

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Πανεπιστήμιο Κρήτης - Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας

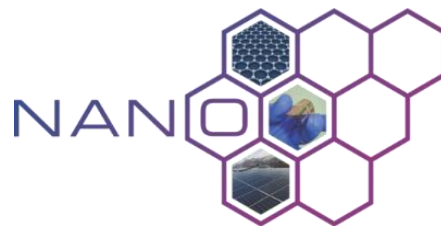
Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

**Σύνθεση και Χαρακτηρισμός 4,7- Διθειενοβενζοθειαδιαζόλης με
Κυανοβινυλενικούς Δεσμούς και Διμιδίου Περυλενίου-Ανθρακενίου
για την Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων
Τριαδικού Μίγματος**

Γεωργία Δ. Καλαφατάκη

Επιβλέπων: Καθ. Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Ηράκλειο 2018



School of Sciences and Engineering
University of Crete – Department of Chemistry
Laboratory of Bioinorganic Chemistry

Master Thesis

**Synthesis and Characterization of 4,7-Dithienobenzothiadiazole
Derivative with Cyano-vinylene Bonds and Perylene-Anthracene
bisimide incorporated into Ternary Organic Solar Cells**

Georgia D. Kalafataki

Supervisor: Prof. Athanasios G. Coutsolelos

Heraklion 2018

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων)

Εμμανουήλ Κυμάκης

Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Κωνσταντίνος Πετρίδης

Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Στους γονείς και τον πολυαγαπημένο μου αδερφό...

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την μεταπτυχιακή μου διατριβή καθώς και τους ανθρώπους που το αποτελούν. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο, για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη του καθ' όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Εμμανουήλ Κυμάκη, Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Τ.Ε.Ι. Κρήτης, που μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στην ομάδα του εργαστηρίου του και να υλοποιήσω τη διατριβή μου. Ευχαριστώ τον κ. Κωνσταντίνο Πετρίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης, ως μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω και στα μέλη του εργαστηρίου, Ομάδα Νανοϋλικών & Προηγμένων Ηλεκτρονικών του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος, (ΤΕΙ) Κρήτης, και συγκεκριμένα τους Δρ. Μηνά Στυλιανάκη, Δρ. Δημήτριο Κωνιό, Μύρωνα Κρασσά, Γιώργο Κακαβελάκη, Πάυλο Τζουρμπάκη, Τεμούρ Μαξούντοβ, Αποστόλη Παναγιωτόπουλο, Κυριάκο Μουράτη, Άννα – Ευαγγελία Ορφανουδάκη, καθώς και την Ελένη Μαντζοπούλου. Τους ευχαριστώ για την συμπαράστασή τους, για το ευχάριστο κλίμα, για όσα έκαναν για μένα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους υπέροχους φίλους μου Μαρία Αγγελάκη, Δήμητρα Γκουλούση, Γιώργο Σφακάκη, Έφη Γαϊτάνη, Βαλίνα Φουστανάκη, Κωνσταντίνα Κοκκίνη, Μαργαρίτα Σεβρισαριανού, για όλα όσα μου έχουν προσφέρει κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, για τις όμορφες και άσχημες στιγμές που ήταν πάντα δίπλα μου και την άμεση υποστήριξη τους σε κάθε μου επιλογή.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον φίλο μου Γιώργο Κωνσταντινομανωλάκη για την υπομονή, την στήριξη και τις συμβουλές του όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τους γονείς μου Δημήτρη Καλαφατάκη και Χαρά Δασκαλάκη που είναι πάντα δίπλα μου σε κάθε μου βήμα, για τις αξίες και το ήθος που μου έδωσαν και για την υπομονή και επιμονή που έδειχναν στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια. Το ευχαριστώ μου, θα είναι πάντα πολύ μικρό, μπροστά σε όλα αυτά που έχουν κάνει για μένα και ελπίζω να τους κάνω πάντα υπερήφανους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον αδερφό μου Στέλιο Καλαφατάκη που αν και είναι μακριά με γεμίζει με θετική ενέργεια.

Βιογραφικό Σημείωμα

Γεωργία Δ. Καλαφατάκη

Προσωπικές πληροφορίες:

Ημερομηνία Γέννησης: 4 Σεπτεμβρίου 1992

Οικογενειακή κατάσταση: Άγαμη

Τόπος κατοικίας: Ηράκλειο, Κρήτης

Διεύθυνση κατοικίας: Γ. Κουτσοχέρα 12

Τηλέφωνο: 6971611371

email: gina.kalafataki@gmail.com

Σπουδές:

Απόφοιτος Γενικού Λυκείου: Λίαν Καλώς (16.8)

Πτυχιούχος του Πανεπιστημίου Κρήτης, Τμήμα Χημείας: Λίαν Καλώς (6.66)

Παρακολούθηση μαθημάτων Οινολογικής κατάρτισης

Μεταπτυχιακές Σπουδές: Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Τμήματος Χημείας,

Τομέας: Βιοανόργανη Χημεία

Ξένες Γλώσσες:

Κάτοχος Διπλώματος Lower της Αγγλικής γλώσσας

Κάτοχος Διπλώματος Γαλλικών Goethe-Zertifikat B1

Υπολογιστικές γνώσεις:

Χρήση Λογισμικών Πακέτων:

Microsoft Office Suite (Word, Excel, Power Point)

Προγράμματα (OriginLab Suite)

Εκπαίδευση:

Πτυχίο Χημείας, Νοέμβριος 2015 6.66, Λίαν Καλώς, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Πιστοποίηση Επαγγελματικού Προσανατολισμού ΑΡΙΣΤΟΝ Noisis and Vocational Counselling, Ιούλιος 2018, Πανεπιστήμιο Λευκωσίας

Ερευνητική Εμπειρία

Πτυχιακή Εργασία:

« Σύνθεση και χαρακτηρισμός επιμεταλλωμένων συμπλόκων πορφυρίνης-γραφενίου (GO-TPP) με Zn και Cu, για την κατασκευή οργανικών Φ/Β διατάξεων»

Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής, Τομέας Ανόργανης Χημείας

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιβλέπων: Καθ. Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Πειραματική/Εργαστηριακή Εμπειρία:

Πρακτική εργασία στο Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου «BENIZELEIO ΠΑΝΑΝΕΙΟ» στο Βιοχημικό και Αιματολογικό τμήμα με σκοπό την επεξεργασία και ανάλυση δειγμάτων από αυτόματους αναλυτές.

Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FT-IR),

Φασματοσκοπία UV/vis

Αναλυτικές Τεχνικές Προπτυχιακών Εργαστηρίων: Αέρια και Υγρή Χρωματογραφία, Ατομική Απορρόφηση, ICP-MS

Επαγγελματική Εμπειρία

Σεπτέμβριος 2016– Ιανουάριος 2017 και Σεπτέμβριος 2017 – Ιανουάριος 2018: Διδακτικός Συνεργάτης, ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, *Εργαστήριο Προηγμένων Υλικών & Μικροηλεκτρονικής*

Ιούνιος 2017 – Δεκέμβριο 2018: Καθηγήτρια Χημείας στο φροντιστήριο *Πουκαμισάς*

Οκτώβριος 2017 – Ιούνιο 2018 : Καθηγήτρια Χημείας στα ΙΕΚ *Παπάζογλου*

Περιεχόμενα

Συνοπτομογραφίες

Περίληψη

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στα Φωτοβολταϊκά

1.1 Ηλιακή Ενέργεια	20
1.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	21
1.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά	23
1.4 Είδη Φωτοβολταϊκών	24
1.5 Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών	26
1.5.1 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μονού Στρώματος (Single Layer OPVs)	26
1.5.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διπλού Στρώματος (Bilayer OPVs)	27
1.5.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διεσπαρμένης Ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction)	29
1.5.4 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Τριαδικού Μίγματος (ternary OPVs)	30
1.6 Τυπική Διάταξη Φωτοβολταϊκού Κελιού	33
1.7 Εξιτόνιο	35
Βιβλιογραφία	36

Κεφάλαιο 2: Αρχές Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών **38**

2.1 Λειτουργία Οργανικού Φωτοβολταϊκού Κελιού	39
2.2 Αρχές Λειτουργίας Πολυμερικών Οργανικών Φωτοβολταϊκών	41
2.2.1 Δημιουργία και Διάσπαση Εξιτονίου	43
2.2.2 Διαχωρισμός Ζεύγους Ηλεκτρονίου–Οπής	44
2.2.3 Μεταφορά Ελεύθερων Φορέων	45
2.4 Χαρακτηριστικά Οργανικών Φωτοβολταϊκών	46
2.4.1 Ισοδύναμο Κύκλωμα	46
2.4.2 Ενεργειακή Απόδοση	47
2.4.3 Ρεύμα Βραχυκύκλωσης	48
2.4.4 Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος	48
2.4.5 Παράγοντας Πλήρωσης	49
2.4.6 Απόδοση Μετατροπής Ισχύος	50
2.4.7 Εξωτερική Κβαντική Απόδοση	51
Βιβλιογραφία	52

Κεφάλαιο 3: Βασικές Έννοιες Οργανικής Χημείας **53**

3.1	Οργανική Χημεία	54
3.2	Ο Άνθρακας και οι Ιδιότητες του	55
3.2.1	Αλλότροπες Μορφές του Άνθρακα	56
3.3	Φουλερένια	57
3.3.1	Παράγωγα Φουλερενίου	58
3.3.1.1	Αντίδραση Bingel (Bingel-Hirsch)	59
3.4	Συζυγιακά Πολυμερή	60
3.4.1	Χημεία των Συζυγιακών Πολυμερών	62
3.5	Αρυλαμίνες	64
3.5.1	1,2 Διάμινο Βενζόλιο (ορθο-φενυλενοδιαμίνη)	65
3.6	2,1,3-Βενζοθειαδιαζόλη	66
3.7	Ανθρακένιο	67
3.8	Περυλένιο	68
3.9	Ηλεκτρονιόφιλη Αρωματική Υποκατάσταση	69
3.10	Stille Cross-Coupling	70
	Βιβλιογραφία	71
	Κεφάλαιο 4: Σκοπός Μεταπτυχιακής Διατριβής	74
	Κεφάλαιο 5: Πειραματική Διαδικασία-Πειραματικές Τεχνικές	78
5.1	Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Compound T	79
5.1.1	Σύνθεση 2,1,3 Benzothiadiazol	80
5.1.2	Σύνθεση 4,7 Dibromobenzothiadiazole	81
5.1.3	Σύνθεση 4,7 dithien-2yl 2,1,3-BTD	83
5.1.4	Παρασκευή 5,5' (2,1.3 BTD-4.7diyl) Bis-2-Thiophenecarboxalde	85
5.1.5	Παρασκευή Συμπλόκου T	86
5.2	Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Compound A	87
5.2.1	Σύνθεση του 1,7-(4-tertbutylphenoxy)perylene (Μέρος A)	88
5.2.1.1	Σύνθεση 1,7-Dibromoperylene-3,4,9,10-Tetracarboxylicdianhydride	89
5.2.1.2	Σύνθεση 1,7-(4-tert-butylphenoxy)perylene	90
5.2.2:	Σύνθεση του 9-Aminoanthracene (Μέρος B)	90
5.2.2.1:	Σύνθεση του 9-Nitroanthracene8	90
5.2.2.2 :	Σύνθεση 9-Aminoanthracene8	91
5.2.3	Σύνθεση Συμπλόκου A	92
5.3	Φασματοσκοπικές Μετρήσεις	93
5.3.1	Φασματοσκοπία Uv-Vis	93
5.3.2	Φασματομετρία Υπερύθρου (FT-IR)	95
5.3.3	Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας	99
5.3.4	Κυκλική Βολταμετρία	103

5.3.4.1 Υπολογισμός Ενεργειακών Επιπέδων	104
5.4 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός	105
5.4.1 Φασματοσκοπία Οπτικής Απορρόφησης (OAS)	105
5.4.2 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V)	106
5.4.3 Μέτρηση Εξωτερικής Κβαντικής Απόδοσης	106
5.4.5 Μέτρηση Αγωγιμότητας	107
5.4.6 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης	107
Βιβλιογραφία	109
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα	110
6.1 Φασματοσκοπία UV-vis	111
6.1.1 Φασματοσκοπία UV-vis του Συμπλόκου T	111
6.1.2 Φασματοσκοπία UV-vis του Συμπλόκου A	112
6.2 Φασματοσκοπία FT-IR	114
6.2.1 Φασματοσκοπία FT-IR του Συμπλόκου T	114
6.2.2 Φασματοσκοπία FT-IR του Συμπλόκου A	115
6.3 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας PL	116
6.3.1 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας PL του Συμπλόκου T	116
6.3.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας PL του Συμπλόκου A	117
6.4 Κυκλική Βολταμετρία	118
6.4.1 Κυκλική Βολταμετρία του Συμπλόκου T	119
6.4.2 Κυκλική Βολταμετρία του Συμπλόκου A	120
6.5 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός	122
Βιβλιογραφία	130
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	131
Κεφάλαιο 8: Μελλοντική Εργασία	134

Συντομογραφίες

BHJ (Bulk heterojunction): διεσπαρμένη ετεροεπαφή

CV (cyclic voltammetry): κυκλική βολταμμετρία

DMF (Dimethylformamide): Διμεθυλοφορμαμίδιο

EL (Electroluminescence): Ηλεκτροφωταύγεια

ETL (Electron Transporting Layer): Στοιβάδα Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

FT –IR (Fourier Transform Infrared): Φασματοσκοπία Υπερύθρου

FF (fill factor): παράγοντας πλήρωσης

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital): Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό

HTL (Hole Transporting Layer): Στοιβάδα Μεταφοράς Οπών

I-V (Intensity-Voltage): Καμπύλη της Έντασης έναντι της Τάσης του ρεύματος.

ITO (Indium-Tin Oxide): Οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου

LBG (Low Band Gap): Χαμηλό Ενεργειακό Χάσμα

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): το Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό

OPV (Organic Photovoltaic): Οργανικά Φωτοβολταϊκά

P₃HT [poly(3-hexylthiophene)]: πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο)

PCE (power conversion efficiency): απόδοση μετατροπής ενέργειας

PC₇₁BM [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester: [6,6]-φαινυλο C71 βουτυρικός μεθυλεστέρας

PEDOT {poly[3,4-(ethylenedioxy)thiophene]}: πολυ[3,4-(αιθυλενοδιοξυ)θειο-φαίνιο]

PL (Photoluminescence): Φωτοφωταύγεια

PPP [poly(p-phenylene)]: πολυ(p-φαινυλένιο)

PPV [poly(p-phenylenevinylene)]: πολυ(ρ-φαινυλενοβινυλένιο)

PTB₇ (poly ({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl]thieno [3,4-b]thiophenediyl})

PV (Photovoltaic): φωτοβολταϊκό

THF (Tetrahydrofuran): Τετραϋδροφουράνιο

UV-vis (Ultra-Violet visible): Υπεριώδες ορατό

V_{oc} (open circuit voltage) τάση ανοιχτού κυκλώματος

λ_{a, max} (absorption maximum): μέγιστο απορρόφησης

λ_{f, max}, λ_{PL, max} (PL maximum): μέγιστο PL εκπομπής

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή συντέθηκαν οι ενώσεις T και A. Η ένωση T περιέχει την 4,7-διθειενζοβενζοθειαδιαζόλη ως κεντρική μονάδα και δακτυλίους θειοφαινίου, οι οποίοι συνδέονται μέσω κυανοβινυλενικών δεσμών. Η σταθερή κατάσταση ενδομοριακής μεταφοράς των φορτίων καθιστά δυνατή την αύξηση της οπτικής ζώνης απορρόφησης της ένωσης. Το φάσμα απορρόφησης είναι ευρύ και εκτείνεται από τα 300 έως 700 nm περίπου. Η εκπομπή της ένωσης T εμφανίζεται στα 603 nm στο φάσμα φωτοφωταύγειας (PL). Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας (CV) προσδιορίστηκαν τα ενεργειακά επίπεδα της ένωσης τα οποία υπολογίστηκαν στα -6.13 eV για το HOMO και -3.73 eV για το LUMO επίπεδο, αντίστοιχα. Η ένωση T προστέθηκε στο πρότυπο αναμειγμένο ενεργό στρώμα PTB7:PC₇₁BM, ως τρίτο συστατικό προκειμένου να αντιμετωπίσει μερικούς από τους περιορισμούς που εμφανίζουν τα δυαδικά μίγματα των οργανικών φωτοβολταϊκών (OPV) όπως το PTB7:PC₇₁BM. Με την ενσωμάτωση της Ένωσης T στο φωτοενεργό στρώμα, γίνεται πιο εύκολη η μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον δότη στον δέκτη. Έτσι μειώνεται η επανασύνδεση οπών και ηλεκτρονίων και βελτιώνεται η απόδοση της διάταξης. Η συσκευή με την μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με το δυαδικό μίγμα, είναι αυτή με συγκέντρωση 5% (v.v) και είναι η μόνη που παρέχει τα υψηλότερα Jsc, FF και PCE. Η απόδοση της ternary διάταξης έφτασε στο 8,11%, σε σχέση με την δυαδική δραστική στιβάδα PTB7:PC₇₁BM (7,69%). Η βελτίωση του PCE οφείλεται κυρίως στο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου.

Επιπλέον, συντέθηκε μία συμμετρική ένωση A με πρόδρομα μόρια περυλενικού διανυδρίτη και το ανθρακένιο. Η ένωση χαρακτηρίστηκε διεξοδικά με φασματοσκοπία UV-Vis, FT-IR, PL, και CV. Το φάσμα απορρόφησης εκτείνεται από τα 300-700 nm ενώ στα φάσμα φωτοφωταύγειας εμφανίζεται μία κορυφή στα 572 nm. Τα ενεργειακά επίπεδα της ένωσης υπολογίστηκαν σε -6.13 eV για το HOMO και στα -3.82 eV για το LUMO. Η ένωση A προβλέπεται να χρησιμοποιηθεί ως δέκτης ηλεκτρονίων σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις και πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες ενώσεις.

Λέξεις κλειδιά: διθειενοβενζοθειαδιαζόλη, περυλένιο, ανθρακένιο, οργανικό φωτοβολταϊκό, ανεστραμμένη διάταξη, τριαδικό μείγμα

Abstract

In the present master thesis, two compounds T and A were synthesized. Compound T contains 4,7-dithienzobenzothiadiazole as a central unit and thiophene rings, which are bonded via a vinylene cyanide bond. The stable intramolecular charge-transfer status makes it possible to increase the optical absorption band of the compound. The absorption spectrum is broad and ranges from 300 to 700 nm. The emission of compound T occurs at 603 nm in the photoluminescence spectrum (PL). The results of cyclic voltammetry (CV) revealed the energy levels of the compound at -6.13 eV for HOMO and -3.73 eV for LUMO. Compound T was added to the standard mixed PTB7:PC₇₁BM active layer as an active semiconductor third component to address some of the limitations of OSC binary mixtures such as PTB7: PC₇₁BM. Adding compound T to the inverted photoactive layer created conductive electron transport pathways from the donor to the acceptor, facilitating vector transport and reducing re-entry of holes and electrons by improving the performance of the device. The most efficient ternary device is of 5% (v / v) concentration which is the only one to provide the highest J_{sc}, FF and PCE. Improvements in performance reached 8.11%, upon the incorporation of compound T into the binary active layer PTB7: PC₇₁BM. Improvements of PCE over the typical PTB7 binary device: PC₇₁BM (PCE = 7.69%) is mainly due to the charge transfer mechanism.

In addition, a symmetrical compound A with precursor molecules was synthesized by perylene and anthracene. The compound was extensively characterized by UV-Vis, FT-IR, PL, and CV spectroscopy. The absorption spectrum ranged from 300-700 nm while a photoluminescence spectrum shows a peak at 572 nm. The energy levels of the compound appeared at -6.13 eV for HOMO and -3.82 eV for LUMO. Compound A is intended to be used as an electron acceptor in organic photovoltaic devices.

Key words: Dithienobenzothiadiazole, perylene, anthracene, organic photovoltaic, inverted structure, ternary organic solar cell

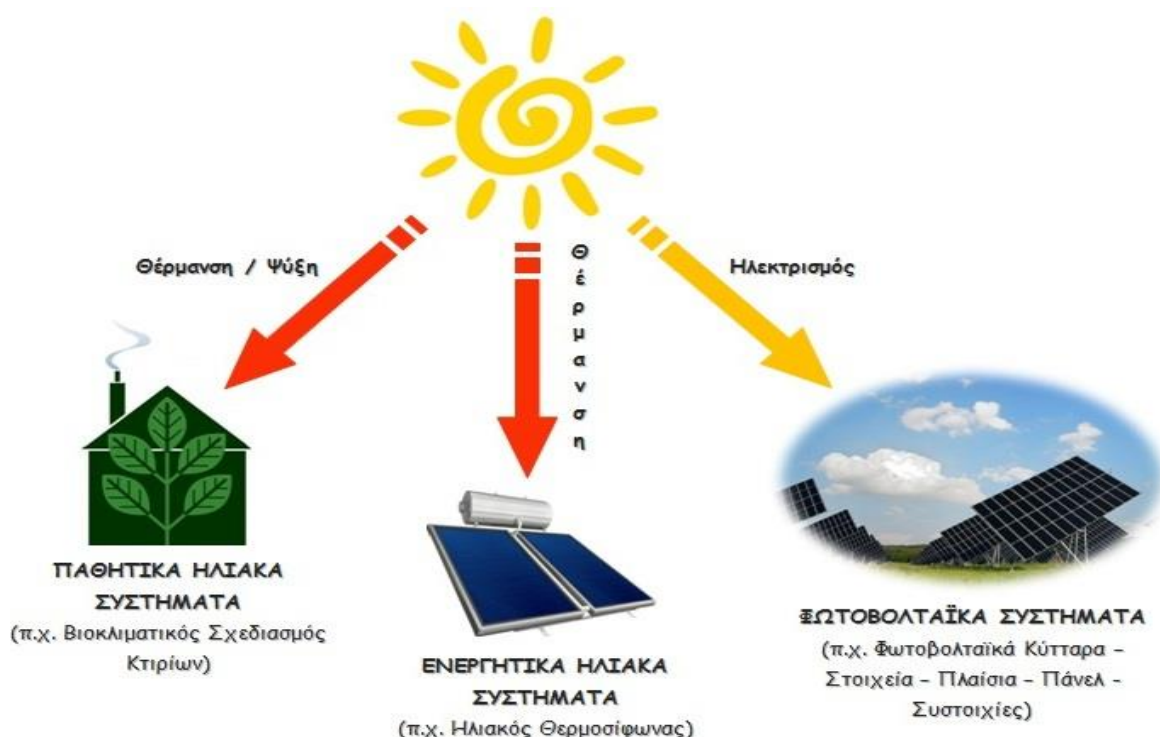
Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στα Φωτοβολταϊκά

1.1 Ηλιακή Ενέργεια

Με τον όρο ηλιακή ενέργεια¹, χαρακτηρίζεται το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον Ήλιο. Είναι πρακτικά ανεξάντλητη ως εκ τούτου δεν υπάρχουν περιορισμοί χώρου και χρόνου για την εκμετάλλευσή της. Τέτοιες είναι το φως ή φωτεινή ενέργεια, η θερμότητα καθώς και διάφορες ακτινοβολίες ή όπως αλλιώς καλείται ενέργεια ακτινοβολίας.

Όσον αφορά στην εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, δύναται να διαχωρισθεί σε τρεις κατηγορίες εφαρμογών: α) τα παθητικά ηλιακά συστήματα, β) τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα ή Ηλιοθερμικά συστήματα, και γ) τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Στο Σχήμα 1.1.1, τα παθητικά και τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα εκμεταλλεύονται τη θερμότητα που εκπέμπεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ αντίθετα, τα φωτοβολταϊκά συστήματα στηρίζονται στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου.



Σ-1.1.1: Κατηγορίες εφαρμογών ηλιακής ενέργειας.

Σήμερα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αντιπροσωπεύουν πάνω από το 20% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, με την ηλιακή να κατατάσσεται τέταρτη μετά την υδροηλεκτρική, τη βιοενέργεια και τον άνεμο². Η πλειοψηφία των τεχνολογιών ηλιακής ενέργειας στην αγορά σήμερα, βασίζεται στην «Φωτοβολταϊκή Επίδραση», όπου η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται με την έκθεση ενός υλικού στο φως. Η χημεία δύναται να διαδραματίσει σημαίνοντα ρόλο τόσο στη βελτίωση των σημερινών ηλιακών φωτοβολταϊκών τεχνολογιών όσο και στην ανάπτυξη νέων.

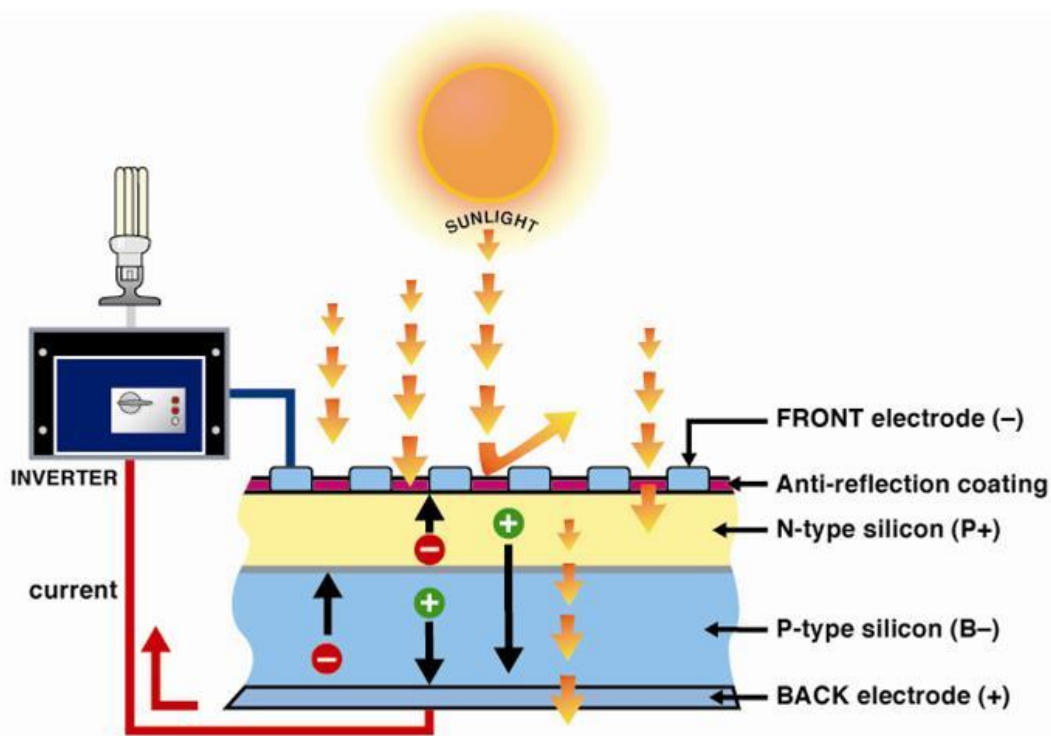
Η ηλιακή ενέργεια στις διάφορες μορφές της -ηλιακή θερμότητα, ηλιακή φωτοβολταϊκή, ηλιακή θερμική, ηλιακά καύσιμα - μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην επίλυση μερικών από τα πιο επείγοντα προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα ο κόσμος (κλιματική αλλαγή), μόνο εάν υλοποιηθούν αποτελεσματικές πολιτικές υποστήριξης σε μεγάλο αριθμό χωρών. Ο ήλιος είναι μια καθαρή, φιλική προς το κλίμα, άφθονη και ανεξάντλητη πηγή ενέργειας για την ανθρωπότητα, σχετικά καλά διαδεδομένη σε ολόκληρο τον πλανήτη.

1.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Όπως έχει προαναφερθεί, ο Ήλιος αποτελεί μία τεράστια και ανεξάντλητη πηγή ενέργειας που η εκμετάλλευσή μόνο του 0,05% αυτής, θα ήταν αρκετή να καλύψει κάθε ενεργειακή ανάγκη της ανθρωπότητας. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια που απορροφούν μέσω της ακτινοβολίας σε ηλεκτρική. Το ηλιακό φως αποτελείται από πακέτα ενέργειας, τα οποία ονομάζονται φωτόνια, των οποίων η ενέργεια εξαρτάται από τη συχνότητα εκπομπής του φωτός. Το ηλιακό φάσμα αποτελείται από τρεις περιοχές: α) την υπεριώδη, β) την ορατή και γ) την υπέρυθη. Μόνο το 30% της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην ορατή περιοχή, ενώ πάνω από 50% της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην υπέρυθη περιοχή. Τα φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους καθώς και του ορατού φάσματος έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρουν ηλεκτρόνια σε ημιαγώγιμα υλικά και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε επαρκή παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων.

Η ιστορία και η ανακάλυψη του φωτοβολταϊκού φαινομένου ξεκινά το 1839 όταν ο Edmund Becquerel³, ένας Γάλλος πειραματικός φυσικός, ο οποίος κατά τη διάρκεια πειραμάτων που διενεργούσε με ένα ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο αποτελούνταν από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια (Σχήμα 1.2.1), ανακάλυψε ότι συγκεκριμένα μέταλλα παράγαν μικρές

ποσότητες ηλεκτρικού ρεύματος κατά την έκθεσή τους στο φως (φωτοβολταϊκό φαινόμενο ηλεκτρολύσης). Ο Becquerel έθεσε τα θεμέλια για να χτιστεί ο κόσμος των φωτοβολταϊκών.



Σ-1.2.1: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σύμφωνα με την θεωρία του Becquerel. Πείραμα σε ηλεκτρολυτικό κελί με την χρήση δυο ηλεκτροδίων.

Από εκείνη την στιγμή και έπειτα μεγάλος αριθμός επιστημών ασχολήθηκε με το συγκεκριμένο θέμα. Το 1873, ο Willoughby Smith ανακάλυψε την φωτοαγωγιμότητα του σεληνίου (Se), ενώ τρία χρόνια αργότερα αποδείχτηκε πως όταν το στοιχείο αυτό εκτεθεί στο φως παράγει ηλεκτρισμό. Το 1905, ο φυσικός Albert Einstein ήταν αυτός που εξήγησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, γεγονός που έθεσε τις βάσεις για τη θεωρητική κατανόηση του φαινομένου. Σύμφωνα με τη θεωρία του Einstein, ηλεκτρόνια δραπέτεύουν από την επιφάνεια προς την ατμόσφαιρα λόγω της ενέργειας διέγερσης που παίρνουν από το προσπίπτον φως. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο. Στις φωτοβολταϊκές διατάξεις, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι παραγόμενες οπές συλλέγονται ξεχωριστά και δημιουργούν διαφορά δυναμικού. Για αυτή του την προσπάθεια τιμήθηκε με βραβείο Nobel το 1921. Το 1932 οι Audobert και Stora ανακαλύπτουν την φωτοβολταϊκή επίδραση στο θειούχο κάδμιο (CdS) ενώ το 1954 η φωτοβολταϊκή τεχνολογία γεννιέται στις Ηνωμένες Πολιτείες όταν οι Daryl Chapin, Calvin Fuller και Gerald Pearson⁴ αναπτύσσουν το φωτοβολταϊκό κύτταρο πυριτίου στο Bell Labs - το πρώτο ηλιακό κύτταρο ικανό να μετατρέψει αρκετή ενέργεια από

τον ήλιο σε ενέργεια για να τρέχει καθημερινά ηλεκτρολογικός εξοπλισμός. Τα Bell Telephone Laboratories παρήγαγαν ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου με απόδοση 4% και πέτυχαν αργότερα απόδοση 11%. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει μεγάλες πρόοδοι στα φωτοβολταϊκά και στις αποδόσεις τους. Τέσσερα είναι τα βασικά στάδια που αποτελούν τη φωτοβολταϊκή διαδικασία: α) Απορρόφηση φωτός, β) Δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων, γ) Μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων, δ) Συλλογή ηλεκτρικών φορτίων.

Η βασική προϋπόθεση ώστε να υπάρξει απορρόφηση φωτός είναι η παρουσία ημιαγωγικών ιδιοτήτων στο υλικό. Τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης ενέργειας σε τέτοια συστήματα, εξαρτώνται μεταξύ άλλων από τα «μονοπάτια» μεταφοράς των ηλεκτρικών φορτίων, καθώς και από το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτά.

1.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Τα κλασικά φωτοβολταϊκά με βάση το πυρίτιο, το γερμάνιο κ.α. τέτοιου τύπου ημιαγωγικά υλικά, έχουν υψηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τις εναλλακτικές τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι κρύσταλλοι πυριτίου απαιτούν πολλαπλά βήματα εντατικής επεξεργασίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας τις σχετικές διατάξεις σε ιδιαίτερα μεγάλο κόστος κατασκευής και συνεπώς μεγάλο χρόνο οικονομικής απόσβεσης. Παρ' όλα αυτά, το ενδιαφέρον είναι μεγάλο αφού τα φωτοβολταϊκά είναι η μόνη πραγματική φορητή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η επένδυση σε τεχνολογίες επεξεργασίας ημιαγωγών είναι ο λόγος που το κόστος παραγωγής φωτοβολταϊκών κυττάρων είναι υψηλό. Από οικονομικής άποψης, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, τα οποία στηρίζονται σε λεπτούς πλαστικούς φορείς. Τα στοιχεία αυτά μπορούν να κατασκευαστούν με απλές τεχνικές επίστρωσης και να συσκευαστούν με τεχνικές πλαστικοποίησης, όπως για παράδειγμα με περιστρεφόμενα ρολά (roll-to-roll – R2R). Το ενδιαφέρον για τα οργανικά φωτοβολταϊκά έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων τους, όπως είναι η σύζευξη φωτός, η δημιουργία φωτορεύματος και το χαμηλό κόστος παραγωγής. Παρόλο που ακόμα και σήμερα το κύριο μειονέκτημα τους είναι η χαμηλή απόδοση (~ 13%) σε σχέση με τα συμβατικά (~ 35%), έχουν μεγάλες δυνατότητες να εκπληρώσουν αυτές τις απαιτήσεις⁵.

Πολλοί οργανικοί ημιαγωγοί εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές απορρόφησης, καθιστώντας τους με αυτόν τον τρόπο πολύ υποσχόμενα υλικά για τα οργανικά φωτοβολταϊκά. Ωστόσο, σε σύγκριση με τα κλασικά φωτοβολταϊκά πυριτίου τα οποία μονοπωλούν την αγορά,

περισσότερο σαν μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά, οι οργανικοί ημιαγωγοί που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την εφαρμογή τους στα φωτοβολταϊκά, είναι κυρίως άμορφα ή πολυκρυσταλλικά.

1.4 Είδη Φωτοβολταϊκών

Φ/Β Λεπτών Υμενίων από Ημιαγωγούς (Thin Films)⁶

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων, έχουν χαμηλές αποδόσεις. Πρόκειται για ταινίες λεπτών επιστρώσεων οι οποίες παράγονται με την εναπόθεση ημιαγωγίμου υλικού (π.χ. πυρίτιο) πάνω σε υπόστρωμα υποστήριξης χαμηλού κόστους όπως είναι το γυαλί ή το αλουμίνιο. Έτσι, λόγω της μικρότερης ποσότητας πυριτίου που χρησιμοποιείται, η τιμή τους είναι γενικά αρκετά χαμηλή. Οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων πυριτίου κυμαίνονται από 6 έως 8%. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα για αυτήν την κατηγορία είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζονται από τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ αντίθετα, βασικό μειονέκτημα αποτελεί η χαμηλή τους ενεργειακή πυκνότητα, γεγονός που απαιτεί σχεδόν διπλάσια επιφάνεια για την παραγωγή ίδιας ποσότητας συγκριτικά με τα μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία. Επίσης, υπάρχουν αμφιβολίες όσον αφορά στη διάρκεια ζωής τους μιας και δεν υπάρχουν στοιχεία από παλιές εγκαταστάσεις αφού η τεχνολογία είναι σχετικά καινούρια. Παρόλα αυτά, οι κατασκευαστές πλέον δίνουν εγγυήσεις απόδοσης 20 ετών.

Φ/Β Μονο-κρυσταλλικού Πυριτίου (Single-crystal Silicon)⁶

Κατασκευάζονται από κυψέλες που έχουν κοπεί από ένα κυλινδρικό κρύσταλλο πυριτίου. Αποτελούν τα πιο αποδοτικά φωτοβολταϊκά με αποδόσεις της τάξεως του 15%. Ωστόσο, η κατασκευή τους είναι πιο πολύπλοκη.

Φ/Β Πολυ-κρυσταλλικού Πυριτίου (Multi-crystalline Silicon)⁶

Τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κατασκευάζονται από ράβδους λιωμένου και επανακρυσταλλομένου πυριτίου. Για την παραγωγή τους οι ράβδοι του πυριτίου κόβονται σε λεπτά τμήματα από τα οποία κατασκευάζεται η κυψέλη του φωτοβολταϊκού. Παρόλο που το

κόστος παραγωγής τους είναι χαμηλότερο καθώς η διαδικασία κατασκευής τους είναι απλούστερη συγκριτικά με εκείνη των μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών, η απόδοσή τους είναι μειωμένη ελάχιστα και ανέρχεται στο 12%.

Φ/Β Άμορφου Πυριτίου (Amorphous or Thin Silicon)⁶

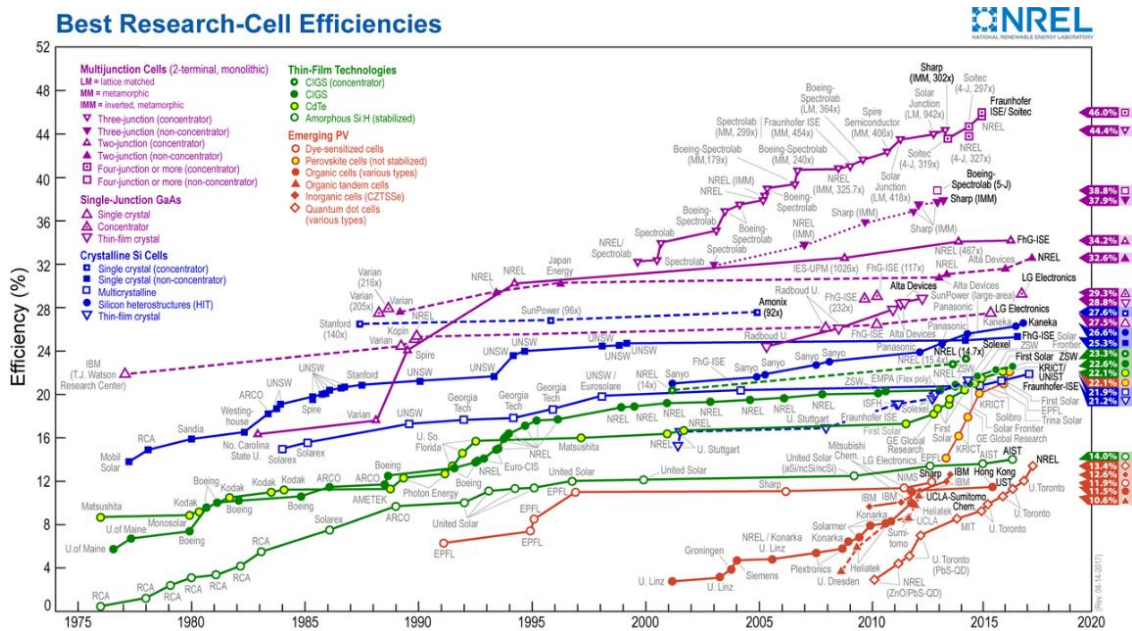
Τα φωτοβολταϊκά αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα πυριτίου που έχει εναποτεθεί ομοιόμορφα σε κατάλληλο υπόστρωμα. Ως υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη γκάμα δύσκαμπτων ή ελαστικών υλικών με αποτέλεσμα να βρίσκει μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών, ιδιαίτερα σε καμπύλες ή εύκαμπτες επιφάνειες. Ενώ το άμορφο πυρίτιο παρουσιάζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση του φωτός, εντούτοις η φωτοβολταϊκή απόδοσή του είναι σημαντικά μικρότερη από των κρυσταλλικών, περίπου 6%. Το φθηνό όμως κόστος κατασκευής τους τα καθιστά ιδανικά σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται υψηλή απόδοση.

Φ/Β Στοιχεία Ταινίας (Ribbon Silicon)⁶

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτής της κατηγορίας κατασκευάζονται μέσω λεπτής ταινίας από τηγμένο υλικό. Πρόκειται για πολυ-κρυσταλλικό πυρίτιο με απόδοση περίπου 13%. Η μέθοδος κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων ταινίας είναι υψηλού κόστους γεγονός που καθιστά τη βιομηχανική τους παραγωγή, προς το παρόν περιορισμένη.

Φ/Β Φωτιστικά Δομικά Στοιχεία (Solar Cap)⁶

Το φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι συνήθως τετράγωνο, με πλευρά 120–160 mm. Δύο τύποι πυριτίου χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία φωτοβολταϊκών στοιχείων: το άμορφο και το κρυσταλλικό πυρίτιο, με το τελευταίο να διακρίνεται σε μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό. Το άμορφο και το κρυσταλλικό πυρίτιο παρουσιάζουν τόσο πλεονεκτήματα, όσο και μειονεκτήματα. Καθώς μελετάται το φωτοβολταϊκό σύστημα, αξιολογούνται οι ειδικές συνθήκες της εφαρμογής (κατεύθυνση και διάρκεια της ηλιοφάνειας, τυχόν σκιάσεις κλπ.) ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη τεχνολογία.



Σχήμα 1.4.1: Εξέλιξη της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων από το 1975 έως το 2020.

