

University of Groningen

Light-to-Energy Conversion in Organic Solar Cells and Molecular Motors

Hoang, Nong

DOI:
[10.33612/diss.218122032](https://doi.org/10.33612/diss.218122032)

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:
2022

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

Citation for published version (APA):
Hoang, N. (2022). *Light-to-Energy Conversion in Organic Solar Cells and Molecular Motors*. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.218122032>

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

Dit proefschrift richt zich op twee lichtgevoelige systemen: organische zonnecellen en door licht aangedreven moleculaire motoren. In beide systemen is licht de energiebron die moet worden omgezet in andere gewenste vormen van energie, zoals elektriciteit in zonnecellen en beweging op nanoschaal in moleculaire motoren. Dit proefschrift geeft inzicht in de conversie van licht naar elektriciteit in organische zonnecellen en stelt strategische benaderingen voor om verscheidene huidige beperkingen en uitdagingen van door licht aangedreven kunstmatige moleculaire motoren in hun echte toepassingen aan te pakken.

Organische zonnecellen hebben veel belangstelling getrokken van academische en industriële onderzoekers vanwege hun aantrekkelijke eigenschappen, zoals hun lichte gewicht, mechanische flexibiliteit en optische semi-transparantie. Deze mooie eigenschappen maken van organische zonnecellen veelbelovende kandidaten als draagbare stroombronnen, die ook kunnen worden gebruikt in de volgende generatie opto-elektronische systemen, zoals draagbare apparaten en energieconversie/opslagsystemen. Bovendien bieden organische zonnecellen die uit één materiaal bestaan, aanzienlijke voordelen door vereenvoudiging van de fabricage en thermische stabiliteit. In organische materialen kunnen excitonen - d.w.z. quasi-deeltjes gevormd na lichtabsorptie - dissociëren in ladingen (vrije elektronen en gaten) wanneer ze de grenzen van kristaldomeinen met verschillende moleculaire oriëntaties overschrijden. **Hoofdstuk 2** toont aan dat exciton diffusie over een grote afstand en het grote aantal domein kruisingen in alfa-sexithiofeen (α -6T) films, bijdragen aan de hoge opbrengst van exciton-naar-lading conversie. Tijdsopgeloste fotoluminescentiemetingen en kinetische Monte Carlo-simulaties laten zien dat de kans op dissociatie van een exciton aan de grens van een kristaldomein met verschillende moleculaire oriëntaties extreem laag is (~0,5%). Het totale aandeel in de gegenereerde ladingen, is echter aanzienlijk (meer dan 50% van de initiële excitonen), aangezien excitonen honderden keren domeingrenzen overschrijden vanwege hun lange diffusielengte. Dit feit zal uiteindelijk

bijdragen aan het begrip van de exciton-naar-lading-conversie in ultramoderne organische zonnecellen, waar de drijvende kracht van excitondissociatie klein is.

Als een zonnecel ook de fotonen met een lage energie, b.v. die in het infrarode spectrale gebied, gebruikt, verbetert de algehele efficiëntie van de stroomconversie. Het op-converteren van fotonen met een lage energie naar een excitatie met hogere energie, biedt opwindende mogelijkheden om het licht te benutten dat anders niet door zonnecellen zou worden gebruikt. Vooral foton op-conversie op basis van triplet-triplet-annihilatie is aantrekkelijk, omdat licht met een lage intensiteit, zoals zonlicht, gebruikt kan worden. In de eerste helft van **Hoofdstuk 3** wordt de op triplet-triplet-annihilatie gebaseerde op-conversie bestudeerd in het moleculaire systeem van een platina-porfyrine sensitizer (PtTPBP) en een triplet-annihilator (α -6T). Dunne films van α -6T, gedoopt met een lage concentratie (5 gew.%) PtTPBP, vertonen op-geconverteerde fotoluminescentie van α -6T — d.w.z. in het groen-gele gebied onder bestraling van het PtTPBP met rood licht van 635 nm. De excitondissociatie (na de foton op-conversie) bleek plaats te vinden aan de grenzen van de kristaldomeinen met verschillende moleculaire oriëntaties in α -6T:PtTPBP-films, vergelijkbaar met de zuivere α -6T-films in Hoofdstuk 2.

Organische zonnecellen die gebruik maken van de op-conversie op basis van α -6T:PtTPBP, vertonen een significante verbetering in de fotostroomdichtheid, tot aan één orde van grootte toe, in vergelijking met de referentie zonder het op-conversie systeem. Deze resultaten geven perspectief op het gebruik van uit één materiaal bestaande organische zonnecellen, met op triplet-triplet annihilatie gebaseerde op-conversie.

