werden unter Laborluft mit einem Solarsimulator bestrahlt und währenddessen werden UV/Vis Spektren aufgenommen (Abb. 36a und 36b). Trägt man den Verlust an Absorption gegen die Dauer der Bestrahlung auf, so ergibt sich aus der Steigung dieser Geraden die Reaktionsrate (Abb. 36c) der Photodegradation. Die beiden LBG Polymere werden hierbei mit P3HT verglichen, wobei sowohl C-PCPDTBT als auch Si-PCPDTBT höhere Stabilität als das „state-of-the-art“ Polymer zeigen. Das Si-haltige Polymer weist im Vergleich die niedrigste Reaktionsrate auf.

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie soll nun die Produktentwicklung dieser beiden Polymere während der Photodegradation untersucht werden, um mögliche Unterschiede im Reaktionsmechanismus zu finden und somit die höhere Stabilität des Si-PCPDTBT zu verstehen.

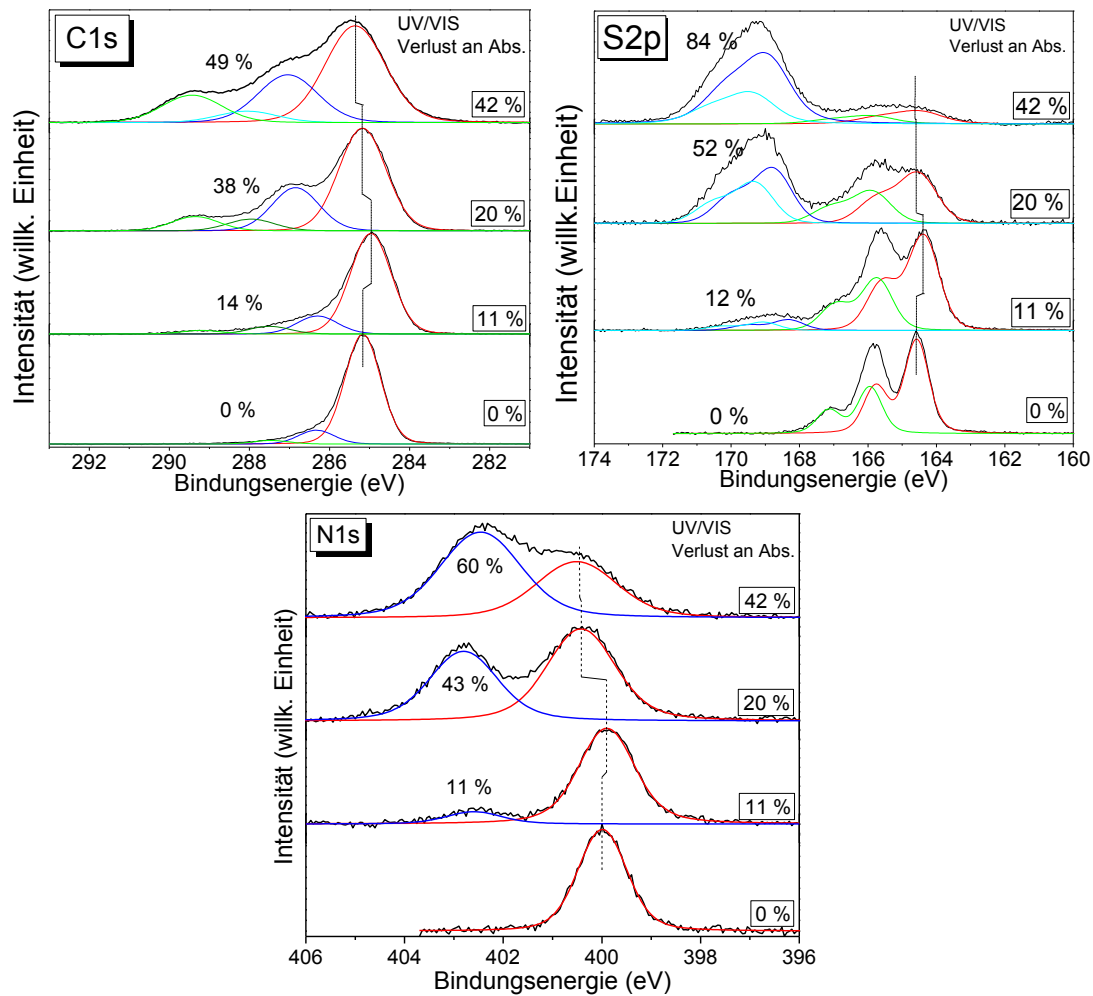


Abb. 37 a) C1s, b) S2p und c) N1s XPS Spektren des C-PCPDTBT zu verschiedenen Zeitpunkten der Photodegradation.

Dafür werden die beiden Polymere unter den gleichen Bedingungen degradiert und nach bestimmten Zeitabständen UV/Vis und XPS Spektren aufgenommen. Als erstes betrachten wir das Polymer C-PCPDTBT. Die XPS Spektren der vorhandenen Elemente (C, S, N) sind in Abbildung 37 zusammengefasst.

Das unterste Spektrum zeigt jeweils das unbehandelte und somit intakte Polymer. Nach oben hin sind die Rumpfniveauspektren der photodegradierten Probe abgebildet, wobei der jeweilige Degradationsgrad (UV/Vis Absorptionsverlust) auf der rechten Seite aufgetragen ist. Für alle Elemente beobachtet man zwei Effekte mit steigendem Degradationsgrad der Probe. Zunächst werden alle Peaks gleichermaßen (0.2 eV) zu kleineren Bindungsenergie verschoben. Hierbei bleibt die Form der Spektren jedoch unverändert, womit eine chemische

Änderung ausgeschlossen werden kann. Die Verschiebung lässt sich auf die p-Dotierung des C-PCPDTBT durch Licht und Sauerstoff zurückführen. Bei weiterer Bestrahlung beobachtet man, aufgrund von Oxidation des jeweiligen Elements, die Entstehung neuer Signale im Bereich größerer Bindungsenergien. Zudem werden die Signale der nicht oxidierten Spezies zurück zu größeren Bindungsenergien verschoben. Die Ursache dafür ist die Änderung des Umgebungspotentials aufgrund der steigenden Oxidation.

Im Fall des Schwefels entstehen zwei neue Signale im Bereich größerer Bindungsenergien, und zwar bei 168.8 eV und 169.3 eV. Diese Signale lassen sich hochoxidierten Schwefelspezies, wie zum Beispiel Sulfonsäuren oder Peroxiden, zuordnen. Durch Peakfitting der Signale erhält man zudem das Verhältnis zwischen unoxidiertem und oxidiertem Schwefel. Mit steigendem Degradationsgrad steigt die Intensität der oxidierten Spezies während die Intensität der unoxidierten Spezies gleichermaßen sinkt. In den Kohlenstoffspektren beobachtet man drei neue Signale aufgrund der Photooxidation, wobei eine genaue Zuordnung dieser Peaks sehr schwierig ist. Zwei Hauptpeaks bei 286.8 eV und 289.3 eV könnten Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen zugeordnet werden. Im Fall des Stickstoffs entsteht eine oxidierte Spezies bei 402.8 eV, welche sich Nitrosylgruppen zuordnen lässt. Jedoch tritt für Stickstoff ein weiterer Effekt auf. Das Signal des unoxidierten Stickstoffs verschiebt um 400 meV zu größeren Bindungsenergien. Da diese Energieverschiebung größer ist als für Schwefel und Kohlenstoff (150 meV), kann eine Verschiebung des Fermi-niveaus aufgrund einer Dotierung ausgeschlossen werden. Diese Verschiebung lässt sich vielmehr durch die Entstehung neuer Stickstoffspezies erklären, welche eine etwas größere Bindungsenergie als die BT-Stickstoffspezies aufweisen, ein mögliches Beispiel in diesem Zusammenhang wäre eine $-NH_2$ Gruppe.

Alle in C-PCPDTBT enthaltenen Elemente werden also durch Licht und Sauerstoff oxidiert. Vergleicht man jedoch den UV/Vis Absorptionsverlust mit dem Degradationsgrad aus den XPS Spektren der jeweiligen Elemente, ergeben sich große Unterschiede zwischen diesen. Um dies besser darzustellen, sind in Abbildung 38 die Degradationsgrade der Elemente, das heißt der Anteil oxidierten Spezies in den XPS Spektren, gegen den UV/Vis Absorptionsverlust aufgetragen.

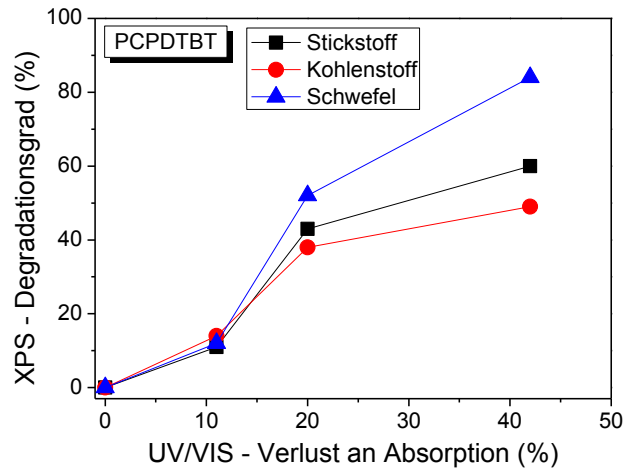


Abb. 38 Zusammenhang zwischen UV/Vis (Verlust an Absorption) und dem Anteil oxidiertes Spezies der jeweiligen Elemente entnommen aus den XPS Spektren (Degradationsgrad).

Aus der Graphik wird ersichtlich, dass der XPS Degradationsgrad für alle Elemente größer ist als der UV/Vis Absorptionsverlust. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen erhalten wir mit der UV/Vis Spektroskopie Informationen über die Unversehrtheit des π -konjugierten Systems wohingegen wir mit der Photoelektronenspektroskopie den Bindungszustand jedes Elementes untersuchen. Die Oxidation eines bestimmten Elements korreliert jedoch nicht unbedingt mit der Degradation des π -konjugierten Systems was die Unterschiede zwischen XPS und UV/Vis erklären könnte. Ein weiterer möglicher Grund könnten die verschiedenen Informationstiefen dieser beiden Methoden sein. Während man mit UV/Vis über die gesamte Schichtdicke (100 nm) des Polymerfilms mittelt, misst man XPS nur die oberen 10-12 nm. Ein Reaktionsgradient im Film könnte damit für den Unterschied in XPS und UV/Vis verantwortlich sein.

Vergleicht man nun die drei Elemente miteinander, stellt sich heraus dass diese anfänglich das gleiche Verhalten aufweisen. Nach 20% Absorptionsverlust stellen sich jedoch signifikante Unterschiede heraus. Die Elemente werden mit unterschiedlichen Raten degradiert, da zu diesem Zeitpunkt Schwefel zu 52% oxidiert, während Stickstoff zu 43% und Kohlenstoff lediglich zu 38% oxidiert ist. Es scheint, dass die Schwefelatome im C-PCPDTBT schneller oxidiert werden als die anderen Elemente. Kohlenstoff zeigt die kleinste Reaktionsrate, jedoch besteht das Kohlenstoffsignal aus verschiedenen Kohlenstoffspezies (aliphatisch, aromatisch, heteroatomgebunden) und eine genau Zuordnung dieser ist sehr kompliziert, sodass die Reaktionsraten der einzelnen Spezies hier nicht bestimmt werden können und der in Abbildung 38 gezeigte Verlauf ein Mittel aller Spezies darstellt. Außerdem muss erwähnt

5. Photostabilität

werden, dass mit XPS die Oberflächendegradation untersucht wird, da die Informationstiefe dieser Methode ca. 12 nm beträgt. Die gezeigten Reaktionsraten der verschiedenen Elemente sind daher nur für die Degradation nahe der Oberfläche gültig.

Für das Polymer Si-PCPDTBT wurde das gleiche Experiment durchgeführt. Die Polymerprobe wurde unter den gleichen Bedingungen photodegradiert. Die Ergebnisse der UV/Vis und XPS Untersuchungen sind in Abbildung 39 zusammengefasst.

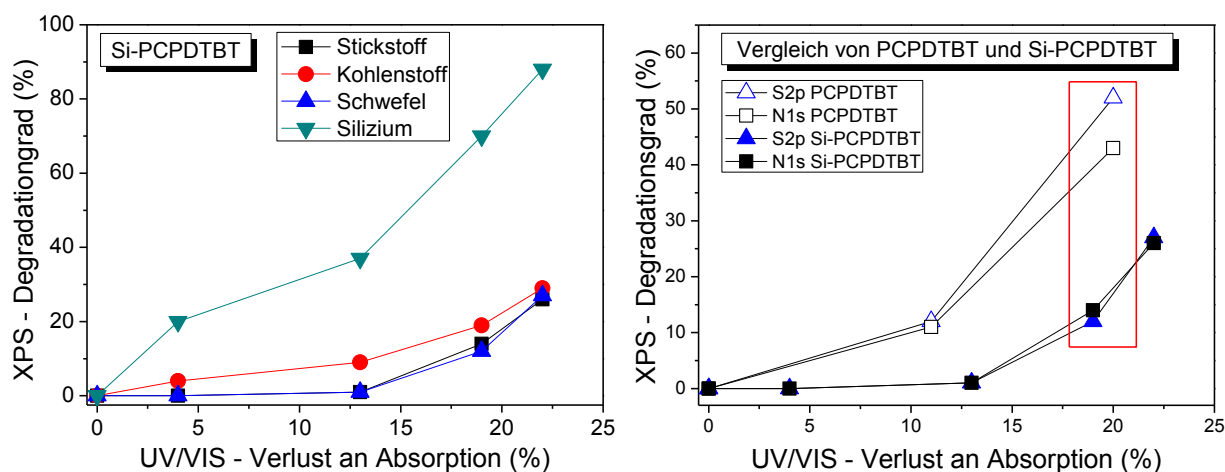


Abb. 39 Links: Zusammenhang zwischen UV/Vis (Verlust an Absorption) und dem Anteil oxidierter Spezies der jeweiligen Elemente entnommen aus den XPS Spektren (Degradationsgrad) für das Polymer Si-PCPDTBT. **Rechts:** Vergleich der beiden Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT

Analog zum C-PCPDTBT weisen auch die Elemente in Si-PCPDTBT unterschiedliche Reaktionsraten auf. In diesem Fall jedoch scheint das Silizium das am einfachsten oxidierbare Element zu sein. Nach gerade einmal 22% Verlust an Absorption sind schon 90% aller Siliziumatome im XPS Spektrum oxidiert. Dieser enorme Unterschied zwischen UV/Vis und XPS legt die Vermutung nahe, dass die Oxidation des Siliziumatoms keine Degradation des π -Systems zur Folge hat, wobei auch ein Reaktionsgradient einen Anteil an diesem Unterschied haben könnte. Im Gegensatz zu C-PCPDTBT ist die Reaktionsrate des Kohlenstoffs in Si-PCPDTBT höher als die des Schwefels und des Stickstoffs. Eine mögliche Erklärung ist eine erhöhte Reaktivität der Silizium-benachbarten Kohlenstoffatome, jedoch ist auch hier eine genaue Zuordnung aller Kohlenstoffspezies nicht möglich. Insgesamt zeigt ein Vergleich der beiden LBG Polymere, dass das Siliziumatom eine sehr hohe Reaktivität gegenüber der Photooxidation aufweist, wohingegen die anderen Elemente im Si-PCPDTBT

5. Photostabilität

eine höhere Stabilität zeigen als im C-PCPDTBT. Ein direkter Vergleich von Schwefel und Stickstoff (Abb. 39, rechts) verdeutlicht den Unterschied. Im Si-PCPDTBT beginnt die Photodegradation dieser Elemente viel später als im C-PCPDTBT. Erst nach 13% Verlust an Absorption beobachtet man oxidierte Spezies dieser Elemente in den XPS Spektren. Nach 20% Verlust an Absorption sind 43% aller Stickstoff und 52% aller Schwefel Atome im C-PCPDTBT oxidiert während im Si-PCPDTBT nur 13% des Stickstoff und des Schwefels oxidiert sind. Die hohe Reaktivität des Siliziums gegenüber Sauerstoff und Licht scheint in diesem Polymer die Oxidation der restlichen Elemente zu verlangsamen. Silizium dient hier als ein Art Sauerstofffänger, und verringert die Reaktionsrate der restlichen Elemente, da diese von Sauerstoff und Licht erst angegriffen werden, nachdem ein Großteil des Siliziums oxidiert wurde. Da auf diese Weise die Lebenszeit des π -konjugierten Systems verlängert wird, resultiert daraus eine erhöhte Stabilität des Si-PCPDTBT verglichen mit C-PCPDTBT.

Außerdem soll noch die Stöchiometrie des Polymers C-PCPDTBT während des Experiments diskutiert werden. Das Intensitätsverhältnis der N1s, S2p und C1s XPS Spektren für das unbehandelte Polymer ist vergleichbar mit dem erwarteten Wert für das Elementverhältnis von 2:3:31. Mit fortschreitender Photodegradation jedoch beobachtet man signifikante Änderungen im Elementverhältnis. Um dies zu verdeutlichen, werden die Intensitäten der Rumpfniveaus (auf Schwefel normiert) als Funktion des Absorptionsverlustes aufgetragen (Abb. 40a).

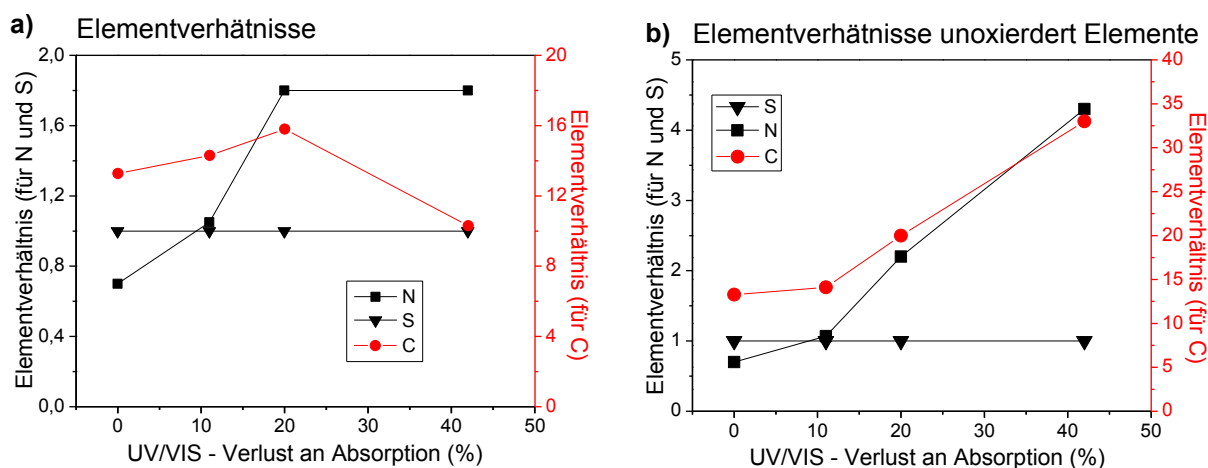


Abb. 40 a: Entwicklung der relativen Anteile der Elemente C, N und S für das Polymer C-PCPDTBT während der Photodegradation, normiert auf den jeweiligen Wert für S **b:** Entwicklung der relativen Anteile der unoxidierten Elemente C, N und S für das Polymer C-PCPDTBT während der Photodegradation, normiert auf den jeweiligen Wert für S

Das Intensitätsverhältnis zwischen Schwefel und Stickstoff beträgt für die unbehandelte Probe ca. 1: 0,7. Doch während des Degradationsprozesses sinkt dieser Wert sehr stark ab. Auch für Kohlenstoff ergeben sich Änderungen während des Experimentes. Die relative Menge steigt zunächst an und sinkt mit fortschreitender Degradation wieder ab. Allgemein deutet eine Änderung des Elementverhältnisses auf die Bildung und Desorption flüchtiger Verbindungen als Produkte der Photodegradation hin. Aus Abbildung 40a wird deutlich, dass die flüchtigen Verbindungen zum größten Teil aus Kohlenstoff und Schwefel gebildet werden.

Des Weiteren werden die relativen Elementverhältnisse der unoxidierten Elemente bestimmt und als Funktion des Absorptionsverlustes dargestellt (Abb. 40b). Auch hier deuten Änderungen im Elementverhältnis auf die Entstehung flüchtiger Produkte hin. Der unoxidierte Anteil der Polymerprobe besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff und Stickstoff, wodurch erneut die hohe Reaktivität des Schwefels im C-PCPDTBT belegt wird. Zudem scheint sich die Zusammensetzung des Polymers zu ändern, da sich das Elementverhältnis der verbliebenen unoxidierten Probe ändert. Vor allem das sehr große Verhältnis von ~4:1 zwischen unoxidiertem Stickstoff und unoxidiertem Schwefel lässt darauf schließen, dass ein Teil des unoxidierten Stickstoffs aus einer neuen Spezies besteht, welche während der Photodegradation gebildet wird und eine ähnliche Bindungsenergie wie das BT-Stickstoffatom aufweist.

Schließlich soll noch einmal auf den großen Unterschied in den ermittelten Degradationsgraden aus den XPS Messungen und dem entsprechenden Absorptionsverlust aus den UV/Vis Messungen eingegangen werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist, wie bereits erwähnt, die unterschiedlichen Informationstiefen der beiden spektroskopischen Methoden. Der Unterschied in den Informationstiefen resultiert aus den unterschiedlichen freien Weglängen der UV/Vis Photonen (ca. 200 nm) und der Photoelektronen (2,8 nm mit Al K_{alpha} Röntgenstrahlung 1486,74 eV). Das bedeutet ein höherer Degradationsgrad im XPS könnte durch einen steilen Reaktionsgradienten also einer stark oxidierten Probenoberfläche verursacht worden sein. Um dies näher zu untersuchen, wurden XPS Messungen mit verschiedenen Anregungsenergien durchgeführt, denn eine kleinere Anregungsenergie hat auch eine kleinere mittlere freie Weglänge der Photoelektronen zur Folge und ist somit oberflächenempfindlicher. Eine Probe mit einem Reaktionsgradient nahe der Probenoberfläche sollte also für unterschiedliche Anregungsenergien unterschiedliche

5. Photostabilität

Mengen an oxidierten Komponenten aufweisen. Dieses Experiment wurde für zu 20% (UV/Vis Absorptionsverlust) degradierten C-PCPDTBT Probe durchgeführt. Die mit verschiedenen Anregungsenergien gemessenen Schwefel S2p Rumpfelektronenspektren dieser Probe sind in Abbildung 41 abgebildet.

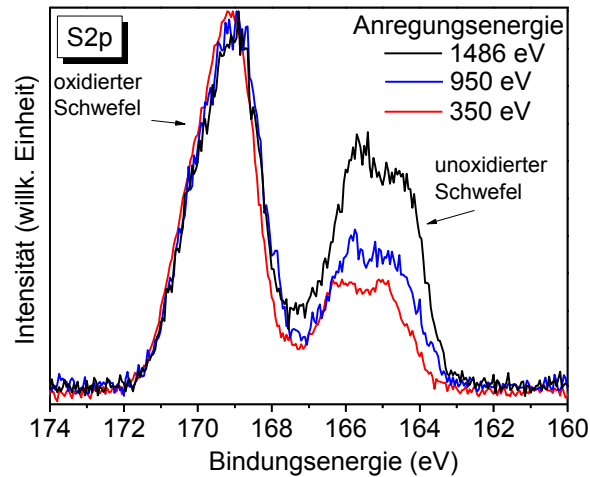


Abb. 41: S2p XPS Spektrum einer C-PCPDTBT Probe gemessen mit verschiedenen Anregungsenergien

Das Schwefel 2p Rumpfelektronenspektrum wurde mit den Anregungsenergien 1486.74 eV, 950 eV und 350 eV gemessen womit sich die Informationstiefen von 12 nm, 6.4 nm und 3 nm ergeben. Die Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit normiert. Das Verhältnis zwischen oxidiertem und unoxidiertem Schwefel ändert sich signifikant mit der Anregungsenergie. Mit abnehmender Anregungsenergie nimmt auch die Intensität des unoxidierten Schwefelpeaks ab. Das deutet auf einen höheren Anteil an oxidierten Spezies nahe der Oberfläche hin. Dieser Reaktionsgradient betrifft die ersten 2-3 nm der Polymerschicht und lässt sich somit nicht mit dem Lambert-Beer Gesetz erklären.

Die Oberfläche dieses Polymers scheint hochoxydiert zu sein, was zu einem steilen Reaktionsgradienten führt. Dies verdeutlicht die Relevanz der oberflächenempfindlichen XPS Spektroskopie bei solchen Untersuchungen, da Methoden mit großen Informationstiefen wie die IR Spektroskopie und die UV/Vis Spektroskopie die gesamte Filmdicke messen und einen steilen Reaktionsgradienten nicht erfassen können.

Zusammenfassend wurde mittels XPS und UV/Vis Spektroskopie die Photodegradation der beiden LBG Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT untersucht. Die unterschiedlichen Informationstiefen dieser Methoden erlauben die Untersuchung und den Vergleich zwischen Film und Oberflächendegradation.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das „low bandgap“ Polymer C-PCPDTBT charakterisiert und mit anderen LBG Polymeren wie dem Si-PCPDTBT und dem „state-of-the-art“ Polymer P3HT verglichen. C-PCPDTBT ist ein vielversprechendes Donormaterial für organische Solarzellen, weshalb bei den Untersuchungen in dieser Arbeit vor allem solche Eigenschaften von Interesse sind, welche einen großen Einfluss auf die Effizienz der organischen Solarzelle haben, wie zum Beispiel die elektronische Struktur des Halbleiters, die Grenzflächeneigenschaften zu den Elektroden und dem Akzeptormaterial sowie die molekulare Orientierung des Donors. Ein weiterer wichtiger Punkt, der beim Einsatz neuer Donormaterialien beachtet werden muss, ist deren Langzeitstabilität. Daher wird auch der Einfluss von Sauerstoff und Licht auf das C-PCPDTBT diskutiert. Im Folgenden werden die drei Kapitel dieser Arbeit im Einzelnen zusammengefasst.

Elektronische Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften:

Für die Effizienz einer organischen Solarzelle sind die elektronischen Eigenschaften der eingesetzten organischen Halbleiter von großer Bedeutung. Die Energieniveaus des Donors und des Akzeptors definieren die maximal erreichbare Effizienz der jeweiligen Solarzelle. Jedoch ist die genaue Ausrichtung dieser Energieniveaus im Fall organischer Halbleiter nicht immer ganz klar.

Mit Hilfe der Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie wurde das C-PCPDTBT charakterisiert und die elektronischen Eigenschaften an den Grenzflächen zu verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Dabei wurden verschiedene, anwendungsorientierte Substrate wie ITO, PEDOT:PSS und Gold ausgesucht. Für die drei untersuchten Grenzflächen wurde dabei in allen Fällen ein Grenzflächendipol zwischen der Elektrode und dem C-PCPDTBT beobachtet. Dieser Grenzflächendipol beträgt abhängig vom Substrat zwischen -0.9 und 0.3 eV, und er beeinflusst die Energieniveausausrichtung zwischen dem C-PCPDTBT und dem jeweiligen Substrat. Die für organische Solarzellen wichtige Größe, die *hole injection barrier* (der Energieabstand zwischen dem HOMO des Polymers und dem Fermi-niveau des Substrates) hängt stark vom eingesetzten Substrat ab.

Außerdem zeigen XPS Untersuchungen des Systems C-PCPDTBT/Gold eine chemische Wechselwirkung zwischen den Donor und der Elektrode. Diese Wechselwirkung entspricht einer lokalen chemischen Bindung zwischen dem Gold und dem Benzothiadiazol-Schwefel des C-PCPDTBT. Der mit dieser Wechselwirkung verbundene Ladungstransfer vom Gold

zum Polymer, könnte somit auch den großen Grenzflächendipol an dieser Grenzfläche erklären.

Schließlich wurde die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor für die beiden Systeme P3HT/DFPyC₆₀ und C-PCPDTBT/CF₃PC₆₀ untersucht. Ein charge-transfer von Donor zum Akzeptor führt in beiden Fällen zu einem Grenzflächendipol von 0.85 eV bzw. 0.7 eV.

Allgemein ist beim Einsatz neuer Materialien die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften, sowohl zur Elektrode als auch zum Akzeptormolekül, von großer Bedeutung.

Molekulare Orientierung:

Die molekulare Orientierung in der aktiven Schicht spielt eine bedeutende Rolle für die Effizienz einer organischen Solarzelle. Für photovoltaische Zelle wichtige Prozesse wie zum Beispiel der Ladungsträgertransport durch die aktive Schicht oder die Ladungsträgerextraktion an den Grenzflächen hängen stark vom Grad der Orientierung ab. Daher wird die molekulare Orientierung des LBG Polymers C-PCPDTBT und weiterer Polymere mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (Near-edge X-ray absorption fine structure – NEXAFS) untersucht. Dabei erweist sich die polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie als ideale Methode zur Untersuchung der molekularen Orientierung organischer Halbleiter in dünnen Schichten. Da die eingesetzten Polymere alle auf Thiophen basieren, werden für die Charakterisierung der molekularen Orientierung NEXAFS Messungen der Schwefel K-Kanten durchgeführt. Auf diese Weise wird die Orientierung des gesamten π -konjugierten Systems aufgedeckt. Zunächst werden reine Polymerfilme gemessen. Das „state-of-the-art“ Polymer P3HT zeigt sehr gute molekulare Orientierung. Peakfitting der Absorptionsspektren liefert edge-on Orientierung der Thiophen-Einheiten in Bezug auf das Substrat. Auch das C-PCPDTBT zeigt gute molekulare Orientierung, ebenfalls mit edge-on orientierten Thiophen-Einheiten. Die Absorptionsspektren des Polymers Si-PCPDTBT sind dem des C-PCPDTBT sehr ähnlich. Auch in diesem Fall beobachtet man gute Orientierung, wobei die Abhängigkeit der NEXAFS Spektren vom Einstrahlwinkel nicht so stark ausgeprägt sind wie Fall des C-PCPDTBT. Man kann beim Si-PCPDTBT also von einem geringeren Orientierungsgrad als beim C-PCPDTBT ausgehen. Das Polymer PCPDTQ zeigt im Gegenteil zu dem anderen Polymeren keine Winkelabhängigkeit. Dieses Polymer weist keine molekulare Orientierung auf.

In einem weiteren Experiment wird der Einfluss des Akzeptors PCBM auf die molekulare Orientierung verschiedener Polymere untersucht. Dabei zeigt sich für alle Polymere (P3HT,

C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT) das gleiche Bild. Die Mischung des Polymers mit PCBM führt zur Abnahme der molekularen Orientierung. Man beobachtet, abhängig vom Mischungsverhältnis, einen verringerten Dichroismus des Absorptionssignals, wobei mit steigender Menge an PCBM der Grad der molekularen Orientierung im Polymer abnimmt.

Schließlich wird der Einfluss thermischer Behandlung auf die Orientierung von Donor/Akzeptor Blendfilmen untersucht. Im Fall von P3HT/PCBM kann durch Tempern der Probe auf 120°C die molekulare Orientierung erheblich verbessert werden. Der Dichroismus des Absorptionssignals ist für die getemperte Probe vergleichbar mit einer reinen P3HT Probe. Die thermische Behandlung führt zu einer erhöhten Beweglichkeit des Polymers und ermöglicht damit die Diffusion und Separation im Blendfilm. Dies erlaubt den Polymerketten sich neu zu orientieren und liefert einen erhöhten Orientierungsgrad nach der thermischen Behandlung. Für das Polymer C-PCPDTBT beobachtet man nach dem Tempern auf 120°C keine Änderung im Grad der Orientierung. Tempert man die Probe auf jedoch auf 175°C steigt der Dichroismus des Absorptionssignals. Der Orientierungsgrad steigt und ist dem der reinen Polymerprobe sehr nahe. Abhängig von der Struktur und Geometrie des Polymers werden also verschiedene Temperaturen benötigt um eine erhöhte Beweglichkeit und damit eine Umorientierung zu gewährleisten. Diese Temperatur wird im Fall des Si-PCPDBT in unseren Experimenten nicht erreicht. Auch nach dem Tempern auf 175°C ergeben sich keine Änderungen. Vermutlich werden hier noch höhere Temperaturen benötigt.

Photostabilität:

Die Behandlung organischer Halbleiter mit Sauerstoff und Licht führt zur Degradation des Materials. Dabei beobachtet man zwei nacheinander ablaufende Effekte. Zunächst führt die Bestrahlung unter Sauerstoffatmosphäre zur p-Dotierung des Halbleiters. Hierbei wird ein Elektron vom Polymer zum Sauerstoffmolekül übertragen woraufhin ein „charge-transfer“ (CT) Komplex gebildet wird. In diesem CT-Komplex besteht eine schwache Bindung zwischen dem Polymer und Sauerstoffmolekül. Außerdem bleibt nach dem Elektronentransfer eine positive Ladung im π -System des Polymers zurück, wodurch es zur Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des HOMOs und damit zur p-Dotierung kommt. Da die Bindung im CT-Komplex schwach ist, lässt sich diese Dotierung durch thermische Behandlung umkehren. Diese reversible p-Dotierung beobachtet man für Polymere wie P3HT und C-PCPDTBT.

Im Fall des Akzeptors DFPyC₆₀ jedoch führt die Sauerstoff und Licht Behandlung zu einer irreversiblen elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Fulleren und dem Sauerstoffmolekül, sodass alle Energieniveaus des Akzeptors irreversibel um -0.4 eV verschoben werden.

