



UNIVERSITATEA
BABEŞ-BOLYAI



Universitatea Babeş-Bolyai

Facultatea de Fizică

**Stabilirea relațiilor existente între
microsturură și proprietățile optoelectronice
ale filmelor subțiri de tip donor - acceptor**

Rezumat

Student doctorand: Ottó Todor-Boér

Conducător științific: Prof. Dr. Leontin David

Cluj-Napoca

2021

Cuprins

INTRODUCERE	
Capitolul 1	
ENERGIA REGENERABILĂ	
1.1. Aspecte legate de necesitățile energetice.....	
1.2. Celulele solare - dispozitive de energie regenerabilă	
1.3. Polimeri semiconductori.....	
1.4. Fullerenele ca parte a soluției pentru energie regenerabilă	
Capitolul 2.....	
METODE DE PRELUCRARE ȘI CARACTERIZARE A MATERIALELOR	
2.1. Materialele utilizate pentru fabricarea straturilor subțiri active	
2.1.1. Donori de electroni.....	
2.1.2. Acceptori de electroni	
2.2.3. Solvenți	
2.2. Prepararea și prelucrarea filmelor subțiri	
2.2.1. Spin casting.....	
2.2.2. Convective self-assembly.....	
2.3. Caracterizarea structurală și optoelectronică a microstructurii filmului.....	
2.3.1. Ultraviolet-Vizibil Spectroscopie.....	
2.3.2. Spectroscopie de fotoluminescență	
2.3.3. Microscopie optică	
2.3.4. Microscopia forței atomice.....	
2.3.5. Microscopie de imagistică pe toată durata fluorescenței	
2.3.6. Microscopie prin scanare electronica.....	
2.3.7. Microscopie electronică de transmisie	

Capitolul 3.....	
CONTROLUL MICROSTRUCTURII ÎN FILME ACTIVE DIN POLIMER:FULERENE PRIN AUTO-ASAMBLARE CONVECTIVĂ	
3.1. Obiectiv.....	
3.2. Metode de preparare a filmelor subțiri	
3.3. Rezultate	
3.4. Concluzii	
Capitolul 4.....	
MODIFICAREA PROPRIETĂȚILOR OPTOELECTRONICE ALE FILMELOR DE POLIMER CONJUGATE ȘI AMESTECURI PRIN INDUCEREA MODIFICĂRILOR MICROSTRUCTURALE.....	
4.1. Obiectiv.....	
4.2. Metode de preparare a filmelor subțiri	
4.3. Rezultate	
4.4. Concluzii	
Capitolul 5.....	
ÎMBUNĂTĂȚIREA QUENCHING-ULUI DE FOTOLUMINESCENȚĂ ÎN FILME DE TIP DONOR–ACCEPTOR PCE11:PPCBMB PRIN OPTIMIZAREA MICROSTRUCTURII FILMELOR	
5.1. Obiectiv.....	
5.2. Metode de preparare a filmelor subțiri	
5.3. Rezultate	
5.4. Concluzii	
Capitolul 6.....	
INFLUENȚA DOPAJULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTOELECTRONICE ALE MATERIALELOR ACTIVE	
6.1. Obiectiv.....	

6.2. Metode de preparare a filmelor subțiri	
6.3. Rezultate.....	
6.4. Concluzii	
CONCLUZII GENERALE.....	
PERSPECTIVE - PLANURI VIITOARE.....	
MULȚUMIRI.....	
ANEXE	
Lista publicațiilor ISI aferente tezei de doctorat	
Lista publicațiilor	
Participarea la conferințe științifice	
Participarea la cursuri de formare.....	
Proiecte de cercetare.....	
REFERINȚE.....	