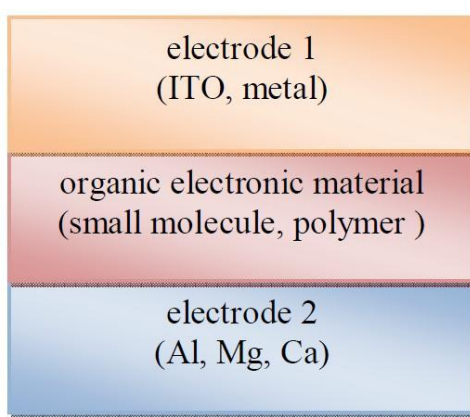
1.5 Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στους άμορφους οργανικούς ημιαγωγούς, και στις ιδιότητες που αυτοί παρουσιάζουν τόσο κατά τη δημιουργία και τη μεταφορά των φορτίων, όσο και κατά την παραγωγή των οργανικών φωτοβολταϊκών. Το ενεργό στρώμα ενός αποδοτικού οργανικού φωτοβολταϊκού, αποτελείται συνήθως από δύο διαφορετικά υλικά: το υλικό που αποκαλείται δότης ηλεκτρονίων (donor) και το υλικό που καλείται δέκτης ηλεκτρονίων (acceptor), ώστε να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός του φωτοδιεγερμένου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής με υψηλά ποσοστά απόδοσης.

1.5.1 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μονού Στρώματος (Single Layer OPVs)

Το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό⁷ βασίστηκε σε ένα ενεργό στρώμα κατασκευασμένο από ένα μόνο υλικό (single layer solar cell), το οποίο περικλείεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, διαφορετικού έργου εξόδου, σε μορφή "sandwich" (Σχήμα 1.5.1.1). Το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι διάφανο ώστε να μπορεί να περνά η ηλιακή ακτινοβολία και να φτάνει στο φωτοευαίσθητο στρώμα. Με την απορρόφηση του φωτός δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίου-

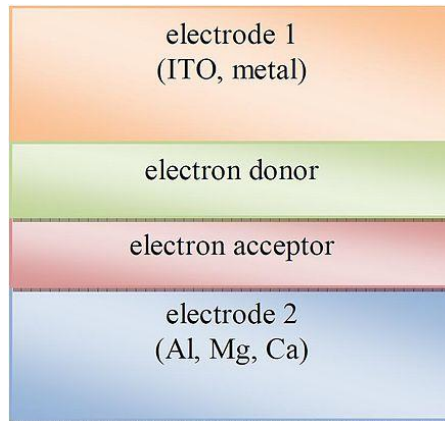
οπής, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb και καλούνται singlet εξιτόνια. Δεδομένου ότι η ενέργεια σύνδεσης τους στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι μεταξύ 0.5 και 1.0 eV, τα εξιτόνια θα πρέπει να διαχωριστούν τελικά για να προκύψει φωτόρευμα. Ωστόσο η ενέργεια σύζευξης των εξιτονίων είναι μεγάλη και η διάσπαση τους σε ηλεκτρικά φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, δεν γίνεται αυθόρμητα. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το σημαντικότερο μειονέκτημα της δομής πράγμα που φάνηκε και στις αποδόσεις (0.1%). Επιπρόσθετα στις διατάξεις μονού στρώματος, η κινητικότητα των φορέων μέσα στο ενεργό στρώμα ήταν χαμηλές, γεγονός που οδηγούσε σε επανασύνδεση των φορέων. Για τον λόγο αυτό οι ερευνητές εισήγαγαν ένα δεύτερο στρώμα.



Σ-1.5.1.1: Σχηματική απεικόνιση οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης μονού στρώματος. Ενδιάμεσα των δυο ηλεκτροδίων βρίσκεται το ενεργό στρώμα.

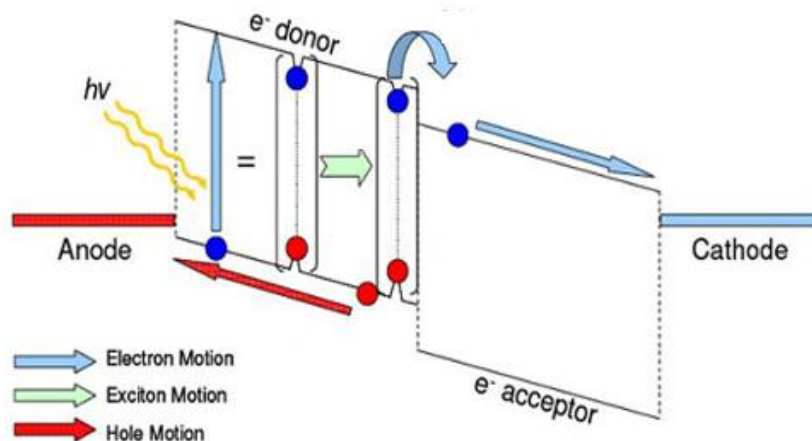
1.5.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διπλού Στρώματος (Bilayer OPVs)

Η εισαγωγή ενός δεύτερου στρώματος οργανικού ημιαγωγού⁷ οδήγησε σε σημαντική πρόοδο στον τομέα της απόδοσης, αλλά και πάλι παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα. Το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό με δύο στρώσεις (bilayer solar cell) παρουσιάστηκε από τον Ching Tang στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διάταξη ήταν το οξείδιο του ινδίου κασσιτέρου (ITO) / φθαλοκυανίνη χαλκού (CuPc) / παράγωγο τετρακαρβοξυλικού περυλενίου (PV)/ ασήμι (Ag)⁸. Η απόδοση τους ήταν της τάξης του 1%, δηλαδή 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του μονού στρώματος αλλά σημαντικά χαμηλότερη από τις αντίστοιχες των ανόργανων φωτοβολταϊκών συσκευών (Σχήμα 1.5.2.1) .



Σ-1.5.2.1: Σχηματική απεικόνιση οργανικού φωτοβολταϊκού διπλού στρώματος. Στην ενεργό περιοχή, ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται δύο οργανικοί ημιαγωγοί.

Η διαδικασία που περιγράφεται στο Σχήμα 1.5.2.2, κατά την οποία γίνεται η διάσπαση του εξιτονίου στα φωτοβολταϊκά διπλού στρώματος (εκτενέστερη ανάλυση στο επόμενο κεφάλαιο). Οι ενεργειακές ζώνες των δύο οργανικών στρωμάτων δημιουργούν ένα σκαλοπάτι για τη διάσπαση του εξιτονίου και τη μεταφορά των φορέων (ηλεκτρονίου-οπής) στα ανάλογα ηλεκτρόδια. Σημαντική παρατήρηση για την περεταίρω πορεία των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσε το γεγονός ότι τα εξιτόνια τείνουν να διασπώνται στη διεπιφάνεια του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, πράγμα που οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση μια διαφορετικής δομής της ενεργής περιοχής

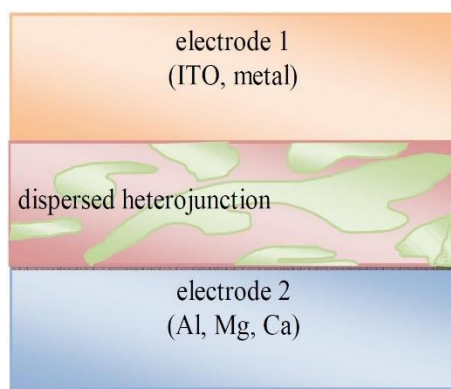


Σ-1.5.2.2: Σχηματική απεικόνιση του φωτοενεργού στρώματος στα bilayer OPVs. Δημιουργία εξιτονίου μέσα στο φωτοενεργό στρώμα και συγκεκριμένα στον δότη. Ακολουθεί η διάσπαση του και η μεταφορά των ελεύθερων φορέων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.

1.5.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διεσπαρμένης Ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction)

Στις αρχές τις δεκαετίας του 1990, ξεκίνησε η εφαρμογή μίας νέας ιδέας κατά την οποία η απορρόφηση του φωτός είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με τα φωτοβολταϊκά δυαδικού μίγματος. Τα φωτοβολταϊκά αυτά ονομάστηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής (bulk heterojunction solar cells - BHJ) και περιγράφουν ένα μίγμα δότη/δέκτη ηλεκτρονίων⁷. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο BHJ, ήταν ένα μίγμα poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene], MEH-PPV, σαν δότης ηλεκτρονίων και cyano-PPV σαν δέκτης ηλεκτρονίων⁹. Έτσι, στην διεπιφάνεια δότη-δέκτη το εξιτόνιο διασπάται και το ηλεκτρόνιο συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια ενώ η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Προϋπόθεση ώστε να γίνει αυτό είναι η διαφορά στα δυναμικά των δύο υλικών του BHJ να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης εξιτονίου ($> 0.3 \text{ eV}$) ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί. Το πλεονέκτημα αυτών των διατάξεων είναι ότι γίνεται πλέον εφικτός ο διαχωρισμός του εξιτονίου σε όλο το εύρος του ενεργού στρώματος, και καθ' αυτό τον τρόπο δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών παντού μέσα στο φιλμ.

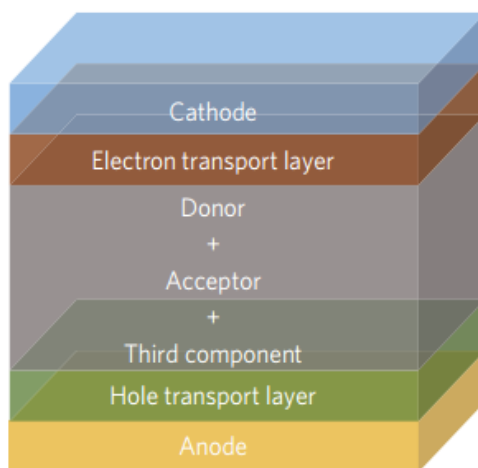
Στο Σχήμα 1.5.3.1 απεικονίζεται η διάταξη ενός οργανικού φωτοβολταϊκού διεσπαρμένης ετεροεπαφής όπου ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων έχουν την μορφή μίγματος στο ενεργό στρώμα.



Σ-1.5.3.1: Bulk heterojunction solar cells – BHJ. Ο δότης και ο δέκτης βρίσκονται αναμεμιγμένοι μέσα στο φωτοενεργό στρώμα.

1.5.4 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Τριαδικού Μίγματος (ternary OPVs)

Τα ηλιακά κύτταρα για τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια βασίζονται σε ηλεκτρικά αγώγιμα οργανικά πολυμερή τα οποία προσφέρουν μία απλή και δυνητικά χαμηλού κόστους διαδρομή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Η συσκευή αποτελείται από πολλά στρώματα τα οποία αυξάνουν την απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων (OPV). Τα πολυμερικά μίγματα έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν αποτελεσματικά την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική αλλά και να διατηρούν την απλότητα και το χαμηλό κόστος κατασκευής μιας συσκευής. Έτσι αναπτύσσονται OPV συσκευές που βασίζονται σε μίγματα τριών οργανικών υλικών (Σχήμα 1.5.4.1)¹⁰. Τα τριαδικά μίγματα φτιάχνονται σε ένα ενιαίο λεπτό φιλμ χρησιμοποιώντας τεχνικές εκτύπωσης. Κατασκευάζονται συσκευές από αυτά τα λεπτά φιλμ οι οποίες χαρακτηρίζονται και αναπτύσσονται μια βασική κατανόηση του πώς το τριαδικό μίγμα επηρεάζει την απόδοση των φωτοβολταϊκών. Οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε αυτά τα συστήματα μεταξύ των τριών συστατικών μπορεί να παρέχουν μοναδικές βελτιώσεις στην απόδοση της συσκευής.

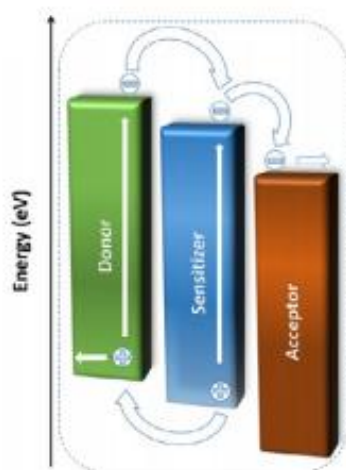


Σ-1.5.4.1: Σχηματική απεικόνιση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης τριαδικού μίγματος. Το τρίτο συστατικό βρίσκεται και αυτό στο φωτοενεργό στρώμα μαζί με τον δότη και τον δέκτη ηλεκτρονίων⁶.

Το τρίτο συστατικό μπορεί να δράσει μέσω τεσσάρων διαφορετικών μηχανισμών: α) μεταφοράς φορτίου, β) μεταφοράς ενέργειας, γ) παράλληλης σύνδεσης ή δ) μηχανισμό κράματος. Ο τρόπος με τον οποίο θα δράσει το τρίτο συστατικό εξαρτάται από τα ενεργειακά του επίπεδα σε σχέση με τα ενεργειακά επίπεδα του δότη και του δέκτη. Πιο αναλυτικά οι μηχανισμοί δράσης:

✧ Μεταφοράς Φορτίου (Charge Transfer Agent)

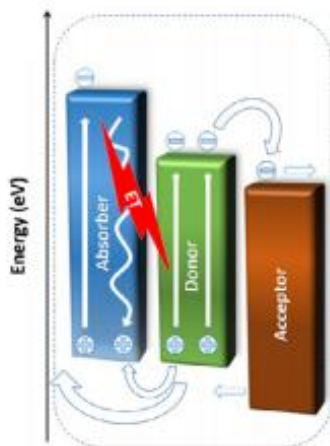
Σε αυτό τον μηχανισμό¹¹, τα ενεργειακά επίπεδα του τρίτου συστατικού βρίσκονται ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα του δότη και του δέκτη. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται η κίνηση των φορτίων (cascade effect) προς τα αντίθετα ηλεκτρόνια από το τρίτο συστατικό (Σχήμα 1.5.4.2)



Σ-1.5.4.2: Μηχανισμός charge transfer. Τα ενεργειακά επίπεδα το τρίτου συστατικού βρίσκονται ανάμεσα του δότη και του δέκτη¹¹.

✧ Μηχανισμός Μεταφοράς Ενέργειας (Energy Transfer)

Στον μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας¹¹ του Σχήματος 1.5.4.3, το τρίτο συστατικό δρα ως απορροφητής για την επέκταση του φάσματος απορρόφησης διότι το ενεργειακό χάσμα του τρίτου σώματος είναι μεγαλύτερο από του δότη. Η μεταφορά ενέργειας από το τρίτο συστατικό στον κύριο δότη γίνεται μέσω του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας συντονισμού του Dexter ή Förster (FRET). Πιο αναλυτικά, το τρίτο συστατικό απορροφά ένα φωτόνιο όπου διεγείρει με τη σειρά του ένα ηλεκτρόνιο. Η αποδιέγερση του ηλεκτρονίου γίνεται σε μήκη κύματος όπου απορροφά ο δότης. Επομένως απαραίτητη προϋπόθεση για να επιτευχθεί ο μηχανισμός αυτός είναι η εκπομπή του τρίτου σώματος να γίνεται στο μήκος κύματος που απορροφά ο δότης.



Σ-1.5.4.3: Μηχανισμός energy transfer. Λειτουργία του τρίτου σώματος ως Απορροφητής¹¹.

✧ Μηχανισμός Παράλληλης Σύνδεσης (Parallel-like Model)

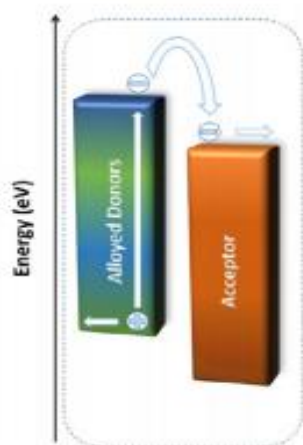
Σε αυτόν το μηχανισμό, το τρίτο συστατικό δρα ως δεύτερος δότης. Αυτό συμβαίνει διότι το LUMO του τρίτου συστατικού είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο του δέκτη και χαμηλότερο του κυρίως δότη. Οι δύο δότες απορροφούν σε διαφορετικά μήκη κύματος, με το τρίτο συστατικό (δεύτερος δότης) να απορροφά σε μεγαλύτερα από τον κυρίως δότη. Έτσι έχουμε διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης. Αυτό που συμβαίνει στο μηχανισμό παράλληλης σύνδεσης¹¹ είναι ότι ο κάθε δότης μεταφέρει τα ηλεκτρόνια του στο δέκτη και στην συνέχεια στο ηλεκτρόδιο καθόδου. Οι οπές που έχουν δημιουργηθεί συλλέγονται στο ηλεκτρόδιο ανόδου (Σχήμα 1.5.4.4). Συνεπώς, ο κάθε δότης δημιουργεί το δικό του ανεξάρτητο δίκτυο παραγωγής και μεταφοράς φορτίων.



Σ-1.5.4.4: Μηχανισμός parallel – like model. Το τρίτο σώμα λειτουργεί σαν δεύτερος δότης¹¹.

✧ Μηχανισμός alloy – like – model

Σύμφωνα με το μοντέλο κράματος, δύο ηλεκτρονικά παρόμοια υλικά φτιάχνουν ένα νέο. Αυτός ο μηχανισμός¹¹ απαιτεί ανάμειξη των δυο δοτών ώστε να γίνει ηλεκτρονιακή σύζευξη δημιουργώντας μια νέα κατάσταση μεταφοράς φορτίου (Σχήμα 1.5.4.5). Έτσι η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) αλλάζει και το J_{sc} αυξάνεται λόγω της συμπληρωματικότητας των φασμάτων απορρόφησης των συστατικών του ενεργού στρώματος.



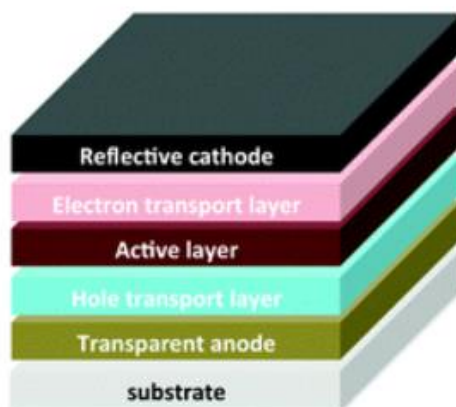
Σ-1.5.4.5: Μηχανισμός alloy – like – model. Ανάμειξη του τρίτου συστατικού με τον κυρίως δότη¹¹.

1.6 Τυπική Διάταξη Φωτοβολταϊκού Κελιού

Για την κατανόηση της κατανομής των ενεργειακών επιπέδων των υλικών σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό, είναι αναγκαίο να δημιουργηθεί μία υποθετική διάταξη. Στο Σχήμα 1.6.1 αναπαρίσταται η αρχιτεκτονική δομή ενός φωτοβολταϊκού κελιού, κανονικής δομής, η οποία αποτελείται από έξι επιμέρους στρώματα¹² με το πρώτο στρώμα να αντιστοιχεί στο υπόστρωμα βάσης (substrate) του οποίου το υλικό είναι κυρίως γυαλί (SiO_2). Σε κάθε περίπτωση πρέπει να είναι διάφανο για να μπορεί να εισέλθει στα υπόλοιπα στρώματα η ακτινοβολία. Στο δεύτερο στρώμα χρησιμοποιείται το ITO (Indium Tin Oxide), το οποίο λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο ανόδου. Επιλέχθηκε διότι είναι εύκαμπτο, σχεδόν διάφανο και παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στο ITO συλλέγονται οι οπές. Το τρίτο στρώμα περιλαμβάνει ένα υπόστρωμα HTL (Hole Transport Layer), το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο των ηλεκτρονίων επιτρέποντας έτσι τη διέλευση σχεδόν μονάχα των οπών. Αξίζει να σημειωθεί ότι συνηθίζεται η χρήση του PEDOT:PSS. Το τέταρτο στρώμα περιλαμβάνει το ενεργό τμήμα της διάταξης όπου δημιουργούνται τα εξιτόνια. Αν η διάταξη είναι τύπου τριαδικού μίγματος, τότε στο ενεργό στρώμα πέρα από το δότη και το δέκτη υπάρχει και ένα τρίτο σώμα. Τα τρία συστατικά

βρίσκονται όλα μαζί αναμεμιγμένα μέσα στο ενεργό στρώμα. Οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε αυτά τα συστήματα μεταξύ των τριών συστατικών μπορεί να παρέχουν μοναδικές βελτιώσεις στις φωτοβολταϊκές παραμέτρους και κατ' επέκταση στην απόδοση της συσκευής. Όσον αφορά στο πέμπτο στρώμα, περιλαμβάνει το υπόστρωμα ETL (Electron Transport Layer), το οποίο λειτουργεί σαν φίλτρο οπών, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο των ηλεκτρονίων. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις παραλείπεται στην κανονική διάταξη του OPV. Το τελευταίο στρώμα περιλαμβάνει το τελευταίο υπόστρωμα του υμενίου. Το υλικό του είναι συνήθως κάποιο μέταλλο (Al, Ag, Mg, Ca) και λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Εκεί συλλέγονται τα ηλεκτρόνια και έχει χαμηλό έργο εξόδου.¹²

Υπάρχουν δυο ειδών αρχιτεκτονικές, στα οργανικά φωτοβολταϊκά, η κανονική και ανεστραμμένη διάταξη (Σχήμα 1.6.1, 1.6.2).

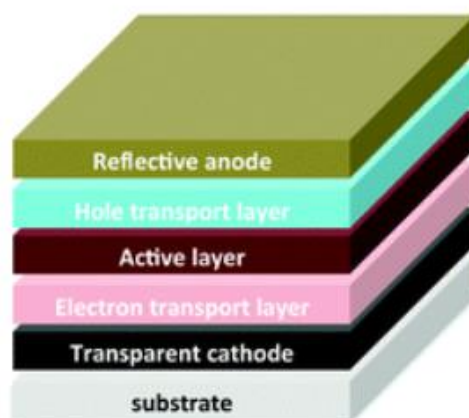


Σ-1.6.1: Αρχιτεκτονική δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού με κανονική διάταξη. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείται το ITO, ενώ από πάνω επιστρώνεται το HTL. Σαν ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιείται κάποιο μέταλλο με χαμηλό έργο εξόδου¹³.

Στην ανεστραμμένη διάταξη του Σχήματος 1.6.2 το ITO λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου και συλλέγει τα ηλεκτρόνια ενώ η στιβάδα ETL τοποθετείται ανάμεσα στο διάφανο ηλεκτρόδιο καθόδου και στο φωτοενεργό στρώμα. Η στιβάδα HTL ενσωματώνεται ανάμεσα στο φωτοενεργό στρώμα και στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιούνται υλικά με υψηλό έργο εξόδου¹³.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η ανεστραμμένη διάταξη παρατείνει τον χρόνο ζωής της συσκευής λόγω των υλικών που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα ως ETL χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία δεν είναι όξινα και έτσι δεν επηρεάζουν τα υπόλοιπα στρώματα. Μάλιστα, στη

βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ανεστραμμένη διάταξη παρουσιάζει καλή απόδοση ακόμα και μετά από 250 ώρες συγκριτικά με την κανονική διάταξη¹⁴.



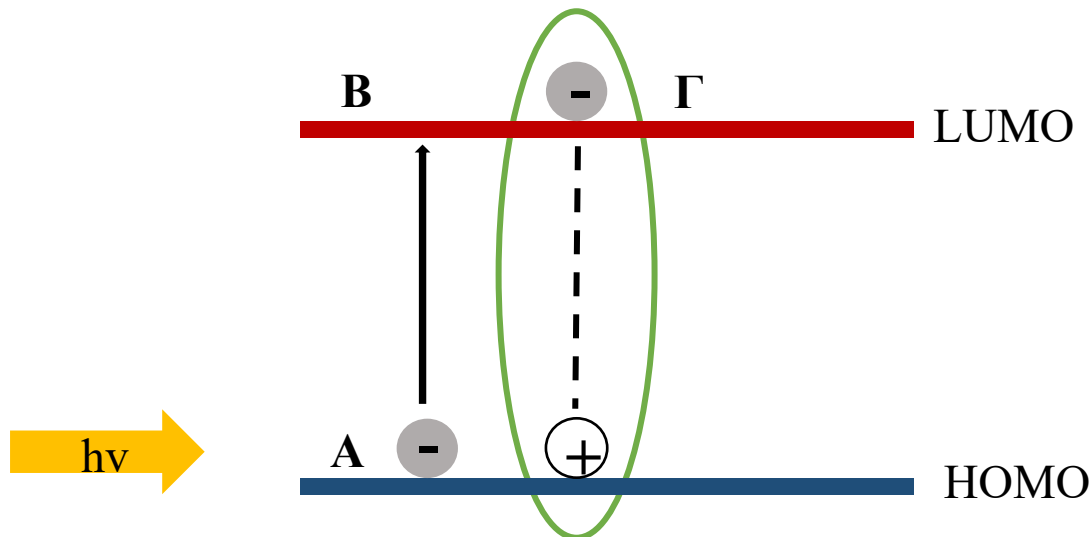
Σ-1.6.2: *Ανεστραμμένη διάταξη ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού. Το ITO λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου¹³.*

1.7 Εξιτόνιο

Σε έναν ανόργανο ημιαγωγό, ο οποίος βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση, η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας άδεια. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνει πίσω του μία άδεια θέση η οποία ονομάζεται οπή. Το ηλεκτρόνιο με το αρνητικό φορτίο στην υψηλότερη κατάσταση συνδέεται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων (δυνάμεις Coulomb) με την οπή που έχει θετικό φορτίο και βρίσκεται στην χαμηλότερη κατάσταση. Αυτή η σύνδεση των ετερόνυμων φορτίων ονομάζεται εξιτόνιο (exciton)⁷.

Όπως αναφέρθηκε στο ενεργό στρώμα βρίσκονται ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων. Στο Σχήμα 1.7.1 ο δότης που συνήθως είναι ένα συζυγιακό πολυμερές, απορροφά ηλιακή ακτινοβολία (φωτόνια) και έτσι ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο LUMO. Κατά τη διέγερση του ηλεκτρονίου δημιουργείται στο HOMO μία οπή και έτσι σχηματίζεται το εξιτόνιο (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής). Αρχικά σχηματίζονται πολάρονια ηλεκτρονίου και πολάρονια οπής, τα οποία στη συνέχεια έλκονται μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb και συνδέονται ανά ζεύγη για το σχηματισμό εξιτονίων. Τα εξιτόνια αυτά, καλούνται επίσης πολαρονικά (polaron excitons), κάθε ένα από τα οποία έχει συνολικό φορτίο ίσο με το μηδέν. Είναι προφανές ότι τα


πολαρονικά εξιτόνια δεν μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο αλλά ενέργεια. Έτσι λοιπόν ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε «ελεύθερα» φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η βιωσιμότητα των ηλεκτρονίων στη διεγερμένη κατάσταση είναι μικρή, γιατί το ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν να ανασυνδυαστούν με εκπομπή ενός φωτονίου.



Σ-1.7.1: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας δημιουργίας του εξιτονίου. (A) απορρόφηση φωτονίου από τον δότη και δημιουργία ηλεκτρονίου, (B) διέγερση ηλεκτρονίου στο LUMO και δημιουργία οπής στο HOMO, (Γ) δημιουργία εξιτονίου-σύνδεση ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής με δυνάμεις Coulomb.

Βιβλιογραφία

1. Maria van der Hoeven, *International Energy Agency*, **2011**, 31-39
2. *Royal Society of Chemistry*, **2018**
3. Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci*, **1839**, 145
4. W. Smith, *Nature*, **1873**, 303
5. Christoph J.Brabec, *Organic photovoltaics*, **2004**, 83, 273-292
6. H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2004**, 125–146
7. Ιωσήφ Τάντης, *Μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της επιφάνειας ημιαγώγιμων πολυμερών για εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά κελιά*, Δ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Πατρών, **2013**
8. C. Tang, *Applied Physics Letters*, **1986**, 48, 183-185.
9. G. Yu, Heeger, *Journal of Applied Physics*, **1995**
10. Barry Thompson, *National Science Foundation*, **2014**
11. M M Stylianakis et al, *2D Mater.* **2017**, 4, 042005
12. R. Po, et al., *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 285-310
13. M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38, 1929 – 1940
14. S. Kundu, S. Rao Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, A. Ashok, A.R. Kulkarni, D. Gupta *Organic Electronics*, **2013**, 14, 3083 - 3088

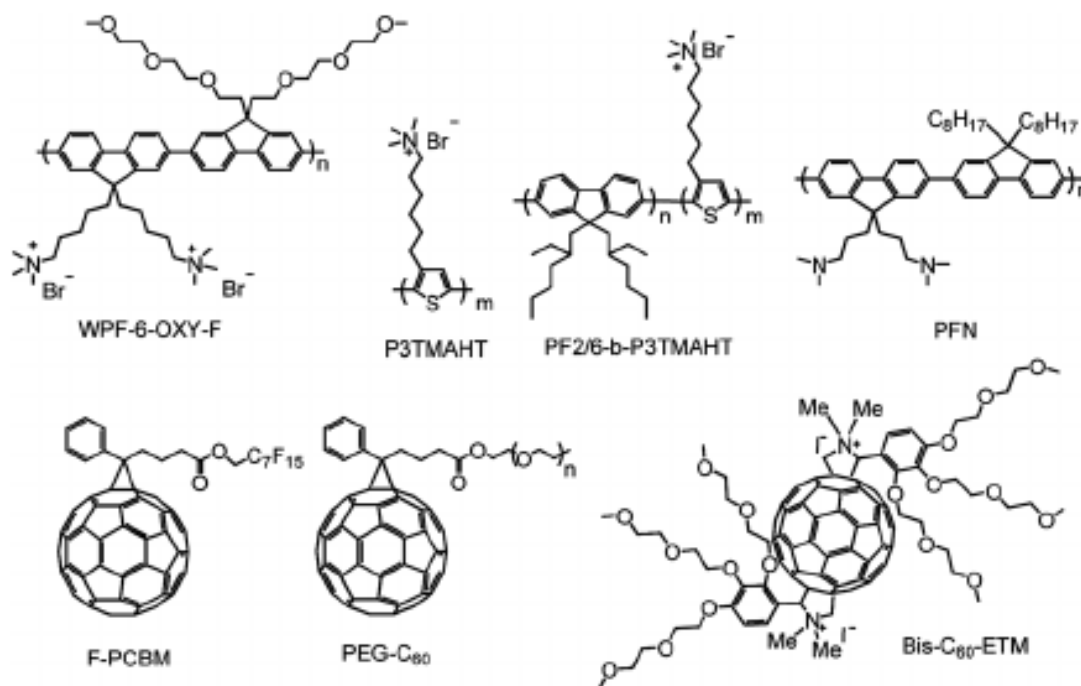


Κεφάλαιο 2

Αρχές Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών

2.1 Λειτουργία Οργανικού Φωτοβολταϊκού Κελιού

Το ενεργό στρώμα ενός αποτελεσματικού φωτοβολταϊκού κελιού είναι κατασκευασμένο από ένα μόριο δότη και ένα μόριο δέκτη. Ως δότες χρησιμοποιούνται συνήθως συζυγιακά πολυμερή, ενώ ως δέκτες χρησιμοποιούνται συχνά παράγωγα φουλερενίου (Σχήμα 2.1.1). Αυτά τα δύο είδη υλικών ανήκουν στους ημιαγωγούς και είναι γνωστά τόσο για τις εξαιρετικές οπτικές τους ιδιότητες, όσο και την ικανότητά τους να μεταφέρουν τα φορτία.

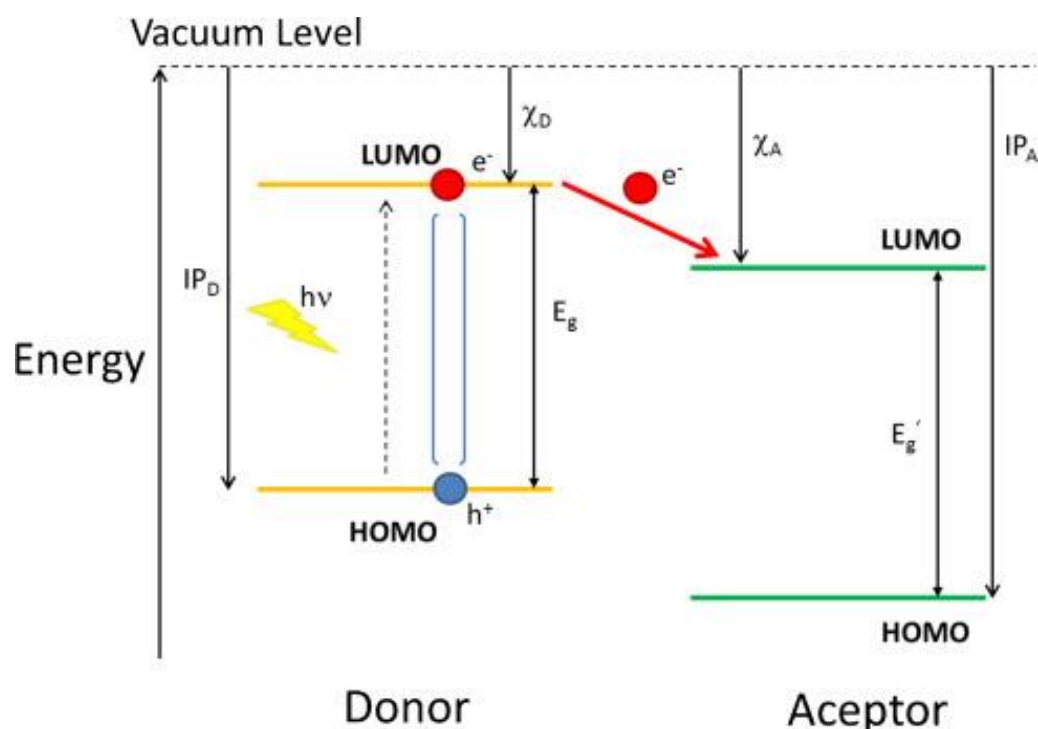


Σ-2.1.1: Μοριακές δομές ορισμένων υλικών που χρησιμοποιούνται σε συμβατικά OPVs, συμπεριλαμβανομένων συζυγιακών πολυμερών και υλικών με βάση το φουλερένιο.

Ένα σχηματικό διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων ενός τυπικού συστήματος δέκτη–δότη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.2. Το HOMO υποδηλώνει το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό και το LUMO το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό των οργανικών μορίων. Είναι γενικώς αποδεκτό ότι στην περίπτωση των οργανικών ημιαγωγών, ένα ζεύγος ηλεκτρονίων–οπών (εξιτονίο) δημιουργείται μετά την απορρόφηση φωτονίων¹. Λόγω της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς των οργανικών υλικών, υπάρχει μια ισχυρή έλξη Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής γεγονός που καθιστά το διαχωρισμό του εξιτονίου σε ελεύθερα φορτία εξαιρετικά απίθανο υπό συνθήκες περιβάλλοντος (25°C, 1 Atm)⁹.

Λαμβάνοντας υπόψη ένα απλοποιημένο μοντέλο ζεύγους οπής–ηλεκτρονίου που απέχουν μεταξύ τους 1 nm σε υλικό με διηλεκτρική σταθερά 3.0–4.0 η εφαρμογή του νόμου Coulomb

έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια σύνδεσης του ζεύγους οπής–ηλεκτρονίου να είναι ~0.35-0.5 eV. Αυτή η ενέργεια σύνδεσης υπερβαίνει τη θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου κατά μία τάξη μεγέθους και τα μόρια του δέκτη ηλεκτρονίων πρέπει να προστεθούν σε έναν δότη για να διευκολυνθεί η δημιουργία ελεύθερων φορέων. Η διαφορά μεταξύ του χαμηλότερου μη κατειλημμένου τροχιακού του υλικού δότη και του δέκτη δημιουργεί την κινητήρια δύναμη για την ταχεία μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το δότη στο δέκτη. Λόγω της σχετικά βραχείας διάρκειας ζωής του εξιτονίου (<300 ps) σε οργανικούς ημιαγωγούς, η ποσοτική παραγωγή φορτίου απαιτεί πολύ γρήγορο διαχωρισμό των φορέων.



Σ-2.1.2: Διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου ενός συστήματος δότη-δέκτη. IP είναι το δυναμικό ιονισμού, είναι η συγγένεια ηλεκτρονίων. Το βέλος μεταξύ των επιπέδων LUMO υποδεικνύει τη φωτοδιεγερμένη μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία είναι το πρώτο βήμα για τη δημιουργία ελεύθερων φορέων.

Μία δεύτερη προϋπόθεση για την αποδοτική δημιουργία φορτίου είναι να παράγεται το εξιτόνιο εντός του μήκους διάχυσης τους, L_D (diffusion length), στην πλησιέστερη διεπαφή δότη-δέκτη. Πρόσφατες μετρήσεις υποδεικνύουν ότι το L_D είναι στην περιοχή των 10-20 nm για αρκετά συζυγικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής, γεγονός που υποδηλώνει ότι απαιτείται καλή ανάμιξη του δότη και του δέκτη. Αυτή η εικόνα οδηγεί στη λεγόμενη έννοια της διεσπαρμένης ετεροεπαφής (bulk heterojunction) που αναφέρθηκε από τους Yu *et. al.*³ για συζυγικά πολυμερή φωτοβολταϊκά κελιά το 1995.

2.2 Αρχές Λειτουργίας των Πολυμερικών Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Ο μηχανισμός λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, βασίζεται σε πέντε κοινώς αποδεκτά βήματα⁴.

Αρχικά, η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος ξεκινά με την απορρόφηση ενός μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας από το συζυγιακό πολυμερές, δηλαδή το δότη ηλεκτρονίων. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από την στοιβάδα HOMO στη LUMO. Έτσι επιτυγχάνεται η πρώτη διαδικασία παραγωγής ρεύματος, η οποία και μπορεί να αποτυπωθεί με την ακόλουθη αντίδραση:



Εν συνεχεία το εξιτόνιο διαχέεται στην διεπιφάνεια δότη-δέκτη έως ότου μπορέσει να διασπαστεί. Η δεύτερη διαδικασία μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση E-2.2.2:

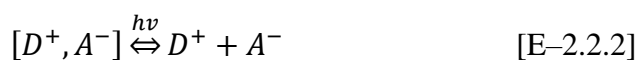


Το επόμενο στάδιο του φωτοβολταϊκού φαινομένου είναι η διάσπαση του εξιτονίου, και η απορρόφηση του από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια, το οποίο είναι ο δέκτης. Η συγκεκριμένη διεργασία είναι επιτρεπτή μόνο στην περίπτωση που η στάθμη LUMO του δότη ηλεκτρονίων έχει υψηλότερη ενέργεια από την αντίστοιχη του δέκτη, έτσι ώστε να είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή η μεταφορά του ηλεκτρονίου από το δότη στο δέκτη.

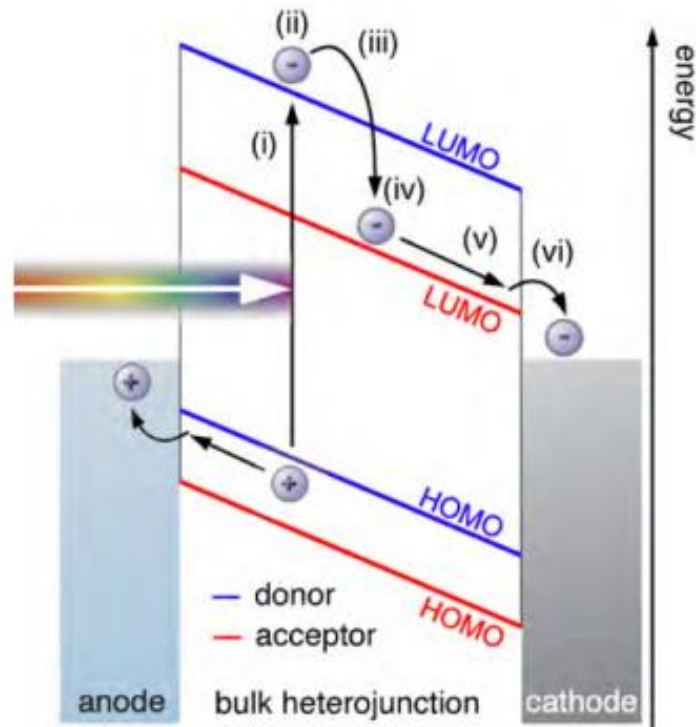
Η διαδικασία διάσπασης του εξιτονίου και η μεταφορά του ηλεκτρονίου από το πολυμερές στο φουλερένιο εκφράζεται από την αντίδραση:



Έπειτα, ακολουθεί ο διαχωρισμός του πολαρονικού ζεύγους ηλεκτρονίου οπής ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από την αντίδραση:



Στο τελικό στάδιο πραγματοποιείται η συλλογή των ηλεκτρονίων και των οπών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια καθώς και η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.



