ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Χημική Τροποποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου με Μόριο Πορφυρίνης και Ενσωμάτωση του σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ – ΑΝΝΑ Σ. ΟΡΦΑΝΟΥΔΑΚΗ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Κουτσολέλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ (2015)

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME

LABORATORY OF BIOINORGANIC CHEMISTRY

Master Thesis

Chemical Functionalization of Graphene Oxide with Porphyrin and incorporation in Organic Photovoltaics

Evangelia – Anna S. Orfanoudaki

Master Thesis Supervisor: Athanasios Coutsolelos

HERAKLION (2015)

Στα αγαπημένα μου πρόσωπα

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Αθανάσιος Κουτσολέλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων)

Εμμανουήλ Κυμάκης

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

Κωνσταντίνος Πετρίδης

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρονικών Τ.Ε. Τ.Ε.Ι. Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Α. Κουτσολέλο, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη του καθ' όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Ευχαριστώ τους συνεργάτες μου στην Ομάδα Νανοϋλικών & Οργανικών Ηλεκτρονικών του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος, (ΤΕΙ) Κρήτης Δρ. Μ. Στυλιανάκη, κ. Δ. Κωνιό, κ. Γ. Βισκαδούρο, Δρ. Ν. Βαενά, τον Γεώργιο Κακαβελάκη, τον Μύρωνα Κρασσά, την Ευαγγελία Φουστανάκη και τον Τιμούρ Μαξούντοφ για την άριστη συνεργασία και το ευχάριστο περιβάλλον. Εν συνεχεία, θα ήθελα βαθύτατα να ευχαριστήσω τον κ. Εμμανουήλ Κυμάκη, Αν. Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Τ.Ε.Ι. Κρήτης και τον Δρ. Εμμανουήλ Στρατάκη, Ερευνητή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ Ι.Τ.Ε. στους οποίους και εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για το ενδιαφέρον, τη συμπαράσταση τους, τη συνεχή καθοδήγηση τους και την πληθώρα των γνώσεων που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια της πραγματοποίησης αυτής της εργασίας, την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη τους. Η συνεχής επίβλεψη καθώς και οι επιστημονικές υποδείξεις τους ήταν καταλυτικές για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Η σύνθεση των ενώσεων που αναφέρονται στη διατριβή και ο χαρακτηρισμός τους έγινε στο τμήμα Χημεία του Πανεπιστημίου Κρήτης και στο Τ.Ε.Ι. Κρήτης. Οι εν λόγω ενώσεις χαρακτηρίστηκαν στα Τμήματα Χημείας, Φυσικής και Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης και στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Έρευνας ΙΤΕ από τους κ. Λ. Παπουτσάκη, Δρ. Γ. Κενανάκη και την κα Α. Μανουσάκη, τους οποίους και ευχαριστώ θερμά για τη συμβολή τους. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για τη υποστήριξη της.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Επικοινωνία - email: anorfanoudaki@gmail.com

Προσωπικές Πληροφορίες:

Ημερομηνία Γέννησης: 27/3/1988

Τόπος Γέννησης: Ηράκλειο Κρήτης

Εκπαίδευση:

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (M.Sc.)
Τίτλος Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης:
Χημική Τροποποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου με Μόριο Πορφυρίνης και Ενσωμάτωση του σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις
Επιβλέπων Καθηγητής: Αθανάσιος Κουτσολέλος

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας,
Βασικό Πτυχίο (B.Sc.)
Βαθμός: 6,64 / 10 - Λίαν Καλώς
Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: Σύνθεση & Χαρακτηρισμός Συμπλόκων του Μαγγανίου με το 1- Ναφθαλινικό Οξύ
Βαθμός: 10/10
Επιβλέπων Καθηγητής: Κωνσταντίνος Μήλιος

Γλώσσες:

Αγγλικά: κάτοχος πιστοποιητικού C2
Γαλλικά: A1 (γενική ευχέρεια – Ενότητα του διπλώματος DELF 1 – Diplôme d' ètudes en Langue Française)

Γνώσεις Ηλ/κού Υπολογιστή:	Άριστη γνώση, κάτοχος διπλώματος ECDL Core (7 ενότητες) Μέλος της ερευνητικής ομάδας του Κέντρου Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.
Επαγγελματική Εμπειρία	Διδακτικός Συνεργάτης, ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Εργαστήριο Προηγμένων Υλικών & Μικροηλεκτρονικής
Ερευνητική εμπειρία & Συμμετοχή σε ερευνητικά προγράμματα	(9/2015 έως σήμερα) Graphene-CA: Graphene Flagship, Ramp Phase, FP7 FET (Future Emerging Technology) Flagship Initiatives FP7-ICT-2013-FET-F (10/2014 -5/2015) PeNelOPe: Πλασμονικά νανοσωματίδια για αποδοτικές, σταθερές και φθηνές οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, της Δράσης Αριστεία ΙΙ, χρηματοδοτικού φορέα της ΓΓΕΤ (8/2013 -9/2015) LLP Organic Electronics and Applications – OREA, χρηματοδοτικού φορέα της Ευρωπαϊκής Ένωσης
Εκπαιδευτικά σεμινάρια	(1/2015 – 2/2015) Σεμινάριο: Οργανωτικές Ικανότητες, διάρκειας 40 ωρών (3/2012 - 8/2012) Παρακολούθηση σεμιναρίου και πρακτικής: Στέλεχος Διοίκησης Επιχειρήσεων, ΚΕΚ τεχνικές σχολές επιμελητηρίου Ηρακλείου (12/2012 - 1/2013) Σεμινάριο: Διεθνές εμπόριο και εξαγωγές στην πράξη, διάρκειας 40 ωρών. (4 έως 2/05 2012) σεμινάριο διάρκειας 40 εκπαιδευτικών ωρών με θέμα: «ISO 14001:2004, Επιθεωρητής/Επικεφαλής επιθεωρητής συστημάτων περιβαλλοντικής διαχείρισης (IEMA Certified)»

CURICULUM VITAE

Contact Information - email: anorfanoudaki@gmail.com

Personal Information:

Date of birth	27/3/1988
Place of birth	Heraklion, Crete, Greece

Education

University of Crete, Department of Chemistry
Master of Science (M.Sc.)
Master Thesis: Chemical Functionalization of Graphene Oxide with Porphyrin and incorporation in Organic Photovoltaics
Supervisor: Prof. Athanasios Coutsolelos

University of Crete, Department of Chemistry
Bachelor of Science (B.Sc.)
Degree: 6,64 / 10
Diploma Theses: Synthesis & characterization of Manganese complexes with 1-naphthyl oxide
Degree: 10/10
Supervisor: Constantinos Milios

Language skills:
English Certificate: C2
French Certificate: A1 – DELF 1

Computer skills: ECDL Core –7 Units

Fellowships / Funding Received
Research assistant, Center of Materials Technology & Photonics, Nanomaterials & Organic Electronics Research Group T.E.I. of Crete

Teaching Assistant, T.E.I. of Crete, Electrical Engineering Department, Advanced Materials & Microelectronics: Laboratory Courses

(9ος 2015 - present) Graphene-CA: Graphene Flagship, Ramp Phase, FP7 FET (Future Emerging Technology) Flagship Initiatives FP7-ICT-2013-FET-F

PeNElOPe (3116), which is implemented under the ARISTEIA II Action of the Operational Programme Education and Life-long Learning and is co-funded by the European Social Fund (ESF) and National Resources

(8/2013 - 9/2015) LLP Organic Electronics and Applications – OREA, χρηματοδοτικού φορέα της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Educational seminars

(1/2015 – 2/2015) Seminar: Organizational Skills, (40 hours)

(3/2012 - 8/2012) Seminar & practice: Business executive,Vocational Training Centre (V.T.C.) Technical Chamber of Heraklion schools

(12/2012 - 1/2013) Seminar: International market & exports (40 hours).

(4/2012 - 05/2012) «ISO 14001: 2004, Inspector / Chief inspector of environmental management systems (IEMA Certified)» (40 hours).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Συντέθηκε ένα μόριο που αποτελείται από γραφένιο και πορφυρίνη (GO-TPP) ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου (GO) και της 5-(4- αμινοφαίνυλο)-10,15,20- τριφαίνυλο) πορφυρίνης (TPP-NH_2). Η ένωση που προέκυψε είναι ένα μόριο δότης - δέκτης (D-A), με ισχυρό δεσμό ενδομοριακής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου-πυρήνα GO (A) και της ομοιοπολικά προσδεμένης πορφυρίνης (D). Για την απόδειξη του καθολικού ρόλου της GO-TPP ως υλικό που διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον δότη στον δέκτη, κατασκευάστηκαν οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (ΟΦΒ) που αποτελούνται από ένα τριαδικό μίγμα διεσπαρμένης ετεροεπαφής στο φωτοενεργό στρώμα. Συγκεκριμένα, η ένωση [6,6]-phenyl-C_{71}-butyric-acid-methyl-ester ($PC_{71}BM$) χρησιμοποιήθηκε ως υλικό δέκτης ηλεκτρονίων, ενώ χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά δύο διαφορετικά πολυμερή δότες, το poly[N-9'- hepta -decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30-benzothiadiazole)] (PCDTBT) και το υψηλής απόδοσης 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} (PTB7). Η προσθήκη του GO-TPP στο φωτοενεργό στρώμα της διάταξης δημιούργησε συνεχή μονοπάτια διύλισης μεταξύ των διεπιφανειών D-A, διευκολύνοντας τη μεταφορά των φορέων, μειώνοντας την επανασύνδεση οπών και ηλεκτρονίων βελτιώνοντας την φωτοβολταϊκή απόδοση της διάταξης. Η ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), της τάσης ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) και του παράγοντα πλήρωσης (FF) οδήγησε σε βελτιωμένη απόδοση μετατροπής ενέργειας (PCE) της τάξης του 8.81% για τις διατάξεις τύπου PTB7:GO-TPP:$PC_{71}BM$, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην πιο αποδοτική εξισορρόπηση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των υλικών.

Λέξεις κλειδιά: Οξείδιο του γραφενίου, πορφυρίνη, οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, τριαδικό μίγμα διεσπαρμένης ετεροεπαφής στο φωτοενεργό στρώμα.

ABSTRACT

A graphene-based porphyrin molecule (GO-TPP) was synthesized by covalent linkage of graphene oxide (GO) with 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenyl) porphyrin (TPP-NH_2). The yielded graphene-based material is a donor-acceptor (D-A) molecule, exhibiting strong intermolecular interaction between the GO core (A) and the covalently anchored porphyrin molecule (D). To demonstrate the universal role of GO-TPP as electron cascade material, ternary blend organic photovoltaics based on [6,6]-phenyl-C_{71}-butyric-acid-methyl-ester ($PC_{71}BM$) as electron acceptor material and two different polymer donor materials, the poly [N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30-benzothiadiazole)] (PCDTBT) and the high efficient 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} (PTB7), were fabricated. The addition of GO-TPP into the active layer implies continuous percolation paths between the D-A interfaces, enhancing charge transport, reducing exciton recombination and thus improving the photovoltaic performance of the device. A simultaneous increase of short circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}) and fill factor (FF), compared to PTB7:PC71BM reference cell, led to an improved power conversion efficiency (PCE) of 8.81% for the PTB7: GO-TPP:$PC_{71}BM$-based device, owing mainly to the more efficient energy level offset between the active layer components.

Keywords: Graphene Oxide, porphyrin, ternary blend in organic photovoltaics.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

Συντμήσεις 15

Όροι που χρησιμοποιούνται στα αγγλικά 17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Α.....18

1.1 Το γραφένιο και τα παράγωγα του 18

1.2 Οξείδιο του γραφενίου: 20

1.3 Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου 23

1.4 Η χημεία των πορφυρινών 24

1.5 Τετραφαινυλοπορφυρίνη..... 25

1.6 Βιβλιογραφία:..... 26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Β.....28

2.1 Ηλιακή Ενέργεια - Μεταφορά ενέργειας από τον ήλιο στη γη 28

2.1.1 Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις 30

2.1.2. Αρχές λειτουργίας των Φωτοβολταϊκών συσκευών 31

2.1.3 Διαδικασία Φωτογένεσης – Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο..... 31

2.1.4 Οργανικά Υλικά 37

2.2 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός 40

2.2.1 Ηλιακή ακτινοβολία 40

2.2.2 Ενεργειακή Απόδοση..... 41

2.2.3 Ανάλυση της Γραφικής Παράστασης Ρεύματος-Τάσης 44

2.2.4 Μέγιστη Θεωρητική Ενεργειακή Απόδοση 45

2.3 Ηλιακά κελιά με χρωστικές ουσίες 47

2.3.1 Μονοστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις..... 48

2.3.2 Διστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις 49

2.3.3 Φωτοβολταϊκές Διατάξεις Διεσπαρμένων Ετεροεπαφών..... 51

2.3.4 Τριαδικά μίγματα στο φωτοενεργό στρώμα του ΟΦΒ: 54

2.4 Υλικά που χρησιμοποιούνται στα οργανικά φωτοβολταϊκά 55

2.4.1 Πολυθειοφένια 55

2.4.2 Πολυκαρβαζόλια 56

2.4.3. Φουλερένια – Ηλεκτρονιακοί δέκτες 57
2.5 Βιβλιογραφία: 58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 61
3.1.1 Σύνθεση του Οξειδίου του γραφενίου (GO): 61
3.1.2 Σύνθεση της 5-(4-άμινοφαίνυλο)-10,15,20-τριφαίνυλο πορφυρίνης: 62
3.1.3 Ακυλίωση του GO (GO-COCl): 62
3.1.4 Σύνθεση της ένωσης GO-TPP: 63
3.1.5 Παρασκευή διαλύματος TiO_x: 63
3.1.6 $PC_{71}BM$:GO-TPP νανοσύνθετα και μετρήσεις φωτοβολταϊκών διατάξεων: 63
3.2 Όργανα και μετρήσεις: 65
3.3. Βιβλιογραφία: 67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 68
4.2 Τα ενεργειακά επίπεδα της GO-TPP 71
4.3 Μορφολογία και μεταφορά φορτίων των σύνθετων υμενίων 72
4.4 Βιβλιογραφία: 79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ / ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 80

Συντμήσεις

AFM (atomic force microscopy): Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

BHJ (Bulk heterojunction): διεσπαρμένη ετεροεπαφή

DMF (Dimethylformamide): Διμεθυλοφορμαμίδιο

EDG (Electron Donating Group): Ομάδα που Δίνει Ηλεκτρόνια

EL (Electroluminescence): Ηλεκτροφωταύγεια

ETL (Electron Transporting Layer): Στοιβάδα Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

EWG (Electron Withdrawing Group): Ομάδα που Έλκει Ηλεκτρόνια

FF (fill factor): παράγοντας πλήρωσης

GO-TPP ένωση γραφενίου – πορφυρίνης

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

Mn (Number Molecular Weight): Μοριακό Βάρος κατ'αριθμό

Mw (Weight Molecular Weight): Μοριακό Βάρος κατά βάρος

OPV (Organic Photovoltaic): Οργανικά Φωτοβολταϊκά

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

PCE (power conversion efficiency): απόδοση μετατροπής ενέργειας

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(p-φαινυλενοβινυλένιο)

PSS [poly(styrenesulfonate)]: πολυ(σουλφονικό στυρένιο)

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

TMA (Thermomechanical Analysis): Θερμομηχανική Ανάλυση

TGA (Thermogravimetric Analysis): Θερμοσταθμική Ανάλυση

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

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

λa, max (absorption maximum): μέγιστο απορρόφησης

λ_f, max, λPL, max (PL maximum): μέγιστο PL εκπομπής

Φ_f (quantum yield): κβαντική απόδοση φθορισμού

Όροι που χρησιμοποιούνται στα αγγλικά

Absorbance: απορρόφηση

Band Gap: ενεργειακό χάσμα

Current: ρεύμα

Deformation: παραμόρφωση

Electric Field: ηλεκτρικό πεδίο

Emission: εκπομπή

PL Intensity: ένταση PL

Pyridine: πυριδίνη

Spin-coating: εξάτμιση δια περιστροφής

Stretching: κάμψη

Transmittance: διαπερατότητα

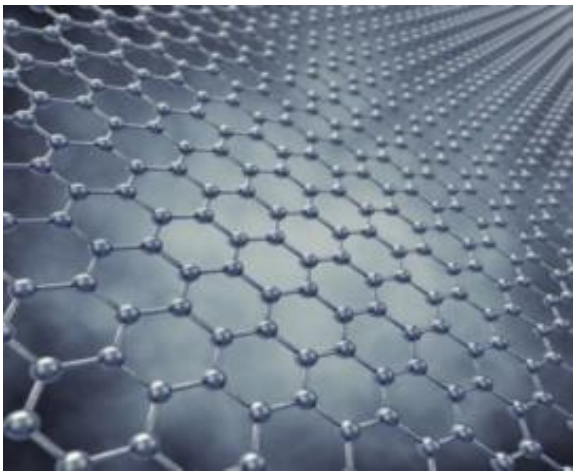
Wavelength: μήκος κύματος

Wavenumber: κυματαριθμός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Α

1.1 Το γραφένιο και τα παράγωγα του

Το 2004 ο καθηγητής του πανεπιστημίου του Manchester A. Novoselov και η ομάδα του ανακάλυψε ένα νέο υλικό και το 2010 του απονεμήθηκε το βραβείο Nobel φυσικής.[1] Το υλικό αυτό που έφερε επανάσταση στον επιστημονικό κόσμο και προκάλεσε το παγκόσμιο ενδιαφέρον ονομάζεται γραφένιο. Το γραφένιο (Εικόνα 1.1) είναι ένα φύλλο δύο διαστάσεων που αποτελείται από άτομα άνθρακα και η δομή του μοιάζει με πλέγμα κυψέλης. Παρουσιάζει μια σειρά από μοναδικές ιδιότητες που δεν υπάρχουν σε παχύτερες μεμβράνες άνθρακα ή άλλες νανοδομές άνθρακα. Χαρακτηρίζεται από ηλεκτρόνια που ταξιδεύουν κοντά στην ταχύτητα του φωτός, είναι το λεπτότερο γνωστό υλικό, παρουσιάζει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και είναι ένα αρκετά φθηνό υλικό.[2] Η χημεία του βρίσκεται στο κέντρο της προσοχής και ειδικότερα η δραστικότητα και οι ιδιότητες που παρουσιάζει κατά την ομοιοπολική τροποποίηση του. Έχει μηδενικό χάσμα ζωνών αλλά η τροποποίηση του με οργανικά και ανόργανα υλικά προσφέρει μια εναλλακτική προσέγγιση για τον έλεγχο των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Επιπλέον, η μεταχείριση του με χημικό τρόπο το κάνει να ενσωματώνεται πιο εύκολα σε νέα υλικά.