Anschließend wird der Einfluss der p-Dotierung auf die Energieniveaue Ausrichtung eines Donor/Akzeptor Blends behandelt. Die beiden Blendsysteme P3HT/DFPyC₆₀ und PCPDTBT/CF₃PC₆₀ liefern dabei die gleichen Ergebnisse. Die Bestrahlung der Blends unter Sauerstoffatmosphäre hat zwei Effekte. Zunächst werden die Energieniveaus des Donors und des Akzeptors gleichermaßen reversibel verschoben. Diese p-Dotierung des Blends lässt sich dabei durch thermische Behandlung umkehren. Zusätzlich werden jedoch die Energieniveaus der beiden Komponenten irreversibel zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Hierbei ist aber die Verschiebung für das Fulleren größer als für das Polymer. Als Folge dieser ungleichen, irreversiblen Verschiebung ändert sich die Energieniveaue Ausrichtung zwischen den beiden Komponenten. Auswirkungen einer solchen Änderung der Energieniveaue Ausrichtung auf die Effizienz einer Solarzelle sind sehr wahrscheinlich.

Schließlich wird die Photodegradation der beiden Polymere C-PCPDTBT und Si-PCPDTBT mit Hilfe von XPS und UV/Vis Spektroskopie untersucht. Diese beiden spektroskopischen Methoden haben unterschiedliche Informationstiefen und ermöglichen damit einen Vergleich zwischen der Oberflächendegradation und der Degradation im Film. XPS Messungen ermöglichen die Produktentwicklung und die Reaktionsraten der einzelnen Elemente nachzuverfolgen. Im Fall des C-PCPDTBT lässt sich das Schwefelatom am einfachsten photooxidieren. Im Fall Si-PCPDTBT weist das Siliziumatom die größte Reaktionsrate auf. Die hohe Reaktivität führt sogar zu einer späten Oxidation der restlichen Elemente. Erst als der Großteil des Siliziums mit Sauerstoff reagiert, beginnt die Oxidation der anderen Elemente. Die Vermutung liegt nahe, dass das Silizium als eine Art Sauerstofffänger arbeitet und auf diese Weise die Lebensdauer des π -konjugierten Systems verlängert. Dies erklärt auch die aus den UV/Vis Messungen erhaltene niedrigere Reaktionsrate des Si-PCPDTBT im Vergleich mit C-PCPDTBT. Des Weiteren decken die XPS Messungen die Bildung flüchtiger Verbindungen während der Photooxidation auf.

XPS Messungen unterschiedlicher Anregungsenergien legen zusätzlich die Existenz eines Reaktionsgradienten offen. Man beobachtet einen hochoxidierten Bereich nahe der Oberfläche welcher ungefähr 2 nm dick ist.

7. Literaturverzeichnis

- [1] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A.D. Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121.
- [2] W. Fix, A. Ullmann, J. Ficker, W. Clemens, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1735.
- [3] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 11 (2001) 15.
- [4] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S.N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 379.
- [5] P. Peumans, S. Uchida, S.R. Forrest, *Nature* 425 (2003) 158.
- [6] M.G. Walter, A.B. Rudine, C.C. Wamser, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 14 (2010) 759.
- [7] C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, *Advanced Materials* 22 (2010) 3839.
- [8] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 58.
- [9] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19 (2011) 84.
- [10] J. Kalowekamo, E. Baker, *Solar Energy* 83 (2009) 1224.
- [11] Y. Garcia-Basabe, B.G.A.L. Borges, D.C. Silva, A.G. Macedo, L. Micaroni, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, *Organic Electronics* 14 (2013) 2980.
- [12] H. Hintz, H.J. Egelhaaf, L. Lüer, J. Hauch, H. Peisert, T. Chassé, *Chemistry of Materials* 23 (2010) 145.
- [13] M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 686.
- [14] C.J. Brabec, C. Winder, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Advanced Functional Materials* 12 (2002) 709.
- [15] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Advanced Materials* 18 (2006) 2884.
- [16] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 16144.
- [17] M. Morana, M. Wegscheider, A. Bonanni, N. Kopidakis, S. Shaheen, M. Scharber, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) 1757.
- [18] C. Soci, I.W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C.J. Brabec, A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 632.
- [19] H.-Y. Chen, J. Hou, A.E. Hayden, H. Yang, K.N. Houk, Y. Yang, *Advanced Materials* 22 (2010) 371.
- [20] B. Giesecking, B. Jäck, E. Preis, S. Jung, M. Forster, U. Scherf, C. Deibel, V. Dyakonov, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 1477.

- [21] M. Morana, H. Azimi, G. Dennler, H.-J. Egelhaaf, M. Scharber, K. Forberich, J. Hauch, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, K. Hingerl, S.S. van Bavel, J. Loos, C.J. Brabec, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 1180.
- [22] M.C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M.A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.-J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C.J. Brabec, *Advanced Materials* 22 (2010) 367.
- [23] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C. Brabec, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789.
- [24] C. Winder, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1077.
- [25] E.E. Havinga, W. Hovee, H. Wynberg, *Polymer Bulletin* 29 (1992) 119.
- [26] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics*, Springer, 2003.
- [27] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Angewandte Chemie* 120 (2008) 62.
- [28] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis* 1 (1979) 2.
- [29] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, 1992.
- [30] N. Koch, *ChemPhysChem* 8 (2007) 1438.
- [31] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Advanced Materials* 18 (2006) 789.
- [32] T. Schwieger, X. Liu, H. Peisert, B. Adolphi, N. Kiriya, M. Knupfer, *Journal of Applied Physics* 97 (2005).
- [33] W. Osikowicz, M.P. de Jong, W.R. Salaneck, *Advanced Materials* 19 (2007) 4213.
- [34] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W.R. Salaneck, I.D. Parker, C.-H. Hsu, M. Fahlman, *Applied Physics Letters* 88 (2006).
- [35] N. Koch, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 6 (2012) 277.
- [36] A. Crispin, X. Crispin, M. Fahlman, M. Berggren, W.R. Salaneck, *Applied Physics Letters* 89 (2006).
- [37] J. Hwang, E.-G. Kim, J. Liu, J.-L. Brédas, A. Duggal, A. Kahn, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2006) 1378.
- [38] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 64 (2009) 1.
- [39] E.A. Silinsh, A. Klimkāns, S. Larsson, V. Čápek, *Chemical Physics* 198 (1995) 311.
- [40] S. Braun, W.R. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1450.
- [41] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41 (2003) 2529.
- [42] A. Kahn, W. Zhao, W. Gao, H. Vázquez, F. Flores, *Chem. Phys.* 325 (2006) 129.
- [43] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, V. Dyakonov, *Physical Review B* 81 (2010) 085202.
- [44] Z.-L. Guan, J.B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D.A. Fischer, Y.-L. Loo, A. Kahn, *Organic Electronics* 11 (2010) 1779.

- [45] W. Chen, D.-C. Qi, H. Huang, X. Gao, A.T.S. Wee, *Advanced Functional Materials* 21 (2011) 410.
- [46] C.K. Chan, L.J. Richter, B. Dinardo, C. Jaye, B.R. Conrad, H.W. Ro, D.S. Germack, D.A. Fischer, D.M. DeLongchamp, D.J. Gundlach, *Applied Physics Letters* 96 (2010).
- [47] D.M. DeLongchamp, B.M. Vogel, Y. Jung, M.C. Gurau, C.A. Richter, O.A. Kirillov, J. Obrzut, D.A. Fischer, S. Sambasivan, L.J. Richter, E.K. Lin, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5610.
- [48] X.T. Hao, T. Hosokai, N. Mitsuo, S. Kera, K.K. Okudaira, K. Mase, N. Ueno, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 10365.
- [49] P.K.H. Ho, L.L. Chua, M. Dipankar, X.Y. Gao, D.C. Qi, A.T.S. Wee, J.F. Chang, R.H. Friend, *Advanced Materials* 19 (2007) 215.
- [50] C.R. McNeill, H. Ade, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013) 187.
- [51] Y. Tang, C.R. McNeill, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51 (2013) 403.
- [52] J. Stöhr, D.A. Outka, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 7891.
- [53] H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, T. Chassé, *physica status solidi (b)* 246 (2009) 1529.
- [54] G. Araújo, C. Arantes, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, M.L.M. Rocco, *Surface Science* 603 (2009) 647.
- [55] A.P. Hitchcock, J.A. Horsley, J. Stöhr, *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986) 4835.
- [56] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature* 401 (1999) 685.
- [57] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4108.
- [58] J.F. Chang, B.Q. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4772.
- [59] N.E. Jackson, B.M. Savoie, K.L. Kohlstedt, M. Olvera de la Cruz, G.C. Schatz, L.X. Chen, M.A. Ratner, *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 10475.
- [60] J. Rivnay, M.F. Toney, Y. Zheng, I.V. Kauvar, Z. Chen, V. Wagner, A. Facchetti, A. Salleo, *Advanced Materials* 22 (2010) 4359.
- [61] Y. Kim, S.A. Choulis, J. Nelson, D.D.C. Bradley, S. Cook, J.R. Durrant, *J Mater Sci* 40 (2005) 1371.
- [62] D. Motaung, G. Malgas, C. Arendse, S. Mavundla, C. Oliphant, D. Knoesen, *J Mater Sci* 44 (2009) 3192.
- [63] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* 13 (2003) 85.
- [64] M.-Y. Chiu, U.S. Jeng, C.-H. Su, K.S. Liang, K.-H. Wei, *Advanced Materials* 20 (2008) 2573.
- [65] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1617.

- [66] A. Ng, X. Liu, C.H. To, A.B. Djurišić, J.A. Zapien, W.K. Chan, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013) 4247.
- [67] H. Hintz, H.J. Egelhaaf, H. Peisert, T. Chassé, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 818.
- [68] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaître, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 898.
- [69] M.L. Chabinye, R.A. Street, J.E. Northrup, *Applied Physics Letters* 90 (2007).
- [70] A. Seemann, H.J. Egelhaaf, C.J. Brabec, J.A. Hauch, *Organic Electronics* 10 (2009) 1424.
- [71] H. Hintz, H. Peisert, H.J. Egelhaaf, T. Chassé, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 13373.
- [72] A. Seemann, T. Sauermann, C. Lungenschmied, O. Armbruster, S. Bauer, H.J. Egelhaaf, J. Hauch, *Sol. Energy* 85 (2011) 1238.
- [73] M.S.A. Abdou, F.P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 4518.
- [74] C.-K. Lu, H.-F. Meng, *Physical Review B* 75 (2007) 235206.
- [75] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M.R. Willis, K. Seki, *Chemical Physics* 325 (2006) 121.
- [76] C. Kendrick, S. Semancik, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 16 (1998) 3068.
- [77] L. Lüer, H.J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Optical Materials* 9 (1998) 454.
- [78] C.-C. Liu, C.-M. Yang, W.-H. Liu, H.-H. Liao, S.-F. Horng, H.-F. Meng, *Synthetic Metals* 159 (2009) 1131.
- [79] T.J. Savenije, J.E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1260.
- [80] L.H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N.S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1071.
- [81] Z. Xu, L.M. Chen, M.H. Chen, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 013301.
- [82] Z. Xu, L.M. Chen, G. Yang, C.H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.S. Hsu, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1227.

8. Originalarbeiten

Aufzählung der Originalarbeiten:

Anlage 1

U. Aygül, H. Peisert, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, T. Chassé, Electronic Properties of Interfaces between PCPDTBT and Prototypical Electrodes Studied by Photoemission Spectroscopy. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2345 – 2351.

Anlage 2

U. Aygül, D. Batchelor, U. Dettinger, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, H. Peisert, T. Chassé, Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4870–4874.

Anlage 3

U. Aygül, H. Peisert, D. Batchelor, U. Dettinger, M. Ivanovic, S. Mangold, M. Förster, I. Dumsch, S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Influence of Annealing. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2014**, *128*, 119–125.

Anlage 4

U. Aygül, H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, A. Distler, S. Abb, H. Peisert, T. Chassé, Energy Level Alignment of a P3HT/Fullerene Blend during the Initial Steps of Degradation. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4992–4998.

Anlage 5

U. Aygül, H.-J. Egelhaaf, M. Merz, P. Nagel, S. Schuppler, H. Peisert, T. Chassé, Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT - Influence of the Bridging Atom on the Stability of a Low Band Gap Polymer for Solar Cell Application. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 428-435.

Anlage 1

Electronic Properties of Interfaces between PCPDTBT and Prototypical Electrodes Studied by Photoemission Spectroscopy

U. Aygül, H. Peisert, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, T. Chassé,
ChemPhysChem **2011**, *12*, 2345 – 2351

Zusammenfassung

Die elektronische Struktur des low bandgap Polymers poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) sowie die elektronischen Grenzflächeneigenschaften zwischen PCPDTBT und verschiedenen technisch relevanten Substraten (ITO, PEDOT:PSS, Au) werden mittels Röntgen- und UV-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. In allen Fällen werden Grenzflächendipole beobachtet und an der Grenzfläche PCPDTBT/Au des Weiteren eine chemische Reaktion zwischen dem Polymer und dem Substrat. Mögliche Auswirkungen auf die organische Solarzelle werden diskutiert.

DOI: 10.1002/cphc.201000999

Electronic Properties of Interfaces between PCPDTBT and Prototypical Electrodes Studied by Photoemission Spectroscopy**

Umut Aygül,^{*,[a]} Heiko Peisert,^[a] Johannes Frisch,^[b] Antje Vollmer,^[c] Norbert Koch,^[b] and Thomas Chassé^[a]

We report on the electronic structure of poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT), a promising low-band-gap donor material for efficient bulk heterojunction organic solar cells. Electronic properties of interfaces formed between PCPDTBT and prototypical electrodes [Au, indium-tin-oxide and poly(ethylene-dioxythiophene): poly(styrenesulfonate)], ob-

tained from X-ray photoemission spectroscopy and ultraviolet photoemission spectroscopy, are evaluated. The formation of interface dipoles is observed, and their consequences for device performance are discussed. For the system PCPDTBT/Au chemical interactions occur, which may affect in particular the charge extraction at the corresponding interface.

1. Introduction

Organic photovoltaic cells based on donor–acceptor blends possess a significant market potential for low-cost energy generation, although their efficiency today is still low compared to a number of inorganic-based photovoltaic devices. Fundamental research on the electronic properties at interfaces (between electrodes and photovoltaic organic materials) is still at an early stage. In polymer-based bulk heterojunction solar cells low-band-gap materials are promising donor components in active layers. Conjugated polymers with low optical band gaps may improve the efficiency of organic photovoltaic devices by increasing the absorption in the visible and near-infrared region of the solar spectrum and by improving the offset of the frontier energy levels of the donor and acceptor.^[1,2] A promising candidate in this context is poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT),^[3–5] (Figure 1) with an optical gap of only 1.46 eV.^[5] The low band gap of PCPDTBT can be explained by the hybridization of electron-rich thiophene- and electron-deficient benzothiadiazole units leading to a reduction of the bond-length alternation.^[6]

The transport of charges through the device and charge extraction is controlled considerably by the structural and electronic properties of the related interfaces. In particular, the relative position of frontier energy levels, that is, the charge carrier transport states, is an important issue for the optimization of the device performance. However, the energy level alignment cannot be reliably estimated from properties determined for individual materials, since interface dipoles often occur upon contact between different materials. The mechanisms

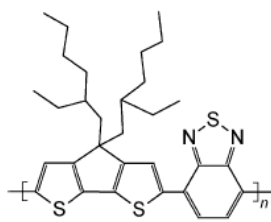


Figure 1. Chemical structure of PCPDTBT.

that determine electronic interface properties depend, for example, on the reactivity of the materials, on preparation conditions and on fundamental electronic parameters of the materials.^[7–11]

Although there has been considerable progress in recent years in the understanding of the mechanism that lead to interface dipoles, only in a few exceptional cases their magnitude and sign may be predicted.^[12,13]

Herein, the electronic structure of the polymer PCPDTBT and its interfaces to Au, indium–tin–oxide (ITO), and poly(ethylene-dioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDT:PSS) are investigated. These substrates were chosen because of their technical relevance as electrodes in organic photovoltaic cells.

2. Results and Discussion

2.1. Material Characterization with X-Ray Photoemission Spectroscopy

We first discuss core-level photoemission spectra of a 12 nm thick PCPDTBT film on ITO (Figure 2). The two chemically dif-

[a] U. Aygül, Dr. H. Peisert, Prof. T. Chassé
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
Fax: (+49) 7071 29 5490
E-mail: umut.ayguel@uni-tuebingen.de

[b] J. Frisch, Prof. N. Koch
Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 6, 12489 Berlin (Germany)

[c] Dr. A. Vollmer
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
Speicherring BESSY II, 12489 Berlin (Germany)

[**] PCPDTBT: poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]

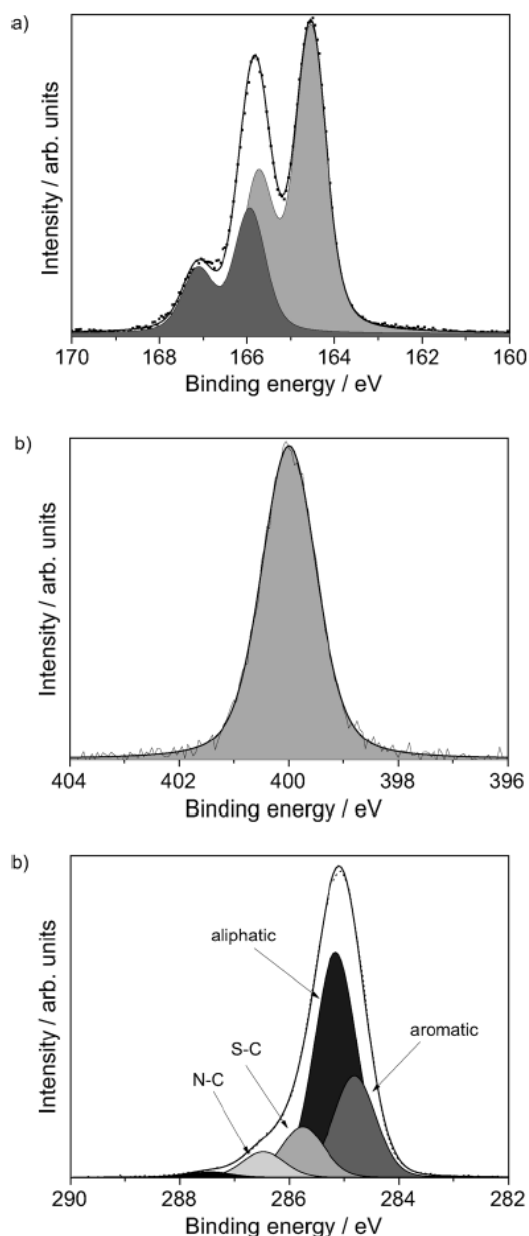


Figure 2. a) S 2p, b) N 1s and c) C 1s core-level photoemission spectra of PCPDTBT on ITO with a film thickness of 12 nm. Analysis of the XPS signals was done by a peak-fitting routine. Four different components contribute to the C 1s signal: carbon bonded to sulfur, carbon bonded to nitrogen, aromatic carbon and aliphatic carbon. Two chemically different sulfur atoms contribute to the S 2p signal. For the two chemically equivalent nitrogen atoms we obtain a single component in the N 1s XPS spectrum.

ferent sulfur atoms in the electron-rich thiophene- and electron-deficient benzothiadiazole units can be clearly separated in the corresponding S 2p spectra. Detailed analysis of the signal by a peak-fitting routine can be performed using two components with the same Voigt profile and a spin-orbit splitting of 1.20 eV (Figure 2a). The spin-orbit doublet with the lower S 2p_{3/2} binding energy (E_B) at 164.4 eV corresponds to sulfur bonded to carbon (S–C, thiophene unit). The S 2p peak with the higher binding energy at 165.8 eV can be assigned to the nitrogen-bonded sulfur (S–N, benzothiadiazole unit) due to the high electronegativity of the nitrogen atom. The intensi-

ty ratio of both components is in good agreement with the expected stoichiometry (2:1). For the two chemically equivalent nitrogen atoms we obtain a single component in the N 1s (X-ray photoemission spectroscopy) XPS spectrum (Figure 2b). The binding energy of 399.9 eV is typical for N 1s in organic compounds.^[15,16]

Several species contribute to the C 1s signal and we observe an asymmetric peak with a tail to higher binding energies. For thiophenes we expect two components, corresponding to C–S and C=C bonding configurations.^[17] In addition, we expect two additional components for PCPDTBT: carbon bonded to nitrogen (C–N) and aliphatic carbon (C–C). The aromatic carbon of the benzothiadiazole units might be expected at the same position as C=C of the thiophene units. Thus, we expect a C 1s intensity ratio for PCPDTBT of 4:2:8:18 (C–S:C–N:C=C:C–C). With these assumptions the C 1s spectrum of PCPDTBT can be well described and the result of the peak fitting^[14] is shown in Figure 2c. Both the number of peaks and the intensity ratio were constrained. The peak with the lowest binding energy at 284.8 eV corresponds to aromatic carbon. The binding energy for the sulfur-bonded carbon component is about 285.7 eV. The difference of ca. 0.9 eV between these two components is in good agreement with other thiophenes.^[17] The peak for the aliphatic carbon component is observed between the S–C and the aromatic component at 285.2 eV. Due to the higher electronegativity of nitrogen compared to sulfur, the energetic position of N–C is even higher than for the S–C component. The binding energy for the N–C singlet is at 286.5 eV. Overall, the binding energies of these four carbon components are in good agreement with the literature.

2.2. Energy-Level Alignment at Electrodes

From ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) valence-band spectra we obtain information on the electronic structure and interface properties, such as the position of the valence band onset (VB onset), interface dipole, work function (Φ), and ionization potential. The energetics of all electrode interfaces is discussed for ~10 nm thick films prepared by doctor-blade casting or spin-coating.

The UPS spectra for PCPDTBT on the three different substrates are shown in Figure 3. On the left-hand side the secondary electron cutoff (SECO) of PCPDTBT (—) and the corresponding substrate (----) are compared. The difference between the photon energy and the width of the photoemission spectra gives Φ , so changes in the SECO position are related directly to changes in Φ upon PCPDTBT deposition, indicating the formation of interface dipoles.

For all three substrates changes in Φ are observed after deposition of PCPDTBT, pointing to the formation of interface dipoles (Δ) at the related polymer/substrate interfaces. We obtain values between -0.8 eV and $+0.4$ eV, depending on the substrate under consideration.

On the right-hand side of the figure pairs in Figure 3 the valence band region of PCPDTBT on different substrates are presented. The hole injection barrier is obtained as the energy difference between the Fermi level E_F and the VB onset. Figure 4

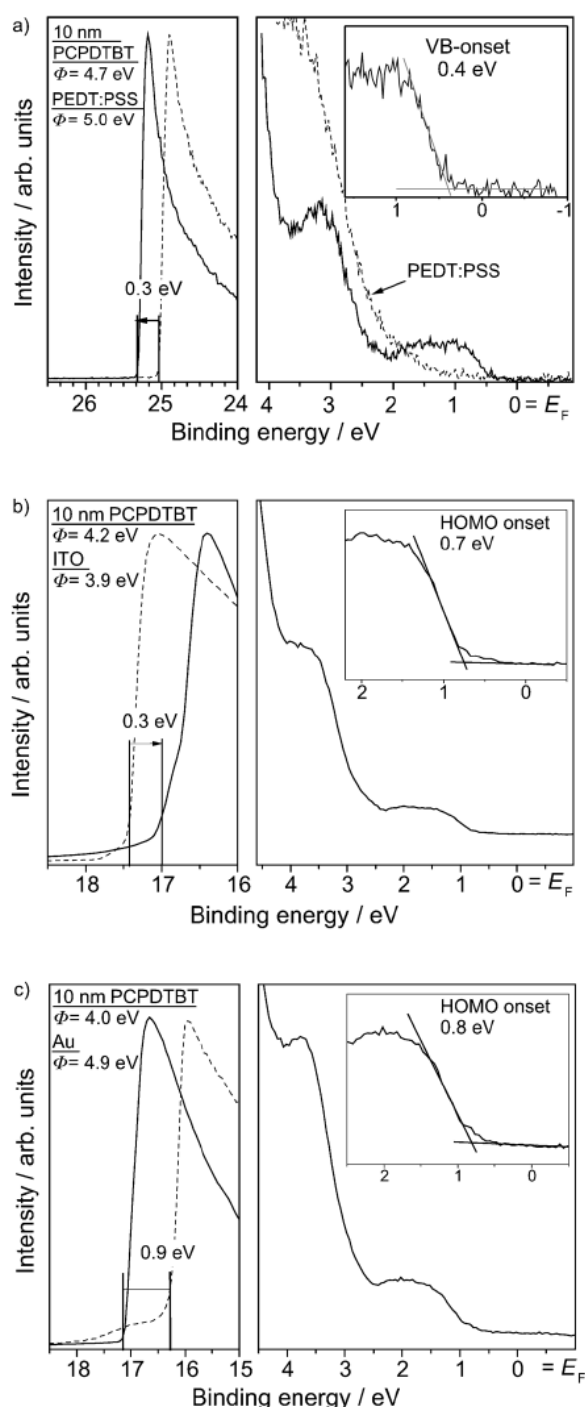


Figure 3. Valence-band photoemission spectra (UPS) of PCPDTBT on a) PEDT:PSS, b) ITO and c) Au. Left: An interface dipole is formed, which is indicated by the energetic shift of the secondary electron cutoff. Right: Binding energy of the VB onset of PCPDTBT.

summarizes the energy level alignment for PCPDTBT on different substrates.

Different models for the energy level alignment have been discussed so far for interfaces of organic semiconductors. For polymer/metal interfaces two limiting alignment regimes have been observed, namely vacuum-level alignment and Fermi-level pinning.^[18,19] The Fermi-level alignment regime requires charge-transfer processes. An electron transfer from the mole-

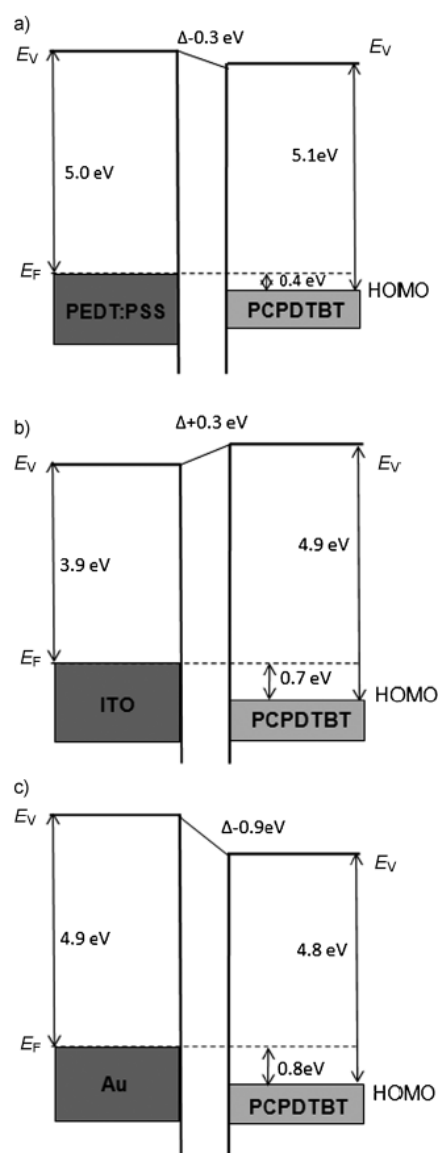


Figure 4. Energy-level alignment for PCPDTBT on a) PEDT:PSS, b) ITO and c) Au.

cule is expected whenever the Fermi level of the substrate exceeds the energy of the polymer charge carrier transport level (positive polaron/bipolaron formation energy). Within the integer charge-transfer model, it has been suggested^[12,20] that for every organic material between an upper and a lower critical Φ value (of a conductive substrate) the energy levels essentially follow the Schottky–Mott limit (no interface dipoles). The energy of these upper and lower critical values are related to the negative and positive polaron energies, respectively. If the work function of the substrate is smaller than the negative or higher than the positive polaron energy, an (integer) charge transfer at the corresponding interface may occur resulting in a pinning at these levels, that is, the Fermi level and the positive or negative polaronic level of the polymer align.

First we consider the PCPDTBT/PEDT:PSS interface. Comparing the ionization energy of PCPDTBT (5.1 eV) with Φ of PEDT:PSS (5.0 eV), one may expect no significant charge trans-

fer because both values are fairly similar. However, due to relaxation processes in charged molecules, the polaron energy is not identical to the HOMO energy. For example, the vibronic relaxation in pentacene causes a lowering of the positive polaron energy (also denoted as polaron binding energy) by approximately 0.2 eV.^[21] The occurrence of an interface dipole at the PCPDTBT/PEDT:PSS interface (Figure 4) hints strongly at such a pinning, and the critical Φ value for pinning at positive polarons of PCPDTBT is about 4.7 eV below the vacuum level, that is, 0.4 eV above the VB onset.

Interface dipoles are also present at PCPDTBT/Au and PCPDTBT/ITO interfaces (Figure 4). However, most apparently, the separation of the VB onset of PCPDTBT and the Fermi level of the substrate (i.e. the hole injection or extraction barrier in devices) is larger compared to PCPDTBT/PEDT:PSS. However, this is not expected for Fermi-level pinning at the polaron energy, since the polaron energy is a property of the semiconducting material. Rather, the pinning occurs near the mid-gap position (using the optical gap of 1.45 eV, as the charge-transport gap is not known). This is reminiscent of the behavior of several interfaces between small molecules and metals, where interface dipoles roughly following the Schottky–Mott rule scenario, that is, the size of the dipoles is proportional to the difference of the metal-organic work function Φ in the bulk (Φ_B),^[22] often denoted as built-in potential. Thereby, the bulk Φ of the semiconducting polymer can be calculated according to $\Phi_B = IP - 1/2E(\text{gap})$, assuming a mid-gap position of E_F . In other words, for such systems an alignment of the Fermi levels (or more exactly of charge neutrality levels^[23]) at the organic/metal interface occurs. For an interfacial charge transfer, an overlap of molecular orbitals of the organic with the metal is necessary, which was recently presumed for several organic interfaces.^[23–25] In some cases such interactions result in the formation of gap states that can be directly observed in photoemission.^[25]

We note that differences in the energy-level alignment were recently observed between contaminated and clean metal surfaces.^[26] In this case, molecules of low molecular weight were evaporated in ultra-high vacuum (UHV) on contaminated metal surfaces. We think, however, that the interface formation on ex situ prepared substrates observed herein is in principle different, since the polymer is prepared from solution. The best-known example in this context is the behavior of self-assembled monolayers (SAMs) on different substrates. The adsorption of the SAM results in the removal of carbon contamination layers.^[16,27] The chemical interaction between PCPDTBT and Au discussed below suggests that also for the system considered herein the contamination can be replaced by the polymer. Therefore, we use the work function of Au after preparation in UHV for the discussion of the electronic properties. For ITO the situation is somewhat more complicated, since a cleaning procedure in UHV, for example, by Ar-ion sputtering, also causes changes in the stoichiometry and may activate the corresponding surface.^[28] However the change in the work function due to sputtering is small—an increase of 0.2 eV was observed. Therefore we assume that the energetic values dis-

cussed above describe the energetic situation at these interfaces well.

In summary, we are left with the conclusion that the pinning of the Fermi level depends on the substrate under consideration. The position of the pinning level seems to be not only characteristic for the positively or negatively charged molecule, local chemical interactions may also occur and/or different gap states may be induced, depending on the nature of the interface.

2.3. Chemical interaction between PCPDTBT and Au

For the investigation of possible interaction at the interfaces, photoemission is a valuable tool. Due to the typical elastic mean free path of photoemitted core electrons (about 2.5 nm at the kinetic energy used here) only ultrathin films in the nm range enable access to signals of interface components. For this reason, ultrathin PCPDTBT films were prepared by subsequent rinsing with chloroform. Although we do not assume that all substrates are homogeneously covered with the polymer after this procedure, this preparation method enables the access to interface species.

In Figure 5 we show C1s, N1s, and S2p core-level photoemission spectra of thin and ultrathin PCPDTBT films on all three substrates. For both PEDT:PSS and ITO (Figures 5a,b) we observe no differences in the shape of all XPS spectra between thin and ultrathin films. Minor energy shifts in the case of PCPDTBT/PEDT:PSS are most likely related to a change in the local environment of the relevant atom (e.g. due to conformation changes of slight intermixing with the conductive polymer substrate), resulting in a variation of the screening of the corresponding photoemission final state. Alternatively, the presumed charge transfer from the polymer to PEDT:PSS, which is associated with the formation of a positive polaron (see above), represents a *p*-doping of the polymer. The *p*-doping causes a lowering of the binding energy of all energy levels, which is most effective directly at the interface. Almost no energy shifts were observed for the other substrates, which may point to the absence of interface doping in these cases.

