

University of Groningen

## Excitonic processes in polymer-based optoelectronic devices

Markov, Denis E.

**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:*

2006

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

*Citation for published version (APA):*

Markov, D. E. (2006). *Excitonic processes in polymer-based optoelectronic devices*. 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).

### 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

Geconjugeerde polymeren worden gezien als materialen die aantrekkelijk zijn voor optoelektronische toepassingen zoals licht-emitterende diodes en zonnecellen. Excitonprocessen spelen een belangrijke rol bij de werking van deze op polymeren gebaseerde toepassingen. Met name voor het oogsten van fotonen in de geconjugeerde polymeer fase van bulk heterojunctie polymeer:fullereen fofovoltaasche (PV) cellen is de migratie van excitonen belangrijk. De excitondiffusielengte zet een limiet op de karakteristieke grootte van de polymeer fase voor dit type PV cel. Voor licht-emitterende diodes gebaseerd op polymeren (PLEDs) die afgeleid zijn van poly(*p*-fenyleen vinyleen) (PPV), is er aangetoond dat een metallische kathode zeer effectief de elektroluminescentie (EL) uitdooft via fotoexcitatie-energieoverdracht van het polymeer naar het metaal. Het verbeteren van de prestaties van deze op polymeren gebaseerde toepassingen vereist een fysisch begrip van exciton migratie en uitdoving in dunne films van geconjugeerde polymeren. Het belangrijkste doel van dit proefschrift is het verlenen van inzicht in de intrinsieke eigenschappen van exciton-processen die cruciaal zijn voor de werking van op polymeren gebaseerde optoelektronische technologieën.

In Hoofdstuk 2 bestuderen we de excitondiffusielengte in een willekeurig geordend copolymeer van poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-*p*-fenyleen vinyleen) en poly[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,1'-bifenyleen-2,5-vinyleen] (NRS-PPV). Dit is een PPV afgeleide die geschikt is voor gebruik in optoelektronische toepassingen die gefabriceerd worden vanuit een oplossing. Exciton-diffusie en fotoluminescentie-uitdoving in geconjugeerde polymeer/fullereen heterostructuren worden bestudeerd met gebruik van tijdsopgeloste fotoluminescentiemetingen. Er wordt aangetoond dat als we polymeerlagen maken met spincoaten en daar C<sub>60</sub> bovenop dampen, dat dit leidt tot slecht gedefinieerde heterostructuren. Het C<sub>60</sub> diffundeert de polymeer laag in, op een tijdschaal van enkele uren, en maskeert vervolgens de intrinsieke exciton-processen. Het eindresultaat is dat de analyse van de fotoluminescentie-uitdoving van een dergelijke heterostructuur leidt tot een sterke overschatting van de excitondiffusielengte. Dit artefact kan worden teniet gedaan middels het gebruik van een gemobiliseerde elektron-acceptor laag. Voor dit doeleinde is er een nieuwe fullereen afgeleide met twee diacetyleen delen ontwikkeld die gepolymeriseerd kan worden in de vaste fase. Na het polymeriseren is de resulterende poly(F2D) laag volledig onoplosbaar zodat goed gedefinieerde heterostructuren geconstrueerd kunnen worden met elk willekeurig oplosbaar materiaal erbovenop. Het dient zodoende als een ideaal substraat acceptor materiaal om de exciton-diffusie te bestuderen in zachte materialen zoals geconjugeerde polymeren. Analyse van de metingen aan dit modelstelsel dat bestaat uit een NRS-PPV/poly(F2D) heterostructuur, door middel van metingen aan tijdsge-

greerde fotoluminescentie-uitdoving, laten zien dat de excitondiffusielengte  $5 \pm 1$  nm bedraagt.

De evolutie van de excitonen-populatie in geconjugeerde polymeren in ruimte en tijd kan alleen beschreven worden indien de excitondiffusiecoëfficiënt bekend is. In Hoofdstuk 3 wordt de excitondiffusiecoëfficiënt rechtstreeks verkregen uit de dynamica van de fotoluminescentie van (PPV afgeleide/polymeriseerbare fullereen) bilaag-heterostructuren. Er wordt gedemonstreerd dat n enkele excitondiffusiecoëfficiëntwaarde gebruikt kan worden als een parameter die de dynamica van de excitonmigratie in geconjugeerde polymeren beschrijft. De fotoluminescentie-veralcurves van polymeerlagen met verschillende laagdiktes worden consistent beschreven met gebruik van een excitondiffusiecoëfficiënt van  $3 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s. De resulterende waarde voor de excitonmigratieradius is 6 nm, wat een maat is voor het actieve deel van de PPV/fullereen heterojunctie voor fotonvoltoetsche toepassingen.