Εικόνα 1.1. Το γραφένιο.

Τα τελευταία χρόνια, το γραφένιο έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας[3] προωθώντας την ανάπτυξη και τη χρήση ποικίλων ενώσεων σε καινοτόμες φωτοηλεκτρονικές διατάξεις.[,4,5,6,7,8,9,10,11,12] Η πρόσφατη πρόοδος στη λήψη σταθερών

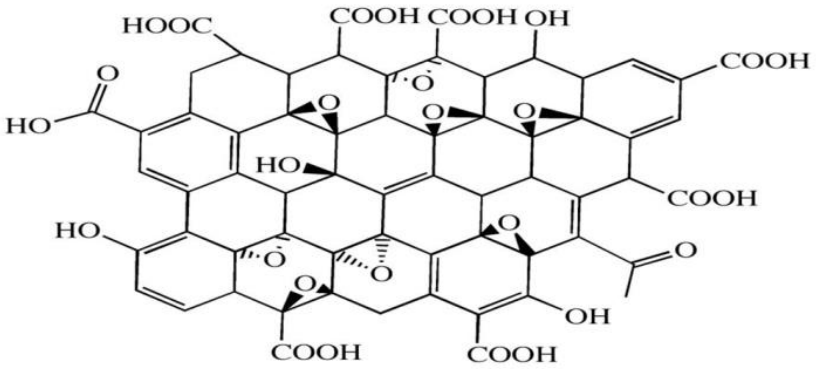
αιωρημάτων επιτρέπει την παραγωγή του γραφενίου σε μεγαλύτερη κλίμακα ανοίγοντας το δρόμο για ποικίλες εφαρμογές.[13,14] Πολλά προβλήματα επεξεργασίας του όπως η διασπορά, η σταθερότητα και ο έλεγχος της ηλεκτρονικής δομής με την εισαγωγή χημικών αλλαγών σε τοπικό επίπεδο έχουν λυθεί και οι φυσικές ιδιότητες του αξιοποιούνται με ένα πιο ελεγχόμενο τρόπο.

Μία θεμελιώδης τεχνική που χρησιμοποιείται για τη λήψη σταθερών αιωρημάτων καθαρού γραφενίου είναι η απολέπιση του γραφίτη μέσω υπερήχησης σε διάλυμα, (υγρή φάση απολέπισης γραφενίου). Η τεχνική αυτή πραγματοποιείται με υπερήχηση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες όπου και σχηματίζονται κολλοειδή διαλύματα γραφενίου. Κατά τη διαδικασία αυτή, υπερηχητικά κύματα σπάνε τη βασική δομή και παράγουν θραύσματα γραφίτη μεταβλητού μεγέθους. Έπειτα, το γραφένιο διαχωρίζεται από τα μεγαλύτερα σωματίδια γραφίτη με φυγοκέντρηση. Τέλος, τα φύλλα γραφενίου μπορούν να διαχωριστούν με εναπόθεση τους πάνω σε μια ποικιλία υποστρωμάτων για πολυάριθμες εφαρμογές.

Η παρασκευή γραφενίου επέτρεψε την εφαρμογή του σε διάφορους τομείς όπως οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και οι οθόνες αφής, τα κινητά τηλέφωνα και οι navigators[15,16,17,18,19,20,21] με τη μορφή λεπτών υμενίων (φιλμ). Ωστόσο, η δυσκολία της διασποράς του γραφενίου σε οργανικούς διαλύτες και κατά συνέπεια της επίστρωσης του σε διάφορα υποστρώματα, οδήγησε στην ανάγκη παρασκευής νεών υλικών βασισμένων στο γραφένιο, που παρουσιάζουν συγγενικές ιδιότητες με αυτό και επιπλέον είναι διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες, σχηματίζοντας ομοιογενή φιλμ.

1.2 Οξείδιο του γραφενίου:

Όπως και το γραφένιο, το οξείδιο του γραφενίου (GO) (Εικόνα 1.2) είναι ένα (2D) φύλλο αποτελούμενο από άνθρακες που απλώνεται ασύμμετρα κατά το μήκος και το πλάτος του. Το φαινομενικό πάχος του είναι περίπου ενός ατόμου άνθρακα, αλλά οι πλευρικές του διαστάσεις μπορούν να κυμαίνονται από λίγα νανόμετρα έως εκατοντάδες μικρόμετρα. Κατά τις αντιδράσεις για την παραγωγή του GO, προστίθενται οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες στα φύλλα του γραφενίου στο βασικό επίπεδο και τα άκρα τους. Η αντίδραση παραγωγής του γραφενίου γίνεται με αποφλοίωση του γραφίτη χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά και υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι οξείδωσης του. Οι τρόποι οξείδωσης του γραφίτη είναι η οξείδωση κατά De Brodie, κατά Staudenmaier, και η πλέον αποδοτική τροποποιημένη μέθοδος Hummers.



Εικόνα 1.2. Οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO)

Το GO μπορεί να τροποποιηθεί και από τις δύο πλευρές της επιφάνειας του και στην περιφέρεια του. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι λειτουργικές ομάδες εντοπίζονται και στις δυο πλευρές του αλλάζοντας την ενεργότητα του και επιτρέποντας χημικούς δεσμούς που θα ήταν ασταθείς αν μόνο η μία επιφάνεια ήταν εκτεθειμένη. Σε μερικές περιπτώσεις, αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, τα οποία δημιουργούνται σε θέσεις δίπλα στο σημείο του ομοιοπολικού δεσμού, ενισχύοντας την δραστικότητα και οδηγώντας σε μία αντίδραση αλυσίδας από το αρχικό σημείο της επίθεσης. Υπό το πρίσμα αυτό, οι άκρες του GO θεωρούνται περισσότερο δραστικές από ότι οι εσωτερικές όψεις της επιφανείας.[22]

Η δραστικότητα οφείλεται στο γεγονός ότι τα φύλλα του GO δεν είναι επίπεδα, αλλά περιέχουν αυλακώσεις σε νανομετρική κλίμακα. Οι συνδεμένες ομάδες καθώς και η καμπυλότητα επηρεάζουν σημαντικά την τοπική δραστικότητα. Τέλος, αρκετές μέθοδοι για την παραγωγή γραφενίου οδηγούν σε στρώματα γραφενίου με διαφορετικό μέγεθος, σχήμα, χημική σύνθεση, και περιβάλλον.

Οι πρόσθετες δραστικές θέσεις, οι οποίες συνήθως διευκολύνουν την τροποποίηση του γραφενίου τόσο στην επιφάνεια του όσο και στις άκρες του ονομάζονται ατέλειες. Ταυτόχρονα, ατέλειες ονομάζονται και τα κενά που δημιουργούνται από υπερβολική προσπάθεια δημιουργίας ή απομόνωσης ενός μόνο φύλλου. Όλες οι τρέχουσες μέθοδοι για την παραγωγή γραφενίου αποδίδουν στρώματα με κενά ή/και χημικές προσμίξεις τυχαία κατανεμημένες. Οι ατέλειες ως επί το πλείστον αποτελούνται από οξειδωμένα άτομα άνθρακα στα άκρα του στρώματος, με τη μορφή εποξειδίων, καρβονυλίων, ή/και καρβοξυλικών ομάδων. Η φύση των λειτουργικών ομάδων μπορεί να αυξήσει την ικανότητα διασποράς σε κατάλληλους διαλύτες καθώς αυτές χρησιμεύουν ως άγκυρες για άλλες νανοδομές προσφέροντας νέες ιδιότητες στα προκύπτοντα γραφενικά υβριδικά υλικά.

Το GO αποτελείται από περιοχές που περιέχουν άτομα άνθρακα με διάσπαρτα οξυγονωμένα τμήματα. Τέτοια δομικά χαρακτηριστικά το καθιστούν 2D αμφίφιλο, με μια υδρόφιλη περιφέρεια και σε μεγάλο βαθμό υδρόφοβο κέντρο. Αυτή η αντίληψη έχει οδηγήσει σε καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων του διαλύματος του GO για την παραγωγή λεπτών υμενίων και νέες εφαρμογές του ως επιφανειοδραστικό.[23] Οι αλλαγές στο pH και το μέγεθος του φύλλου μπορεί να μεταβάλλουν και να εξηγήσουν την αμφιφιλία του, που οδηγεί σε ενδιαφέρουσες διεπιφανειακές δραστηριότητες.

Το GO μπορεί εύκολα να συνδεθεί με άλλα υλικά μέσω π-π stacking και λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσει. Επιπλέον όμως, η επιλεκτική ύπαρξη των πιο δραστικών sp^3 τμημάτων παράγει ένα πορώδες δίκτυο για το GO. Τα GO κολλοειδή μπορούν εύκολα να ευθυγραμμιστούν για να σχηματίσουν υγρές κρυσταλλικές φάσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τέλος, το GO εμφανίζει διεπιφανειακή τάση, διασκορπίζεται καλά στο νερό και θεωρείται περισσότερο υδρόφιλο. Η παρουσία οξυγονούχων ομάδων μέσα στη δομή του, όπως οι υδροξυλομάδες (-OH), οι αλδεϋδομάδες (-CHO), οι καρβοξυλομάδες (-COOH) και οι εποξυλομάδες, μειώνουν τις δυνάμεις που συγκρατούν μεταξύ τους τα φύλλα του γραφίτη και

προσδίδουν στο γραφένιο υδρόφιλο χαρακτήρα. Έτσι, το GO είναι ισχυρά διαλυτό σε πολικούς διαλύτες, σχηματίζοντας σταθερά αιωρήματα.

1.3 Ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου

Η αγώγιμη μορφή του GO ονομάζεται ανηγμένο Οξείδιο του Γραφενίου (rGO) και είναι προϊόν του GO μετά από αναγωγή. Πιο συγκεκριμένα, τα οξείδια ανάγονται και τα οξυγόνα που υπάρχουν στις οξυγονούχες ομάδες (-COOH, -OH, -O) απομακρύνονται και αντικαθίστανται από υδρογόνα (H). Το GO είναι μονωτής, γι' αυτό ανάγεται με σκοπό τη δημιουργία ενός μορίου που να διατηρεί όλες τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του Γραφενίου ενώ παράλληλα έχει υψηλή αγωγιμότητα και είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Οι τρόποι αναγωγής του [24] είναι η χημική, η θερμική και η φωτοχημική. Κατά τη χημική, το GO ανάγεται με την χρήση χημικών αναγωγικών μέσων, όπως την υδραζίνη, που αποτελεί την πιο συνήθη μέθοδο αναγωγής. Κατά τη θερμική, οι οξυγονούχες ομάδες απομακρύνονται όταν πυρώσουμε το GO σε πολύ υψηλή θερμοκρασία 900 ° C. Τέλος, κατά την φωτοχημική με τη χρήση laser, οι δεσμοί των οξυγονούχων ομάδων σπάνε και το GO ανάγεται. Έως τώρα στα ΟΦΒ ως υλικό για το ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείτο το υλικό Οξείδιο Ινδίου Κασσιτέρου (ITO). Επειδή όμως παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα γίνονται προσπάθειες αντικατάστασης του από το (rGO). Τα πλεονεκτήματα του rGO είναι αρκετά καθώς προέρχεται από τον άνθρακα, οπότε είναι φθηνό και σε αφθονία στη φύση. Έχει μεγάλη μηχανική αντοχή και ελαστικότητα, είναι διαπερατό και ηλεκτρικά αγώγιμο. Έτσι, οι πιθανές μελλοντικές εφαρμογές διάφανων ηλεκτροδίων από ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου είναι αρκετές καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια για διόδους εκπομπής φωτός και φωτοβολταϊκών διατάξεων.

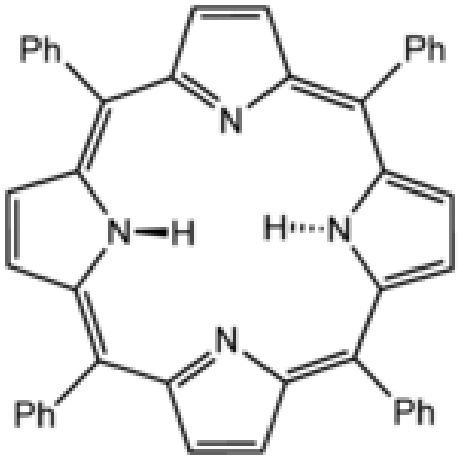
1.4 Η χημεία των πορφυρινών

Οι πορφυρίνες είναι μακροκυκλικοί δακτύλιοι, ετεροκυκλικές ενώσεις, παράγωγα της πορφίνης. Είναι τετραπυρολικά συζυγιακά συστήματα με βασική μονάδα το πυρρόλιο.[25] Όπου τα τέσσερα πυρρόλια είναι συνδεμένα μεταξύ τους με γέφυρες άνθρακα. Αποτελούν πρόδρομα μόρια της αιμοσφαιρίνης, της χλωροφύλλης και των κυτοχρωμάτων και παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές βιοχημικές και μη διαδικασίες. Οι πορφυρίνες όπως και πολλά παράγωγά τους είναι ουσίες πολύ σημαντικές στη χημεία και την επιστήμη των υλικών. Είναι επίσης άριστες στον ρόλο τους ως μόρια υποκαταστάτες (ligands), μπορούν να συνδεθούν με σχεδόν κάθε μέταλλο του Περιοδικού Πίνακα και έχουν τη δυνατότητα να υπόκεινται σε πολλές τροποποιήσεις. Θεωρούνται ευνοϊκοί φωτοπαράγοντες λόγω της ευρείας και έντονης απορρόφησης του φωτός και της φωτοηλεκτρικής δραστηριότητας τους καθώς σήμερα υπάρχει πλέον μια εκτεταμένη έρευνα που βασίζεται στην εξαιρετική δραστηριότητα του φωτορεύματος.

Οι πορφυρίνες παρουσιάζουν ένα επίπεδο π-αρωματικό σύστημα, εμφανίζοντας υψηλή φωτοσταθερότητα, μεγάλο συντελεστή απόσβεσης και ευνοούν τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων.[26] Χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα υλικά στο φωτοενεργό D-A στρώμα και οδηγούν σε επέκταση του εύρους απορρόφησης του μήκους κύματος του φωτός μέχρι και την περιοχή του NIR[27,28]

1.5 Τετραφαινυλοπορφυρίνη

Η τετραφαινυλοπορφυρίνη **(**TPP ή H_2TPP) είναι μια συνθετική ετεροκυκλική ένωση και είναι παράγωγο πορφυρίνης**.** Γενικότερα, η μελέτη των πορφυρινών περιπλέκεται από τη χαμηλή συμμετρία τους και με την παρουσία πολικών υποκαταστατών. Η τετραφαινυλοπορφυρίνη (Εικόνα 1.3) συντίθεται εύκολα, είναι υδρόφοβη και είναι συμμετρικά υποκατεστημένη. Έχει σκούρο μωβ χρώμα είναι στερεή και διαλύεται σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο και το βενζόλιο. Όσον αφορά τις οπτικές της ιδιότητες, έχει μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης με μέγιστο στα 419 nm (η λεγόμενη Soret) και τέσσερις ασθενείς κορυφές με μέγιστα στα 515, 550, 593 και 649 nm (το λεγόμενο Q-ζώνες). Εμφανίζει φθορισμό με μέγιστο στα 649 και 717 nm.[29]



Εικόνα 1.3. Τετραφαινυλοπορφυρίνη

1.6 Βιβλιογραφία:

1. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **2004,** 306, 666-669

2. Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3498.

3. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.

4. Kymakis, E.; Savva, K.; Stylianakis, M. M.; Fotakis, C.; Stratakis, E. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2742.

5. Kakavelakis, G.; Konios, D.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5988.

6. Stylianakis, M. M.; Sygletou, M.; Savva, K.; Kakavelakis, G.; Kymakis, E.; Stratakis, E. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 658.

7. Konios, D.; Petridis, C.; Kakavelakis, G.; Sygletou, M.; Savva, K.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2213.

8. Yin, Z.; Zhu, J.; He, Q.; Cao, X.; Tan, C.; Chen, H.; Yan, Q.; Zhang, H.; *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1300574

9. Yin, Z.; Sun, S.; Salim, T.; Wu, S.; Huang, X.; He, Q.; Lam, Y. M.; Zhang, H. *ACS Nano* **2010**, 4, 5263.

10. Li, S.-S.; Tu, K.-H.; Lin, C.-C.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. *ACS Nano* **2010**, 4, 3169.

11. Smith, C. T. G.; Rhodes, R. W.; Beliatis, M. J.; Jayawardena, K. D. G. I.; Rozanski, L. J.; Mills, C. A.; Silva, S. R. P. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 073304.