The situation is different for the PCPDTBT/Au interface, a system where the position of the pinning level is not conforming to the polaron level model (see above). For ultrathin films, the S2p spectra of PCPDTBT on Au in Figure 5c show an additional feature at a lower binding energy (162.0 eV). The appearance of this additional feature for ultrathin films is an indication of a chemical interaction at this interface. Because no solvent-related features in the XPS spectra can be found (e.g. absent Cl core-level signals) changes in the S2p spectrum due to residual solvent/PCPDTBT interactions can be ruled out. Although this observation is reminiscent of the related oligomer MTBT [4,7-bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole], a model molecule for PCPDTBT,^[29] the situation is generally different for both systems due to the different preparation methods. Even if PCPDTBT thin films were prepared ex situ from solution and MTBT was evaporated in situ on sputter-cleaned Au^[29] a similar chemical interaction is found. A chemical interaction between sulfur and Au has already been investigated

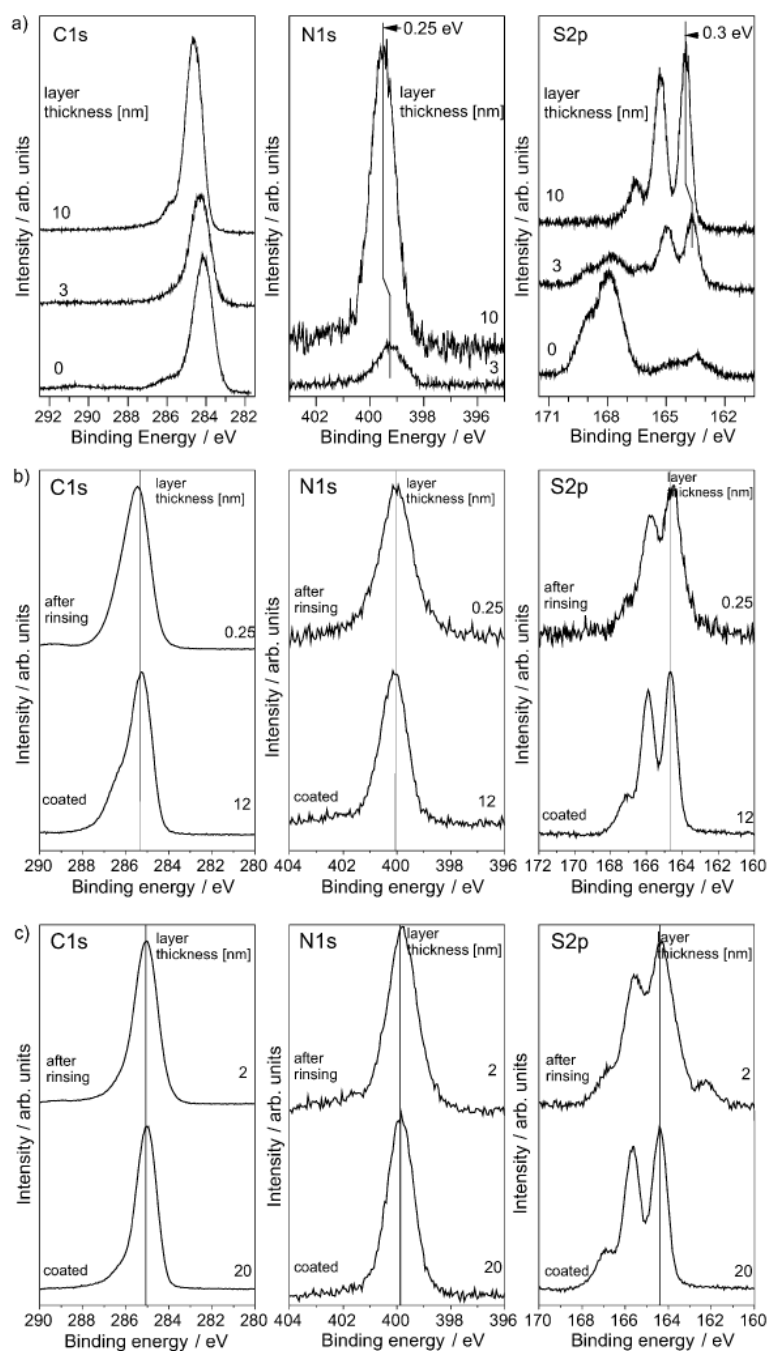


Figure 5. C1s, N1s, and S2p core-level photoemission spectra of thin and ultrathin PCPDTBT films on a) PEDT:PSS b) ITO and c) Au. An additional feature appears only in the S2p spectra of ultrathin PCPDTBT films on Au, pointing to a chemical interaction on this substrate.

for other systems such as thiols.^[16,27] On the other hand, for thiophenes, such interactions are not yet known. The appearance of an additional peak only in the S2p spectra, reveal a local chemical interaction between Au and the sulfur atoms in PCPDTBT. A charge transfer from Au into the more delocalized molecular orbitals of the polymer is unlikely, since additional features are not found in the corresponding N1s and C1s spectra.

The S2p spectrum for the ultrathin PCPDTBT film on Au is analyzed in detail in Figure 6 using a peak-fitting routine. The interface component can be described by an additional single

doublet. For all fit components, the peak shape was kept constant. The peak fit of the S2p signal results in three doublets with S2p_{3/2} binding energies of 164.3 eV assigned for thiophene sulfur, 165.8 eV for benzothiadiazole sulfur and 162.3 eV for the interface component. The chemical interaction of sulfur with Au results in a lowering of the binding energy of the corresponding S2p component due to the increase of the electron density at this site. From the comparison of the intensity ratio of the sulfur components, one can conclude which of the two chemically different sulfur atoms interacts with Au. The intensity ratio between benzothiadiazole sulfur and thiophene sulfur is about 1:3, that is, distinctly smaller than expected from the chemical composition (1:2). The relative decrease of the intensity of sulfur of the benzothiadiazole subunit reveals an energetic shift for a fraction of this species. Moreover, the ratio rises to the expected stoichiometric value if we add the intensity of the interface component to the benzothiadiazole component. Therefore, we conclude that a highly localized chemical interaction between Au and benzothiadiazole sulfur of PCPDTBT occurs and that the thiophene sulfur is not involved.

The chemical interaction at the PCPDTBT/Au interface may now explain the observed energy level alignment, as discussed above. The observed

large interface dipole of -0.9 eV is a consequence of the charge rearrangement due to the Au–benzothiadiazole–sulfur interaction. Even if such clear evidence for chemical interactions were not found for PCPDTBT/ITO, weaker electronic interactions cannot be ruled out (e.g. the overlapping of molecular orbitals with substrate wavefunctions), resulting in a Fermi-level pinning close to the mid-gap position.

The formation of interface dipoles and their origin may now have consequences for performance of devices. For example, local chemical interactions as observed for PCPDTBT/Au have important consequences for the charge carrier transport across

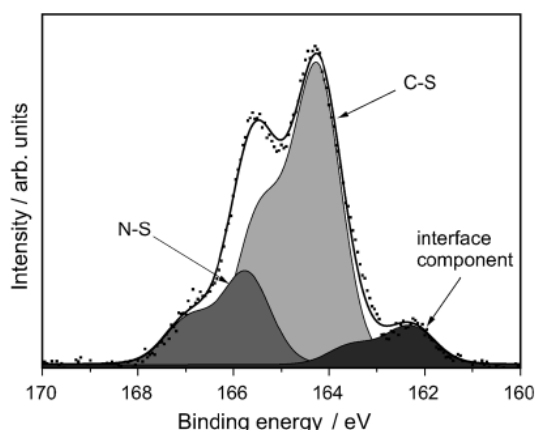


Figure 6. Analysis of the S2p spectrum for PCPDTBT on Au with a layer thickness of 2 nm. After rinsing, an additional feature appears at low binding energies (162 eV), which is related to a strong chemical interaction between benzothiadiazole sulfur and Au.

the interface as they are responsible for the formation of interface states and thus for energy levels that can trap the charge carriers.^[30] On the other hand, interface doping (PCPDTBT/PEDT:PSS) may improve the device performance due to the optimization of interfacial barriers and the charge carrier mobility.

3. Conclusions

In summary, we have shown that interface dipoles in all cases affect the energy level alignment at technically relevant interfaces of the low-band-gap polymer PCPDTBT. The barrier heights depend on the substrate under consideration, that is, the position of the pinning level seems not to be the only characteristic for the positively or negatively charged molecule. Local chemical interactions are observed for PCPDTBT on Au in particular.

Experimental Section

Au substrates were prepared by evaporation in UHV on glass substrates (film thickness about 100 nm) for which commercial ITO-coated glass substrates were used ($\sim 13 \Omega \square^{-1}$). Thin layers (nominal thickness 10–20 nm, determined from XPS spectra) of PCPDTBT (Konarka) were coated on Au or ITO substrates from chloroform solution (1 mg PCPDTBT/100 mg Chloroform) by doctor-blade casting at ambient conditions. Prior to the application of the thin film, ITO substrates were cleaned by ultrasonic treatment in acetone for 15 min. To achieve ultrathin films (1–2 nm), the doctor-bladed samples were rinsed with 0.5 mL chloroform. This procedure enables the investigation of the polymer–substrate interface.

PCPDTBT films on PEDT:PSS substrates were spin-coated from chloroform solution (1 mg mL⁻¹, rps 50) in a glovebox under N₂ atmosphere. This resulted in 10 nm thick PCPDTBT films, determined from calibration with UV/Vis absorption measurements. PEDT:PSS (H.C. Starck) was spin-coated under ambient conditions on UV/O₃-treated ITO substrates and subsequently annealed at 200 °C for 5 min.

XPS and UPS measurements of PCPDTBT/Au and PCPDTBT/ITO were carried out using a multi-chamber UHV-system (base pressure

$2 \cdot 10^{-10}$ mbar), equipped with a SPECS Phoibos 150 cylindrical hemispherical analyzer, a monochromatic Al K α source (Focus 500 monochromator, XR50 m X-ray source, Al K α 1486.74 eV) and a UVS 300 He discharge lamp (21.22 eV excitation energy). The energetic resolution determined from the width of the Fermi edge for XPS and UPS were about 400 meV and 100 meV, respectively. The energy scale for XPS was calibrated to the binding energy (BE) of Au 4f_{7/2} (84.00 eV) Ag 3d_{5/2} (368.3 eV) and Cu 2p_{3/2} (932.7 eV). In the case of UPS He I β and He I γ satellites were subtracted from the data. The polymer film thickness was estimated from the attenuation of XPS intensities of substrate features assuming homogeneous films. Peak fitting was performed using the program Unifit 2008.^[14]

XPS and UPS measurements of the PCPDTBT/PEDT:PSS were carried out at the endstation SurlCat of beamline PM4 at the synchrotron light source BESSY II. The spectra were collected with a hemispherical electron analyzer Scienta SES 100 using an excitation energy of 30 eV for UPS and 600 eV for XPS. Peak fitting was done using the program WINSPEC.

Acknowledgements

We would like to thank Konarka company for supplying PCPDTBT. We are grateful to H. J. Egelhaaf for valuable discussions and we thank W. Neu for technical support. The authors acknowledge financial support by the SPP1355 (DFG) and the German Ministry for Education and Research (BMBF project "OPVStability", FKZ03SF0334).

Keywords: conjugated polymers · electronic structure · interfaces · organic solar cells · photoelectron spectroscopy

- [1] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [2] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077.
- [3] M. Morana, M. Wegscheider, A. Bonanni, N. Kopidakis, S. Shaheen, M. Scharber, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1757.
- [4] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 632.
- [5] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144.
- [6] J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
- [7] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605.
- [8] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *64*, 1.
- [9] M. Knupfer, H. Peisert, *Phys. At. Sol. A* **2004**, *201*, 1055.
- [10] J. C. Scott, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2003**, *21*, 521.
- [11] H. Peisert, A. Petr, L. Dunsch, T. Chassé, M. Knupfer, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 386.
- [12] N. Koch, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1438.
- [13] S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450.
- [14] R. Hesse, T. Chassé, P. Streubel, R. Szargan, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1373.
- [15] G. Beamson, D. Briggs, *High-Resolution XPS of Organic Polymers*, Wiley, West Sussex, **1992**.
- [16] D. Zerulla, I. Uhlig, R. Szargan, T. Chassé, *Surf. Sci.* **1998**, *402–404*, 604.
- [17] T. Schwieger, X. Liu, H. Peisert, B. Adolph, N. Kiri, M. Knupfer, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 123712.
- [18] W. Osikowicz, M. P. de Jong, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4213.
- [19] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, I. D. Parker, C.-H. Hsu, M. Fahlman, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 053502.
- [20] A. Crispin, X. Crispin, M. Fahlman, M. Berggren, W. R. Salaneck, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213503.

- [21] E. A. Silinsh, A. Klimkans, S. Larsson, V. Čápek, *Chemical Physics* **1995**, *198*, 311.
- [22] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2916.
- [23] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, F. Flores, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144703.
- [24] H. Peisert, D. Kolacyak, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19244.
- [25] F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17638.
- [26] M. Grobosch, M. Knupfer, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 754.
- [27] D. Zerulla, T. Chassé, *Langmuir* **1999**, *15*, 5285.
- [28] H. Peisert, T. Schwieger, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 1535.
- [29] H. Hintz, H. Peisert, U. Aygül, F. Latteyer, I. Biswas, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 269.
- [30] W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, W. Riess, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 1704.

Received: December 2, 2010

Revised: May 18, 2011

Published online on June 29, 2011

Anlage 2

Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS

U. Aygül, D. Batchelor, U. Dettinger, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, H. Peisert, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4870–4874

Zusammenfassung

Die molekulare Orientierung von poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT) als auch der low band gap Polymere poly-[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) und poly-[2,6-(4,4-bis(2-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-5,8-(2,3-dioctylquinoxaline)] (PCPDTQ) werden mittels Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS) untersucht. Die Filme wurden mit dem „Doctor blade casting“ Verfahren hergestellt. Für die Polymere P3HT und PCPDTBT werden gut orientierte Schichten beobachtet.

Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS

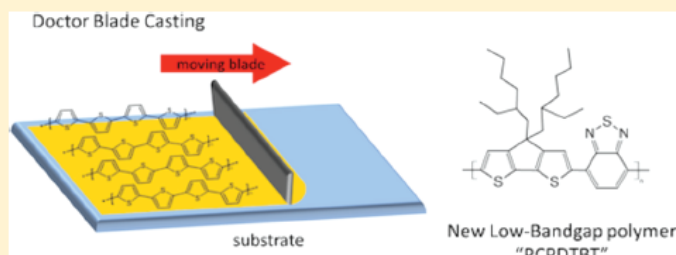
Umut Aygül,^{*,†} David Batchelor,[‡] Ulf Dettinger,[†] Seyfullah Yilmaz,[§] Sybille Allard,[§] Ullrich Scherf,[§] Heiko Peisert,[†] and Thomas Chassé[†]

[†]Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

[‡]Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Synchrotron Strahlung, 76021 Karlsruhe, Germany

[§]Makromolekulare Chemie und Institut für Polymertechnologie, Bergische Universität Wuppertal, Gausstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany

ABSTRACT: The application of new polymer materials for organic solar cells requires a detailed understanding of the orientation and the electronic properties of the system because these have a dramatic effect on the device performance and efficiency. The films were prepared by doctor blade casting, a simple preparation route from solution. We study the orientation of the low band gap polymers poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) and poly[2,6-(4,4-bis(2-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylquinoxaline)] (PCPDTQ) as well as of the state of the art polymer poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT) using near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS). Clear angular dependence in the NEXAFS spectra is observed for P3HT and PCPDTBT pointing to well-orientated films.



1. INTRODUCTION

Organic photovoltaics (OPVs) are one of the most attractive markets of the next decade due to the threats of rising energy costs and global warming. Their attraction lies in the large potential to tailor chemistry and structure to the needs and their environmental friendliness compared with more efficient inorganic counterparts. In polymer-based “bulk heterojunction”-type solar cells, so-called “low bandgap” (LBG) materials, with alternating electron-deficient and electron-rich subunits, are promising donor components in the active layers.^{1,2} These materials may improve the efficiency of OPV devices by increasing the absorption in the visible and near-infrared region of the solar spectrum and optimization of the offset of the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy levels of the donor and acceptor.^{3,4} A promising LBG polymer is poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT)^{5–7} (Figure 1). PCPDTBT has an optical bandgap of only 1.46 eV,⁷ which can be explained by the hybridization of the electron-rich thiophene and the electron-deficient benzothiadiazole units, which result in a reduction of the bond-length alternation.⁸

The application of these new materials requires a detailed understanding and characterization of electronic properties, interface properties, and molecular orientation because these parameters have a dramatic effect on the device performance.⁹ In terms of optimizing the efficiency of organic solar cells, it is necessary to be able to control these parameters.

Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) is an ideal tool for the investigation of the molecular orientation in ultrathin organic thin films, in particular, on nonsingle

crystalline substrates.¹⁰ Whereas X-ray diffraction gives long-range structural information, NEXAFS provides, in addition, information concerning the short-range structural order and also direct electronic structure information of the unoccupied orbital density of states, which is important in determining the transport/mobility in such devices. For the studied molecules, the angular dichroism of the sulfur K-edge NEXAFS spectra can be regarded as a probe for the orientation of the entire π -conjugated system. The relatively high photon energy of the sulfur K edge and fluorescence detection makes it particularly appealing for NEXAFS studies because it is possible to study relatively thick layers, on the order of nanometers to micrometers, and hence obtain information more akin to bulk film properties as to just the surface. In addition, the detailed assignment of features in sulfur 2p NEXAFS spectra of thiophenes is at the present a controversial issue.^{11–13} Because of the different symmetry selection rules, the analysis of additional sulfur K-edge NEXAFS spectra of thiophenes and benzothiadiazoles is extremely useful for a better understanding of the spectra. Little NEXAFS work exists for such bulk film orientation studies with the majority of orientation investigations utilizing X-ray diffraction. Therefore, NEXAFS is not only complementary in this respect but also has additional advantages.

In this Article, we study the orientation of the LBG polymers PCPDTBT and PCPDTQ and compare the results to

Received: June 16, 2011

Revised: December 21, 2011

Published: January 11, 2012

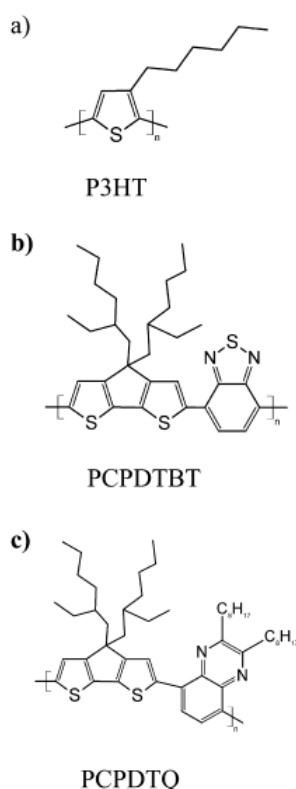


Figure 1. Chemical structures of (a) P3HT, (b) PCPDTBT, and (c) PCPDTQ.

regioregular P3HT, the classical polymer for organic solar cells (chemical structures shown in Figure 1). We focus on polymer films prepared by doctor blade casting and investigate the potential to control the molecular orientation with this preparation technique.

The studies are complementary to our previous Soft X-ray photoemission work.¹⁴

2. EXPERIMENTAL SECTION

Thin films of P3HT, PCPDTBT, and PCPDTQ were coated on ITO and Si-wafer substrates from chloroform solution (1 mg polymer/100 mg chloroform) by doctor blade casting under ambient conditions. The substrates were cleaned before the thin film application by ultrasonic treatment in acetone for 15 min. Polymer samples with varying film thickness (10–50 nm) were prepared, and the film thickness was determined by atomic force microscopy (AFM) and also by UV absorption spectroscopy.

NEXAFS experiments were carried out at the XAS beamline at ANKA (synchrotron facility at the Karlsruhe Institute of Technology). The beamline at the sulfur K edge has a typical energy resolution of ~ 300 meV (Si(111) double-crystal monochromator) and a polarization degree of >0.95 . The X-ray absorption spectra were measured in fluorescence yield mode using a special setup,¹⁵ which enables high-quality data to be obtained in this energy region near 2.5 keV with a moderate incident angle range (12 – 70°). Spectra were repeated and also taken from different sample regions in both slow and quick acquisition modes to check for the effect of radiation damage. Two samples with varying film thickness (10 and 50 nm) were measured for each polymer on ITO as well as on Si wafer.

The various spectra were normalized to the beam current and then curve-fitted for the various peaks and a step edge,

examples of which are shown in Figure 2. The step edge was fixed at the ionization threshold for the thiophene sulfur atom

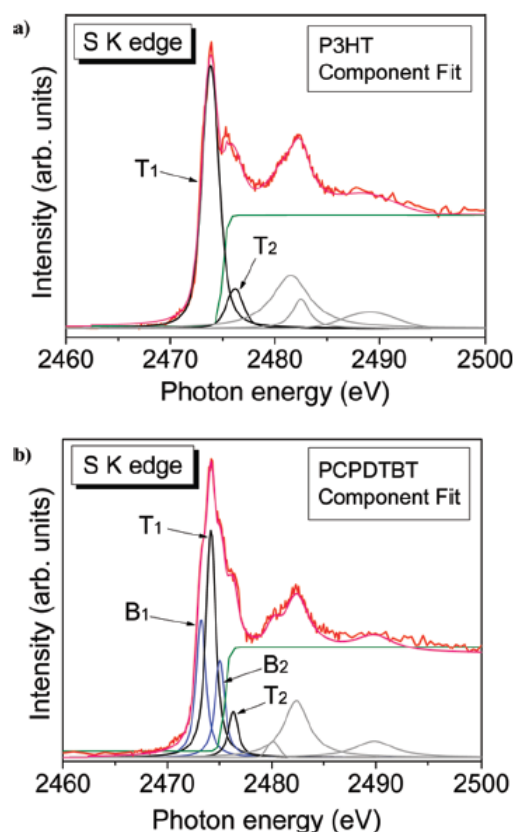


Figure 2. Example of the peak fitting procedure of a S1s NEXAFS spectra of (a) P3HT and (b) PCPDTBT, as described in the Experimental Section.

of each polymer (binding energy S1s + work function), which is 2475.5 eV for P3HT and 2475.8 eV for PCPDTBT. The S1s binding energy was deduced from the measured thiophene S2p binding energy assuming an energetic distance S1s–S2p of 2307.4 eV (as found for S8).¹⁶ Both the work function and the S2p binding energy were determined by X-ray photoelectron spectroscopy in the lab. The detailed analysis was then performed by a peak-fitting routine using various peaks with the same Voigt profile.

The various curve energies and their relative intensities (which form a peak) together with the step edge were then iteratively fixed so as not to move at the two polarization angle extremes. The consistency of this empirical fitting procedure was then checked by allowing the peak intensities to move during a fit of a complete set of polarization angles. If these changed, then a new model was sought.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Several spectroscopic techniques enable the investigation of the molecular orientation of polymers, for instance, methods such as X-ray diffraction (XRD),^{17–19} optical methods,²⁰ and NEXAFS.^{21–24} With NEXAFS, we probe the excitations from occupied core levels to unoccupied states as a function of energy. These excitations are governed by selection rules, like the change of the quantum number of the angular momentum ($\Delta l = \pm 1$) and the direction of the electric field vector E of the linear polarized synchrotron light. Therefore, besides information about unoccupied electronic structure, NEXAFS also

provides information about molecular orientation. However, up to now, most orientation NEXAFS studies have been in the Soft X-ray region at the low atomic number K edges, for example, carbon and nitrogen. Here the sulfur K edge is measured. For polymers such as PCPDTBT with two subunits with different sulfur species (thiophene-unit and benzothiadiazole-unit), a different orientation of the local π systems and therefore different tilt angles for the subunits is possible. The investigation of the sulfur K edge could enable detailed information about the orientation of each unit and, in particular, the tilt angle.

In Figure 3, the sulfur K excitation spectra as a function of the excitation angle for P3HT (Figure 3a), PCPDTBT (Figure 3b), and PCPDTQ (Figure 3c) are shown. We first discuss the X-ray absorption spectra for the state-of-the-art polymer P3HT. For clarity, not all measured spectra are shown here. In Figure 3a, spectra for a 50 nm thick P3HT film are shown. Additionally, a 10 nm thick P3HT sample was measured (not shown here), but both sets of spectra are very similar, so there is no large difference with varying film thickness regarding the molecular orientation. Overall, five peaks can be identified for P3HT, the two main peaks – labeled as T_1 and T_2 – and three other peaks that are necessary to describe the P3HT sulfur K excitation spectra but are not further analyzed. From simple visual inspection, it can be seen that the two main peaks vary in an anticorrelated manner: Peak T_2 increases with incident angle and peak T_1 decreases.

Such angular dependence can be expected for an ordered film of a planar π -conjugated carbon system where the heteroatom S is involved. From dipole selection rules,^{25,26} core excitations from carbon or sulfur 1s to π^* orbitals are excited when the electric vector is perpendicular to the molecular plane and vice versa for the σ^* bonds, that is, anticorrelated behavior (in plane). This can be analyzed further by quantitative curve fitting, as outlined in the Experimental Section, the results of which are shown in Figure 4a. We first consider the behavior of the lowest-lying main feature T_1 in P3HT. Analogously to C1s and N1s excitation spectra of π -conjugated systems,¹⁰ we assume that the feature at the lowest photon energy in the spectra (T_1) can be assigned to an S1s $\rightarrow \pi^*$ transition. This is in agreement with calculations on thiophenes,¹¹ even if the energy separation to a S1s $\rightarrow \sigma^*$ transition is predicted to be small.^{11,27} From the experimentally observed angular dependency (see below), however, we conclude that contributions to this feature with other polarization dependence are unlikely. The signal falls steadily with increasing incident angle. For the high-energy features (>2478 eV), one can assume that these peaks are of σ^* nature and also the angular dependency of T_2 opposite to T_1 point to an S1s $\rightarrow \sigma^*$ transition. However, for a complete assignment of all features, theoretical calculations are required.

The large π^* resonance near normal incidence suggests that the thiophene units of the P3HT film have preference for a standing up geometry, with molecular plane vertical to the surface.

This edge-on planar orientation for regioregular P3HT has been observed previously by several groups. In fact, both the edge-on as well as the plane-on orientation is possible for P3HT. However, the edge-on planar orientation seems to be the thermodynamically preferred one for regioregular P3HT,^{18,19,28} but depending on the processing conditions, one can also achieve the plane-on orientation. Varying processing parameters like solvent,¹⁹ post-annealing cooling

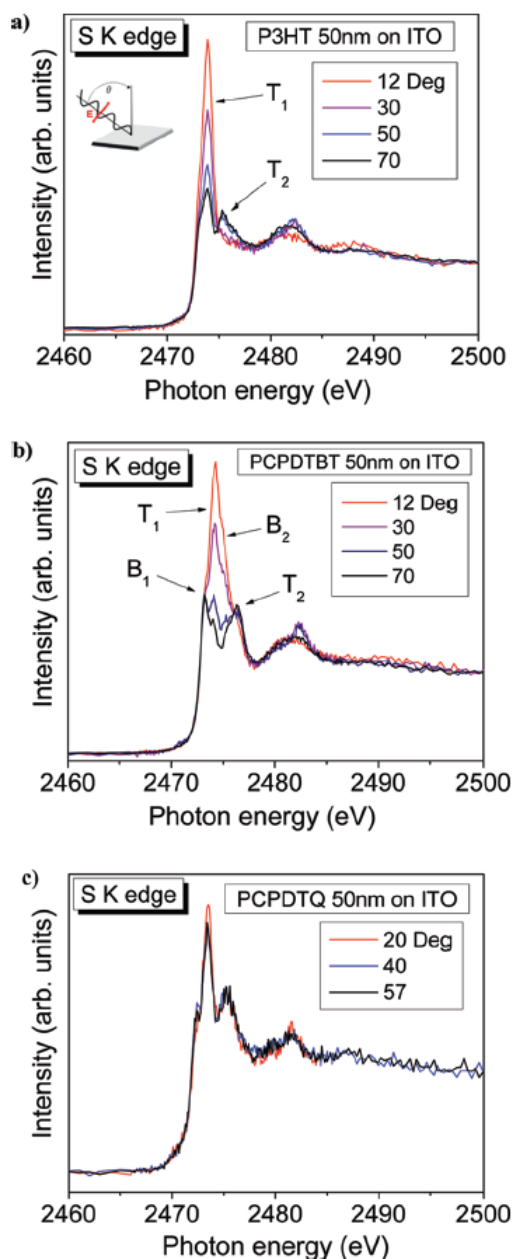


Figure 3. Series of S1s excitation spectra of (a) P3HT, (b) PCPDTBT, and (c) PCPDTQ films on ITO as a function of the angle θ between the sample surface and the electric field vector of the p-polarized synchrotron light. (See the inset.) The intense lower energy features ($E < 2478$ eV) represent the π^* resonances, which are analyzed to determine the geometry. For clarity, not all angles are shown. Whereas a clear angle dependence is visible for P3HT and PCPDTBT, almost no intensity variation is observed for PCPDTQ, pointing to a disordered film.

rate,²⁹ or spin speed²¹ lead to different molecular orientation. Most of the above-discussed results were gained for spin-coated P3HT films. Therefore, doctor-bladed P3HT films are similar compared with spin-coated films concerning the molecular orientations. However, doctor blade casting affords additional potential of controlling the orientation, which will be discussed later.

Figure 3b,c, shows angle-dependent-NEXAFS spectra for 50 nm thin films of the LBG polymers PCPDTBT and PCPDTQ on ITO, respectively. The shape of PCPDTQ spectra is similar to P3HT because only thiophene subunits contribute to the S1s absorption signal; a slight difference between the spectra could

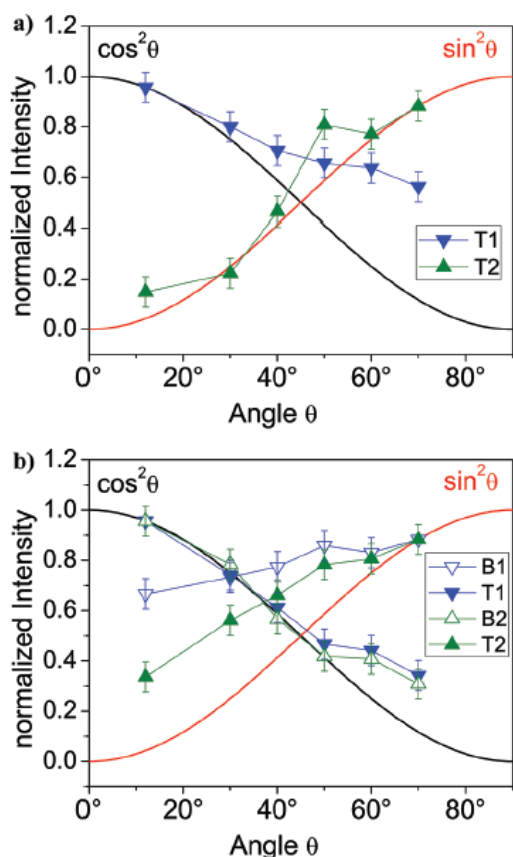


Figure 4. Angle dependence of the intensity of the different peaks for (a) P3HT and (b) PCPDTBT on ITO. The expected intensity profiles for out-of-plane transitions of perfectly standing and lying molecules are indicated by black ($\cos^2 \theta$) and red ($\sin^2 \theta$) lines, respectively. The T_1 and B_2 resonances follow very well the curve for standing molecules (edge on).

be due to the two coupled thiophene subunits in the PCPDTQ. The spectra of PCPDTBT display a more complicated edge structure compared with P3HT, as expected from the chemical structures in Figure 1. In addition to the thiophene-units, PCPDTBT also contains benzothiadiazole-units. Therefore, essentially, not two but four main peaks are present (Figure 2b). The comparison of the P3HT and the PCPDTBT spectra enables an identification of the peaks. The energy of the second and the fourth PCPDTBT peaks matches very well with the energy of the two P3HT peaks (T_1 and T_2). Therefore, we assign these two peaks to the thiophene units and label them analogously. As a consequence, the first and third PCPDTBT peaks have to be related to the benzothiadiazole-unit and are denoted as B_1 and B_2 in Figure 2b.

In addition, the angular variation is more difficult to discern compared with P3HT; however, it can be seen that the first π^* resonance for PCPDTBT (B_1 , which is not present in P3HT) has an opposite trend to T_1 in P3HT, suggesting that these subunits have a tendency to lie down on the surface. The second feature of PCPDTBT behaves similar to T_1 in P3HT (these features appear at the same energetic position), which may point to a similar orientation of the thiophene subunits. Therefore, an explanation could be a different orientation of the two sulfur-containing subunits – the thiophene and the benzothiadiazole units (cf. Figure 1b). However, keeping in mind the close energy of $S1s \rightarrow \pi^*$ and $S1s \rightarrow \sigma^*$ transitions in molecules like thiophenes,^{11,27} for the exact assignment of the out-of-plane or in-plane character of the B_1 and B_2 transitions

of benzothiadiazole (and thus of the molecular orientation) detailed calculations are necessary. The observed intensity changes in any case indicate the tendency for self-organization of PCPDTBT and the presence of a preferred molecular orientation. The reversed behavior is clearly seen in the curve-fitting analysis shown in Figure 4b. In contrast, for PCPDTQ, little variation is seen, indicating an essentially disordered film and a low tendency for self-organization after film preparation at room temperature.

Although general trends are easily visible to the eye, obtaining an orientation angle relies on the results of the detailed curve fitting analysis. In Figure 4, we summarize quantitatively the angle dependence of the prominent resonance intensities for P3HT and PCBDTBT (T_1 , T_2 , B_1 , B_2). Assuming 100% linear polarization of the synchrotron radiation and an out-of-plane transition character (as is assumed for the π^* like T_1 resonance), the intensity should be described by a simple $\cos^2 \theta$ function for standing molecules (“edge on”) and $\sin^2 \theta$ for a perfect-lying orientation.²⁵ The expected intensity profiles are indicated by black and red lines in Figure 4. For P3HT, the data of the T_1 transition in Figure 4 follow well the theoretical curve expected for an edge on orientation, whereas T_2 shows an opposite polarization behavior. Similar behavior is seen for T_1 and T_2 intensities of PCBDTBT. Surprisingly, however, the data points for B_1 and B_2 of the benzothiadiazole subunit of PCPDTBT behave in an opposite manner, indicating, as pointed out above, to either a different orientation of the two subunits or a different electronic nature of the transitions, resulting in polarization dependence.