Cuvinte cheie

celule solare organice, polimeri conjugați, fullerene, polifullerene, morfologie, straturi active, PL quenching, auto-asamblare convectivă, spin coating, microstructura filmului;

Rezumat

În ultimul deceniu, polimerii conjugați s-au bucurat de o atenție specială datorită utilizării lor într-un domeniu foarte larg de aplicații, de la dispozitive energetice organice [1-3], până la dispozitive pentru stocarea energiei [4], la termoelectronică și bioelectronică [5, 6], la baterii [7], la fonică [8], etc. Deși lucrările de specialitate demonstrează că eficiența celulelor solare organice crește în fiecare an [9-12], există încă o provocare extraordinară de a înțelege clar modul în care diferiți factori legați de procesarea materialelor și/sau de mecanisme fizice specifice influențează conversia luminii în electricitate. În general, în straturile active ale fotovoltaicelor, un polimer conjugat, donor de electroni este amestecat cu un material acceptor de electroni, cel mai frecvent fullerene. Amestecurile rezultate formează rețele de heterojoncțiune interpenetrate cu o suprafață interfacială donor-acceptor crescută care poate stimula disocierea excitonului [13] și, care poate influența alte fenomene fizice interne [14, 15]. În același timp, proprietățile de absorbție și emisie ale luminii sunt, de asemenea, cunoscute ca fiind influențate de microstructură [16, 17]. Ca rezultat, eficiența conversiei depinde, în esență, de microstructura heterojoncțiunii de tip "bulk" [18]. Astfel, necesitatea unor filme din polimeri conjugați prezentând microstructuri cu proprietăți de absorbție specifice [19], mobilitate bună pentru transportul golurilor [20], cristalinitate ridicată [21], morfologie și agregare controlabile [22], este bine justificată.

În general, filmele care prezintă o microstructură optimizată pot fi obținute prin expunerea polimerilor conjugați [14, 21, 23-25] la o multitudine de metode de procesare. De exemplu, împachetarea și agregarea moleculelor în filmele polimerice subțiri pot fi manipulate într-o anumită măsură, prin variația vitezei de depunere a spin-coater-ului [26]. În comparație, auto-asamblarea convectivă (CSA) este un tip de tehnică de eficientă de fabricare a filmelor uniforme și structurate din polimeri conjugați [16]. Acest lucru se datorează în principal posibilității de a varia cu precizie viteza de depunere, adică timpul pe care

moleculele polimerice îl pot folosi pentru a adopta/atinge conformațiile lor moleculare aproape finale chiar în timpul formării filmului.

În această teză, lucrăm cu amestecuri din diferiți polimeri organici (ca donori de electroni) și fulerene (ca acceptori de electroni) pentru a determina ingredientele și condițiile experimentale/de procesare ideale pentru producerea materialului activ al dispozitivelor optoelectronice, utilizând tehnici de depunere precum spin-coating și CSA. După cum vom vedea, acest obiectiv nu este ușor de atins deoarece materia organică este extrem de sensibilă la o mulțime de parametri de procesare. Un astfel de parametru este temperatura de dizolvare, deoarece majoritatea soluțiilor polimerice trebuie încălzite timp de câteva ore pentru a obține o soluție omogenă. În plus, nici temperatura de depunere nu este de neglijat [27]. Mai mult, selectarea atentă a solventului este, de asemenea, un pas important, deoarece timpul de evaporare al solvenților afectează structura finală a filmului subțire. [28].

Fiecare polimer conjugat cristalizează diferit și se amestecă diferit cu fulerenele, astfel încât au fost testate mai multe combinații în cadrul acestui studiu. Este foarte important ca perechile de donori și acceptori să aibă contact pe cea mai mare interfață posibilă deoarece aceasta joacă un rol important în separarea sarcinilor, dar în același timp ar trebui să formeze structuri mai degrabă ordonate/interconectate prin întregul film atât pe orizontală cât și pe verticală. Acest lucru se datorează faptului că separarea sarcinilor are loc cel mai eficient la interfața donor-acceptor [29], în timp ce sarcinile trebuie să se poată deplasa prin filme către electrozi. Prin urmare, tehnica utilizată pentru prepararea filmelor subțiri active este de o importanță capitală deoarece influențează microstructura finală a filmului și, astfel, proprietățile optoelectronice ale stratului activ [30].