12. Beliatis, M. J.; Gandhi, K. K.; Rozanski, L. J.; Rhodes, R.; McCafferty, L.; Alenezi, M. R.; Alshammari, A. S.; Mills, C. A.; Jayawardena, K. D. G. I.; Henley, S. J.; Silva, S. R. P. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2078.

13. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. *Nat. Nanotech.* **2008**, 3, 270.

14. Eda, G.; Chhowalla, M. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2392.

15. Allen, M.J.; Tung, V.C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Chem. Rev. **2010**, 110, 132–145.

16. Rao, C.N.R.; Sood, A.K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. Angew. *Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7752–7777.

17. Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2392–2415.

18. Park, S.; Ruoff, R.S. ChemicalMethods for the Production of Graphenes.Nat. *Nanotechnol.***2009**, 4, 217–224

19. Li, D.; Kaner, R.B.; Graphene-Based Materials. *Science* **2008**, 320, 1170–1171.

20. Compton, O.C.; Nguyen, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-BasedMaterials. *Small*, **2010**, 6, 711–723.

21. Lee, S. H.; Lee, D. H.; Lee,W.J.; Kim, S.O. Tailored Assembly of Carbon Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1338–1354.

22. Chen, D.; Feng, H.; Li, J.; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6027

23. Paredes, J. I.; Villar-Rodil S.; Martínez-Alonso A.; Tascón, J. M. D. *Langmuir*, **2008**, 24, 10560–10564

24. Pei, S.; Cheng, H.-M. *Carbon*, **2012**, 50, 3210–3228

25. Cotton & Wilkinson, Adv. Inorganic Chemistry, **1988**, New York, Willey & Son, 5th Edition

26. Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 695.

27. Lu, L.; Xu, T.; Chen, W.; Landry, E. S.; Yu, L. *Nat. Photon.* **2014**, 8, 716

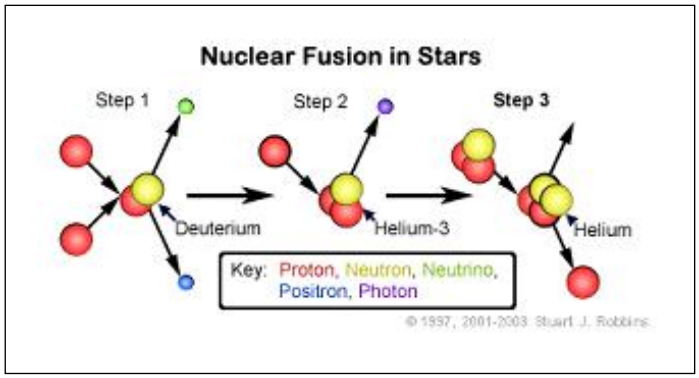
28. Kesters, J.; Verstappen, P.; Kelchtermans, M.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 1500218.

29. Gouterman, M. Spectra of porphyrins, *J Mol Spectrosc***, 1961**, 6, 138–163

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Β

2.1 Ηλιακή Ενέργεια - Μεταφορά ενέργειας από τον ήλιο στη γη

Ο ήλιος, ένα αστέρι τύπου G ηλικίας πέντε δισεκατομμυρίων ετών. Χωρίς τον ήλιο, η ζωή δεν θα μπορούσε να υπάρξει, καθώς η απουσία αυτού συνεπάγεται και την απουσία θερμότητας με μια σειρά καταστροφικών αποτελεσμάτων. Η ύπαρξη ζωής στην γη οφείλεται στον ήλιο καθώς αυτός βρίσκεται στην αρχή της τροφικής αλυσίδας που συμπεριλαμβάνει και τον άνθρωπο ως τον τελευταίο κρίκο της. Όλα εξαρτώνται από τον ήλιο. Ο ήλιος δημιουργεί την ηλιακή ενέργεια μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως πυρηνική τήξη, όπου δύο άτομα του υδρογόνου ενώνονται για να δημιουργηθεί ένα άτομο ηλίου (εικόνα 2.1).

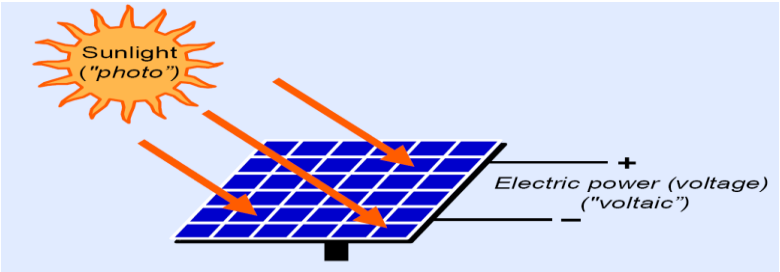


Εικόνα 2.1. Δημιουργία ατόμου ηλίου.

Κάθε δευτερόλεπτο, ο ήλιος μετατρέπει 500 εκατομμύρια μετρικούς τόνους υδρογόνου σε ήλιο[1]. Λόγω της διαδικασίας της τήξης, 5 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι μετατρέπονται σε ενέργεια κάθε δευτερόλεπτο. Αυτό σημαίνει ότι κάθε έτος, 157.680.000.000.000 μετρικοί τόνοι μετατρέπονται σε ενέργεια. Στη γη, λαμβάνουμε περίπου 2/1.000.000.000 εκείνης της ενέργειας, ή περίπου $2x10^{18}$ Watt. Αυτό αντιστοιχεί σε αρκετή ενέργεια ώστε να τροφοδοτηθούν 100 κοινοί λαμπτήρες φωτός για περίπου 5 εκατομμύρια έτη (περισσότερο από την ύπαρξη των ανθρώπων). Ισοδύναμα, η ενέργεια που στέλνει στη γη ο ήλιος, αντιστοιχεί στην ενέργεια που θα παρήγαγαν περισσότεροι από 150 εκατομμύρια μεγάλοι σταθμοί παραγωγής. Ο άνθρωπος εκμεταλλεύεται αυτή ακριβώς την ηλιακή ενέργεια

χρησιμοποιώντας ηλιακά ηλεκτρικά στοιχεία, πλαίσια ηλιακών κυψελίδων και γιγαντιαία κάτοπτρα ώστε να δύναται να παράγει ηλεκτρική ενέργεια και να θερμαίνει νερό καλύπτοντας μέρος των ενεργειακών του αναγκών. Στις μέρες μας καθώς το κόστος των φωτοβολταϊκών στοιχείων μειώνεται συνεχώς και σε συνδυασμό με την όλο και αυξανόμενη ευαισθητοποίηση του κοινωνικού συνόλου απέναντι στο περιβάλλον καθώς και τις νομικές δεσμεύσεις των κρατών (Συνθήκη του Kyoto) για χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, η χρήση των φωτοβολταϊκών συστημάτων εξαπλώνεται ραγδαία καθιστώντας τα ανταγωνιστικά έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας. Επίσης, δεδομένου ότι ο ήλιος θα εξαφανιστεί σαν πηγή ενέργειας σε περίπου πέντε δισεκατομμύρια χρόνια και ότι η ενέργεια που προσφέρει είναι φιλική προς το περιβάλλον, συμπεραίνουμε ότι αυτός αποτελεί αέναη πηγή ηλιακής ενέργειας. Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας έχει ιδιαίτερα οφέλη και συνοδεύεται από μια πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι των υπολοίπων ενεργειακών πηγών. Οπότε, τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι μια πολλά υποσχόμενη ενεργειακή τεχνολογία απαλλαγμένη από τις δυσμενείς περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις των υπολοίπων συμβατικών μορφών ενέργειας.

Η πρώτη παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου[2] (Εικόνα 2.2), το οποίο θα αναλυθεί εκτενώς παρακάτω, έγινε το 1836 από τον Becquerel, του οποίου η μελέτη διαπραγματευόταν την βύθιση μεταλλικών ηλεκτροδίων λευκόχρυσου και αργύρου (Pt, Ag) σε ηλεκτρολύτες. Ο Smith και ο Adams έκαναν την πρώτη αναφορά για την φωτοαγωγιμότητα το 1873 και 1876 αντίστοιχα, δουλεύοντας με σελήνιο (Se).[3] Το ανθρακένιο ήταν η πρώτη οργανική ουσία στην οποία παρατηρήθηκε φωτοαγωγιμότητα από τον Pochettino το 1906[4] και τον Volmer το 1913.[5] Την δεκαετία του 1930 κατασκευάστηκε, από τους Fischer και Godden, το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο που αποτελείτο από θειούχο αντιμόνιο (PbS). Στα τέλη των 1950 και 1960 αναγνωρίστηκε η πιθανή χρήση οργανικών υλικών σαν φωτο-συλλέκτες σε οπτικά συστήματα.[6] Η ανάγκη για υποκατάσταση των ρυπογόνων μορφών ενέργειας ήταν εμφανής ήδη από το τέλος του δέκατου ένατου αιώνα και δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση σε πρακτικές εφαρμογές που συνδέονταν με την φωτοβολταϊκή μετατροπή, όπως η παρασκευή καθαρού πυριτίου με την μέθοδο της τηγμένης ζώνης (1952) και ο σχηματισμός διόδων πυριτίου με διάχυση προσμίξεων (1954)[7] και είχε απόδοση 6%. Με το πέρασμα των χρόνων η απόδοση έφτασε το 24%,[8] για τα ηλιακά κελία βασισμένα σε κρυσταλλικό Si που παρασκευάστηκαν σε εργαστήρια.[9] Σήμερα τα ηλιακά κελία βασισμένα σε Si είναι το κυρίαρχο είδος σε PV και αντιπροσωπεύουν το 99% όλων των PV. [10]



Εικόνα 2.2. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

2.1.1 Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs) παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον ως μια νέα πηγή ενέργειας καθώς μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά και έξυπνες συσκευές.[11] Η διεσπαρμένη ετεροεπαφή (BHJ) των ΟΦΒ βασίζεται σε μείγματα που αποτελούνται από συζυγή πολυμερή ως δότες ηλεκτρονίων (D) και παράγωγα φουλερενίων ως δέκτες ηλεκτρονίων (A). Αυτά έχουν κυριαρχήσει τις τελευταίες 2 δεκαετίες στις ερευνητικές προσπάθειες, επιτυγχάνοντας φωτοβολταική απόδοση (PCE) της τάξης του ~9% και ~10% στην χρησιμοποιώντας μονοστρωματικού[12,13,14] και διαδοχικού τύπου[15] ΟΦΒ αντίστοιχα.

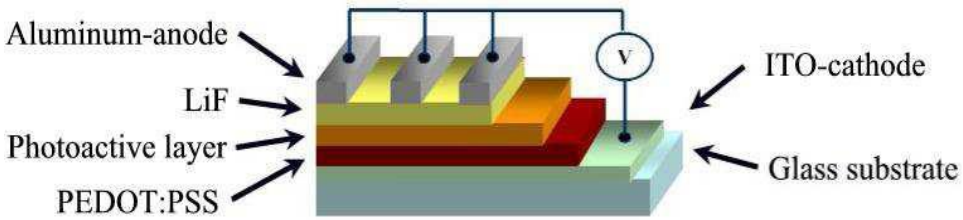
Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι φωτοβολταϊκών διατάξεων που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς: οι ηλεκτροχημικές, οι οργανικές με τη χρήση μικρών οργανικών μορίων (κυρίως χρωστικών) και οι πολυμερικές. Οι μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις (11%) μεταξύ των παραπάνω έχουν επιτευχθεί στις ηλεκτροχημικές διατάξεις από νανοκρυσταλλικό TiO_2 και προσθήκη μιας οργανικής χρωστικής. Η λειτουργία αυτής της διάταξης βασίζεται σε φωτο-ηλεκτροχημικές αρχές και είναι γνωστή σαν Grätzel cell από τον Grätzel που δημοσίευσε την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση (11%) χρησιμοποιώντας TiO_2.[16]

Μια ενδιαφέρουσα κατηγόρια υλικών ως προς τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις είναι τα συζυγιακά (ημιαγώγιμα) πολυμερή τα οποία συνδυάζουν τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες ενός ανόργανου ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω. Τα πλεονεκτήματα των πολυμερικών

έναντι των ηλεκτροχημικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι η απουσία υγρού ηλεκτρολύτη που δημιουργεί προβλήματα στη προστασία του από τον αέρα καθώς και η δυνατότητα χρήσης των συζυγιακών πολυμερών σε μεγάλες πλαστικές εύκαμπτες επιφάνειες. Επιπλέον τα πολυμερή μπορούν να εναποτεθούν πάνω στο υπόστρωμα με εύκολες τεχνικές (π.χ. spin coating) σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι εύκαμπτες πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις πιθανώς να βρίσκουν εφαρμογές σε ακανόνιστες επιφάνειες (π.χ. ρούχα) και σε μικρές φορητές ηλεκτρονικές διατάξεις όπως π.χ. σε υπολογιστές τσέπης, κινητά τηλέφωνα κ.α.

2.1.2. Αρχές λειτουργίας των Φωτοβολταϊκών συσκευών

Σχεδόν όλα τα οργανικά ηλιακά κελιά έχουν επίπεδη-στρωματική διάταξη, όπου η στοιβάδα απορρόφησης του ηλιακού φωτός βρίσκεται ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια. Το ένα από τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι ημι-διαπερατό, με το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (indium tin oxide-ITO) να χρησιμοποιείται κατά κόρον, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και μια λεπτή στοιβάδα μετάλλου. Το άλλο ηλεκτρόδιο είναι συνήθως αλουμίνιο (ασβέστιο, μαγνήσιο, χρυσός και αλλά). Η αρχιτεκτονική ενός τυπικού φωτοβολταϊκού κελιού δίδεται στην εικόνα 2.3.



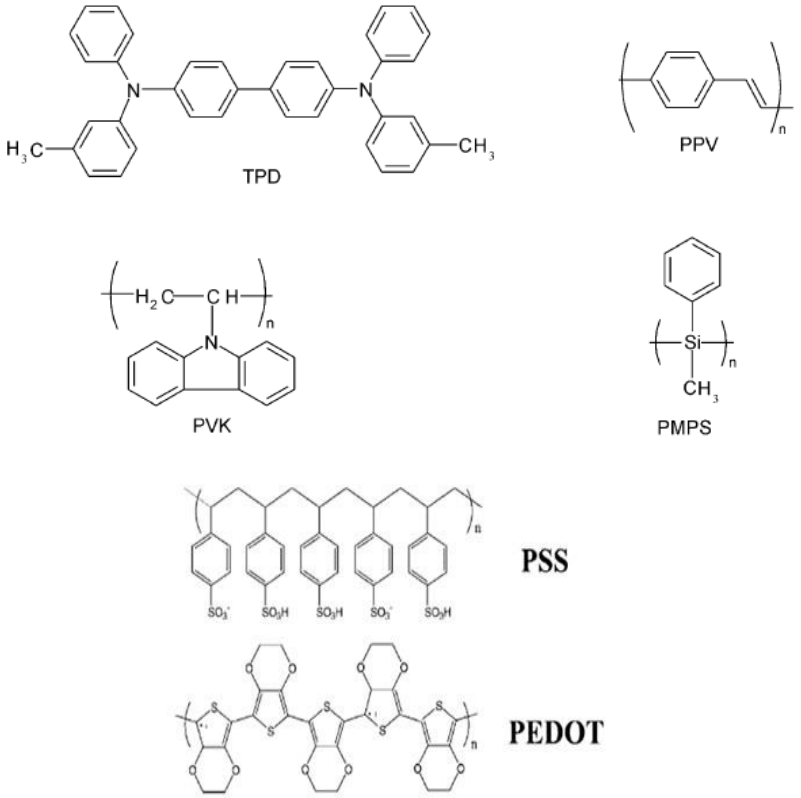
Εικόνα 2.3. Αρχιτεκτονική ενός τυπικού φωτοβολταϊκού κελιού.

2.1.3 Διαδικασία Φωτογένεσης – Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

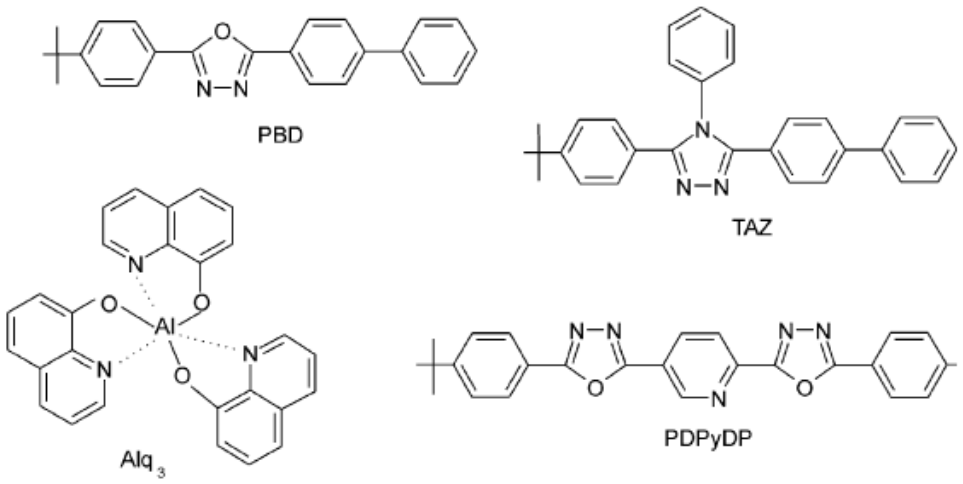
Για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή φωτονίων και η απόδοση λειτουργίας των συσκευών, έχει καθιερωθεί η πρακτική της εισαγωγής επιπλέον στοιβάδων από οργανικά υλικά

(πολυμερικά ή μικρού μοριακού βάρους), ανάμεσα στα φιλμ των πολυμερών και τα ηλεκτρόδια.