In de tweede helft van **Hoofdstuk 3** wordt een roterende moleculaire motor bestudeerd, aangedreven door moleculaire foton op-conversie, gebaseerd op triplet-triplet annihilatie. Een mengsel van PtTPBP en peryleen vertoonde op-geconverteerde fotoluminescentie van peryleen — d.w.z. in het blauwe gebied onder bestraling van PtTPBP met rood licht van 635 nm. Dit op-conversiesysteem werd in de moleculaire motor ingebouwd, door peryleen aan de bovenste helft van de motor te bevestigen. De op-geconverteerde excitatie-energie veroorzaakt zo de motorrotatie. Deze benadering opent een nieuwe route voor het aandrijven van moleculaire motoren met foton energieën, die lager zijn dan hun aangeslagen energieën.

Een moleculaire motor zou eventueel aangedreven kunnen worden door de absorptie van 2 fotonen met een nog lagere energie, zoals nabij-infrarood. Het probleem is echter

dat de absorptie cross-sectie van twee nabij-infrarode fotonen veel te laag is om de motorkern zelf te exciteren. **Hoofdstuk 4** demonstreert de functionaliteit van een roterende moleculaire motor, bevestigd aan de twee-foton absorberende kleurstof AF-343 onder 800-nm nabij-infrarood licht. De AF-343-kleurstof heeft een grote absorptie cross-sectie voor twee fotonen, een factor 1000 groter dan de motorkern, en dit maakt excitatie van de kleurstof met twee fotonen mogelijk. Ultrasnelle spectroscopie onthult een hoge efficiëntie van de overdracht van de excitatie-energie (~90%) van de AF-343-kleurstof naar de motorkern, voor daaropvolgende motorrotatie. De grote absorptie cross-sectie van twee fotonen en de efficiënte overdracht van excitatie-energie, zorgen ervoor dat het systeem kan werken met nabij-infrarood licht met een lage intensiteit. De zo aangepaste moleculaire motor uit dit hoofdstuk, samen met die uit hoofdstuk 3, maakt het makkelijker om toekomstige moleculaire motoren toe te passen in biologische omgevingen en materiaalwetenschappen.

Voor een toekomstig gebruik van moleculaire motoren in complexe (bio)omgevingen is monitoring van de exacte locatie van deze motoren op een niet-invasieve manier zeer wenselijk. Fotoluminescentie microscopie biedt deze mogelijkheid, aangezien deze techniek het mogelijk maakt om systemen te volgen op tot op het niveau van een enkel molecuul. Het ontwerp van de meeste van de huidige kunstmatige moleculaire motoren was echter gericht op het omzetten van de fotonenergie in motorrotatie, maar niet op fotoluminescentie. **Hoofdstukken 5 en 6** demonstreren een dubbele functie van zowel heldere fotoluminescentie als intrinsieke rotatie van moleculaire motoren. In Hoofdstuk 5 wordt de dubbele functie gerealiseerd door gebruik te maken van verschillende aangeslagen toestanden: motorrotatie vanuit een S_1 toestand en fotoluminescentie vanuit een hoger gelegen S_2 toestand. Bovendien vertoonden de motoren een aanzienlijke absorptie cross-sectie van twee nabij-infrarood fotonen (tot ~1100 GM) en roteren daarom met nabij-infrarood licht met lage intensiteit.

In **Hoofdstuk 6** werd de dubbele functie van motorrotatie en fotoluminescentie gerealiseerd via twee afzonderlijke chromoforen in het moleculair systeem — een roterende moleculaire motor en een efficiënte fotoluminescente kleurstof. De twee functies kunnen worden geselecteerd door verschillende golflengtes, ultraviolet-blauw en groen. Verder wordt de selectie beïnvloed door de polariteit van het oplosmiddel. Het motor-kleurstofstelsel vertoonde helderdere fotoluminescentie in minder polaire

oplosmiddelen en gaf de voorkeur aan motorrotatie in meer polaire oplosmiddelen. Ultrasnelle spectroscopie onthulde een correlatie tussen de levensduur van het moleculaire systeem in aangeslagen toestand en de polariteit van het oplosmiddel, wat leidde tot de oplosmiddelafhankelijkheid van de dubbele functie. Dit motor-kleurstofstelsel, samen met de motoren gepresenteerd in hoofdstuk 5, kan het begin zijn van een groep kunstmatige moleculaire motoren, die kunnen worden gemanipuleerd en waarvan de bewegingen op nanoschaal kunnen worden gevolgd.

Samenvattend biedt dit proefschrift een grondige studie van 2 types moleculaire systemen die licht gebruiken : om elektriciteit op te wekken in organische zonnecellen en om de rotatie van kunstmatige moleculaire motoren aan te drijven, voor toekomstige toepassingen in biologische omgevingen en zachte materialen. De auteur onthulde de fotofysische en fotochemische processen in deze moleculaire systemen met behulp van (ultrasnelle) spectroscopie. Maar in de bredere context is het hierin gepresenteerde werk het resultaat van nauwe en vruchtbare samenwerkingen met chemici, materiaalwetenschappers en theoretisch fysici. De resultaten en bevindingen van dit proefschrift dragen bij aan het begrip van exciton-naar-lading conversie in organische zonnecelmaterialen en aan de vooruitzichten van het gebruik van kunstmatige moleculaire motoren in reële toepassingen.