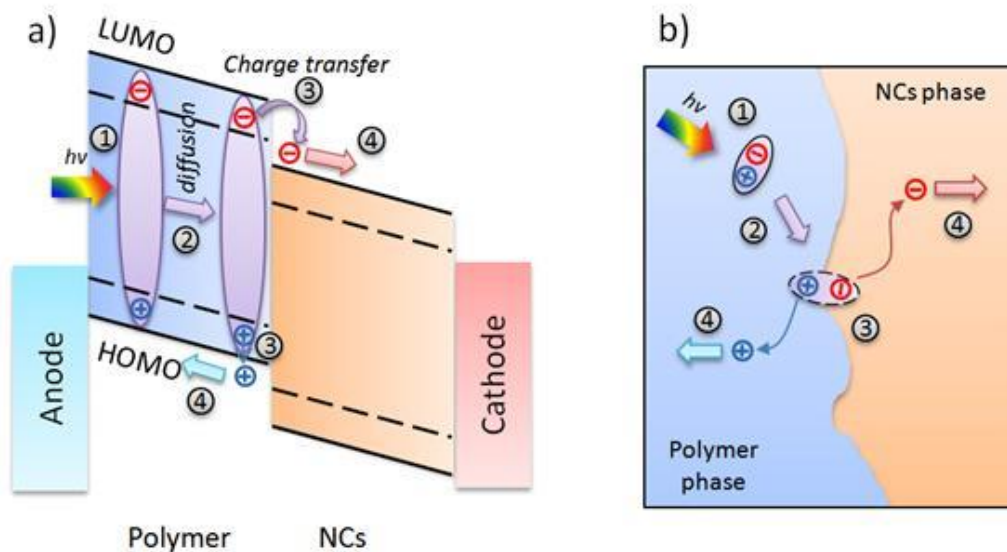
Σ-2.2.1: Ενεργειακό διάγραμμα στο οποίο γίνεται αναπαράσταση των βημάτων του μηχανισμού λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών, (i) απορρόφηση φωτονίου και δημιουργία εξιτονίου, (ii) διάχυση του εξιτονίου, (iii) μεταφορά του εξιτονίου από τον LUMO του δότη στο LUMO του δέκτη, (iv) διάσπαση του πολαρονικού ζεύγους, (v) μεταφορά των ελευθέρων φορέων στα ηλεκτρόδια, (vi) συλλογή των φορτίων από τα ηλεκτρόδια.

Το στάδιο της μεταφοράς του φορτίου από το ένα υλικό στο άλλο αποτελεί ένα από τα βασικότερα σημεία στην όλη διαδικασία και είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί αν δεν είναι γνωστές κάποιες παράμετροι που θα αναφερθούν παρακάτω. Για την επίτευξη της διαδικασίας, θα πρέπει όλα τα βήματα του μηχανισμού να είναι ενεργειακά προτιμητέα. Είναι προφανές, ότι το ενεργό στρώμα (active layer) είναι αυτό που ρυθμίζει όλο τον μηχανισμό της μεταφοράς των φορτίων. Εξαιρέση αποτελεί το στάδιο της συλλογής των ελευθέρων φορέων που βασίζεται στη διεπαφή μεταξύ του δότη και του δέκτη της ενεργούς περιοχής και των αντίστοιχων ηλεκτροδίων (ανόδου-καθόδου). Όπως θα αναφερθεί στην συνέχεια, η ενεργός περιοχή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού είναι υπεύθυνη για την τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), πράγμα που επιτυγχάνεται μέσω των ενεργειακών διαφορών των επιπέδων HOMO και LUMO του δότη και του δέκτη. Επομένως, γίνεται σαφές ότι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της συσκευής είναι η επιλογή των υλικών του ενεργού στρώματος καθώς και η μορφολογία τους, μιας και είναι αυτή που καθορίζει τη φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών του δότη και του δέκτη.

Στα οργανικά φωτοβολταϊκά που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή, ένα από τα υλικά του ενεργού στρώματος είναι το χημικώς τροποποιημένο φουλερένιο C₇₀ (PCBM), το οποίο διαδραματίζει το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων στο φωτοβολταϊκό κελί. Τα φουλερένια διαθέτουν ένα αρκετά χαμηλό επίπεδο LUMO⁵ και έτσι έχουν μεγάλη ηλεκτροσυγγένεια. Λόγω αυτής της ιδιότητας μπορούν να συνδυαστούν με πολλά οργανικά μόρια δοτών έτσι ώστε να επιτυγχάνεται το επιθυμητό αποτέλεσμα. Το τριπλά εκφυλισμένο επίπεδο LUMO του φουλερενίου επιτρέπει στο μόριο να δέχεται έως και έξι επιπλέον ηλεκτρόνια, μία διαδικασία που είναι αναστρέψιμη και απεικονίζει τη δυνατότητά του να σταθεροποιεί τα αρνητικά φορτία⁶. Οι ιδιότητες αυτές των τροποποιημένων φουλερενίων σε συνδυασμό με την ικανότητά τους να μεταφέρουν αποτελεσματικά τα φορτία⁷, καθιστούν τα υλικά αυτά ως τον καλύτερο και αποτελεσματικότερο δέκτη ηλεκτρονίων σε BHJ και ternary οργανικά φωτοβολταϊκά.

2.2.1 Δημιουργία και Διάσπαση Εξιτονίου

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, στα οργανικά φωτοβολταϊκά το φως απορροφάται από το δότη ηλεκτρονίων (Σχήμα 2.2.1.1). Πριν από μερικές δεκαετίες, οι επιστήμονες πίστευαν πως δεν δημιουργούνται απευθείας τα εξιτόνια, αλλά τα ηλεκτρόνια και οι οπές δημιουργούνταν ελεύθερα και αυθαίρετα. Η άποψη αυτή αφορούσε στην ενέργεια σύνδεσης μεταξύ των δύο ετερόνυμων φορτίων και στο κατά πόσο θα παρέμενε συνδεδεμένο το εξιτόνιο. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης των οργανικών φωτοβολταϊκών, είναι ευρέως αποδεκτό ότι κατά την απορρόφηση του φωτονίου δημιουργούνται singlet-εξιτόνια τα οποία παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης από ότι οποιαδήποτε προσφερόμενη θερμική ενέργεια⁸. Επιπρόσθετα, στους οργανικούς ημιαγωγούς, η διηλεκτρική σταθερά είναι σχετικά χαμηλή και κυμαίνεται μεταξύ 3.0 και 4.0. Σύμφωνα λοιπόν με αυτήν την προσέγγιση, το μήκος Debye που αποτελεί το μέτρο της καθαρής ηλεκτροστατικής επίδρασης ενός φορέα φορτίου στο υλικό θα είναι μεγάλο. Αν ληφθεί υπόψη η ελκτική δύναμη Coulomb που υπάρχει μεταξύ ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, μπορεί να γίνει μία πρώτη εκτίμηση για την ενέργεια διάσπασης του εξιτονίου. Κατά το διαχωρισμό τους σε απόσταση 1 nm σε ένα υλικό με διηλεκτρική σταθερά 3.0, η ενέργεια σύνδεσης Coulomb είναι 0.5 eV και επομένως η ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου υπερβαίνει κατά πολύ τη θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου⁹.



Σ-2.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση της δομής της ενεργού περιοχής ενός BHJ οργανικού φωτοβολταϊκού, όπου φαίνονται τα στάδια της λειτουργίας του: (1) δημιουργία ενός *singlet* εξιτονίου στην δομή του δότη, μετά την απορρόφηση του κατάλληλου φωτονίου, (2) διάχυση του εξιτονίου προς την διεπιφάνεια δότη-δέκτη, (3) διαχωρισμός του εξιτονίου και μεταφορά του ηλεκτρονίου στην δομή του δέκτη, (4) μεταφορά των ελευθέρων φορέων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, και στην συνέχεια γίνεται η συλλογή των φορτίων και δημιουργία φωτορεύματος

Μόλις, το εξιτόνιο συναντήσει τη διεπιφάνεια, ο ηλεκτραρνητικότερος δέκτης τραβά το ηλεκτρόνιο. Γενικά τα εξιτόνια διασπώνται μόνο προς ενεργειακά ευνοϊκότερα μόρια όπως είναι τα φουλερένια, δηλαδή όταν το ενεργειακό όφελος είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια του εξιτονίου. Αυτό το ενεργειακό όφελος μπορούμε να το περιγράψουμε ως την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των LUMO του δότη και του δέκτη. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν έχει πλήρως επιβεβαιωθεί, αν και ως επί το πλείστον φαίνεται να συντελείται μεταφορά φορτίου από το δότη στο δέκτη¹⁰.

2.2.2 Διαχωρισμός Ζεύγους Ηλεκτρονίου–Οπής

Μετά το διαχωρισμό του εξιτονίου, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στο δέκτη ενώ η οπή παραμένει στο δότη. Όμως τα δύο φορτία, θετικό–αρνητικό, είναι ακόμα συνδεδεμένα με δυνάμεις Coulomb¹¹. Για να παραχθούν ελεύθεροι φορείς και να έχουμε παραγωγή ρεύματος θα πρέπει το ζεύγος να διασπαστεί. Ένα μοντέλο που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το διαχωρισμό του πολαρονικού ζεύγους είναι το μοντέλο του *Onsager*¹². Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε

για πρώτη φορά το 1938 με στόχο να υπολογισθεί η πιθανότητα διαχωρισμού ενός ζεύγους ετερώνυμων φορτίων συνδεδεμένων με δύναμη Coulomb, για μια δεδομένη απόσταση, κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το πολαρονικό ζεύγος σε αυτήν τη φάση μπορεί είτε να επανασυνδεθεί, είτε να μεταβεί στη θεμελιώδη κατάσταση με ένα σταθερό ρυθμό που είναι αντιστρόφως ανάλογος του χρόνου ζωής του και περιγράφεται από τη σχέση $k_f = 1/t_{pp}$, ή να διαχωριστεί με ένα ρυθμό k_d . Τα ελεύθερα φορτία μετά την δημιουργία τους μπορούν να επανασυνδεθούν και να δημιουργήσουν ξανά ζεύγη με ρυθμό k_f . Η πιθανότητα του διαχωρισμού με βάση την θεωρία του *Onsager* μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση 2.2.2.1:

$$P(E) = \frac{k_d(E)}{k_d(E) + k_f} \quad [E-2.2.2.1]$$

Όπου E είναι το ηλεκτρικό πεδίο.

Ο λόγος των πολαρονικών ζευγών που μπορούν να διαχωριστούν προς αυτά που μπορούν να επανασυνδεθούν είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των πολαρονικών ζευγών.

2.2.3 Μεταφορά Ελεύθερων Φορέων

Μετά από τη διάσπαση του εξιτονίου, και το διαχωρισμό των φορέων φορτίου από το πολαρονικό ζεύγος, πρέπει τα ελεύθερα φορτία να μεταφερθούν προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Έτσι, οι οπές που είναι θετικά φορτισμένες, μεταφέρονται μέσω του δότη στο ηλεκτρόδιο καθόδου ενώ τα ηλεκτρόνια, που έχουν αρνητικό φορτίο, μεταφέρονται μέσω του δέκτη στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Λόγω του διαφορετικού έργου εξόδου των ηλεκτροδίων, δίνεται η ώθηση για να κατευθυνθούν σωστά οι ελεύθεροι φορείς. Ως έργο εξόδου (Work Function, WF), ορίζεται η ενέργεια που απαιτείται για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη στάθμη Fermi (E_f) στο άπειρο.

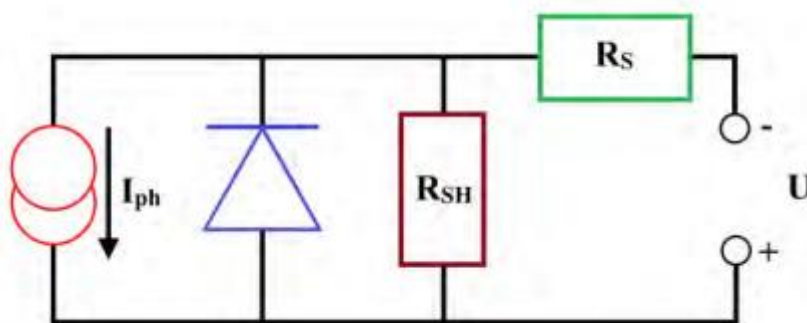
2.4 Χαρακτηριστικά Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε όλη την φωτοβολταϊκή συσκευή και ιδιαίτερα στο ενεργό στρώμα πραγματοποιούνται πολλές διεργασίες και αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων, οπών, πολυμερικού δότη και ηλεκτραρνητικού δέκτη. Για το χαρακτηρισμό των οργανικών φωτοβολταϊκών θα αναλυθούν στην ακόλουθη ενότητα τα βασικά μεγέθη που απαιτούνται για μία τέτοια διάταξη.

2.4.1 Ισοδύναμο Κύκλωμα

Το ισοδύναμο κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού κελιού αποτελείται από τα επιμέρους στοιχεία τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 2.4.1.1.

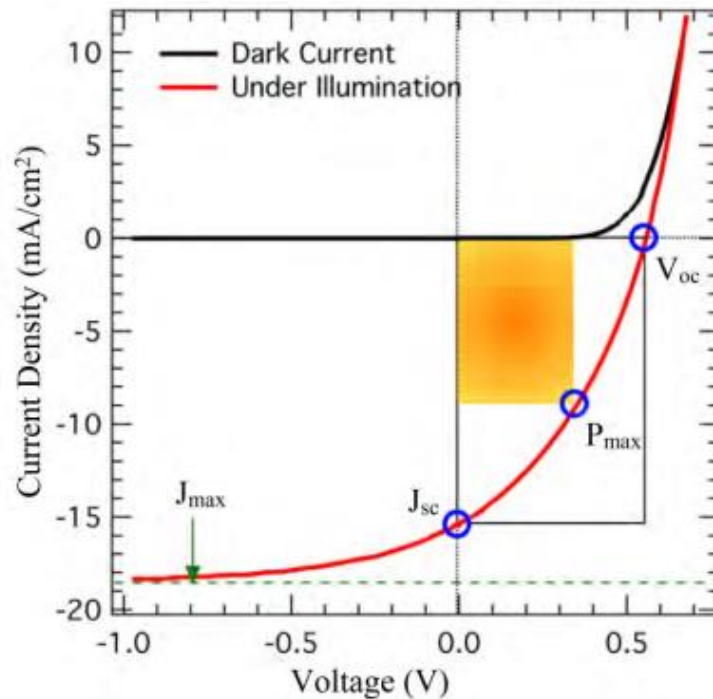
- ✧ Μια πηγή ρεύματος, η οποία αντιπροσωπεύει το ρεύμα που παράγεται εντός του κελιού και εξαρτάται από την τάση στα άκρα της συσκευής¹³.
- ✧ Μια πηγή τάσης.
- ✧ Μια αντίσταση σε σειρά, R_s , η οποία είναι υπεύθυνη για την κίνηση των φορέων και μειώνεται με τη μείωση του πάχους, την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση της έντασης του φωτός¹⁴.
- ✧ Μια παράλληλη αντίσταση R_{SH} η οποία είναι υπεύθυνη για τη ροή του ρεύματος μέσα στη συσκευή και για τη συνολική ποιότητα του φιλμ. Για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση πρέπει η R_{SH} να είναι μέγιστη¹⁴.



Σ-2.4.1.1: Σχηματική αναπαράσταση των επιμέρους στοιχείων που αποτελείται το ισοδύναμο κύκλωμα ένα οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού. Από αριστερά προς τα δεξιά απεικονίζονται η πηγή με κόκκινο χρώμα, μια δίοδος με μπλε χρώμα, με το μπορντό βλέπουμε την παράλληλη αντίσταση R_{SH} και τέλος με το πράσινο χρώμα αποδίδεται η αντίσταση σε σειρά R_s .

2.4.2 Ενεργειακή Απόδοση

Η απόδοση του φωτοβολταϊκού κελιού και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του προσδιορίζονται από τη χαρακτηριστική καμπύλη της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού (J-V) του Σχήματος 2.4.2.1.



Σ-2.4.2.1: Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης υπό ακτινοβολήση (κόκκινη γραμμή) και χωρίς ακτινοβολήση (μαύρη γραμμή). Το Ρεύμα βραχυκύκλωσης συμβολίζεται με J_{sc} , η τάση ανοιχτού κυκλώματος με V_{oc} , η μέγιστη παραγόμενη ισχύς με P_{max} και το μέγιστο φωτορεύμα με J_{max} .

Η λειτουργία του φωτοβολταϊκού κελιού κυμαίνεται για τάση V εύρους $0-V_{oc}$ με ισχύ λειτουργίας $P = J \times V$. Η ισχύς (P) φθάνει στο μέγιστο λειτουργίας, όταν το δυναμικό V ισούται με V_{max} , και η πυκνότητα ρεύματος J να ισούται με J_{max} . Όταν υπάρχει βραχυκύκλωμα στο σύστημα τότε η πυκνότητα ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή της J_{sc} και η ηλεκτρική τάση μηδενίζεται ($V=0$). Από την άλλη, όταν τα κύκλωμα είναι ανοιχτό τότε μηδενίζεται η πυκνότητα ρεύματος και η τάση είναι αυτή που παίρνει τη μέγιστη τιμή της¹⁵.

2.4.3 Ρεύμα Βραχυκύκλωσης

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης¹⁶, αυξάνεται με την ένταση του φωτός, όταν η τάση έχει μηδενική τιμή. Η υψηλότερη ένταση σημαίνει περισσότερα φωτόνια, συνεπώς και περισσότερα ηλεκτρόνια. Δεδομένου ότι το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} είναι περίπου ανάλογο με την περιοχή του ηλιακού κελιού, η πυκνότητα του ρεύματος βραχυκυκλώματος χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση των οργανικών ηλιακών κελιών. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τιμής της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης δίδεται από την παρακάτω σχέση:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{A} \quad [E-2.4.3.1]$$

όπου A , η ενεργός περιοχή του φωτοβολταϊκού κελιού, I_{sc} , το ρεύμα βραχυκύκλωσης και J_{sc} , η πυκνότητα του ρεύματος βραχυκύκλωσης.

2.4.4 Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος

Η τάση ανοικτού κυκλώματος¹⁷, V_{oc} , είναι η μέγιστη τάση που διατίθεται από το κύκλωμα ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού όταν το ρεύμα είναι μηδενικό. Το V_{oc} αντιστοιχεί στη διαφορά του ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο ακροδεκτών μιας συσκευής όταν αυτή αποσυνδέεται από οποιοδήποτε κύκλωμα. Εναλλακτικά, μπορεί να θεωρηθεί ως η τάση που πρέπει να εφαρμοστεί σε ένα ηλιακό κελί έτσι ώστε να σταματήσει η ροή του ρεύματος

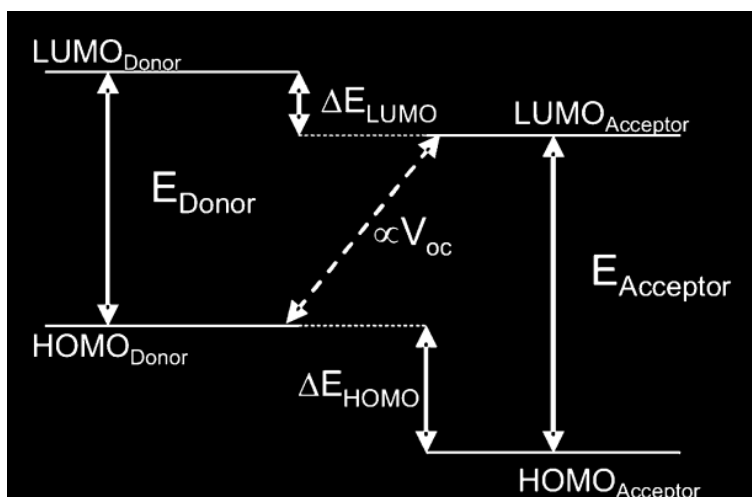
Για την εύρεση μιας έκφρασης που να περιγράφει την τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , χρησιμοποιείται η ρύθμιση $J = 0$. Αυτό σημαίνει ότι τα δύο ρεύματα ακυρώνονται έτσι ώστε να μη ρέει ρεύμα, πράγμα που συμβαίνει ακριβώς σε ένα ανοιχτό κύκλωμα. Η έκφραση για το V_{oc} προκύπτει από την Εξίσωση 2.4.4.1.

$$V_{OC} = \frac{k_B * T}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad [E-2.4.4.1]$$

Παρόλα αυτά, σε μία πρότυπη οργανική φωτοβολταϊκή συσκευή η απορρόφηση του φωτός λαμβάνει χώρα κατά τη διέγερση των ηλεκτρονίων από το HOMO στο LUMO. Έτσι, υπάρχει ένας πιο εύκολος τρόπος να καθοριστεί η τιμή του V_{oc} . Από τη διαφορά της τιμής του LUMO του δέκτη των ηλεκτρονίων από την τιμή του HOMO του δότη προκύπτει η τάση του ανοιχτού κυκλώματος η οποία φαίνεται στο Σχήμα 2.4.4.1 και περιγράφεται από την Εξίσωση 2.4.4.2:

$$V_{OC} = \frac{1}{e} * (LUMO_{ACCEPT} - HOMO_{DONOR}) - 0.3^{187} \quad [E-2.4.4.2]$$

Η διαφορά των επιπέδων LUMO του δέκτη και HOMO του δότη καθορίζει και την τιμή του V_{oc} . Πιο συγκεκριμένα, αυξανόμενης διαφοράς των δύο επιπέδων, αυξάνεται η τάση του ανοιχτού κυκλώματος.



Σ-2.4.4.1: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων του δότη και του δέκτη. Η διαφορά των επιπέδων LUMO του δέκτη και HOMO του δότη δίνουν την τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}).

2.4.5 Παράγοντας Πλήρωσης

Ο παράγοντας πλήρωσης, γνωστός και με τη συντομογραφία FF (Fill Factor)¹⁸, είναι μια παράμετρος που, σε συνδυασμό με τα V_{oc} και J_{sc} , καθορίζει τη μέγιστη ισχύ από μία οργανική φωτοβολταϊκή συσκευή. Ο παράγοντας πλήρωσης (FF-Fill Factor) της Εξίσωσης 2.4.5.1 δίνεται από το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος (J_{MPP}) με την τάση ρεύματος στο ίδιο σημείο (V_{MPP}), προς το γινόμενο της τάσης του ανοικτού κυκλώματος με το ρεύμα βραχυκύκλωσης. Σε μία γραφική παράσταση, ο FF αποτελεί το μέτρο της "τετραγωνικότητας" της ηλιακής συσκευής και είναι η περιοχή του μεγαλύτερου ορθογώνιου που θα χωρέσει στην καμπύλη J-V. Όσο μεγαλύτερος είναι ο FF τόσο καλύτερης ποιότητας είναι το φωτοβολταϊκό κελί άρα υπάρχει καλύτερη απόδοση.

Το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο του Σχήματος 2.4.2.1, με πλευρές J_{sc} (πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης) και V_{oc} (τάση ανοιχτού κυκλώματος), περιγράφει την ιδανική συμπεριφορά του οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού ως πηγή σταθερού ρεύματος:

$$FF = \frac{J_{MPP} \times V_{MPP}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad [E-2.4.5.1]$$

όπου J_{MPP} , η πυκνότητα ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος, V_{MPP} , η τάση ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος, J_{sc} , το ρεύμα βραχυκύκλωσης και V_{oc} , η τάση ανοιχτού κυκλώματος.

Ο παράγοντας πλήρωσης είναι το μέτρο που δείχνει κατά πόσο αποκλίνει η γραφική παράσταση του ρεύματος–τάσης από την ιδανική περίπτωση. Παράλληλα, όσο μεγαλύτερος είναι ο FF τόσο καλύτερης ποιότητας είναι το φωτοβολταϊκό κελί. Όταν ο παράγοντας πλήρωσης πάρει την τιμή 1, τότε το κελί παρέχει σταθερό ρεύμα με τάση εύρους 0 και V_{oc} . Αυτό φαίνεται και από την Εξίσωση 2.4.5.2.

$$P_{max} = (V \times I)_{max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \quad [E-2.4.5.2]$$

2.4.6 Απόδοση Μετατροπής Ισχύος

Η απόδοση μετατροπής ισχύος PCE^{16} (Power Conversion Efficiency) είναι ένας από τους τρεις βασικούς παράγοντες που μελετώνται για μια αποδοτική συσκευή. Είναι η πιο συνήθης παράμετρος που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση της απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού κελιού με ένα άλλο. Η απόδοση ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης αποδιδόμενης ηλεκτρικής ισχύος P_{max} προς την ισχύ της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας P_{inc} . Το πηλίκο ονομάζεται βαθμός απόδοσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου και προσδιορίζεται από την Εξίσωση 2.4.6.1. Εκτός από την αντανάκλαση της απόδοσης της ίδιας της φωτοβολταϊκής συσκευής, η απόδοση εξαρτάται επιπρόσθετα από το φάσμα και την ένταση του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός και τη θερμοκρασία του ηλιακού κελιού. Επομένως, οι συνθήκες υπό τις οποίες μετράται η απόδοση πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά προκειμένου να γίνει σωστά η σύγκριση δύο συσκευών.

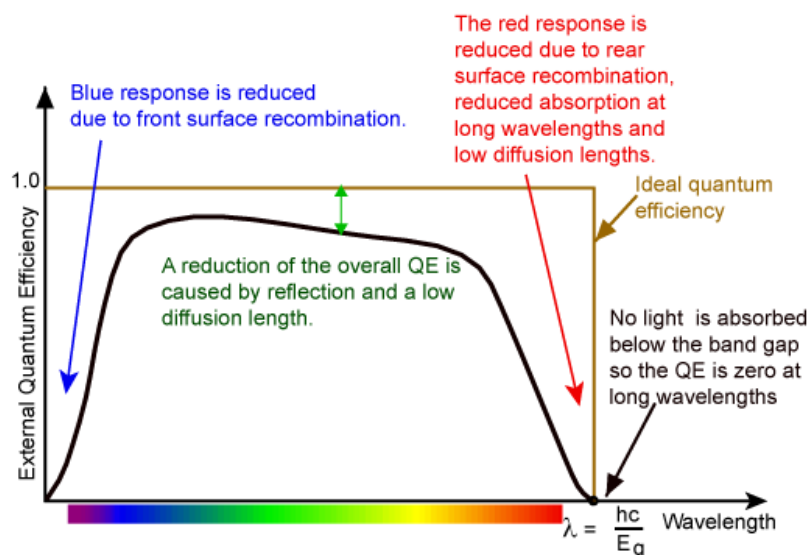
$$n = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{inc}} \quad [E-2.4.6.1]$$

Όπου το P_{max} αναφέρεται στη μέγιστη αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύ του φωτοβολταϊκού κελιού, το P_{inc} είναι η ισχύς της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και ισούται με 100 mW/cm^2 και ο FF είναι ο παράγοντας πλήρωσης.

2.4.7 Εξωτερική Κβαντική Απόδοση

Η Κβαντική Απόδοση QE (Quantum Efficiency) είναι ένα μέτρο που καταδεικνύει πόσο αποτελεσματικά η συσκευή δύναται να μετατρέψει το προσπίπτον φως σε ηλεκτρική ενέργεια για ένα δεδομένο μήκος κύματος. Υπάρχουν δύο τύποι QE. Η Εξωτερική Κβαντική Απόδοση¹⁶ (EQE) και Εσωτερική Κβαντική Απόδοση (IQE). Το EQE είναι ο λόγος του αριθμού των συλλεγόμενων φορέων προς τον αριθμό όλων των φωτονίων που προσπίπτουν στην ενεργή περιοχή της συσκευής για ένα δεδομένο μήκος κύματος. Το IQE αποτελεί το λόγο του αριθμού των συλλεγόμενων φορέων προς τον αριθμό όλων των απορροφούμενων φωτονίων μόνο από τον ενεργό απορροφητή για ένα δεδομένο μήκος κύματος.


Η αρχή της μέτρησης EQE βασίζεται στην έκθεση του δείγματος με μονοχρωματικό φως και στην καταγραφή του ηλεκτρικού ρεύματος της συσκευής (αριθμός παραγόμενων φορέων). Με τη μεταβολή της συχνότητας του φωτός μπορεί να καθοριστεί ολόκληρη η καμπύλη του ρεύματος ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Το Σχήμα 2.4.7.1 παρουσιάζει ένα παράδειγμα καμπύλης EQE για μια τυπική ηλιακή συσκευή με βάση το πυρίτιο. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη αντιπροσωπεύει το συνολικό αριθμό των φορέων που δημιουργούνται από τη συσκευή υπό την πλήρη έκθεσή της σε λευκό φωτισμό. Συνεπώς, η ολοκλήρωση της καμπύλης θα δώσει την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σ-2.4.7.1: Σχηματική αναπαράσταση της καμπύλης εξωτερικής κβαντικής απόδοσης. Το ιδανικό EQE έχει τετράγωνο σχήμα (καφέ πλαίσιο), όμως για τα περισσότερα ηλιακά κελιά είναι μειωμένη λόγω επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής¹⁶.

Βιβλιογραφία

1. C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep Prog Phys*, **2010**, 73, 1–39
2. M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38, 1929-1940
3. G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, **1995**, 70, 1789-1791
4. Brabec, C.J., N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials*, **2001**, 11, 15-26.
5. Allemand, P.M., et al., *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113, 1050-1051.
6. Singh, T.B., et al., *Organic Electronics*, **2005**, 6, 105-110.
7. Rispens, M.T., et al., *Chemical Communications*, **2003**, 17, 2116-2118.
8. Hertel, D. and H. Bässler, *Chem Phys Chem*, **2008**, 9, 666-688
9. Scholes, G.D. and G. Rumbles, *Nat Mater*, **2006**, 5, 683-696
10. Deibel, C., et al., *Physical Review B*, **2010**, 81, 85-202
11. Clarke, T.M., J.R. Durrant, *Chemical Reviews*, **2010**, 11, 6736-6767.
12. Onsager, L., *Physical Review*, **1938**, 54, 554-557
13. Schilinsky, P., et al., *Journal of Applied Physics*, **2004**, 95, 2816-2819.
14. Aernouts, T., et al., *Thin Solid Films*, **2002**, 403, 297-301.
15. C. Deibel, V. Dyakonov, *Progress in Physics*, **2010**, 9, 96-104
16. Christiana Honsberg, Stuard Bowden, *PVEducation.org*
17. Brabec, C., et al., *Thin Solid Films*, **2002**, 403, 368-372.
18. Brabec, C.J., et al., *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 1288-1290



Κεφάλαιο 3

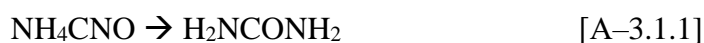
Βασικές Έννοιες Οργανικής Χημείας

3.1 Οργανική Χημεία

Οργανική Χημεία ονομάζεται ο κλάδος της Χημείας ο οποίος μελετά τη δομή, τις ιδιότητες, τη σύνθεση, τις αντιδράσεις και την παραγωγή των ενώσεων του άνθρακα που περιλαμβάνουν τους υδρογονάνθρακες και τα παράγωγά τους¹, με ορισμένες εξαιρέσεις. Αυτές μπορεί να περιέχουν και άλλα χημικά στοιχεία εκτός του άνθρακα, όπως το υδρογόνο, το άζωτο, το οξυγόνο, τα αλογόνα, το θείο, το φωσφόρο, το πυρίτιο, το βόριο καθώς και διάφορα μέταλλα ή και μεταλλοειδή.

Οι πρώτες οργανικές ενώσεις απομονώθηκαν στις αρχές του 18ου αιώνα, παρόλο που ορισμένες απ' αυτές, όπως τα σάκχαρα και το οινόπνευμα, ήταν ήδη γνωστές χιλιάδες χρόνια πριν. Ο πρώτος που μελέτησε συστηματικά τις οργανικές ενώσεις, ήταν ο Σουηδός χημικός Scheele (1742–1786), ο οποίος απομόνωσε πλήθος οργανικών ενώσεων από φυτικές και ζωικές ύλες.

Κατά τη διάρκεια του 18ου αιώνα, οι χημικοί πίστευαν ότι για να συντεθεί μία οργανική ουσία, ήταν απαραίτητη η ζωική δύναμη (*vis vitalis*), την οποία διαθέτουν μόνο οι ζωντανοί οργανισμοί. Πιο συγκεκριμένα, επικρατούσε η βιταλιστική θεωρία, σύμφωνα με την οποία οι ουσίες χωρίζονται σε ανόργανες και οργανικές με τις τελευταίες να μπορούν να συντεθούν μόνο από ζωντανούς οργανισμούς. Το τέλος του βιταλιστισμού ήρθε το 1828, όταν ο Wöhler ανακάλυψε ότι μία οργανική ουσία μπορεί να παρασκευασθεί εργαστηριακά. Αυτό το πέτυχε τυχαία, κατά την παρασκευή της οργανικής ένωσης ουρία (H_2NCONH_2), με θέρμανση μιας ανόργανης ένωσης, του κυανικού αμμωνίου (NH_4CNO)



Οι οργανικές ενώσεις που έχουν βρεθεί στη φύση ή έχουν παρασκευαστεί στα εργαστήρια μέχρι σήμερα είναι περισσότερες από 18.000.000, ενώ οι ανόργανες ενώσεις είναι περίπου 1.000.000, μετά το πλήθος των ενώσεων του πυριτίου που παρασκευάστηκαν τα τελευταία χρόνια.

Γιατί όμως ο άνθρακας είναι τόσο ιδιαίτερος; Γιατί ξεχωρίζει από τα άλλα στοιχεία του περιοδικού πίνακα; Που οφείλεται η ικανότητα του άνθρακα να σχηματίζει τόσες πολλές ενώσεις; Ο άνθρακας έχει τα εξής ιδιαίτερα χαρακτηριστικά:

3.2 Ο Άνθρακας και οι Ιδιότητες του

Ο άνθρακας² είναι το 15^ο αφθονότερο στοιχείο στο φλοιό της Γης και το 4^ο στον κόσμο μετά από το υδρογόνο (H), το ήλιο (He), και το οξυγόνο (O). Είναι παρόν σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ πιο συγκεκριμένα, στο ανθρώπινο σώμα, ο αποτελεί το 2^ο σε ποσοστό στοιχείο (περίπου 18.5% σε μάζα) μετά από το οξυγόνο. Αυτή η αφθονία, μαζί με τη μοναδική ποικιλομορφία των οργανικών ενώσεων στις θερμοκρασίες που συναντάμε συνήθως στη γη, καθιστούν τον άνθρακα τη χημική βάση όλων των γνωστών ζωντανών οργανισμών.

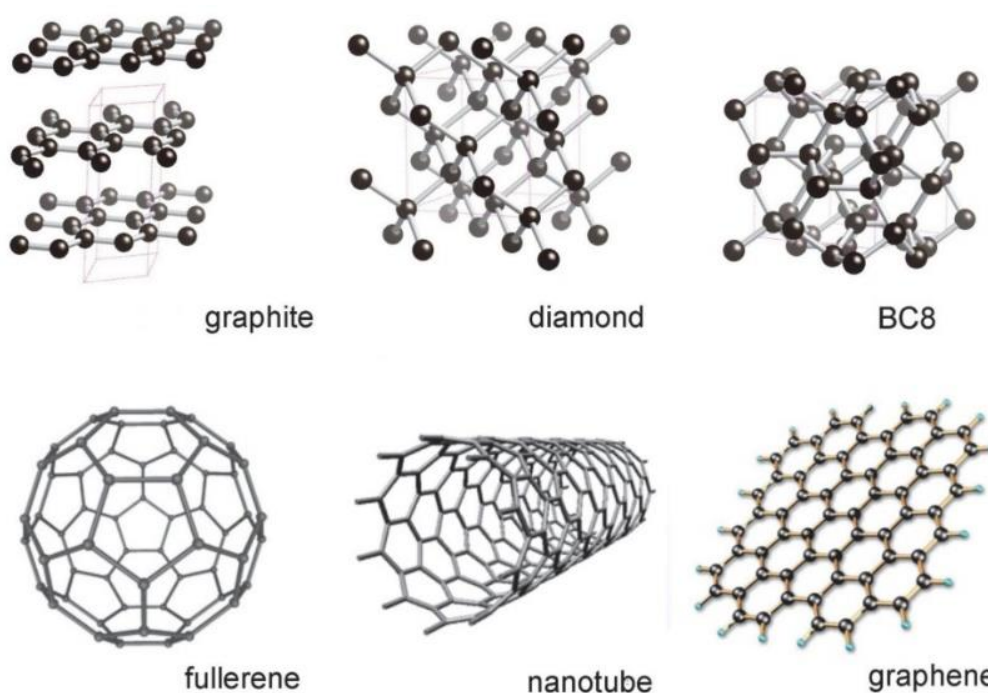
Ο άνθρακας είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Είναι μέλος της δεύτερης περιόδου και της ομάδας 14 (IVA) του περιοδικού πίνακα. Δρα σχεδόν πάντα ως αμέταλλο τετρασθενές στοιχείο, που σημαίνει ότι το άτομό του έχει τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για τη δημιουργία (συνήθως) ομοιοπολικών χημικών δεσμών.

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η «μίξη» των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα ανθρακικό άτομο.

3.2.1 Αλλότροπες Μορφές του Άνθρακα

Ο άνθρακας είναι το μόνο στοιχείο του περιοδικού πίνακα που εμφανίζει αλλότροπες μορφές. Από αυτές, κάποιες είναι φυσικές και κάποιες τεχνητές. Τα πιο γνωστά φυσικά αλλότροπα είναι ο γραφίτης, το διαμάντι, και ο άμορφος άνθρακας³. Τα τεχνητά αλλότροπα του άνθρακα είναι τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι ίνες άνθρακα και το γραφένιο.

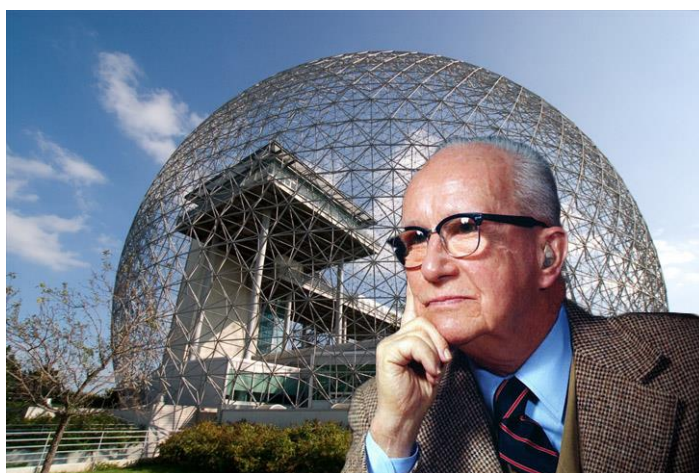
Οι φυσικές ιδιότητες του άνθρακα ποικίλλουν ανάλογα με την αλλοτροπική μορφή. Για παράδειγμα, το διαμάντι είναι διαφανές, ενώ ο γραφίτης είναι αδιαφανής και μαύρος. Το διαμάντι είναι το σκληρότερο φυσικό υλικό, ενώ ο γραφίτης όπως υποδηλώνει η ονομασία του είναι τόσο μαλακός που αφήνει ίχνη στο χαρτί. Μια άλλη σημαντική διαφορά τους είναι η φτωχή ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει το διαμάντι σε αντίθεση με αυτή του γραφίτη. Τα φουλερένια, τα οποία θα αναλυθούν στην επόμενη παράγραφο, ως τεχνητά αλλότροπα του άνθρακα είναι μηδενικής διάστασης, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μόνο μια διάσταση, το γραφένιο είναι το πρώτο δισδιάστατο υλικό το οποίο ανακαλύφθηκε ενώ ο γραφίτης και το διαμάντι εμφανίζουν τρεις διαστάσεις. Στο παρακάτω Σχήμα 3.2.1.1 παρατίθενται οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα.



Σ-3.2.1.1: Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

3.3 Φουλερένια

Τα φουλερένια⁴ είναι ανθρακικές δομές (όπως είναι και ο γραφίτης ή οι νανοσωλήνες άνθρακα), οι οποίες έχουν σφαιρικό σχήμα. Η ανακάλυψή τους το 1985 από τους *Harold W. Kroto, Robert F. Curl και Richard E. Smalley*⁵, κατέστησε σαφές πως ο καθαρός άνθρακα μπορεί να υπάρξει και σε άλλες δομές. Το 1996 δόθηκε Nobel Χημείας γι' αυτή τους την ανακάλυψη. Τα μόρια αυτά ονομάστηκαν φουλερένια προς τιμήν του Αμερικάνου αρχιτέκτονα *Richard Buckminster Fuller* ο οποίος κατασκεύαζε γεωδαιτικούς θόλους με δομή όμοια με αυτή των φουλερενίων (Σχήμα 3.3.1).



Σ-3.3.1: Ο αρχιτέκτονας *Richard Buckminster Fuller* και ο γεωδαιτικός θόλος στην πόλη του *Montreal* του Καναδά.

Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι αυτό το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C) και είναι γνωστό ως «Bucky μπάλα» γιατί μοιάζει στη δομή με μπάλα ποδοσφαίρου. Επίσης, κοινά είναι αυτά που έχουν 71, 76 και 84 άτομα άνθρακα⁶. Τα φουλερένια αποτελούν αντικείμενο έντονης έρευνας τόσο για τη χημεία τους όσο και για τις τεχνολογικές τους εφαρμογές, ειδικά στην επιστήμη των υλικών, στην ηλεκτρονική και στη νανοτεχνολογία.

Κάθε άνθρακας συνδέεται με άλλους τρεις με sp^2 υβριδισμό. Τα φουλερένια αποτελούνται από πενταμελής και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα. Με βάση το θεώρημα του Euler και του κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, σε κάθε σχήμα που αποτελείται από n εξάγωνα ($n \neq 1$), απαιτούνται 12 πεντάγωνα για τη δημιουργία μιας κλειστής δομής. Από το θεώρημα αυτό, η προκύπτουσα δομή του φουλερενίου χαρακτηρίζεται ως μια δομή με αυξημένη σταθερότητα.

Στο μόριο του απλούστερου φουλερενίου C_{60} , υπάρχουν δύο μήκη δεσμών. Οι δεσμοί μεταξύ δύο εξαγώνων (6:6) μπορούν να θεωρηθούν ως "διπλοί δεσμοί" και είναι μικρότεροι από τους δεσμούς 6:5 (μεταξύ ενός εξαγώνου και ενός πεντάγωνα). Το μέσο μήκος του δεσμού είναι 1.4 Angstroms^7 .

