

University of Groningen

Charge extraction from colloidal inorganic nanocrystals

Szendrei, Krisztina

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2011

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Szendrei, K. (2011). *Charge extraction from colloidal inorganic nanocrystals*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Tegenwoordig domineren silicium en andere kristallijne halfgeleiders de informatie technologie en fotonische industrie. Deze halfgeleiders worden over het algemeen epitaxiaal gegroeid of thermisch opgedampt op rigide substraten, resulterende in hoge productiekosten. Derhalve is er veel onderzoek gaande naar materialen die uit oplossing aangebracht kunnen worden, omdat deze compatibel kunnen zijn met flexibele substraten in combinatie met een proces op lage temperatuur en daarmee lagere productiekosten. Het gebruik van organische halfgeleiders, die uit oplossing aangebracht kunnen worden, heeft aanzienlijke vooruitgang geboekt, aangezien zij aan deze eisen kunnen voldoen. Aan de andere kant is hun bruikbaarheid beperkt tot golflengtes kleiner dan $1\mu\text{m}$, door hun gebrek aan infrarood absorptie.

Halfgeleidende nanokristallen (NC's), ook wel quantum dots genaamd, kunnen deze beperking overwinnen. Dankzij de kwantum opsluiting zijn hun brede absorptie en nauwe emissie afstembaar op een breed bereik van golflengtes, van het ultraviolet tot het nabije-infrarood, afhankelijk van de grootte en chemische samenstelling. Sinds de ontdekking van NC's bijna dertig jaar geleden is het onderzoek naar NC synthese beduidend vooruit gegaan, waardoor heden ten dage een precieze controle van de chemische samenstelling, grootte, vorm en oppervlakte eigenschappen mogelijk is. Voor de meeste toepassingen is de belangrijkste kwestie de controle van de oppervlakte chemie van de NC's, aangezien zij over het algemeen gesynthetiseerd worden met een organische moleculaire schil om hen heen. De rol van deze moleculaire schil is tweevoudig: i) om een goede oplosbaarheid en colloïdale stabiliteit te bewerkstelligen en ii) om bangelende bindingen aan het oppervlak te passiveren om non-radiatieve recombinatie op het oppervlak te verhinderen. Het grootste nadeel is dat deze moleculen elektrische isolatoren zijn. Daarom is het onvermijdelijk om het medium rondom de NC's te veranderen voor elektronische toepassingen. Tot nu toe zijn er een aantal strategieën gepresenteerd om ladingsextractie uit NC's mogelijk te maken, inclusief het integreren van NC's met isolerende liganden in halfgeleidende polymeer matrices en het bevestigen van electro-actieve eind-gefunctionaliseerde polymeren of kleine moleculen.

In dit proefschrift introduceren wij enkele alternatieve mogelijkheden om ladingsextractie uit PbS NC's mogelijk te maken en hun toepassing in hybride fotodetectoren en anorganische zonnecellen.

Efficiënte en stabiele fotogeleidende materialen met gevoeligheid over een breed spectraal gebied zijn onmisbaar voor toepassing in PD's en zonnecellen. Organisch/anorganische hybride systemen, samengesteld uit colloïdale NC's en fulleren derivaten zijn uitstekende kandidaten voor beide toepassingen door hun goede stabiliteit in een lucht omgeving, de mogelijkheid op een extreem brede en

afstelbare spectrale gevoeligheid en goedkope wijze van fabricage. Hoofdstuk 2 richt zich op de fabricage en studie van organisch/anorganische PD's gemaakt van [6,6]-feryl- C_{61} -butaanzuur methyl ester (PCBM) en PbS NC's. De morfologie van de actieve laag is gekarakteriseerd door verschillende microscopische technieken. Een efficiënte foto-geïnduceerde elektron overdracht van de NC's naar de fullerenen wordt inzichtelijk gemaakt door tijdsopgeloste fotoluminescentie spectroscopie op dunne films als bewijs voor de efficiënte NC sensitiviteit. De PD's vertonen een responsiviteit tot $0,32 \text{ AW}^{-1}$ en een detectiviteit van $2,5 \cdot 10^{10}$ Jones bij 1200 nm, wat vergelijkbaar is met commercieel verkrijgbare PD's.