In addition, we note that for a thick film considerable disorder may be present (a constant intensity contribution) and reduce the angle dependence. Consequently, with a moderate angle range and relatively large error bars in the peak areas, only an angular trend can be determined, and one cannot distinguish between disorder and a tilt angle.²⁴ Almost perfect examples of growth and orientation are seen in soft X-ray studies of low-molecular-weight π -systems at carbon, nitrogen, and other K edges.^{10,30–32} The very thin films (several monolayers) are typically grown by slow evaporation where the different domain growth and symmetry ensure no azimuthal dependence in the NEXAFS. Here the low-energy π^* resonance (below the IP threshold) shows (practically) zero intensity at either glancing or normal incidence, and thus a contribution from disorder can be excluded in such a case. In NEXAFS studies at higher K edges, the step edge is much more visible/apparent and may point to intrinsic disorder in such thick films due to the increased information depth inherent in such higher energy investigations. Nonetheless, the clear angle dependence of the intensity of the prominent resonances in Figure 4 points to a high degree of ordering for both P3HT and PCBDTBT, whereas PCPDTQ is mainly disordered.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, we have demonstrated that NEXAFS is an ideal technique well-suited to investigate the bulk orientation of moderately thin films (circa submicrometer). Edge-on orientation is observed for the thiophene units of the polymers P3HT and PCPDTBT, whereas PCPDTQ is disordered. The doctor blading technique may have considerable potential in controlling the growth and orientation of the film and texture via the various parameters such as solution, temperature, speed, and so on. This is of considerable importance to the thin film

technology as the orientation (tilt and azimuth) and film texture controls parameters such as mobility and so on, which are important for device operation and efficiency. Detailed calculations of the nature of the NEXAFS transitions are being pursued to help further increase our understanding of the system: Structural/chemical change will alter the detailed NEXAFS structure, for example, the possibility of differing orientation of the various sulfur containing subunits. In addition, work on substitution of the various molecules and also the effect of various substrates is underway.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: umut.ayguel@uni-tuebingen.de. Fax: 0049 (0)7071 29 5490.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Konarka company for supplying PCPDTBT. We are grateful to H. J. Egelhaaf for valuable discussions, and we thank W. Neu for technical support. For financial support, we thank the German Research Council (DFG: CH 132/24-1) and German Ministry for Education and Research (BMBF project "OPVStability", FKZ03SF0334). ANKA Angströmquelle Karlsruhe is acknowledged for the provision of beamtime.

REFERENCES

- (1) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884–2889.
- (2) Brabec, C.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Haal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709–712.
- (3) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- (4) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077–1086.
- (5) Morana, M.; Wegscheider, M.; Bonanni, A.; Kopidakis, N.; Shaheen, S.; Scharber, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1757–1766.
- (6) Soci, C.; Hwang, I.-W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 632–636.
- (7) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144–16145.
- (8) Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808–3811.
- (9) Chen, W.; Qi, D.-C.; Huang, H.; Gao, X.; Wee, A. T. S. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 410–424.
- (10) Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Chassé, T. *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 1529–1545.
- (11) Hitchcock, A. P.; Horsley, J. A.; Stöhr, J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4835–4848.
- (12) Väterlein, P.; Schmelzer, M.; Taborski, J.; Krause, T.; Viczian, F.; Bäßler, M.; Fink, R.; Umbach, E.; Wurth, W. *Surf. Sci.* **2000**, *452*, 20–32.
- (13) Koller, G.; Blyth, R. I. R.; Sardar, S. A.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G. *Surf. Sci.* **2003**, *536*, 155–165.
- (14) Hintz, H.; Peisert, H.; Aygül, U.; Lattayer, L.; Biswas, I.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppeler, S.; Breusov, D.; Allard, S.; Scherf, S.; Chassé, T. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 269–275.
- (15) Anka Instrumentation Book 2010. http://ankaweb.fzk.de/_file/extras/extras_download_45.pdf (accessed April 2011).
- (16) Peisert, H.; Chassé, T.; Streubel, P.; Meisel, A.; Szargan, R. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1994**, *68*, 321–328.
- (17) Kanai, K.; Miyazaki, T.; Suzuki, H.; Inaba, M.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 273–282.
- (18) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- (19) Chang, J. F.; Sun, B. Q.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Solling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772–4776.
- (20) Morfa, A. J.; Barnes, T. M.; Ferguson, A. J.; Levi, D. H.; Rumbels, G.; Rowlen, K. L.; van de Lagemaat, J. *J. Polym. Sci., Part B* **2011**, *49*, 186–194.
- (21) DeLongchamp, D. M.; Vogel, B. M.; Jung, Y.; Gurau, M. C.; Richter, C. A.; Kirillov, O. A.; Obrzut, J.; Fischer, D. A.; Sambasivan, S.; Richter, L. J.; Lin, E. K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5610–5612.
- (22) Hao, X. T.; Hosakai, T.; Mituso, N.; Kera, S.; Okudaira, K. K.; Mase, K.; Ueno, N. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10365–10372.
- (23) Chan, C. K.; Richter, L. J.; Dinardo, B.; Jaye, B.; Conrad, B. R.; Ro, H. W.; Germack, D. S.; Fischer, D. A.; DeLongchamp, D. M.; Gundlach, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 133304.
- (24) Ho, P.K.-H.; Chua, L.-L.; Dipankar, M.; Gao, X.; Qi, D.; Wee, A.T.-S.; Chang, J.-F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 215–221.
- (25) Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer: Berlin, 1992.
- (26) Stöhr, J.; Outka, D. A. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 7891–7905.
- (27) Araújo, G.; Arantes, C.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G.; Rocco, M. L. M. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 647–652.
- (28) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108–4110.
- (29) Xue, B.; Vaughan, B.; Poh, C.-H.; Burke, K. B.; Thomsen, L.; Stapleton, A.; Zhou, X.; Bryant, G. W.; Belcher, W.; Dastoor, P. C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15797–15805.
- (30) Kera, S.; Casu, M. B.; Schöll, A.; Schmidt, T.; Batchelor, D.; Rühl, E.; Umbach, E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014705.
- (31) Casu, M. B.; Cosseddu, P.; Batchelor, D.; Bonfiglio, A.; Umbach, E. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 014705.
- (32) Biswas, I.; Peisert, H.; Zhang, L.; Knupfer, M.; Hanack, M.; Dini, D.; Schmidt, T.; Batchelor, D.; Chassé, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 241–249.

Anlage 3

Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Influence of Annealing

U. Aygül, H. Peisert, D. Batchelor, U. Dettinger, M. Ivanovic, S. Mangold, M. Förster, I. Dumsch, S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2014**, 128, 119–125

Zusammenfassung

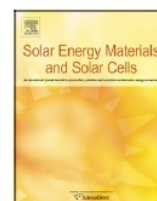
Die molekulare Orientierung verschiedener Polymere (P3HT, PCPDTBT, Si-PCPDTBT, PCPDTBBT) sowie der Einfluss von PCBM auf die Orientierung dieser Polymere werden mittels Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS) untersucht. Allgemein wird ein Verlust an Orientierung nach dem Mischen des Polymers mit dem Fulleren PCBM beobachtet. Im Fall von P3HT/PCBM und PCPDTBT/PCBM kann mit Hilfe von Temperprozessen die Orientierung wieder verbessert werden, wobei die benötigte Temperatur vom eingesetzten Polymer abhängt.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy Materials & Solar Cells

journal homepage: www.elsevier.com/locate/solmat

Molecular orientation in polymer/fullerene blend films and the influence of annealing



Umut Aygül^a, Heiko Peisert^{a,*}, David Batchelor^b, Ulf Dettinger^a, Milutin Ivanovic^a, Aurélien Tournebize^a, Stefan Mangold^b, Michael Forster^c, Ines Dumsch^c, Sebastian Kowalski^c, Sybille Allard^c, Ullrich Scherf^c, Thomas Chassé^a

^a Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

^b Karlsruher Institut für Technologie, Angstromquelle Karlsruhe (ANKA), 76021 Karlsruhe, Germany

^c Makromolekulare Chemie und Institut für Polymertechnologie, Bergische Universität Wuppertal, Gausstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2013

Received in revised form

7 May 2014

Accepted 12 May 2014

Keywords:

Organic solar cells

Low band gap polymers

NEXAFS

Electronic structure

Orientation

ABSTRACT

The molecular orientation of selected low band gap polymers for organic photovoltaics (Si-PCPDTBT, PCPDTBT, and PCPDTBBT) and the influence of PCBM on the orientation is studied using Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure spectroscopy (NEXAFS). The results are compared to the state of the art material P3HT. A clear angular dependence in the S-K NEXAFS spectra points to a preferred orientation of the π -conjugated system and thus to a high degree of ordering for most materials. Generally, the degree of ordering decreases after blending the polymer with the fullerene PCBM. In the case of P3HT and PCPDTBT, the degree of ordering could be improved considerably due to the annealing of the film. The annealing temperatures depend however on the considered polymer.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Compared to photovoltaic devices based on established inorganic materials the efficiency of organic solar cells today is lower. An approach to improve the efficiency of donor–acceptor based bulk heterojunction (BHJ) organic photovoltaic cells is the use of low band gap (LBG) polymers as donor materials [1,2]. The lowering of the band gap can be achieved due to the hybridization of electron-rich and electron-deficient sub-units which results in a reduction of the bond-length alternation [3]. The lower optical band gap results in a better efficiency by greater absorption in the visible and near infrared regions of the solar spectrum and by improving the offset of the frontier energy levels of the donor and acceptor [4,5].

In this work we focused on three such low band gap polymers – namely poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b'] dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT), poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (Si-PCPDTBT) and poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']-dithiophene)-alt-4,8-(benzobis[1,2-c:4,5-c'] thiadiazole (PCPDTBBT)). All three polymers are promising candidates for use in organic solar cells [6–9]. Most recently, very interesting

properties of a ternary bulk heterojunction system were reported, consisting of poly-3-hexylthiophene (P3HT), PCBM and Si-PCPDTBT [10].

The application and potential of these new polymers require detailed study of both electronic structure and molecular orientation as they are fundamental to the device properties: the orientation and quality of the film control the mobility of the charge carrier and hence device operation [11].

For the investigation of the molecular orientation and morphology of polymers a number of spectroscopic methods are available such as X-Ray diffraction (XRD) [12–14], optical methods [15,16] and Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) [17–22], the latter being a Synchrotron radiation technique. With NEXAFS the excitations from the occupied core levels to unoccupied states as a function of energy are probed. Due to the selection rules for these excitations, the change of the angular momentum quantum number ($\Delta l = \pm 1$) and also the direction of the electric field vector E of the linear polarized synchrotron light allows information about the unoccupied electronic structure of the polymer and also the molecular orientation to be obtained. This makes NEXAFS an ideal technique to study the orientation in ultrathin films [21,23]. Next to this geometric information NEXAFS also probes the electronic structure of the unoccupied orbital density of states, essential for determining the transport/mobility in such devices.

We have used the angular dichroism of the sulfur K-edge NEXAFS spectra of the respective polymers to probe the orientation

* Corresponding author. Fax: +49 7071 29 5490.

E-mail address: heiko.peisert@uni-tuebingen.de (H. Peisert).

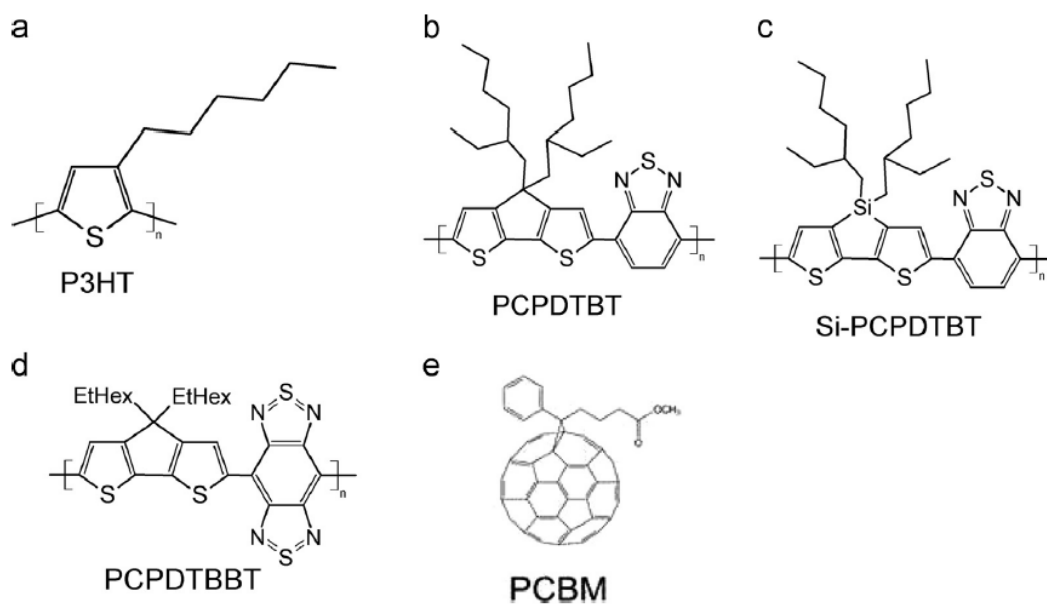


Fig. 1. Chemical structures of a) P3HT, the low band gap polymers b) PCPDTBT, c) Si-PCPDTBT, d) PCPDTBBT and the acceptor molecule e) PCBM.

of the extended π -conjugated system. A preferred molecular orientation also implies that the degree of ordering is high. Due to the relatively high photon energy of the sulfur K edge and fluorescence detection it is possible to study relatively thick layers (nanometers to micrometers) with NEXAFS, and therefore gain information more akin to bulk film properties instead of just the uppermost surface. For polymers such as Si-PCPDTBT and PCPDTBBT with different sulfur species (thiophene-unit and benzothiadiazole-unit), the orientation of each subunit and in particular a possible tilt angle between the subunits can be examined. NEXAFS is particularly useful in this respect as X-Ray diffraction is only sensitive to long-range order whereas NEXAFS also probes the short range order which in such systems often manifests itself in an increase of structural disorder. The optimal domain size in BHJ solar cells determined by the exciton diffusion length however is usually less than a few 10 nm [24–27]. The technique easily lends itself to the extension and measurement of other thin films such as polymer blends and other preparation routes providing complementary information to X-Ray diffraction.

In this work we focus on the effect of the acceptor molecule PCBM on the orientation and ordering of the LBG polymers Si-PCPDTBT and PCPDTBBT and we compare the results with the state of the art material P3HT and with pristine polymer films recently studied [28]. Furthermore the influence of temperature on the molecular orientation properties of polymer/fullerene blend films is studied for Si-PCPDTBT/PCBM, PCPDTBBT/PCBM as well as for the state-of-the-art polymer P3HT/PCBM. All chemical structures are summarized in Fig. 1.

2. Experimental section

Thin films of pure P3HT (Merck, $M_w=60,000$ g mol⁻¹, PD=1.5, RR=95%), Si-PCPDTBT (Belectric, $M_w=53,000$ g mol⁻¹, PD=2.9), PCPDTBT (Belectric, $M_w=56,000$ g mol⁻¹, PD=2.3) and PCPDTBBT (synthesized according to the published route [29], $M_w=18,000$ g mol⁻¹, PD=3.0) as well as the blend films with PCBM (Solenne BV, 99.5%) were coated on ITO (Hoya Corporation, $R=10$ Ω /sq) substrates from dichlorobenzene solution (1 mg polymer/100 mg dichlorobenzene) by doctor blade casting in a glove box (N₂-atmosphere). The ITO substrates were cleaned before the thin film application by ultrasonic treatment in acetone for 15 min.

Polymer samples with a film thickness of about 50 nm were prepared and the film thickness was determined by atomic force microscopy (AFM) and also UV/vis spectroscopy. Thermal annealing (120 °C) was performed in a glove box under N₂ and low light conditions.

Sulfur NEXAFS experiments were carried out at the XAS beamline at ANKA (synchrotron facility at the Karlsruhe Institute of Technology). The beamline at the sulfur K edge has a typical energy resolution of ≈ 300 meV (Si(111) double crystal monochromator) and a polarization degree of > 0.95 (*p*-polarized). The X-Ray absorption spectra were measured in a fluorescence yield mode using a special setup [30], which enables high quality data to be obtained in this energy region near 2.5 keV with a moderate incidence angle range (15–80°). Spectra were repeated and also taken from different sample regions in both slow and quick acquisition modes to check for the effect of radiation damage.

3. Results and discussion

3.1. Molecular orientation of new low band gap polymers

We first discuss sulfur K excitation spectra of Si-PCPDTBT and PCPDTBBT as a function of the excitation angle, which are shown in Fig. 2. Angular dependence of the sulfur K absorption peak is observed for Si-PCPDTBT (Fig. 2a). The intensity of the sulfur K absorption peak increases with decreasing incidence angle. Such angular dependence of the absorption signal can only be observed if the π -conjugated carbon system where the hetero-sulfur atom is involved forms a preferentially oriented film. However several peaks contribute to the absorption edge. The comparison with recently studied P3HT NEXAFS spectra enables the assignment of features for Si-PCPDTBT analogously to PCPDTBT [28]. Since P3HT only contains thiophene sulfur, a detailed peak fitting of the absorption spectra first enabled the assignment of related cyclopentadithiophene signals; other features were subsequently assigned to the benzothiadiazole moiety PCPDTBT [28].

In the same manner, four main peaks can be identified for Si-PCPDTBT, whereby the peaks labeled with T1 and T2 originate from the cyclopentadithiophene moiety and peaks B1 and B2 from the benzothiadiazole sulfur atoms. The shape and behavior of the absorption signal compare well with the Si-free analogue PCPDTBT [28].

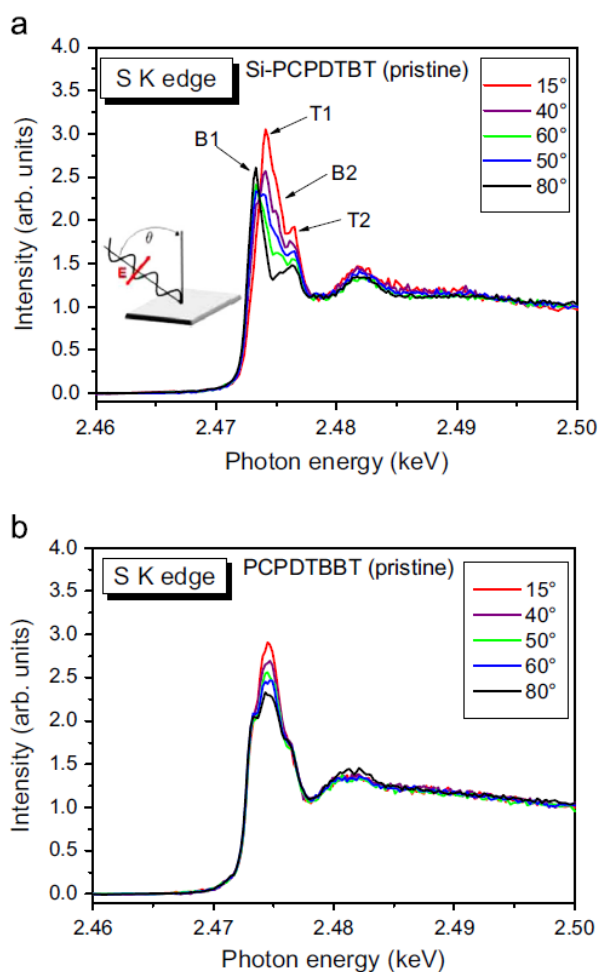


Fig. 2. Series of S1s excitation spectra of a) Si-PCPDtBT and b) PCPDtBBT, films on ITO as a function of the angle θ between the sample surface and the electric field vector of the *p*-polarized synchrotron light. (See the inset.)

Based on the dipole selection rules [31,32] the electric field vector is perpendicular to the molecular plane for the most intense core excitation from 1s to π^* like orbitals and in plane for core excitation from 1s to σ^* like orbitals. Presuming that the most intense peak (T1) can be assigned to a S1s $\rightarrow \pi^*$ transition, as shown for C1s and N1s absorption spectra of π -conjugated systems [23], the decrease of the T1 signal with increasing angle of incidence indicates a preferred edge-on orientation of the thiophene units. This means the π -conjugated system is orientated perpendicular to the sample surface. Another possible polymer configuration would be face-on orientation, where the π -conjugated system is orientated parallel to the sample surface; however the edge-on configuration appears to be the thermodynamically preferred orientation for regioregular P3HT [13,14,33]. The assignment of T1 to S1s $\rightarrow \pi^*$ transitions is further supported by the comparison of C1s and S1s absorption spectra; although the surface sensitivity is different in the two cases (See Supporting information, Fig. 1S) the Carbon spectra indicates an edge on orientation.

The B1 signal though shows a contrary trend to T1 which, assuming it is from the π^* orbitals of the benzothiadiazole, could only be explained by a preferred lying down orientation of the benzothiadiazole subunits implying a significant tilt between the two moieties of Si-PCPDtBT. We do not consider in detail the angular dependence of the high energy features T2 and B2 here since they contain several transitions of different origins. However, the energy separation between S1s $\rightarrow \pi^*$ and S1s $\rightarrow \sigma^*$ transitions is predicted to be small and both may contribute to

T1 and B1 features [34,35]. Preliminary calculations (see Fig. 2S of the Supporting information, and conference proceeding EnMatII [36]) suggest that T1 features in fact behave with π^* character but the low energy transition B1 behaves essentially with σ^* character suggesting an almost planarized π -conjugated system in Si-PCPDtBT thin films. Even so there are overlapping contributions particularly in the region of B1. Therefore, a simple empirical fit to the data and angle analysis cannot describe the molecular orientation sufficiently. The calculation of an average tilt angle could also be highly misleading. Hence the subject of this paper is to discuss changes of the molecular orientation as a function of preparation conditions, etc., from an essentially short range order technique.

Overall, the results for Si-PCPDtBT are similar to PCPDtBT [28] and the intensity dependence (dichroism) indicates the presence of a preferred molecular orientation and thus a high degree of ordering. A difference between these two polymers is a slightly smaller range of the angular dependent variation of the intensity (smaller dichroism) in the case of Si-PCPDtBT. The origin for such differences may be attributed to a lower degree of orientation in the case of Si-PCPDtBT caused by the different chemical structures (resulting e.g. in a different orientation of the chains or a slight twisting of the moieties) or the preparation conditions. However, the presence of differently oriented, highly ordered domains cannot be ruled out.

In the case of PCPDtBBT (Fig. 2b) the discrimination of signals from cyclopentadithiophene and benzobisthiadiazole moieties is more complicated. First, the electronic structure of benzobisthiadiazole (BBT) differs from benzothiadiazole (BT); due to the larger number of electronegative heteroatoms the electron acceptor strength of the BBT moiety is distinctly increased [37]. This results amongst others in an extremely low optical bandgap of the related polymer PCPDtBBT [38]. As a consequence, NEXAFS signals of the BBT moiety cannot be expected at the same energetic position as the signal of the BT moiety from Si-PCPDtBT. Moreover, the experimental discrimination between the two moieties of PCPDtBBT becomes more difficult as the shape of the NEXAFS spectra only varies slightly with angle. The intensity of the features at photon energies between 2472 and 2478 eV in the sulfur K absorption spectra shows an angular dependence but the dichroism is smaller compared to Si-PCPDtBT. We conclude therefore that PCPDtBBT shows only a weak preferred molecular orientation and a lower tendency of self-organization compared to Si-PCPDtBT.

Generally, the interplay between chemical structure and tendency for self-organization is an open question in this field and controversially discussed in the literature. For thiophenes, it was suggested that the self-assembly process is governed by the substitution on the conjugated backbone, the nature of the solvent, and the temperature [39]. Here the various backbone coplanarities and different side chain steric orientations [40] are thought to play crucial roles in determining the ability for self-organization of the polymers in this study.

3.2. Influence of PCBM on the orientation of polymers

In organic “bulk heterojunction”-type solar cells the electron donating polymer material is blended with an electron accepting material; typically fullerenes are used as acceptor molecules. However, due to the possible interaction between donor and acceptor materials, properties such as stability, electronic parameters, morphology and molecular orientation may change in the blend compared to the pure materials. We study here the influence of the fullerene PCBM on the molecular orientation of the polymers; for this reason donor/acceptor blends with varying mixing ratios were prepared.

The NEXAFS spectra of Si-PCPDtBT/PCBM blends with mixing ratios of 3:1, 1:1 and 1:3 are shown in Fig. 3 as a function of the

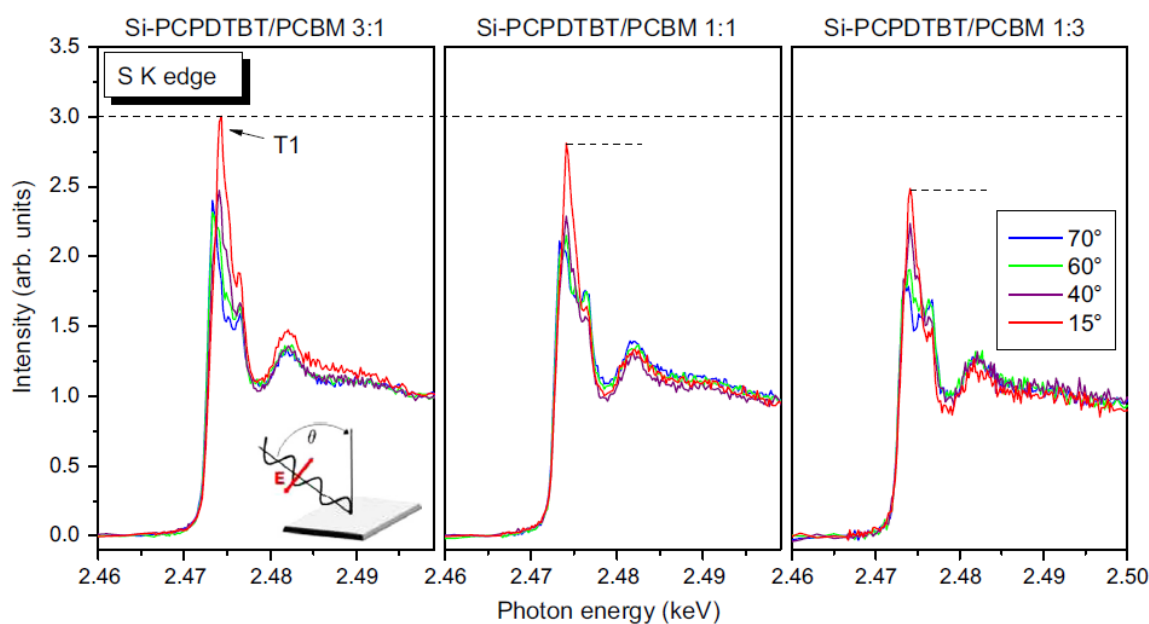


Fig. 3. Angle dependent NEXAFS spectra for three different blends of Si-PCPDTBT. With higher PCBM content the dichroism and thus degree of orientation decreases.

incidence angle of the synchrotron light. The shape of the sulfur K absorption spectra of the blend film is comparable to the pure material; the same features T1, T2, B1 and B2 can be identified. Similar to the pure Si-PCPDTBT we also observe an angular dependency of the intensity of the most prominent features in the case of the blend film. The main absorption peak (T1) follows the same trend in all three cases and is maximum at 15° (close to normal incidence). This means that the same preferred molecular orientation is present in the blend film as in the pristine one. Also the dichroism of the sulfur K absorption peak is comparable to the pure polymer (visible as the same intensity range of the y-axis in Figs. 2 and 3). We conclude therefore that the self-organization of the polymer is not strongly disturbed in a blend film with a polymer:fullerene mixing ratio of 3:1.

However if the amount of the fullerene PCBM increases in the blend film, changes of the angular dependence of NEXAFS spectra are noticeable: with increasing amount of PCBM at a polymer:fullerene mixing ratio of 1:1 (Fig. 3, middle) and 1:3 (Fig. 3, right) the dichroism diminishes clearly as indicated by horizontal bars for the T1 peak. The PCBM appears to disturb the self-organization of Si-PCPDTBT and therefore the preferred molecular orientation is less pronounced. In a polymer/fullerene blend film various domains are expected [41,42], e.g. for a P3HT/PCBM blend [42], crystalline P3HT domains may exist next to crystalline domains of pure PCBM and additionally an amorphous P3HT/PCBM mixture phase can be present [40]. The morphology of the film depends strongly on the mixing ratio and the preparation conditions [41,43].

The NEXAFS experiments of blend films with varying compositions suggest, in the context of the above X-Ray diffraction work [41,42,44], that with increasing amount of PCBM less domains with a (highly ordered) crystalline polymer phase are present in the film. Instead more domains with pure PCBM are formed and prevent the self-organization of the polymer which appears then disordered (amorphous polymer/PCBM phase). Comparable results were obtained for PCPDTBTT/PCBM (Fig. 3S, Supporting information).

3.3. Influence of temperature on the orientation

The efficiency of organic solar cells depend strongly on the morphology of the active blend layer [45]. Thermal annealing is a widely used method to optimize the morphology and improve the

efficiency of the photovoltaic cell [43,46–50]. It is known that thermal annealing leads to phase separation of the blend film [51] and to increased crystallinity [46,48]. Moreover, vertical and interfacial reorganization processes can occur in P3HT:PCBM blends upon annealing [52,53].

Now the question arises how thermal annealing influences the molecular orientation and ordering of different LBG polymers in blends. We first discuss the state of the art system P3HT/PCBM. The corresponding S-K NEXAFS spectra of a blend with the ratio 1:1 as a function of the incident angle are shown in Fig. 4. For the as prepared blend film we observe angular dependency of the S K absorption spectra; however, similar to Si-PCPDTBT/PCBM above, the dichroism and therefore the degree of ordering are weaker compared to a pure P3HT sample (cf. Ref. [28]). The P3HT is less ordered in the blend film and probably amorphous P3HT/PCBM domains are predominant. After thermal annealing (120 °C) of the sample we obtain clear changes. The dichroism of the NEXAFS spectra enhances significantly (Fig. 4, right) and is now comparable to pure P3HT. We conclude therefore that the degree of ordering after annealing to 120 °C is comparable to the pure film. The preferred molecular orientation for the thiophene units is “edge-on” in both cases. The results show that the annealing step is not only essential for the phase separation but also for the ordering which affects e.g. energy and charge transport favorably.

Similar experiments were performed for a Si-PCPDTBT/PCBM and a PCPDTBT/PCBM blend. Initially, we observed no significant effect of the annealing to 120 °C on the angular dependence of the absorption spectra indicating that almost no improvement of the ordering occurs. The NEXAFS spectra for pristine and annealed (120 °C) blend films are shown in Fig. 4S (Supporting information). For an improvement of the ordering, a phase separation and a diffusion of the molecules in the blend are necessary. The annealing temperature however may depend on the considered polymer and might be significantly higher than 120 °C; an important parameter in this context is e.g. the respective glass transition temperature, which is not known for all materials. Another reason could be the different diffusion abilities of PCBM depending on the polymer matrix. Long term annealing experiments of the polymer blends (see Supporting information, Fig. 5S) point to an increased diffusion ability for PCBM in P3HT.

We therefore carried out experiments after annealing to higher temperatures for Si-PCPDTBT/PCBM and PCPDTBT/PCBM with a

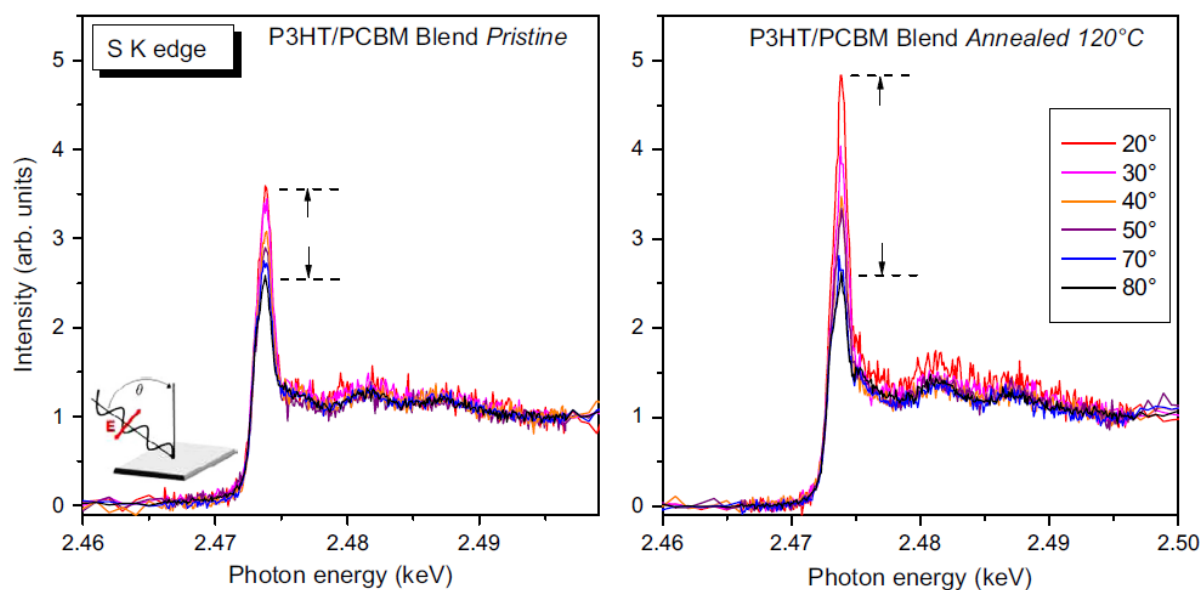


Fig. 4. Angle dependent NEXAFS spectra for a pristine and an annealed P3HT/PCBM blend film. Annealing at 120 °C increases the dichroism and the orientation of P3HT.