Om een eventueel verband tussen de ladingsdragermobiliteit en de exciton-diffusie parameters in geconjugeerde polymeren aan te tonen, voeren we tijdsopgeloste fotoluminescentie-uitdoving metingen uit op polymeer/fullereen bilagen voor verschillende PPV afgeleides met een variërende mate van energetische wanorde. De breedte van de Gaussische DOS  $\sigma$ , die een maat vormt voor de wanorde in het polymeer, neemt af door chemische modificatie van het PPV. We tonen aan in Hoofdstuk 4, bij de numerieke modellering van de fotoluminescentievervalcurves van PPV/fullereen heterostructuren, dat een afname van de elektronische Gaussische DOS breedte van 125 naar 92 meV leidt tot een toename van de ladingsdragermobiliteit met drie ordegrottes en een toename van de excitondiffusiecoëfficiënt met n ordegrootte. De excitondiffusielengte daarentegen is onafhankelijk van de mate van energetische wanorde, omdat de toename van de diffusiecoëfficiënt gecompenseerd wordt door een afname van de levensduur van het exciton, wat leidt tot een excitondiffusielengte van 5 tot 6 nm voor de diverse PPV afgeleides.

De excitondiffusielengte in geconjugeerde polymeren is van dezelfde orde grootte als de schattingen voor de karakteristiek lengte van de energieoverdracht van excitonen naar een metaal. Voor licht-emitterende toepassingen gebaseerd op polymeren is het zodoende een fundamentele vraag welke van deze twee processen de hoofdrol speelt bij het uitdoven van excitonen bij het raakvlak met een metallische elektrode. De dynamica van exciton-uitdoving in een geconjugeerd polymeer, veroorzaakt door de aanwezigheid van een metaalfilm, wordt onderzocht in Hoofdstuk 5. De uitdoving wordt beheerst door directe, stralingsloze energieoverdracht naar het metaal en wordt verder versterkt door diffusie van excitonen naar het gebied waar de exciton populatie sterk verlaagd is, nl. bij het raakvlak tussen het polymeer en het metaal. De tijdsopgeloste luminescentie wordt beschreven door een numeriek excitondiffusiemodel waarin de energieoverdracht meegenomen wordt middels lange-afstand dipool-dipool interacties bij de metallische spiegel. Onze kennis over de exciton migratie in het zuivere polymeer stelt ons in staat om de bijdragen aan het exciton-uitdovingproces van de exciton-diffusie en de energieoverdracht naar het metaal te scheiden. Voor een aluminium elektrode treedt er een sterke exciton-uitdoving plaats binnen een gebied van typisch 15 nm. Dit gebied kan gedeconstrueerd worden naar een karakteristiek bereik voor de energieoverdracht van 7.5 nm en een excitondiffusielengte van 6 nm. Het is

aangetoond dat de energieoverdrachtsnelheidsafhankelijkheid van de inverse van de afstand tot de derde macht toepasbaar is voor polymeer/metaal structuren bij afstanden tot enkele tientallen nanometers. Een analyse van de luminescentievervalcurves resulteert in typische waarden voor het bereik van de energieoverdracht van 9.5 en 7.5 nm voor respectievelijk goud en aluminium.

De uitdoving van excitonen bij de Ba-Al kathode van een PLED en de gevolgen voor het prestatieniveau, worden onderzocht in Hoofdstuk 6. Met gebruik van de hierboven gepresenteerde aanpak wordt het verval van de luminescentie geanalyseerd, inclusief stralingsloze energieoverdracht naar de metallische kathode en exciton-diffusie. De resultaten van deze optische studies werden gecomplementeerd in een PLED model dat gebaseerd is op experimentele resultaten aangaande ladingstransport en bimoleculaire recombinatie. De exciton-dichtheidsprofielen voor alle aangebrachte voltages werden uitgerekend. De combinatie van de optische en elektrische karakterisaties heeft tot een kwantitatieve beschrijving van de voltage-afhankelijkheid van de conversie-efficiëntie van een op NRS-PPV gebaseerde PLED geleid.

Het fabriceren van polymeerlagen middels spin coaten impliceert dat de polymeerketens zich voornamelijk in een vlak bevinden dat parallel ligt aan het substraat. In Hoofdstuk 7 rapporteren we een studie van de anisotropie van de exciton-diffusie in een PPV afgeleide middels tijdsopgeloste luminescentie in een polymeer:fullereen mengsel modelsysteem, waarin de exciton-vangers (fullereen moleculen) willekeurig gedistribueerd zijn in drie dimensies. De diffusie-gedreven beweging van excitonen in de richting van deze exciton-vangers wordt gemodelleerd met gebruik van een theorie waarin de deeltjes een door willekeur bepaald traject volgen en waarin de excitonen voornamelijk migreren in  $n$  dimensie. Een exciton-diffusie constante van  $(4 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$  en een diffusielengte van 7 nm die verkregen zijn voor een preferentiele richting voor de exciton migratie zijn identiek aan de waarden die eerder gevonden werden in het polymeer/fullereen bilaag-modelsysteem. Dit laat zien dat de exciton-dynamica in PPV in essentie gedomineerd wordt door een  $n$ -dimensionale migratie loodrecht op de film.