Teza noastră introduce două noutăți în lumea științifică, dintre care una este utilizarea unei tehnici de depunere a filmului subțire: auto-asamblarea convectivă. Folosind această tehnică de depunere de tip „doctor-blade” am reușit să creăm straturi active subțiri cu microstructură controlată și să inducem modificări ale proprietăților optoelectronice rezultate. Cealaltă noutate este legată de experimentele efectuate pe un sistem de polifulerenă care a fost, din

câte știm, primul de acest fel raportat. Acest nou material obținut, pe baza de polifulerenă, a fost amestecat cu polimeri semiconductori cunoscuți pentru a forma straturi active în scopul de a controla mai bine procesele de formare a structurii în astfel de straturi și de a studia proprietățile lor optoelectronice neînțelese.

Am arătat că microstructura co-cristalină polimer-fulerenă complet intercalată poate fi obținută atunci când se depun straturi subțiri folosind tehnica de auto-asamblare convectivă. Mai mult, această microstructură pare a fi dependentă, în condiții specifice de depunere a filmului, de dimensiunea fulerenei. Utilizarea fulerenelor cu dimensiuni puțin mai mari duce la o microstructură multifazică compusă din domenii de polimeri ordonați, fulerene agregate și structură co-cristalină polimer-fulerenă.

Am demonstrat, prin metode spectroscopice și microscopice, că dispunerea moleculară a diferiților polimeri semiconductori și a amestecurilor polimer-fulerene poate fi controlată prin metoda CSA. Prin variația vitezei CSA s-au obținut filme subțiri cu diferite conformații și dimensiuni de la nano- la macrosală. Aceste modificări morfologice implică modificări ale proprietăților optoelectronice ale filmelor subțiri, așa cum se observă în spectrele de absorbție și fotoluminescență. În lucrarea noastră, am investigat mai mulți donori și acceptori folosind ca metode de depunere a filmului tehnicile CSA și spin-coating. Deoarece „PL quenching-ul” este o măsură a separării excitonului la interfețele donor-acceptor, care contribuie foarte mult la îmbunătățirea eficienței celulelor solare, am acordat o atenție deosebită acestuia. Cu toate acestea, am experimentat și un nou material pe baza de polifulerenă, PPCBMB. Cel mai bun rezultat, adică cel mai mare PL quenching, a fost obținut cu un amestec de donori PCE11 și acceptori PPCBMB. S-a preparat o soluție de 6 g/l în clorobenzen, substanțele donoare și acceptoare au fost prezente în soluție într-un raport 1:1, soluția a fost depusă atât prin spin-cast pe un substrat de sticlă tratat cu UV-ozon, cât și prin CSA. La viteze CSA scăzute, PL quenching-ul amestecului PCE11:PPCBMB a fost de 65%, în cazul spin-coating-ului a fost de doar 25%. Această diferență în valorile PL quenching a fost detectată la alți donori:acceptori și s-a datorat împachetării moleculare strânse. În cazul

amestecurilor PBTTT:[C60] PCBM și PBTTT:[C70] PCBM depuse la viteze mici prin tehnica CSA, am obținut modificări semnificative în spectrele de absorbție datorate agregatelor mai ordonate și complet intercalate de PBTTT:[C60]PCBM și PBTTT:[C70] PCBM, care se pot observa inclusiv în imaginile AFM. În filmele subțiri realizate prin tehnica CSA, FLIM a prezentat o valoare a timpului de viață mai scăzută pentru viața media a fluorescenței decât în cazul filmelor realizate prin tehnica de spin-coating datorită microstructurii optimizate a filmului.