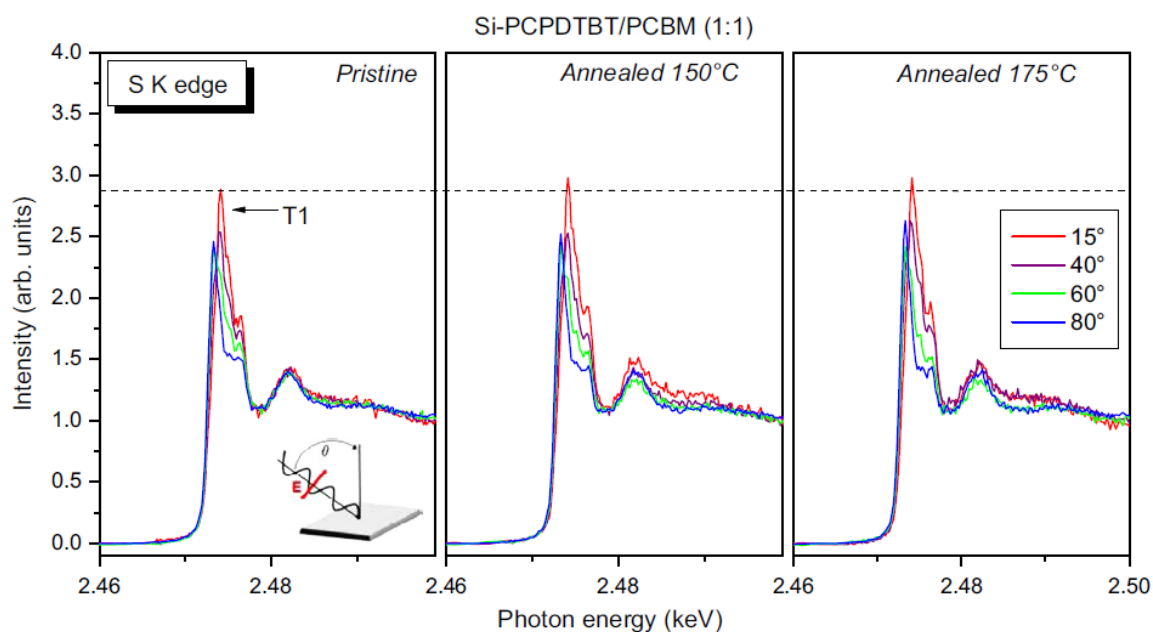


Fig. 5. Angle dependent NEXAFS spectra for a pristine Si-PCPDTBT/PCBM (1:1) blend film and after annealing processes at 150 °C and 175 °C. Only a minor effect after the annealing step on the dichroism is visible.

mixing ratio of 1:1. The corresponding absorption spectra for Si-PCPDTBT/PCBM and PCPDTBT/PCBM after annealing to 150 °C and 175 °C are displayed in Figs. 5 and 6, respectively, as a function of the angle of incidence. For Si-PCPDTBT/PCBM, only minor changes can be observed after the annealing steps; the annealing up to 175 °C has therefore only weak influence on the preferred molecular orientation of pi-conjugated system in the Si-PCPDTBT blend film. Perhaps even higher temperatures are needed for the phase separation but were not carried out due to the considerable risk of damaging the polymer. On the other hand, for PCPDTBT/PCBM distinct changes after the both annealing steps at 150 °C and 175 °C appear. The dichroism of the sulfur absorption edge increases which implies that the molecular ordering of PCPDTBT improves after annealing at 150 °C and even further at 175 °C. Similar to P3HT/PCBM after annealing to 120 °C the dichroism of the NEXAFS spectra of PCPDTBT/PCBM after annealing to 175 °C is now comparable to the pure polymer. Presumably, the phase

separation of PCPDTBT and PCBM associated with a higher degree of ordering requires higher temperatures than for P3HT/PCBM.

Additionally, AFM measurements were carried out to correlate the morphology with the degree of molecular orientation as a function of the annealing temperature. Generally, changes of the molecular orientation due to thermal annealing can be accompanied by minor changes of the morphology, which are summarized in Supporting information, Fig. 6S.

4. Conclusion

The molecular orientation of the LBG polymers Si-PCPDTBT and PCPDTBT was investigated in thin films on ITO. Angular dependence of the NEXAFS spectra indicating a preferred molecular orientation and thus a high degree of ordering was found for Si-PCPDTBT. The results for Si-PCPDTBT are comparable to the

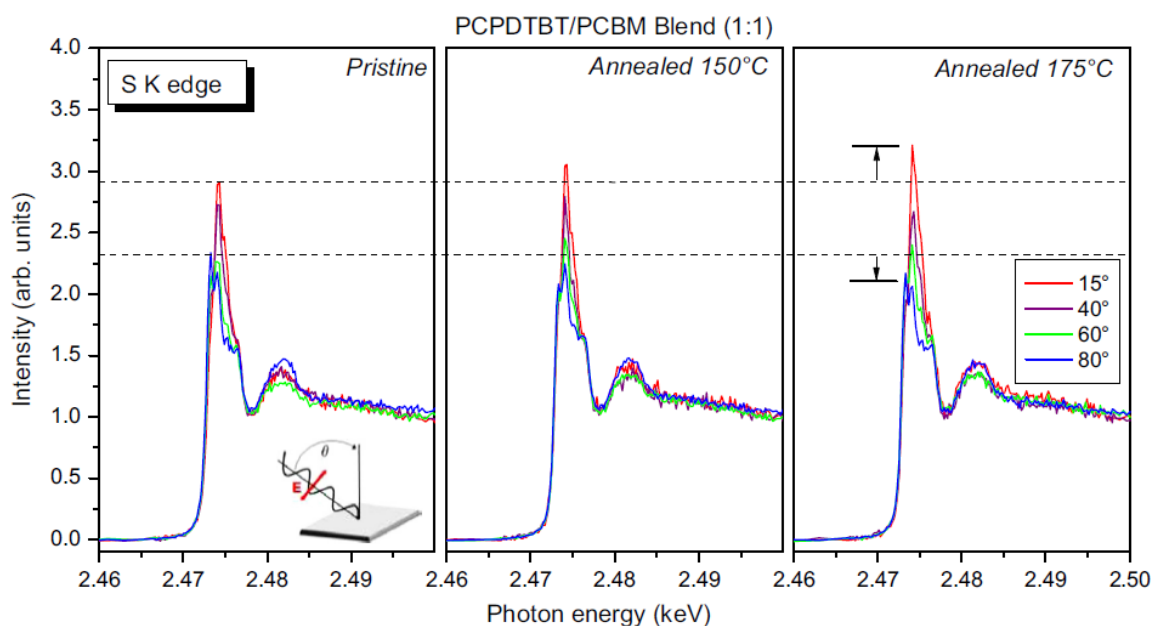


Fig. 6. Angle dependent NEXAFS spectra for a pristine PCPDTBT/PCBM (1:1) blend film and after annealing processes at 150 °C and 175 °C. The more pronounced dichroism after annealing to 175 °C points to a higher degree of ordering.

recently studied relative PCPDTBT [28]. On the other hand, PCPDTBT has almost no preferred orientation, pointing to a low degree of ordering. The influence of the acceptor molecule PCBM on the orientation of various polymers was demonstrated. The self-organization of the polymers was hindered in blend films. Due to thermal annealing to 120 °C the orientation of a P3HT blend improved significantly and we obtained the same preferred orientation as for a pure P3HT film, whereas thermal annealing had no apparent influence on the orientation of a Si-PCPDTBT blend. For PCPDTBT/PCBM we showed that higher annealing temperatures of 150–175 °C are required for an improvement of the molecular orientation.

Acknowledgments

We would like to thank Belectric GmbH for supplying PCPDTBT and Si-PCPDTBT. We are grateful to H.J. Egelhaaf for valuable discussions and we thank W. Neu for technical support. For financial support we thank the German Research Council (DFG: CH 132/24-1) and European Union Seventh Framework Programme (FP7/2011 under grant agreement ESTABLIS no. 290022). We acknowledge the Synchrotron Light Source ANKA for provision of beamtime. We thank P. Nagel, M. Merz and S. Schuppler (WERA beamline/ANKA) for the support of the Carbon NEXAFS measurements.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.017>.

References

- [1] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2884–2889.
- [2] C. Brabec, C. Winder, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 709–712.
- [3] J.L. Brédas, Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3808–3811.
- [4] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789–794.
- [5] C. Winder, N.S. Sariciftci, Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1077–1086.
- [6] M. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M.A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.-J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, et al., Influence of the bridging atom on the performance of a low-bandgap bulk heterojunction solar cell, *Adv. Mater.* 22 (2010) 367–370.
- [7] H.-Y. Chen, J. Hou, A.E. Hayden, H. Yang, K.N. Houk, Y. Yang, Silicon atom substitution enhances interchain packing in a thiophene-based polymer system, *Adv. Mater.* 22 (2010) 371–375.
- [8] M. Morana, H. Azimi, G. Dennler, H.-J. Egelhaaf, M. Scharber, K. Forberich, J. Hauch, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, et al., Nanomorphology and charge generation in bulk heterojunctions based on low-bandgap dithiophene polymers with different bridging atoms, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1180–1188.
- [9] B. Gieseking, B. Jäck, E. Preis, S. Jung, M. Forster, U. Scherf, C. Deibel, V. Dyakonov, Excitation dynamics in low band gap donor–acceptor copolymers and blends, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1477–1482.
- [10] M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, E. Clodic, M. Morana, L. Lier, A. Troeger, V. Sgobba, D. M. Guldi, T. Ameri, C.J. Brabec, Charge carrier dynamics in a ternary bulk heterojunction system consisting of P3HT, fullerene, and a low bandgap polymer, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 949–958.
- [11] Y. Garcia-Basabe, B.G.A.L. Borges, D.C. Silva, A.G. Macedo, L. Micaroni, L. S. Roman, M.L.M. Rocco, The interplay of electronic structure, molecular orientation and charge transport in organic semiconductors: Poly(thiophene) and poly(bithiophene), *Org. Electron.* 14 (2013) 2980–2986.
- [12] K. Kanai, T. Miyazaki, H. Suzuki, M. Inaba, Y. Ouchi, K. Seki, Effect of annealing on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene) thin film, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 273–282.
- [13] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M. W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, et al., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature* 401 (1999) 685–688.
- [14] J.-F. Chang, B.Q. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4772–4776.
- [15] A.J. Morfa, T.M. Barnes, A.J. Ferguson, D.H. Levi, G. Rumbels, K.L. Rowlen, J. van de Lagemaat, Optical characterization of pristine poly(3-hexyl thiophene) films, *J. Polym. Sci. B* 49 (2011) 186–194.
- [16] F.S.U. Fischer, K. Tremel, A.-K. Saur, S. Link, N. Kayundik, M. Brinkmann, D. Herrero-Carvajal, J.T. López Navarrete, M.C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, Influence of processing solvents on optical properties and morphology of a semicrystalline low bandgap polymer in the neutral and charged states, *Macromolecules* 46 (2013) 4924–4931.
- [17] D.M. De Longchamp, B.M. Vogel, Y. Jung, M.C. Gurau, C.A. Richter, O.A. Kirillov, J. Obrzut, D.A. Fischer, S. Sambasivan, L.J. Richter, et al., Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5610–5612.

- [18] P.K.-H. Ho, L.-L. Chua, M. Dipankar, X. Gao, D. Qi, A.T.-S. Wee, J.-F. Chang, R. H. Friend, Solvent effects on chain orientation and interchain π -interaction in conjugated polymer thin films: direct measurements of the air and substrate interfaces by near-edge X-ray absorption spectroscopy, *Adv. Mater.* 19 (2007) 215–221.
- [19] X.T. Hao, T. Hosakai, N. Mituso, S. Kera, K.K. Okudaira, K. Mase, N. Ueno, Control of the interchain π - π interaction and electron density distribution at the surface of conjugated poly(3-hexylthiophene) thin films, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10365–10372.
- [20] C.K. Chan, L.J. Richter, B. Dinardo, B. Jaye, B.R. Conrad, H.W. Ro, D.S. Germack, D.A. Fischer, D.M. DeLongchamp, D.J. Gundlach, High performance airbrushed organic thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 133304.
- [21] C.R. McNeill, H. Ade, Soft X-ray characterisation of organic semiconductor films, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 187–201.
- [22] Y. Tang, C.R. McNeill, All-Polymer Solar Cells, Utilizing low band gap polymers as donor and acceptor, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 51 (2013) 403–409.
- [23] H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, T. Chasse, Orientation and electronic properties of phthalocyanines on polycrystalline substrates, *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 1529–1545.
- [24] M.-Y. Chiu, U.-S. Jeng, M.-S. Su, K.-H. Wei, Morphologies of self-organizing regioregular conjugated polymer/fullerene aggregates in thin film solar cells, *Macromolecules* 43 (2010) 428–432.
- [25] W. Ma, C. Yang, A.J. Heeger, Spatial Fourier-transform analysis of the morphology of bulk heterojunction materials used in “plastic” solar cells, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1387–1390.
- [26] R.A. Marsh, J.M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, R.H. Friend, Effect of annealing on P3HT:PCBM charge transfer and nanoscale morphology probed by ultrafast spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 923–930.
- [27] P. Kohn, Z. Rong, K.H. Scherer, A. Sepe, M. Sommer, P. Müller-Buschbaum, R. H. Friend, U. Steiner, S. Hüttner, Crystallization-induced 10-nm structure formation in p3ht/pcbm blends, *Macromolecules* 46 (2013) 4002–4013.
- [28] U. Aygül, D. Batchelor, U. Dettinger, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, H. Peisert, T. Chassé, Molecular orientation in polymer films for organic solar cells studied by NEXAFS, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4870–4874.
- [29] B. Carsten, F. He, H.J. Son, T. Xu, L. Yu, Stille polycondensation for synthesis of functional materials, *Chem. Rev.* 111 (2011) 1493–1528.
- [30] (http://www.anka.kit.edu/downloads_anka/instrumentation_books//Instrumentationbook-2012.pdf).
- [31] J. Stohr, NEXAFS Spectroscopy, Springer, Berlin, 1992.
- [32] J. Stohr, D.A. Outka, Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge X-ray-absorption fine-structure spectra, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 7891–7905.
- [33] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4108–4110.
- [34] A.P. Hitchcock, J.A. Horsley, J. Stohr, Inner shell excitation of thiophene and thiolane: gas, solid and monolayer states, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4835–4848.
- [35] G. Araújo, C. Arantes, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, M.L.M. Rocco, Photoabsorption and desorption studies on poly-3-hexylthiophene/multi-walled carbon nanotube composite films, *Surf. Sci.* 603 (2009) 647–652.
- [36] U. Aygül, U. Dettinger, F. Latteyer, H. Adler, M. Ivanovich, I. Dumsch, M. Forster, U. Scherf, D.R. Batchelor, S. Mangold, H. Peisert, T. Chassé, Characterisation of Orientation and Electronic Structure of Thin Film Growth of Organic Photovoltaics using NEXAFS, in: Proceedings of the Second International Conference on Materials for Energy (EnMatII), 2013 (<http://events.dechema.de/events/enmat.html>).
- [37] J.D. Yuen, J. Fan, J. Seifert, B. Lim, R. Hufschmid, A.J. Heeger, F. Wudl, High performance weak donor-acceptor polymers in thin film transistors: effect of the acceptor on electronic properties, ambipolar conductivity, mobility, and thermal stability, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20799–20807.
- [38] R. Tautz, E. Da Como, T. Limmer, J. Feldmann, H.-J. Egelhaaf, E. von Hauff, V. Lemaire, D. Beljonne, S. Yilmaz, I. Dumsch, et al., Structural correlations in the generation of polaron pairs in low-bandgap polymers for photovoltaics, *Nat. Commun.* 3 (2012) 970.
- [39] P. Leclere, M. Surin, P. Viville, R. Lazzaroni, A.F.M. Kilbinger, O. Henze, W. J. Feast, M. Cavallini, F. Biscarini, A. Schenning, E.W. Meijer, About oligothiophene self-assembly: from aggregation in solution to solid-state nanostructures, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4452–4466.
- [40] M.M. Huo, R. Liang, Y.D. Xing, R. Hu, N.J. Zhao, W. Zhang, L.M. Fu, X.C. Ai, J. P. Zhang, J.H. Hou, Side-chain effects on the solution-phase conformations and charge photogeneration dynamics of low-bandgap copolymers, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 124904.
- [41] J. Rivnay, M.F. Toney, Y. Zheng, I.V. Kauvar, Z. Chen, V. Wagner, A. Facchetti, A. Salleo, Unconventional face-on texture and exceptional in-plane order of a high mobility n-type polymer, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4359–4363.
- [42] E.D. Gomez, K.P. Barteau, H. Wang, M.F. Toney, Y.L. Loo, Correlating the scattered intensities of P3HT and PCBM to the current densities of polymer solar cells, *Chem. Commun.* 47 (2011) 436–438.
- [43] A. Ng, X. Liu, C.H. To, A.B. Djurišić, J.A. Zapien, W.K. Chan, Annealing of P3HT:PCBM blend film—the effect on its optical properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4247–4259.
- [44] W. Yin, M. Dadmun, A new model for the morphology of P3HT/PCBM organic photovoltaics from small-angle neutron scattering: rivers and streams, *ACS Nano* 5 (2011) 4756–4768.
- [45] A.J. Moule, K. Meerholz, Controlling morphology in polymer–fullerene mixtures, *Adv. Mater.* 20 (2008) 240–245.
- [46] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally Stable, Efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [47] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, Effects of postproduction treatment on plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 85–88.
- [48] D.E. Motaung, G.F. Malgas, C.J. Arendse, S.E. Mavundla, C.J. Oliphant, D. Knoesen, The Influence of thermal annealing on the morphology and structural properties of a conjugated polymer in blends with an organic acceptor material, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3192–3197.
- [49] Y. Kim, S.A. Choulis, J. Nelson, D.D.C. Bradley, S. Cook, J.R. Durrant, Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1371–1376.
- [50] F. Qiao, A. Liu, Z. Hu, Y. Liu, S. Yu, Z. Zhou, Improved photovoltaic properties of solar cells based on poly[9,9'-dioctyl-fluorene-co-bithiophene] and a soluble fullerene by microwave annealing, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3462–3465.
- [51] G. Griffini, J.D. Douglas, C. Piliago, T.W. Holcombe, S. Turri, J.M.J. Fréchet, J. L. Mynar, Long-term thermal stability of high-efficiency polymer solar cells based on photocrosslinkable donor-acceptor conjugated polymers, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1660–1664.
- [52] D.S. Germack, C.K. Chan, R.J. Kline, D.A. Fischer, D.J. Gundlach, M.F. Toney, L. J. Richter, D.M. DeLongchamp, Interfacial segregation in polymer/fullerene blend films for photovoltaic devices, *Macromolecules* 43 (2010) 3828–3836.
- [53] B. Xue, B. Vaughan, C.-H. Poh, K.B. Burke, L. Thomsen, A. Stapleton, X. Zhou, G. W. Bryant, W. Belcher, P.C. Dastoor, Vertical stratification and interfacial structure in P3HT:PCBM organic solar cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15797–15805.

Supplementary Data:

Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Influence of Annealing

Umut Aygül,^[a] Heiko Peisert,,^[a] David Batchelor,^[b] Ulf Dettinger,^[a] Milutin Ivanovic,^[a]
Aurélien Tournebize,^[a] Stefan Mangold,^[b] Michael Förster,^[c] Ines Dumsch,^[c] Sebastian
Kowalski,^[c] Sybille Allard,^[c] Ullrich Scherf,^[c] Thomas Chassé^[a]*

^[a] Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der
Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

^[b] Karlsruher Institut für Technologie, Angströmquelle Karlsruhe (ANKA), 76021 Karlsruhe,
Germany

^[c] Makromolekulare Chemie und Institut für Polymertechnologie, Bergische Universität
Wuppertal, Gausstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany

Supporting Fig 1S

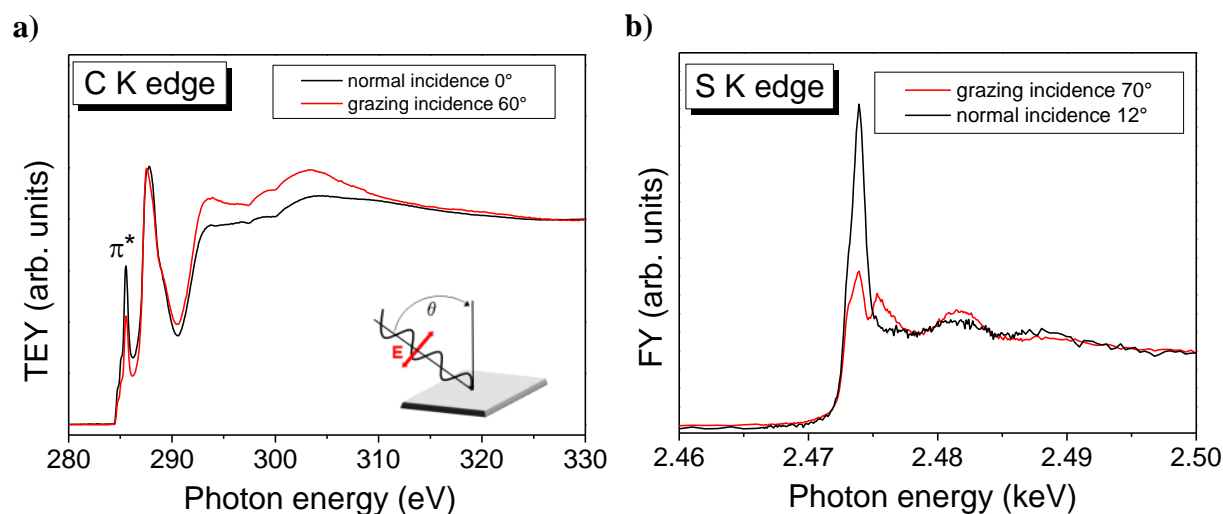


Fig. 1S a) Carbon K edge NEXAFS spectra for P3HT film annealed at 120 °C. The angular dependency of the leading C1s \rightarrow π^* feature is similar to the T1 feature supporting the assignment of T1 to a feature with mainly π^* character and a preferred “edge-on” orientation of P3HT.

C K XAS spectra were taken at the WERA beamline at the synchrotron radiation source ANKA in total electron yield (TEY) mode, whereas S1s XAS spectra were taken in fluorescence yield (FY) mode. The surface sensitivity of XAS depends on the chosen detection mode, for TEY the sampling depth is estimated to about 10 nm [S1], whereas the values for FY is at higher photon energies significantly larger [S2].

The peak at the lowest photon energy in Fig. 1S (~286 eV) can be assigned to a C1s \rightarrow π^* transition [S3] and shows enhanced intensity at normal incidence pointing to a preferred orientation of thiophene rings perpendicular to the sample surface (“edge on”). Although the angular dependence of the C K XAS spectra is weaker than for the T1 peak in the corresponding S K absorption spectra in Fig. 1S b), both data sets indicate a preferred edge-on geometry for P3HT. We ascribe the weaker angular dependence to the surface sensitivity of the C K absorption spectra, pointing to a somewhat different orientation at the surface compared to the bulk.

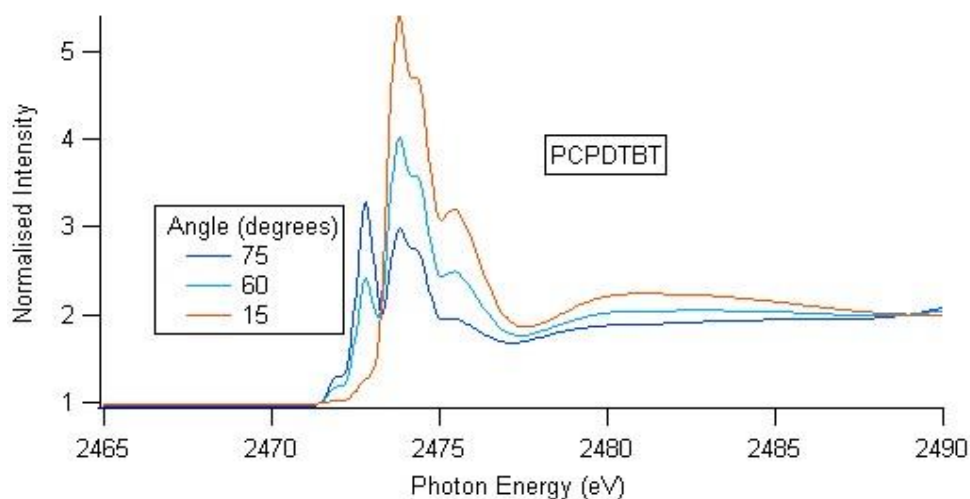
[S1] M. Harris, G. Appel, H. Ade, Surface morphology of annealed polystyrene and poly(methyl methacrylate) thin film blends and bilayers, *Macromolecules*, 36 (2003) 3307-3314.

[S2] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan, Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy, *Appl Surf Sci*, 99 (1996) 303-312.

[S3] B. Xue, B. Vaughan, C.-H. Poh, K.B. Burke, L. Thomsen, A. Stapleton, X. Zhou, G.W. Bryant, W. Belcher, P.C. Dastoor, Vertical Stratification and Interfacial Structure in P3HT:PCBM Organic Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 15797-15805.

Supporting Fig. 2S)

Fig



2S:

Preliminary calculations of the NEXAFS structure: the lowest energy peak (2472-2473 eV) displays σ^* like in bond behaviour compared to the π^* behaviour of the most intense peak. The peaks above 2475eV also display π^* like behaviour contrary to experiment.

The calculations are based on StoBe DFT calculations [S4]. The polymer chain is constructed from a number of monomer units and its geometry optimised. Calculations of the individual molecules comprising the monomer were calculated and compared with the experiment and where possible the monomer unit itself. The chain length is determined so that the NEXAFS spectrum remains unchanged compared to experiment. The calculated transitions are convoluted with a Gaussian broadening so as to fit experiment.

[S4] StoBe-deMon version 3.2 (2013), K. Hermann and L.G.M. Pettersson, M.E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, E. Proynov, A. St-Amant, and D.R. Salahub. Contributing authors: V. Carravetta, H. Duarte, C. Friedrich, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, M. Leetmaa, M. Nyberg, S. Patchkovskii, L. Pedocchi, F. Sim, L. Triguero, and A. Vela.

Supporting Fig. 3S)

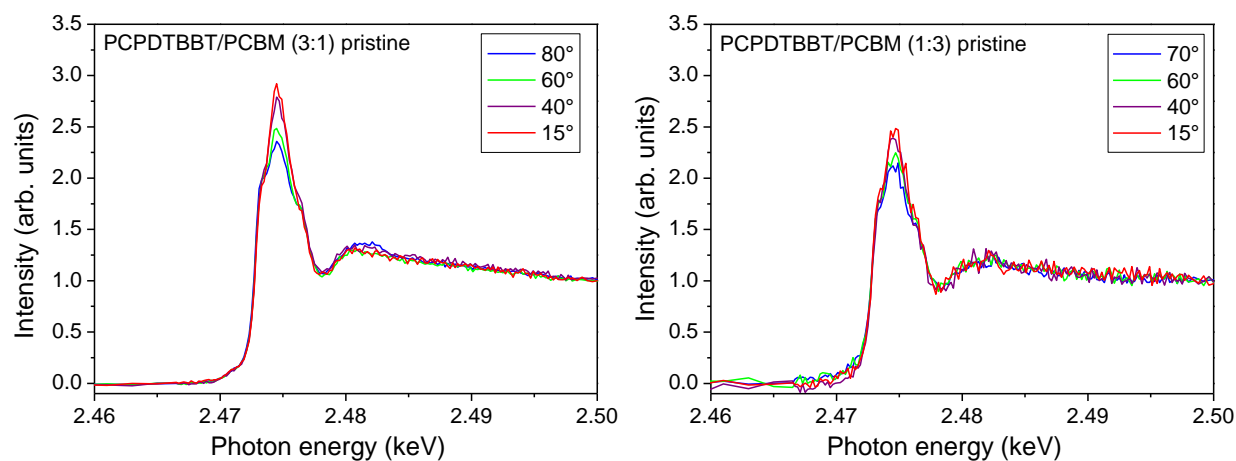
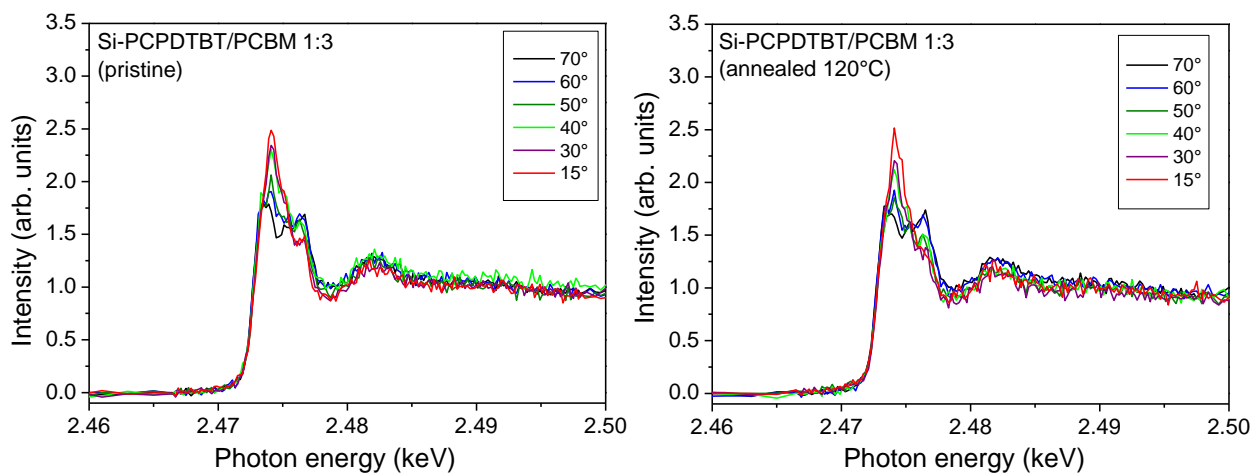


Fig. 3S: Angle dependent NEXAFS spectra for two different blends of PCPDTBBT. The lower the PCBM content (left) the higher the dichroism and thus the degree of orientation.

Supporting Fig. 4S)

a)



b)

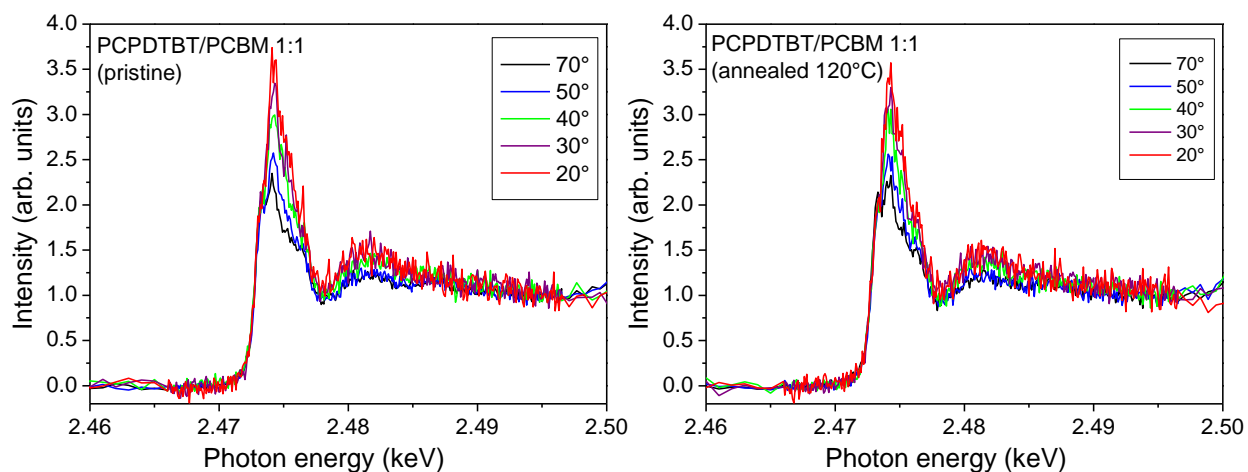


Fig. 4S: Angle dependent NEXAFS spectra for a pristine and an annealed **a)** Si-PCPDTBT/PCBM and **b)** PCPDTBT/PCBM blend film. Annealing at 120°C has almost no effect on the orientation of these polymers in the blend.

Supporting Fig. 5S)

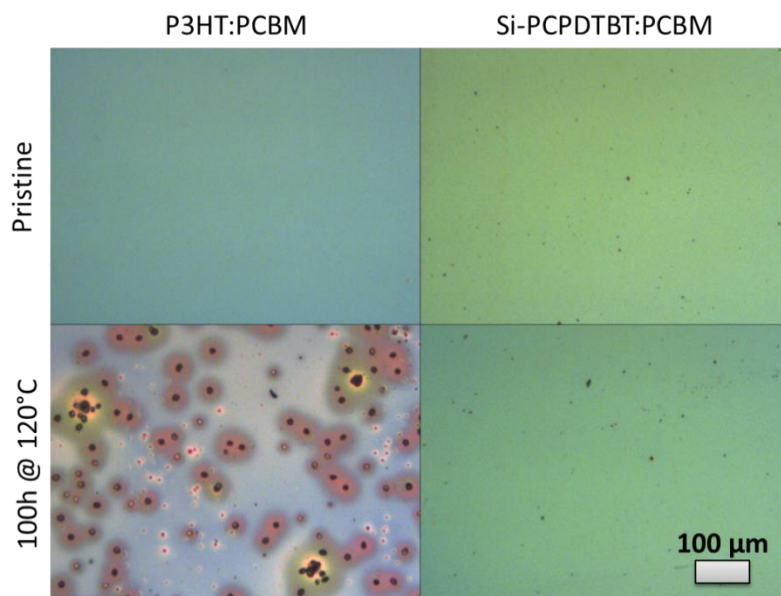


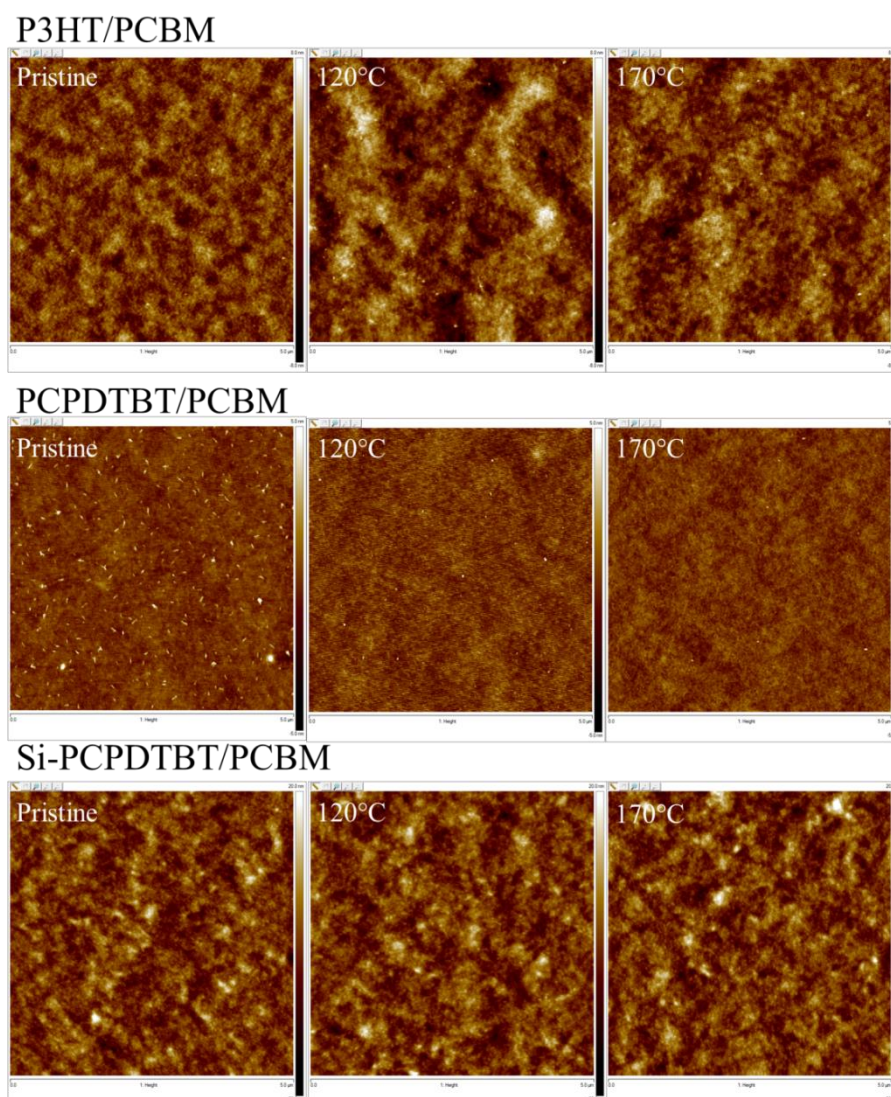
Fig. 5S: Optical microscopy images of P3HT:PCBM and Si-PCPDTBT:PCBM blends before and after long thermal annealing at 120°C in inert atmosphere.