Όσον αφορά στη χημεία τους, τα φουλερένια είναι σταθερά, αλλά όχι εντελώς αντιδραστικά. Τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα, τα οποία είναι στο χαμηλότερο ενεργειακό τους επίπεδο, πρέπει να κάμπτονται έτσι ώστε να σχηματίσουν την κλειστή σφαίρα, που παράγει γωνιακή παραμόρφωση. Η χαρακτηριστική αντίδραση που γίνεται στα φουλερένια είναι η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη στους 6,6-διπλούς δεσμούς, η οποία μειώνει τη γωνιακή παραμόρφωση αλλάζοντας τους sp^2 υβριδισμένους άνθρακες σε sp^3 . Η μεταβολή των υβριδισμένων τροχιακών προκαλεί τη μείωση των γωνιών πρόσδεσης από 120° περίπου στα τροχιακά sp^2 σε 109.5° περίπου στα τροχιακά sp^3 . Αυτή η μείωση των γωνιών επιτρέπει στους δεσμούς να κάμπτονται λιγότερο όταν κλείνουν τη σφαίρα και έτσι το μόριο γίνεται πιο σταθερό^{8,9,10}.

3.3.1 Παράγωγα Φουλερενίου

Τα φουλερένια μπορούν να υποστούν χημικές τροποποιήσεις προκειμένου να αυξηθούν κάποιες ιδιότητες τους όπως η διαλυτότητα. Υπάρχουν δυο τρόποι με τους οποίους μπορεί να τροποποιηθεί ένα τέτοιο μόριο: αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αντιδράσεις προσθήκης.

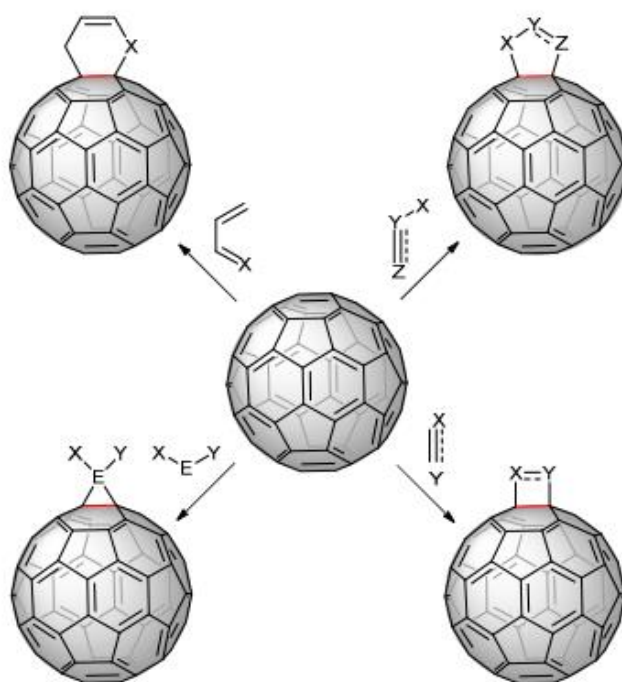
Οι κυκλοπροσθήκες αποτελούν τις πιο αποτελεσματικές και κυρίως χρησιμοποιούμενες μεθόδους χημικής τροποποίησης των φουλερενίων δίνοντας τη δυνατότητα να συντεθεί μια πληθώρα από λειτουργικά παράγωγα των φουλερενίων. Το ενδιαφέρον εστιάζεται κυρίως στην αντίδραση κυκλοπροπανίωσης, συχνά αναφερόμενης ως αντίδρασης *Bingel* (ή *Bingel-Hirsch*), και τις τροποποιήσεις της, καθώς η μέθοδος αυτή αποτέλεσε την οδό μετασχηματισμού του C_{70} στο παράγωγο που χρησιμοποιήθηκε ως δέκτης ηλεκτρονίων στην παρούσα διατριβή¹¹.

Η σημαντικότερη κινητήρια δύναμη για την προσθήκη στα φουλερένια είναι η εκτόνωση της τάσης που δημιουργείται λόγω του πυραμιδισμού των ατόμων άνθρακα, η οποία οδηγεί σε αλλαγή του υβριδισμού των ανθράκων από sp^2 σε sp^3 , κάτι που ανιχνεύεται άμεσα από τη φασματοσκοπία ^{13}C NMR.

Οι κυκλοπροσθήκες στα φουλερένια λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους [6,6]-διπλούς δεσμούς¹². Αυτού του είδους οι χημικές τροποποιήσεις των φουλερενίων έχουν συμβάλει σημαντικά στη γνώση της χημείας των μορίων αυτών, καθώς μέσω της κυκλοπροσθήκης έχει παρασκευαστεί πλήθος μονο-υποκατεστημένων αλλά και πολύ-υποκατεστημένων παραγώγων. Γι' αυτό το λόγο, αυτές οι αντιδράσεις είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την παραγοντοποίηση των φουλερενίων διότι σχεδόν κάθε χαρακτηριστική ομάδα μπορεί να συνδεθεί ομοιοπολικά στο φουλερένιο μέσω κυκλοπροσθήκης της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης. Τα προϊόντα κυκλοπροσθήκης έχουν μεγάλη σταθερότητα (Σχήμα 3.3.1.1).

Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι ακόλουθες:

- ✧ [4+2] κυκλοπροσθήκες, δηλαδή αντιδράσεις Diels-Alder και Hetero-Diels-Alder, όπου το φουλερένιο δρα ως διενόφιλο
- ✧ [3+2] κυκλοπροσθήκες με 1,3-δίπολα, δηλαδή θερμικές ή φωτοχημικές
- ✧ [2+2] κυκλοπροσθήκες
- ✧ [2+1] κυκλοπροσθήκες
- ✧ [8+2] κυκλοπροσθήκες



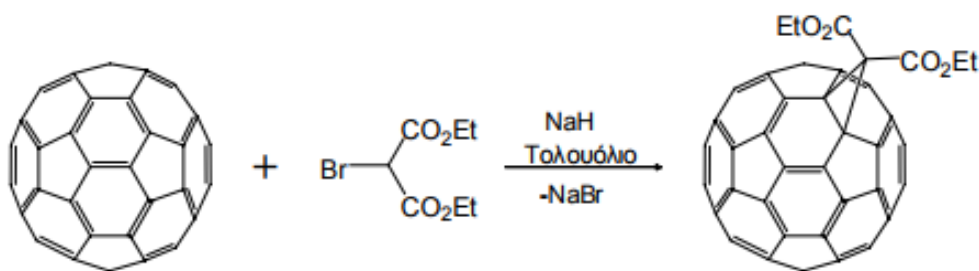
Σ-3.3.1.1: Παραδείγματα κυκλοπροσθήκης στο φουλερένιο C_{60} .

3.3.1.1 Αντίδραση Bingel (Bingel-Hirsch)

Η αντίδραση Bingel αποτελεί μια αρκετά απλή προσέγγιση στην παραγοντοποίηση των φουλερενίων. Πρόκειται για μία αντίδραση κυκλοπροπανίωσης πάνω στο φουλερενικό σκελετό, η οποία πραγματοποιείται αποκλειστικά στους διπλούς δεσμούς που βρίσκονται ανάμεσα σε δύο εξαμελείς δακτυλίους του φουλερενίου παρέχοντας, τελικά, μεθανοφουλερένια. Η αντίδραση περιλαμβάνει δύο στάδια:

1. Πραγματοποίηση νουκλεόφιλης προσθήκης-απόσπασης ανιόντων α -αλογονοεστέρων ή α -αλογονοκετονών πάνω στο φουλερένιο.
2. Υποκατάσταση του αλογόνου για το σχηματισμό του αντίστοιχου μεθανοφουλερενίου μέσω μηχανισμού ενδομοριακής νουκλεόφιλης υποκατάστασης (S_N1), παρουσία κάποιας βάσης.

Οι κλασικές συνθήκες της αντίδρασης που περιγράφονται στην πρωτότυπη εργασία του *Bingel*¹³ περιλαμβάνουν αντίδραση του C_{60} με διαίθυλο-βρωμομηλονικό εστέρα παρουσία υδριδίου του νατρίου (NaH) ως βάσης (Σχήμα 3.3.1.1.1). Οι ήπιες συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση Bingel δηλαδή σε θερμοκρασία δωματίου να παράγει αποκλειστικά μεθανοφουλερένια από προσθήκη σε 6,6-δεσμούς, είναι οι κύριοι λόγοι για τους οποίους η αντίδραση αυτή έχει αποδειχθεί χρήσιμη¹⁴.



Σ-3.3.1.1.1: Αντίδραση κυκλοπροπανίωσης *Bingel*¹⁴.

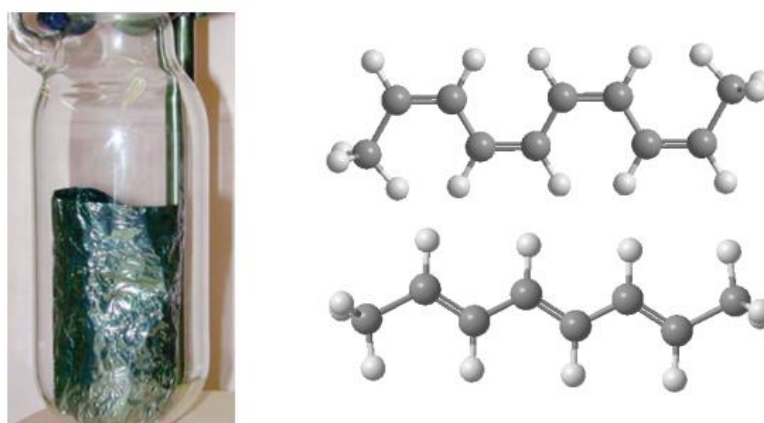
Οι αρχικοί εστέρες είναι ευρέως διαθέσιμοι ενώ μπορεί να συμβεί περαιτέρω χημική τροποποίηση της εστερικής ομάδας σε ένα μεθανοφουλερένιο που έχει ήδη συντεθεί. Το χαρακτηριστικό αυτό παρέχει τη δυνατότητα της σύνδεσης κάθε χημικής ομάδας με το φουλερενικό σκελετό που ικανοποιεί τις συνθετικές απαιτήσεις για το σχηματισμό υβριδικών οργανοφουλερενικών υλικών με χαρακτηριστικές φυσικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές ή μηχανικές ιδιότητες. Λαμβάνοντας ακόμη υπόψη κάποιες βελτιώσεις που έχουν γίνει στις

αρχικές συνθήκες της αντίδρασης *Bingel* διαπιστώνεται ότι η μεθοδολογία αυτή είναι ιδιαίτερα ευέλικτη και αποτελεσματική σχετικά με την τροποποίηση του C₆₀.

3.4 Συζυγιακά Πολυμερή

Τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια τα οποία μοιάζουν με αλυσίδες. Η βασική μονάδα του πολυμερούς είναι το μονομερές. Πρόκειται για χημικές ομάδες που επαναλαμβάνονται από την αρχή της αλυσίδας μέχρι το τέλος. Συνεπώς, ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε εύκαμπτα υλικά τα οποία είναι μονωτές. Η αρχή για την παραγωγή των πολυμερών έγινε τη δεκαετία του 1930 και μέχρι τα τέλη του 1970 όλα τα παραγόμενα πολυμερή ήταν μονωτές.

Έτσι, δημιουργήθηκε η ανάγκη εύρεσης αγωγίμων πολυμερών. Το 1963 παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η πολυπυρρόλη, οξειδωμένη με ιώδιο, ένα αγωγίμο οργανικό πολυμερές^{15,16}. Τα επόμενα χρόνια ακολούθησε η ανακάλυψη ολοένα και περισσοτέρων αγωγίμων οργανικών και ανόργανων πολυμερών, έως ότου από ένα λάθος του Ιάπωνα Χημικού Hideki Shirakawa παράχθηκε ένα υμένιο πολυακετυλενίου με ασημί χρώμα και μεταλλική λάμψη. Το λάθος του προήλθε κατά την διαδικασία σύνθεσης του πολυακετυλενίου καθώς πρόσθεσε μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη από την προβλεπόμενη. Κατά την επανάληψη της διαδικασίας σε διαφορετική θερμοκρασία παρήγαγε υμένιο με χάλκινο χρώμα. Πιο συγκεκριμένα, δημιούργησε δυο διαφορετικές στερεοϊσομερείς μορφές του πολυακετυλενίου, *cis* και *trans*, οι οποίες παρατίθενται στα Σχήματα 3.4.1(β) και 3.4.1(γ).

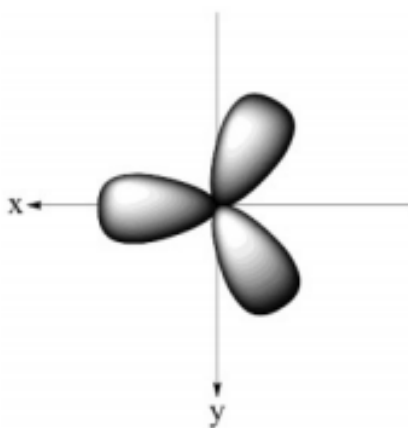


Σ -3.4.1: (α) Υμένιο πολυακετυλενίου με την χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη, (β) και (γ) *cis* και *trans* στερεοϊσομέρεια της δομής του πολυακετυλενίου^{15,16}

Το «λάθος» του Shirakawa έφτασε μέχρι το Πανεπιστήμιο της Πελνσυλβάνιας, στους Αμερικανούς Alan MacDiarmid και Alan Heeger οι οποίοι εκείνο τον καιρό μελετούσαν τις ιδιότητες του ανόργανου πολυσουλφορικού νατρίου. Οι Αμερικανοί επιστήμονες σε συνεργασία με το Shirakawa, αφού νόθευσαν χημικά (chemical doping) τα υμένα με ατμούς ιωδίου, κατάφεραν να πάρουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας της τάξης των 103 S/cm¹⁷. Για την εργασία τους αυτή τιμήθηκαν και οι τρεις, με το βραβείο Nobel Χημείας το 2000.

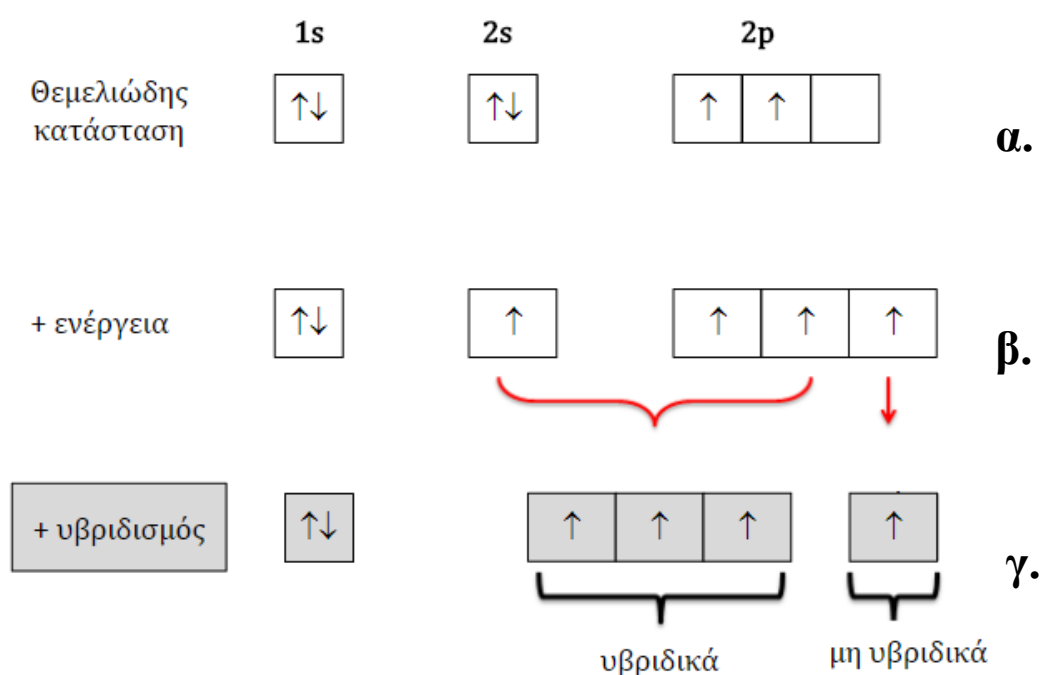
3.4.1 Χημεία των Συζυγιακών Πολυμερών

Τα πολυμερή όπως αναφέρθηκε αποτελούνται από μακρομόρια που έχουν την μορφή αλυσίδων όπως για παράδειγμα το πολυαιθυλένιο (PE). Η κύρια αλυσίδα του αποτελείται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους με απλούς δεσμούς, δηλαδή τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας παρουσιάζουν sp^3 υβριδισμό. Λόγω αυτού τα ηλεκτρόνια της κύριας ανθρακικής αλυσίδας δεν μπορούν να κινηθούν, με αποτέλεσμα το πολυμερές να παρουσιάζει μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα και να κατατάσσεται στους μονωτές. Αντίθετα με ότι συμβαίνει στο PE, στα συζυγιακά πολυμερή οι δεσμοί των ατόμων στην κύρια πολυμερική αλυσίδα είναι ακόρεστοι και πιο συγκεκριμένα εντάσσονται σε ένα εναλλασσόμενο σύστημα απλών και διπλών δεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Στα άτομα μεταξύ των ανθράκων ενός συζυγιακού πολυμερούς σχηματίζεται sp^2 υβριδισμός (Σχήμα 3.4.1.1).



Σ-3.4.1.1: Διάταξη των sp^2 υβριδικών τροχιακών του άνθρακα στο επίπεδο xy

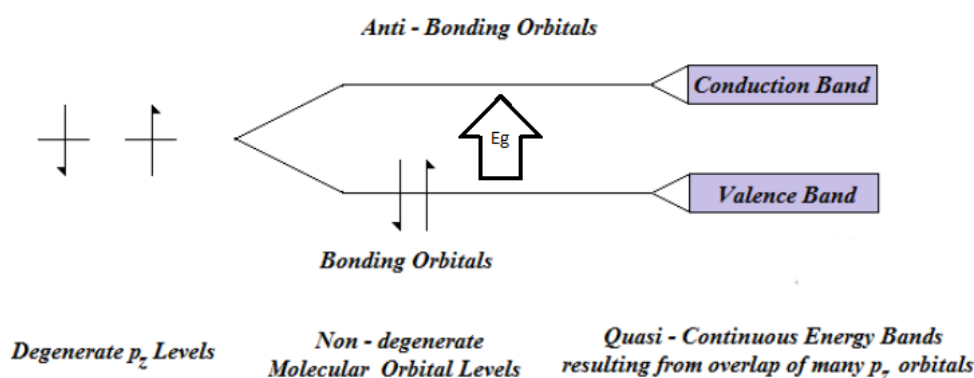
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην αρχή του κεφαλαίου με βάση την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του άνθρακα ($1s^2, 2s^2, 2p^2$), καταλαβαίνουμε ότι αποτελείται από 4 ηλεκτρόνια σθένους. Τα τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα είναι υπεύθυνα του φαινομένου της υβριδοποίησης και τον σχηματισμό του sp^2 τροχιακού. Στον sp^2 υβριδισμό ο C χρησιμοποιεί 3 ισότιμα sp^2 τροχιακά και ένα $p(p_z)^1$. Οι δυο απλοί δεσμοί δημιουργούνται με την χρήση δυο sp^2 , ενώ για τον διπλό ο C χρησιμοποιεί το τρίτο sp^2 και το $p(p_z)$ που διαθέτει (Σχήμα 3.4.1.2). Τα πe^- είναι πολύ πιο ευκίνητα από τα σe^- και μπορούν να πηδούν ανάμεσα στα άτομα άνθρακα χάρη στην αμοιβαία επικάλυψη των π -τροχιακών κατά μήκος της συζυγιακής οδού.



Σ-3.4.1.2: (α) Κατανομή των ηλεκτρονίων του πυρήνα του ατόμου του άνθρακα σε υποστιβάδες, (β) Διεγερμένη κατάσταση των ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρόνιο από το 2s τροχιακό μεταβαίνει στο 2p, (γ) Υβριδισμένα τροχιακά.

Οι ιδιότητες των συζυγιακών πολυμερών ως προς την ημιαγώγιμη συμπεριφορά τους, συσχετίζονται με τα χαρακτηριστικά των δεσμών τύπου π . Οι π δεσμοί είναι διεσπαρμένοι σε ολόκληρο το μόριο και η επικάλυψη των τροχιακών p_z σε δύο άτομα του άνθρακα χωρίζει τον εκφυλισμό τους και παράγει δύο τροχιακά, ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό. Το τροχιακό π με την χαμηλότερη ενέργεια αποτελεί τη ζώνη σθένους, ενώ το τροχιακό π^* με την υψηλότερη ενέργεια διαμορφώνει τη ζώνη αγωγιμότητας όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4.1.3. Τα διάφορα ηλεκτρόνια σε μια πολυμερική αλυσίδα, συμβάλλουν στο σύστημα π με αποτέλεσμα τα δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά να εκφυλίζονται περαιτέρω¹⁸. Αναλόγως με τη ζώνη

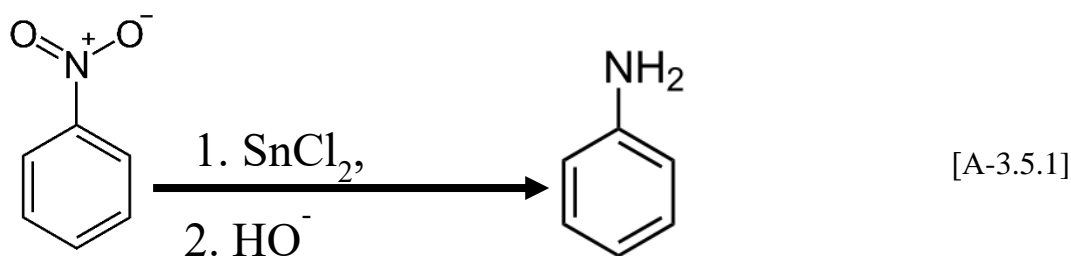
σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς, η κατειλημμένη ζώνη π διαμορφώνει το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ενώ η μη κατειλημμένη ζώνη π^* διαμορφώνει το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό, το LUMO του πολυμερούς (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των γειτονικών τροχιακών p_z και του αριθμού ηλεκτρονίων συμμετέχουν στις αυξήσεις συστημάτων π , τα πλάτη των ενεργειακών ζωνών γίνονται ευρύτερα και το κενό ενέργειας μεταξύ τους μειώνεται. Χάσμα ζώνης είναι η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ του HOMO και του LUMO και ονομάζεται ενεργειακό διάκενο. Τα χάσματα ζωνών κυμαίνονται από 1.5 σε 3.5 eV, δείχνοντας ότι τα περισσότερα από τα πολυμερή είναι ενεργά στην περιοχή του ορατού μήκους κύματος¹⁹.



Σ-3.4.1.3: Σχηματική αναπαράσταση της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Με το βελάκι φαίνεται το ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ενεργειακής διαφοράς του HOMO και του LUMO μοριακού τροχιακού¹⁹.

3.5 Αρυλαμίνες

Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να νιτρωθούν αντιδρώντας με ένα μίγμα από πυκνό νιτρικό και θειικό οξύ. Το ηλεκτρονιόφιλο, σε αυτή την αντίδραση είναι το ιόν του νιτρωνίου NO_2^+ , που προκύπτει από το νιτρικό οξύ με πρωτονίωση και αποβολή νερού. Το ιόν του νιτρωνίου αντιδρά με το βενζόλιο και σχηματίζει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Η απώλεια H^+ από αυτό το ενδιάμεσο οδηγεί στον σχηματισμό του ουδέτερου προϊόντος υποκατάστασης, του νιτροβενζολίου. Η νίτρωση ενός αρωματικού δακτυλίου είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι το νιτρο-υποκατεστημένο προϊόν μπορεί να αναχθεί εύκολα με αντιδραστήρια όπως ο μεταλλικός σίδηρος ή ο SnCl_2 , και να σχηματίσει μια αρυλαμίνη (Αντίδραση 3.5.1).



Οι αρυλαμίνες έχουν βασικό χαρακτήρα²⁰. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου απεντοπίζεται λόγω αλληλεπίδρασης με το αρωματικό π ηλεκτρονικό σύστημα και είναι λιγότερο διαθέσιμο για την δημιουργία δεσμών. Με βάση την θεωρία του συντονισμού, οι αρυλαμίνες είναι σταθεροποιημένες, λόγω των 5 δομών συντονισμού που διαθέτει. Όταν προστεθεί και δεύτερος υποκαταστάτης και είναι δότης ηλεκτρονίων όπως -NH₂, αυξάνεται η δραστηριότητα του αρωματικού δακτυλίου ως προς την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση όπως επίσης και η βασικότητα της αντίστοιχης αρυλαμίνης.

Οι υποκαταστάτες στις ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές προσθήκες, μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- ✧ ενεργοποιητές με όρθο- και πάρα-προσανατολισμό,
- ✧ απενεργοποιητές με όρθο- και πάρα-προσανατολισμό
- ✧ απενεργοποιητές με μέτα-προσανατολισμό.

3.5.1 1,2 Διάμινο Βενζόλιο (ορθο-φαινυλενοδιαμίνη)

Η ομάδα -NH₂ είναι υποκαταστάτης όρθο- και πάρα-κατεύθυνσης και είναι ενεργοποιητής. Έτσι με τις κατάλληλες προσθήκες στον αρωματικό δακτύλιο, όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις 3.5.1.1 και 3.5.1.2, μπορεί να αποδοθεί η οργανική ένωση όρθο-φενυλενοδιαμίνη (o-phenyldiamine).



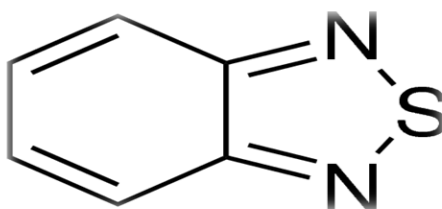
Χωρίς αμφιβολία, οι π-εκτεταμένες ενώσεις έχουν μεγάλη χρησιμότητα στην χημεία των φωτοφωταυγικών ενώσεων. Από την άποψη αυτή, η κατάλληλη θερμική σταθερότητα, τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά (αναστρέψιμες και ψευδο-αναστρέψιμες διαδικασίες

μεταφοράς ηλεκτρονίων), και τα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά (μεγάλη μετατόπιση Stokes και υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού) είναι οι ελάχιστες ιδιότητες που είναι απαραίτητες για να είναι ένα οργανικό μόριο καλό υποψήφιο για φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Επειδή η ηλεκτροσυγγένεια και ο ιονισμός, που καθορίζουν τα επίπεδα HOMO-LUMO του αρωματικού μορίου, συσχετίζονται καλά με το ηλεκτροχημικό δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής, μπορούν να παρέχουν μια βάση πρώτου επιπέδου για την επιλογή νέων μορίων, πεκτεταμένου τύπου, για σύνθεση και έρευνα. Έτσι, οι ετεροαρωματικοί δακτύλιοι που περιέχουν μόνο τα άτομα C = N γενικά έχουν μικρότερο αρνητικό δυναμικό αναγωγής²¹.

3.6 2,1,3-Βενζοθειαδιαζόλη

Η 2,1,3-βενζοθειαδιαζόλη (BTD) είναι από τα πιο σημαντικά μόρια που χρησιμοποιούνται στη χημεία φωτο-φωταυγικών ενώσεων και εφαρμόζεται για την τεχνολογία φωτός²². Η κατανόηση των ιδιοτήτων και των αντιδράσεων είναι θεμελιώδους σημασίας για το σχεδιασμό και την εφαρμογή αυτών των παραγώγων σε οργανικές ηλεκτρονικές συσκευές και για άλλες τεχνολογίες. Συγκεκριμένα, ενώσεις που φέρουν τον δακτύλιο της βενζοθειαδιαζόλης (BTD) όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6.1 έχουν λάβει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια, ειδικά κατά την τελευταία δεκαετία, λόγω της ενδεχόμενης χρήσης τους σε μυκητοκτόνα²⁴, ζιζανιοκτόνα²⁵, αντιβακτηριακά²⁶, για την ανάπτυξη και την προστασία των φυτών και την ρύθμιση γονιδίων²⁷, σε φθορίζοντα υλικά και οργανικούς αγωγούς και στη μοριακή αναγνώριση²⁸. Πιο πρόσφατα, έρευνες έδειξαν ότι τα παράγωγα BTD μπορούν να λειτουργήσουν ακόμη και ως ισχυροί παράγοντες κατά του HIV²⁹.



Σ-3.6.1: Χημικός Τύπος 2,1,3-βενζοθειαδιαζόλης. Πέρα του βενζολικού δακτυλίου, η βενζοθειαδιαζόλη περιέχει κυανομάδες οι οποίες μπορούν να χρησιμεύσουν ως μονάδες απομάκρυνσης ηλεκτρονίων και έχει αποδειχθεί ότι έχει αποτελεσματικό τρόπο μείωσης του επιπέδου LUMO του πολυμερούς²³.

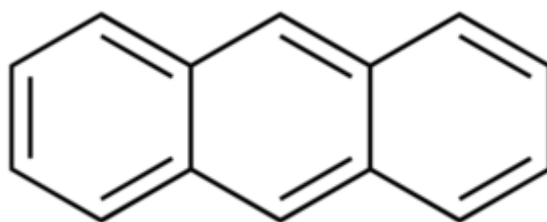
Τα συστήματα BTM είναι επίσης μεταξύ των σημαντικότερων πυρήνων στη χημεία των φωτεινών ενώσεων³⁰. Τα παράγωγά τους συνήθως διαθέτουν αρκετά επιθυμητά χαρακτηριστικά. Το ετεροκυκλικό σύστημα που διαθέτουν έχει την ικανότητα να απομακρύνει ηλεκτρόνια γεγονός που καθιστά τις ενώσεις που φέρουν αυτόν τον δακτύλιο υποψήφιες για φορείς ηλεκτρονίων. Είναι αποδοτικές φθορίζουσες ουσίες³¹. Οι BTM ενώσεις αναμένεται να παρέχουν σωστά διατεταγμένες κρυσταλλικές δομές ως αποτέλεσμα των εξαιρετικά πολωμένων ιδιοτήτων τους, που οδηγούν σε ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις όπως οι π-π αλληλεπιδράσεις³². Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δέκτες ηλεκτρονίων για αγωγή υλικά³³. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι πολύ σημαντικά για τα οργανικά φωτοβολταϊκά.

Τα BTMs είναι μία από τις πιο σημαντικές κατηγορίες συζυγιακών συστημάτων λόγω του σχετικά υψηλού δυναμικού αναγωγής τους και της ηλεκτροσυγγένειας, τα οποία είναι απαραίτητα για την καλύτερη αξιοποίηση τους. Πράγματι, τα επίπεδα HOMO / LUMO των πεκτεταμένων συζυγιακών μορίων ορίζονται από την ηλεκτροσυγγένεια και το δυναμικό ιονισμού, τα οποία σχετίζονται άμεσα με το ηλεκτροχημικό δυναμικό αναγωγής και οξείδωσης ή με την ενέργεια onset των φασμάτων απορρόφησης στη στερεά κατάσταση.

Πολυμερή που περιέχουν μονάδες BTM χρησιμοποιούνται επιτυχώς ως ενώσεις φωταύγειας στην τεχνολογία φωτός, όπως OLEDs, ηλιακά κελιά, υγροί κρύσταλλοι, βαφές, φωτοβολταϊκά κελιά, οπτοηλεκτρονικές συσκευές και άλλα^{34,35,36}. Οι πολυμερικές ιδιότητες επηρεάζονται άμεσα από τις μοριακές ιδιότητες του BTM³⁷. Έτσι, μικρά μόρια που περιέχουν ως πυρήνα τον δακτύλιο της βενζοθειαδιαζόλης παίζουν σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία του φωτός και μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πολλά πεδία.

3.7 Ανθρακένιο

Το ανθρακένιο³⁸ είναι άχρωμος στερεός αρωματικός υδρογονάνθρακας που περιέχει τρεις (3) συμπτυκνωμένους (δηλαδή με κοινή πλευρά και δυο κοινά άτομα άνθρακα) βενζολικούς δακτυλίους (Σχήμα 3.7.1). Αν και άχρωμο στο ορατό φως, εμφανίζει μπλε (400-500 nm κορυφή απορρόφησης) φθορισμό κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία. Είναι ισομερές θέσης με το φαινανθρένιο. Το ανθρακένιο έχει τέσσερις δομές συντονισμού εκ των οποίων μόνο οι δύο περιέχουν δύο πλήρως αρωματικούς βενζολικούς δακτυλίους.

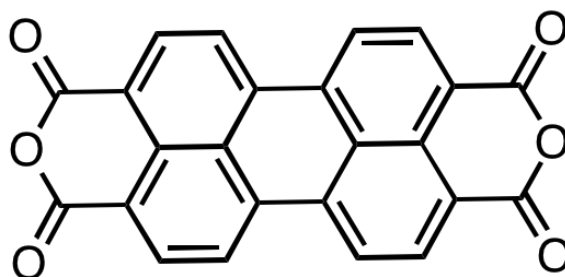


Σ-3.7.1: Δομή ανθρακενίου³⁸.

Το ανθρακένιο είναι ένας οργανικός ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σπινθηριστής για ανιχνευτές φωτονίων υψηλής ενέργειας, ηλεκτρονίων και σωματιδίων άλφα. Το φάσμα εκπομπής του κορυφώνεται μεταξύ 400 nm και 440 nm. Επιπρόσθετα το ανθρακένιο βρίσκει χρήση ως ανιχνευτής υπεριώδων ακτινών σε συμβατικές επικαλύψεις που εφαρμόζονται σε τυπωμένες πλάκες καλωδίωσης.

3.8 Περυλένιο

Το περυλένιο είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας με χημικό τύπο $C_{20}H_{12}$ και εμφανίζεται ως καφέ στερεό. Αυτό ή τα παράγωγά του μπορεί να είναι καρκινογόνα και θεωρείται επικίνδυνος ρύπος. Το περυλένιο εμφανίζει μπλε φθορισμό. Επιπρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οργανικός φωτοαγωγός. Έχει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 434 nm, ενώ εμφανίζει χαμηλή υδατοδιαλυτότητα όπως όλες οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις. Το μόριο του περυλενίου αποτελείται από δύο μόρια ναφθαλίνης συνδεδεμένα με δεσμό άνθρακα-άνθρακα στις θέσεις 1 και 8 και στα δύο μόρια. Όλα τα άτομα άνθρακα στο περυλένιο είναι sp^2 υβριδισμένα.



Σ-3.8.1: Δομή περυλενικού διανυδρίτη

Το περυλένιο είναι ένας οργανικός ημιαγωγός p τύπου. Την δεκαετία του 1950 το υλικό αυτό με πρόσμιξη βρωμίου έδειξε ότι έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σε αντίθεση με αυτό, τα παράγωγα περυλεν-τετρακαρβοξυλικού διανυδριδίου και περυλεν-τετρακαρβοξυλικού διϊμιδίου είναι ημιαγωγοί n-τύπου. Τα τελευταία περυλεν-τετρακαρβοξυλικά παράγωγα (PDI ή PBI) είναι σημαντικά ημιαγωγά υλικά, λόγω του ότι είναι λιγότερα γνωστά από τα p-τύπου. Στην πραγματικότητα, το PTCBI (3,4,9,10-περυλεντετρακαρβοξυλικό δις-βενζιμιδαζόλιο) ήταν ένας οργανικός ημιαγωγός τύπου n για ένα πρωτότυπο οργανικών φωτοβολταϊκό.

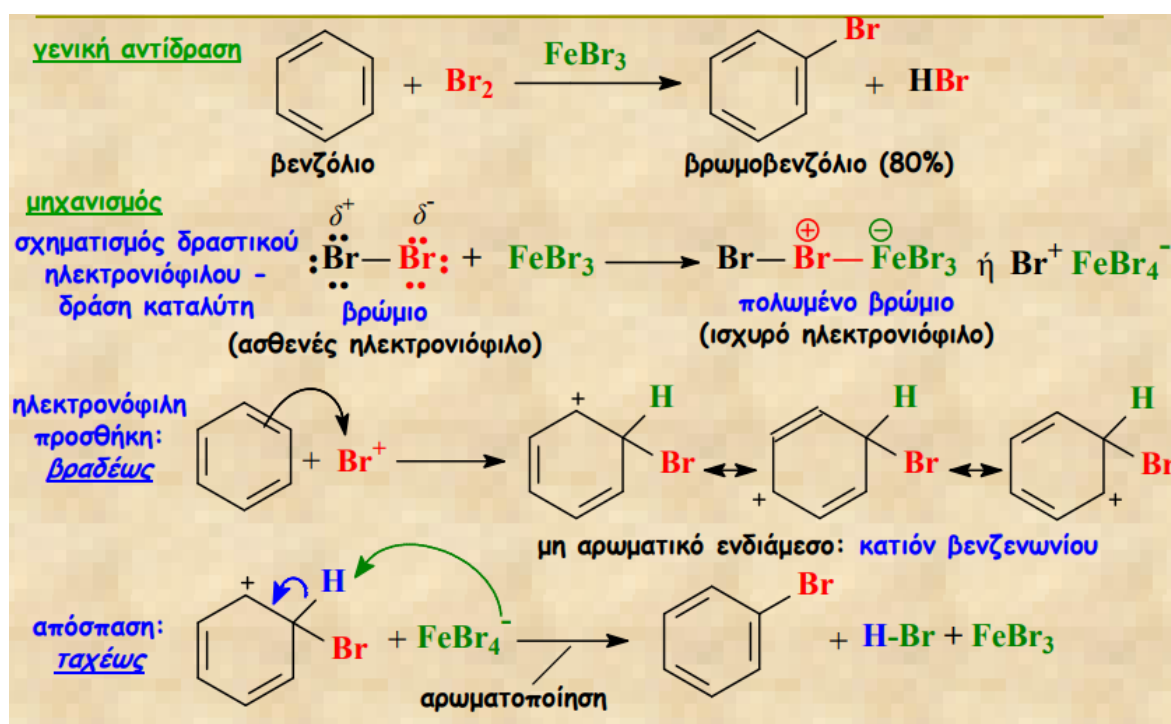
Για τις ενώσεις που έχουν ως πυρήνα το PDI, υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης των φυσικών, οπτικών, ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του με την ενεργοποίηση του μορίου τόσο στις θέσεις ιμίδιων όσο και στις θέσεις των «κόλπων» με ένα μεγάλο αριθμό οργανικών χημικών ομάδων. Για παράδειγμα η διαλυτότητα των PDI στους αλογονωμένους διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή του ενεργού στρώματος στα BHJ μπορεί να ρυθμιστεί από την εισαγωγή μακρών αλκυλ ή αρυλ υποκαταστατών στις θέσεις N ή στις θέσεις των «κόλπων» του πυρήνα. Τα επίπεδα HOMO και LUMO του PDI μπορούν να ρυθμιστούν εισάγοντας στον κόλπο χημικές ομάδες με χαμηλότερη ηλεκτροσυγγένεια αποκτώντας έτσι αλληλουχίες ομάδων δότη-δέκτη³⁹.

3.9 Ηλεκτρονιόφιλη Αρωματική Υποκατάσταση

Ο βενζολικός δακτύλιος, με τα 6 π ηλεκτρόνια του σε ένα κυκλικό συζυγιακό σύστημα, είναι αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας²⁰. Επιπλέον, τα π ηλεκτρόνια του βενζολίου είναι ευπρόσιτα από στερεοχημικής άποψης στα προσβάλλοντα αντιδραστήρια, επειδή βρίσκονται τοποθετημένα πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Έτσι, το βενζόλιο συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων (βάση κατά Lewis ή πυρηνόφιλο) στις περισσότερες αντιδράσεις του, οι οποίες πραγματοποιούνται συνήθως με δέκτες ηλεκτρονίων (οξέα κατά Lewis ή ηλεκτρονιόφιλα). Κατά την ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, το ηλεκτρονιόφιλο αντιδρά με τον αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του. Έτσι, με βάση αυτή την αντίδραση μπορούν να εισαχθούν πολλοί διαφορετικοί υποκαταστάτες στον βενζολικό δακτύλιο. Επιλέγοντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια είναι δυνατόν να υπάρξει αλογόνωση, νίτρωση, ακυλίωση, αλκυλίωση.

Μία αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης είναι η βρωμίωση κατά την οποία το βρώμιο για να αντιδράσει με τον βενζολικό δακτύλιο χρειάζεται έναν καταλύτη (π.χ

FeBr₃). Έτσι, στο Σχήμα 3.9.1, το Br₂ προσβάλλεται από το ηλεκτρονικό σύστημα π του πυρηνόφιλου βενζολικού δακτυλίου και σχηματίζει ένα μη αρωματικό ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Στην συνέχεια, η βάση που υπάρχει στο διάλυμα, δηλαδή το Br⁻, αφαιρεί ένα H⁺ από τον άνθρακα που φέρει το βρώμιο και έτσι προκύπτει το ουδέτερο προϊόν της αρωματικής υποκατάστασης. Τελικό αποτέλεσμα της αντίδρασης του βρωμίου με το βενζόλιο είναι η υποκατάσταση του H⁺ από το Br⁺ και παραγωγή παραπροϊόντος HBr.