Αυτές οι επιπλέον στοιβάδες βοηθούν στη μεταφορά οπών (Hole Transport Layer) και στη μεταφορά ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η δημιουργία πολλών ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που οδηγούν στο σχηματισμό των εξιτονίων και τέλος στην παραγωγή ενέργειας. Έτσι, γίνεται χρήση πολύ λεπτών στρωμάτων. λιθίου (LiF), μαγνησίου (MgF_2) ή φθοριδίου καισίου (CsF), μεταλλικών οξειδίων (για παράδειγμα MgO και ZnO) ως ενδιάμεσων στρωμάτων μεταξύ καθόδου και του οργανικού ημιαγωγού εκπομπής Al και χρήση φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών (polyelectrolytes) και ανιονικών πολυοξομεταλλικών ενώσεων (polyoxometalates) σε μορφή διαλύματος. Στις εικόνες 2.4 και 2.5 φαίνονται διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μεταφορά οπών και ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

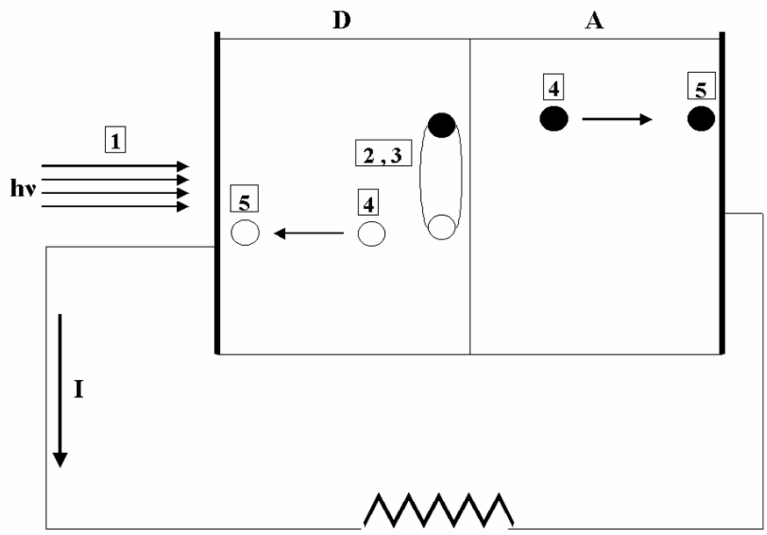


Εικόνα 2.4. Υλικά που μεταφέρουν οπές.



Εικόνα 2.5. Υλικά που μεταφέρουν ηλεκτρόνια.

Η παραγωγή ηλεκτρονίων και οπών σε έναν ημιαγωγό, κατόπιν φωτισμού του και η συλλογή των αντίθετα φορτισμένων φορτίων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια καλείται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Στους περισσότερους ανόργανους ημιαγωγούς η απορρόφηση φωτονίων παράγει ταυτόχρονα ελευθέρα ηλεκτρόνια και οπές. Αντίθετα στους οργανικούς ημιαγωγούς, όπως είναι και τα συζυγιακά πολυμερή, η φωτοδιέγερση οδηγεί στην δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων και οπών (εξιτονίων), τα οποία σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται ενωμένα κάτω από την ηλεκτροστατική έλξη Coulomb. Τα εξιτόνια πρέπει να διαχυθούν στα σημεία διαχωρισμού ώστε να διαχωριστούν στους επιμέρους ελεύθερους φορείς φορτίων. Τα αντίθετα φορτία πρέπει να 'ταξιδέψουν' στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια της διάταξης, οι οπές στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και τα ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Παρακάτω αναλύονται τα επιμέρους βήματα (Εικόνα 2.6) της φωτοβολταϊκής μετατροπής από μια οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη.



Εικόνα 2.6. Η φωτοβολταϊκή διαδικασία σε μια οργανική διάταξη, όπου (●) το ηλεκτρόνιο και (○) η οπή.

1. Απορρόφηση φωτονίων. Το πρωταρχικό βήμα για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή είναι η απορρόφηση φωτονίων του ηλιακού φάσματος από τον ημιαγωγό. Έτσι κατά το φωτισμό μιας διάταξης, ένα φωτόνιο που έχει ενέργεια $h\nu \geq E_g$ θα διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους (HOMO) στην ζώνη αγωγιμότητας (LUMO) του συζυγιακού πολυμερούς. Η περιοχή της ζώνης σθένους όπου αφαιρέθηκε το ηλεκτρόνιο, ονομάζεται οπή και θεωρείται ότι συμπεριφέρεται σαν ένα αυτοτελές θετικό φορτίο. Η περίσσεια ενέργειας ($h\nu$-E_g) θα χαθεί με τη μορφή θερμότητας. Στις περισσότερες πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις μόνο ένα μικρό ποσοστό της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται για τους παρακάτω λόγους:

- Το ενεργειακό χάσμα των συζυγιακών πολυμερών είναι μεγάλο, σε σχέση με αυτό των ανόργανων όπως π.χ. είναι του Si, το οποίο έχει E_g = 1.1 eV. Αντίθετα, τα περισσότερα ημιαγώγιμα πολυμερή έχουν ενεργειακό χάσμα $E_g \geq 2eV$ με αποτέλεσμα να απορροφούν περίπου το 30% της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Το μέγιστο της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 700 - 900 nm ενώ το μίγμα απορροφά στην περιοχή του ορατού φάσματος μεταξύ 300 - 600 nm, δηλαδή απορροφά περίπου το 30% της εισερχόμενης ακτινοβολίας (η τομή του ολοκληρώματος της φασματικής ροής με το φάσμα απορρόφησης). Έτσι η σύνθεση πολυμερών με μικρό ενεργειακό χάσμα, που θα απορροφούν

στην περιοχή κοντά στο υπέρυθρο (700 – 900 nm) του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θα έχει ως αποτέλεσμα την εκμετάλλευση του μεγαλύτερου μέρους της ισχύος της εισερχόμενης ακτινοβολίας.

- Το στρώμα της ενεργής επιφάνειας πρέπει να είναι λεπτό. Λόγω της μικρής κινητικότητας των φορέων φορτίων και του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονίων στα συζυγιακά πολυμερή απαιτείται φιλμ πάχους περίπου στα 100 nm. Ευτυχώς ο συντελεστής απορρόφησης των οργανικών υλικών είναι γενικά μεγαλύτερος από τους ανόργανους ημιαγωγούς όπως π.χ. από το Si. Έτσι ένα φιλμ πάχους 100 nm είναι αρκετό για την απορρόφηση του 60 - 90% της εισερχόμενης ακτινοβολίας.

- Ανάκλαση. Η ανάκλαση είναι σημαντικός μηχανισμός απώλειας αλλά έχει ερευνηθεί πολύ λίγο για τις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Η χρήση αντιανακλαστικού επιστρώματος όπως π.χ. SiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί στις ανόργανες φωτοβολταϊκές διατάξεις.

2. Διάχυση των εξιτονίων. Η απορρόφηση του φωτός από ένα συζυγιακό πολυμερές έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, ενός απλού εξιτονίου. Μήκος διάχυσης είναι το μήκος που διανύουν τα εξιτόνια μέχρι την επανασύνδεση τους. Τα εξιτόνια τα οποία δημιουργούνται κατά το φωτισμό θα πρέπει να φτάσουν σε περιοχές όπου θα συμβεί ο διαχωρισμός τους στα δυο αντίθετα φορτία, όμως το μήκος διάχυσης των εξιτονίων για τα πολυμερή είναι της τάξης των 10 nm, που σημαίνει ότι όταν ένα εξιτόνιο δημιουργηθεί σε απόσταση μεγαλύτερη των 10 nm από την περιοχή διαχωρισμού θα επανασυνδεθεί με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρει στις φωτοβολταϊκές ιδιότητες της διάταξης.

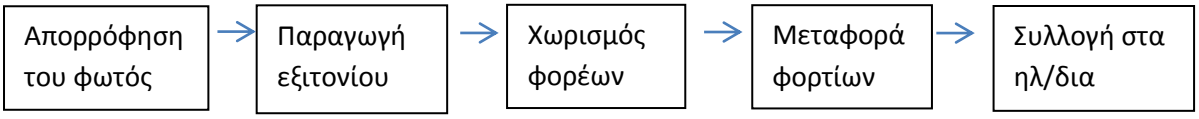
3. Διαχωρισμός φορτίων. Ο διαχωρισμός των φωτοεπαγόμενων εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς λαμβάνει χώρα στις εξής τρεις περιοχές: α) στην διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το μέταλλο (επαφή Schottky), β) σε περιοχές οπού υπάρχουν προσμίξεις όπως π.χ. το οξυγόνο ή γ) μεταξύ δυο υλικών με επαρκή διάφορα στις ηλεκτρονικές συγγένειες και στις ενέργειες ιονισμού τους. Η τρίτη περίπτωση είναι αυτή που θα αναλυθεί περισσότερο για αυτό θα αναφερθούμε και παρακάτω σε αυτή. Σαν ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity, *EA*) ορίζεται η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού στο επίπεδο μηδενικής ενέργειας (στάθμη κενού), ενώ ενέργεια ιονισμού (ionization potential, *IP*) είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στο επίπεδο μηδενικής ενέργειας. Το υλικό με την μεγαλύτερη ηλεκτρονική συγγένεια θα δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων (electron

acceptor, A) ενώ το υλικό με την χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού θα φορτιστεί θετικά αφού θα δώσει το ηλεκτρόνιο του στον A και θα αναφέρεται σαν δότης ηλεκτρονίων (electron donor, D). Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίου σε μια πολυμερική φωτοβολταϊκή διάταξη θα εξηγηθούν εκτενέστερα παρακάτω.[17]

4. Μεταφορά των φορτίων. Η μεταφορά των δυο αντίθετων φορτίων επηρεάζεται από την επανασύνδεση τους με αποτέλεσμα τη σύγχρονη εκπομπή ακτινοβολίας (radiative process), ειδικά αν το ίδιο πολυμερές λειτουργεί σαν μέσο μεταφοράς τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών. Επίσης κέντρα όπου θα συμβεί επανασύνδεση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (non radiative process) όπως π.χ. σε προσμίξεις, είναι μια διεργασία η οποία δεν είναι επιθυμητή στις συγκεκριμένες διατάξεις όπως και στις PLEDs.

5. Συλλογή φορτίων. Η επιλογή ενός ηλεκτροδίου με μικρό έργο εξόδου σαν το ηλεκτρόδιο συλλογής των ηλεκτρονίων και ενός διαφανούς ηλεκτροδίου με μεγάλο έργο εξόδου σαν ηλεκτρόδιο συλλογής οπών είναι σημαντική για την σωστή λειτουργία των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Σαν έργο εξόδου (work function- WF) ενός μετάλλου ορίζεται η ενέργεια που απαιτείται ώστε να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη στάθμη Fermi E_f σε άπειρη απόσταση από αυτό.

Έτσι ολοκληρώνεται η πορεία λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου (εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7. Πορεία λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

2.1.4 Οργανικά Υλικά

Τα πολυμερικά υλικά αναπτύσσονται σε υμένια από διάλυμα με τη μέθοδο της εναπόθεσης με σταγόνα (drop casting), με περιστροφή (spin coating) ή με την τεχνική της εκτύπωσης (printing techniques), ενώ υμένια μικρών οργανικών μορίων αλλά και των μονομερών από τα οποία συντίθενται τα πολυμερή παρασκευάζονται με τήξη ή με εξάχνωση. Στα πειράματα που πραγματοποιούνται με σκοπό τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών αλλά και των διεπιφανειών που αυτά δημιουργούν με ανόργανα υποστρώματα, επιλέγονται τα μονομερή μόρια των πολυμερών ή μικρά οργανικά μόρια τα οποία είναι εύκολο να εξαχνωθούν σε συνθήκες υπερυψηλού κενού με σκοπό την παρασκευή πολύ λεπτών υμενίων με υψηλή καθαρότητα.

Παρακάτω αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά μόρια οργανικών υλικών τα οποία αποτελούν αντικείμενο εκτενούς μελέτης και ήδη εφαρμόζονται στη μικροηλεκτρονική. Ο μοριακός τύπος τους δίνεται στην εικόνα 2.8.

• **Poly(para-phenylenevinylene) (PPV).** Είναι το πρώτο αγώγιμο πολυμερές που εφαρμόστηκε σε OLEDs.[18] Οι αξιόλογες οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν ικανό για εφαρμογές ως ενεργό κανάλι και σε άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως τρανζίστορ και ηλιακά στοιχεία.[,19,20,21,22,23]

• **Polyfluorene (PFO).** Έχει τη μορφή άοσμων λευκών κρυσταλλιτών, είναι φθορίζον υλικό, αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, εφαρμόζεται ως φωτοεκπομπός σε OLEDs και συμπολυμερή του εξετάζονται για εφαρμογή σε ηλιακά στοιχεία. [24,25]

• **Poly(3-alkylthiophene) (P3AT).** Ανήκει στα πολυθειοφαίνια (PTs) των οποίων η αγωγιμότητα βελτιώνεται σημαντικά με προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων στις π-ηλεκτρονιακές τους καταστάσεις, γι' αυτό και ονομάζονται συνθετικά μέταλλα (synthetic metals). Επίσης οι οπτικές τους ιδιότητες καθορίζονται σημαντικά από την παρουσία απεντοπισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων και επηρεάζονται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και την επίδραση εξωτερικού δυναμικού. Οι μεταβαλλόμενες ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες καθιστούν αυτά τα υλικά ελκυστικά για εφαρμογές σε ηλεκτρονικούς αισθητήρες, τρανζίστορ, διόδους, ηλιακά στοιχεία, φωτοχημικούς αντιστάτες και μπαταρίες. [26,27]

• **Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq_3).** Εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές και αποτελεί το πρώτο υλικό που εφαρμόστηκε σε OLEDs το 1987 και αργότερα σε τρανζίστορ.[28] Είναι το πρώτο υλικό στο οποίο παρατηρήθηκε ότι με αλλαγή των υποκαταστατών στους δακτυλίους του μορίου του μεταβάλλονται οι φωτοαγώγιμες ιδιότητές του και επηρεάζεται η λειτουργία της διάταξης, όπου αυτό εφαρμόζεται.[29]

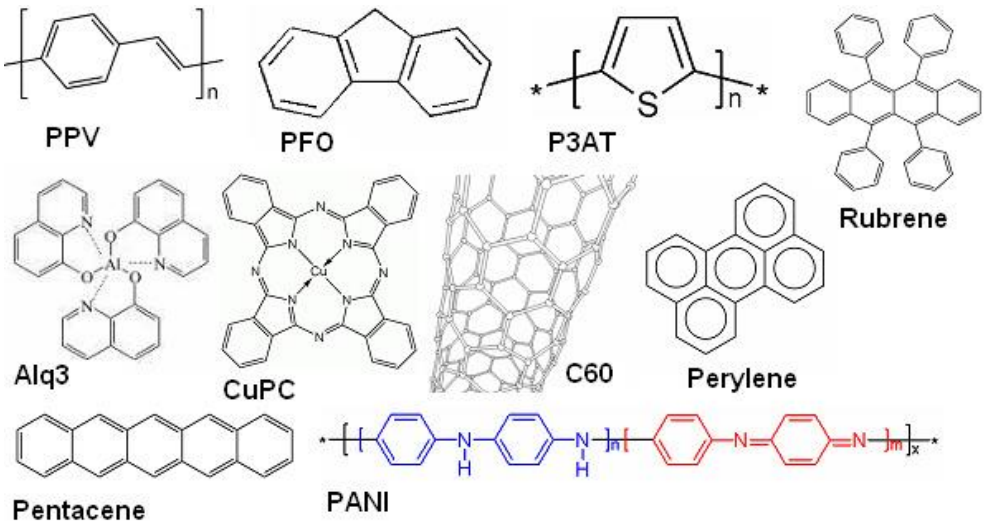
• **Fullerene (C_{60}).** Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 και είναι μόρια αποτελούμενα εξολοκλήρου από άνθρακα με δομή κοίλης σφαίρας. Το C_{60} λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων σε διατάξεις με κανάλια οργανικών μορίων όπως είναι το PPV και τα παράγωγά του, όπου παρατηρείται ότι διευκολύνει τη μεταφορά του επαγόμενου φορτίου βελτιώνοντας την απόδοση της διάταξης. [30]

• **Pentacene.** Ανήκει στην ομάδα των oligoacenes (athracene, tetracene, pentacene), είναι ένα μόριο πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των καλών ιδιοτήτων του στη διαδικασία μεταφοράς φορέων φορτίου. Αναπτύσσεται ομοιόμορφα σε υπέρλεπτα υμένια, ενώ με τη μέθοδο της εναπόθεσης με εξάχνωση σε κενό παράγονται υπερκαθαρά υμένια του ολιγομερούς αυτού τα οποία και χρησιμοποιούνται σε διατάξεις μικροηλεκτρονικής (τρανζίστορ, ηλιακά στοιχεία). [31,32]

• **Perylene.** Παράγωγό του είναι το PTCDA (3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic dianhydrite). Είναι ένα καφέ στερεό που παρουσιάζει μπλε φθορισμό και χρησιμοποιείται σε OLEDs.[33] Παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στα 434 nm και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (1.2 x 10-5 mmol/l) όπως άλλωστε και η πλειοψηφία των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων.

• **Rubrene (5,6,11,12-Tetraphenyltetracene).** Είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας κόκκινου χρώματος σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης, που χρησιμοποιείται ως οργανικός ημιαγωγός σε διόδους, τρανζίστορ και αισθητήρες. Το ρουμπρένιο είναι ο οργανικός ημιαγωγός με την μεγαλύτερη ευκινησία φορέων φορτίου (~30 cm^2 / Vs σε RT) που έχει αναφερθεί για εφαρμογή σε FET. [34,35]

• **Polyaniline (PANI).** Εμφανίζεται σε ενώσεις με πολυακετυλένια και πολυπυρόλες. Η καθαρή πολυανιλίνη έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα 100 S/cm ενώ η τιμή αυτή μεταβάλλεται από 10-10 μέχρι 10 S/cm ανάλογα με την διαδικασία παρασκευής που ακολουθείται. [36,37]



Εικόνα 2.8. Μοριακή δομή διάφορων οργανικών μορίων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών.