The measurements were carried out at the Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). The PCBM diffuses very easily through the P3HT matrix due to its low glass transition ($T_g \ll 120^\circ\text{C}$) [S5]. After annealing for about 100 hours, the PCBM domains become very large and form crystals which are easily visible by optical microscopy. In the case of the Si-PCPDTBT blend however, even if we cannot see the domains at the nanoscale, no PCBM crystals were observed after 100h at 120°C. This confirms the low ability of the PCBM to diffuse through the Si-PCPDTBT matrix, even at 120°C and therefore the low mobility of this polymer chains. We note that these effects were only observed after long term annealing.

[S5] P.E. Hopkinson, P.A. Staniec, A.J. Pearson, A.D.F. Dunbar, T. Wang, A.J. Ryan, R.A.L. Jones, D.G. Lidzey, A.M. Donald, A Phase Diagram of the P3HT:PCBM Organic Photovoltaic System: Implications for Device Processing and Performance, *Macromolecules*, 44 (2011) 2908–2917.

Supporting Fig. 6S)

a)



b)

RMS	Pristine	120°C	170°C
PCPDTBT/PCBM	0.6	0.6	0.5
Si-PCPDTBT/PCBM	3.3	3.1	3.3
P3HT/PCBM	1.2	1.4	1.3

Fig. 6S: a) AFM (5x5 μ m) images of the various blend films as a function of the annealing temperature. b) RMS values calculated from the images.

Atomic force microscopy (AFM) was carried out at University of Tübingen using a Nanoscope IIIa from Veeco Instruments. Images were obtained using the repulsive mode in intermittent contact, more commonly called the “tapping” mode and were collected using the Nanoscope analysis software 1.40 from Bruker. The RMS (root mean square) was determined on an area of 5 μm by 5 μm and represents the standard deviation of the Z-axis values of a given surface.

The initial surface morphology of the three blend films in Fig. 6S depends on the corresponding polymer. The roughness increases in the order PCPDTBT/PCBM – P3HT/PCBM – Si-PCPDTBT/PCBM (see also rms values in Fig. 5S b)). For all blends only a minor change of the rms value is observed as a function of annealing.

Anlage 4

Energy level alignment of a P3HT/Fullerene blend during the initial steps of degradation

U. Aygül, H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, A. Distler, S. Abb, H. Peisert, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4992–4998

Zusammenfassung

Der Einfluss von Sauerstoff und Licht auf die Energieniveaueinstellung eines P3HT/Fulleren Systems werden mit Hilfe von Röntgen- und UV-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Nach der Behandlung mit Sauerstoff und Licht konnten zwei verschiedene Sauerstoffspezies identifiziert werden: Eine reversibel gebundene Spezies, welches das p-Doping im Blend-Film verursacht und eine irreversibel gebundene Spezies welches zur Photooxidation des Polymers führt. P-doping senkt das Fermi-niveau des Blends und verursacht eine Erniedrigung aller Bindungsenergien im Polymer und im Fulleren Molekül. Auch der Photooxidationsprozess führt zur Erniedrigung der Bindungsenergien beider Komponenten, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß wodurch die Energieniveaueinstellung zwischen Polymer und Fulleren verändert wird.

Energy Level Alignment of a P3HT/Fullerene Blend during the Initial Steps of Degradation

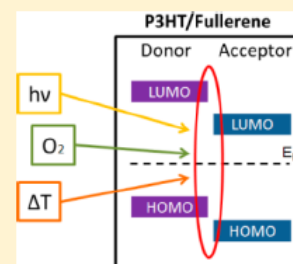
Umut Aygül,[†] Holger Hintz,[†] Hans-Joachim Egelhaaf,[‡] Andreas Distler,[‡] Sabine Abb,[†] Heiko Peisert,^{*,†} and Thomas Chassé[†]

[†]Universität Tübingen, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

[‡]Belectric OPV GmbH, Landgrabenstrasse 94, D-90443 Nürnberg, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The influence of oxygen and light on the energy level alignment of a poly(3-hexylthiophene)/fullerene blend film used in organic photovoltaic devices is studied. Changes of the electronic structure as well as of the element distribution during the degradation under well-defined conditions are investigated simultaneously using X-ray photoelectron spectroscopy and ultraviolet photoelectron spectroscopy. The valence energy level alignment in the blend was studied via core level shifts related to P3HT and the fluorinated fullerene, assuming a constant energetic separation between the corresponding core level and the HOMO (highest occupied molecular orbital). Upon exposure to oxygen and light, two different oxygen species were identified: a reversibly bound species which is responsible for the p-doping of the blend and an irreversibly formed species which corresponds to the photooxidation of the blend. P-doping lowers the common Fermi energy of the blend, leading to identical reductions in binding energies for both polymer and fullerene. Photo-oxidation also leads to the reduction of the binding energies of both components, however to different extents. This leads to a reduction of the distance of the HOMO levels of P3HT and fullerene by 180 meV.



1. INTRODUCTION

Organic photovoltaics (OPVs) based on donor–acceptor blends possess a significant market potential for low-cost energy generation due to the threats of rising energy costs and global warming. A widely employed polymer in this field is poly(3-hexylthiophene) (P3HT).¹

A current disadvantage of polymer-based solar cells is their short lifetime compared to their inorganic counterparts. An irreversible degradation of the polymer is observed after long-term exposure to light and oxygen,^{2,3} leading to a drop of device efficiency.^{4–6} Generally, two different types of degradation are discussed in literature. The first one consists of the irreversible oxidation of the polymer leading to a loss of absorption^{2,3} and to the formation of trap states.^{7,8} The second type of degradation is presented by oxygen effects which can be reversed upon thermal annealing under both nitrogen and vacuum conditions.⁹

Irreversible oxygen effects (i.e., photooxidation) and reversible p-doping by oxygen have been observed for both oligothiophenes^{10–13} and polythiophene.^{14–17} During the early stages of photooxidation, changes in the energetic position of all core levels occur accompanied by only minor chemical changes.² These shifts of the energy levels are caused by doping of the organic semiconductor.^{7,18} For P3HT it was recently reported that a shift of the occupied states of about 0.3 eV occurs due to exposure to oxygen and light. The Fermi level is initially close to midgap position in the undoped film and shifts toward the highest occupied molecular orbital (HOMO) upon doping.¹⁷ In a bulk heterojunction solar cell, however, the active organic layer consists of a blend of donor and acceptor

materials. Regarding the application of these materials in organic electronic devices, the energy level alignment between the organic components, however, determines to a large extent the device characteristics.^{19,20} A change of this energy level alignment during degradation, e.g., the energy difference between the HOMO of the donor and the LUMO of acceptor, a value which determines the maximal open circuit voltage of BHJ solar cells,¹⁹ may therefore affect this important device parameter.

In this work, the influence of light and oxygen treatment on the energy level alignment between the donor and acceptor component in P3HT/fullerene blend films is studied. The development during repeated cycles of degradation by simultaneous exposure to light and oxygen followed by thermal annealing is studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). The energetic shifts are compared to the pristine donor and acceptor materials. Using XPS, both the electronic situation and the element composition of the blend film are probed simultaneously. Therefore, electronic modifications may be correlated to chemical changes.

From UPS valence band spectra, it is often difficult to distinguish between energetic shifts of donor and/or acceptor components in the blend film; we use therefore XPS core level spectra for the study of material-related energy shifts. Assuming a constant energetic separation between the core level and the

Received: January 15, 2013

Revised: February 19, 2013

Published: February 26, 2013

HOMO (highest occupied molecular orbital), these shifts are directly related to the corresponding transport levels. This is reasonable since rigid shifts of core levels as well as of the valence band features were observed for the pristine components (for P3HT, see ref 17). Using the acceptor DFPyC₆₀ (C₆₉H₉F₂N) (Figure 1), the monitoring of core level

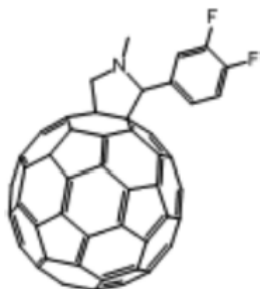


Figure 1. Chemical structure of DFPyC₆₀.

shifts enables the investigation of energy level shifts for donor and acceptor simultaneously: While the S2p core level shift is a probe for the donor P3HT, F1s is related to the acceptor component. In addition, substituting the widely used acceptor PCBM by fluorinated relatives might be a route to optimize the energetics of the donor–acceptor interface in organic photovoltaic devices.

2. EXPERIMENTAL SECTION

For the investigation of pristine DFPyC₆₀, films were evaporated under ultrahigh vacuum from a temperature-controlled crucible. The pressure during the evaporation of the fullerene was less than 5×10^{-8} mbar; the evaporation rate was about 0.01 nm/s as estimated using a quartz microbalance.

Thin blend films (~100 nm) were coated on indium–tin-oxide (ITO) substrates from chloroform solution (1 mg polymer/100 mg chloroform) by doctor blade casting at ambient conditions and under low light level. The substrates were cleaned before the thin film application by ultrasonic treatment in acetone for 15 min. Regioregular P3HT (P3HT, Merck, number-average molecular weight 83 000 g mol⁻¹, weight-average molecular weight 113 000 g mol⁻¹; RR = 95%) and DFPyC₆₀ (Konarka Technologies) were used in a ratio of 1:1 and dissolved in nitrogen-flushed chloroform. Afterward the samples were transferred to a vacuum chamber with attached gas supply (O₂ purity 99.998%, N₂ purity 99.999%). The annealing steps at 428 K were carried out with a heating system which contacts the backside of the sample. The temperature was recorded directly on the sample surface using a NiCr/Ni thermocouple, and the error of the recorded temperatures was estimated to ± 3 K. On top of the vacuum chamber, a solar simulator was attached which irradiates the sample through a sapphire window which does not change the spectral distribution of the light source. The temperature of the sample was checked during the illumination and was constant within 1 K. For oxygen exposure experiments, a flow of dry oxygen at 970 mbar was applied to the chamber without any contact of the sample to ambient air. Afterward the samples were transferred to an ultrahigh-vacuum system without contact with ambient air.

XPS measurements were carried out using a multichamber UHV system (base pressure $2 \cdot 10^{-10}$ mbar), equipped with a SPECS Phoibos 150 cylindrical hemispherical analyzer and a

monochromatic Al K α source (Focus 500 monochromator, XR50m X-ray source, Al K α 1486.74 eV). The energetic resolution determined from the width of the Fermi edge for XPS was about 400 meV. The energy scale for XPS was calibrated to the binding energy (BE) of Au 4f_{7/2} (84.00 eV), Ag 3d_{5/2} (368.3 eV), and Cu 2p_{3/2} (932.7 eV). Peak fitting was performed using the software Unifit 2008.²¹

Due to careful comparison of single scans, possible X-ray radiation damage can be excluded as several series of spectra with different radiation exposure times were taken.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Energetic Shifts in Pure Donor and Acceptor Components Due to Degradation. We first discuss the effects of oxygen and light on the pure donor and acceptor (P3HT and DFPyC₆₀) materials. The state-of-the-art polymer P3HT has been studied in detail recently,¹⁷ and the most important results which are of importance for the understanding of the behavior of the blend are recapitulated below. First, electronic parameters of P3HT in thin films before degradation were determined: the position of the HOMO (0.8 eV below the Fermi level), the ionization potential IP (4.65 eV), and the S2p binding energy (164.25 eV).¹⁷ Although in particular the IP may strongly depend on the preparation and the packing density of the film,²² comparable values were observed after annealing.^{17,22,23} In addition, the separation between the HOMO and S2p (163.45 eV) can be assumed to be constant.

The exposure of P3HT to photooxidative conditions leads to almost rigid energetic shifts of core level and valence band features, and a correlation with the oxygen content in the polymer film was found.¹⁷ Furthermore, it was demonstrated that the energy level shift is almost reversible upon thermal annealing at 423 K, whereas the oxygen content in the film consists of an irreversibly and a reversibly bound oxygen fraction.¹⁷ The reversible fraction correlates with the observed energy shift, whereas the irreversible part does not alter the electronic structure. The oxygen and light-induced shifts are interpreted in terms of p-doping.^{24,25} Molecular oxygen forms a charge-transfer (CT) complex with the polymer. In this reversible CT complex the oxygen molecule is weakly bound to the π -system of the P3HT and traps an electron which leaves behind a mobile hole on the electronic π -system. This leads to a shift of the Fermi level toward the HOMO level of P3HT.

In Figure 2, the C1s and F1s core level spectra of a thin film of the acceptor material DFPyC₆₀ on ITO during the degradation are displayed. For the pristine material (Figure 2, bottom) we observe a single component for the two chemically equivalent fluorine atoms, in the F1s core level spectra with the binding energy of 687.80 eV which is typical for F1s in organic compounds.²⁶ For the C1s core level peak, we observe a single, broad feature with the binding energy of 285.45 eV (Figure 2, bottom) which consists of several components. Aromatic carbon, aliphatic carbon, and carbon bonded to the heteroatoms contribute to the C1s signal, each component being accompanied by satellite features at higher binding energies. From the composition of the blend, we expect that the signal is dominated by aromatic carbon; however, the separation of the components is difficult.

In addition, UPS measurements were carried out to obtain basic electronic parameters of DFPyC₆₀ (see Supporting Information). From the low binding energy (BE) onset of the spectrum, the position of the HOMO was determined to be

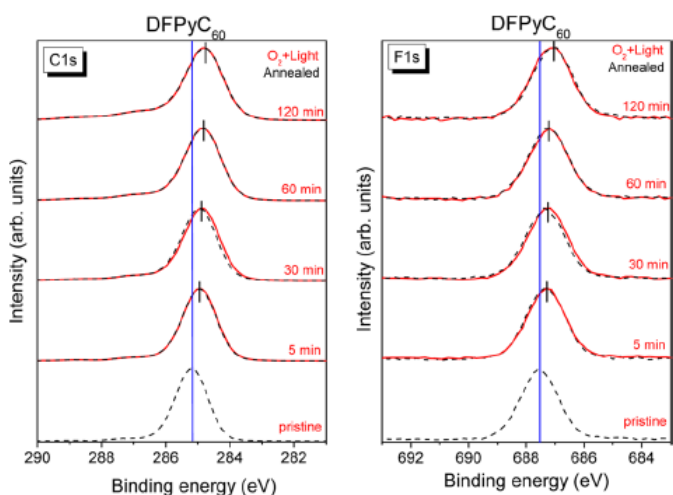


Figure 2. XPS core level spectra of a DFPyC₆₀ film during cycles of oxygen/light treatment and subsequent annealing. Left panel: C1s spectra. Right panel: F1s spectra.

at 1.7 eV below the Fermi level, and the ionization potential (work function determined from the high binding energy cutoff + BE (HOMO)) is equal to 6.4 eV. The latter value is somewhat higher than literature values of the state of the art acceptor material PCBM.^{27–30} Assuming rigid shifts of all electronic levels, the combination of XPS and UPS allows the determination of the HOMO position from the energy of F1s using the energy difference F1s – HOMO (686.2 eV).

In general, the repeated exposure of the acceptor film to light and oxygen leads to a shift of all core levels toward lower binding energies. The energetic shifts of the core levels are summarized in Figure 3 as a function of the illumination time in

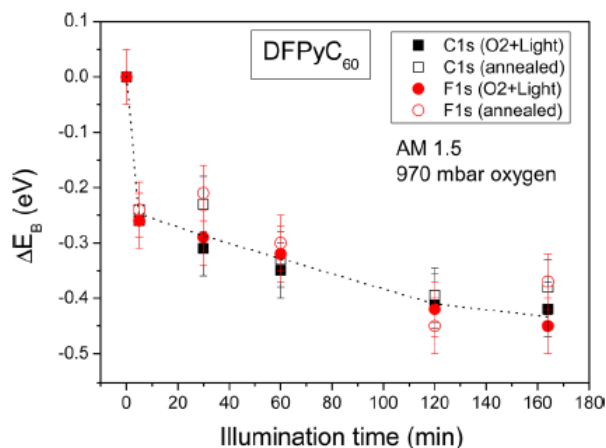


Figure 3. Energetic shifts of pure DFPyC₆₀ as a function of the illumination time under air. Simultaneous exposure to light and oxygen leads to a rigid shift of F1s and C1s core level binding energies.

oxygen atmosphere. Several cycles of exposure to light/oxygen and annealing are performed. The pristine DFPyC₆₀ film is exposed to the light of a sun simulator and 970 mbar of dry oxygen for certain periods of time. This leads initially to a decrease in the binding energies of the F1s and C1s core levels of about 0.25 eV within the first 5 min. Evidently, the core levels are not shifted back to higher binding energies upon annealing. This means that contrary to P3HT, reversible shifts are not present; i.e., the fullerene DFPyC₆₀ is oxidized and electronically affected irreversibly. Overall, an irreversible shift

of all core levels of about 400 meV to lower binding energies is observed for DFPyC₆₀ up to an illumination time of 120 min. In the case of P3HT, the reversible shifts can be explained by the formation of a reversible charge-transfer complex between oxygen and the polymer. In this picture, an electron is transferred from the polymer to an oxygen trap state leading to p-doping of the polymer.^{24,25} In the case of the electron-accepting fullerenes, however, the energy of the HOMO is lower (the ionization potential is higher), and therefore it is reasonable that a charge transfer to oxygen is energetically unfavorable.

The fact that all core levels exhibit the same energetic shifts during the exposure to light and oxygen suggests that the complete molecule is affected electronically in the same manner and local effects (i.e., due to chemical interactions at the side chain) are not observed. In other words, the observed energetic shifts are related to a shift of the reference level (Fermi level). Thus, the energetic shift of the F1s level is a measure for the position of the Fermi level, which is of particular importance for the following study of the blend system.

3.2. P3HT/DFPyC₆₀ Blend. 3.2.1. Phase Segregation.

Annealing steps during the experiment are essential to probe the reversibility of the observed oxygen effects on the energy level alignment. At the same time, however, thermal annealing may also influence the thin film morphology by phase segregation of the donor and acceptor component and by an increasing crystallinity of the donor.^{31,32} Therefore, the question arises if the energy level alignment between donor and acceptor is affected by phase segregation upon annealing. Due to the surface sensitivity of photoelectron spectroscopy, this method enables in particular the study of an enhancement of one component at the surface. The distribution of the donor and acceptor component at the surface of the blend is probed via the ratio of the sulfur and fluorine XPS signals (Figure 4). If

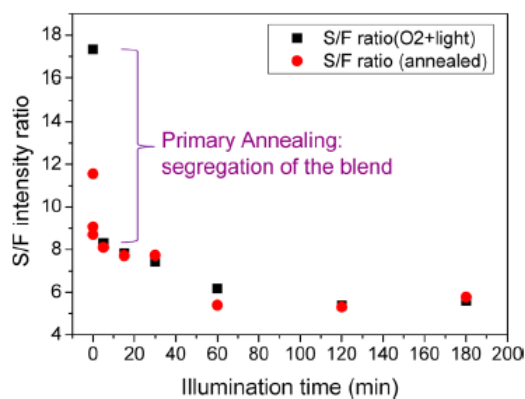


Figure 4. S/F ratio at the surface of the P3HT:DFPyC₆₀ blend film obtained from S2p and F1s core level intensities after the initial annealing and subsequent degradation steps. The annealing causes a segregation of DFPyC₆₀ toward the surface of the initially mainly P3HT terminated blend surface.

segregation occurs, the S/F atomic ratio is expected to change as one of the materials diffuses to the surface and the XPS signal of this material increases. In order to probe the influence of a possible segregation on the energy level alignment, blend films were first thermally annealed three times in the same way as in the later degradation experiment. The elemental composition as a function of the annealing time is presented in Figure 4.

The primary annealing procedure leads to a significant change of the S/F ratio which decreases from 17 to 9. The intensity of the F1s peak and therefore the amount of fluorine increases which means that the acceptor is transported toward the surface during the annealing process. This transport process can be explained with the presence of a pure P3HT layer at the film surface before annealing, a so-called wetting layer.^{27,33,34} The high S/F ratio at the beginning of the experiment (for a homogeneous mixture a S/F ratio of 2.7 is expected) also points to the presence of such a P3HT wetting layer at the surface. Due to annealing, the acceptor molecule diffuses to the P3HT wetting layer and the S/F ratio decreases. The presence of such a P3HT wetting layer is also in good agreement with the more surface sensitive UPS spectra of the blend film, which is comparable in shape to pure P3HT.

In parallel to the molecular segregation, all core levels are shifted equally by about 0.1 eV to higher binding energies (shown below). This energy shift is most probably caused by undoping the blend via removing the oxygen in the ex situ prepared samples and not by segregation (the same shift of about 0.1 eV was found for ex situ prepared samples of the pure acceptor material following annealing). Most importantly, however, the energy level alignment between the donor and acceptor is not changed. During the further experiment only minor changes of the S/F ratio are observed.

Thus, the significant change of the element ratio due to the initial annealing has only a minor effect on the energy position of the core levels and almost no effect on the energy level alignment. Additionally, no significant effect of the annealing on the energy level alignment of the blend can be found throughout the experiment.

3.2.2. Energy Level Alignment. The C1s core level spectrum taken from the blend film originates from a superposition of the C1s signals of P3HT and fullerene. As the single components cannot be energetically resolved, the C1s spectrum is not suited for probing the energy level alignment. On the other hand, both the donor and the acceptor components contain specific elements: sulfur is only present in P3HT while only DFPyC₆₀ contains fluorine. Thus, the measurement of S2p and F1s binding energies offers the unique opportunity to study the energy level alignment in the blend without complex peak-fitting which may induce artifacts. The peak shape of the F1s spectra is similar to that of pure DFPyC₆₀, and the S2p signal consists of a single doublet peak due to spin-orbit coupling (Figure 5, bottom). The broad spectral shape of the S2p spectrum might be understood by an inhomogeneous broadening of the ionization energy associated with the morphology of the films.²³

In this manner we deduce the energy level alignment for the P3HT/DFPyC₆₀ blend before degradation, displayed in Figure 6. The corresponding S2p and F1s core level energies are taken from the bottom spectra of Figure 5. We note that a small amount of oxygen is already present in the pristine sample, as the film was prepared under ex situ conditions and consequently got exposed to ambient atmosphere. The pristine sample was therefore annealed in UHV three times to get rid of oxygen and solvent residues.

The core level binding energies of the annealed blend are in good agreement with the pure materials: S2p, 164.25 eV and F1s, 687.9 eV. The positions of the HOMOs of the donor and the acceptor in Figure 6 are determined by the energetic distances to the respective core levels measured for the pure materials (see section 3.1). In the same manner we obtain the

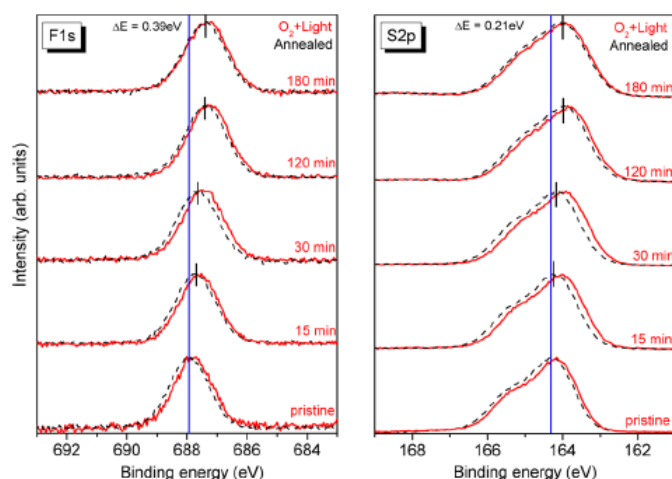


Figure 5. XPS core level spectra (left, F1s; right, S2p) of the blend film after cycles of oxygen/light treatment (red curves) and thermal annealing (black curves). Energetic shifts of F1s are related to the acceptor component DFPyC₆₀, whereas S2p originates from the donor component P3HT.

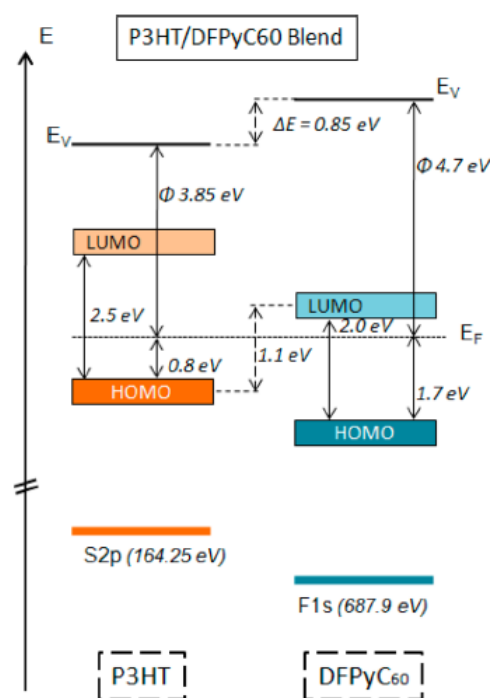


Figure 6. Energy level alignment between the donor and acceptor component in the blend before degradation deduced from S2p and F1s core level binding energies.

position of the vacuum level by adding the ionization potential to the HOMO energy. From Figure 6, it is clearly visible that there is an offset between the vacuum levels of the donor and the acceptor; i.e., the vacuum levels do not align, indicating an interface dipole as large as 0.85 eV between the donor and acceptor phase. Such interface dipoles were found for several organic-organic heterojunctions, in particular if they are formed by vacuum deposition.^{23,27,35,36} The mechanism can be understood by charge-transfer processes resulting in the formation of electronically and geometrically relaxed positive (P3HT) and negative (DFPyC₆₀) polaronic states. Unfortunately the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is not accessible using photoemission. The estimation of the corresponding HOMO-LUMO energy gap is often

based on data from optical spectroscopies. We determine the optical gaps (E_{opt}) from the onset of the UV–vis spectra for P3HT and DFPyC₆₀ to be 1.9 and 1.75 eV, respectively. We note, however, that even if the values for the optical gap are easily accessible, due to the excitonic nature of the optical excitation, E_{opt} cannot be used to derive transport properties such as charge-carrier extraction barriers at electrode interfaces. Rather, the charge-transport levels correspond to the positive or negative polaronic levels that are the HOMO of the positively charged polymer and the LUMO of the negatively charged polymer. Whereas the positively charged HOMO is related to the final state of photoemission (i.e., we measure directly the electronically relaxed ionic state), the energy of the negatively charged LUMO has to be determined by other methods such as inverse photoemission.^{22,27} Unfortunately literature data of transport gaps are rare and partly contradictory; in addition the (transport) gap may depend on the preparation or treatment of the sample.²² We consider in Figure 4 nevertheless the LUMO position for both components based on literature data for the transport gap of P3HT (2.5 eV) and PCBM (2.0 eV).^{27,28} Since no data for DFPyC₆₀ are available, we assume that the transport gaps of PCBM and DFPyC₆₀ are similar (which is reasonable since E_{opt} is also comparable). We emphasize, however, that this approach allows only a qualitative discussion of LUMO differences.

The energy level diagram in Figure 6 indicates that the difference between the LUMO of the acceptor and the HOMO of the donor of 1.1 eV is essentially determined by the size of the dipole between the donor and acceptor phase.

3.2.3. Effect of Degradation on the Energy Level Alignment. The question now arises whether the energy level alignment is affected by a degradation of the materials. The corresponding F1s and S2p core level spectra of the blend film after several degradation/annealing cycles are shown in Figure 5. The initial annealing of the sample leads to an increased binding energy of all core levels of about 0.1 eV (Figure 5). In contrast to ref 22, the small shift to higher binding energies cannot be understood by a change of the morphology, since an increase of the crystallinity would shift all core level binding energies to lower values. Therefore, we ascribe these shifts to a dedoping effect due to the removal of oxygen. After the initial annealing step, the sample is exposed to light and dry oxygen (solar simulator, 970 mbar dry oxygen) and subsequently annealed for 15 min at 428 K. A minor broadening of the core level spectra (C1s, S2p) during the experiment points to the formation of slightly oxidized species while highly oxidized reaction products are not detectable.

In order to discuss the energetic shifts in more detail, the evolution of S2p and F1s core level binding energies are summarized in Figure 7a. The exposure to light and oxygen (full symbols in Figure 7) is generally accompanied by an energetic shift of all bands toward lower binding energies ($\Delta E_{\text{B}} < 0$). A recovery is observed after the subsequent annealing step. This almost reversible behavior is reminiscent of the oxygen-induced p-doping of pure P3HT.¹⁷ We suggest therefore that the reversibly bound species originates from a charge-transfer complex between P3HT and oxygen leading to p-doping of P3HT which results in a shift of the common Fermi level of the blend toward the HOMO of the materials.

With prolonged exposure to light and oxygen, the reversible energy shifts are increasingly superimposed by an irreversible contribution. This leads to a decrease in the F1s and S2p binding energies. In contrast to the reversible case, the

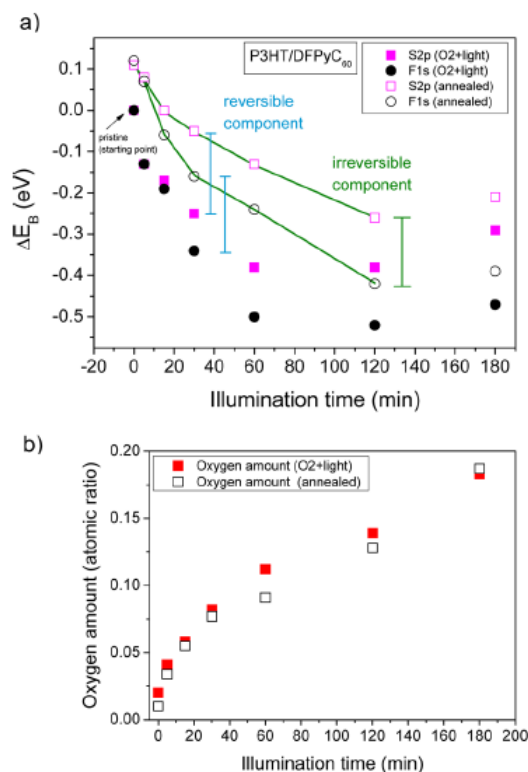


Figure 7. (a) S2p (squares) and F1s (circles) relative binding energies in a P3HT/DFPyC₆₀ blend film during several cycles of exposure to light and oxygen (solid symbols) and subsequent annealing (open symbols). (b) Evolution of the oxygen amount (atomic ratio) in the blend film during the experiment.

irreversible component affects the two peaks differently. The acceptor-related F1s signal is shifted by -0.39 eV after 120 min, whereas the donor-related S2p peak is only shifted by -0.21 eV. The resulting shift between the energy levels of P3HT and DFPyC₆₀ of 180 meV can indicate a change of the energy level alignment between the donor and acceptor as discussed below.

The amount of incorporated oxygen in the blend film can be estimated from the O1s photoemission intensities. The atomic percentage of oxygen (atomic ratio) in the blend film determined from photoemission intensities is plotted against the illumination time (Figure 7b). We estimate the error in the determination of the atomic ratio of oxygen to be about $\pm 0.3\%$ (i.e., the size of the data points in Figure 7). As the sample is prepared *ex situ*, a small amount of oxygen is already present in the as-prepared film. After the initial annealing the oxygen content in the film is decreased (below 1 atom %). Even if the oxygen cannot be completely removed before the first degradation step, the subsequent degradation steps provoke in each case a considerable increase of the amount of oxygen.

From Figure 7b it is also clearly visible that the major part of oxygen is strongly bound and cannot be removed by annealing at the applied temperature and only a minor part of the oxygen disappears upon annealing. The irreversibly bound species may therefore originate from photooxidation products of P3HT, DFPyC₆₀, or even both. However, the fact that the pure DFPyC₆₀ does show both, an irreversible energy shift and an irreversible oxygen species, suggests that at least a certain part of the irreversible oxygen component in the blend is located at the acceptor molecule. In summary, the two completely different pathways of doping and degradation present in the

blend film can be essentially described by the superposition of effects in the pure materials.

