

University of Groningen

## Synthetic strategies for modifying dielectric properties and the electron mobility of fullerene derivatives

Jahani Bahnamiri, Fatemeh

**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:*

2016

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

*Citation for published version (APA):*

Jahani Bahnamiri, F. (2016). *Synthetic strategies for modifying dielectric properties and the electron mobility of fullerene derivatives*. Rijksuniversiteit Groningen.

### 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.*

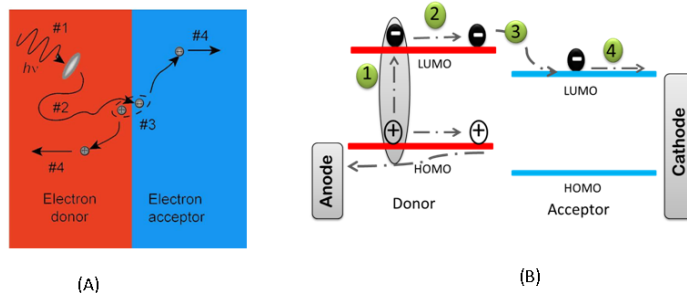
# Samenvatting

In 1985 werd een nieuwe klasse koolstofmoleculen ontdekt, genaamd fullerenen, die snel de interesse van veel onderzoekers trokken vanwege hun interessante eigenschappen. Vanuit een structureel perspectief zijn fullerenen (bijna) sferische moleculen bestaand uit vijf- en zeshoekige ringen. De ringen zijn op zonnemanier met elkaar verbonden dat nooit twee vijfhoeken aan elkaar grenzen en dat alle dubbele bindingen geconjugeerd zijn.

Uit een functioneel perspectief bieden fullerenen rijke onderzoekskansen in scheikunde, materiaalwetenschappen, medische wetenschappen en veel andere disciplines dankzij hun unieke eigenschappen. Echter, het zijn de elektronenaccepterende en geleidende eigenschappen die ze uitermate geschikt maken voor organische elektronica en met name zonneceltoepassingen.

Organische zonnecellen (Organic PhotoVoltaics, OPV) bestaan gebruikelijk uit twee hoofdcomponenten. Het eerste component, de donor, is een licht absorberend materiaal (vaak geconjugeerde polymeren), dat positieve ladingen geleidt. Het tweede materiaal, de acceptor, is een elektronenaccepterend materiaal (in ons geval een fullereenderivaat), dat negatieve ladingen geleidt. De werking van een organische zonnecel is als volgt: Zodra licht met een geschikte energie wordt geabsorbeerd door het polymeer wordt een elektron aangeslagen naar een orbitaal van hogere energie en blijft een positieve lading (gat) achter. Zo vormt zich een vrij sterk gebonden elektron-gat paar, een exciton. Als dit gebeurt in de nabijheid van een elektron accepterend materiaal (b.v. fullereen), dan kan dit exciton diffunderen naar de interface tussen polymeer en fullereen, en het elektron kan worden overgedragen van het polymeer naar het fullereen. Het fullereenmolecuul heeft nu een negatieve lading, en het polymeer heeft het achtergebleven gat, de positieve lading. Zodra het exciton succesvol is opgesplitst in vrije ladingen reizen het elektron en het gat door respectievelijk de fullereen- en polymeerdomeinen naar de elektroden, waar zij genjecteerd kunnen worden (Fig 1).

Zoals uitgelegd, is het werkprincipe van organische zonnecellen gebaseerd op het splitsen van een exciton (elektron-gat paar) bij absorptie van licht. Het is bekend dat deze elektron-gatparen door Coulombkrachten gebonden zijn in organische materialen. Daarom is het logisch dat als de Coulombinteractie tussen het elektron en het gat verminderd zou worden, de ladingsscheiding makkelijker zou zijn en de efficiëntie van de zonnecellen zou verbeteren. Aangezien Coulombinteractie omgekeerd evenredig is met de relatieve dielektrische constante van het



**Figuur 1:** Het mechanisme van lading extractie in een donor/acceptor zonnecel.

medium,  $\epsilon_r$ , is de lage diëlektrische constante, en bijbehorende hoge exciton-bindingsenergie, van organische materialen een groot knelpunt voor het verhogen van de efficiëntie van organische zonnecellen. Hierbij moet worden opgemerkt dat de lage diëlektrische constante in organische materialen niet alleen leidt tot hoge exciton-bindingsenergie, maar dat die ook de recombinatie van ladingen bevordert. Recombinatie kan voorkomen tussen elektronen en gaten die afstammen van hetzelfde exciton (geminate recombination) of van verschillende excitonen (non-geminate recombination). De recombinatie van elektron-gatparen is een van de grote verliesmechanismen in OPVs gebleken. Daarom is een van de mechanismes om de efficiëntie van organische zonnecellen te verbeteren het verhogen van de  $\epsilon_r$  van organische materialen, wat het hoofdonderwerp van dit proefschrift is.