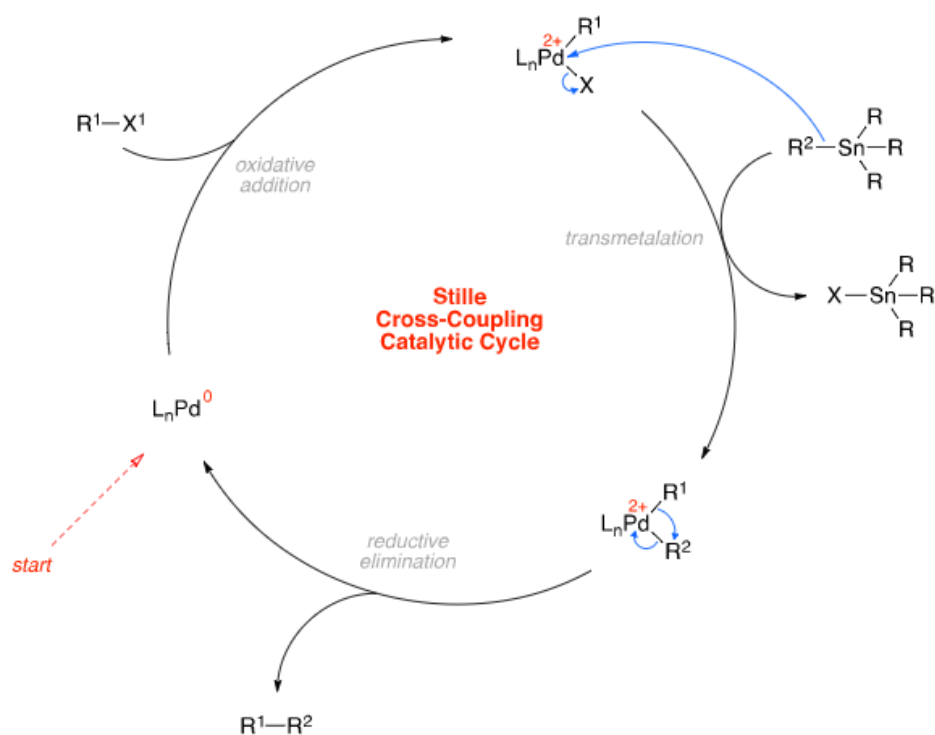
Σ-3.9.1: Αντιδράσεις και γενικός μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης του βενζολικού δακτυλίου (Βρωμίωση).

3.10 Stille Cross-Coupling

Η αντίδραση Stille ή η σύζευξη Migita-Kosugi-Stille⁴⁰ είναι μια χημική αντίδραση που χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική σύνθεση η οποία περιλαμβάνει τη σύζευξη μιας οργανικής ένωσης κασσιτέρου (επίσης γνωστή ως οργανοκασσιτέρου) με μια ποικιλία οργανικών ηλεκτροφίλων, μέσω αντίδρασης σύζευξης, που καταλύεται από παλλάδιο.

Ο μηχανισμός αρχίζει με οξειδωτική προσθήκη του οργανοαλογονιδίου, στο Pd (0) για να σχηματίσει ένα σύμπλοκο Pd (II). Στη συνέχεια ακολουθεί διαμεταλλαγή με το οργανοκασσιτερικό άλας, όπου η ομάδα R του αντιδραστήριου οργανοκασσιτέρου, αντικαθιστά το ανιόν αλογονιδίου στο σύμπλοκο παλλαδίου. Η αναγωγική απομάκρυνση δίνει

έπειτα το τελικό προϊόν, αναγεννά το καταλύτη παλλαδίου και ο καταλυτικός κύκλος μπορεί να αρχίσει και πάλι.




Σ-3.10.1: Μηχανισμός καταλυτικού κύκλου της αντίδρασης Stille Cross-Coupling⁴⁰.

Βιβλιογραφία

1. Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon, *Γενική Χημεία*, **2002**
2. Skoog-Holler-Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκης, **2005**
3. "World of Carbon", *Science & Engineering Education*, **2008**
4. "Fullerene", Encyclopædia Britannica on-line
5. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl Smalley, *Nature*, **1985**, 328, 162–163.
6. *Science & Engineering Education*, **2010**.
7. Katz, E. A. **2006**, 361–443 "Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material". In Sōga, Tetsuo. Nanostructured materials for solar energy conversion. Elsevier. pp. . ISBN 978-0-444-52844-5.
8. Hirsch, A.; Bellavia-Lund, C., eds. **1993**. Fullerenes and Related Structures (Topics in Current Chemistry). Berlin: Springer. ISBN 3-540-64939-5
9. Diederich, F. N., *Pure and Applied Chemistry*, **1997**, 69, 395–400.
10. Prato, M., *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, 7, 1097–109
11. Hirsch, A.; Brettreich, M. Fullerenes, Chemistry and Reactions Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
12. Hirsch, A., *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 199 1-65.
13. Bingel, C., *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957-1959.
14. Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H.R. *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 437-438.
15. McNeill, R., et al., Electronic Conduction in Polymers. I., *Australian Journal of Chemistry*, **1963**, 16, 1056-1075.
16. Bolto, B.A. and D.E. Weiss, *Australian Journal of Chemistry*, **1963**, 16, 1076-1089.
17. Chiang, C., et al., *Physical Review Letters*, **1977**, 39, 1098-1101.
18. Πατεράκης Σ. Γεώργιος, *Φωτοβολταϊκές διατάξεις και συσκευές με χρήση πολυμερικών υλικών και στρώσεων γραφενίου*, Μ.Δ.Ε, Πάτρα **2015**
19. Hayes, W., *Contemporary Physics*, **1985**, 26, 421-441.
20. John McMurry, *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
21. Fabiana S. Mancilha, Brenno A. DaSilveira Neto, Aline S. Lopes, Paulo F. Moreira Jr., Frank H. Quina, Reinaldo S. Gonçalves, and Jairton Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4924–4933
22. Brenno A. D. Neto, Alexandre A. M. Lapis, Eufânio N. da Silva Júnior, and Jairton Dupont., *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 228–255
23. J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglla, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature*, **1995**, 376, 498
24. S. Mataka, K. Takahashi, T. Imura, M. Tashiro, J., *Heterocycl. Chem.*, **1982**, 19, 1481–1488.
25. F. Gozzo, J. Agric. *Food Chem.*, **2003**, 51, 4487–4503
26. T. Balasankar, M. Gopalakrishnan, S. Nagarajan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, 40, 728–731.
27. a) A. Roher, C. Dumas, J. M. Cock, *Gene*, **2005**, 344, 181–192; b) H. M. Geetha, H. S. Shetty, *Crop. Prot.*, **2002**, 21, 601–610; c) M. Padidam, *Curr. Opin. Plant Biol.*, **2003**, 6, 169–177;
28. Y. Yamashita, M. Tomura, K. Imaeda, *Chem. Commun.*, **1996**, 2021–2022.
29. a) A. Chimirri, S. Grasso, M. Monforte, A. Rao, M. Zappala, A. M. Monforte, C. Pannecouque, M. Witvrouw, J. Balzarini, E. De Clercq, *Antiviral Chem. Chemother.*, **1999**, 10, 211–217; b) A. Chimirri, S. Grasso, A. M. Monforte, P. Monforte, M. Zappala, *Farmaco*, **1991**, 46, 817–823.
30. a) Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 434–435; b) A. M. Higgins, S. J. Martin, M. Geoghegan, S. Y. Heriot, R. L. Thompson, R. Cubitt, R. M. Dalgliesh, I. Grizzi, R. A. L. Jones, *Macromolecules*, **2006**, 39, 6699–6707; c) M. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 8619–8625; d) J. Luo, Q. Hou, J. Chen, Y. Cao, *Synth. Met.*, **2006**, 156, 470–475;
31. K. R. J. Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, C. H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 83–90.
32. a) T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3034–3043; b) K. Ono, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1977–1979; c) Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura, K. Imaeda, *Chem. Commun.*, **1997**, 1851–1852.
33. a) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6791–6792; b) Y. Yamashita, K. Suzuki, M. Tomura, *Synth. Met.*, **2003**, 133, 341–343.
34. a) C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 570–578; b) Y. Geng, A. C. A. Chen, J. J. Ou, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4352–4360; c) A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4556–4573; d) J. Cabanillas Gonzalez, A. M. Fox, J. Hill, D. D. C. Bradley, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4705–4710; e) Y. Kim, S. Cook, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4812–4818; f) M. P. Aldred, A. J. Eastwood,

- S. M. Kelly, P. Vlachos, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neill, W. C. Tsoi, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4928–4936;
35. a) T. Yamamoto, Q. Fang, T. Morikita, *Macromolecules*, **2003**, 36, 4262–4267; b) R. Yang, R. Tian, Q. Hou, W. Yang, Y. Cao, *Macromolecules*, **2003**, 36, 37453–7460; c) J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Yong Cao, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1211–1218; d) J. S. Kim, P. K. H. Ho, C. E. Murphy, R. H. Friend, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2861–2871;
36. a) K. Skorda, G. S. Papaefstathiou, A. Vafiadis, A. Lithoxidou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, E. Bakalbassis, V. Tangoulis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 326, 53–64; b) G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, A. Gantis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, V. Psycharis, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 159, 371–378; c) K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Synth. Met.*, **2000**, 111, 181–185;
37. J. Wanga, J. Gu, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 456, 206–210.
38. Gerd Collin, Hartmut Höke and Jörg Talbiersky, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**
39. E. Kozma, M. Catellani, *Dyes and Pigments*, **2013**, 98, 160-79
40. Milstein, D.; Stille, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3636–3638



Κεφάλαιο 4

Σκοπός Μεταπτυχιακής Διατριβής

Η εξέλιξη των οργανικών ηλιακών κυττάρων (OPVs) τα τελευταία χρόνια είναι μεγάλη. Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς δότες μέχρι σήμερα είναι το πολυμερές PTB₇ το οποίο σε συνδυασμό με το PC₇₁BM ως δέκτη εμφανίζουν μέγιστη απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) 7,69%. Για την βελτίωση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων κατασκευάστηκαν συσκευές που σκοπό είχαν την επέκταση του φάσματος οπτικής απορρόφησης. Έτσι έρχονται στο φως τα οργανικά φωτοβολταϊκά τριαδικού μίγματος. Το τρίτο συστατικό μέσα στο φωτοενεργό στρώμα βελτιώνει την μεταφορά των φορέων, συμβάλλει στον καλύτερο διαχωρισμό των φορτίων και βελτιστοποιεί την μορφολογία του ενεργού στρώματος¹.

Κύριο στόχο της παρούσας διατριβής, στο πλαίσιο απόκτησης μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, αποτέλεσε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο μικρών μορίων (Ένωση T και Ένωση A) με πιθανή εφαρμογή τους, την εισαγωγή τους σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις τριαδικού μίγματος. Η Ένωση T είναι ένα μικρό μόριο χαμηλού ενεργειακού χάσματος (band-gap), το οποίο περιέχει 4,7-dithienbenzothiadiazole ως πυρήνα ενώ στα άκρα του μορίου υπάρχουν δακτύλιοι θειοφαινίου οι οποίοι συνδέονται μέσω δεσμών κυανοβινυλενίου. Η Βενζοθειαδιαζόλη (BTD) είναι ένας τυπικός δέκτης ηλεκτρονίων, ο οποίος μπορεί να συνδεθεί συζυγικά με ένα πλούσιο σε ηλεκτρόνια μόριο για να σχηματίσει πολυμερή χαμηλού ενεργειακού χάσματος². Οι κυανομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ομάδες απομάκρυνσης ηλεκτρονίων³. Η εισαγωγή τους στο σκελετό ενός πολυμερούς έχει δείξει ότι μειώνει αποτελεσματικά τα επίπεδα LUMO του ενώ παράλληλα ενισχύουν την ηλεκτροχημική σταθερότητα των πολυμερών⁴. Η Ένωση T είναι τύπου D-A-D γεγονός που ενισχύει την συζυγία. Με βάση τα ενεργειακά επίπεδα που προσδιορίστηκαν από την κυκλική βολταμετρία, έγινε η σκέψη να το εισάγουμε ως τρίτο συστατικό σε φωτοβολταϊκές διατάξεις τριαδικού μίγματος. Επιπρόσθετα, έγινε η σύνθεση και ενός άλλου μικρού μορίου της ένωσης A, το οποίο περιέχει μόρια περυλενίου και ανθρακενίου. Το περυλένιο είναι γνωστό ως μία χημικά, θερμικά, και φωτοφυσικά σταθερή δομή και χαρακτηρίζεται ως καλή χρωστική που συλλέγει το φως. Τέλος, το ανθρακένιο είναι ένα από τα πρώτα οργανικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός. Με την πρόσδεση του ανθρακενίου στον περυλενικό διανυδρίτη, για την σύνθεση της ένωσης A, αναμένεται να μειωθεί το ενεργειακό χάσμα οπτικής απορρόφησης (optical band-gap). Επιπρόσθετα η Ένωση A διαθέτει ομάδες που έλκουν τα ηλεκτρόνια, έχει μεγάλη ηλεκτροσυγγένεια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δέκτης αντί για τα φουλερένια. Συνοπτικά, το αντικείμενο και η δομή της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής αναπτύσσεται σε τρία τμήματα:

A. Την σύνθεση των δύο ενώσεων (Ένωση T – Ένωση A) καθώς και τα πειραματικά στάδια των επιμέρους βημάτων .

B. Τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό των ενώσεων με τεχνικές όπως φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματιζόμενη κατά Fourier (FT-IR) και φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL).

Γ. Τον φωτοβολταϊκό χαρακτηρισμό των διατάξεων με σκοπό την εύρεση της απόδοσης μετατροπής ισχύος (PCE).


Κίνητρο για την παρούσα μελέτη αποτέλεσε η εύρεση νέων υλικών ούτως με σκοπό να ελεγχθεί η συνεισφορά τους σε μια οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη, ούτως ώστε να αντιμετωπιστούν προβλήματα όπως η κινητικότητα των φορέων και να βελτιωθούν οι φωτοβολταϊκοί παράμετροι. Οι φωτοβολταϊκές συσκευές που έχουν ως βάση μικρά μόρια (SMSCs) αναδύονται ως μια ανταγωνιστική καινοτομία έναντι των πολυμερών λόγω ορισμένων πολλά υποσχόμενων ιδιοτήτων τους όπως, το χαμηλό μοριακό βάρος, τις ασθενείς ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις και την καθορισμένη δομή τους.

Επί του παρόντος, τα υλικά του ενεργού στρώματος, ειδικά αυτά που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, παραμένουν ο σημαντικότερος και πιο βασικός παράγοντας για τις υψηλές αποδόσεις (PCE) των συσκευών SMSC. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα, πρέπει να εξετάζεται συλλογικά, τόσο ο σχεδιασμός των μικρών μορίων για την επίτευξη υψηλών επιδόσεων, όσο και η κατάλληλη επεξεργασία τους σε διαλύματα για την κατασκευή SMSC. Τα μικρά μόρια πρέπει να έχουν την ικανότητα σχηματισμού φιλμ, να έχουν ευρεία απορρόφηση, τα ενεργειακά τους επίπεδα να είναι συμβατά με τους δέκτες που θα χρησιμοποιηθούν, να έχουν επίπεδη δομή για υψηλή κινητικότητα φορέων, να διαθέτουν καλή διαλυτότητα σε πολλούς διαλύτες και να είναι χημικά και θερμικά σταθερά⁵.

Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, όσον αφορά στην ενσωμάτωση της Ένωσης T σε ανεστραμμένη διάταξη τριαδικού μίγματος, συγκρίθηκαν με το δυαδικό μίγμα και έδειξαν βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων.

Βιβλιογραφία

1. J.A. Mikroyannidis et al., *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1471–1477
2. M. Akhtaruzzaman, M. Tomura, J. Nishida, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6791
3. F. Hide, Y. Greenwald, F. Wudl, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1255.
4. J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglla, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature*, **1995**, 376, 498.
5. H. Usta, A. Facchetti, A., *Polymeric and Small-Molecule Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors, in Large Area and Flexible Electronics*, **2015**

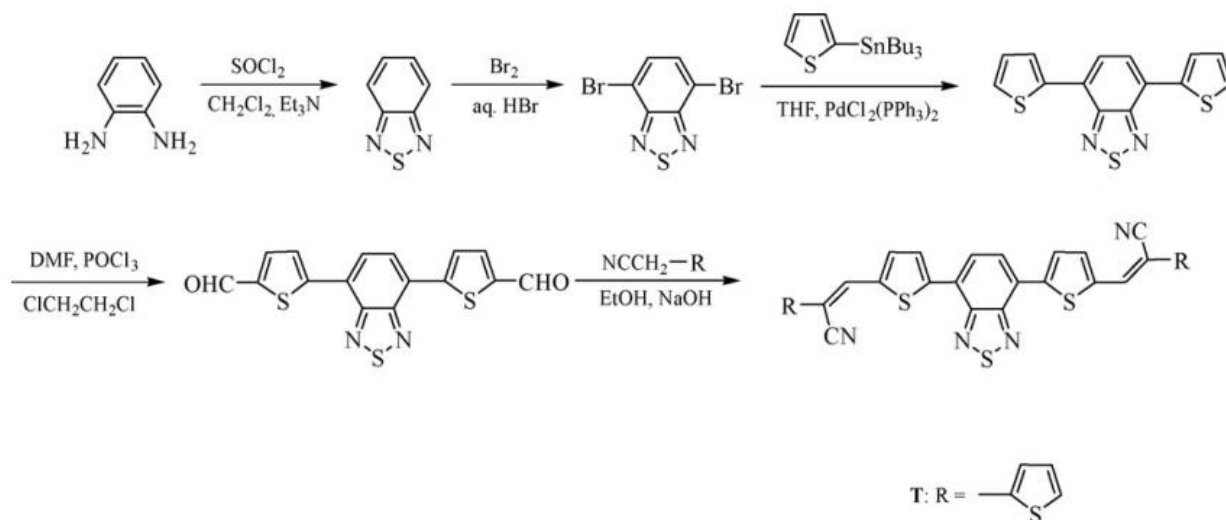


Κεφάλαιο 5

Πειραματική Διαδικασία- Πειραματικές Τεχνικές

5.1 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Compound T

Κατά την διεξαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής συντέθηκε ένα μικρό μόριο η ένωση T που αποτελείται από την 4,7-dithienbenzothiadiazole ως κεντρική μονάδα και τερματικούς δακτυλίους θειοφαινίου, συνδεδεμένους μέσω δεσμών κυανοβινυλενίου. Αρχικά χρησιμοποιώντας ως πρόδρομο μόριο την όρθο-φαινυλενοδιαμίνη γίνεται η σύνθεση του 2,1,3 Benzothiadiazole. Το πρώτο στάδιο είναι η αντίδραση βρωμίωσης κατά την οποία γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη βρωμίου στη θέση 4 (ή στην 7-θέση) του BTD πυρήνα. Στην συνέχεια μέσω της αντίδρασης Stille cross coupling η θειοφαινυλο ομάδα του tributyl(thien-2yl)stannane παίρνει την θέση του βρωμίου το οποίο ως ηλεκτρονιόφιλο είναι καλή αποχωρούσα ομάδα και δημιουργείται το Br-SnBu₃. Η αντίδραση καταλύεται από καταλύτη παλλαδίου. Έπειτα με αντίδραση φορμυλίωσης γνωστή και ως Vilsmeier-Haack δημιουργείται η ένωση 5,5' (2,1.3 BTD-4.7diyl) Bis-2-Thiophenecarboxalde χρησιμοποιώντας POCl₃ και DMF. Η αντίδραση αυτή παρέχει προϊόντα όπου η αλδεΐδομάδα βρίσκεται σε β θέση. Τέλος, για την δημιουργία της Ένωσης T γίνεται πυρηνόφιλη προσθήκη του 2-thiophen acetonitrile στην προηγούμενη ένωση (Σχήμα 5.1.1).



Σ-5.1.1: Πειραματική διαδικασία σύνθεσης του συμπλόκου T⁵.

5.1.1 Σύνθεση 2,1,3 Benzothiadiazol¹

Σε μια προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 100 ml τοποθετούνται 0.50 g όρθο-φαινυλενοδιαμίνης (4.6 mmol), 15 ml (0.23 mol) δίχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) καθώς και 2.56 ml (0.018 mol) τριαιθυλαμίνης (Et_3N) (Σχήμα 5.1.1.1). Το μίγμα αναδεύεται και στην συνέχεια προστίθενται 13.5 ml (0.19 mol) θειόνυλο χλωρίδιο (SOCl_2) στάγδην (Αντίδραση 5.1.1.1). Η σφαιρική φιάλη τοποθετείται μέσα σε μανδύα με σκοπό την θερμική ομοιομορφία. Όλο το σύστημα τοποθετείται πάνω στην θερμαντική πλάκα για ανάδευση. Στην συνέχεια, πάνω στην σφαιρική φιάλη εναποτίθεται ο ψυκτήρας και πάνω στον ψυκτήρα ένα μπαλόني που περιείχε άζωτο με σκοπό την επίτευξη αδρανών συνθηκών. Η θερμοκρασία αυξάνεται στους 41°C , όπου είναι το σημείο ζέσεως του διαλύτη δίχλωρομεθανίου, και πραγματοποιείται reflux για 5 ώρες.

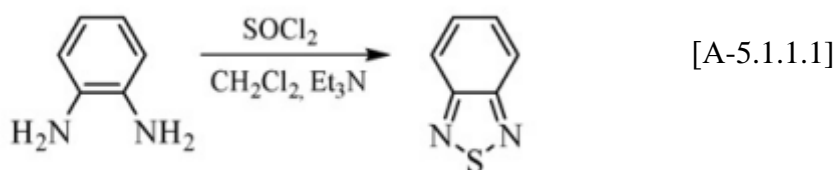


Σ-5.1.1.1: Φωτογραφία του διαλύματος πριν το reflux. Το μίγμα της όρθο-φαινυλενοδιαμίνης, του δίχλωρομεθανίου και της τριαιθυλαμίνης έχει αποκτήσει ένα πυκνό κίτρινο χρώμα.

Με την αργή προσθήκη του SOCl_2 το διάλυμα σιγά-σιγά παίρνει ένα κίτρινο διαφανές χρώμα διότι γίνεται πλήρης διάλυση των ουσιών.

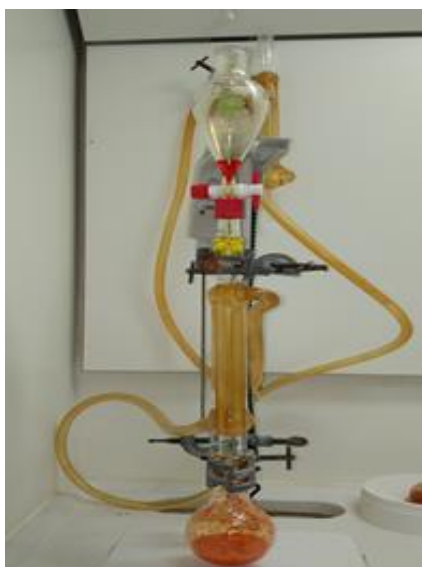
Μετά το πέρας των 5 ωρών, γίνεται εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και στην συνέχεια προστίθενται 35 ml (1.9 mol) νερού. Έπειτα προστίθενται μερικές σταγόνες HCl έως ότου το pH του διαλύματος να γίνει 1. Πραγματοποιείται εκχύλιση με CH_2Cl_2 και το εκχύλισμα αφού περάσει από MgSO_4 (ξηραντικό για την δέσμευση του νερού), συγκεντρώνεται σε μια δεύτερη

προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Τέλος ο διαλύτης εξατμίζεται με κενό και το προϊόν μπαίνει στον φούρνο για ξήρανση.

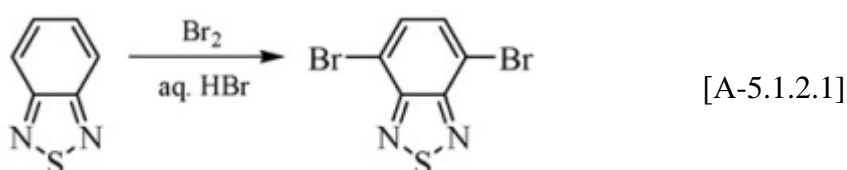


5.1.2 Σύνθεση 4,7 Dibromobenzothiadiazole¹

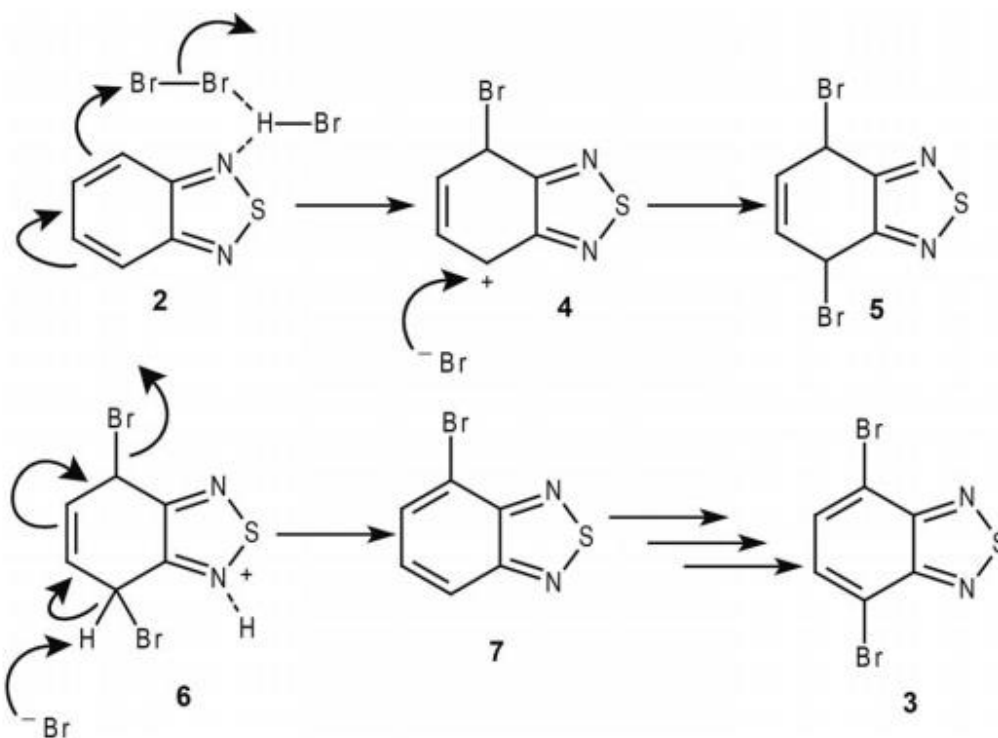
Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 0.5 g (4.6 mmol) 2,1,3 βενζοθειαδιαζόλης (BTD) και 7.2 ml (0.13 mol) HBr. Στην συνέχεια σε διαχωριστική χοάνη προστίθενται 1.7 ml (0.065 mol) Br₂ καθώς και 4.8 ml (0.07 mol) HBr (Αντίδραση 5.1.2.1). Το διάλυμα Br₂/HBr προστίθενται αργά στην σφαιρική φιάλη, ανοίγοντας σιγά-σιγά την στρόφιγγα, αφού πρώτα έχει ήδη εφαρμοστεί ψυκτήρας (Σχήμα 5.1.2.1).



Σ-5.1.2.1: Φωτογραφία της κατασκευής της πειραματικής διαδικασίας. Κάτω βρίσκεται η σφαιρική φιάλη που περιέχει την BTD με το HBr, έπειτα προσαρμόζεται ο ψυκτήρας και τέλος στο πάνω μέρος είναι η διαχωριστική χοάνη με τα διάλυμα Br₂/HBr.



Κατά την αντίδραση της βρωμίωσης² γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη βρωμίου στη θέση 4 (ή στην 7-θέση) του BTD πυρήνα ώστε να σχηματισθεί το ενδιάμεσο 4, το οποίο είναι σχετικά σταθερό στο όξινο μέσο του HBr. Το ανιόν βρωμιδίου προσβάλλει το θετικό φορτίο στην παρα-θέση, το οποίο οδηγεί στην ένωση 5. Ο οξύς χαρακτήρας του ατόμου υδρογόνου α προς το δεσμό C = N αυξάνεται όταν η ένωση 5 πρωτονιωθεί και δώσει το ενδιάμεσο 6. Το βρωμιούχο διάλυμα αποσπά το άτομο του υδρογόνου για να δώσει το σύστημα 7, το οποίο μπορεί να απομονωθεί. Η διαδικασία εμφανίζεται μία ακόμη φορά, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 5.1.2.2, για να προκύψει αποκλειστικά το τοποϊσομερές. Η γρήγορη προσθήκη μοριακού Br₂ οδηγεί σε τετραβρωμιωμένη ένωση από το ενδιάμεσο 5 στη δεύτερη προσθήκη Br₂, ενώ η βραδεία προσθήκη οδηγεί στην επιθυμητή ένωση 3.



Σ-5.1.2.2: Συνθετική πορεία βρωμίωσης του BTD και λήψη του επιθυμητού προϊόντος².

Όλη η κατασκευή τοποθετείται σε μανδύα, αυξάνεται η θερμοκρασία στους 122° C όπου είναι το σημείο ζέσεως του HBr και πραγματοποιείται reflux για 6 ώρες (Σχήμα 5.1.2.2).



Σ-5.1.2.2: Φωτογραφία της σφαιρικής φιάλης με τον σχηματισμό κρυστάλλων στα τοιχώματά της μετά το πέρας 6 ωρών reflux.

Στην συνέχεια προστίθεται κορεσμένο διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3). Το κορεσμένο διάλυμα φτιάχνεται με αργή προσθήκη στερεού NaHCO_3 σε ορισμένο όγκο νερού έως ότου διαλυθεί εντελώς. Έπειτα πραγματοποιείται διήθηση με ηθμό Buchner No3, γίνονται εκπλύσεις πρώτα με νερό και έπειτα με κρύο διαιθυλαιθέρα. Τέλος, πραγματοποιείται ξήρανση στο φούρνο στους 34°C (σημείο ζέσεως του διαιθυλαιθέρα).

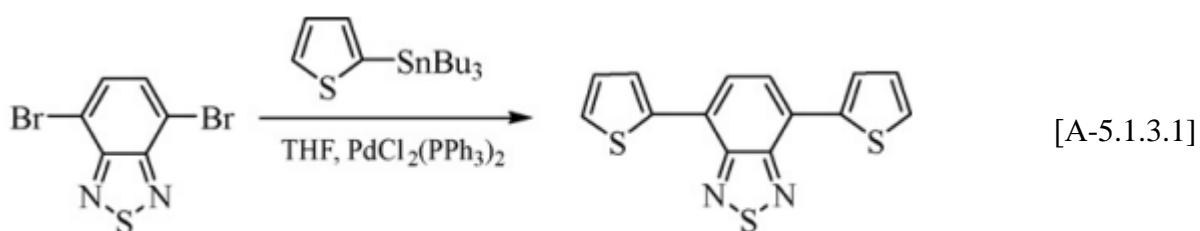
Σκοπός της προσθήκης του κεκορεσμένου διαλύματος NaHCO_3 είναι η δέσμευση της περίσσειας Br_2 που δεν αντέδρασε.

5.1.3 Σύνθεση 4,7 dithien-2yl 2,1,3-BTD³

Σε μια σφαιρική φιάλη των 100 ml τοποθετούνται 0.6 g (4.4 mmol) της προηγούμενης ένωσης (4,7 dibromobenzothiadiazole) και στην συνέχεια προστίθεται διάλυμα το οποίο αποτελείται από 13.8 ml (0.17 mol) τετραϋδροφουρανίου (THF) και 1.75 ml (5.5 mmol) tributyl(thien-2yl)stannane. Επιπλέον, τοποθετούνται στο μίγμα 0.04 g (0.056 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$ και πραγματοποιείται reflux (Σχήμα 5.1.3.1) για 3 ώρες στους 66°C όπου βρίσκεται το σημείο ζέσεως του τετραϋδροφουρανίου (Αντίδραση 5.1.3.1).



Σ-5.1.3.1: Φωτογραφία πειραματικής διάταξης κατά την διάρκεια του reflux. Η σφαιρική φιάλη είναι τοποθετημένη στον μανδύα για την επίτευξη ομοιόμορφης θερμοκρασίας. Έχει εφαρμοστεί ψυκτήρας και μπαλόني αζώτου για αδρανείς συνθήκες. Το υλικό έχει αποκτήσει ένα μπορντό χρώμα.



Στην συνέχεια γίνεται εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό (Σχήμα 5.1.3.2, διαδικασία συμπύκνωσης) και προστίθεται εξάνιο στην σφαιρική φιάλη.



Σ-5.1.3.2: Φωτογραφία κατά την διαδικασία εξάτμισης του διαλύτη. Στα τοιχώματα της σφαιρικής φιάλης φαίνεται με πορτοκαλί χρώμα η ένωση 4.7-dithien-2yl-2.1.3-BTD.

Το εξάνιο χρησιμοποιείται για την έκπλυση του προϊόντος και για την δέσμευση της περίσσειας των διαλυτών καθώς δεν αντιδρά με την ένωση. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 4200 rpm για 2' και στην συνέχεια το υλικό ξηραίνεται στο φούρνο (Σχήμα 5.1.3.3). Έπειτα, πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση προσθέτοντας αρχικά στο στερεό, αιθανόλη και ακολούθως σταγόνες τολουολίου έως ότου να διαλυθεί και τοποθετείται στην κατάψυξη.



Σ-5.1.3.3: Φωτογραφία μετά το πέρας της φυγοκέντρησης. Στον πάτο του φυγοκεντρικού σωλήνα έχει καθιζάνει το στερεό.

Το $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$ δρα ως καταλύτης στην αντίδραση.

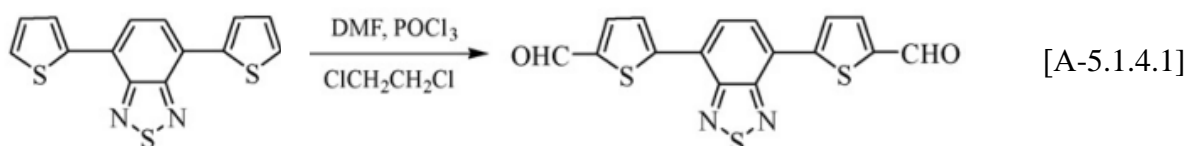
Μετά το πέρας της ανακρυστάλλωσης παρατηρείται η δημιουργία μεγάλων βελόνων στα τοιχώματα της φιάλης.

5.1.4 Παρασκευή 5,5' (2,1.3 BTD-4.7diyl) Bis-2-Thiophenecarboxalde⁴

Η απομόνωση του υλικού του προηγούμενου σταδίου πραγματοποιείται αρχικά με διήθηση χρησιμοποιώντας χωνί Buchner και στην συνέχεια με ξήρανση στον ξηραντήρα. Έπειτα σε μία φιάλη των 250 ml προστίθενται 0.3 g (0.9 mmol) 4,7-dithien-2yl-2,1,3-benzothiadiazole και 22 ml (0.28 mol) 1,2 διχλωροαιθάνιο ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Ένα διάλυμα το οποίο αποτελείται από 0.83 ml (0.01 mol) διμέθυλου φορμαμίδιου (DMF) και 0.33 ml (0.0035 mol) phosphorus oxychloride (POCl_3) τοποθετείται στο διάλυμα στάγδην και πραγματοποιείται reflux για 15 ώρες (Αντίδραση 5.1.4.1). Στην συνέχεια, προστίθενται 35 ml (0.55 mol) διχλωρομεθάνιο, 70 ml (1.3 mol) κορεσμένου διαλύματος οξικού νατρίου CH_3COONa και αναδεύονται για 2 ώρες

σε θερμοκρασία δωματίου. Γίνεται εκχύλιση με νερό και το εκχύλισμα περνά πρώτα από το $MgSO_4$ και συγκεντρώνεται σε φιάλη των 100 ml. Συλλέχθηκε μόνο η οργανική φάση. Τέλος, απομακρύνεται ο διαλύτης υπό κενό και το υλικό τοποθετείται στον φούρνο για ξήρανση.

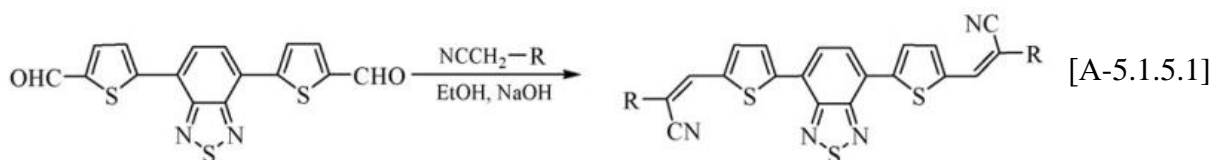
Το στερεό που σχηματίστηκε είχε πορτοκαλί χρώμα.



5.1.5 Παρασκευή Ένωσης T⁵

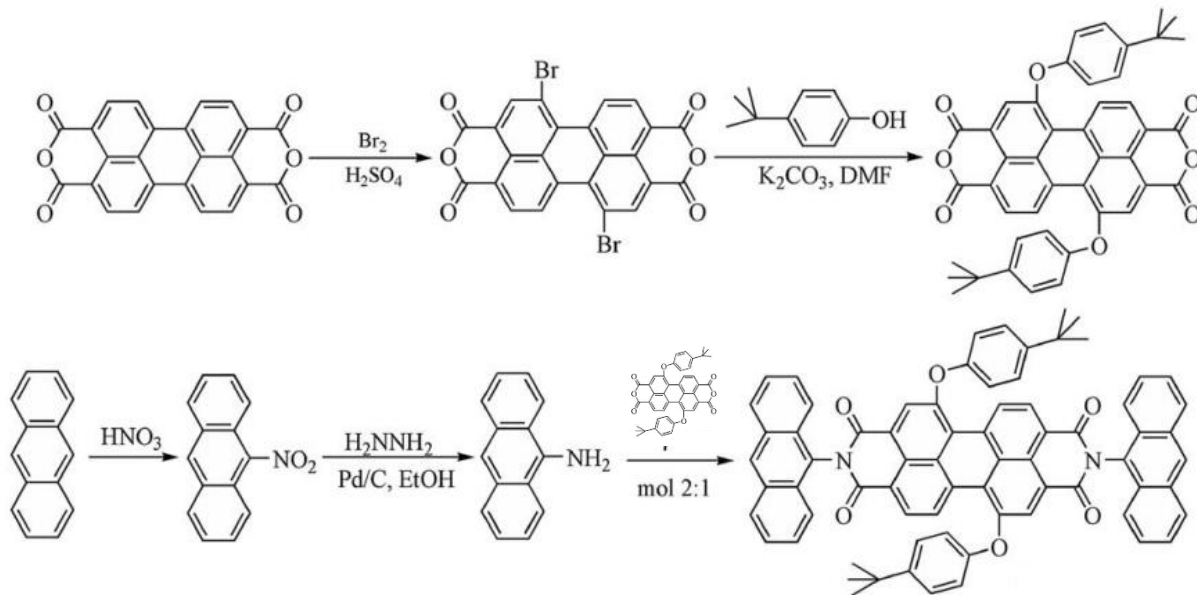
Σε μια σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 0.28 g (0.7 mmol) 5,5'-(2,1,3-benzothiadiazole 4,7-diyl) bis-2-thiophene carboxaldehyde καθώς και ένα διάλυμα 0.25 g (0.002 mol) 2-thiophen acetonitrile σε άνυδρη αιθανόλη. Επιπρόσθετα, τοποθετείται ποσότητα 0.35 g (8.7 mmol) καυστικού νατρίου διαλυμένο επίσης σε άνυδρη αιθανόλη και πραγματοποιείται reflux για 6 ώρες (Αντίδραση 5.1.5.1). Τέλος το διάλυμα διηθείται, πλένεται με νερό και ξηραίνεται το στερεό στον φούρνο. Με αυτή την διαδικασία παρασκευάζουμε την Ένωση T το οποίο έχει σκούρο μωβ χρώμα και ζυγίζει 0.3 g (0.49 mmol).

Με την προσθήκη καυστικού νατρίου το υλικό έγινε σκούρο μωβ.



5.2 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής Compound A

Επιπρόσθετα, στην παρούσα εργασία έγινε η σύνθεση και άλλου μικρού μορίου το οποίο ονομάζεται Ένωση A, το οποίο περιέχει ομάδες περυλενίου και ανθρακενίου οι οποίες ενώνονται μέσω της γέφυρας βινυλενίου. Αρχικά, στον περυλενικό διανυδρίτη πραγματοποιείται βρωμίωση μέσω ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Ο περυλενικός διανυδρίτης δρα ως δότης ηλεκτρονίων (πυρηνόφιλο), ενώ το Br₂ δρα ως δέκτης (ηλεκτρονιόφιλο). Έπειτα στο βρωμιωμένο προϊόν πραγματοποιείται πυρηνόφιλη υποκατάσταση με 4-tert-butylphenol. Το Br₂ σαν καλή αποχωρούσα ομάδα δίνει την θέση του στον φαινολικό δακτύλιο και σχηματίζεται το 1,7-(4-tert-butylphenoxy)perylene. Σε δεύτερο στάδιο, η διαδικασία περιλαμβάνει την δημιουργία του 9 άμινο-ανθρακενίου κατά την οποία γίνεται αναγωγή του 9 νίτρο-ανθρακενίου για την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος. Τέλος για την σύνθεση της Ένωσης A γίνεται αμινόλυση (πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση) του διανυδρίτη με το παράγωγο της αμίνης (Σχήμα 5.2.1). Κατά την διαδικασία της αμινόλυσης χρησιμοποιείται μόνο το «μισό» μόριο του διανυδρίτη. Το άλλο μισό δρα ως αποχωρούσα ομάδα κατά την διάρκεια του σταδίου της πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης και δίνει ως παραπροϊόν οξικό ανιόν.



Σ-5.2.1: Συνθετική πορεία παρασκευής του Συμπλόκου A⁹.