The initial energy level alignment is recapitulated in Figure 8 (left) (cf. also Figure 6) and compared to the situation after

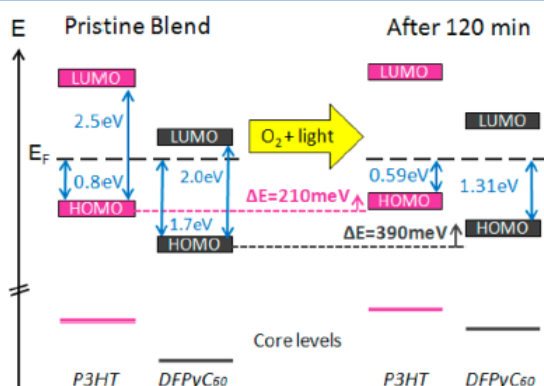


Figure 8. Energy level scheme for the P3HT:DFPyC₆₀ blend in the pristine state and after 120 min exposure to light and oxygen. Irreversible effect of O₂ + light treatment leads to shifts of donor and acceptor states, but the acceptor is affected more strongly resulting in the change of the energy level alignment between donor and acceptor by about 180 meV.

120 min degradation (right). The energy level diagram is based on the irreversible core level shifts as discussed above. From Figure 8 it becomes evident that the different shifts of the electronic levels of the donor and the acceptor due to degradation result in a decrease of the energy difference between the HOMOs of P3HT and DFPyC₆₀ by 180 meV.

Taking, however, into account that the different energy level alignment is most likely determined by an irreversible shift mainly of the electronic levels of the acceptor DFPyC₆₀, this irreversible degradation may affect also other properties such as the charge-carrier transport or the charge-separation probability in an unfavorable manner. The broadening of the HOMO level in UPS is a clear hint to a change of the levels responsible for transport properties. For C₆₀ exposed to O₂, a drastic decrease of the electrical conductivity was reported which can be understood by a removal of band bending near the interface.^{37,38} Such a behavior can be discussed in terms of the formation of different charge-carrier traps.³⁷ The different energy level alignment of the (irreversibly) degraded components may therefore not directly determine the device characteristics, influences of the degradation on different processes most likely have to be considered.

4. CONCLUSIONS

The effect of oxygen and light on the energy level alignment of a P3HT/fullerene blend was investigated. Upon exposure to oxygen and light, two different oxygen species could be identified: A reversibly bound species which is responsible for the p-doping of the blend and an irreversible species which causes an irreversible shift of all energy levels to lower binding energies. We propose that the reversible energy shifts in the blend film are due to a light-induced doping of the P3HT component via a charge-transfer complex with oxygen. This reversibly lowers the common Fermi energy of the blend leading to identical reductions in binding energies for both polymer and fullerene.

The irreversible energy shifts are mainly due to irreversible photooxidation of the DFPyC₆₀. Since the donor and acceptor

components are not equally affected by these irreversible shifts, a change in the alignment of the energy levels of the two components of the blend due to the degradation is observed.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

UPS spectra of the blend film and UV/vis spectra of DFPyC₆₀. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: heiko.peisert@uni-tuebingen.de. Fax: 0049 (0)7071 29 5490.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

P3HT and DFPyC₆₀ were supplied by Kap-Soo Cheon and Dave Waller of Konarka Technologies Inc. We thank W. Neu for technical support. For financial support, we thank the German Ministry for Education and Research (BMBF project "OPVStability", FKZ03SF0334).

■ REFERENCES

- Hauch, J. A.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Childers, R.; Biele, M.; Brabec, C. Flexible Organic P3HT:PCBM Bulk-Heterojunction Modules with More than 1 Year Outdoor Lifetime. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 727–731.
- Hintz, H.; Egelhaaf, H.-J.; Peisert, H.; Chassé, T. Photo-oxidation and Ozonization of Poly(3-hexylthiophene) Thin Films as Studied by UV/Vis and Photoelectron Spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 818–825.
- Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Guillerez, S.; Lemaitre, N. The Mechanism of Photo- and Thermooxidation of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Reconsidered. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 898–907.
- Seemann, A.; Egelhaaf, H.-J.; Brabec, C. J.; Hauch, J. A. Influence of Oxygen on Semi-Transparent Organic Solar Cells with Gas Permeable Electrodes. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1424–1428.
- Chabinyk, M.; Street, R. A.; Northrup, J. E. Effects of Molecular Oxygen and Ozone on Polythiophene-Based Thin-Film Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123508.
- Jorgensen, M.; Norrmann, K.; Krebs, F. C. Stability/Degradation of Polymer Solar Cells. *Sol. Cells* **2008**, *92*, 686–714.
- Schafferhans, J.; Baumann, A.; Deibel, C.; Dyakonov, V. Trap Distribution and the Impact of Oxygen-Induced Traps on the Charge Transport in Poly(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 093303.
- Kadashchuk, A.; Vakhnin, A.; Skryshevski, Y.; Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.; Bäessler, H. Thermally Stimulated Luminescence in p-Conjugated Polymers Containing Fluorene and Spirobifluorene Units. *Chem. Phys.* **2003**, *291*, 243–250.
- Seemann, A.; Sauermaun, T.; Lungenschmied, C.; Armbruster, O.; Bauer, S.; Egelhaaf, H.-J.; Hauch, J. Reversible and Irreversible Degradation of Organic Solar Cell Performance by Oxygen. *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1238–1249.
- Kendrick, C.; Semancik, S. Doping Effects and Reversibility Studies on Gas-Exposed α -Sexithiophene Thin Films. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1998**, *16*, 3068–3075.
- Lüer, L.; Egelhaaf, H.-J.; Oelkrug, D. (Photo)conductivity of Conjugated Oligomer Films: Mobile Charge Carrier Formation by Oxygen. *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 454–460.
- Väterlein, C.; Ziegler, B.; Gebauer, W.; Neureiter, H.; Stoldt, M.; Weaver, M. S.; Bäuerle, P.; Sokolowski, M.; Bradley, D. D. C.;

Umbach, E. Electrical Conductivity and Oxygen Doping of Vapour-Deposited Oligothiophene Films. *Synth. Met.* 1996, 76, 133–136.

(13) Egelhaaf, H.-J.; Lüer, L.; Oelkrug, D.; Winter, G.; Haisch, P.; Hanack, M. Influence of Oxygen Doping on the Photoconductivity of π -Conjugated Molecules. *Synth. Met.* 1997, 84, 897–898.

(14) Lüer, L.; Egelhaaf, H.-J.; Oelkrug, D.; Cerullo, G.; Lanzani, G.; Huisman, B.-H.; de Leeuw, D. Oxygen-Induced Quenching of Photoexcited States in Polythiophene Films. *Org. Electron.* 2004, 5, 83–89.

(15) Zhuo, J.-M.; Zhao, L.-H.; Png, R.-Q.; Wong, L.-Y.; Chia, P.-J.; Tang, J.-C.; Sivaramakrishnan, S.; Zhou, M.; Ou, E. C.-W.; Chua, S.-J.; et al. Direct Spectroscopic Evidence for a Photodoping Mechanism in Polythiophene and Poly(bithiophene-*alt*-thienothiophene) Organic Semiconductor Thin Films Involving Oxygen and Sorbed Moisture. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4747–4752.

(16) Liu, C.-C.; Yang, C.-M.; Liu, W.-H.; Liao, H.-H.; Homg, S.-F.; Meng, H.-F. Interface Effect of Oxygen Doping in Polythiophene. *Synth. Met.* 2009, 159, 1131–1134.

(17) Hintz, H.; Peisert, H.; Egelhaaf, H.-J.; Chassé, T. Reversible and Irreversible Light-Induced p-Doping of P3HT by Oxygen Studied by Photoelectron Spectroscopy (XPS/UPS). *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 13373–13376.

(18) Nishi, T.; Kanai, K.; Ouchi, Y.; Willis, M. R.; Seki, K. Oxygen Effects on the Interfacial Electronic Structure of Titanyl Phthalocyanine Film: p-Type Doping, Band Bending and Fermi Level Alignment. *Chem. Phys.* 2006, 325, 121–128.

(19) Scharber, M.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* 2006, 18, 789–794.

(20) Koch, N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *ChemPhysChem* 2007, 8, 1438–1455.

(21) Hesse, R.; Chassé, T.; Streubel, P.; Szargan, R. Error Estimation in Peak-Shape Analysis of XPS Core-Level Spectra using UNIFIT 2003: How Significant Are the Results of Peak Fits? *Surf. Interface Anal.* 2004, 36, 1373.

(22) Kanai, K.; Miyazaki, T.; Suzuki, H.; Inaba, M.; Ouchi, Y.; Seki, K. Effect of Annealing on the Electronic Structure of Poly(3-hexylthiophene) Thin Film. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 273–282.

(23) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* 2009, 21, 1450–1472.

(24) Lu, C.-K.; Meng, H.-F. Hole Doping by Molecular Oxygen in Organic Semiconductors: Band-Structure Calculations. *Phys. Rev. B* 2007, 75, 235206.

(25) Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes). *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 4518–4524.

(26) Beamson, G.; Briggs, D. *High-Resolution XPS of Organic Polymers*; Wiley: West Sussex, 1992.

(27) 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.

(28) Deibel, C.; Mack, D.; Gorenflot, J.; Schöll, A.; Krause, S.; Reinert, F.; Rauh, D.; Dyakonov, V. Energetics of Excited States in the Conjugated Polymer Poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* 2010, 81, 085202.

(29) Zhang, F. J.; Vollmer, A.; Zhang, J.; Xu, Z.; Rabe, J. P.; Koch, N. Energy Level Alignment and Morphology of Interfaces between Molecular and Polymeric Organic Semiconductors. *Org. Electron.* 2007, 8, 606–614.

(30) Osikowica, W.; de Jong, M. P.; Salaneck, W. R. Formation of the Interfacial Dipole at Organic–Organic Interfaces: C₆₀/Polymer Interfaces. *Adv. Mater.* 2007, 19, 4213–4217.

(31) Savenije, T. J.; Kroeze, J. E.; Yang, X.; Loos, J. The Effect of Thermal Treatment on the Morphology and Charge Carrier Dynamics

in a Polythiophene–Fullerene Bulk Heterojunction. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1260–1266.

(32) Nguyen, L. H.; Hoppe, H.; Erb, T.; Günes, S.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S. Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene):Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1071–1078.

(33) Xu, Z.; Chen, L.-M.; Yang, G.; Huang, C.-H.; Hou, J.; Wu, Y.; Li, G.; Hsu, C.-S.; Yang, Y. Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene):Fullerene Derivative Blends and Its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 1227–1234.

(34) Xu, Z.; Chen, L.-M.; Chen, M.-H.; Li, G.; Yang, Y. Energy Level Alignment of Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl C61 Butyric Acid Methyl Ester Bulk Heterojunction. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 013301.

(35) Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W. Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and π -Conjugated Molecular Films. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2003, 41, 2529–2548.

(36) Kahn, A.; Zhao, W.; Gao, W.; Vázquez, H.; Flores, F. Doping-Induced Realignment of Molecular Levels at Organic–Organic Heterojunctions. *Chem. Phys.* 2006, 325, 129–137.

(37) Tanaka, Y.; Kanai, K.; Ouchi, Y.; Seki, K. Oxygen Effect on the Interfacial Electronic Structure of C60 Film Studied by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 2007, 441, 63–67.

(38) Tapponnier, A.; Biaggio, I.; Günter, P. Ultrapure C60 Field-Effect Transistors and the Effects of Oxygen Exposure. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 112114.

Supporting Information:

Energy Level Alignment of a P3HT/Fullerene Blend during the Initial Steps of Degradation

*Umut Aygül,^[a] Holger Hintz,^[a] Hans-Joachim Egelhaaf,^[b] Andreas Distler,^[b] Sabine Abb,^[a]
Heiko Peisert,^{[a]*} Thomas Chassé^[a]*

^[a] Universität Tübingen, Institut für Physikalische und Theoret. Chemie, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

^[b] Belectric OPV GmbH, Landgrabenstr. 94, D-90443 Nürnberg

Supporting Fig. a)

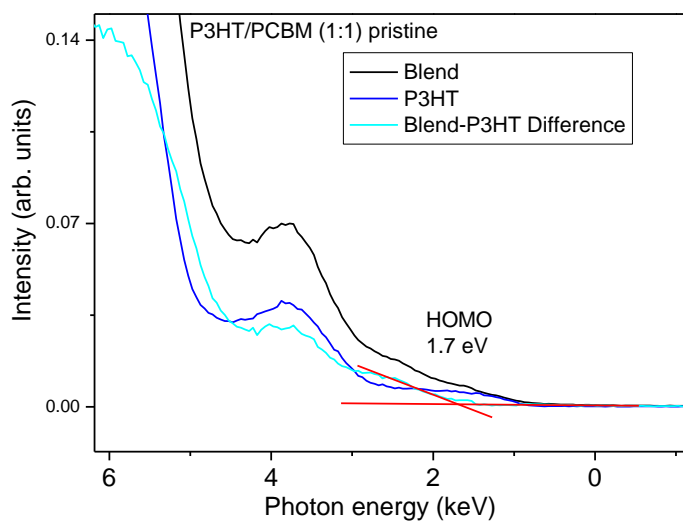


Fig. a: UPS spectra of a P3HT and a P3HT:DFPyC₆₀ blend film. Subtracting the P3HT spectra from the blend spectra enables the determination of the HOMO energy.

Supporting Fig. b)

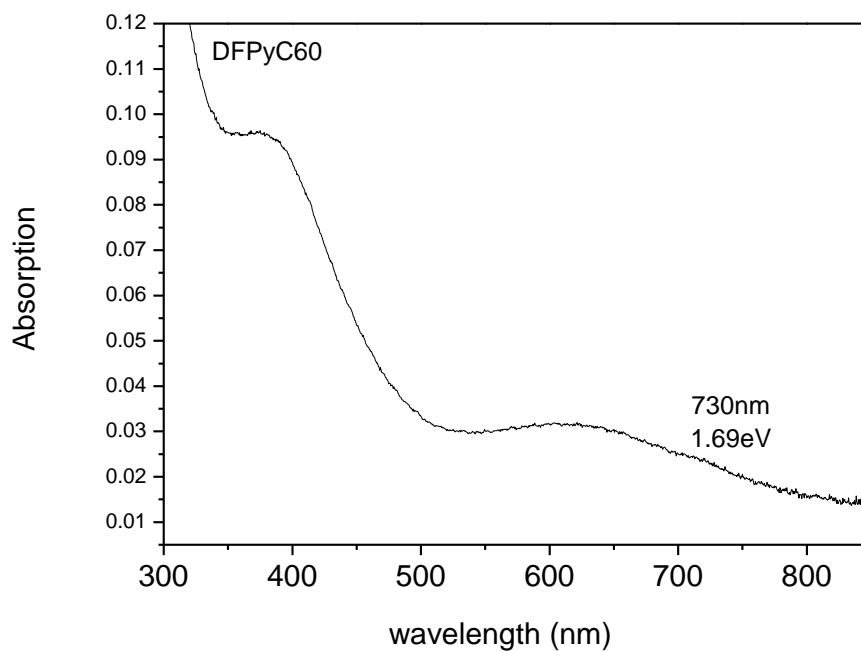


Fig. b: UV/VIS spectra of a DFPyC₆₀ film.

Anlage 5

Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT - Influence of the Bridging Atom on the Stability of a Low Band Gap Polymer for Solar Cell Application

U. Aygül, H-J. Egelhaaf, M. Merz, P. Nagel, S. Schuppler, H. Peisert, T. Chassé, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 428-435.

Zusammenfassung

Der Mechanismus der Photooxidation der beiden low band gap Polymere PCPDTBT und Si-PCPDTBT werden untersucht und mit dem Polymer P3HT verglichen. Die Degradationskinetik wird mit Hilfe von UV/vis Spektroskopie und die Produktevolution während der Photooxidation mit Hilfe von X-Ray Photoelectron Spectroscopy untersucht. Beide low band gap Polymere weisen eine höhere Stabilität auf als P3HT wobei das Brückenatom in der Cyclopentadithiophen-Einheit ein wichtige Rolle für die Stabilität spielt. Zudem werden unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die unterschiedlichen Elemente beobachtet. Im Fall von Si-PCPDTBT zum Beispiel findet die Photooxidation bevorzugt am Siliziumatom statt, wodurch die anderen Elemente und somit das konjugierte π -System geschützt werden. Zusätzlich wird ein Reaktionsgradient im Polymerfilm identifiziert.

Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT: Influence of the Bridging Atom on the Stability of a Low-Band-Gap Polymer for Solar Cell Application**

Umut Aygül,^[a] Hans-Joachim Egelhaaf,^[b] Peter Nagel,^[c] Michael Merz,^[c] Stefan Schuppler,^[c] Klaus Eichele,^[d] Heiko Peisert,^{*,[a]} and Thomas Chassé^[a]

The kinetics of photodegradation and the reactivity of different sites of the low-band-gap polymers poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (C-PCPDTBT) and poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (Si-PCPDTBT) are investigated as thin films and are compared to those of poly(3-hexylthiophene) (P3HT). The decay kinetics are monitored with UV/Vis spectroscopy and the reactivity and product evolution are investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Both polymers exhibit higher

stability than P3HT. The bridging atom in the cyclopentadithiophene (CPDT) subunit has a significant influence on the stability. Varying oxidation rates for the different elements were observed. In the case of Si-PCPDTBT, the silicon atom is oxidized primarily, whereas the photooxidation rates of the other elements are reduced relative to C-PCPDTBT. Additionally, XPS experiments with varying excitation energies reveal a significant reaction gradient within a few nanometers of the surface of degraded thin films of C-PCPDTBT.

1. Introduction

The efficiency of donor-acceptor-based organic solar cells has been improved with the introduction of low-band-gap polymers as donor materials,^[1,2] such as poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (Si-PCPDTBT) and poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (C-PCPDTBT).^[3-5] On the other hand, the limited lifetime of polymer-based solar cells is still a disadvantage. One of the reasons for the reduced lifetime is an irreversible degradation of the polymer, which is observed after long-term exposure to light and oxygen^[6,7] leading to a drop of the device efficiency.^[8-10] For the state-of-the-art polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and related blends, the degradation mechanism and the influence of several environmental conditions are still dis-

cussed intensely.^[6,11-18] However, the detailed degradation mechanism depends on the considered polymer (or blend)^[19,20] and a detailed understanding is necessary for future developments.

In this work, we investigated the photooxidation of the two polymers C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT. The chemical structures of the polymers only differ in the bridging atom of the cyclopentadithiophene (CPDT) subunit (Figure 1), but they show significant differences in the degradation process and rate. The

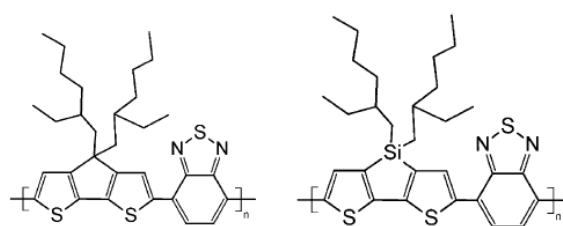


Figure 1. Chemical structures of C-PCPDTBT (left) and Si-PCPDTBT (right).

degradation is performed under air-mass (AM) 1.5 standard illumination and ambient air conditions and monitored with UV/Vis spectroscopy. The product evolution of the degradation process is determined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Finally, the reaction rates and the reactivity of different sites of both polymers are compared and the role of the bridging atom is analyzed.

The information depths of the UV/Vis and XPS spectroscopic methods differ significantly. With UV/Vis spectroscopy we examine the whole polymer film (with a film thickness of about

[a] Dr. U. Aygül, Dr. H. Peisert, Prof. T. Chassé
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
Fax: +49 (0) 7071 29 5490
E-mail: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

[b] Dr. H.-J. Egelhaaf
Belectric OPV GmbH
Landgrabenstrasse 94, 90443 Nürnberg (Germany)

[c] Dr. P. Nagel, Dr. M. Merz, Dr. S. Schuppler
Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Festkörperphysik (IFP)
76021 Karlsruhe (Germany)

[d] Dr. K. Eichele
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)

[**] C-PCPDTBT: poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]; Si-PCPDTBT: poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]

Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201402494>.

100 nm), whereas the surface-sensitive technique XPS gives information to about 12 nm. This, firstly, allows the investigation of the surface degradation, and secondly provides a comparison between bulk and surface during the photooxidation process.

2. Results and Discussion

2.1. Stability of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT

The UV/Vis spectrum of C-PCPDTBT (Figure 2a) consists of two broad absorption maxima located at 410 and about 700 nm. The broad featureless absorption spectrum indicates an essen-

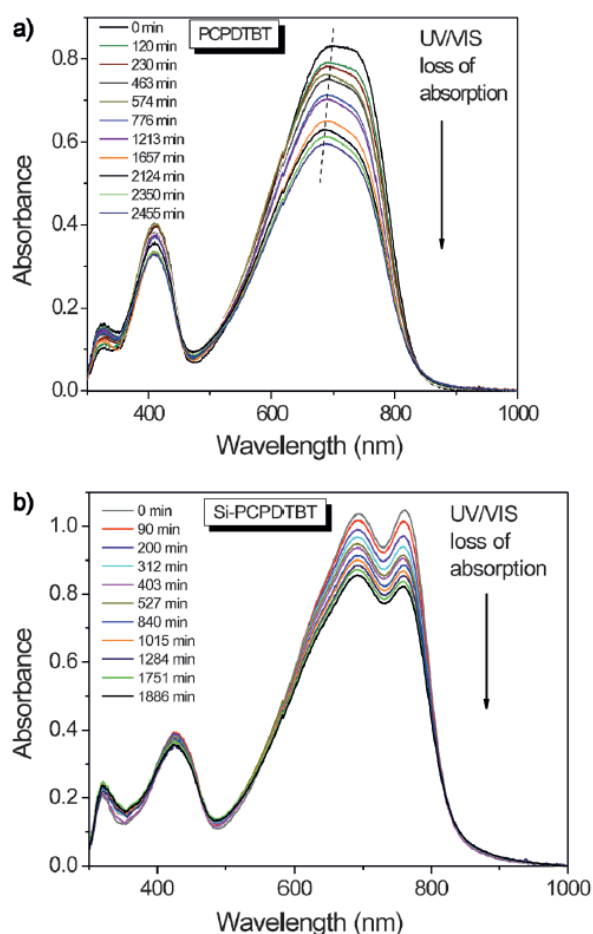


Figure 2. a) UV/Vis spectra of C-PCPDTBT and b) Si-PCPDTBT thin films after stepwise illumination for up to 41 h under AM 1.5 conditions and ambient air at 22 °C.

tially amorphous polymer film.^[3] On replacing the bridging carbon atom by silicon the spectral shape changes, showing two clearly resolved features at about 694 and 760 nm (Figure 2b). The origin of this structure is discussed in terms of strong aggregation and stacking of the polymer chains.^[3]

Thin films of both polymers were exposed to light and ambient air, which caused a steady decrease of the UV/Vis absorbance by about 20 % during the first 35 h of irradiation as a consequence of the irreversible degradation of the polymers. In

the case of Si-PCPDTBT, the maximum at 760 nm hardly changes its spectral position during the degradation process, but shows a slightly stronger decrease than the maximum at 694 nm (Figure 2). This might be due to the loss of crystallinity, since aggregation-related shoulders are typically observed at higher wavelengths. In the case of C-PCPDTBT, the same effect (decrease of the shoulder at about 750 nm) might cause the slight blueshift of the absorption maximum, due to the lack of resolution of the two vibrational bands. For other polymers, blueshifts during the first 20% of UV/Vis absorption loss can indicate the formation of reaction products with fewer than about ten intact monomer units.^[21] The absence of such significant shifts in Figure 2 may therefore point to the presence of longer chain lengths.

The exposure to light and ambient air leads to the decay of the absorption of all studied polymers. The decay kinetics can be extracted from the loss of the absorbance. In Figure 3, we

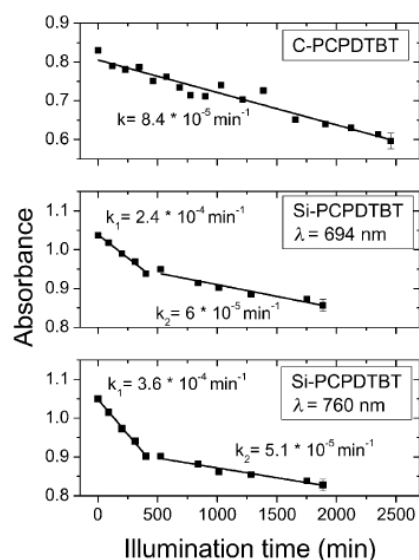


Figure 3. Decay kinetics of the UV/Vis absorption as a function of the illumination time for C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT. The decay rates were extracted from linear fits of the data. In the case of Si-PCPDTBT, two wavelengths were analyzed. The higher value for k_1 at 760 nm can be attributed to a loss of aggregation.

analyze the development of the absorbance maxima for C-PCPDTBT (697–683 nm, see broken line in Figure 2) and Si-PCPDTBT (about 694 and 760 nm). We note that the film thickness of Si-PCPDTBT also varied slightly (initial absorbance of 0.98) resulting in only minor changes of the reaction rate. For C-PCPDTBT the absorbance shows an almost linear decay (Figure 3, top), as observed recently for P3HT.^[7,22]

In contrast, the analysis of both Si-PCPDTBT bands cannot be described sufficiently by a single linear fit: the slope is different for the first 500 min and higher degradation times. A linear fit of both data groups results in initial reaction rates k_1 of 2.4×10^{-4} and $3.6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ at 694 and 760 nm, respectively, whereas reaction rates k_2 are significantly lower (6×10^{-5} and $5.1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ at 694 and 760 nm). The feature at higher wavelengths can be ascribed (partly) to the aggregation band,

so the higher value for k_1 at 760 nm compared with 694 nm may indicate an initial loss of aggregation. For the same reason, for the analysis of the kinetics of the photooxidation of Si-PCPDTBT the band at 694 nm might be more suitable. However, considering both wavelengths, the initial degradation of Si-PCPDTBT is faster than that of C-PCPDTBT ($k=8.4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$), whereas Si-PCPDTBT is more stable after an illumination time of 500 min, which points to a different mechanism in both cases. The higher initial degradation rates for Si-PCPDTBT are in good agreement with the literature.^[20] A possible reason for the different behavior of these polymers might be a change of the oxygen diffusion, that is, the question may arise whether or not the oxygen diffusion is the rate-limiting step in the photooxidation. However, recently it was shown that for a 100 nm thick P3HT film the oxygen diffusion is significantly faster than the photooxidation—the so-called Deborah number was determined to be 0.01 and thus $\ll 1$.^[22] We expect therefore that also for the other polymers the photooxidation is not oxygen diffusion limited.

2.2. Product Evolution Studied by XPS

With XPS we obtained information about the elemental composition of the respective polymer, the binding state of the elements present, and possible interactions between the polymer and oxygen, both chemical and electronic. Therefore, chemical changes of the polymer film due to the degradation process can be determined.

We first discuss the core-level photoemission spectra of the pristine C-PCPDTBT film (Figure 4a–c, bottom spectrum of each panel). The two subunits in C-PCPDTBT, cyclopentadithiophene (CPDT) and benzothiadiazole (BT), contain chemically different sulfur atoms, which can be clearly separated in the corresponding S2p spectrum (Figure 4a, bottom). A peak-fitting routine is performed for detailed analysis of the S2p signal, by using two components with the same Voigt profile and a spin–orbit splitting of 1.20 eV. The spin–orbit doublet with the lower S2p_{3/2} binding energy at 164.5 eV can be assigned to the carbon-bonded sulfur in the thiophene units and the doublet with the higher S2p_{3/2} binding energy at 165.9 eV to the nitrogen-bonded sulfur in the benzothiadiazole unit. The sulfur species in the benzothiadiazole unit is visible at higher binding energies due to the higher electronegativity of the neighboring nitrogen atoms compared to carbon neighbors in the thiophene unit. The intensity ratio of both sulfur components is in good agreement with the expected stoichiometry of 2:1 (thiophene–sulfur/benzothiadiazole–sulfur). For the C1s core-level signal we observe a broad, asymmetric peak with a tail to higher binding energies (Figure 4b, bottom). The C1s peak consists of several components and the peak maximum is located at a binding energy of 285.2 eV. Aliphatic carbon, aromatic carbon, and carbon bonded to the heteroatoms sulfur and nitrogen contribute to the C1s signal of C-PCPDTBT. A detailed peak-fitting procedure of this peak was performed in a previous work.^[23] Due to the large uncertainty in the description of the broad C1s feature, we will not discuss changes of this peak shape in detail. For the two chemically

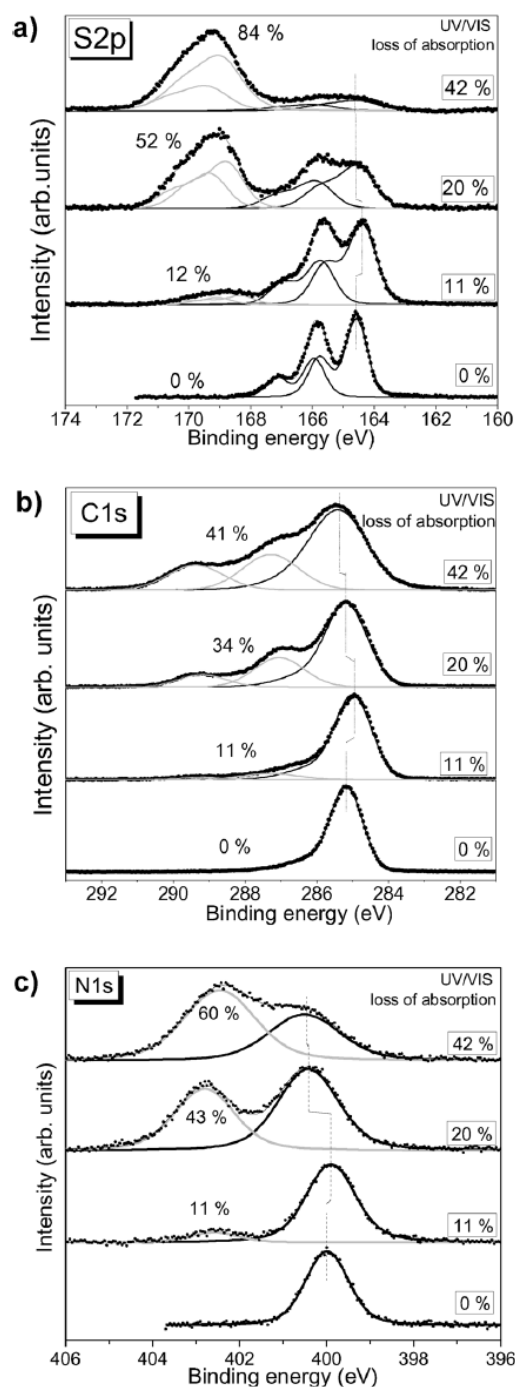


Figure 4. Development of a) S2p, b) C1s, and c) N1s core-level spectra of C-PCPDTBT during photooxidation. Black peak fit components represent unoxidized components; oxidized components are displayed in gray (for a detailed description see text).

equivalent nitrogen atoms we observe a single component in the core-level spectra with an N1s binding energy of 400.0 eV, which is typical for N1s in organic compounds.^[24,25]

This polymer film was then exposed to light and ambient air and UV/Vis as well as XPS measurements were performed in the course of the degradation process. The core-level spectra of the photooxidized C-PCPDTBT film are shown in Figure 4, with increasing degree of oxidation from bottom to top. The

corresponding relative losses of absorption, obtained from UV/Vis spectroscopy, are shown on the right-hand side.

Two different effects occur upon illumination under ambient air. During the early stages of photooxidation we observe rigid shifts of all element peaks by around 0.2 eV to smaller binding energies. The changes in the energetic position of the core levels are accompanied by only minor chemical changes, similar to P3HT.^[6] Such rigid energetic shifts of all core levels in photoemission, induced by oxygen and light, can be understood by p-doping of the polymer film as observed for several polymer systems.^[26–28] Molecular oxygen diffuses into the film and forms a charge-transfer complex with the polymer, wherein the oxygen molecule is bound weakly to the π system of the polymer and traps an electron.^[26,28] This leaves a mobile hole on the π system behind, whereby the Fermi level is shifted towards the HOMO level of the polymer. This process is reversible upon thermal annealing.^[27] With ongoing degradation, all core levels are shifted back to higher binding energies, even higher than the binding energy of the pristine species. This is interpreted in terms of changes in the environmental potential due to increasing oxidation. Charging effects due to the decreasing electrical conductivity of the polymer film during oxidation as an additional reason for the energy shift cannot be ruled out.

The second effect of oxygen is an irreversible photooxidation of the polymer leading to new signals in the XPS spectrum at higher binding energies due to oxidation of the respective elements. In the case of sulfur at least two new signals appear in the core-level spectra with binding energies of 168.8 and 169.3 eV (Figure 4a). These new signals can be assigned to highly oxidized sulfur species, probably sulfonic acids^[29] or peroxides.^[30–32] The intensity ratio between oxidized and unoxidized components was determined by peak fitting of the XPS signal, assuming the same peak shape for all components.

With proceeding degradation, the intensities of the two unoxidized sulfur species decrease, accompanied by a broadening of the signal shape and a shift back to higher binding energies upon enhanced degradation, whereas the intensity of the oxidized species increases. At a degree of degradation of about 42%, determined from UV/Vis loss, the fraction of oxidized sulfur in the XPS signal reaches 84%.

The oxidized features at higher binding energies in the C 1s region, which appear after photooxidation of the polymer, can be described by three components, even if an exact assignment is not possible. The spectra were fitted assuming a constant peak shape (except broadening) of the unoxidized component (black curve in Figure 4b) and two additional peaks for oxidized species (gray curves in Figure 4b). The two peaks in the oxidized carbon area, with binding energies of 286.3 and 289.4 eV at the highest degree of oxidation (42%), can be related to carbonyl groups and carboxyl groups, respectively.^[30]

For nitrogen, a peak in the core-level spectra at a binding energy of 402.8 eV appears after degradation, which points to the formation of nitrosyl groups. In addition, we observe a shift of the nitrogen signal at about 400 eV towards higher binding energies (≈ 0.4 eV). This energetic shift is larger than

those of the S2p and C 1s signals (≈ 0.15 eV), so a shift of the Fermi level due to doping cannot be the only reason for this behavior. It is rather explained by the formation of new chemical species with binding energies that are only slightly higher than those of the benzothiadiazole nitrogen, such as $-\text{NH}_2$ (see below).