In hoofdstuk 3 presenteren we een alternatieve manier om oppervlakte verandering van PbS en CdSe NC's in oplossing mogelijk te maken. Het hoofdstuk is toegewijd aan het onderzoek naar de succesvolle binding van een fullereen derivaat, namelijk 3,4-dihexyloxyferyl- C_{61} -butaanzuur (dPCBA) aan PbS en CdSe NC's. Dit molecuul is een uitstekende kandidaat om als electro-actieve ligand voor NC's te dienen, aangezien het een soortgelijke structuur en eigenschappen heeft als zijn beroemde verwant PCBM, welke veelvuldig gebruikt wordt als electron acceptor in bulk heterojunctie zonnecellen. Door het ontwerpen van liganden kunnen de elektronische eigenschappen afgesteld worden met een direct effect op de geleidings en optische eigenschappen van de dunne NC lagen. De oppervlakte bewerking is gevolgd door middel van evenwichts- en tijdsopgeloste fotoluminescentie (PL) experimenten, aangezien de verminderde mate van PL als een goede indicator voor NC-ligand interactie kan dienen. De dramatische reductie van PL voor beide NC's is een indicatie voor een effectieve coördinatie van dPCBA aan het oppervlak van de NC's. De electroactieve aard van de nieuwe complexen wordt bewezen door stroom-spanning (IV) metingen op dunne lagen van de NC-dPCBA complexen. De vergelijking van de relatieve energy niveau's van de geleidings- en valentieband van de NC's en de HOMO en LUMO (hoogst bezette- en laagst onbezette moleculaire orbitalen) niveau's van dPCBA geeft meer informatie om de PL reductie te begrijpen en ondersteunt het idee van foto-geïnduceerde ladingdragersoverdracht van de NC's naar dPCBA moleculen.

Zonnecellen gebaseerd op uit oplossing aanbrengbare colloïdale anorganische nanokristallen (NC's) hebben recentelijk toenemende aandacht gekregen dankzij de unieke optische en elektrische eigenschappen van de NC's. Tot nu toe werd de aanwezigheid van een isolerende moleculaire schil rondom de NC's gezien als het grootste obstakel voor hun gebruik in electronica en optoelectronica. Recentelijk zijn er verscheidene methodes ontwikkeld om lange isolerende moleculen, zoals oliezuur (OA), te vervangen met kortere en elektrisch geleidende liganden, zoals ethaandithiol (EDT) of benzeendithiol (BDT) na de depositie van een dunne laag. Deze methoden zijn gebaseerd op laag-voor-laag ligand uitwisseling na de depositie, wat de afstand tussen deeltjes kan verminderen en de elektronische koppeling tussen NC's kan verhogen. Deze methode laat de fabricage van

elektrisch beter geleidende lagen en hun gebruik als actieve laag in optoelectronische apparaten toe. In hoofdstuk 4 rapporteren we de fabricage van efficiënte PbS zonnecellen met PCE's van bijna 4%. Het effect van de grootte van twee verschillende NC's op de efficiëntie en sleutelparameters van de zonnecellen wordt bediscussieerd, samen met uitzonderlijke eigenschappen van het functioneren van de zonnecellen. De succesvolle uitwisseling van liganden wordt inzichtelijk gemaakt aan de hand van infraroodspectroscopie (FTIR). Naast de standaard karakterisatie van de zonnecellen wordt een simpel fysisch model aangewend om diepere inzichten te verkrijgen in het werkingsmechanisme en limiterende factoren van onze zonnecellen. De resultaten bewijzen dat de cellen niet ruimteladingsbegrensd zijn, aangezien de fotostroom lineair afhankelijk is van de lichtintensiteit. Daarnaast laten we zien dat de efficiëntie beïnvloed wordt door verstrikking van de ladingsdragers en de mate hiervan is afhankelijk van de grootte van de NC's.

Ten slotte wordt de herkomst van de temperatuursafhankelijkheid van de elektrische en optische eigenschappen van NC dunne lagen onderzocht. Wij demonstreren dat het netoo effect van de temperatuur op de efficiëntie van de zonnecellen zijn origine vindt in de temperatuurafhankelijkheid van V_{oc} en J_{sc} , terwijl de FF ruwweg constant blijft. De optische eigenschappen van dunne lagen van PbS voor en na benzeendithiol (BDT) behandeling vertonen een erg uitgesproken gedrag. De optische dichtheid (OD) en PL zijn beide roodverschoven na de liganduitwisseling en een extra roodverschuiving treedt op wanneer de temperatuur verlaagd wordt vanaf 293K. De variatie van de energie split door temperatuur kan verklaard worden door de thermische uitzetting van de band split van de NC's. Daarnaast worden de PL spectra van met BDT behandelde PbS NC's veel complexer: de PL is verminderd en extra emissie pieken verschijnen bij lagere temperaturen. De vermindering is een indicatie voor de aanwezigheid van non-radiatieve paden bij lagere temperaturen wat toegeschreven kan worden aan defect toestanden die verschijnen door de oppervlakte bewerking. Daarenboven suggereert een Gaussische analyse het voorkomen van intrinsieke en oppervlakte gerelateerde defect toestanden die als radiatieve en non-radiatieve kanalen voor recombinatie van ladingsdragers kunnen dienen.

In conclusie zijn de electronische toepassingen van NC's sterk afhankelijk van de aard van de oppervlakte liganden en de interactie tussen de NC's en de liganden. Daarom is aanmerkelijke inspanning nodig om nieuwe liganden te ontwerpen die het ladingstransport tussen aaneengrenzende NC's mogelijk kunnen maken, zonder bungelende bindingen en verstrikkingstoestanden te introduceren. Het is onwaarschijnlijk dat NC's in de nabije toekomst inlopen op kristallijne halfgeleiders; echter kunnen zij concurreren met organische electronica en amorf silicium.