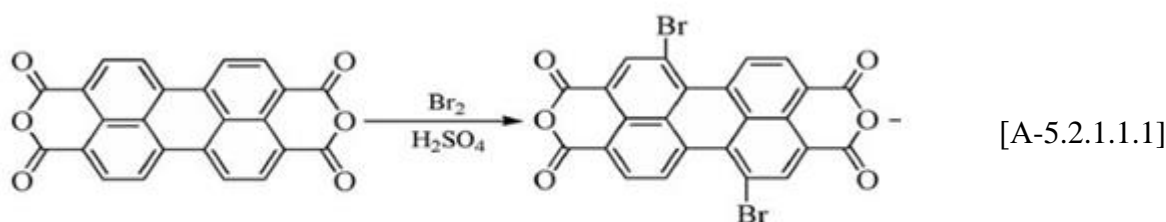
5.2.1 Σύνθεση του 1,7-(4-tertbutylphenoxy)perylene (Μέρος Α)

5.2.1.1 Σύνθεση 1,7-Dibromoperylene-3,4,9,10-Tetracarboxylicdianhydride (PDA-Br)⁶

Αρχικά σε σφαιρική φιάλη των 50 ml προστίθενται 1 g (2.5 mmol) PDA σε 15 ml (0.28 mol) H₂SO₄, μαγνητικός αναδευτήρας και το διάλυμα αφήνεται για 24 ώρες υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 55°C. Μετά το πέρας των 24 ωρών, προστίθενται στο διάλυμα 0.025 g (0.19 mmol) Ιωδίου (I₂) και πραγματοποιείται ξανά ανάδευση στους 55°C για 5 ώρες.

Δράση του I₂ ως καταλύτης

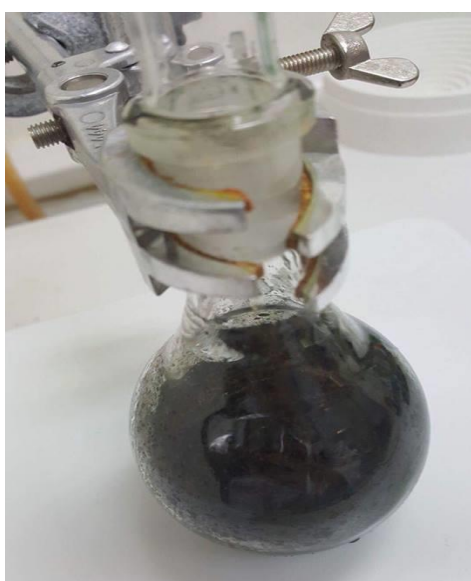
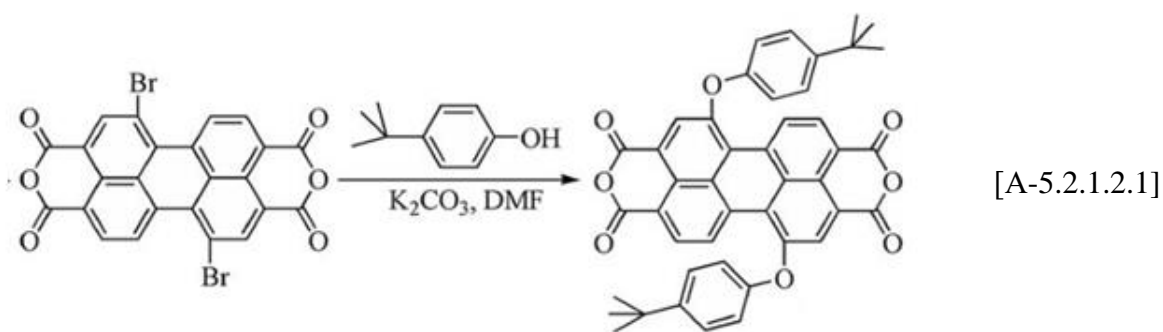
Στη συνέχεια πραγματοποιείται Βρωμίωση (Αντίδραση 5.2.1.1.1), με την προσθήκη 0.29 ml (0.011 mol) Βρωμίου στάγδην, σε διάστημα μίας ώρας και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες στους 85°C. Ύστερα, το μίγμα τοποθετείται πολύ προσεκτικά σε 90ml (5 mol) κρύου απιονισμένου νερού και μετά διηθείται (Σχήμα 5.2.1.1.1) υπό κενό ώστε να κρατηθεί μόνο το πορτοκαλί ίζημα που προκύπτει. Στο ίζημα γίνονται εκπλύσεις με νερό και μετά ξηραίνεται στο φούρνο.



Σ-5.2.1.1.1: Φωτογραφία από την διαδικασία της διήθησης υπό κενό, με ηθμό Buchner No 3, για την απομόνωση του πορτοκαλί ιζήματος.

5.2.1.2 Σύνθεση 1,7-(4-tert-butylphenoxy)perylene⁷

Αρχικά σε σφαιρική φιάλη των 100 ml τοποθετούνται 95 ml (1.23 mol) DMF, 1.4 g (2.5 mmol) PDA-Br, 0.95 g (6.3 mmol) 4-tert-butylphenol και 0.9 g (6.5 mmol) K₂CO₃. (Αντίδραση 5.2.1.2.1). Το παραπάνω διάλυμα αφήνεται για reflux υπό ανάδευση για 8 ώρες και αποκτά σκούρο μωβ χρώμα (Σχήμα 5.2.1.2.1). Στη συνέχεια, προστίθεται σε 100 ml μίγματος κρύου acetic acid και κρύου νερού με αναλογία 50-50. Το μίγμα αφήνεται για ψύξη στους -8°C για όλη νύχτα. Τέλος, αφού βγει από την κατάψυξη, διηθείται εκπλένεται με ζεστό νερό και αφήνεται στο φούρνο για ξήρανση.



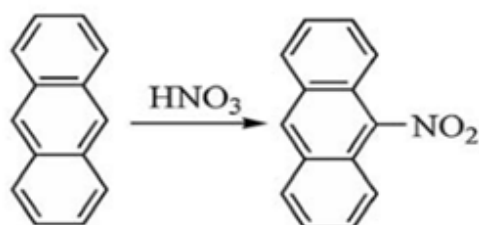
Σ-5.2.1.2.1: Φωτογραφία από την αντίδραση σύνθεσης του 1,7-(4-tert-butylphenoxy)perylene μετά από 8 ώρες reflux. Το διάλυμα έχει αποκτήσει σκούρο μωβ χρώμα.

5.2.2: Σύνθεση του 9-Aminoanthracene (Μέρος Β)

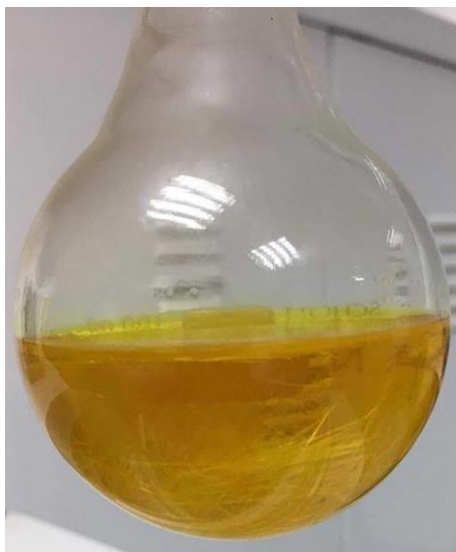
5.2.2.1: Σύνθεση του 9-Nitroanthracene⁸

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml προστίθενται 6.8 ml (1.19 mol) Glacial acetic acid, 1.51 g (8.4 mmol) ανθρακενίου και 0.6 ml (0.014 mol) πυκνού HNO₃ μαζί με μαγνητικό αναδευτήρα (Αντίδραση 5.2.2.1.1). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα. Κατόπιν, παρασκευάζεται διάλυμα από πυκνό HCl (7.6 ml) (0.42 mol) και Glacial acetic acid (7.6 ml) (0.13 mol) το οποίο προστίθεται στάγδην στο αρχικό. Τελικά προκύπτει ένα κίτρινο μίγμα το οποίο διηθείται υπό κενό. Στο ίζημα, γίνονται 3 εκπλύσεις με 25 ml (0.44 mol) Glacial acetic acid η καθεμία και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό έως ότου το pH του διηθήματος να είναι ουδέτερο (pH=7).

Στη συνέχεια γίνεται επεξεργασία του ιζήματος με ζεστό διάλυμα NaOH (30 ml) (1.6 mol). Γίνεται ξανά διήθηση υπό κενό και πραγματοποιούνται εκπλύσεις με ζεστό νερό έως ότου το pH του διηθήματος να είναι ουδέτερο. Αμέσως μετά, αφήνεται για ξήρανση υπό κενό και αφότου ξηρανθεί γίνεται ανακρυστάλλωση με Glacial οξικό οξύ. Τέλος τοποθετείται στην κατάψυξη (Σχήμα 5.2.2.1.1).



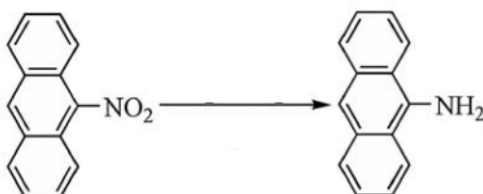
[A-5.2.2.1.1]



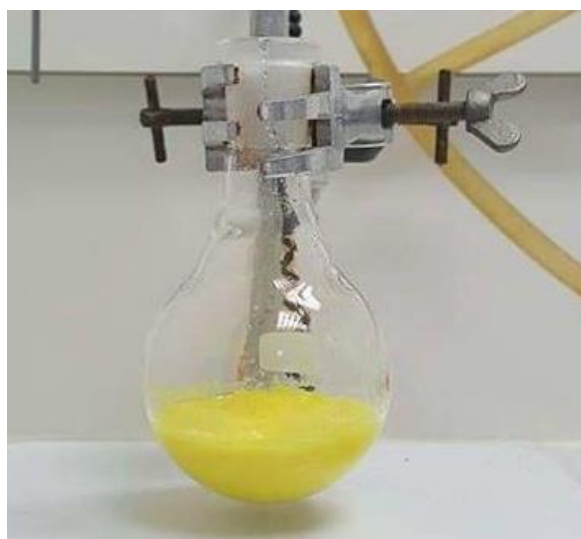
Σ-5.2.2.1.1: Φωτογραφία μετά από την ανακρυστάλλωση του υλικού. Τζημα του 9-Nitroanthracene με τη μορφή κίτρινων βελονών.

5.2.2.2 : Σύνθεση 9-Aminoanthracene^δ

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθεται 1.6g (7.18 mmol) 9-Nitroanthracene και 32 ml (0.56 mol) glacial οξικού οξέος. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 90 λεπτά στους 70-80°C. Στη συνέχεια, στο διάλυμα προστίθενται 7 g (0.35 mol) SnCl₂ και 25 ml (0.8 mol) πυκνού HCl και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30 λεπτά στην ίδια θερμοκρασία. Μετά το τέλος της διαδικασίας, γίνεται ψύξη και ακολουθούν 3 εκπλύσεις με πυκνό HCl. Έπειτα το διάλυμα (Σχήμα 5.2.2.2.1) επεξεργάζεται με διάλυμα 5% NaOH και αναδεύεται για 15 λεπτά έως ότου αποκτήσει ένα πυκνό κίτρινο χρώμα (Αντίδραση 5.2.2.2.1). Τέλος ακολουθεί διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις του ιζήματος με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο και αφήνεται για ξήρανση στο φούρνο στους 50°C για 6 ώρες.



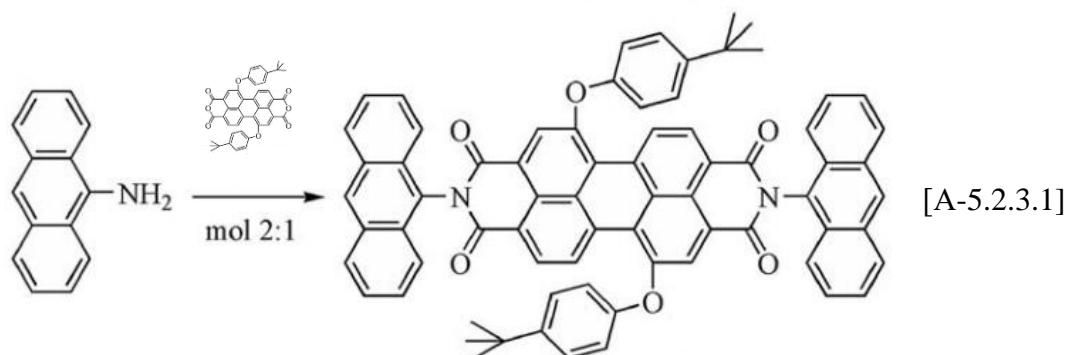
[A-5.2.2.2.1]



Σ-5.2.2.2.1: Φωτογραφία του διαλύματος 9-Aminoanthracene ύστερα από κατεργασία με NaOH. Έχει αποκτήσει ένα κίτρινο χρώμα.

5.2.3 Σύνθεση Ένωσης A⁹

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml τοποθετούνται 0.1 g (0.0145 mmol) της ένωσης 1,7-(4-tertbutylphenoxy) perylene και 25 ml (0.32 mol) DMF. Το μίγμα θερμαίνεται έως ότου διαλυθεί πλήρως το στερεό στον διαλύτη. Στη συνέχεια προστίθενται 0.06 g (0.029 mmol) της ένωσης 9-Aminoanthracene και 40 μl (0.7 mmol) glacial οξικού οξέος (Αντίδραση 5.2.3.1). Το διάλυμα αφήνεται για reflux στους 130 °C για 18 ώρες. Έπειτα ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύτη με τη βοήθεια αντλίας κενού (Σχήμα 5.2.3.1). Τέλος προστίθεται μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις του καφέ ιζήματος με απιονισμένο νερό και ξήρανσή του στο φούρνο.





Σ-5.2.3.1: Φωτογραφία από την διαδικασία συμπύκνωσης του διαλύματος με την βοήθεια αντλίας κενού και χρήση παγίδας.

5.3 Φασματοσκοπικές Μετρήσεις

Τα φάσματα υπερύθρου στην περιοχή $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ελήφθησαν με ένα φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματιστή Fourier (FT-IR) (Equinox 55 από την Bruker Optics). Τα φάσματα απορρόφησης UV-vis καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα Shimadzu UV-2401 PC φασματοφωτόμετρο σε εύρος μήκους κύματος 300-800 nm.

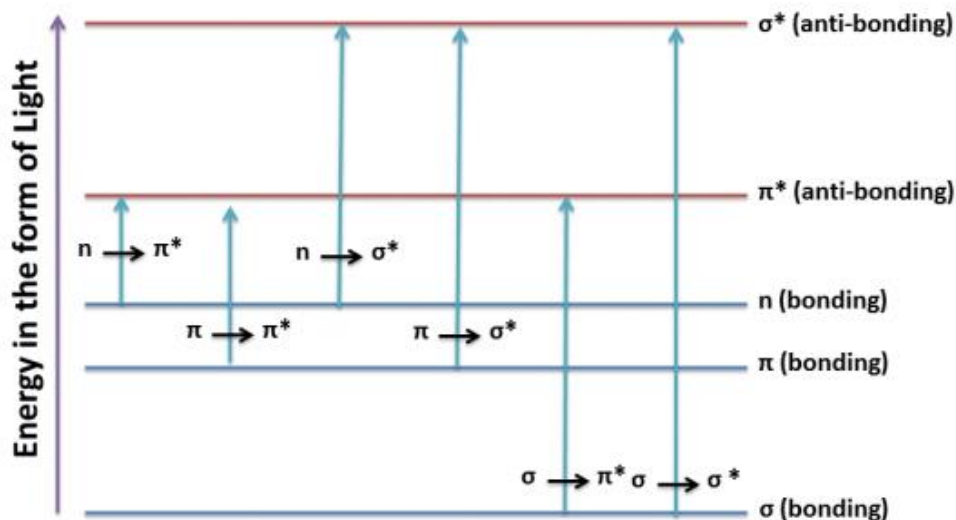
5.3.1 Φασματοσκοπία UV-Vis

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους (UV, Ultra Violet) και ορατού (Vis, Visible) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων, γι' αυτό και τα φάσματα UV-vis¹⁰ καλούνται ηλεκτρονικά.

Το ορατό φως βρίσκεται στην περιοχή μήκους κύματος 400-700 nm. Όταν ένα υλικό απορροφά φως τότε τα ηλεκτρόνια σθένους του (εξωτερικής στιβάδας) μεταπηδούν από την θεμελιώδη κατάσταση στην οποία βρίσκεται σε μία διεγερμένη υψηλότερης ενέργειας.

Οι χημικοί δεσμοί στα μόρια σχηματίζονται με επικάλυψη των ατομικών τροχιακών, οδηγώντας σε μοριακά τροχιακά τα οποία είναι είτε δεσμικά, είτε αντι-δεσμικά, είτε μη-δεσμικά. Τυπικά, η απορρόφηση συνδέεται με μεταβάσεις που προκαλούνται στα ηλεκτρόνια των δεσμικών τροχιακών, ενώ τα άτομα που εμπλέκονται σε αυτές, είναι γενικά αυτά που περιέχουν ηλεκτρόνια στα s και p ατομικά τροχιακά. Στο Σχήμα 5.3.1.1 απεικονίζονται οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από την θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV-vis του φάσματος, λόγω αλλαγής της διπολικής ροπής του μορίου. Τα ηλεκτρόνια των οργανικών μορίων κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: i) τα σ-ηλεκτρόνια, ii) τα π-ηλεκτρόνια και iii) τα n-ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά, τα οποία δεν παίρνουν μέρος σε δεσμούς και είναι αυτά που συγκατατούνται ασθενέστερα, με αποτέλεσμα να μπορούν να υποστούν μεταβάσεις. Τα σ-ηλεκτρόνια είναι τα πιο σταθερά, καθώς είναι προσκολλημένα στους πυρήνες και απαιτούν μεγάλη ποσότητα ενέργειας για να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, ενώ τα π- και τα n-ηλεκτρόνια απαιτούν μικρότερη ενέργεια.

Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την διέγερση ηλεκτρονίων στην κάθε περίπτωση, ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή υπεριώδους-ορατού στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Οι μεταβάσεις ηλεκτρονίων που μπορούν να πραγματοποιηθούν και η ενέργεια που απαιτείται για την κάθε μία φαίνονται παρακάτω.



Σ-5.3.1.1: Κατηγορίες των ηλεκτρονίων των οργανικών μορίων καθώς και οι ενεργειακές μεταβάσεις τους από την θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις.

Οι μεταβάσεις από σ σε σ^* και από n σε σ^* απαιτούν σχετικά υψηλή ενέργεια και ως εκ τούτου εμφανίζονται σε πολύ μικρά μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους, ενώ οι μεταβάσεις από n σε π^* και από π σε π^* λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες ενέργειες δηλαδή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού.

Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο ότι τα μόρια που περιέχουν π -ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ενέργεια με μορφή υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας, με σκοπό τη διεγέρσή τους σε υψηλότερα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά¹⁰. Όσο πιο εύκολα διεγείρονται τα ηλεκτρόνια (χαμηλό ενεργειακό χάσμα μεταξύ των HOMO και LUMO τροχιακών), τόσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος ακτινοβολίας που αυτά μπορούν να απορροφήσουν. Δεδομένου ότι στο φάσμα απορρόφησης περιέχονται πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις, το σημείο έναρξης της απορρόφησης θεωρείται ως το οπτικό ενεργειακό χάσμα για υλικά όπως είναι οι ημιαγωγοί.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται συχνότερα με ποσοτικό τρόπο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλύματος του οποίου έχουμε δει πρώτα που απορροφά, χρησιμοποιώντας το νόμο Beer-Lambert (Εξίσωση 5.3.1.1):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = l \times [M] \times \sigma \quad [E-5.3.1.1]$$

Όπου, I_0 είναι η προσπίπτουσα ένταση για ένα δεδομένο μήκος κύματος, I η ένταση μετά από διέλευση μέσα από μήκος δείγματος b , l το μήκος διαδρομής διαμέσου του δείγματος, $[M]$ είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση των σωματιδίων που απορροφούν και σ ο γραμμομοριακός συντελεστής απορρόφησης.

Το σ εξαρτάται από την συχνότητα και γίνεται μέγιστο όταν η απορρόφηση έχει φτάσει την μέγιστη τιμή της.

5.3.2 Φασματοφωτομετρία Fourier Υπερύθρου (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου¹¹ χρησιμοποιεί ακτινοβολία με μεγαλύτερο μήκος κύματος και χαμηλότερη συχνότητα από το ορατό φως και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και τη μελέτη χημικών ουσιών σε δείγματα τα οποία βρίσκονται σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση. Ένα τυπικό φάσμα IR είναι ουσιαστικά ένα γράφημα της απορρόφησης υπέρυθρου φωτός στον κάθετο άξονα έναντι συχνότητας ή μήκους κύματος στον οριζόντιο άξονα, με τυπικές μονάδες για τις συχνότητες, cm^{-1} και μm για τα μήκη κύματος. Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,7 μm έως 300 μm , και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- i. Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0,8 μm έως 2,5 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 14.000-4.000 cm^{-1} .
- ii. Το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5 μm έως 25 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4.000-400 cm^{-1} .
- iii. Το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25 μm έως 300 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400-10 cm^{-1} .

Η πρώτη περιοχή (NIR) επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών (overtones) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω

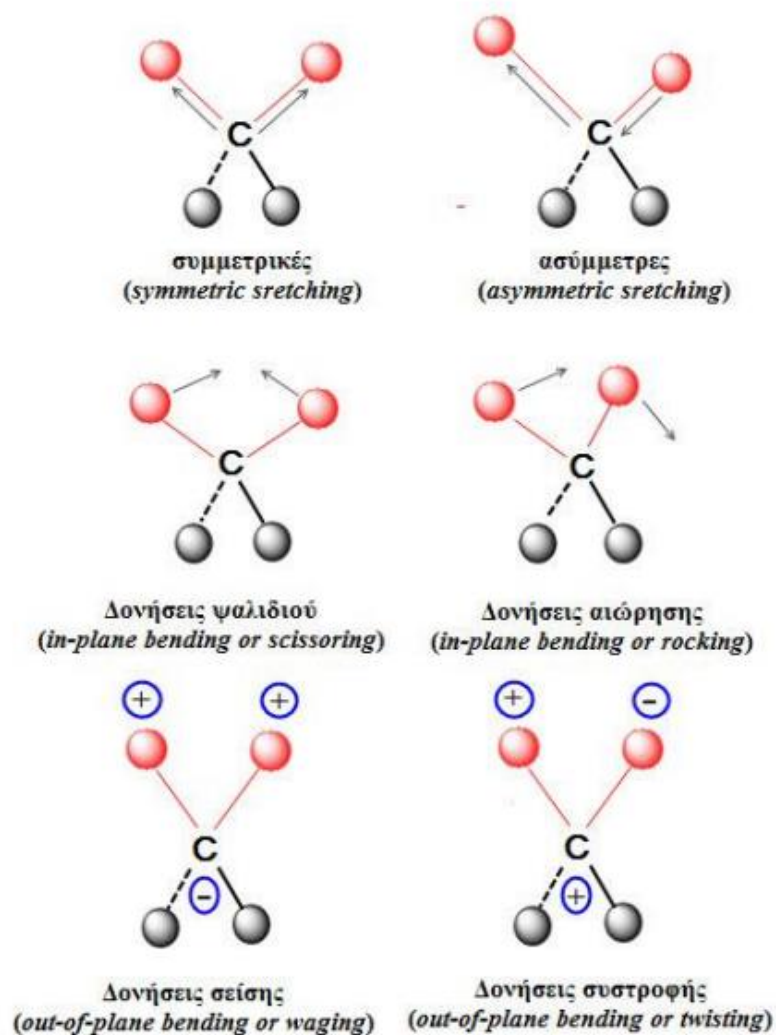
απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βασίζεται στην αλληλεπίδραση ενός μορίου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία¹³. Συγκεκριμένα οφείλεται σε μεταπτώσεις των μορίων από μια δονητική ή περιστροφική κατάσταση σε μια άλλη. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι τα μόρια απορροφούν συγκεκριμένες συχνότητες που είναι χαρακτηριστικές της δομής τους. Η συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας αντιστοιχεί στην ενέργεια μετάβασης του δεσμού ή της ομάδας που δονείται. Η ενέργεια εξαρτάται από τις μάζες των ατόμων και τη σχετική δονητική σύζευξη, ενώ βάσει των αρμονικών προσεγγίσεων και των προσεγγίσεων Born-Oppenheimer, οι συχνότητες συντονισμού καθορίζονται από την ισχύ του δεσμού και την μάζα των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτόν. Έτσι, η συχνότητα των δονήσεων σχετίζεται με ένα συγκεκριμένο τρόπο ταλάντωσης και ένα συγκεκριμένο τύπο δεσμού.

Συνήθως στα μόρια συναντώνται οι ακόλουθοι βασικοί τύποι δονήσεων οι οποίοι παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 5.3.2.1.

1. **Δονήσεις τάσης** (*stretching vibrations*) οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό O – H είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (*symmetric stretching*) και ασύμμετρες (*asymmetric stretching*).
2. **Δονήσεις κάμψης** (*bending vibrations*) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους:
 - i. **Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης** (*scissoring or deformation vibrations*) οι οποίες παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (*in-plane*) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

- ii. **Δονήσεις αιώρησης** (*rocking vibrations*) οι οποίες συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (*in-plane*) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- iii. **Δονήσεις σείσης** (*wagging vibrations*) οι οποίες παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (*out-of-plane*) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- iv. **Δονήσεις συστροφής** (*twisting vibrations*) οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (*out-of-plane*).



Σ-5.3.2.1: Βασικοί τύποι δονήσεων των μορίων στο IR.

Οι συχνότητες απορρόφησης αντιστοιχούν στις ποσότητες ενέργειας που απαιτούνται για να αυξηθεί το πλάτος συγκεκριμένων μοριακών δονήσεων¹⁴. Δεδομένου ότι κάθε λειτουργική

ομάδα αποτελείται από συγκεκριμένο συνδυασμό ατόμων και δεσμών, παρουσιάζει και ένα χαρακτηριστικό σύνολο απορροφήσεων στο υπέρυθρο. Επομένως ανάλογα με τις ακτινοβολίες που απορροφώνται από ένα μόριο, είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν σε αυτό.

Ένα μόριο απορροφά στο IR μόνο όταν κατά την διάρκεια της δόνησης του αλλάζει η διπολική του ροπή. Δηλαδή, ενώ υπάρχουν δονήσεις σε όλους τους δεσμούς ενός μορίου, οι απορροφήσεις στο IR οφείλονται σε δονήσεις που προκαλούν μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου.

Η διπολική ροπή (μ) αποτελεί το μέτρο της πολικότητας ενός ομοιοπολικού δεσμού. Αναπτύσσεται μεταξύ ενός θετικού και ενός αρνητικού φορτίου σε ένα δεσμό. Είναι διανυσματικό μέγεθος με κατεύθυνση το αρνητικό κέντρο του δεσμού και δίνεται από την Εξίσωση 5.3.2.1:

$$\vec{\mu} = \delta \times d \quad [\text{E-5.3.2.1}]$$

Όπου δ το φορτίο και d η απόσταση μεταξύ των φορτίων. Μετριέται συνήθως σε Debye (D) ενώ στο SI η μονάδα είναι $\text{C}\cdot\text{m}$.

Κατά τη λήψη ενός φάσματος υπέρυθρου, το άμεσα παρατηρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα, T , η οποία περιγράφεται από την Εξίσωση 5.3.2.2.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [\text{E-5.3.2.2}]$$

όπου I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα και I η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα και φτάνει στον ανιχνευτή. Ωστόσο, επειδή η απορροφητικότητα συνδέεται άμεσα και αναλογικά με την αριθμητική πυκνότητα του δείγματος, που ενδιαφέρει κυρίως τους Χημικούς, προτιμάται η μέτρησή της και προκύπτει ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της διαπερατότητας:

$$A = -\log_{10}(T) \quad [\text{E-5.3.2.3}]$$

και μέσω του νόμου των Beer-Lambert προσδιορίζεται η συγκέντρωση του δείγματος:

$$A = [M] \times l \times \sigma \quad [\text{E-5.3.2.4}]$$

όπου $[M]$, η συγκέντρωση του δείγματος, l , το μήκος της οπτικής διαδρομής, κατά το οποίο το δείγμα αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία και σ , η ενεργός διατομή απορροφητικότητας

υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR cross-section), η οποία περιγράφει την ένταση της αλληλεπίδρασης των μορίων με την υπέρυθη ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος και αποτελεί εγγενή ιδιότητα της ύλης.

5.3.3 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας

Η φωτοφωταύγεια (PL) είναι η εκπομπή φωτός από οποιαδήποτε μορφή ύλης μετά την απορρόφηση φωτονίων (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) και έπειτα επανακτινοβολεί φωτόνια. Υπό το πρίσμα της κβαντομηχανικής, αυτό μπορεί να περιγραφεί ως μία διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και μετά μία επιστροφή σε μία χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, συνοδευόμενη από την εκπομπή ενός φωτονίου.

Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος ανίχνευσης της ηλεκτρονικής δομής των υλικών. Το φως κατευθύνεται σε ένα δείγμα, όπου απορροφάται και μεταδίδει υπερβολική ενέργεια στο υλικό μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται φωτο-διέγερση. Ένας τρόπος με τον οποίο αυτή η περίσσεια ενέργειας μπορεί να «διαλυθεί» από το δείγμα είναι μέσω της εκπομπής φωτός ή φωταύγειας. Στην περίπτωση της φωτο-διέγερσης, αυτή η φωταύγεια ονομάζεται φωτοφωταύγεια¹⁵.

Η φωτο-διέγερση προκαλεί την κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα υλικό σε επιτρεπόμενες διεγερμένες καταστάσεις. Όταν αυτά τα ηλεκτρόνια επιστρέψουν στην θεμελιώδη κατάστασή τους, η πλεονάζουσα ενέργεια απελευθερώνεται και μπορεί να περιλαμβάνει την εκπομπή φωτός (μια ακτινοβολούμενη διαδικασία) ή και όχι (μια μη ακτινοβολούμενη διαδικασία). Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτός (φωτοφωταύγεια) σχετίζεται με τη διαφορά στα επίπεδα ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων που εμπλέκονται στη μετάβαση των ηλεκτρονίων δηλαδή μεταξύ της διεγερμένης και της θεμελιώδης κατάστασης. Η ποσότητα του εκπεμπόμενου φωτός σχετίζεται με τη σχετική συμβολή της ακτινοβολίας.

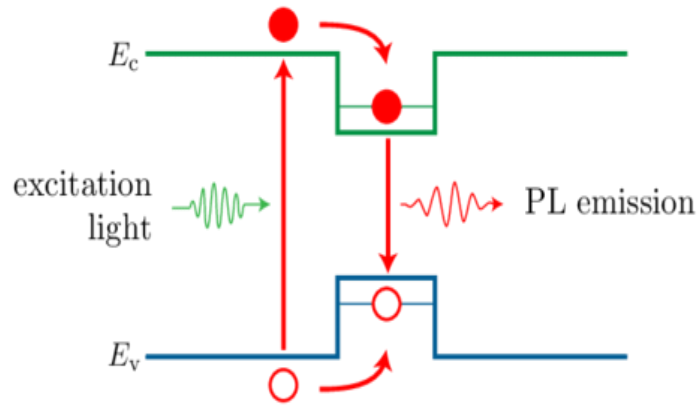
Ένα απλουστευμένο μοντέλο για την φωτοφωταύγεια¹² σε ένα ημιαγωγό περιλαμβάνει τρία στάδια: διέγερση, χαλάρωση και επανασύνδεση. Φωτόνια κατάλληλης ενέργειας $h\nu$ που προσπίπτουν στο υλικό, απορροφώνται από τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια αυτά, με την περίσσεια της ενέργειας που αποκτούν, μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μία οπή.

Στη συνέχεια το σύστημα υφίσταται μια μη ακτινοβόλα εσωτερική χαλάρωση περιλαμβάνοντας αλληλεπίδραση με κρυσταλλικό ή μοριακό δονητικό και περιστροφικό

τρόπο, και το ηλεκτρόνιο που έχει διεγερθεί μετακινείται σε μια περισσότερο σταθερή διεγερμένη κατάσταση, όπως το κατώτερο μέρος της ζώνης αγωγιμότητας ή σε χαμηλότερη δονητική μοριακή κατάσταση. Κατά τις μεταβάσεις αυτές η περίσσεια της ενέργειας διαχέεται στον χώρο υπό μορφή θερμότητας.

Μετά από έναν χαρακτηριστικό χρόνο ζωής στη διεγερμένη κατάσταση, και αφού το ηλεκτρόνιο και η οπή βρίσκονται στο μικρότερο δυνατό ενεργειακό χάσμα, το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση και θα επανασυνδεθεί με την οπή ακτινοβολώντας. Σε ένα συμπαγές υλικό η ενέργεια επανασύνδεσης ουσιαστικά είναι ίση με το ενεργειακό χάσμα μείων την ενέργεια του σχηματισμού εξιτονίου λόγω της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής.

Γενικά, στην διαδικασία της φωτοφωταύγειας του Σχήματος 5.3.3.1, ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από την ζώνης σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας με την απορρόφηση ενός φωτονίου, αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο και η οπή χαλαρώνουν χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας μέχρι τα δύο άκρα των ζωνών. Τελικώς επανασυνδέονται με την εκπομπή ενός φωτονίου.

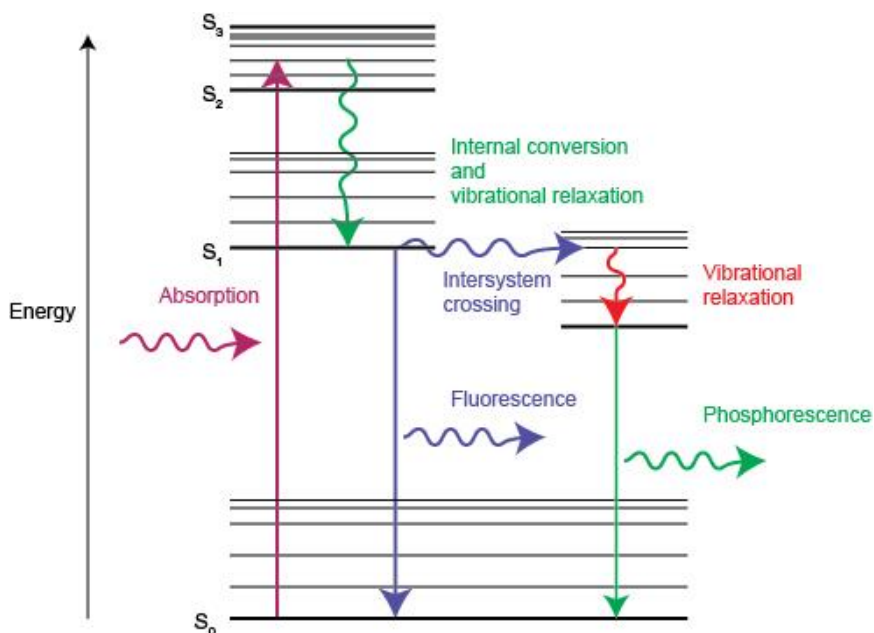


Σ-5.3.3.1: Απλουστευμένο μοντέλο φωτοφωταύγειας (PL). Παράθεση των τριών σταδίων της διαδικασίας της φωτοφωταύγειας. α) διέγερση β) χαλάρωση γ) επανασύνδεση.

Η φωταύγεια αναφέρεται στην εκπομπή φωτός από κάποιο υλικό μέσω οποιασδήποτε διαδικασίας εκτός της ακτινοβολίας του μαύρου σώματος¹⁶. Η εκπομπή φωτός μπορεί να οφείλεται σε διάφορες διεγέρσεις. Για παράδειγμα, όταν η εκπομπή οφείλεται σε διέγερση ηλεκτρονίων, αναφερόμαστε στην καθοδοφωταύγεια (CL).

Οι συντονισμένες ακτινοβολίες (resonant radiations), μπορούμε να πούμε ότι είναι οι απλούστερες διαδικασίες φωτοφωταύγειας στις οποίες ένα φωτόνιο το οποίο βρίσκεται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, απορροφάται και έπειτα έχουμε άμεση εκπομπή ενός ισοδύναμου φωτονίου. Αυτή η διαδικασία εμπεριέχει μη σημαντικές εσωτερικές ενεργειακές μεταφορές ανάμεσα σε απορρόφηση και εκπομπή, και είναι εξαιρετικά γρήγορη, της τάξης των 10 nanosecond. Άλλο ένα παράδειγμα είναι ο φθορισμός ακτινών Χ, όπου φωτόνια υψηλής ενέργειας χρησιμοποιούνται για να διεγείρουν το δείγμα.

Η πιο εξειδικευμένη μορφή φωτοφωταύγειας, είναι ο φωσφορισμός, στον οποίο η ενέργεια από τα απορροφημένα φωτόνια, υπόκειται μία διεσωτερική μετάβαση (intersystem crossing), σε μία κατάσταση υψηλότερης πολλαπλότητας στροφορμής (spin multiplicity), συνήθως μία τριπλή κατάσταση. Από τη στιγμή που η ενέργεια παγιδεύεται στην τριπλή κατάσταση, η μετάβαση στις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις του σωματιδίου, είναι απαγορευμένη, κάτι το οποίο σημαίνει ότι συμβαίνει πολύ πιο αργά από άλλες μεταβάσεις. Είναι μία διαδικασία που μπορεί να κρατήσει λεπτά ακόμα και ώρες. Η επιστροφή από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση (triplet state) στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state) απαιτεί αλλαγή στον προσανατολισμό του σπιν. Αυτή είναι και η βάση για τα συστατικά που «φέγγουν στο σκοτάδι» (glow in the dark)¹⁸.



Σ-5.3.3.2: Ενεργειακό διάγραμμα απορρόφησης φωτός καθώς και οι διαδικασίες εκπομπής του φωτός (φθορισμός και φωσφορισμός). Η χαμηλότερη δονητική ενέργεια για κάθε ηλεκτρονική κατάσταση υποδεικνύεται από την παχύτερη μαύρη γραμμή. Η θεμελιώδη κατάσταση παρουσιάζεται ως S₀. Ο φθορισμός εμφανίζεται με μπλε χρώμα ενώ με πράσινο ο φωσφορισμός¹⁸.

Η ευαισθησία είναι ένα από τα χαρακτηριστικά της τεχνικής PL. Αυτό μας δίνει την δυνατότητα να αναλύουμε υλικά σε πολύ μικρές ποσότητες (νανογραμμάρια) ή σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Ακριβείς προσδιορισμοί ποιοτικών συγκεντρώσεων είναι δύσκολο να επιτευχθούν εκτός και εάν έχουμε πολύ καλά ελεγχόμενες συνθήκες. Κατά την διάρκεια της τελευταίας μετάπτωσης απελευθερώνεται ενέργεια με την μορφή φωτός. Το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός είναι μεγαλύτερο από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός.

Όπως αναφέρθηκε η φωτοφωταύγεια είναι μια απλή, ευέλικτη και μη-καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού. Η διάταξη που χρειάζεται για μία συνήθη PL διεργασία, είναι απλή: μία οπτική πηγή και ένας μετρητής οπτικής ισχύος ή φασματοφωτόμετρο. Μία τυπική διάταξη PL, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Επειδή η μέτρηση δεν βασίζεται στην ηλεκτρική διέγερση η ανίχνευση, η προετοιμασία του δείγματος είναι η ελάχιστη. Αυτό το χαρακτηριστικό, καθιστά την PL ιδιαίτερος ελκυστική για συστήματα υλικών με χαμηλή αγωγιμότητα.

5.3.4 Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία (CV) είναι ένας τύπος ηλεκτροχημικής μέτρησης. Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μία κυψέλη με ένα σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων. Ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), ένα ηλεκτρόδιο υπολογισμού (counter electrode) και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), τα οποία χρησιμοποιούνται για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας αναπτύσσεται γραμμικά έναντι του χρόνου. Αφού επιτευχθεί το δυναμικό που έχει οριστεί σε ένα πείραμα CV, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας κινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση για να επιστρέψει στο αρχικό δυναμικό. Αυτοί οι κύκλοι κεκλιμένων επιπέδων μπορεί να επαναληφθούν όσες φορές χρειάζεται.

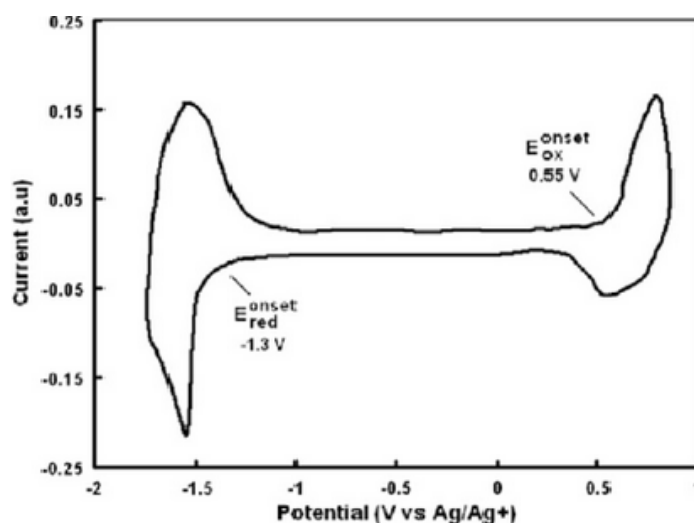
Η βασική αρχή της κυκλικής βολταμετρίας στηρίζεται στη μέτρηση ηλεκτρικού ρεύματος συνάρτηση ενός εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνθήκες που ευνοούν την πόλωση ενός ηλεκτροδίου εργασίας. Με την τριγωνική κυματομορφή, το δυναμικό κάνει κύκλο μεταξύ δυο τιμών, που πολλές φορές ορίζεται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του οξυγόνου και καθοδικής έκλυσης του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα. Στην αρχή αυξάνει γραμμικά έως το μέγιστο και αμέσως μετά μειώνεται γραμμικά με την ίδια απολύτως κλίση μέχρι την αρχική του τιμή. Το ρεύμα καταγράφεται ως συνάρτηση του δυναμικού.