2.2 Φωτοβολταϊκός Χαρακτηρισμός

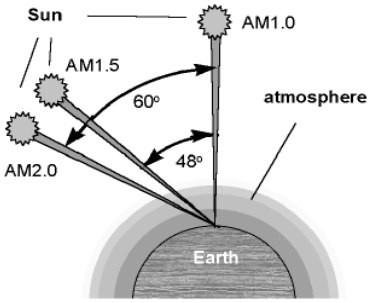
Παρακάτω θα παρατεθούν τα βασικά μεγέθη που απαιτούνται για τον χαρακτηρισμό των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Τα μεγέθη αυτά εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο στις ανόργανες φωτοβολταϊκές διατάξεις, αλλά μπορούν να εφαρμοστούν και στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.

2.2.1 Ηλιακή ακτινοβολία

Η ηλιακή ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας πριν από την είσοδο της στην ατμόσφαιρα, ονομάζεται ηλιακή σταθερά και είναι περίπου ίση με 1370W/m^2. Η ηλιακή ακτινοβολία κατά την είσοδο μέσα από την ατμόσφαιρα μεταβάλλεται λόγω σκεδάσεως που οφείλεται στα μόρια του H_2O (υδρατμούς), στο όζον και στο CO_2. Ένα μέτρο που εκφράζει το βαθμό που επηρεάζεται η ηλιακή ακτινοβολία από την ατμόσφαιρα είναι η μάζα αέρος (Air Mass, A.M.) και δίνεται από τη σχέση 1:

$$A.M. = \frac{1}{\cos\theta_z} \qquad (1)$$

όπου θ_z είναι η γωνία που σχηματίζει ο ήλιος με το ζενίθ, όπως φαίνεται στο Εικόνα 2.9. Η μέτρηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων συνήθως πραγματοποιείται για ηλιακή ακτινοβολία A.M. 1.5.

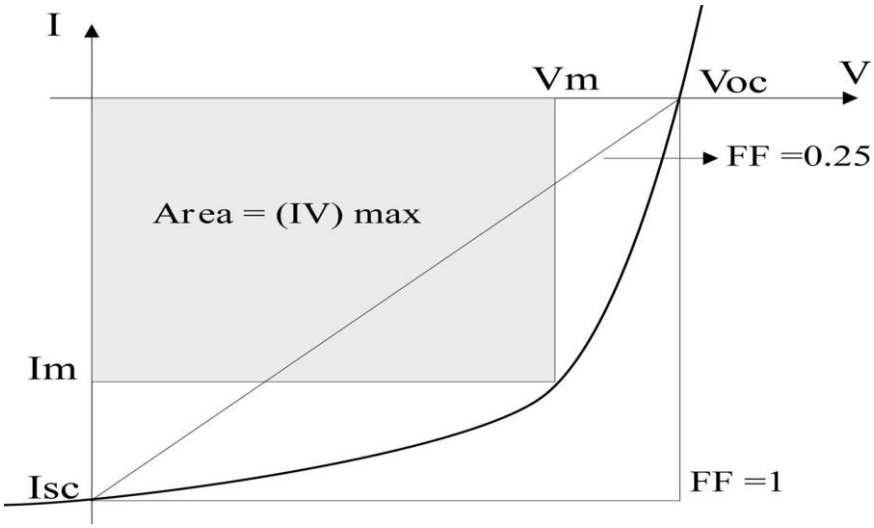


Εικόνα 2.9. Μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την είσοδο της στην ατμόσφαιρα σε μονάδες μάζας αέρος (A.M.).[38]

Η ενεργειακή απόδοση μπορεί να υπολογιστεί για μονοχρωματική ακτινοβολία ή για πολυχρωματική, αλλά πρέπει να υπολογίζεται με βάση την ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι για το σωστό υπολογισμό της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων, πρέπει να υπάρχει μια συσκευή η οποία θα αποτελείται από μια πηγή φωτός και τα κατάλληλα φίλτρα (solar simulator), η οποία θα προσομοιάζει την ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στη γη και όταν ο ήλιος βρίσκεται σε γωνία 48° με το ζενίθ (A.M. 1.5).

2.2.2 Ενεργειακή Απόδοση

Σε κάθε διάταξη μετατροπής ενέργειας, από μια μορφή σε άλλη, το μέγεθος που ενδιαφέρει και ουσιαστικά χαρακτηρίζει τη διάταξη είναι η απόδοσή της. Από μετρήσεις ρεύματος-τάσης μιας διάταξης είναι δυνατόν να εξαχθούν κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη από τα οποία μπορεί να υπολογιστεί η ενεργειακή της απόδοση. Η γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης (I-V) μιας φωτοβολταϊκής διάταξης φαίνεται στην Εικόνα 2.10. Ο παράγοντας πλήρωσης (fill factor-FF) μπορεί να εξαρτάται από τη μορφή των IV καμπύλων. Σε μια ιδανική σταθερή γεννήτρια ρεύματος η μέγιστη δύναμη που μπορεί να εξαχθεί είναι το V_{oc} και I_{sc} και του FF=1. Σε μια σταθερή εσωτερική γεννήτρια αντίστασης το IV είναι τριγωνικό και FF=0.25.



Εικόνα 2.10. Σχηματική καμπύλη τάσης-ρεύματος του ηλιακού στοιχείου που δείχνει τις παραμέτρους των διατάξεων I_{sc}, V_{oc}, I_m, V_m και $FF=I_m V_m/(I_{sc} V_{oc})$.

Από την παραπάνω γραφική μπορούν να εξαχθούν τα μεγέθη που είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης:

- Η τομή της καμπύλης με τον άξονα του ρεύματος είναι το ρεύμα βραχυκύκλωσης της διάταξης I_{sc} (short circuit current). Το I_{sc} είναι το μέγιστο ρεύμα της φωτοβολταϊκής διάταξης, κάτω από συγκεκριμένη ακτινοβόληση (αυξάνονται συνήθως γραμμικά), εάν το εξωτερικό κύκλωμα έχει μηδενική αντίσταση. Το I_{sc} στις πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις εξαρτάται κυρίως από την μορφολογία της ενεργής επιφάνειας και την κινητικότητα των φωτοεπαγόμενων φορτίων.

- Εάν τοποθετηθεί εξωτερική αντίσταση, τότε θα παρατηρήσουμε ηλεκτρική τάση στα άκρα της (δηλαδή στα άκρα της φωτοβολταϊκής διάταξης). Εάν αυξάνεται η αντίσταση, τότε θα μειώνεται το εξωτερικό ρεύμα, το οποίο τελικά θα μηδενιστεί όταν η τάση φτάσει την τιμή του ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}, τάση ανοιχτού κυκλώματος).

- Είναι προφανές ότι έχουμε την μέγιστη παραγωγή ισχύος όταν το γινόμενο τάσης ρεύματος (I x V), είναι μέγιστο, και αυτό μπορεί να βρεθεί στο τέταρτο τεταρτημόριο της

γραφικής παράστασης ρεύματος-τάσης. Ο λόγος του γινομένου $(I \times V)_{max}$ προς το γινόμενο $(I_{sc} \times V_{oc})$ ονομάζεται παράγοντας πλήρωσης (fill factor-FF):

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \qquad (2)$$

Ο παράγοντας πλήρωσης ουσιαστικά είναι ο λόγος των δυο τετραγώνων που σχηματίζονται στο τέταρτο τεταρτημόριο της γραφικής παράστασης, όπως φαίνεται από το σχήμα 16. Ο FF δίνει ένα μέτρο κατά πόσο αποκλίνει η γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης από την ιδανική περίπτωση, ενώ όσο μεγαλύτερος είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι η φωτοβολταϊκή διάταξη. Στην απίθανη περίπτωση ο FF να ισούται με 1, τότε η φωτοβολταϊκή διάταξη θα παρέχει ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ των τάσεων 0 και V_{oc}. Από τη σχέση 3 προκύπτει:

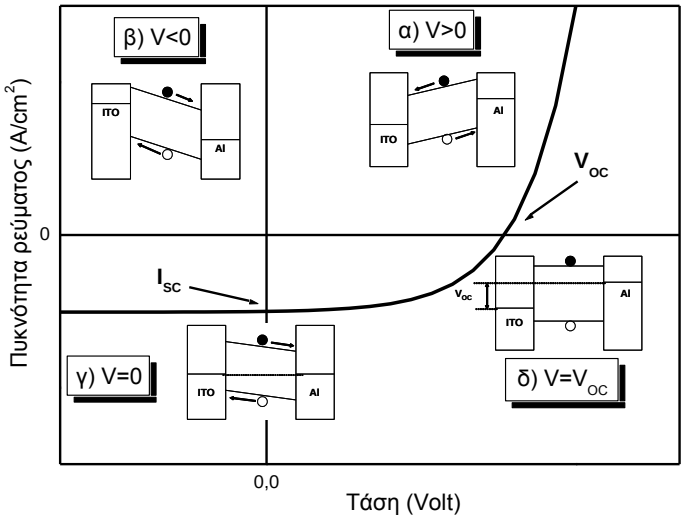
$$P_{\max} = (I \times V)_{\max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \qquad (3)$$

Η ενεργειακή απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης είναι ο λόγος της μέγιστης ισχύς P_{max} προς την ισχύ της εισερχόμενης ακτινοβολίας P_{inc}, δηλαδή :

$$n = \frac{P_{\max}}{P_{inc}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{inc}} \qquad (4)$$

2.2.3 Ανάλυση της Γραφικής Παράστασης Ρεύματος-Τάσης

Η γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης χωρίζεται σε τέσσερις περιοχές ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.11. Επίσης φαίνονται και τα ενεργειακά διαγράμματα μια πολυμερικής μονοστρωματικής διάταξης που αντιστοιχούν σε κάθε περιοχή της γραφικής.



Εικόνα 2.11. Συσχέτιση των IV χαρακτηριστικών με τα ενεργειακά διαγράμματα μιας πολυμερικής μονοστρωματικής διάταξης.

Κατά την ορθή πόλωση της διάταξης (1° τεταρτημόριο, περίπτωση α) τα ηλεκτρόνια εγχέονται από το Al στην ζώνη αγωγιμότητας του πολυμερούς (LUMO) ενώ οι οπές από το ITO στην ζώνη σθένους (HOMO) του πολυμερούς. Για τάσεις μεγαλύτερες από την τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), το ρεύμα τόσο κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης, όσο και στο σκοτάδι (δεν φαίνεται στο σχήμα 16) ταυτίζονται αφού το φωτοεπαγόμενο ρεύμα έχει πολύ μικρή επίδραση στο ρεύμα της διάταξης που οφείλεται στην εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση. Στην κατάσταση σκότους, τα αντίθετα φορτία (πολαρόνια οπής και ηλεκτρονίου) λόγω έλξης κατά Coulomb έλκονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός απλού εξιτονίου και την εκπομπή φωτός, διαδικασία στην οποία στηρίζονται οι πολυμερικές δίοδοι εκπομπής φωτός (PLEDs).

Στην περίπτωση της ανάστροφης πόλωσης (3° τεταρτημόριο, περίπτωση β) η διάταξη λειτουργεί σαν φωτοανιχνευτής. Τα φωτοδιεγειρόμενα φορτία μεταφέρονται κάτω από την

επίδραση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, οι οπές στο ITO και τα ηλεκτρόνια στο Al.

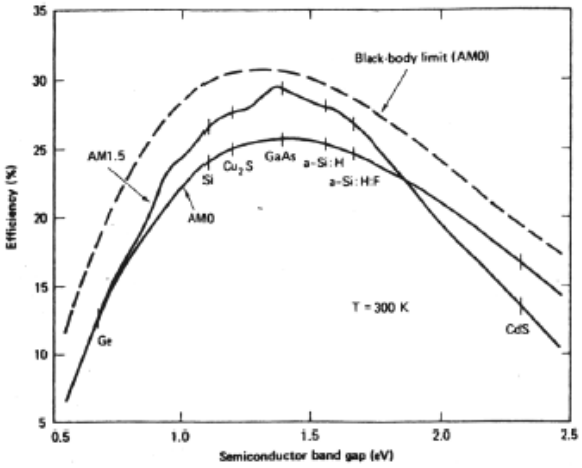
Στην γ) περίπτωση όπου δεν εφαρμόζεται τάση και με φωτισμό της διάταξης, παρατηρείται το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}), όπου οι οπές μεταφέρονται στο ITO ενώ τα ηλεκτρόνια προς το Al. Η δύναμη που κινεί τους φορείς φορτίου για την περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 16 είναι το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται εξαιτίας της διαφοράς των έργων εξαγωγής των δυο ηλεκτροδίων.

Στην κατάσταση όπου παρατηρείται η τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) (περίπτωση δ) οι φορείς φορτίου δεν μετακινούνται προς κάποια κατεύθυνση, επομένως το ρεύμα είναι μηδενικό. Η μέγιστη τάση ανοιχτού κυκλώματος που θα παρατηρηθεί, είναι διάφορα των έργων εξαγωγής των δυο μετάλλων.

2.2.4 Μέγιστη Θεωρητική Ενεργειακή Απόδοση

Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού επηρεάζει τη μέγιστη θεωρητική απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης. Όσο μικρότερο είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, τόσο περισσότερα φωτόνια θα απορροφηθούν, επομένως τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα που θα παραχθεί από τη διάταξη. Από την άλλη, τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται από φωτόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα, θα φθάσουν στις υψηλότερες δονητικές στάθμες της διεγερμένης κατάστασης, από όπου θα καταλήξουν στην χαμηλότερη δονητική (LUMO) με έκλυση θερμότητας. Στους ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα οι απώλειες λόγω θερμότητας είναι μεγαλύτερες σε σχέση με ένα ημιαγωγό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Έτσι πρέπει να βρεθεί το κατάλληλο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη θεωρητική απόδοση.

Η εικόνα 2.12 παριστάνει τη μεταβολή της ενεργειακής απόδοση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Η γραφική παράσταση δείχνει ότι η μέγιστη θεωρητική απόδοση (κοντά στο 30%) επιτυγχάνεται για ημιαγωγούς με ενεργειακό χάσμα 1.1 - 1.5 eV. Το ισχυρό πλεονέκτημα των συζυγιακών πολυμερών είναι ότι μέσω της χημικής σύνθεσης μπορούν να συντεθούν πολυμερή με το επιθυμητό ενεργειακό χάσμα.

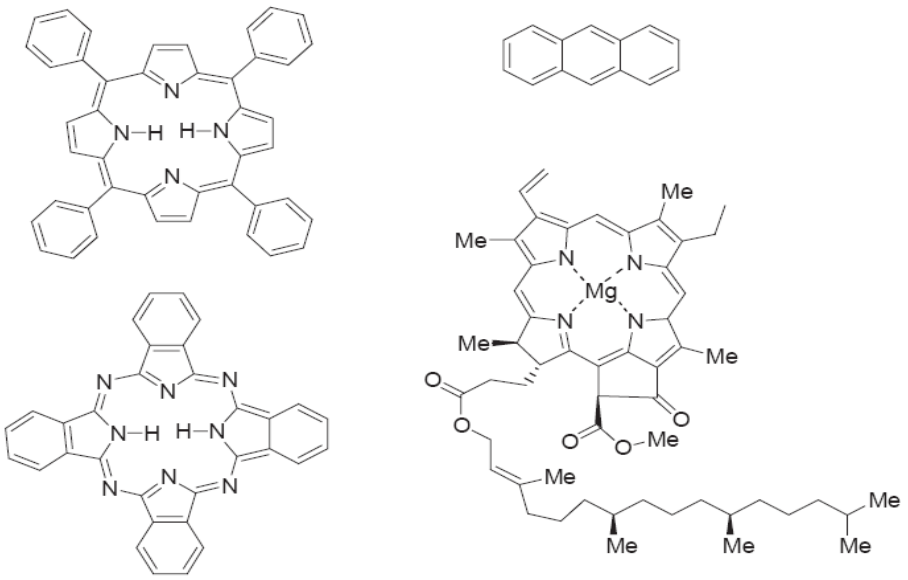


Εικόνα 2.12. Ενεργειακή απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης σε συνάρτηση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

Πρέπει να σημειωθεί ότι εάν η ενεργειακή απόδοση υπολογίζεται με βάση την μονοχρωματική ακτινοβολία, τότε οι τιμές θα είναι σαφώς υψηλότερες σε σχέση με αυτές που υπολογίζονται με βάση την πολυχρωματική προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, αφού οι απώλειες αυτές λόγω θερμοποίησης και περιορισμένης απορρόφησης από τον ημιαγωγό είναι πολύ μικρότερες έως ανύπαρκτες.

2.3 Ηλιακά κελιά με χρωστικές ουσίες

Η φωτοαγωγιμότητα παρατηρήθηκε αρχικά στο ανθρακένιο (Εικόνα 2.13) στις αρχές του 20ου αιώνα. Από το 1950 το ανθρακένιο μελετήθηκε έντονα και αυτό γιατί η κρυσταλλική του δομή ήταν ακριβώς προσδιορισμένη σχετικά νωρίς[39] και επειδή μονοκρύσταλλοι μεγάλης καθαρότητας αυτού του υλικού ήταν διαθέσιμοι.[40] Οι πρώτες πραγματικές PV έρευνες έγιναν σε πορφυρίνες και PCS, και αυτό το είδος χρωστικών παρέμεινε ανάμεσα στις πιο μελετημένες χρωστικές.