Alles tezamen, om de limieten van organische zonnecellen te verleggen, lijkt het cruciaal om nieuwe methodes te ontwikkelen om de diëlektrische constante van organische halfgeleiders te verhogen. Ondanks het belang zijn er, tot op heden, maar weinig pogingen om de diëlektrische constante van organische halfgeleiders te verhogen gepubliceerd. In dit proefschrift richten we ons voornamelijk op fullereenderivaten als potentiële kandidaat voor zonneceltoepassingen. Het doel van het werk beschreven in deze scriptie is om fullereenderivaten met hogere diëlektrische constanten en elektronenmobiliteit te ontwikkelen via een synthetische aanpak, terwijl alle andere elektrochemische eigenschappen onveranderd blijven. Deze scriptie is als volgt ingedeeld:

In hoofdstuk 2 is het effect van het plaatsen van sterke permanente-dipool groepen bestudeerd. In dit opzicht zijn de synthese, karakterisatie, en elektrochemische eigenschappen van fullereenderivaten met een push-pull (elektron duwende en elektron trekkende) groep in de zijketen (PCBDN en PPP) en bijbehorende referentie analogen zonder push-pull groep (PCBBz en PP)

beschreven. Experimentele metingen aan de gesynthetiseerde stoffen laten zien dat de toevoeging van deze dipoolgroepen geen noemenswaardig effect heeft op de diëlektrische constante van de stoffen. Echter, theoretische analyses laten een verbeterde ladingsscheiding zien in deze stoffen door de heroriëntatie van de dipolen, wat kan leiden tot verbeterde OPV devices. Een synthetische manier wordt voorgesteld om de diëlektrische constante van fullereenderivaten te verhogen door middel van flexibele polariseerbare zijgroepen. We laten zien dat de toevoeging van triethyleenglycolmono-ethylether (TEG) zijketens aan fulleropyrrolidines de diëlektrische constante verhogen met  $\sim 46$  procent, zonder afname van de optische eigenschappen, elektronmobiliteit, of verandering van de orbitaalenergieën van de stoffen.

In hoofdstuk 4 wordt het effect van verscheidene parameters op de diëlektrische constante systematisch bestudeerd. Ten eerste onderzoeken we het effect van het veranderen van de lengte van ethyleenglycolachtige ketens. Het resultaten laten zien dat de afhankelijkheid van de diëlektrische constante van de lengte van de TEG keten niet significant is. Vervolgens bestudeerden wij het effect van het toevoegen van zijketens met een hoge diëlektrische constante en sterk polariseerbare groepen aan de chemische structuur van het fullereen. Op dit moment hebben we nog niet genoeg data van deze stoffen om conclusies te kunnen trekken.

Onze zoektocht naar geconjugeerde organische materialen die een hoge elektronenmobiliteit laten zien is beschreven in hoofdstuk 5. Eerst zijn drie fullereenderivaten met een verschillend aantal acetyleengroepen in de zijketens ontworpen, gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. Vervolgens is hun elektronenmobiliteit onderzocht door middel van de space-charge limited current (SCLC) methode. Onze eerste resultaten gaven een dramatisch verbeterde elektron mobiliteit aan in dunne lagen van fullereenderivaten met een acetyleendeel in elke alkyl zijketen (F2M) en zelfs in een laag van soortgelijke fullereenderivaten met simpele verzadigde alkyl zijketens (F2A), na licht annealen. Dit annealen resulteerde ook in sterk geordende lagen, zoals gevisualiseerd met TEM. Echter, de spectaculaire mobiliteiten laten een sterke afhankelijkheid zien van het elektrode materiaal dat gebruikt wordt voor de ladingsinjectie in de organische laag. Keuze van een ander elektrode materiaal resulteert in meer gebruikelijke waarden voor de mobiliteit van de ladingsdragers. Uit deze onderzoeken concluderen wij dat een vorm van doping van de organische halfgeleider plaatsvindt wanneer LiF wordt aangebracht als elektrode.