Οι καμπύλες τάσης-έντασης που καταγράφονται με την μέθοδο αυτή, ονομάζονται κυκλικά βολταμμογραφήματα. Αυτά παρέχουν την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική, γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Στο διάστημα αυτό λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που έχουν ως συνέπεια την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Συγκεκριμένα, κάθε ανοδική ή καθοδική κορυφή στο βολταμμογράφημα αντιστοιχεί σε μια ηλεκτροχημική οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση.

5.3.4.1 Υπολογισμός Ενεργειακών Επιπέδων

Η κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO καθώς και για το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών²⁰. Η διαδικασία της οξείδωσης αντιστοιχεί στην μετάβαση των ηλεκτρονίων από το επίπεδο HOMO ενώ η διαδικασία της αναγωγής δείχνει το επίπεδο LUMO. Επίσης η οξείδωση σχετίζεται και με το δυναμικό ιονισμού ενώ η διαδικασία της αναγωγής σχετίζεται με την ηλεκτροσυγγένεια.

Η μέτρηση των δυναμικών των συζυγιακών πολυμερών της αναγωγής και της οξείδωσης τυπικά περιλαμβάνει εναπόθεση του υλικού πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο συνήθως επιστρέφεται υπό μορφή διαλύματος. Ως ηλεκτρόδιο υπολογισμού συνήθως χρησιμοποιείται ένα σύρμα ή φύλλο πλατίνας, το οποίο δεν οξειδώνεται κατά την διαδικασία της μέτρησης, ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια από Ag/Ag⁺, Ag/AgCl κ.α. Από το διάγραμμα που λαμβάνεται του Σχήματος 5.3.4.1.1 γίνεται ο υπολογισμός των ενεργειακών επιπέδων.



Σ-5.3.4.1.1: Τυπικό διάγραμμα, κυκλικής βολταμμετρίας, βάση του οποίου υπολογίζονται τα ενεργειακά επίπεδα.

Τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής, E_{ox}^{onset} και E_{red}^{onset} , αντίστοιχα υπολογίζονται από την τομή των εφαπτομένων. Για τον υπολογισμό των ενεργειακών επιπέδων χρησιμοποιούνται οι εξής σχέσεις :

$$E_{HOMO} = -q (E_{ox}^{onset} + 4.8) eV \quad [E-5.3.4.1.1]$$

$$E_{LUMO} = -q (E_{red}^{onset} + 4.8) eV \quad [E-5.3.4.1.2]$$

όπου q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ενώ τα E_{ox}^{onset} και E_{red}^{onset} είναι το εσωτερικό δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα²¹.

Επομένως, το δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής υπολογίζεται από το δυναμικό έναρξης²¹. Το δυναμικό έναρξης είναι η αρχική έγχυση οπών ή ηλεκτρονίων στο HOMO και LUMO, αντίστοιχα που γίνεται εμφανής από την άνοδο του ανοδικού ή καθοδικό ρεύμα. Ωστόσο, για τον έγκυρο υπολογισμό των επιπέδων HOMO / LUMO, απαιτείται η αξιολόγηση του δυναμικού Fe^+/Fe , ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου αναφοράς. Όπως αναφέρθηκε για να καθοριστούν οι τιμές των ενεργειακών επιπέδων αλλά και να συγκριθούν με τις αντίστοιχες τιμές άλλων υλικών, είναι αναγκαία η χρήση μιας ένωσης αναφοράς, όπως είναι το φεροκένιο (ferrocene).

5.4 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός

Αρχικά, σε ένα φιαλίδιο παρασκευάστηκε διάλυμα PTB7:PC₇₁BM. Το πολυμερές PTB₇ αγοράστηκε από την Solaris Chem. Το μίγμα αποτελούταν από PTB7:PC₇₁BM με αναλογία 1:1.5 με συνολική συγκέντρωση 25 mg/1 ml χλωροβενζολίου (CB) και 3% (v.v) 1,8-διωδοοκτανίου (DIO), ως διαλύτη. Το πρώτο στάδιο ήταν η αραίωση 10 mg PTB₇ σε 0.970 mL CB και στη συνέχεια ανάδευση στους 75°C. Μετά από μία ώρα, προστέθηκαν 15 mg PC₇₁BM στο διάλυμα και αφέθηκαν στον μαγνητικό αναδευτήρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (70°C) όλη τη νύχτα. Την επόμενη ημέρα προστέθηκαν 30 μl DIO και το φιαλίδιο τοποθετήθηκε και πάλι στον θερμικό αναδευτήρα για 2-3 ώρες. Στη συνέχεια, το μίγμα ήταν έτοιμο για εναπόθεση. Επιπλέον, 10 mg μικρού μορίου, ένωσης T, αραιώθηκαν σε 0.5 ml CB (χλωροβενζόλιο) σε διαφορετικό φιαλίδιο και αφέθηκαν όλη τη νύκτα υπό θερμική ανάδευση στους 75°C. Την επόμενη ημέρα προστέθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις (3, 5, 10, 15% (v.v) σε σχέση με τη συνολική συγκέντρωση του δυαδικού μείγματος, PTB7:PC₇₁BM) του T. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το τριμερές μίγμα επιστρώθηκε με την

μέθοδο της περιστροφής για 35 s στις 1500 rpm. Κατόπιν έγινε εξάτμιση του διαλύτη σε κενό για 15 λεπτά. Αξιοσημείωτο είναι ότι δεν χρησιμοποιήθηκε θερμική επεξεργασία κατά την εναπόθεση των ενεργών στρωμάτων.

Για τον χαρακτηρισμό της φωτοβολταϊκής συσκευής έγινε η χρήση διαφόρων μεθόδων που θα αναλυθούν παρακάτω. Οι μετρήσεις Ρεύματος – Τάσης (J-V) διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας έναν Agilent B1500A Semiconductor Device Analyzer. Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις μετρήθηκαν με φωτοφωταύγεια 100 mW cm^{-2} λευκού φωτός με έναν Oriel ηλιακό προσομοιωτή με φίλτρο A.M. 1.5 G.

5.4.1 Φασματοσκοπία Οπτικής Απορρόφησης (OAS)

Η φασματοσκοπία οπτικής απορρόφησης (OAS) της φωτοβολταϊκής συσκευής πραγματοποιήθηκε σε ένα φασματοφωτόμετρο Cary Varian 5000UV-Vis. Με αυτή τη μέτρηση, συγκεντρώθηκαν πολλές πληροφορίες σχετικά με τις κορυφές απορρόφησης και το εύρος των ενεργών στιβάδων του υλικού (Κεφ. 6)²².

5.4.2 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V)

Η διαδικασία μέτρησης των παραμέτρων I-V ξεκινά με την λυχνία να είναι αναμμένη και να δίνει ισχύ ίση με αυτήν που θα έδινε ο ήλιος (100 mW / cm^2). Ουσιαστικά η λυχνία λειτουργεί σαν προσομοιωτής ηλίου. Για την βαθμονόμηση της λυχνίας χρησιμοποιείται ένα ηλιακό κελί μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Στην συνέχεια γίνεται η λήψη της καμπύλης ρεύματος-τάσης υπό φωτισμό. Μετά την τοποθέτηση της ηλιακής συσκευής στη διάταξη χαρακτηρισμού, ακολουθεί η απαραίτητη καλωδίωση.

Αρχικά, συγκεντρώνονται δύο μεταλλικοί καθετήρες της δοκιμαστικής πλακέτας Ossila που διεξάγεται με το ηλεκτρόδιο ITO (Anode), ενώ το άλλο συνδέεται με σκέλη ITO για να αποφευχθεί η γρατζουνιά με αλουμίνιο καθόδου, λόγω της ευαισθησίας του όταν αγγίζετε τον αισθητήρα. Το μοτίβο ITO επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν τα σκέλη ITO ως ηλεκτρόδιο καθόδου, καθώς ευτυχώς υπάρχει σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων Al και των σκελών ITO. Από την άλλη πλευρά, είναι ανεπαρκής, καθώς το στρώμα ITO των 100nm έχει αντίσταση φύλλου $20 \Omega / \text{sq}$. και στρώμα Αλουμινίου $2,5\text{-}3 \Omega / \text{sq}$, χάνοντας έτσι την αγωγιμότητα αλλά εμείς αποφεύγετε την πιθανότητα ενός φαινομένου βραχυκυκλώματος μετά από μια γρατζουνιά στα ηλεκτρόδια Al²².

5.4.3 Μέτρηση Εξωτερικής Κβαντικής Απόδοσης

Οι μετρήσεις εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά την κατασκευή της συσκευής χρησιμοποιώντας ένα ολοκληρωμένο σύστημα (Enlitech, Taiwan) και έναν ενισχυτή κλειδώματος με έναν προενισχυτή ρεύματος υπό συνθήκες βραχυκυκλώματος. Το φάσμα φωτός βαθμονομήθηκε με μονοκρυσταλλικό φωτοανιχνευτή γνωστής φασματικής απόκρισης. Η OPV συσκευή μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα λαμπτήρα Xe ο οποίος διέρχεται μέσα από μονοχρωμάτορα, καθώς και έναν οπτικό τεμαχιστή σε χαμηλές συχνότητες (~ 200 Hz) προκειμένου να μεγιστοποιηθεί ο λόγος σήματος / θορύβου (S / N)²².

5.4.4 Υπολογισμός Κινητικότητας Οπών—Ηλεκτρονίων (Μέθοδος SCLC)

Για τον προσδιορισμό της κινητικότητας των φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων-οπών) έγινε χρήση πολλών διαφορετικών μεθόδων όπως: α) μέθοδος Hall Effect²³, β) μέθοδος αγωγιμότητας/συγκέντρωσης²⁴, γ) μέθοδος SCLC²⁴, δ) μέθοδος Time-off light (TOF)²⁶, ε) μέθοδος παροδικής ηλεκτροφωταύγειας²⁷ και στ) μέθοδος εξαγωγής φορτίου με γραμμική αύξηση της τάσης (CELIV) ²⁸.

Για τον προσδιορισμό της κινητικότητας των ηλεκτρονίων και των οπών στα διάφορα στρώματα απορρόφησης, αναλύθηκαν οι συσκευές μόνο με ηλεκτρόνια και μόνο με οπές, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SCLC. Η κινητικότητα ηλεκτρονίων των συσκευών μόνο με ηλεκτρόνια και η κινητικότητα οπών των συσκευών μόνο με οπές εκτιμήθηκαν με βάση την εξίσωση του νόμου Mott-Gurney που παρουσιάζεται ως εξής²⁹:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{(V - V_{bi})^2}{d^3} \quad [\text{E-5.4.4.1}]$$

όπου ϵ_r είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του ενεργού στρώματος, ϵ_0 είναι η διαπερατότητα του ελεύθερου χώρου, μ είναι η κινητικότητα του φορέα φορτίου, V είναι η εφαρμοζόμενη τάση, V_{bi} είναι το ενσωματωμένο δυναμικό και d είναι το πάχος του ενεργού στρώματος.

5.4.5 Μέτρηση Αγωγιμότητας

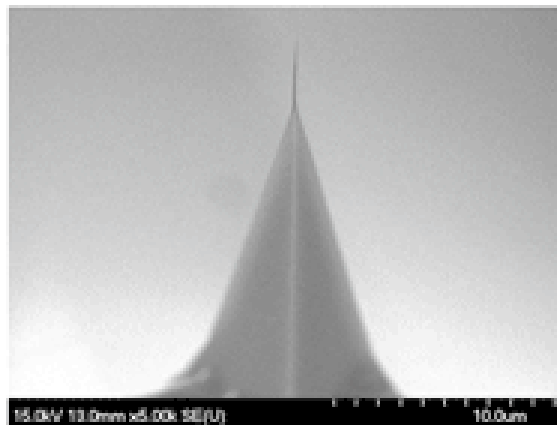
Η αγωγιμότητα του συνεχούς ρεύματος (σ_0) αντιπροσωπεύει μια επιπλέον ένδειξη για την καλύτερη κατανόηση της βελτιωμένης απόδοσης της φωτοβολταϊκής συσκευής που κατασκευάστηκε με βάση την Ένωση T και μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση του διαγράμματος I-V χρησιμοποιώντας την εξίσωση^{30,31}:

$$I = \sigma_0 \times A \times d^{-1} \times V \quad [E-5.4.5.1]$$

όπου A είναι η ενεργός περιοχή ($0,04 \text{ cm}^2$) και το d είναι το πάχος του δείγματος ($\approx 100 \text{ nm}$).

5.4.6 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

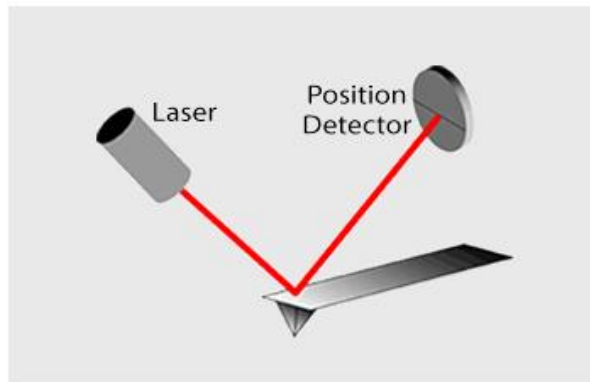
Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) είναι ένα είδος μικροσκοπίων ανίχνευσης σάρωσης (SPM)²². Το SPM έχει σχεδιαστεί για τη μέτρηση ιδιοτήτων, όπως το ύψος, η τριβή, ο μαγνητισμός, με έναν ανιχνευτή. Το AFM λειτουργεί με τη μέτρηση της δύναμης μεταξύ ενός καθετήρα και του δείγματος. Ο καθετήρας έχει μια αιχμηρή άκρη, η οποία έχει σχήμα πυραμίδας ύψους 3-6 μm με ακτίνα άκρου 15-40 nm (Σχήμα 5.4.6.1).



Σ-5.4.6.1: Η άκρη του AFM. Το αιχμηρό άκρο ενός άκρου AFM είναι τόσο εύθραυστο που μόλις αγγίζει ένα δείγμα, γίνεται αμέσως αμβλύ και περιορίζει την ανάλυση AFM ενώ μειώνει την ποιότητα της εικόνας²².

Για την απόκτηση της ανάλυσης της εικόνας, το AFM μπορεί να μετρήσει τις κατακόρυφες και πλευρικές εκτροπές, χρησιμοποιώντας τον οπτικό μοχλό. Ο οπτικός μοχλός λειτουργεί με την αντανάκλαση μιας δέσμης λέιζερ. Η ανακλώμενη δέσμη λέιζερ χτυπά έναν ευαίσθητο φωτοανιχνευτή που αποτελείται από τέσσερα τμήματα. Οι διαφορές μεταξύ των τμημάτων του

φωτοανιχνευτή σήματος, υποδηλώνουν τη θέση του σημείου λέιζερ στον ανιχνευτή και συνεπώς τις γωνιακές εκτροπές (Σχήμα 5.4.6.2).



E-5.4.6.2: Εκτροπή δέσμης λέιζερ για μικροσκόπια ατομικής δύναμης²².

Βιβλιογραφία

1. F.S. Mancilha, B.A. DaSilveira Neto, A.S. Lopes, P.F. Moreira Jr., F.H. Quina, R.S. Gonc, alves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4924.
2. Brenno A. D. Neto, Alexandre A. M. Lapis, Eufânio N. da Silva Júnior, and Jairton Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 228–255
3. C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 570
4. S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3459
5. J.A. Mikroyannidis et al., *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1471–1477
6. F. Wurthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C.R. Saha-Moller, N. Kocher, *D, J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 7933–7939
7. S. Koyuncu, M. Kus, S. Demic, I. Kaya E. Ozdemir, S. Icli, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 1974–1989
8. H. Adams et al., *Asymmetry*, **2007**, 18, 1003–1012
9. J.A. Mikroyannidis et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2009**, 93, 1792–1800
10. William Reusch, *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*, **2013**
11. Pinar Şen, Catherine Hirel, Chantal Andraud, Christophe Aronica, Yann Bretonnière, Abdelsalam Mohammed, Hans Ågren, Boris Minaev, Valentina Minaeva, Gleb Baryshnikov, Hung-Hsun Lee, Julien Duboisset, Mikael Lindgren, *Materials*, **2010**, 3, 4446-4475
12. Γεωργιος Σ. Πατερακης, *Φωτοβολταϊκές διατάξεις και συσκευές με χρήση πολυμερικών υλικών και στρώσεων γραφενίου*, Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Πατρών-Τμήμα Επιστήμης Υλικών, **2015**
13. Μαρία Ε. Αγγελάκη, *Ατμοσφαιρική Επίδραση (E)-(CF₃)₂CFCH=CHF: Κινητική, κ(T, P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξειδωσης*, Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης-Τμήμα Χημείας, **2017**
14. Μαρία Γ.Κουσκούρα, *Ειδικότητα βοηθών φαρμακείου*, Εκδόσεις Πατάκη
15. T. Zhai, X. Fang, Y. Bando, Q. Liao, X. Xu, H. Zeng, Y. Ma, J. Yao and D. Golberg, *ACS Nano*, **2008**, 3, 949-959
16. Sam Harrison, *Exploring and Exploiting Charge-Carrier Confinement in Semiconductor Nanostructures*, PhD, Centre for Ecology & Hydrology, **2016**
17. Cao G., *Imperial College Press*, **2004**
18. Βασιλική Γκαβογιάννη, *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη Ιδιοτήτων Νανოსύνθετων Υλικών Οξειδίου του Ψευδαργύρου-Πολυμερικής Μήτρας*, Μ.Δ.Ε, **2009**.
19. David Harvey Professor at DePauw University, *Chemistry Libretextes*, **2016**,
20. C. M. Cardona , W. Li , A. E. Kaifer , D. Stockdale , G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367–2371
21. G.D. Sharma, J.A. Mikroyannidis, S.S. Sharma, M.S. Roy, K.R. Justin Thomas, *Organic Electronics* **2012**, 13, 652-666
22. Pavlos E. Tzourbakis, *Ternary Organic Solar cells incorporating Organic and Two-dimensional materials*, Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης- Τμήμα Επιστήμης Υλικών, **2017**
23. K. Morgan, R. Pethig, *Conduction in Low Mobility Materials*, **1971**, 391
24. P. H. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting, W. Riess, *Phys. Rev. B*, **1994**, 49, 5172.
25. A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 3343.
26. C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 1220
27. W. E. J. Spear, *Non-Cryst. Solids*, **1969**, 1, 197.
28. J. Lorrmann, B. H. Badada, O. Inganäs, V. Dyakonov, C. Deibel, *J. Appl. Phys.*, **2010**, 108, 113705.
29. P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1970**, 3, 2, 308, 151.
30. Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, J. Huang, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5784.
31. J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, S. H. Im, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 1602

Κεφάλαιο 6

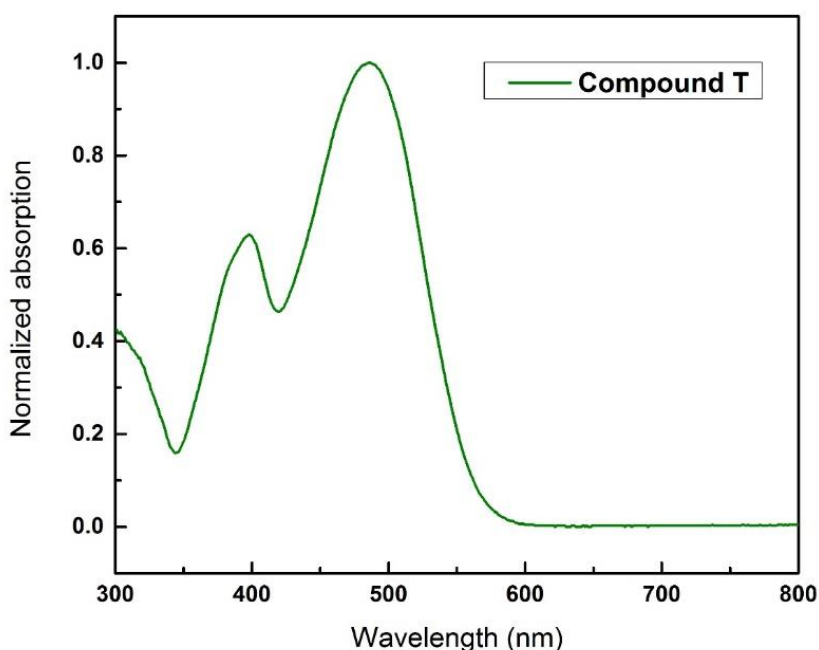
Αποτελέσματα

6.1 Φασματοσκοπία UV-vis

Στα Σχήματα 6.1.1.1 και 6.1.2.1 παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης UV-vis, σε διάλυμα και film, της Ένωσης T και της Ένωσης A στο εύρος 300-800 nm, όπου διαλύθηκαν σε THF. Τα υλικά επιστρώθηκαν σε υπόστρωμα χαλαζία, με τη μέθοδο drop casting και σχηματίστηκαν λεπτά υμένια.

6.1.1 Φασματοσκοπία UV-vis της Ένωσης T

Στο φάσμα απορρόφησης UV-vis της Ένωσης T (Σχήμα 6.1.1.1) εμφανίζεται η πρώτη κορυφή στα 302 nm, έπειτα η αμέσως επόμενη κορυφή στα 398 nm και τέλος, η ευρεία κορυφή στα 486 nm. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹, το λ_{\max} όπου είναι η κορυφή στα 486 nm οφείλεται στην μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ηλεκτρονίου, ενώ οι χαμηλότερες σε μήκη κύματος κορυφές 302 nm και 398 nm οφείλονται στην μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$.



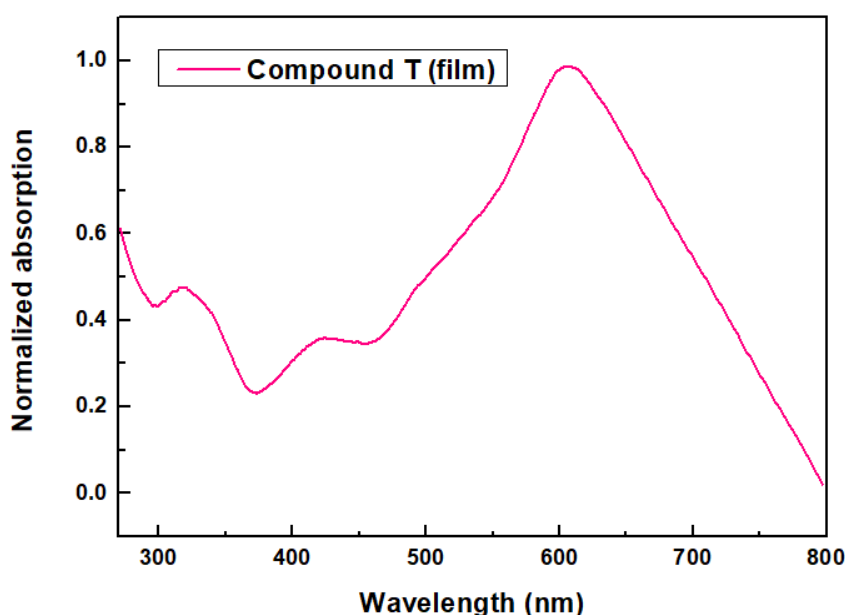
Σ-6.1.1.1: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis) της Ένωσης T

Από το φάσμα απορρόφησης της Ένωσης T μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα (optical bandgap) μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$E_g^{opt} = \frac{1241}{\lambda_{onset}} \quad [E-6.1.1.1]$$

Το optical bandgap για την Ένωσης είναι στα 2.17 eV.

Στο φάσμα (Σχήμα 6.1.1.2) απορρόφησης υπεριώδους ορατού για το film παρατηρούνται τρεις κορυφές. Οι κορυφές στα 318 nm και στα 422 nm, οφείλονται σε μεταβάσεις $n \rightarrow \pi^*$, ενώ η κορυφή στα 606 nm οφείλεται στην μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ηλεκτρονίου. Σε σύγκριση με το φάσμα που λήφθηκε με τη μορφή διαλύματος, παρατηρείται μετατόπιση κορυφών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, γεγονός επιθυμητό για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.



Σ-6.1.1.2: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis) της Ένωσης T σε film.

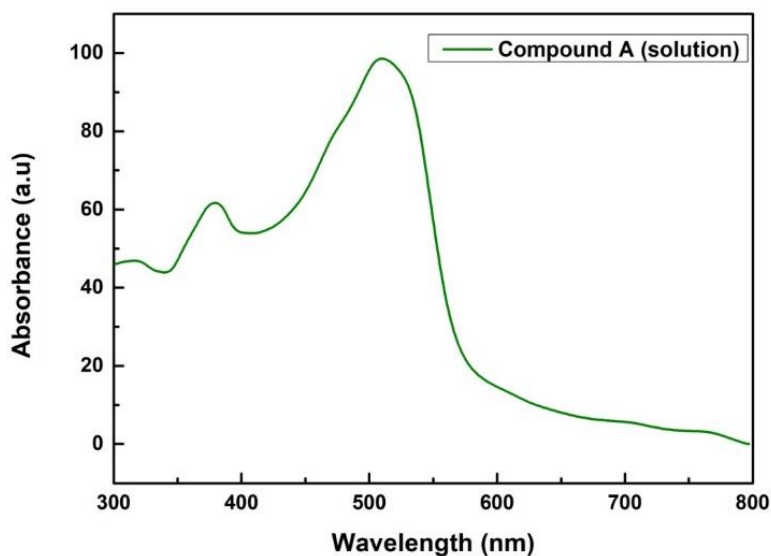
6.1.2 Φασματοσκοπία UV-vis της Ένωσης A

Στο φάσμα UV-Vis της ένωσης A σε μορφή διαλύματος, εμφανίζονται τρεις κορυφές. Η πρώτη κορυφή βρίσκεται στα 317 nm και οφείλεται σε μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$. Η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στα 381 nm και οι τρίτη στα 509 nm οι οποίες οφείλονται ομοίως σε μεταβάσεις $n \rightarrow \pi^*$.

Με βάση τη βιβλιογραφία, οι ενώσεις από τις οποίες αποτελείται η ένωση A είναι το περυλένιο και το ανθρακένιο. Από τα φάσματα UV-Vis της καθεμίας παρατηρούνται πέντε διαφορετικές

κορυφές. Για το περυλένιο, μία κορυφή βρίσκεται στα 408 nm και ακόμη μία στα 435 nm. Το ανθρακένιο εμφανίζει τρεις κορυφές στα 340 nm, 356 nm και 376 nm.

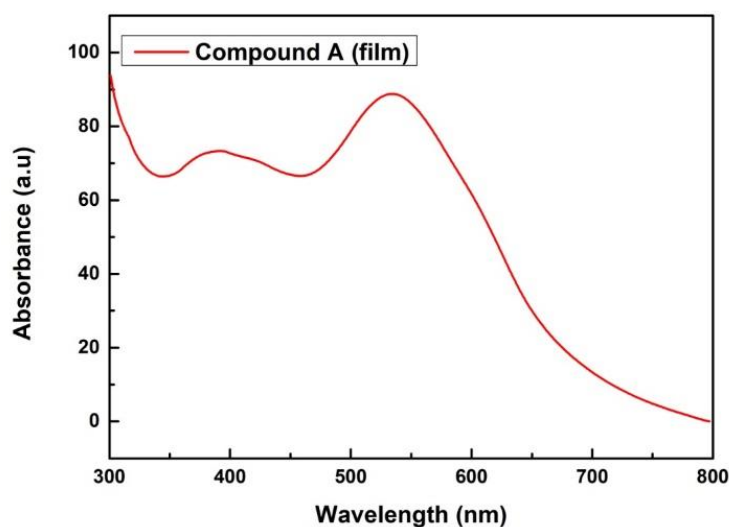
Όπως παρατηρείται, για την ένωση A υπάρχει μία μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shift) που πιθανότατα οφείλεται στις ομάδες $-NH-$ οι οποίες δρουν ως χρωμοφόρα και μετατοπίζουν το φάσμα του Υπεριώδους-Ορατού σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



Σ-6.1.2.1: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis) της Ένωσης A σε μορφή διαλύματος.

Το optical bandgap για την Ένωσης A υπολογίστηκε μέσω της παραπάνω εξίσωσης (E-6.1.1.1) και είναι στα 2.12 eV

Στο φάσμα (Σχήμα 6.1.2.2) απορρόφησης υπεριώδους ορατού για το film παρατηρούνται δύο κορυφές στα 390 nm και 536 nm οι οποίες οφείλονται σε μεταβάσεις $n \rightarrow \pi^*$. Σε σύγκριση με το φάσμα που λήφθηκε με τη μορφή διαλύματος, παρατηρείται μετατόπιση κορυφών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, γεγονός επιθυμητό για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.



Σ-6.1.2.2: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis) της Ένωσης A σε film.

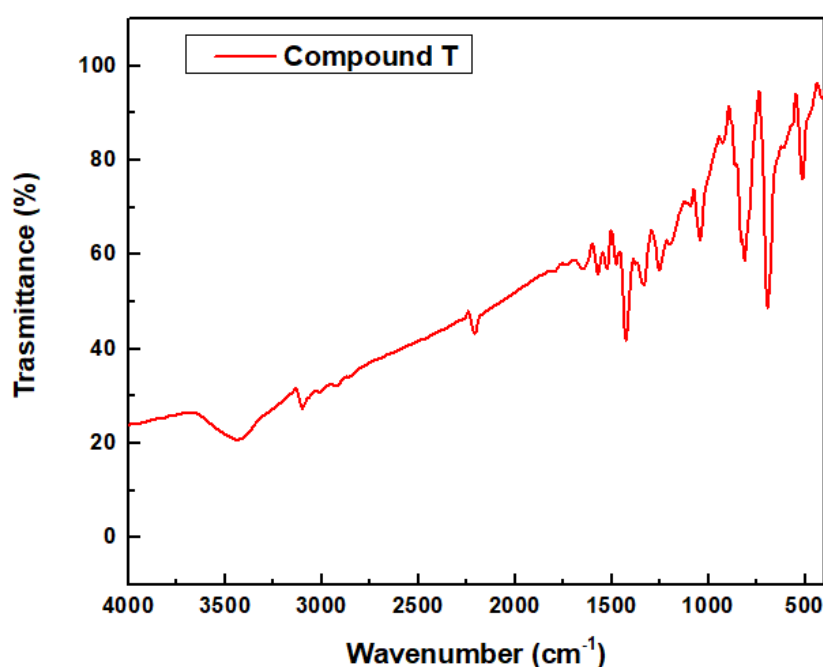
6.2 Φασματοσκοπία FT-IR

Για την λήψη φασμάτων IR έγινε χρήση της μεθόδου με δισκίο η οποία βασίζεται στην αραίωση της ένωσης με ουσίες διαφανείς στο IR που έχουν την δυνατότητα να δώσουν δισκίο, χρησιμοποιώντας ένα Nicolet 6700 φασματόμετρο FT-IR. Έτσι, 200 mg τελείως ξηρού KBr και 1-3 mg καθαρής ένωσης κονιορτοποιούνται με μύλο ή γουδί. Η λεπτή αυτή σκόνη τοποθετείται σε μήτρα μεταξύ δυο κυλίνδρων από ανοξειδωτο λειασμένο χάλυβα, διαμέτρου 13 mm. Ο ένας κύλινδρος στρέφεται μερικές φορές, ώστε η κατανομή του μίγματος να είναι συμμετρική. Στην συνέχεια η μήτρα συνδέεται με αντλία κενού, απομακρύνεται ο αέρας και ασκείται υψηλή πίεση (έως 15 τόνων) με υδραυλικό πιεστήριο. Η πίεση διατηρείται σταθερή επί πέντε λεπτά οπότε το KBr έχει σχηματίσει δισκίο μέσα στο οποίο είναι διάσπαρτη η ένωση. Το δισκίο διατηρείται και μετά την λήψη του φάσματος.

6.2.1 Φασματοσκοπία FT-IR της Ένωσης T

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία², το φάσμα της Ένωσης T (Σχήμα 6.2.1.1) εμφανίζει μία ευρεία κορυφή στα 3433 cm^{-1} λόγω δόνησης τάσης του δεσμού O-H. Επιπρόσθετα, κάνουν την εμφάνισή τους δύο κορυφές που οφείλονται στην αρωματικότητα του δακτυλίου, μία κορυφή στα 3103 cm^{-1} και μία στα 1577 cm^{-1} . Στα 3008 cm^{-1} και 2935 cm^{-1} εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης των αρωματικών C-H ενώ, χαρακτηριστική κορυφή λόγω του C-N stretching δεσμού

εμφανίζεται στα 2214 cm^{-1} . Έπειτα, ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στο C=C αρωματικό stretching δεσμό εκτείνονται στα 1533 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} και 1479 cm^{-1} . Χαρακτηριστικές είναι επίσης οι κορυφές στα 1652 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} , 1224 cm^{-1} , 1203 cm^{-1} , 1189 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} και 1048 cm^{-1} , που οφείλουν την εμφάνισή τους στον βενζολικό δακτύλιο της βενζοθειαδιαζόλης. Δύο επιπλέον κορυφές στα 1479 cm^{-1} και 1426 cm^{-1} σηματοδοτούν την ύπαρξη bending δεσμού C-H στην ένωση. Τέλος, ο trans ολεφινικός δεσμός κάνει την εμφάνισή του στα 690 cm^{-1} .

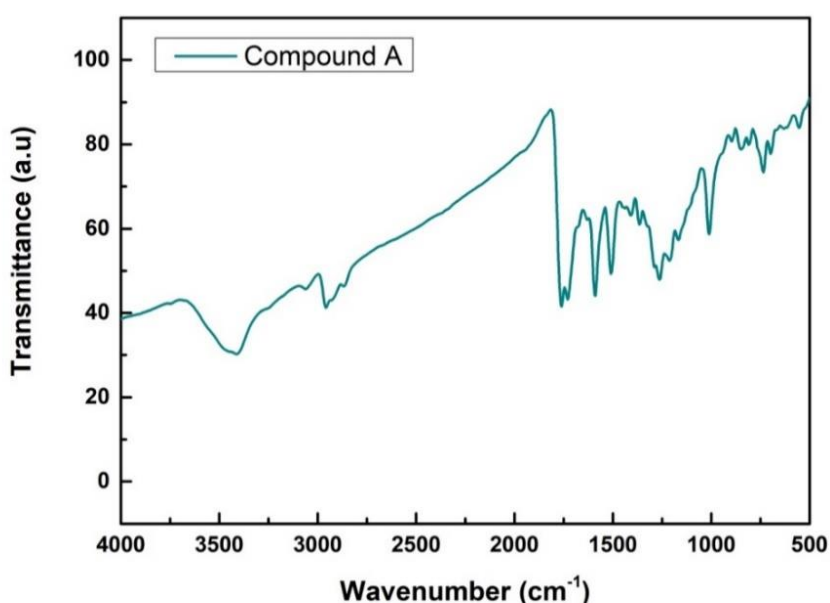


Σ-6.2.1.1: Φάσμα υπερίοδους της ένωσης T με τις χαρακτηριστικές κορυφές.

6.2.2 Φασματοσκοπία FT-IR της Ένωσης A

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία² το φάσμα της Ένωσης A εμφανίζει μία ευρεία κορυφή στους 3419 cm^{-1} λόγω δόνησης του O-H του νερού που πιθανώς έχει παραμείνει στην ένωση λόγω υγρασίας. Επίσης, εμφανίζει μια κορυφή στους 3053 cm^{-1} που οφείλεται στην έκταση του αρωματικού δεσμού C-H του δακτυλίου. Επιπλέον, χαρακτηριστική κορυφή εμφανίζεται στους 2956 cm^{-1} λόγω της έκτασης του δεσμού C-H της tert-butyl ομάδας. Η κορυφή στους 2864 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική έκταση του δεσμού C-H του μεθυλίου και έπειτα κάνουν την εμφάνιση τους ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στο C=C αρωματικό stretching δεσμού και εκτείνονται στους 1756 cm^{-1} και 1724 cm^{-1} . Στους 1629 cm^{-1}

παρατηρείται η έκταση του δεσμού του καρβονυλίου ενώ στους 1587 cm^{-1} και 1512 cm^{-1} εμφανίζονται κορυφές που οφείλονται στον αντιστοιχούν στο C=C αρωματικό stretching δεσμό. Η κορυφή στους 1407 cm^{-1} οφείλεται στην παραμόρφωση του δεσμού C-H της tert-butyl ομάδας. Έπειτα, εμφανίζεται μια κορυφή που οφείλεται στην in-plane κάμψη του αρωματικού δακτυλίου στους 1265 cm^{-1} , ενώ η έκταση του δεσμού C-N παρατηρείται στους 1215 cm^{-1} . Η αιθερική ομάδα εμφανίζεται στους 1164 cm^{-1} και 1008 cm^{-1} . Τέλος οι κορυφές στους 844 cm^{-1} , 804 cm^{-1} , 735 cm^{-1} , 695 cm^{-1} και 555 cm^{-1} οφείλονται στην out-of plane κάμψη των αρωματικών δεσμών C-H.



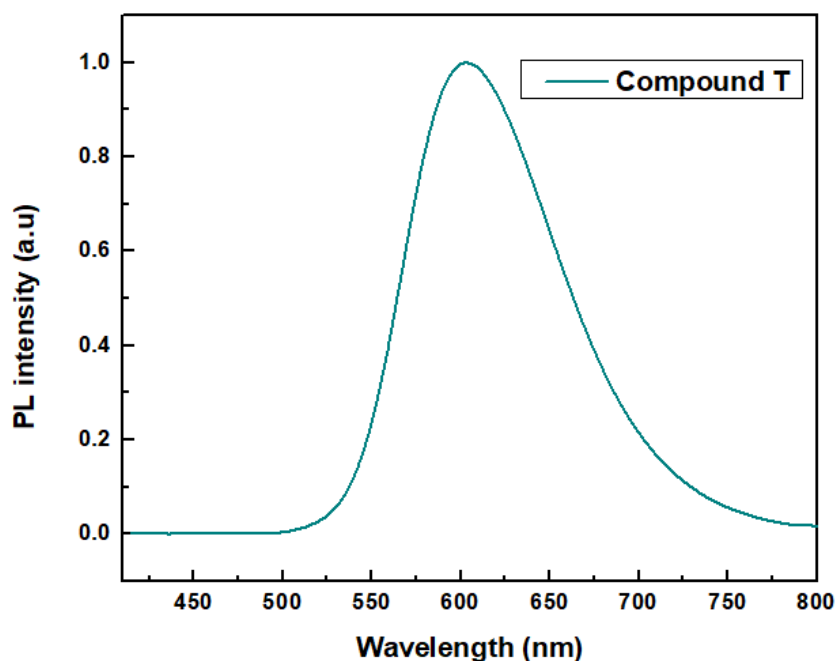
Σ-6.2.2.1: Φάσμα υπεριώδους της ένωσης A με τις χαρακτηριστικές κορυφές.

6.3 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας PL

Στα παρακάτω φάσματα Φωτοφωταύγειας απεικονίζονται οι γραφικές παραστάσεις των Ένώσεων T και A αντίστοιχα. Η καταγραφή των φασμάτων φωτοφωταύγειας έγινε στο εύρος 445-800 nm και χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των δύο μορίων το τετραϋδροφουράνιο (THF). Γνωρίζοντας τα μήκη κύματος στα οποία απορροφούν τα μόρια, έγινε η λήψη φασμάτων εκπομπής τους.

6.3.1 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας PL της Ένωσης T

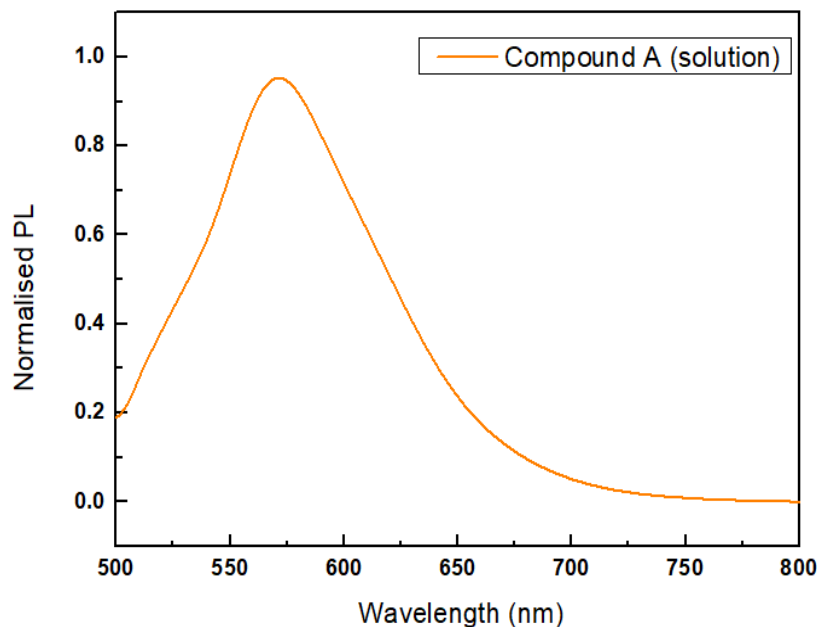
Για την λήψη του φάσματος εκπομπής του T έγινε χρήση του μήκους κύματος 486 nm όπου απορροφά η ένωση T. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία³, το φάσμα του T εμφανίζει μία ευρεία κορυφή στα 603 nm η οποία είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης και υποδηλώνει red shift, δηλαδή ότι απορροφάει στην κόκκινη περιοχή (Σχήμα 6.3.1.1).



Σ-6.3.1.1: Φάσμα φωτοφωταύγειας (PL) της Ένωσης T με την χαρακτηριστική κορυφή στα 603 nm.