In summary, all elements in C-PCPD TBT become oxidized in the presence of light and oxygen; however, we observe a difference between the extent of UV/Vis absorption loss and the corresponding degree of degradation as concluded from XPS for all three elements and summarized in Figure 5. The degree

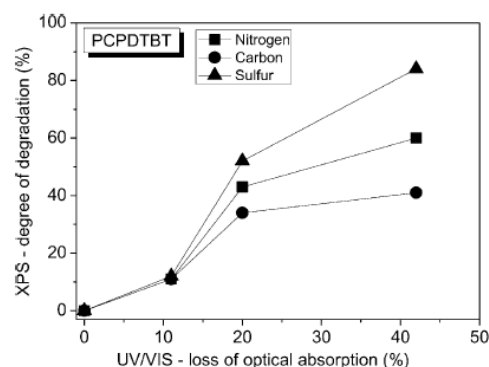


Figure 5. Correlation between the UV/Vis absorption loss of a C-PCPD TBT film and the fraction of oxidized species of the elements C, N, and S in this film, as obtained from the XPS data in Figure 4. The elements contained near the surface are oxidized at different rates.

of degradation of each element gained from the XPS spectra is plotted against the loss of optical absorption obtained from the UV/Vis spectra of the film. In the case of XPS this represents the relative contribution of oxidized elemental species in the recorded core-level signal. For all elements the degree of degradation according to XPS is higher than that from the UV/Vis data. By using UV/Vis spectroscopy we gain information about the integrity of the conjugated π system, whereas with XPS we probe the binding state of each element. However, the oxidation of an atom does not necessarily correlate with the destruction of the π system, which may explain the different degrees of degradation obtained by these methods. Another reason may be the different information depths of the two methods, and different quantitative predictions on the photooxidation products point to a reaction gradient within the film. A third possible explanation is the formation of volatile species, for example, alkyl side chains: this would decrease the amount of unoxidized carbon in the C 1s photoemission peak but not affect the UV/Vis spectra as the conjugated π system is unchanged.

A comparison of the development of oxidized species for each element reveals significant differences. In the early stages of photodegradation all elements are oxidized to almost the same extent. However, after about 20% of the absorbance is lost, clear differences occur, as sulfur is already oxidized by up to 52% whereas 43% of nitrogen and only 34% of carbon are degraded at that stage. This trend becomes more evident with

the ongoing degradation process. After, for example, 42% loss of optical absorption, 84% of all sulfur, 60% of all nitrogen, and 41% of all carbon atoms are oxidized. Therefore we conclude that under photooxidative conditions the sulfur atoms in C-PCPDTBT are more easily oxidized than the other elements. Additionally, a detailed peak-fitting analysis of the sulfur core-level spectra shows that the differences in the development of the two unoxidized sulfur components are minor.

Carbon shows the lowest apparent reaction rate; however, a clear distinction of the different species is complicated and different reaction rates for aliphatic carbon, aromatic carbon, carbon bonded to nitrogen, and carbon bonded to sulfur cannot be ruled out.

The same experiment was carried out with Si-PCPDTBT to examine the influence of the exchanged bridging atom on the stability of the polymer. The core-level spectra of all elements measured during the photodegradation process are shown in Figure 1S (Supporting Information). Notably, the Si 2p spectrum in Figure 1S is initially oxidized by 40%—a value that was found for several batches. We conclude, however, from nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, that the oxidized Si compound is not related to the polymer and can rather be regarded as a contamination of the (intact) polymer in the range of 1% (see Figure 2S). We note that small amounts of additives may affect reaction rates,^[20] which makes a direct comparison of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT difficult.

The evolution of oxidized species obtained from XPS measurements is summarized in Figure 6a. We observe again different extents of reaction for the elements in Si-PCPDTBT, in which silicon appears to be the most easily oxidized element. At about 22% loss of UV/Vis absorption almost 90% of the silicon is oxidized (Figure 6a). The comparatively low degree of oxidation of the other elements compared to the high oxidation of silicon may suggest that the oxidation of silicon does not necessarily cause destruction of the conjugated π system. However, high reaction rates k_1 for illumination times <500 min from UV/Vis spectroscopy (Figure 3) suggest an involvement of the polymer backbone in the degradation process. In contrast to C-PCPDTBT, carbon turns out to be slightly more reactive than sulfur and nitrogen at the early stages of the oxidation. Presumably, the carbon atoms bonded to silicon exhibit higher reactivity after the photooxidation of silicon, but again a clear distinction of the different carbon species in XPS is not possible. Overall, the bridging silicon atom shows high reactivity under photooxidative conditions, whereas the other elements are more stable relative to C-PCPDTBT. The photooxidation of sulfur and nitrogen seems to be decreased in Si-PCPDTBT as they are not oxidized until 13% loss of optical absorption. The XPS degradation kinetics of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT are compared in Figure 6b. The delayed oxidation of sulfur and nitrogen during the initial stages of degradation in Si-PCPDTBT is clearly visible and the higher stability after higher degradation times. This higher stability is in good agreement with reaction rates k_2 from UV/Vis measurements shown in Figure 3. At 20% loss of optical absorption about 43% of the nitrogen and 52% of the sulfur atoms are oxidized in C-PCPDTBT, whereas only 13% of nitrogen and sulfur are

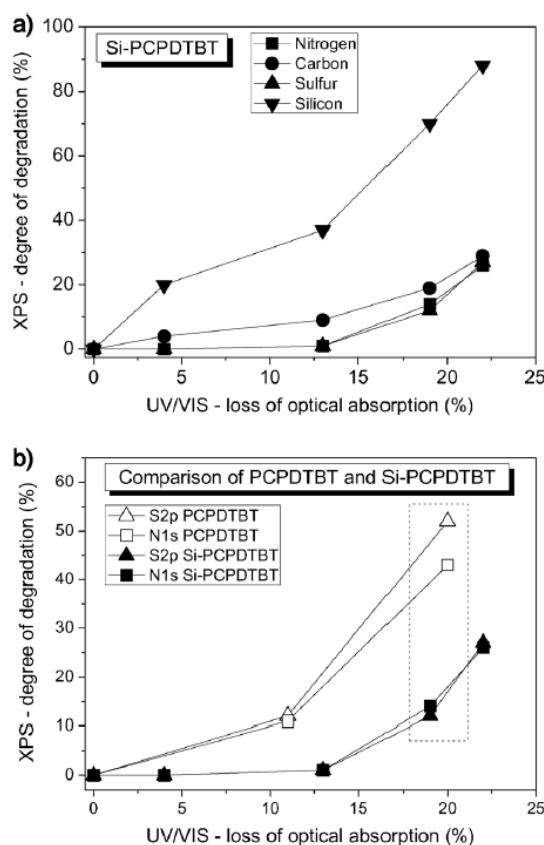


Figure 6. a) Correlation between UV/Vis absorption loss of a film of Si-PCPDTBT and the fraction of oxidized species of the elements C, N, S, and Si in this film, as obtained from the XPS results in Figure 4. For Si, only the polymer-related Si signal is used (see the Supporting Information). b) Comparison of the degradation diagrams of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT.

oxidized in Si-PCPDTBT. We suggest that the improved stability against oxidation may be due to the high reactivity of the silicon atom towards oxygen under illumination. It may act as an oxygen scavenger and therefore reduce the reaction rate of the other elements, as the degradation of these only increases significantly after most of the silicon atoms are oxidized. Polymer degradation in the solid state is often discussed according to the presence of hydroperoxide or peroxide species created at molecular positions where radicals are sufficiently stabilized. The tertiary bridging atom in these novel low-band-gap polymers seems therefore to be intrinsically the starting point of degradation.

Finally, we discuss the stoichiometry of the polymer C-PCPDTBT throughout the experiment. Before exposure to oxygen and light the intensity ratios of the N 1s, S 2p, and C 1s core-level spectra are in good agreement with the expected element ratio of 2:3:31 for this polymer. However, with advancing photooxidation a change in the element ratio is observed. The XPS core-level intensities of all elements are normalized to sulfur and displayed in Figure 7a. The intensity ratio between sulfur and nitrogen is about 1:0.7 for the pristine sample. During the experiment this ratio decreases significantly. The sulfur/carbon ratio changes as well. The relative intensity of carbon increases at the beginning but then decreases at the

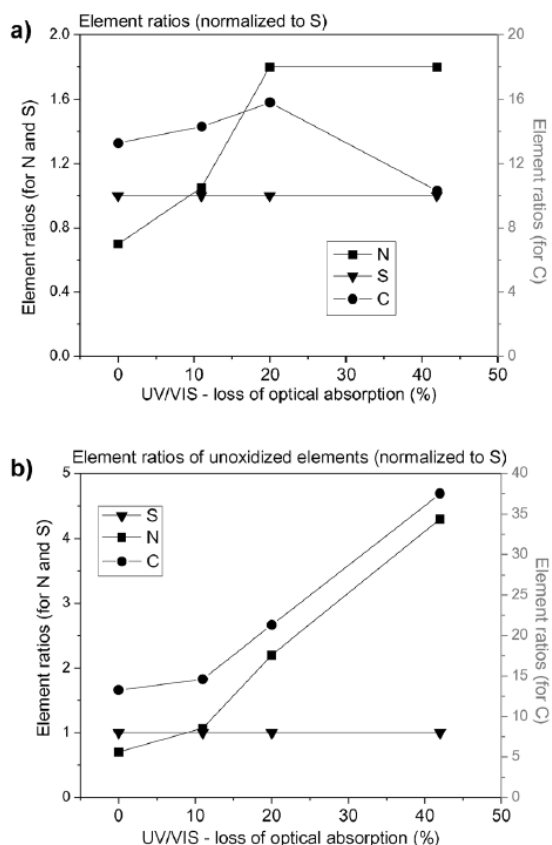


Figure 7. a) Evolution of the relative contents of the elements C, N, and S during the degradation of a C-PCPDTBT film, normalized to the respective values for sulfur. b) Evolution of the relative contents of the unoxidized species of the elements C, N, and S during the degradation of a C-PCPDTBT film, normalized to the respective values for sulfur.

end of the experiment. The changes in the element ratio indicate the formation and desorption of significant amounts of volatile reaction products during the photooxidation process. To a great extent these volatile products are formed out of carbon and sulfur. We assume that at the early stages of degradation parts of the CPDT unit are detached and later also the alkyl side chains leave the film.

The element ratios of the unoxidized species are determined and summarized in Figure 7b. Again the element ratio is normalized to sulfur and changes significantly during the degradation experiment pointing to the formation of volatile species. The remaining unoxidized polymer film exhibits an excess of carbon and nitrogen after photooxidation, which reveals again the high reactivity of the sulfur atoms. The change of the intensity ratio of the remaining unoxidized species illustrates that the chemical composition of the polymer has been changed. In particular, the increased ratio of “unoxidized nitrogen”/“unoxidized sulfur” of approximately 4:1 at the final step of the oxidation can only be understood by the assumption that part of the “unoxidized nitrogen” signal is due to nitrogen species that have formed during the degradation process and have a binding energy similar to that of nitrogen in benzothiadiazole (see above). On the other hand, the increased carbon/sulfur ratio may indicate a preferred oxidation of the π -conju-

gated system, whereas alkyl chains are less affected and contribute to the “unoxidized” carbon signal.

We note that these results reflect the situation of the polymer surface, as we investigated the element ratios with the surface-sensitive technique XPS. This allows a good examination of the surface degradation but ratios in the polymer bulk are not accessible and may differ.

2.3. Reaction Gradient

The information depths of UV/Vis absorption spectroscopy and XPS differ significantly, due to the vastly different mean free path of UV/Vis photons (≈ 200 nm) and photoelectrons (≈ 2.8 nm^[33]) with an AlK α X-ray source (1486.74 eV) as used in our experiments). A higher degree of degradation, obtained by XPS, could therefore point to a steep reaction gradient, with enhanced reaction rates near the surface of the about 100 nm thick film. Decreasing the excitation energy in XPS leads to a decrease of the mean free path lengths of the photoelectrons and thus to an increase of the surface sensitivity, and enables the investigation of a possible reaction gradient near the surface.

Figure 8 displays the S2p XPS spectra of a photodegraded C-PCPDTBT film, measured with varying excitation energies.

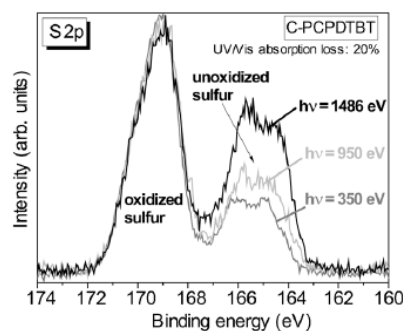


Figure 8. S2p XPS spectra of C-PCPDTBT measured at 20% of UV/Vis absorption loss. The surface sensitivity is varied by the change of the excitation energy $h\nu$. The lower intensity of the unoxidized sulfur signal indicates a significant higher fraction of oxidized sulfur at the uppermost surface.

Besides the excitation energy of 1486.74 eV the sample was also measured with 950 and 350 eV, decreasing the information depth (three times the mean free path) from 8.4 to 6.4 and 3 nm (calculated according to Seah and Dench^[33]), respectively. The S2p XPS spectra with different excitation energies are normalized to illustrate the difference between oxidized and unoxidized sulfur. The ratio between the oxidized and unoxidized sulfur peaks changes clearly with the excitation energy. A decrease of the excitation energy from 1486 to 350 eV leads to a decrease of the intensity of the unoxidized sulfur peak. This indicates a higher number of oxidized sulfur atoms near the surface than in the film bulk. The gradient is clearly visible in the top 2–3 nm of the polymer film and can therefore not be explained by the Lambert–Beer law, which predicts a gradient on the order of 200 nm when using green

light for degradation and even more when using wavelengths off the absorption maximum of the polymer. Thus, the significantly higher degree of degradation near the surface and the presence of a highly oxidized top polymer layer after photooxidation cannot be understood by the penetration of the light into the sample, and also the diffusion of oxygen will not be limited to the first polymer layer(s). Different underlying reasons for this behavior might be taken into consideration, such as the ordering or the adsorption of water or other molecules at the surface. As an example, it was found for P3HT that the ordering and aggregation of the polymer chains can vary at interfaces and surfaces, for example, by comparing C 1s and S 1s X-ray absorption spectra with different surface sensitivities (see the Supporting Information of Ref. [34]). Moreover, it was shown for this polymer that the orientation and thus the π -electron density distribution at the outermost surface can be even controlled.^[35]

Generally, a preferred oxidation of the topmost layer might be relevant for a solar cell device, as the top layer of the active layer forms the interface to an electrode and the charge carrier extraction may be influenced by a highly oxidized top polymer layer.

3. Conclusions

XPS and UV/Vis spectroscopy were used to investigate the stability and the photodegradation process of the two polymers C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT. The different information depth of the two methods enables the examination and comparison of bulk and surface degradation.

UV/Vis experiments reveal a different behavior of reaction rates for Si-PCPDTBT and C-PCPDTBT, thus illustrating the importance of the bridging atom for the polymer lifetime. For Si-PCPDTBT, a higher oxidation rate is observed in the beginning of the degradation. XPS was used to monitor the product evolution during the photodegradation, and revealed that the elements are oxidized with varying rates. Concerning the surface degradation, we obtain the highest reactivity for the sulfur atoms in the case of C-PCPDTBT. In the case of Si-PCPDTBT, however, the silicon atom shows the highest reactivity leading to an increased initial degradation, although the photooxidation of the remaining elements is delayed.

The element ratios measured with XPS indicate the formation of volatile species mainly formed out of sulfur and carbon. Additionally, XPS measurements with different excitation energies show a reaction gradient near the surface. This highly oxidized region at the surface has a thickness of about 2 nm and illustrates the importance of surface-sensitive techniques as methods with larger information depths, such as UV/Vis and IR spectroscopy, average over the whole film thickness.

Experimental Section

Si-PCPDTBT (molecular weight, MW = 53 000 g mol⁻¹, polydispersity, PD = 2.9) and C-PCPDTBT (MW = 56 000 g mol⁻¹, PD = 2.3) were obtained from Belectric OPV GmbH. Thin films of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT were coated on indium tin oxide substrates from *o*-di-

chlorobenzene solution (1% w/v). Photodegradation was carried out by using a LOT LS0106 solar simulator set to AM 1.5 conditions in ambient air. Degradation of the polymer films was monitored by recording the UV/Vis transmission spectra of the film with an Ocean Optics fiber optic spectrometer Maya2000 pro, using the solar simulator for both illumination of the sample and light source for the spectrometer. An additional degradation component due to the spectrometer beam could therefore be ruled out. To check the AM 1.5 conditions, absolute measurements of the photon flux in the sample surface were carried out by using the Ocean Optics spectrometer calibrated to absolute intensities.

Photoemission measurements (XPS) of the reaction products were performed by using a multichamber ultrahigh-vacuum system (base pressure 2×10^{-10} mbar), equipped with a Phoibos 150 cylindrical hemispherical analyzer (SPECS) and a monochromatic AlK α source. The energetic resolution determined from the width of the Fermi edge for XPS was about 400 meV. The spectra were energetically calibrated to reproduce the binding energy of Au 4f_{7/2} (84.0 eV), Ag 3d_{5/2} (368.21 eV), and Cu 2p_{3/2} (923.63 eV). Peak fitting was performed by using the program Unifit 2008.^[36]

Synchrotron radiation-based XPS experiments were carried out at the WERA dipole beamline of the Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) synchrotron facility, Germany. The beamline was usually set to an energy resolution of 150 meV at 350 eV photon energy. To achieve high energy reproducibility, an internal gold reference was mounted on the sample holder, which was recorded each time before an XPS spectrum of the sample was taken. With the objective of avoiding radiation-related degradation effects of the molecules, the incoming beam was defocused to reach a lower photon density.

Acknowledgements

We are grateful to W. Neu (Tübingen) for technical support. We thank Julia Neuendorf (Tübingen) and Holger Hintz (Tübingen) for contributions to the measurements. For financial support we thank the German Research Council (DFG: CH 132/24-1). We acknowledge the Synchrotron Light Source ANKA for provision of beam time.

Keywords: degradation · low-band-gap polymers · organic solar cells · photoelectron spectroscopy · photooxidation

- [1] C. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Haal, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709–712.
- [2] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884–2889.
- [3] M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.-J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 367–370.
- [4] M. Morana, H. Azimi, G. Dennler, H.-J. Egelhaaf, M. Scharber, K. Forberich, J. Hauch, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, K. Hingerl, S. S. van Bavel, J. Loos, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1180–1188.
- [5] H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 371–375.
- [6] H. Hintz, H. J. Egelhaaf, H. Peisert, T. Chasse, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 818–825.
- [7] M. Manceau, A. Rivaton, J. L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaitre, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 898–907.
- [8] M. Chabinyk, R. A. Street, J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123508.

- [9] M. Jørgensen, K. Norman, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 686–714.
- [10] A. Seemann, H. J. Egelhaaf, C. J. Brabec, J. A. Hauch, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1424–1428.
- [11] Y. Aoyama, T. Yamanari, N. Koumura, H. Tachikawa, M. Nagai, Y. Yoshida, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 899–903.
- [12] H. Hintz, H. Peisert, H. J. Egelhaaf, T. Chasse, *J Phys Chem. C* **2011**, *115*, 13373–13376.
- [13] D. C. Bento, E. C. R. Maia, R. V. Fernandes, E. Laureto, G. Louarn, H. de Santana, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 185–189.
- [14] S. Bellani, D. Fazzi, P. Bruno, E. Giussani, E. V. Canesi, G. Lanzani, M. R. Antognazza, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6291–6299.
- [15] A. Tournebize, P. O. Bussiere, A. Rivaton, J. L. Gardette, H. Medlej, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, F. C. Krebs, K. Norman, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4522–4528.
- [16] A. Rodrigues, M. C. R. Castro, A. S. F. Farinha, M. Oliveira, J. P. C. Tome, A. V. Machado, M. M. M. Raposo, L. Hilliou, G. Bernardo, *Polym. Test.* **2013**, *32*, 1192–1201.
- [17] N. Sai, K. Leung, J. Zadord, G. Henkelman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8092–8099.
- [18] H. Hintz, C. Sessler, H. Peisert, H. J. Egelhaaf, T. Chasse, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2739–2743.
- [19] E. T. Hoke, I. T. Sachs-Quintana, M. T. Lloyd, I. Kauvar, W. R. Mateker, A. M. Nardes, C. H. Peters, N. Kopidakis, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1351–1357.
- [20] A. Distler, P. Kutka, T. Saueremann, H. J. Egelhaaf, D. M. Guldi, D. Di Nuzzo, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4397–4405.
- [21] J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaaf, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173–191.
- [22] H. Hintz, H. J. Egelhaaf, L. Lüer, J. Hauch, H. Peisert, T. Chassé, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 145–154.
- [23] U. Aygül, H. Peisert, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, T. Chassé, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2345–2351.
- [24] G. Beamson, D. Briggs, *High-Resolution XPS of Organic Polymers—The Scienta ESCA300 Database*, Wiley, Chichester, **1992**.
- [25] D. Zerulla, I. Uhlig, R. Szargan, T. Chassé, *Surf. Sci.* **1998**, *402–404*, 604–608.
- [26] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518–4524.
- [27] U. Aygül, H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, A. Distler, S. Abb, H. Peisert, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4992–4998.
- [28] C.-K. Lu, H.-F. Meng, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 235206.
- [29] M. Collaud Coen, B. Keller, P. Groening, L. Schlapbach, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5077–5083.
- [30] J. Heeg, C. Kramer, M. Wolter, S. Michaelis, W. Plieth, W. J. Fischer, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *180*, 36–41.
- [31] H. Hintz, H. Peisert, U. Aygül, L. Latteyer, I. Biswas, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, D. Breusov, S. Allard, S. Scherf, T. Chassé, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 269–275.
- [32] J. Hopkins, J. P. S. Badyal, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, *34*, 1385–1393.
- [33] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2–11.
- [34] U. Aygül, H. Peisert, D. Batchelor, U. Dettinger, M. Ivanovic, A. Tournebize, S. Mangold, M. Förster, I. Dumsch, S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 119–125.
- [35] X. T. Hao, T. Hosokai, N. Mitsuo, S. Kera, K. K. Okudaira, K. Mase, N. Ueno, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10365–10372.
- [36] R. Hesse, T. Chassé, P. Streubel, R. Szargan, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1373–1383.

Received: July 9, 2014

Revised: September 26, 2014

Published online on November 10, 2014

CHEMPHYSICHEM

Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2015

Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT: Influence of the Bridging Atom on the Stability of a Low- Band-Gap Polymer for Solar Cell Application**

Umut Aygül,^[a] Hans-Joachim Egelhaaf,^[b] Peter Nagel,^[c] Michael Merz,^[c] Stefan Schuppler,^[c]
Klaus Eichele,^[d] Heiko Peisert,^{*,[a]} and Thomas Chassé^[a]

cphc_201402494_sm_miscellaneous_information.pdf

Fig. 1S)

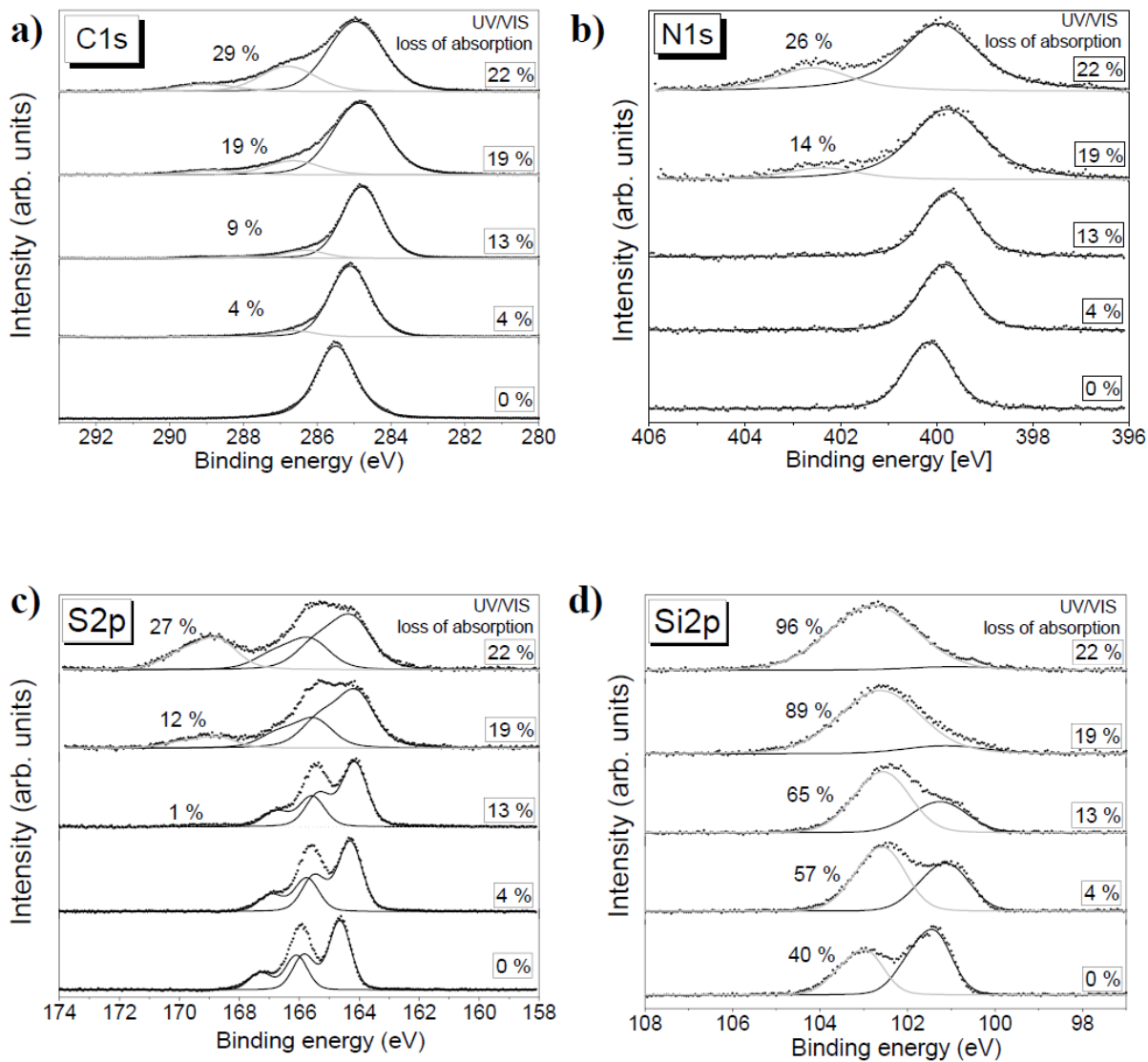


Fig. 1S: a) C1s, b) N1s, c) S2p and d) Si2p core level spectra of Si-PCPDTBT during the photodegradation. Black curves represent non-oxidized components; oxidized components are displayed in gray. Si-Signal is initially oxidized by 40% due to contamination with an inorganic Si containing compound. Only the polymer-related Si-Signal was used for the evaluation (see Fig. 6).

Supporting Fig. 2S)

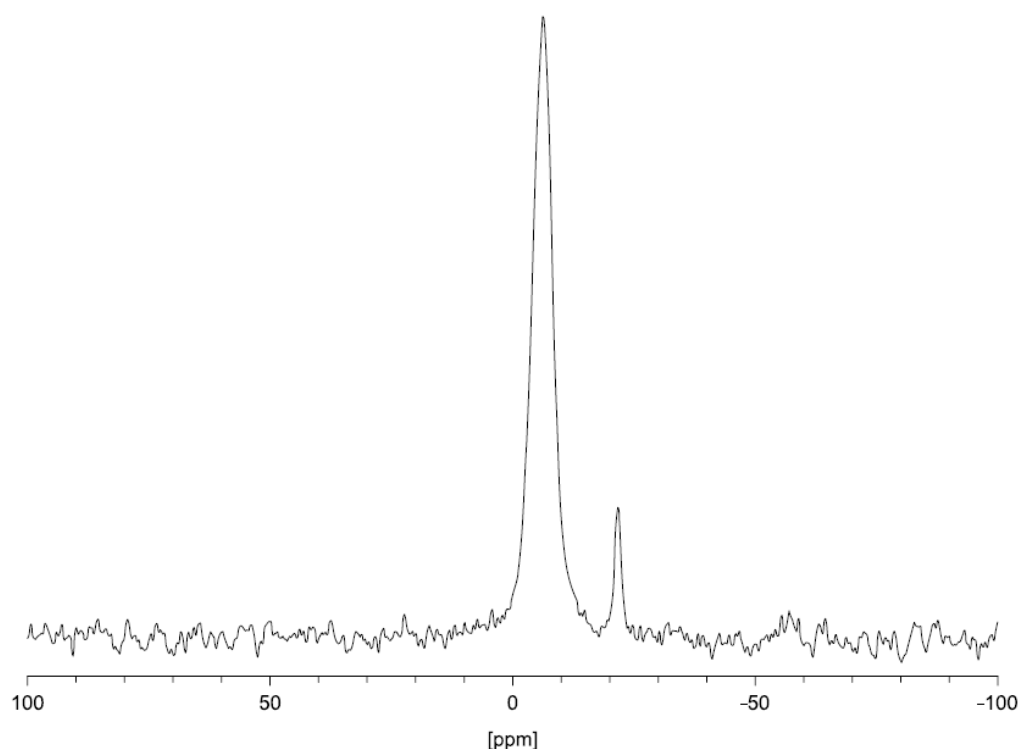


Fig. 2S: Silicon-29 HPDEC/MAS NMR spectrum of Si-PCPDTBT

The NMR spectrum was obtained at 7.05 T using a Bruker ASX-300 wide-bore NMR spectrometer operating at 59.63 MHz (^{29}Si) and 300.13 MHz (^1H) and equipped with a Bruker broad band, double-bearing magic-angle spinning (MAS) probe. The powder sample was packed in 7 mm o.d. zirconia rotors and spun at a spinning frequency of 3 kHz. The ^{29}Si NMR spectrum was acquired after single-pulse excitation of 6 μs pulse widths and under high-power proton decoupling (HPDEC), using a recycle delay of 8 s and accumulating 32044 scans. Chemical shifts are referenced with respect to external tetramethyl silane (TMS) by setting for external Q_8M_8 the peak at highest frequency to 12.4 ppm.

The main peak in the spectrum can be assigned to the polymer Si-atom but the ^{29}Si NMR spectrum points to the presence of additional siloxane-units in the powder. We assume that the additional Si originates from incompletely reacted educts used in the Stille-coupling reaction. [1S]

[1S] H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9034-9035

9. Publikationsliste

Publikationen

1. U. Aygül, H. Peisert, J. Frisch, A. Vollmer, N. Koch, T. Chassé, Electronic Properties of Interfaces between PCPDTBT and Prototypical Electrodes Studied by Photoemission Spectroscopy, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2345–2351.
2. U. Aygül, D. Batchelor, U. Dettinger, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, H. Peisert, T. Chassé, Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4870–4874.
3. U. Aygül, H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, A. Distler, S. Abb, H. Peisert, T. Chassé, Energy Level Alignment of a P3HT/Fullerene Blend during the Initial Steps of Degradation, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4992–4998.
4. U. Aygül, H. Peisert, D. Batchelor, U. Dettinger, M. Ivanovic, S. Mangold, M. Förster, I. Dumsch, S. Kowalski, S. Allard, Ullrich Scherf, T. Chassé, Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Influence of Annealing, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2014**, *128*, 119–125.
5. U. Aygül, H.-J. Egelhaaf, M. Merz, P. Nagel, S. Schuppler, H. Peisert, T. Chassé, Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT - Influence of the Bridging Atom on the Stability of a Low Band Gap Polymer for Solar Cell Application, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 428-435.
6. H. Hintz, H. Peisert, U. Aygül, F. Latteyer, I. Biswas, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, Electronic Structure and Interface Properties of a Model Molecule for Organic Solar Cells, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 269–275.
7. H. Peisert, I. Biswas, U. Aygül, A. Vollmer, T. Chassé, Electronic Structure of Cobalt Phthalocyanine Studied by Resonant Photoemission: Localization of Co related Valence Band States, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 126–129.
8. F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, U. Aygül, F. Latteyer, A. Vollmer, T. Chassé, Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Gold studied by X-ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Letters* **2010**, *1*, 3380–3384.

9. F. Latteyer, H. Peisert, U. Aygül, I. Biswas, F. Petraki, T. Basova, A. Vollmer, T. Chassé, Laterally Resolved Orientation and Film Thickness of Polar Metal Chlorine Phthalocyanines on Au and ITO, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11657–11665.
10. F. Petraki, H. Peisert, F. Latteyer, U. Aygül, A. Vollmer, T. Chassé, Impact of the 3d-Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111), *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21334–21340.
11. F. Petraki, H. Peisert, U. Aygül, F. Latteyer, J. Uihlein, A. Vollmer, T. Chassé, Electronic Structure of FePc and Interface Properties on Ag(111) and Au(100), *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11110-11116.
12. F. Petraki, H. Peisert, J. Uihlein, U. Aygül, T. Chassé, CoPc and CoPcF₁₆ on gold: Site-specific charge transfer processes, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 524–531.

Poster

1. Umut Aygül, Fotini Petraki, Holger Hintz, Heiko Peisert, Thomas Chassé, Interface properties and electronic structure of PCPDTBT - a promising polymer for organic solar cells; DPG Frühjahrstagung 2010, Regensburg.
2. Umut Aygül, David Batchelor, Ulf Dettinger, Heiko Peisert, Thomas Chassé, Orientation of low band gap polymers for organic solar cells studied using XAS; DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden.
3. Umut Aygül, Holger Hintz, Heiko Peisert, Thomas Chassé, Effect of light induced p-doping by oxygen on the energy level alignment of a P3HT/Fullerene blend; DPG Frühjahrstagung 2012, Berlin.
4. Umut Aygül, David Batchelor, Ulf Dettinger, Stefan Mangold, Heiko Peisert, Thomas Chassé, Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Effect of Annealing; ANKA User Meeting 2013, Karlsruhe.