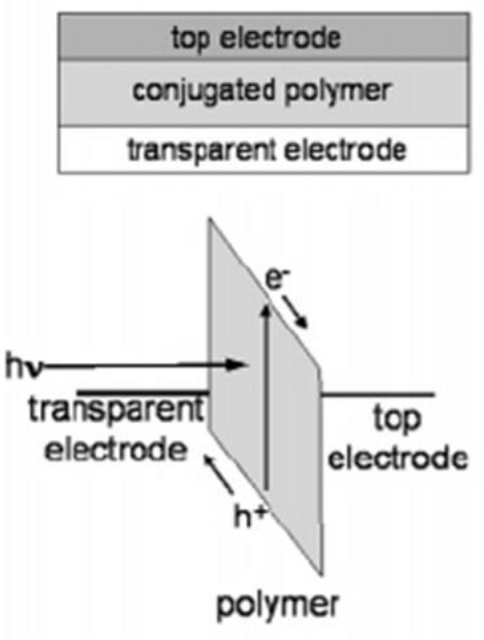
Εικόνα 2.13. Μερικά από τα μόρια που μελετήθηκαν στην αρχή. Επάνω: TPP, ανθρακένιο. Κάτω: φθαλοκυανίνη και χλωροφύλλη-α.

Αυτές οι ουσίες παρασκευάζονται εύκολα, είναι έντονα χρωματισμένες και σχηματίζουν κρυσταλλικά φιλμ με εναπόθεση υπό κενό, και έχουν καλές ημιαγώγιμες ιδιότητες. Επίσης, συμπλοκοποιούνται εύκολα με ένα μεγάλο αριθμό ιόντων μετάλλων. Το 1958 οι Kearns και Calvin εργάσθηκαν με φθαλοκυανίνες που περιείχαν Μαγνήσιο (MgPc) μεταξύ δυο γυάλινων ηλεκτροδίων και μέτρησαν τάση φωτός 200mV. [41] Έξι χρόνια μετά το 1964 ο Delacote et al.[42] παρατήρησαν ένα φαινόμενο διέγερσης όταν φθαλοκυανίνες που περιείχαν χαλκό τοποθετήθηκαν ανάμεσα σε διαφορετικά μέταλλα. Το 1971 οι Federov και Benderskii

ερεύνησαν ξανά το MgPc και βρήκαν ότι οι ιδιότητες αυτού είναι άμεσα εξαρτώμενες από την έκθεσή του στο οξυγόνο. [43]

2.3.1 Μονοστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

Μια από τις πρώτες αναφορές για την εμφάνιση φωτοβολταϊκού φαινομένου από συζυγιακό πολυμερές δημοσιεύτηκε το 1994[44] και αφορούσε ένα λεπτό υμένιο από PPV τοποθετημένο μεταξύ ενός διαφανούς ηλεκτροδίου από ITO (οξείδιο του ινδίου-κασσιτέρου) και ενός μετάλλου χαμηλού έργου εξαγωγής όπως φαίνεται στο εικόνα 2.14.



Εικόνα 2.14. Σχηματική αναπαράσταση μονοστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

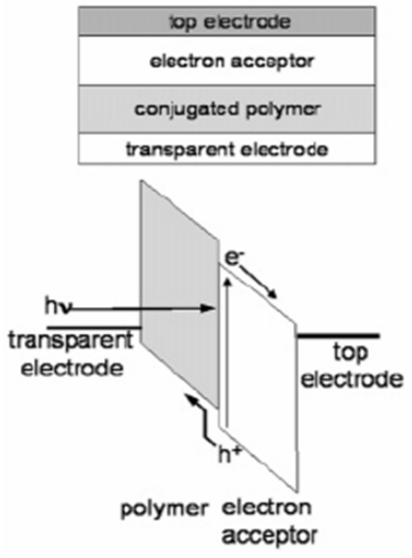
Όταν φως με ένταση ~10 mW/cm^2 ακτινοβολήσει μια τέτοια διάταξη δημιουργείται μια τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) μεταξύ 1.2 και 1.7 V που εξαρτάται από το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται. Στις περισσότερες περιπτώσεις η τάση ανοιχτού κυκλώματος ήταν περίπου ίση με τη διαφορά των έργων εξαγωγής των δύο ηλεκτροδίων. Αυτό δείχνει ότι σε μία μονοστρωματική φωτοβολταϊκή διάταξη που αποτελείται από συζυγιακό πολυμερές η

τάση ανοιχτού κυκλώματος μπορεί εν μέρει να οφείλεται στη διαφορά των έργων εξαγωγής των ηλεκτροδίων. Παρ' όλα αυτά, περαιτέρω μελέτες έχουν δείξει ότι υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που συνεισφέρουν στη τάση ανοιχτού κυκλώματος όπως είναι το μη μηδενικό ρεύμα στο σκοτάδι,[45] και το επίπεδο Fermi.[46]

Παρ' όλο που οι μονοστρωματικές φωτοβολταϊκές διατάξεις τείνουν να παράγουν υψηλές τάσεις ανοιχτού κυκλώματος[47] το ηλεκτρικό ρεύμα που δημιουργούν είναι πολύ χαμηλό. Για παράδειγμα, όταν η προηγούμενη φωτοβολταϊκή διάταξη του ITO-PPV-μετάλλου διεγερθεί σε μήκος κύματος 458 nm, η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE external quantum efficiency) που ορίζεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγει η φωτοβολταϊκή διάταξη για κάθε φωτόνιο που εισέρχεται, κυμαίνεται μεταξύ 0.1 – 1%. Η μεγάλη αυτή απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ των φωτονίων που απορροφούνται στο μέγιστο του μήκους κύματος από ένα ~100 nm συζυγιακό πολυμερικό υμένιο (>50%) και της χαμηλής EQE (1%) μιας μονοστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταξης δείχνει την ισχυρή τάση των φωτο-διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών στα συζυγή πολυμερή για επανασύζευξη.

2.3.2 Διστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

Μια εξέλιξη κλειδί στη βελτιστοποίηση της αρχιτεκτονικής της φωτοβολταϊκής διάταξης που αποτελείται από οργανικούς ημιαγωγούς δημοσιεύτηκε από τον Tang και τους συνεργάτες του το 1985 που ανακάλυψε ότι με τη δημιουργία διστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταξης από οργανικούς ημιαγωγούς με κατάλληλα διευθετημένες ενεργειακές στάθμες η EQE της φωτοβολταϊκής διάταξης αυξήθηκε στο 15% όταν ακτινοβοληθεί στο μήκος κύματος του μέγιστου απορρόφησης.[48] Από την ανάλυση του φάσματος της EQE της διστρωματικής του διάταξης, ο Tang συμπέρανε ότι η βελτίωση στην απόδοση οφείλεται στο διαχωρισμό των φορτίων στην επιφάνεια μεταξύ των δύο ημιαγωγών. Εξιτόνια που ενεργοποιούνται σε μερικά νανόμετρα μέσα στην ετεροεπαφή των δύο ημιαγωγών μπορούν να διαχωριστούν και να διαχυθούν προς στην κοινή επιφάνεια των ημιαγωγών και να προκαλέσουν κίνηση ηλεκτρονίων ή μεταφορά οπών όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.15.



Εικόνα 2.15. Σχηματική αναπαράσταση διστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

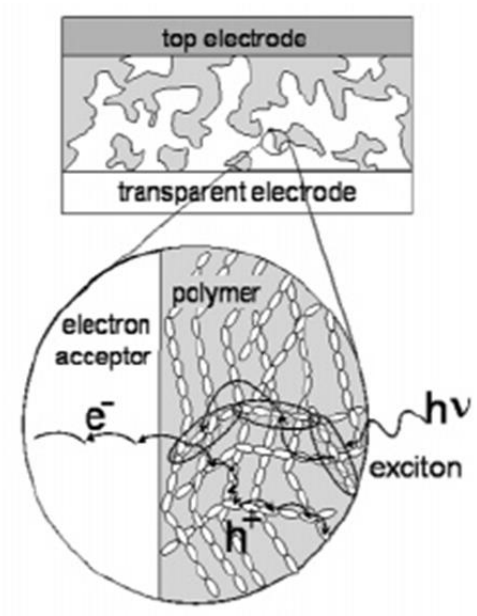
Η διαδικασία αυτή της μεταφοράς φορτίου οδήγησε στο μερικό διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η επανασύζευξη τους και να επιτρέπεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ένα ηλεκτρόδιο και των οπών στο άλλο.

Ο Sariciftci με τους συνεργάτες του ήταν ο πρώτος που εφάρμοσε την τεχνική της διστρωματικής διάταξης σε ένα πολυμερικό φωτοβολταϊκό κελί με την εξάχνωση C_{60} (φουλερένιο) πάνω σ' ένα στρώμα από MEH-PPV.[49] Σ' αυτό το φωτοβολταϊκό κελί το MEH-PPV είχε το ρόλο του να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και να μεταφέρει τις δημιουργούμενες οπές στο ηλεκτρόδιο του ITO. Το C_{60} με μια ηλεκτραρνητικότητα περίπου 0.7 eV μεγαλύτερη από αυτή του MEH-PPV, χρησιμοποιήθηκε στο να δέχεται τα ηλεκτρόνια από το συζυγιακό πολυμερές και να τα μεταφέρει στο ηλεκτρόδιο του αλουμινίου ή του χρυσού. Παρ' όλο που η αρχική φωτοβολταϊκή διάταξη παρουσίασε ~1.2% EQE στα 514 nm δηλαδή μια πολύ μικρή βελτίωση έναντι της μονοστρωματικής πολυμερικής φωτοβολταϊκής διάταξης, ο Halls με τους συνεργάτες του κατάφεραν και αύξησαν στο 9% την EQE με το να βελτιστοποιήσουν το πάχος των υμενίων του MEH-PPV και του C_{60}. Αυτά τα πειράματα παρουσίασαν την αρχή ότι για αποτελεσματικά πολυμερικά φωτοβολταϊκά κελιά είναι απαραίτητη η ύπαρξη κοινής επιφάνειας μεταξύ του πολυμερούς και ενός άλλου ημιαγωγού ώστε να επιτρέπουν στα εξιτόνια να απεντοπιστούν.

2.3.3 Φωτοβολταϊκές Διατάξεις Διεσπαρμένων Ετεροεπαφών

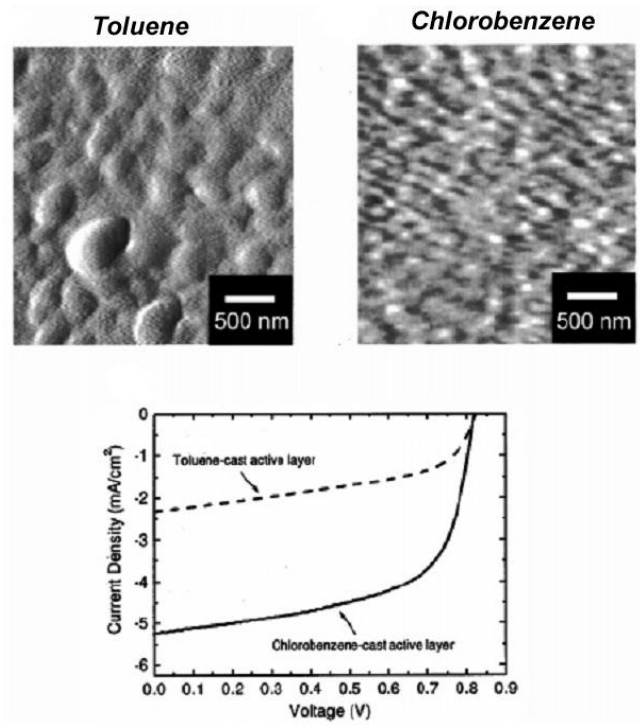
Παράγωγα του PPV / PCBM

Ο Yu και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν ότι μίγματα του MEH-PPV με μια διαλυτή μορφή του C_{60} που ονομάζεται (6,6)-φαινυλο C_{61}-μεθυλικο εστέρα του βουτυρικού οξέος (PCBM) παρουσιάζουν τόσο απόσβεση της φωτοφωταύγειας του πολυμερούς όσο και καλύτερη μεταφορά των φορτίων.[50] Αυτή η διάταξη οδήγησε σε μια δραματική αύξηση της απόδοσης της φωτοβολταϊκής διάταξης με μια EQE της τάξης του 45% όταν χρησιμοποιήθηκε 80% από το PCBM. Σ' αυτά τα φωτοβολταϊκά κελιά (Εικόνα 2.16) τόσο ο ηλεκτρονιοδέκτης (PCBM) όσο και ο ηλεκτρονιοδότης (το συζυγιακό πολυμερές) βρίσκονται σε επαφή με το κάθε ηλεκτρόδιο και είναι αποδεκτό ότι τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο και οι οπές στο ηλεκτρόδιο του ITO.



Εικόνα 2.16. Σχηματική αναπαράσταση φωτοβολταϊκής διάταξης διεσπαρμένων ετεροεπαφών.

Η φωτοβολταϊκή διάταξη διεσπαρμένων ετεροεπαφών συζυγιακού πολυμερούς / PCBM είναι αυτή τη στιγμή η καλύτερη αρχιτεκτονική κατασκευής φωτοβολταϊκού κελιού. Μια σημαντική εξέλιξη σ' αυτή τη διάταξη παρουσιάστηκε από το Shaheen και τους συνεργάτες του[51] που ανακάλυψε ότι η μορφολογία του μίγματος MEH-PPV / PCBM, με την εναπόθεση του πολυμερούς και του PCBM από ένα διαλύτη που αποτρέπει το διαχωρισμό φάσης σε μεγάλη κλίμακα και ευνοεί το πακετάρισμα των πολυμερικών αλυσίδων, επηρεάζει σημαντικά τη φωτοβολταϊκή απόδοση όπως φαίνεται στο εικόνα 2.17. Η αλλαγή στο διαλύτη από τολουόλιο σε χλωροβενζόλιο εκτός του ότι αποτρέπει τη δημιουργία απομονωμένων περιοχών του πολυμερούς και του PCBM στο υμένιο αυξάνει και τη φωτοβολταϊκή απόδοση από το 0.1% στη περίπτωση που χρησιμοποιείται το τολουόλιο σε 2.5% στη περίπτωση που χρησιμοποιείται το χλωροβενζόλιο.



Εικόνα 2.17. Μορφολογία και γραφική παράσταση (I-V) του μίγματος MDMO-PPV / PCBM χρησιμοποιώντας ως διαλύτες τολουόλιο (Toluene) και χλωροβενζόλιο (Chlorobenzene).

Αν μπορεί να διασφαλιστεί ένα υψηλό ποσοστό (>95%) απεντοπισμού των εξιτονίων στο φωτοβολταϊκό κελί με την πολύ καλή ανάμειξη των δύο συστατικών, όπως στην περίπτωση του μίγματος πολυμερούς / PCBM τότε μπορούμε να επιτύχουμε υψηλή EQE που θα προκύπτει από την εξαγωγή των διαχωρισμένων φορτίων από το υμένιο πριν συμβεί η συναγωνιστική επανασύζευξη τους. Αυτή η διαδικασία επανασύζευξης, που ονομάζεται επιστροφή του ηλεκτρονίου (back electron transfer), μπορεί να συμβεί όταν μια οπή από το συζυγιακό πολυμερές επανασυζευχθεί με ένα ηλεκτρόνιο από το υλικό που έχει το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων. Για το σύστημα MDMO-PPV / PCBM η διαδικασία αυτή συμβαίνει στα πρώτα 1 – 10 μs ενώ μετά ακολουθεί ο απεντοπισμός των εξιτονίων, παρ' όλο που ένα μέρος από τα εξιτόνια παραμένει στη διεγερμένη κατάσταση για περισσότερο χρονικό διάστημα και χρειάζεται μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου για να επανασυζευχθούν.[52] Σε υμένια συζυγιακών πολυμερών / PCBM με πάχος μεγαλύτερο από 100 nm, ο ρυθμός επανασύζευξης γίνεται συγκρίσιμος με το χρόνο μεταφοράς των φορτίων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα την απώλεια των φορτίων λόγω επανασύζευξης παρά την αύξηση του εξωτερικού ρεύματος. Επειδή το PCBM δεν απορροφά ισχυρά μέσα στο ορατό φάσμα και επειδή χρειάζεται ένα ποσοστό 80% για να βελτιστοποιήσει τις ιδιότητες μεταφοράς, ένα φωτοβολταϊκό κελί μ' ένα πάχος υμενίου των 100 nm περιορίζεται από την ικανότητα του υμενίου να απορροφά φως. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ενός 100 nm υμενίου από 20% MDMO-PPV και 80 % PCBM μόνο λίγο πάνω από τα μισά φωτόνια απορροφούνται στο μήκος κύματος του μέγιστου απορρόφησης.[53] Για να επιτύχουμε καλύτερη απορρόφηση του ηλιακού φωτός χρησιμοποιώντας υμένια με κατάλληλο πάχος είναι πολύ σημαντικό να μειωθεί ο χρόνος μεταφοράς των φορτίων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Πρόσφατες μελέτες που αφορούν τη μεταφορά των φορτίων σ' αυτά τα υμένια δείχνουν ότι οι οπές στα συζυγιακά πολυμερή έχουν μικρότερη κινητικότητα σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια στο PCBM με αποτέλεσμα για την επανασύζευξη των φορτίων να είναι υπεύθυνη η χαμηλή κινητικότητα των οπών. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ν' ανατρέπουν τη παραδοσιακή αντίληψη που υπήρχε και ανέφερε ότι η απόδοση της φωτοβολταϊκής διάταξης στο σύστημα πολυμερές / PCBM περιορίζεται από τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων του

PCBM και προτείνεται ότι θα χρειαστεί βελτίωση στη μεταφορά των οπών ώστε να προκύψει υψηλότερη EQE σ' αυτά τα κελιά.