REFERINȚE

1. Li, G., R. Zhu, and Y. Yang, *Polymer solar cells*. Nature Photonics, 2012. **6**: p. 153.
2. Oh, J.Y., et al., *Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors*. Nature, 2016. **539**: p. 411.
3. Boroumand, F.A., P.W. Fry, and D.G. Lidzey, *Nanoscale Conjugated-Polymer Light-Emitting Diodes*. Nano Letters, 2005. **5**(1): p. 67-71.
4. Moia, D., et al., *Design and evaluation of conjugated polymers with polar side chains as electrode materials for electrochemical energy storage in aqueous electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2019. **12**(4): p. 1349-1357.
5. Søndergaard, R.R., et al., *Practical evaluation of organic polymer thermoelectrics by large-area R2R processing on flexible substrates*. Energy Science & Engineering, 2013. **1**(2): p. 81-88.
6. Goel, M., et al., *Principles of Structural Design of Conjugated Polymers Showing Excellent Charge Transport toward Thermoelectrics and Bioelectronics Applications*. Macromolecular Rapid Communications, 2019. **40**(10): p. 1800915.
7. Miroshnikov, M., et al., *Power from nature: designing green battery materials from electroactive quinone derivatives and organic polymers*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(32): p. 12370-12386.
8. Tuncel, D., *π -Conjugated nanostructured materials: preparation, properties and photonic applications*. Nanoscale Advances, 2019. **1**(1): p. 19-33.
9. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015. **23**(1): p. 1-9.
10. Kwon, O.K., et al., *A High Efficiency Nonfullerene Organic Solar Cell with Optimized Crystalline Organizations*. Advanced Materials, 2016. **28**(5): p. 910-916.
11. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 50)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2017. **25**(7): p. 668-676.
12. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 52)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2018. **26**(7): p. 427-436.

13. Kularatne, R.S., et al., *Donor–acceptor semiconducting polymers for organic solar cells*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013. **51**(4): p. 743-768.
14. Gehrig, D.W., et al., *The Impact of Donor–Acceptor Phase Separation on the Charge Carrier Dynamics in pBTTT:PCBM Photovoltaic Blends*. Macromolecular Rapid Communications, 2015. **36**(11): p. 1054-1060.
15. Poelking, C., et al., *Characterization of Charge-Carrier Transport in Semicrystalline Polymers: Electronic Couplings, Site Energies, and Charge-Carrier Dynamics in Poly(bithiophene-alt-thienothiophene) [PBTTT]*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(4): p. 1633-1640.
16. Botiz, I., et al., *Convective self-assembly of π -conjugated oligomers and polymers*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. **5**(10): p. 2513-2518.
17. Botiz, I. and N. Stingelin, *Influence of Molecular Conformations and Microstructure on the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers*. Materials, 2014. **7**(3).
18. Scharber, M.C. and N.S. Sariciftci, *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(12): p. 1929-1940.
19. Xu, Y.-X., et al., *Improved Charge Transport and Absorption Coefficient in Indacenodithieno[3,2-b]thiophene-based Ladder-Type Polymer Leading to Highly Efficient Polymer Solar Cells*. Advanced Materials, 2012. **24**(47): p. 6356-6361.
20. Zhang, H., et al., *Low band-gap conjugated polymer based on diketopyrrolopyrrole units and its application in organic photovoltaic cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(21): p. 10416-10423.
21. Liu, Y., et al., *Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 5293.
22. Hoppe, H., et al., *Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer/Fullerene-Based Bulk- Heterojunction Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(10): p. 1005-1011.
23. Agostinelli, T., et al., *Real-Time Investigation of Crystallization and Phase-Segregation Dynamics in P3HT:PCBM Solar Cells During Thermal Annealing*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(9): p. 1701-1708.
24. Davidson, E.C. and R.A. Segalman, *Thermal Control of Confined Crystallization within P3EHT Block Copolymer Microdomains*. Macromolecules, 2017. **50**(20): p. 8097-8105.
25. Botiz, I., S. Astilean, and N. Stingelin, *Altering the emission properties of conjugated polymers*. Polymer International, 2016. **65**(2): p. 157-163.
26. Ma, W., et al., *Influence of Processing Parameters and Molecular Weight on the Morphology and Properties of High-Performance PffBT4T-2OD:PC71BM Organic Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(23): p. 1501400.
27. Dupont, S.R., et al., *Interlayer adhesion in roll-to-roll processed flexible inverted polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **97**: p. 171-175.

28. Zhao, J., et al., *Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents*. Nature Energy, 2016. **1**(2): p. 15027.
29. Kim, Y., et al., *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells*, in *Materials for Sustainable Energy*. 2010, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK. p. 63-69.
30. Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(4): p. 394-412.