6.3.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας PL της Ένωσης A

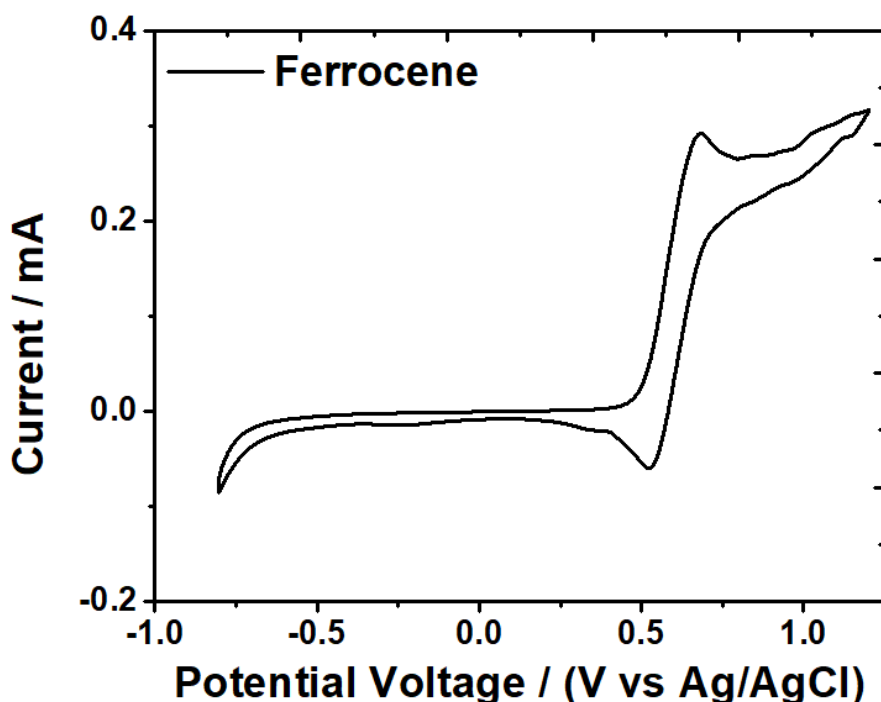
Για τη λήψη φάσματος εκπομπής A έγινε χρήση του μήκους κύματος 470 nm όπου απορροφά η ένωση A. Το φάσμα εκπομπής εμφανίζει μία κορυφή στα 572 nm η οποία είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται βαθοχρωμικό (bathochromic). Όταν το φωτόνιο που εκπέμπεται έχει μικρότερη ενέργεια (μεγαλύτερα μήκη κύματος) από το απορροφούμενο, τότε πραγματοποιείται μετατόπιση Stokes (red shift)³.



Σ-6.3.2.1: Φάσμα φωτοφωτάγειας (PL) της Ένωσης A με την χαρακτηριστική κορυφή στα 572 nm.

6.4 Κυκλική Βολταμετρία

Τα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με μια συμβατική ηλεκτροχημική κυψελίδα, τριών ηλεκτροδίων. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων αποτελείται από Ag/AgCl (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt-disc ως ηλεκτρόδιο εργασίας και Pt-wire ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Αρχικά πραγματοποιήθηκε εξισορρόπηση και έγινε λήψη διαγράμματος (Σχήμα 6.4.1) με Ferrocene (Aldrich, 98%), tetrabutylammonium hexafluorophosphate > 99.0% (TBAPF₆, Fluka, ηλεκτροχημική ανάλυση > 99%) και ακετονιτρίλιο (Acros Organics, extra dried και distilled > 99.9%). Για τον έγκυρο υπολογισμό των επιπέδων HOMO / LUMO, απαιτείται η αξιολόγηση του δυναμικού Fe⁺/Fc, ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου αναφοράς. Όπως αναφέρθηκε για να καθοριστούν οι τιμές των ενεργειακών επιπέδων αλλά και να συγκριθούν με τις αντίστοιχες τιμές άλλων υλικών, είναι αναγκαία η χρήση μιας ένωσης αναφοράς, όπως είναι το φερροκένιο (ferrocene).



Σ-6.4.1: Φάσμα φεροκενίου το οποίο λειτουργεί ως ένωση αναφοράς για την σωστή λήψη των φασμάτων κυκλικής βολταμμετρίας των δύο ενώσεων. Τα ενεργειακά επίπεδα του Fc/Fc^+ είναι στα $-4,8 eV$

6.4.1 Κυκλική Βολταμμετρία της Ένωσης T

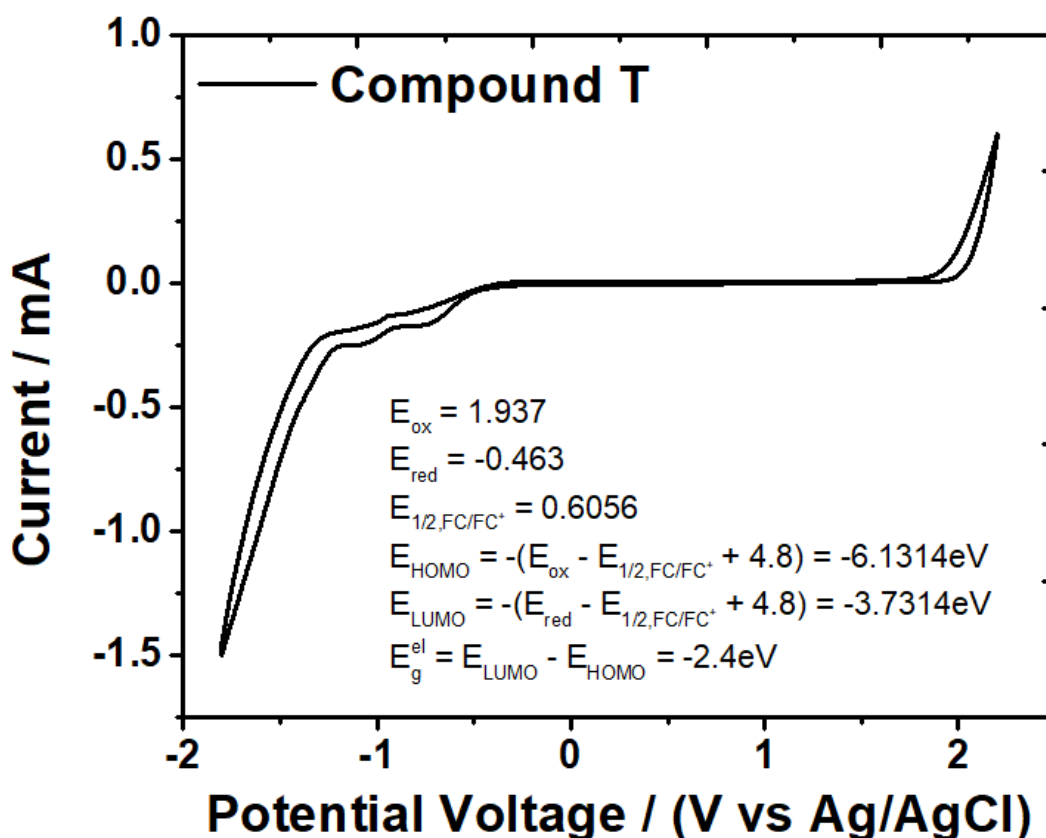
Τα ενεργειακά επίπεδα της Ένωσης T προσδιορίστηκαν με κυκλική βολταμμετρία. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του σε ακετονιτρίλιο (CH_3CN) συγκέντρωσης 0.1 M, με TBAPF₆ ως ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης $10 mVs^{-1}$, μεταξύ του δυναμικού 2.5 V έως -2.0 V περιγράφεται στο Σχήμα 6.4.1.1. Για την λήψη του διαγράμματος εφαρμόστηκε τάση 197 mV λόγω του ηλεκτροδίου Ag/AgCl.

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO:

$$E_{HOMO} = -q (E_{ox}^{onset} - E_{1/2 Fc/Fc^+} + 4.8) eV \quad [E-6.4.1.1]$$

$$E_{LUMO} = -q (E_{red}^{onset} - E_{1/2 Fc/Fc^+} + 4.8) eV \quad [E-6.4.1.2]$$

Όπου $E_{1/2 Fc/Fc^+}$ αντιστοιχεί στον μέσο όρο των κορυφών Fc/Fc^+ , q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου ($1,6 \times 10^{-19} C$), ενώ τα E_{ox}^{onset} και E_{red}^{onset} είναι το εσωτερικό δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα.



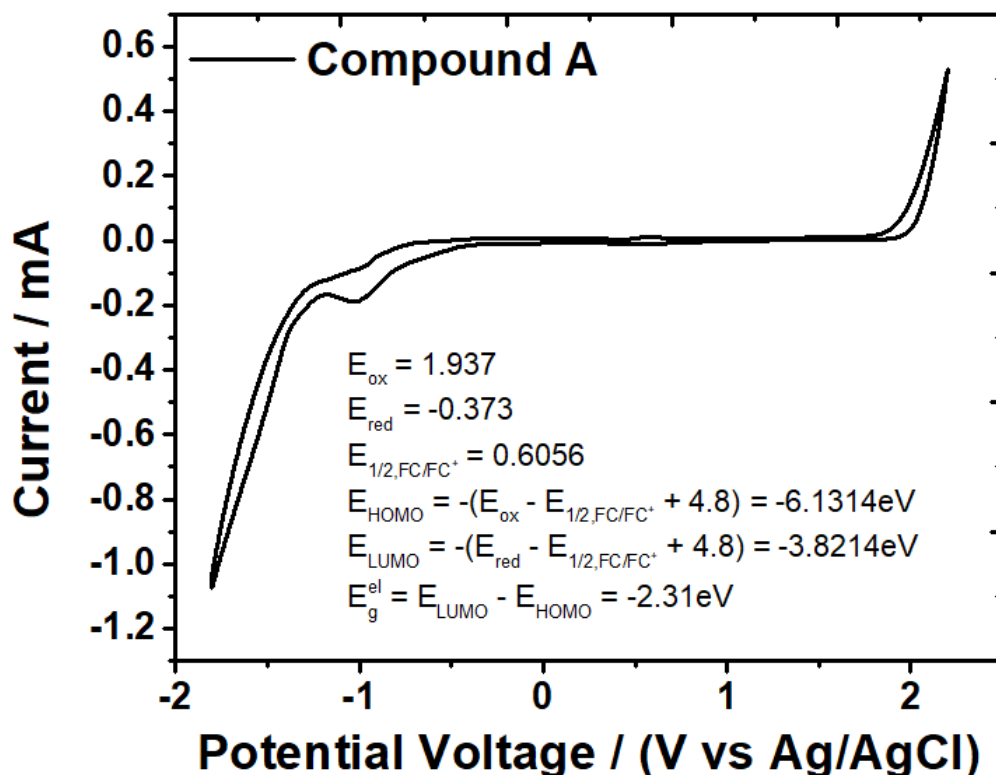
Σ-6.4.1.1: Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας της Ένωσης T

Το επίπεδο HOMO καταγράφηκε στα -6.1314 eV από την κορυφή οξείδωσης, ενώ το επίπεδο LUMO καταγράφηκε στα -3.7314 eV , από την κορυφή αναγωγής.

6.4.2 Κυκλική Βολταμετρία της Ένωσης A

Τα ενεργειακά επίπεδα της Ένωσης A προσδιορίστηκαν επίσης με κυκλική βολταμετρία. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του περιγράφεται στο Σχήμα 6.4.1.2. Η ένωση διαλύθηκε σε ακετονιτρίλιο (CH_3CN) συγκέντρωσης 0.1 M με TBAPF₆ ως ηλεκτρολύτη, με ρυθμό σάρωσης 10 mVs^{-1} , μεταξύ του δυναμικού 2.5 V έως -2.0 V . Για την λήψη του διαγράμματος εφαρμόστηκε τάση 197 mV λόγω του ηλεκτροδίου Ag/AgCl.

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO περιγράφονται από τις παραπάνω εξισώσεις (E-6.4.1.1, E-6.4.1.2).

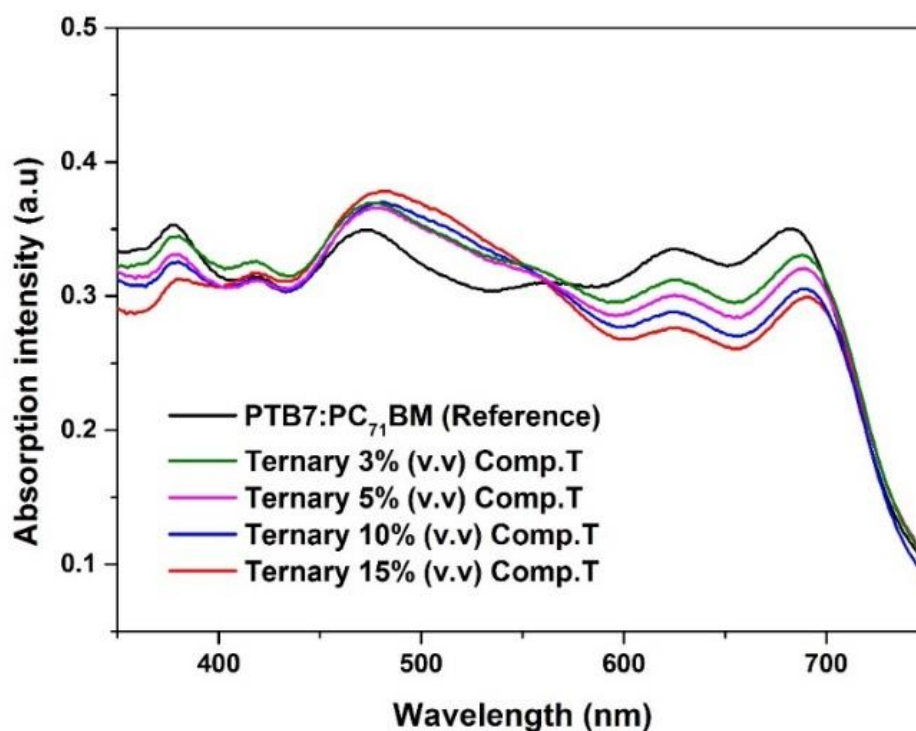


Σ-6.4.1.2: Φάσμα κυκλικής βολταμετρίας της Ένωσης A

Το επίπεδο HOMO καταγράφηκε στα -6.1314 eV από την κορυφή οξείδωσης, ενώ το επίπεδο LUMO καταγράφηκε στα -3.8214 eV , από την κορυφή αναγωγής.

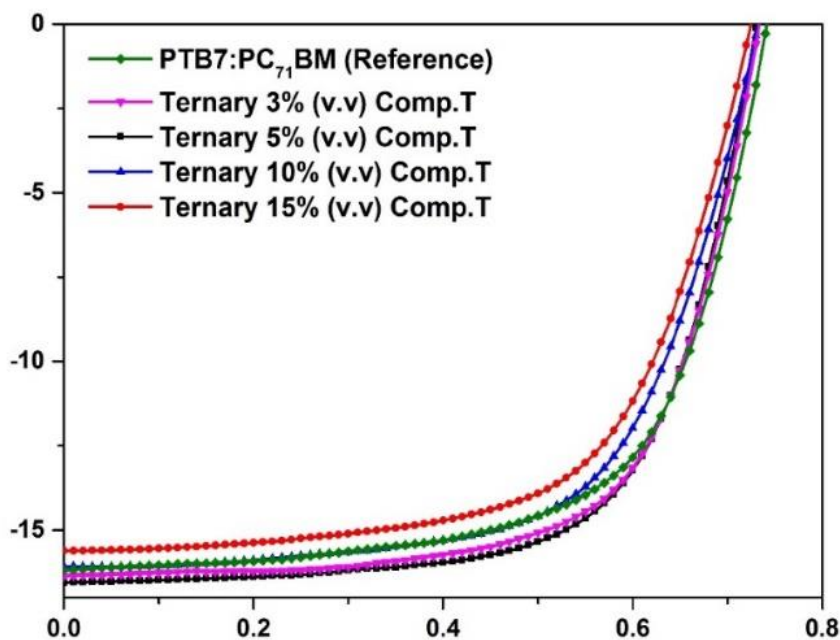
6.5 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός

Στην παρούσα διατριβή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η συζυγική ένωση ονομαζόμενη T⁴, προστέθηκε στο πρότυπο αναμεμιγμένο ενεργό στρώμα PTB₇:PC₇₁BM ως ενεργό ημιαγώγιμο τρίτο συστατικό προκειμένου να αντιμετωπίσει μερικούς από τους περιορισμούς που εμφανίζουν τα δυαδικά μίγματα OSC, όπως το PTB₇:PC₇₁BM. Στο Σχήμα 6.5.1 απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης της ternary δομής του ενεργού στρώματος. Φαίνεται πως, καθώς η συγκέντρωση της Ένωσης T αυξάνεται, μειώνεται η κορυφή απορρόφησης του πολυμερούς, PTB₇. Επίσης, η κοινή κορυφή του T και του παραγώγου φουλερενίου PC₇₁BM, αυξάνεται περαιτέρω καθώς προστίθεται περισσότερο από την ένωση.



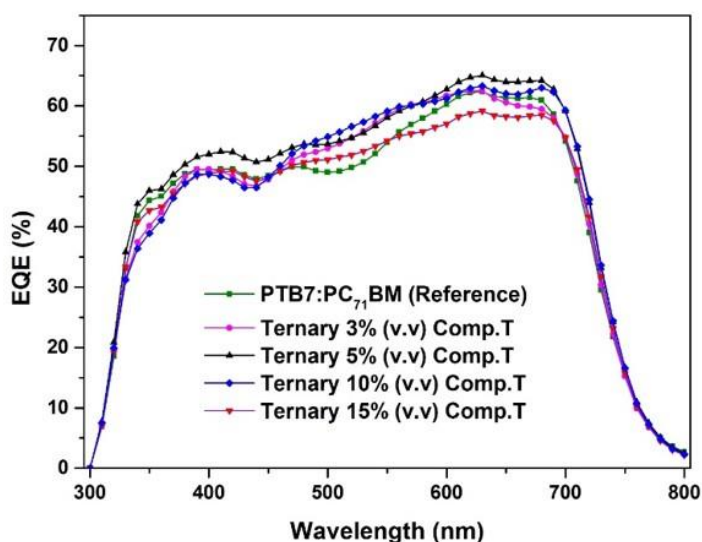
Σ-6.5.1: Φάσμα απορρόφησης UV-vis του bilayer που λειτουργήσε ως αναφορά, PTB7:PC₇₁BM με μαύρη γραμμή, και των ternary δομών για συγκεντρώσεις 3, 5, 10, 15% (v.v).

Εν συνεχεία συντέθηκαν τέσσερις διαφορετικές ανεστραμμένες συσκευές τριαδικού μίγματος με διαφορετικές συγκεντρώσεις από την ένωση T, με σκοπό να συγκριθούν με την ανεστραμμένη δομή αναφοράς. Μεταξύ αυτών, το 5% (v.v) ήταν η πιο αποδοτική συγκέντρωση σε ternary συσκευή (βλέπε Πίνακα 6.5.1) και η μόνη που παρέχει τα υψηλότερα J_{sc}, FF και PCE (V_{oc} είναι περίπου ίσος με όλους). Στο διάγραμμα της πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά των συσκευών τριαδικού μίγματος της Ένωσης T με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις και συγκρίνονται με εκείνα που λαμβάνονται από το OSC αναφοράς (Σχήμα 6.5.2).



Σ-6.5.2: Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης. Με πράσινη γραμμή φαίνεται η μέτρηση για την συσκευή αναφοράς PTB7:PC₇₁BM. Με τα υπόλοιπα χρώματα είναι οι μετρήσεις για συγκεντρώσεις 3, 5, 10, 15% (v.v).

Από το γράφημα EQE (Σχήμα 6.5.3) προκύπτει ότι η συγκέντρωση 5% (v.v) έχει την καλύτερη απόκριση και στις δύο κύριες κορυφές απορρόφησης, γεγονός που δείχνει ότι σε αυτή την συγκέντρωση η ένωση T είναι η πιο αποτελεσματική στη συλλογή φορτίου.



Σ-6.5.3: Καμπύλες EQE για την συσκευή αναφοράς (μαύρη γραμμή) και τις συσκευές ternary για συγκεντρώσεις 3% -5% -10% -15% της ένωσης T⁸.

Οι παράμετροι απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών συνοψίζονται στον Πίνακα 6.5.1. Η συσκευή με το μίγμα αναφοράς PTB7:PC71BM εμφάνισε πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) στα $16.10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) στα 0.729 V , παράγοντα πλήρωσης (FF) στο 65.4% και PCE στο 7.69% . Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.5.1, το J_{sc} δεν αυξήθηκε μονοτονικά με την αύξηση της ποσότητας της Ένωσης T, αντ' αυτού αυξήθηκε από 3 έως 5% και στη συνέχεια άρχισε να αποσυντίθεται καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση της ένωσης T μέσα στο δυαδικό μίγμα. Το V_{oc} που λαμβάνεται στις συσκευές τριαδικού μίγματος είναι πανομοιότυπο με το δυαδικό μίγμα PTB7:PC71BM, αντανακλώντας ένα ενεργειακό cascade μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO των τριών συστατικών (Σχήμα 6.5.4).

Active layer	J_{sc} ($\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$)	Calculated J_{sc} (IPCE)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE _{MAX} (%)
PTB7:PC71BM (Reference)	16.10		0.73	65.4	7.69
PTB7:3% (v.v) Comp.T:PC71BM	16.44		0.73	65.9	7.96
PTB7:5% (v.v) Comp.T:PC71BM	16.70		0.73	66.5	8.11
PTB7:10% (v.v) Comp.T:PC71BM	16.06		0.73	64.0	7.50
PTB7:15% (v.v) Comp.T:PC71BM	15.61		0.72	63.3	7.11

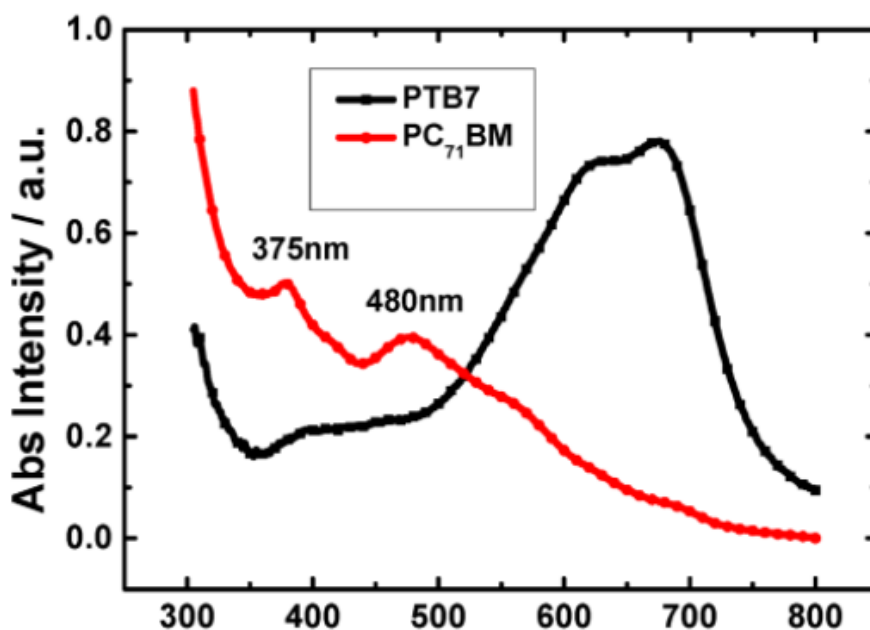
Π-6.5.1: Φωτοβολταϊκές παράμετροι των κατασκευαζόμενων συσκευών OSC με και χωρίς τις διαφορετικές συγκεντρώσεις της ένωσης T μέσα στο φωτοενεργό στρώμα.



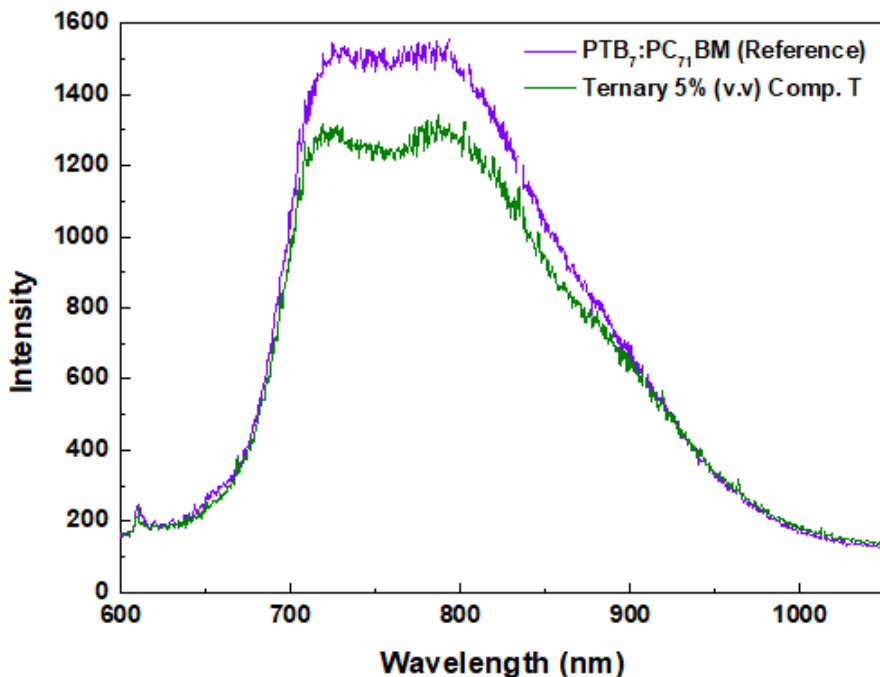
Σ-6.5.4: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των συστατικών του τριαδικού μίγματος.

Όπως παρουσιάζεται σε πολλές δημοσιεύσεις, δύο ευρείες κορυφές απορρόφησης γύρω στα 614 και 682 nm αποδίδονται στη χαρακτηριστική $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάβαση του πολυμερούς PTB₇^{5,6}. Από την άλλη πλευρά, στο Σχήμα 6.1.1.1. παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης με τις εξιτονικές κορυφές απορρόφησης στα 398 και 486 για την ένωση. Έτσι, ένας πιθανός λόγος για τις αυξημένες φωτοπαραγωγικές παραμέτρους στην περίπτωση των συσκευών τριαδικού μίγματος με συγκεντρώσεις 3% και 5% είναι ότι της Ένωσης T θα μπορούσε να λειτουργήσει ως cascade υλικό ηλεκτρονίων για να βοηθήσει την απόσπαση τους από το PTB₇ στο PC₇₁BM μετά από τη διέγερση και το διαχωρισμό των φορτίων.

Μια περαιτέρω μέτρηση PL της ένωσης T μπορεί να διακρίνει εάν υπάρχει το φαινόμενο μεταφοράς ενέργειας. Στο Σχήμα 6.3.1.1, το φάσμα Φωτοφωταύγειας (PL) της Ένωσης T που αναφέρεται παραπάνω, εξασφαλίζει ότι στην πραγματικότητα υπάρχει ένας μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του T και του PTB₇, καθώς η εκπομπή του τελευταίου περιλαμβάνεται στο φάσμα απορρόφησης του πολυμερούς PTB₇ (Σχήμα 6.5.5). Επιπλέον, παρατηρείται μία αποσύνθεση της έντασης PL μετά την προσθήκη 5% Comp. T, που αντιστοιχεί σε έναν πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό εξιτονίων σε σύγκριση με την αναφορά (Σχήμα 6.5.6).

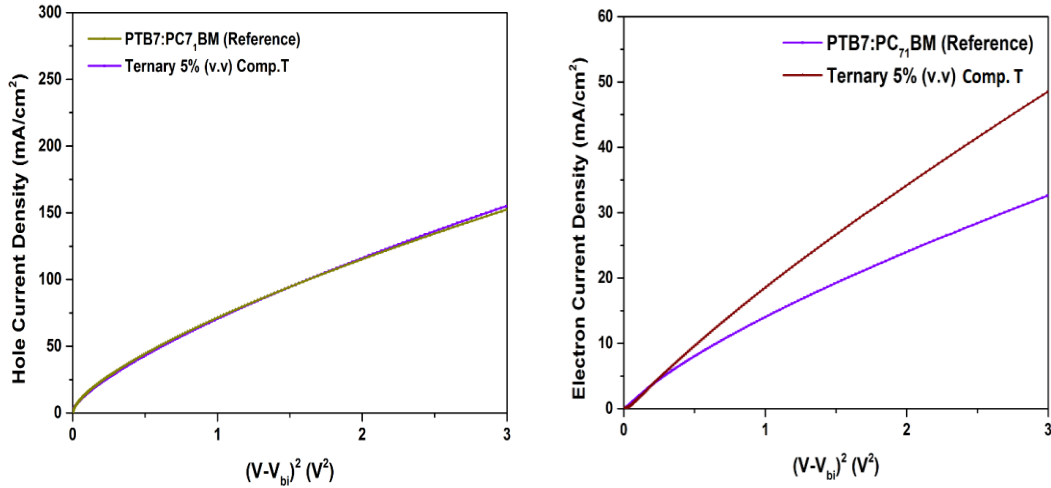


Σ-6.5.5: Φάσμα απορρόφησης του πολυμερούς PTB₇ καθώς και του παράγωγου φουλερενίου PC₇₁BM. Το πολυμερές εμφανίζει μία ευρεία κορυφή απορρόφησης από τα 550-690 nm περίπου. Η εκπομπή της Ένωσης T (603 nm) περιλαμβάνεται στο φάσμα απορρόφησης του πολυμερούς⁷.



Σ-6.5.6: Φάσμα φωτοφωταύγειας του μίγματος αναφοράς $PTB_7:PC_{71}BM$ το οποίο εμφανίζεται με μωβ χρώμα και της συσκευής τριαδικού μίγματος με συγκέντρωση 5% (v.v) από την ένωση T με πράσινο χρώμα με την χαρακτηριστική μείωση της έντασης της κορυφής⁸.

Προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η ένωση T έχει το ρόλο ενός cascade υλικού ηλεκτρονίων, κατασκευάστηκαν συσκευές μόνο ηλεκτρονίων και μόνο οπών (Σχήμα 6.5.7). Οι συσκευές αυτές σχεδιάστηκαν για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου. Οι δύο οργανικές φωτοβολταϊκές συσκευές είχαν την ακόλουθη δομή: ITO / PFN / ενεργό στρώμα / Ca / Al για τα ηλεκτρόνια και ITO / PEDOT: PSS / ενεργό στρώμα / MoO_3 / Au για τις οπές. Αυτές οι συσκευές επιτρέπουν να μελετηθούν πιθανές μεταβολές στην κινητικότητα των φορέων φορτίου των OPVs αναφοράς $PTB_7:PC_{71}BM$ και των συσκευών που ενσωματώνουν το μικρό μόριο T. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν και πάλι στην εξίσωση Mott-Gurney.



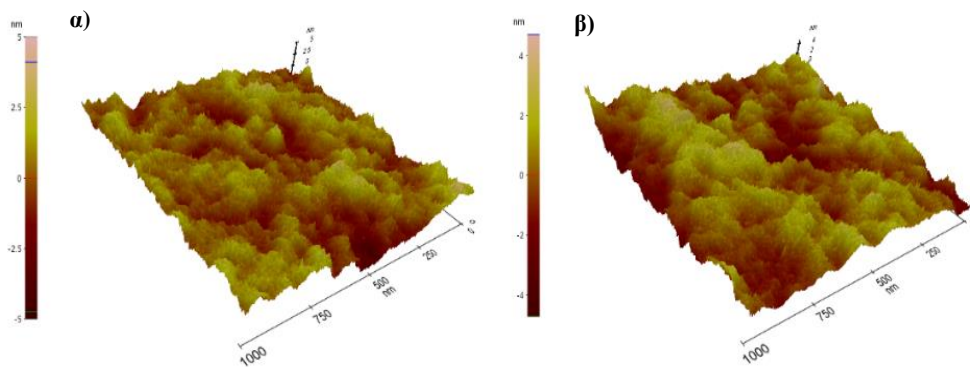
Σ-6.5.7: Χαρακτηριστικά της καμπύλης $J-V^2$ υπό σκοτεινές συνθήκες, των συσκευών αναφοράς καθώς και των συσκευών τριαδικού μίγματος με την ένωση T σε συγκέντρωση 5% (v.v), για τον υπολογισμό (α) κινητικότητας ηλεκτρονίων και (β) οπών χρησιμοποιώντας την εξίσωση Mott-Gurney⁸.

Οι τιμές μ_h , μ_e συνοψίζονται στον Πίνακα 6.5.2, όπου είναι προφανές ότι η ενσωμάτωση της ένωσης T στο δυαδικό μίγμα, βελτίωσε και τα δύο αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό το μ_e , ένα αποτέλεσμα που επιβεβαιώνει την προηγούμενη παραδοχή για έναν τον ρόλο cascade ηλεκτρονίων που έχει η Ένωση T. Επιπρόσθετα, ο λόγος μ_h / μ_e είναι πιο κοντά στο απόλυτο, για την συσκευή τριαδικού μίγματος, έτσι αυτή η προσθήκη βοήθησε σε μια βελτιωμένη εξισορρόπηση μ_h - μ_e , η οποία είναι θεμελιώδης για την αποφυγή της συσσώρευσης φορτίου στη συσκευή.

Active layer	μ_h (cm ² ×V ⁻¹ ×s ⁻¹)	μ_e (cm ² ×V ⁻¹ ×s ⁻¹)	μ_h/μ_e
PTB7:PC₇₁BM	9.91×10^{-5}	8.01×10^{-5}	1.24
(Reference)			
Ternary 5% (v.v) Comp.T	1.01×10^{-4}	8.61×10^{-5}	1.17

Π-6.5.2: Χαρακτηριστικά της κινητικότητας των ηλεκτρονίων και των οπών στη συσκευή αναφοράς PTB₇:PC₇₁BM και στην τριαδικού μίγματος με βάση την ένωση T, σε συγκέντρωση 5% (v.v).

Επιπρόσθετα δύο τελευταίες συσκευές κατασκευάστηκαν για την δοκιμή της μορφολογίας, μία για το μίγμα αναφοράς και μία για το τριαδικό μίγμα με συγκέντρωση 5% (v.v). Τα αποτελέσματα AFM (Σχήμα 6.5.8) έδειξαν καλύτερη μορφολογία ή διαφορετικά, χαμηλότερη τραχύτητα (R_{ms}) για την ternary συσκευή, σε ποσοστό περίπου 9.1%. Συγκεκριμένα, το R_{ms} για την αναφορά ήταν 1,4 nm, αντίθετα για το τριαδικό μίγμα, έδειξε R_{ms} περίπου 1,283 nm. Αυτό αποδεικνύει ότι μετά την προσθήκη της ένωσης, έγιναν καλύτερες διεπαφές μεταξύ του δότη-δέκτη, γεγονός που υποδηλώνει τη βελτίωση του FF και των άλλων φωτοπαραμέτρων.



Σ-6.5.8: Εικόνες AFM της συσκευής α) του μίγματος αναφοράς και β) του τριαδικού μίγματος. Η τραχύτητα για την αναφορά είναι 1,4 nm, ενώ για την τριαδική συσκευή υπάρχει σημαντική μείωση στα 1.283 nm⁸.

Βιβλιογραφία


1. Kunkely, H., Vogler, A., *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 69
2. Craig A. Merlic, Barry C. Fam, UCLA Department of Chemistry and Biochemistry, *WebSpectra*, **1997**
3. Timothy H. Gfroerer, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2006**, 1-21
4. J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, Q. Dong, Y. Zhou, W. Tian, *Synth. Met.*, **2009**, 159, 14, 1471.
5. Z. Liu, H. Ju, E.-C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 103, 133308.
6. S. Ochiai, S. Imamura, S. Kannappan, K. Palanisamy, P.-K. Shin, *Curr. Appl. Phys.*, **2013**, 13, 158.
7. Lin Wang, Suling Zhao, Zheng Xu, Jiao Zhao, Di Huang, Ling Zhao, *Materials*, **2016**, 9, 171
8. Pavlos E. Tzourbakis, *Ternary Organic Solar cells incorporating Organic and Two-dimensional materials*, Μ.Δ.Ε. Πανεπιστήμιο Κρήτης- Τμήμα Επιστήμης Υλικών, **2017**

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής έγινε η σύνθεση δύο μικρών συζυγιακών μορίων (Ένωση T και A) και παρασκευάστηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά τριαδικού μίγματος, με χρήση του πρώτου ως τρίτο συστατικό στο φωτοενεργό στρώμα. Αρχικά παρουσιάστηκαν πολλές πληροφορίες σχετικά με την ιστορία, την εξέλιξη και την δομή των οργανικών φωτοβολταϊκών συσκευών. Έγινε εκτενής αναφορά σχετικά με την λειτουργία των ηλιακών κελιών, παρουσιάστηκαν λεπτομερώς τα στρώματα της οργανικής συσκευής και δόθηκε ιδιαίτερη βάση στα υλικά που αποτελούν το ενεργό στρώμα (δότη-δέκτη ηλεκτρονίων). Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός συζυγιακού μορίου (Ένωση T) με μία συνθετική πορεία πέντε βημάτων. Το μικρό μόριο, με πυρήνα 4,7-διθειεν-βενζοθειαδιαζόλης, χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπικές μετρήσεις (UV-Vis, FT-IR, PL, CV) και στην συνέχεια ενσωματώθηκε ως τρίτο συστατικό εντός της δυαδικής στιβάδας PTB7:PC₇₁BM. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι έγινε χρήση της ανεστραμμένης δομής της φωτοβολταϊκής συσκευής, ITO / PFN / PTB7:Compound T:PC₇₁BM / MoO₃ / Al. Στην συνέχεια έγιναν φωτοβολταϊκοί χαρακτηρισμοί με στόχο την εύρεση της βελτίωσης της απόδοσης, την κινητικότητα των φορέων και την μορφολογία της συσκευής. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, συντέθηκαν τέσσερις διαφορετικές ternary ανεστραμμένες συσκευές με διαφορετικές συγκεντρώσεις της ένωσης T (3% -5% -10% -15%), με σκοπό να συγκριθούν με την ανεστραμμένη δομή αναφοράς. Μεταξύ αυτών, το 5% (v.v) ήταν η πιο αποδοτική συγκέντρωση σε ternary συσκευή και η μόνη που παρέχει τα υψηλότερα J_{sc}, FF και PCE. Με την ενσωμάτωση της ένωσης T στην δυαδική δραστική στιβάδα PTB7:PC₇₁BM, η βελτίωση της απόδοσης έφτασε στο 8,11%. Η βελτίωση του PCE σε σχέση με την τυπική δυαδική συσκευή PTB7:PC₇₁BM (PCE = 7,69%) οφείλεται κυρίως στο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου. Τέλος, η προσθήκη της ένωσης T παρέχει επιπρόσθετες διεπαφές για τον διαχωρισμό των εξιτονίων, καθώς και πολλαπλές οδούς για τη μεταφορά φορτίου, προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο αυξημένο τόσο τον διαχωρισμό των εξιτονίων όσο και της κινητικότητας των ηλεκτρονίων. Επομένως, η προοπτική των OSCs με μικρά μόρια είναι μια πολύ ελπιδοφόρα περιοχή των OPVs, η οποία θα μπορούσε να βελτιώσει περαιτέρω τις φωτοβολταϊκές επιδόσεις των συσκευών OPV.

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση της ένωσης A ενός μικρού μορίου το οποίο διαθέτει περυλενικό διμίδιο και μόρια ανθρακενίου. Η ένωση A χαρακτηρίστηκε με την μέθοδο FT-IR, UV-vis, PL, και στην συνέχεια υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.



Κεφάλαιο 8

Μελλοντική Εργασία

Η ενσωμάτωση των μικρών μορίων στα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά (OSCs) εμφανίζει πολλές προοπτικές για τα OPVs, η οποία θα μπορούσε να βελτιώσει περαιτέρω τις φωτοβολταϊκές επιδόσεις των συσκευών OPV. Για τον λόγο αυτό έγινε η σύνθεση δύο επιπλέον μικρών μορίων με στόχο την χρήση τους σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Η ένωση A όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελείται από μόρια ανθρακενίου και περυλενίου. Η ομάδα του περυλενίου είναι χημικά, θερμικά και φωτοφυσικά σταθερή και μπορεί να λειτουργήσει ως δέκτης ηλεκτρονίων. Για τις εξαιρετικές του ιδιότητες, το περυλένιο, έχει θεωρηθεί ως ο πιθανό υποψήφιο για φωτοβολταϊκές συσκευές.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹, τα επίπεδα HOMO και LUMO της ένωσης A, τα οποία μετρήθηκαν με την χρήση κυκλικής βολταμετρίας, είναι περίπου -3,9 και - 6,0 eV, αντίστοιχα. Το ενεργειακό χάσμα (E_g^{el}) που υπολογίζεται από την ηλεκτροχημική μέτρηση είναι 2,1 eV. Οι μετρήσεις των επιπέδων HOMO και LUMO κατά την σύνθεση της Ένωσης A ήταν πολύ κοντά σε αυτές της βιβλιογραφίας με το E_g^{el} να υπολογίζεται στα 2,31 eV. Με βάση το E_g^{el} , η ένωση A έχει το κατάλληλο HOMO και LUMO επίπεδο για να δέχεται ένα ηλεκτρόνιο από ένα πολυμερές και να μεταφέρει την οπή πίσω σε αυτό. Με άλλα λόγια μπορεί να δράσει ως δέκτης ηλεκτρονίων σε μια οργανική φωτοβολταϊκή συσκευή.

Βιβλιογραφία

1. J.A. Mikroyannidis et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2009**, 93, 1792–1800
2. J. Cremer, P. Baeuerle, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 874–884
3. J.M.Tour, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 553–557