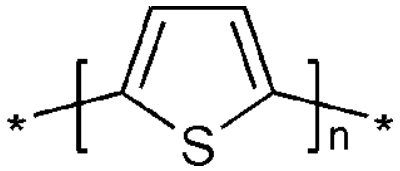
2.3.4 Τριαδικά μίγματα στο φωτοενεργό στρώμα του ΟΦΒ:

Η έννοια του τριαδικού μίγματος έχει προσελκύσει πολλή προσοχή τα τελευταία χρόνια[54,55,56]. Ο κύριος λόγος είναι η προσπάθεια να αντιμετωπιστεί ο περιορισμός του στενού πλάτους απορρόφησης μέσα στο ηλιακό φάσμα, στην ορατή περιοχή του φάσματος φωτός, στις BHJ διατάξεις. Οι περισσότερες από τις έρευνες επικεντρώνονται στην επέκταση της μετατροπής της ενέργειας στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή μέσω τριών διαφορετικών μηχανισμών: δηλαδή της μεταφοράς φορτίου, της μεταφορά ενέργειας ή της παράλληλης σύνδεση. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι ανακαλύφθηκε ότι η εισαγωγή τρίτου (ή και περισσοτέρων) πρόσθετων ουσιών διότι αυτό βοηθά σημαντικά στη βελτιστοποίηση και τη σταθεροποίηση των μειγμάτων BHJ. Πλέον, όλο και περισσότερες έρευνες δείχνουν ότι η μορφολογία BHJ μπορεί να ελέγχεται καλύτερα με τέτοιου είδους διατάξεις. Σε αυτή την εργασία, εξετάζονται τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης της GO – TPP ως πρόσθετο. Το πρόσθετο αυτό μαζί με το δότη και την ουσία δέκτη, αποτελούν το τριαδικό μίγμα. Παρακάτω παραθέτονται οι κύριες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως δέκτες και δότες για τις BHJ διατάξεις.

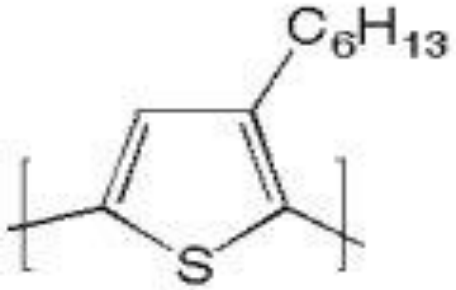
2.4 Υλικά που χρησιμοποιούνται στα οργανικά φωτοβολταϊκά

2.4.1 Πολυθειοφαίνια

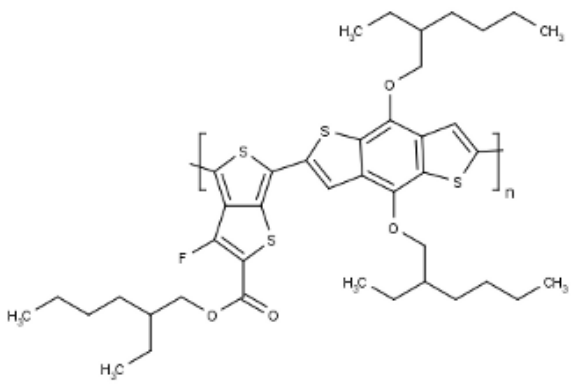
Τα πολυθειοφένια (PTs)[57] προκύπτουν έπειτα από πολυμερισμό των θειοφαινίων (εικόνα 2.18), τα οποία είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν ένα άτομο θείου. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να γίνουν αγωγοί όταν ηλεκτρόνια προστεθούν ή αφαιρεθούν από τα συζυγιακά π – τροχιακά μέσω ντόπινγκ. Το Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) (εικόνα 2.19) είναι ένα από τα διασημότερα και πιο πολυχρησιμοποιημένα πολυμερή από αυτή την οικογένεια. Διαθέτει μία πρόσθετη carbohydrate αλυσίδα στη θέση 3 του ετεροκυκλικού δακτυλίου. Το 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] (PTB7), (εικόνα 2.20), είναι ένα συμπολυμερές βασισμένο σε πολυθειοφαίνιο και θεωρείται ένας από τους πιο αποδοτικούς δότες που χρησιμοποιούνται σε BHJ ΟΦΒ διατάξεις.[58]



Εικόνα 2.18. μονομερές του πολυθειοφαινίου



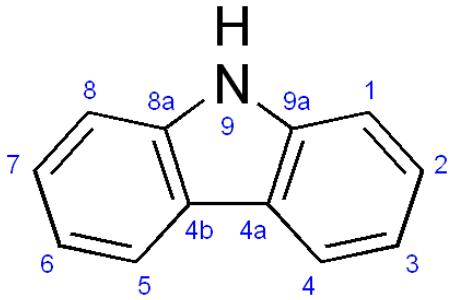
Εικόνα 2.19. μονομερές **του** P3HT



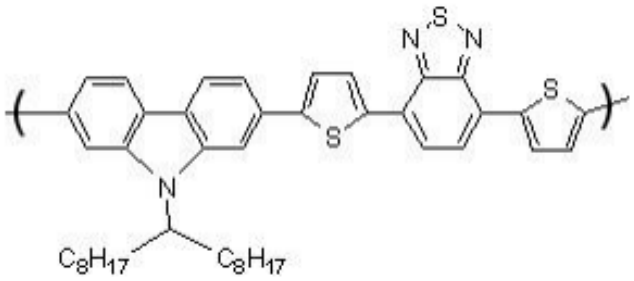
Εικόνα 2.20. μονομερές του PTB7

2.4.2 Πολυκαρβαζόλια

Τα πολυκαρβαζόλια (PCs) προκύπτουν από τον πολυμερισμό των καρβαζολίων (εικόνα 2.21). Τα καρβαζόλια είναι αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις με τρι-κυκλική δομή και αποτελούνται από 2 εξαμελείς δακτυλίους βενζολίου ενωμένους μεταξύ τους μέσω ενός πενταμελή δακτυλίου που περιέχει άζωτο. Το χαμηλό ενεργειακό χάσμα του Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT), εικόνα 2.22, το καθιστά έναν από τους πιο υποσχόμενους υψηλής απόδοσης δότες ηλεκτρονίων στις ΟΦΒ διατάξεις οδηγώντας την PCEs πάνω από το 6% μέχρι στιγμής και έχοντας ως αποτέλεσμα πιο σταθερές διατάξεις όσον αφορά την αποδόμηση.



Εικόνα 2.21. Μονομερές πολυκαρβαζολίου



Εικόνα 2.22. Μονομερές του PCDTBT

2.4.3. Φουλερένια – Ηλεκτρονιακοί δέκτες

Οργανικά υλικά, από τα συζυγιακά πολυμερή μέχρι και μικρές μοριακές ενώσεις, που παρουσιάζουν κατάλληλες ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρονιακοί δότες σε ΟΦΒ. Πολλές οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες ως ηλεκτρονιακοί δέκτες, αλλά μόνο ελάχιστοι ηλεκτρονιακοί δέκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιφέροντας υψηλή απόδοση στα ΟΦΒ. Τα φουλερένια και τα παράγωγα τους θεωρούνται σήμερα τα πιο αποδοτικά υλικά όσον αφορά αυτόν τον τομέα.

Το φουλερένιο C_{60} έχει δομή καλής συμμετρίας, παρουσιάζει καλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και ένα μόριο C_{60} μπορεί να δεχτεί τέσσερα ηλεκτρόνια. Γι αυτό το λόγο, το C_{60} και τα παράγωγα του χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρονιακοί δέκτες.

Το 1992, ο Sariciftci και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά το C_{60} ως ηλεκτρονιακό δέκτη και ανακάλυψαν την φωτοεπαγώμενη υπέρ υψηλής ταχύτητας μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ δότη και δέκτη.[59] Αν και το C_{60} μπορεί να διαλυθεί σε CB και DCB, παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα στους πιο πολυχρησιμοποιούμενους οργανικούς διαλύτες.

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες και το ενεργειακά επίπεδα των παραγώγων του φουλερενίου είναι πολύ σημαντικά για τα ΟΦΒ. Η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) των ΟΦΒ καθορίζεται από τη διαφορά μεταξύ του LUMO ενεργειακού επιπέδου του δέκτη – φουλερενίου και του HOMO ενεργειακού επιπέδου του πολυμερούς – δότη.[60] Γι αυτό, το ενεργειακό επίπεδο LUMO των παραγώγων του φουλερενίου είναι η παράμετρος κλειδί για το «ταίριασμα» ενός δέκτη με ένα πολυμερή δότη. Το LUMO επίπεδο του ηλεκτρονιακών δοτών και δεκτών μπορεί να μετρηθεί μέσω της τεχνικής της Κυκλικής Βολταμετρίας (CV).

2.5 Βιβλιογραφία:

1. Davis, G.R. Energy for planet earth. *Scientific American*., **1990**, 55-62

2. (a) Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci.,* **1839**, 9, 145; (b) Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839,** 9, 561.

3. (a) Smith, W.; **Nature**, **1873**, 7, 303; (b) Adams, W.G.; Day, R.E. *Proc. R. Soc. London*, **1876,** 25, 113.

4. Pochettino, A. Acad. Lincei Rend. **1906**, 15, 355.

5. Volmer, M. Physik, A. **1913,** 40, 775.

6. Borsenberger, P.M.; Weiss, D.S. Organic Photoreceptors for Imaging Systems, Marcel Dekker, New York, **1993**.

7. Chapin, D.M.; Fuller, C.S.; Pearson, G.L. *J. Appl. Phys.* **1954,** 25, 676.

8. Green, M.; Emery-, K.; Buecher, K.; King, D. L.; Igari, S. Progress in Photovoltaics : Res. Appl. **1997**, 5, 51.

9. Green, M.A.; Emery, K.; King, D.L.; Igari, S.; Warta, W. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **2003**, 11, 347.

10. Goetzberger, A.; Hebling, C.; Chock, H.W. *Mater. Sci. Eng. R*, **2003,** 40, 1.

11. Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Głowacki, E.D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N.S.; Bauer, S.; *Nat. Com.* **2012**, 3, 1.

12. Liu, S.; Zhang, K.; Lu, J.; Zhang, J.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Cao, Y.; Am. J.; *Chem. Soc.* **2013**, 135, 15326

13. Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Yeh, P.-N.; Cheng, Y.-S.; Li, Y.-L.; Lee, Y.-H.; Sharma, S.; Chen, S.-A.; *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6813

14. Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A.; *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4766

15. You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y.; *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1446.

16. Reagen, D.O.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.

17. Brian A. Gregg *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4688-4698

18. Burroughes, J. H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks R.N. *Nature*, **1990,** 374, 539.

19. Jain, S.C.; Geens, W.; Mehra, A.; Kumar, V.; Aernouts, T.; Poortmans, J.; Mertens, R.; Willander, M.; *J. Appl. Phys.* **2001,** 89, 3804.

20. Gill, R.E.; Meetsma, A.; Hadziioannou, G. Advanced Materials, **1996**, 8, 3, 212.

21. Brouwer, H.J.; Krasnikov, V.V.; Pham, T.A.; Gill, R.E.; van Hutten, P.F.; Hadziioannou, G. *Chemical Physics*, **1998,** 227, 65.

22. Tsamouras, D.; Palasantzas, G. *Appl. Phys. Lett.*, **2002,** 80, 4528.

23. Aernouts, T.; Geens, W.; Poortmans, J.; Nijs, J.; Mertens, R.; *Synthetic Metals*, **2001,** 122, 153.

24. Habrard, F.; Ouisse, T.; Stephan, O.; Aubouy, L.; Gerbier, Ph. Hirsch, L.; Huby N.; Van der Lee A. *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 18-19, 1262.

25. Aarnio H.; Westerling M.; Osterbacka R.; Svensson M.; Andersson M.R.; Pascher T.; Pan J.; Sundstrom V.; Stubb H. *Synthetic Metals*, **2005,** 155, 2, 299.

26. Zanardi, C.; Scanu, R.; Pigani, L.; Pilo, M.I.; Sanna, G.; Seeber, R.; Spano, N.; Terzi, F.; Zucca, A. *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 14-15, 984.

27. Ohshita, J.; Tada, Y.; Kunai, A.; Harima, Y.; Kohno, A.i; Kunugi, Y.; *Synthetic Metals*, **2007,** 157, 2-3, 104.

28. Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 12, 913

29. Colle, M.; Dinnebier, R.E.; Brutting, W. The structure of the blue luminescent –phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) (Alq3), *Chemical Communications*, **2002,** 2908.

30. Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl, F. Science, **1992,** 258, 1474.

31. Chen, K.-Y.; Hsieh, H.H.; Wu, C.-C.; Hwang, J.-J.; Chow, T.J. *Chem. Commun.* **2007,** 10, 1065.

32. Koch, N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces, *ChemPhysChem*, **2007**, 8, 10, 1438.

33. Hirose, Y.; Kahn, A.; Aristov, V.; Soukiassian, P.; Bulovic, V.; Forrest, S.R. *Phys. Rev. B*, **1996,** 54, 19, 13748.

34. Silva Filho, D. A.; Kim, E.G.; Bredas, J. L. *Advanced Materials*, **2005,** 17, 8, 1072.

35. Zhang, Z.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998** 31, 1, 32.

36. Snauwaert, P.; Lazzaroni, R.; Riga, J.; Verbist, J.J.; *Synthetic Metals*, **1986,** 16, 245.

37. Kolla, H. S.; Surwade, S.P.; Zhang, X.; MacDiarmid, A.G.; Manohar, S.K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005** 127, 48, 16770.

38. Petritsch, K. Organic solar cells architectures, PhD thesis, Cambridge and Graz **2000**.

39. (a) Mathieson, A.M.; Robertson, J.M.; Sinclair, V.C. *Acta. Crystallogr.* **1950,** 3, 245. (b) Sinclair, V.C.; Robertson, J.M.; Mathieson, A.M. *Acta. Crystallogr.*, **1950**, 3, 251.

40. (a) Sloan, G.J.; *Mol. Cryst.* **1966,** 1, 161. (b) Sloan, G.J.; *Mol. Cryst.* **1967,** 2, 323. (c) Sloan, G.J.; Thomas, J.M.; Williams, J.O. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1975,** 30, 167.

41. Kearns, D.; Calvin, M.J.; *Chem. Phys.* **1958**, 29, 950.

42. Delacote, G.M.; Fillard, J.P.; Marco, F.; *Solid State Commun.* **1964,** 2, 373.

43. (a) Ederov, M.I.F.; Benderskii, V.A.; *Sov. Phys.-Semicond.* **1971,** 4, 1198. (b) Federov, M.I.; Benderskii, V.A. *Sov. Phys.-Semicond.* **1971,** 4, 1720.

44. Marks, R. N.; Halls, J. J. M.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. J. *Phys.: Condens. Matter.*, **1994**, 6, 1379.

45. Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. J.; *Appl. Phys.* **1998**, 84, 1583.

46. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, S. N.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C.; *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374.

47. a) Jenekhe, S. A.; Lu, L.; Alam, M. M. *Macromolecules* **2001**, 34, 7315. (b) Chochos, C. L.; Govaris, G. K.; Kakali, F.; Yiannoulis, P.; Kallitsis, J. K.; Gregoriou, V. G. *Polymer* **2005**, 46, 4654.

48. (a) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183. (b) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. J. *Appl. Phys.* **2003**, 93,3693.

49. Sariciftci, S. N.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A.J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.

50. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A.J. *Science* **1995**, 270, 1789.

51. Shaheen, S.E.; Brabec, C.J.; Sariciftci, S.N.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.

52. (a) Nelson, J.; *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 155209. (b) Nogueira, A.F.; Montanari, I.; Nelson, J.; Durrant, J.R.; Winder, C.; Sariciftci, S.N.; Brabec, C.J.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1567.

53. (a) Choulis, S.A.; Nelson, J.; Kim, Y.; Poplavskyy, D.; Kreouzis, T.; Durrant, J.R.; Bradley, D.; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3812. (b) Pacios, R.; Nelson, J.; Bradley, D.; Brabec, C. *J. Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 4764. (c)

Van Duren, J. K. J.; Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M.; Van, Woudenbergh, T.; Hummelen, J. C.; Rispens, M. T.; Janssen, R. A. J.; Wienk, M. M. *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94, 4477. (d) Mihailetchi, V. D.; Van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 43.

54. Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C.J. Organic ternary solar cells: A review. *Adv. Mater.***2013**, 25, 4245–4266

55. Chen, Y.C.; Hsu, C.Y.; Lin, R.Y.; Ho, K.C.; Lin, J.T. Materials for the active layer of organic photovoltaics: ternary solar cell approach. *ChemSusChem* **2013**, 6, 20–35

56. Yang, L.; Yan, L.; You, W. Organic solar cells beyond one pair of donor–acceptor: Ternary blends and more. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1802–1810

57. Street, G. B.; Clarke, T. C.; IBM J. *Res. Dev*. **1981**,25, 51–57.

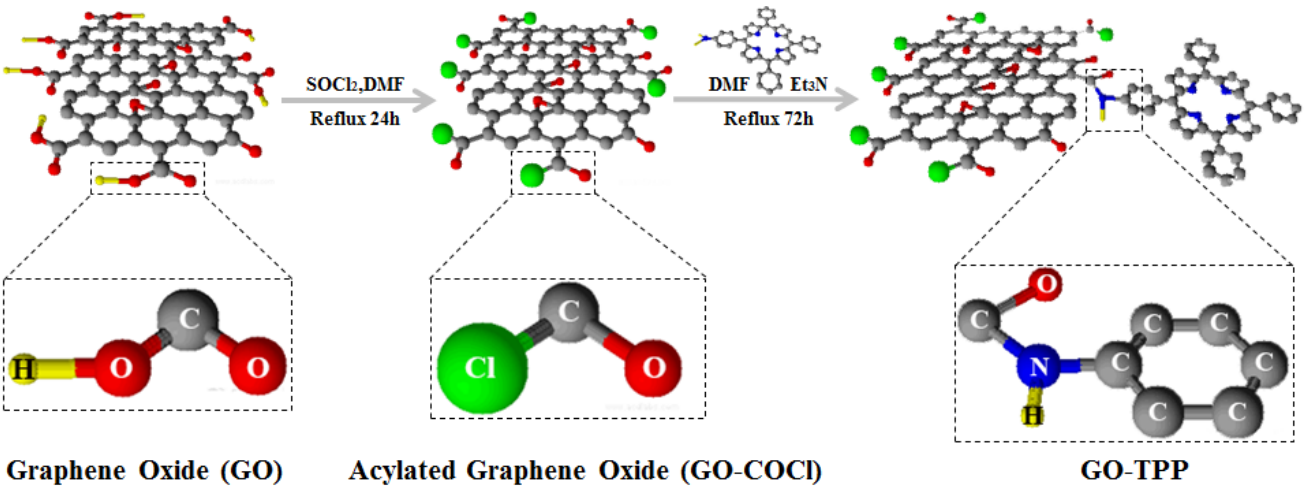
58. Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 135-138

59. Sariciftci, N.S.; Smilowitz L.; Heeger A.J.; Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, **1992,** 258, 1474–1476.

60. Scharber M.C.; Wuhlbacher D.; Koppe M.Design rules for donors in bulk heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.*, **2006,** 18:789 794.doi:10.1002/adma.200501717

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σχηματική αναπαράσταση της χημικής σύνθεσης (εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση της χημικής σύνθεσης.

3.1.1 Σύνθεση του Οξειδίου του γραφενίου (GO):

Το GO παρασκευάστηκε από αρχικό καθαρό γραφίτη (Alfa Aesar, ~200 mesh) σύμφωνα με μια τροποποιημένη μέθοδο Hummers.[1,2,3] Πιο συγκεκριμένα, σκόνη γραφίτη (0.5 g) τοποθετήθηκε σε μίγμα από πυκνό H_2SO_4 (40 mL, 98%) και $NaNO_3$ (0.375 g) υπό γρήγορη ανάδευση για 1 h, σε παγόλουτρο. Το $KMnO_4$ (3 g) προστέθηκε αργά σε διάστημα 1 h στο μίγμα της αντίδρασης. Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 4 h και αφέθηκε να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν θερμανθεί στους 35 °C για 30 min, σχηματίζοντας ένα παχύρευστο λασπώδες ίζημα. Μετά αποχύθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε 50 mL απιονισμένου νερού και θερμάνθηκε περαιτέρω στους 90 °C για 30 min. Εν συνεχεία, προστέθηκαν 200 mL απεσταγμένου νερού και ακολούθησε αργή προσθήκη H_2O_2 (3 mL, 30%), αλλάζοντας το χρώμα του διαλύματος από σκούρο καφέ σε κίτρινο.

Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε προς καθίζηση και μεταγγίστηκε. Το οξείδιο του γραφίτη παραλήφθηκε και καθαρίστηκε με επανειλημμένες υψηλής ταχύτητας

φυγοκεντρήσεις (4200 rpm, 3 min) και επαναδιασπορά σε απιονισμένο νερό έως ότου το pH έγινε ουδέτερο. Οι φυγοκεντρήσεις που χρειάστηκαν ήταν περίπου 10. Τέλος, το τελικό GO ξηράνθηκε στους 60 °C υπό κενό για πάνω από 48 h.

3.1.2 Σύνθεση της 5-(4-άμινοφαίνυλο)-10,15,20-τριφαίνυλο πορφυρίνης:

Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml προστέθηκαν 300 ml διχλωρομεθανίου και 2 g τετραφαίνυλο πορφυρίνης (3,25 mmol). Το μίγμα αναδεύθηκε στους 0 ° C. Προστέθηκε στάγδην νιτρικό οξύ 65% (8.2 ml, 123.5 mmol) για 2 h και εν συνεχεία το παγόλουτρο αφαιρέθηκε και η αντίδραση ελέγχθηκε μέσω TLC χρησιμοποιώντας διαλύτη διχλωρομεθάνιο/εξάνιο 6:4. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις αρχικά με όξινο ανθρακικό νάτριο και στην συνέχεια με νερό. Η οργανική φάση συλλέχθηκε, έγινε ξήρανση με την προσθήκη άνυδρου Na_2SO_4 και αποστάχθηκε υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν της αντίδρασης, προστέθηκε σε μια σφαιρική φιάλη των 500 ml και διαλύθηκε σε 60 ml HCl, όπου προστέθηκαν 2 g, $SnCl_2$ (10.5 mmol) αναδεύτηκε έντονα και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής για 12 h. Το διάλυμα της αντίδρασης εξουδετερώθηκε με υδατικό διάλυμα αμμωνίας έως ότου το pH έγινε περίπου 7. Προστέθηκαν 150 ml διχλωρομεθανίου και διαχωρίστηκε η οργανική φάση. Το διάλυμα αποστάχθηκε και το επιθυμητό προϊόν διαχωρίστηκε με χρωματογραφία στήλης, με υλικό πλήρωσης SiO_2 και με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2. Η μάζα του προϊόντος ήταν 1 g και η απόδοση της αντίδρασης 50%.

3.1.3 Ακυλίωση του GO (GO-COCl):

GO (60 mg) διαλύθηκαν σε $SOCl_2$ (40 mL) και προστέθηκε καταλυτική ποσότητα DMF (1 mL). Το μείγμα υπερηχήθηκε, αναδεύτηκε έντονα και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής για 24 h στους 75 °C, υπό ατμόσφαιρα N_2. Εν συνεχεία, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόσταξη.[4] Το στερεό προϊόν (GO-COCl) εκπλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε με τετραϋδροφουράνιο (THF) τρεις φορές και ξηράθηκε στους 40 °C υπό κενό για 30 min.

3.1.4 Σύνθεση της ένωσης GO-TPP:

Ποσότητα του ακυλιωμένου GO-COCl (40 mg) διαλύθηκε σε DMF (20 mL) μέσω ισχυρής υπερήχησης για 30 λεπτά. Έπειτα, η TPP-NH_2[5,6] (60 mg) προστέθηκε σε περίσσεια, παρουσία τριαιθυλαμίνης (1 mL). Το διάλυμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε μέχρι επαναρροής στους 130 °C για 72 h, υπό ατμόσφαιρα N_2. Αφού ολοκληρώθηκε η αντίδραση, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και μεταγγίστηκε σε διαιθυλαιθέρα ~50 ml για να καθιζάνει το προϊόν. Το προϊόν απομονώθηκε από το κόκκινο – μοβ υπερκείμενο μέσω φυγοκέντρησης (4200 rpm, 5 min). Το λασπώδες ίζημα ξηράνθηκε σε κλίβανο υπό κενό, στους 50 °C για 10 min και επαναδιασπάρθηκε σε THF (~5 mL) μέσω υπερήχησης (10 min), και φυγοκεντρήθηκε (4200 rpm, 3 min). Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε 5 φορές, χρησιμοποιώντας THF και 5 φορές χρησιμοποιώντας $CHCl_3$, σαν διαλύτη έκπλυσης, με σκοπό την απομάκρυνση της TPP-NH_2 που δεν αντέδρασε. Το τελικό προϊόν πλύθηκε με απιονισμένο νερό (5 φορές) ώστε να απομακρυνθεί η Et_3N•HCl και αφέθηκε υπό κενό για να ξεραθεί στους 65 °C για 48 h, με απόδοση ~ 50%.

3.1.5 Παρασκευή διαλύματος TiO_x:

Ισοπροποξείδιο του τιτανίου (IV) ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 5 ml), 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$, 20 ml) και αιθανολαμίνη ($H_2NCH_2CH_2OH$, 2 ml) τοποθετήθηκαν σε μία τρίλαιμη φιάλη υπό ατμόσφαιρα N_2. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου, ακολουθούμενο από θέρμανση στους 80 °C για 1 h και στη συνέχεια στους 120 °C για ακόμη 1 h. Μετά, το διάλυμα αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και σε αυτό προστέθηκαν 10 ml μεθανόλης.

3.1.6 $PC_{71}BM$:GO-TPP νανοσύνθετα και μετρήσεις φωτοβολταϊκών διατάξεων:

Το PCDTBT:$PC_{71}BM$ διαλύθηκε σε 1,2-διχλωροβενζόλιο:χλωροβενζόλιο (3:1) (o-DCB:CB) με μια αναλογία 1:4 (4 mg :16 mg). Μία PTB7:$PC_{71}BM$ 1:1.5 (10 mg:15 mg) αναλογία διαλύθηκε σε χλωροβενζόλιο, και ακολούθησε προσθήκη 1,8-diiodooctane (DIO) για να δώσει συνολική ποσότητα DIO 3%. Η GO-TPP διαλύθηκε σε N-μέθυλο-2-πυρολιδόνη (NMP) (1 mg mL^{-1}) με υπερήχηση 1 h, σε λουτρό υπερήχησης (Elma S 30 H Elmasonic). Μετά την υπερήχηση, το αιώρημα αφέθηκε να κατακάτσει για 24 h με σκοπό τα πιο βαριά

φύλλα GO-TPP (με τη μεγάλη διάμετρο) να κατακάτσουν. Οι ΦΒ διατάξεις κατασκευάστηκαν σε 20 mm - 15 mm υποστρώματα γυαλιού καλυμμένα με Οξείδιο Ινδίου – Κασσιτέρου (ITO) παρουσιάζοντας αντίσταση φύλλου στα ~20 Ω sq^{-1}. Οι ακαθαρσίες απομακρύνθηκαν από τα γυαλιά ITO μέσω μιας διαδικασίας καθαρισμού τριών βημάτων. Και ένα στρώμα μεταφοράς οπών, poly(ethylene-dioxythiophene) ντοπαρισμένο με poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) υδατικό διάλυμα, αγορασμένο από την Heraeus, επιστρώθηκε διά της περιστροφής στο υπόστρωμα ITO στις 6000 rpm για 60 s με μέσο πάχος στρώματος 30 nm, ακολουθούμενο από θερμική ανόπτηση για 15 min στους 120 °C μέσα σε γεμάτο με άζωτο glove box. Έπειτα, το αιώρημα GO-TPP (υπερκείμενο) αναμίχθηκε με το PCDTBT:$PC_{71}BM$, σε συνθήκες περιβάλλοντος και PTB7:$PC_{71}BM$, σε αδρανή ατμόσφαιρα, διάλυμα ανάμειξης για 2 h. Διαφορετικά μείγματα με 0.1, 0.3 και 0.5% GO-TPP, προετοιμάστηκαν. Όλα το φωτοενεργά στρώματα, διαλύματα μιγμάτων, εναποτέθηκαν διαδοχικά δια της περιστροφής σε 1000 rpm πάνω σε PEDOT:PSS στρώμα.

Για διατάξεις βασισμένες σε PCDTBT, το TiO_x διαλύθηκε σε μεθανόλη (1:200) και έπειτα επιστρώθηκε δια της περιστροφής σχηματίζοντας περίπου 10 nm (6000 rpm, 40 s) στον αέρα.[7] Έπειτα, οι διατάξεις θερμάνθηκαν στους 80 °C για 1 min σε συνθήκες περιβάλλοντος. Για διατάξεις τύπου PTB7, διεπειφανειακό στρώμα ασβεστίου (2.5 nm) στρώθηκε με θερμική εξάχνωση. Τέλος, το ηλεκτρόδιο αλουμινίου (100 nm) εναποτέθηκε στις διατάξεις με τη χρήση ενός καλουπιού με θερμική εξάχνωση με σκοπό να καθοριστεί μια ενεργή περιοχή των 4 mm^2 για κάθε διάταξη. Οι συμπεριφορές των διατάξεων μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με Air Mass 1.5 Global (A.M. 1.5 G) σε ηλιακό προσομοιωτή σε μια ένταση 100 mW cm^{-2}. Ένα μονοκρυσταλλικό ηλιακό κελί πυριτίου αναφοράς από την εταιρία Newport χρησιμοποιήθηκε για να βαθμονομήσει την ένταση του φωτός. Οι εξωτερικές μετρήσεις κβαντικής απόδοσης διεξήχθησαν αμέσως μετά την κατασκευή των διατάξεων χρησιμοποιώντας ένα σύστημα (Enlitech, Taiwan) και έναν lock-in ενισχυτή με έναν προενισχυτή ρεύματος βραχυκύκλωσης υπό συνθήκες βραχυκύκλωσης. Το φάσμα του φωτός βαθμονομήθηκε με τη χρήση μονοκρυσταλλικού φωτοανιχνευτή. Οι ΟΦΒ διατάξεις μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας μια λάμπα Xe με έναν μονοχρωμάτορα και έναν μηχανικό διαμορφωτή σε χαμηλές συχνότητες (~200 Hz) ώστε να μεγιστοποιηθεί η αναλογία sound/noise (S/N).

3.2 Όργανα και μετρήσεις:

Τα φάσματα υπερύθρου στην περιοχή 500-4000 cm^{-1} ελήφθησαν με ένα φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματιστή Fourier (FT-IR) (Equinox 55 από την Bruker Optics) εξοπλισμένο με ένα single reflection diamond attenuated-total-reflectance (ATR) accessory (DuraSamp1IR II by Sens IR Technologies). Η θερμική ανάλυση μάζας (TGA) πραγματοποιήθηκε σε 5 mg δείγματα σε θερμοκρασία από 40 °C έως 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min^{-1} χρησιμοποιώντας ένα Perkin Elmer Diamond Pyris model σε ατμόσφαιρα N_2. Τα φάσματα UV-vis απορρόφησης καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα Shimadzu UV-2401 PC φασματοφωτόμετρο σε εύρος μήκους κύματος 270-800 nm. Τα φάσματα εκπομπής μετρήθηκαν σε ένα JASCO FP-6500 φασματοφωτόμετρο φθορισμού εξοπλισμένο με ένα red-sensitive WRE-343 photomultiplier tube (περιοχή μήκους κύματος 200-850 nm), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα φάσματα φθορισμού σε διάλυμα DMF.

Οι μετρήσεις Φωτοφωταύγειας (PL) ενεργειακών επιπέδων τριαδικών μιγμάτων διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και τα αποτελέσματα ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μία UV ευαίσθητη, βαθμονομημένου υγρού αζώτου CCD κάμερα, σε περιοχή μήκους κύματος από 600 έως 950 nm χρησιμοποιώντας ένα He-Cd CW λέιζερ, στα 325 nm με μια full power P_0 = 35 mW, ως πηγή εκπομπής. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα Nicolet Almega XR Raman φασματόμετρο (Thermo Scientific) με μία 473 nm μπλε λέιζερ πηγή εκπομπής. Οι μετρήσεις Ρεύματος – Τάσης (J-V) διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας έναν Agilent B1500A Semiconductor Device Analyzer.

Όλα τα ηλεκτροχημικά πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα model PGSTAT302N (Autolab). Τα πειράματα έγιναν με μια συμβατική τριών ηλεκτροδίων ηλεκτροχημική κυψελίδα. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων αποτελείτο από Ag/AgCl (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt-disc ως ηλεκτρόδιο εργασίας και Pt-wire ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ferrocene (Aldrich, 98%), tetrabutylammonium hexafluorophosphate >99.0% (TBAPF6, Fluka, ηλεκτροχημική ανάλυση >99%) και ακετονιτρίλιο (Acros Organics, extra dried και distilled >99.9%) χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις μετρήθηκαν με φωτοφωταύγεια 100 mW cm^{-2} λευκού φωτός με έναν Oriel ηλιακό προσομοιωτή με φίλτρο A.M. 1.5 G.

Η κατασκευή διατάξεων βασισμένων σε PTB7 έλαβε χώρα μέσα σε glove box γεμάτο με άζωτο (MBRAUN) ώστε να έχουμε περιβάλλον απαλλαγμένο από οξυγόνο (O_2 < 0.1 ppm) και καθαρό από υγρασία (H_2O < 0.1 ppm).

3.3. Βιβλιογραφία:

1. Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Mullen, K. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3191.

2. Chen, D.; Feng, H.; Li, J. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 6027–6053

3. Hummers W.S.; Offeman R.E.: Preparation of Graphite Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.

4. Stylianakis, M. M.; Mikroyannidis, J. A.; Kymakis, E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, 94, 267.

5. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampus, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 32, 476.

6. Ladomenou, K.; Charalambidis G.; Coutsolelos, A.G. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2882–2887

7. Kakavelakis, G.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5285.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο ομοιοπολικός δεσμός του GO και της TPP-NH_2 λαμβάνει χώρα μεταξύ των καρβοξυλικών περιφερειακών ομάδων του GO και των αμινομάδων της πορφυρίνης, σχηματίζοντας αμιδικούς δεσμούς (CONH). Η σύνθεση της GO-TPP πραγματοποιήθηκε υπό βρασμό με επαναρροή των TPP-NH_2 και GO-COCl σε DMF στους 130 °C για 72 h παρουσία τριαιθυλαμίνης. Το ακυλιωμένο GO-COCl είναι πάρα πολύ ευαίσθητο σε συνθήκες περιβάλλοντος με συνέπεια να πραγματοποιείται άμεσα το επόμενο στάδιο της αντίδρασης δηλαδή η δημιουργία του ομοιοπολικού δεσμού με το μόριο TPP-NH_2, η οποία προστέθηκε σε περίσσεια. Το προϊόν που αποκτήθηκε πλύθηκε με THF και $CHCl_3$ για να απομακρυνθεί η περίσσεια της TPP-NH_2 και με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί το σχηματιζόμενο παραπροϊόν Et_3N•HCl.

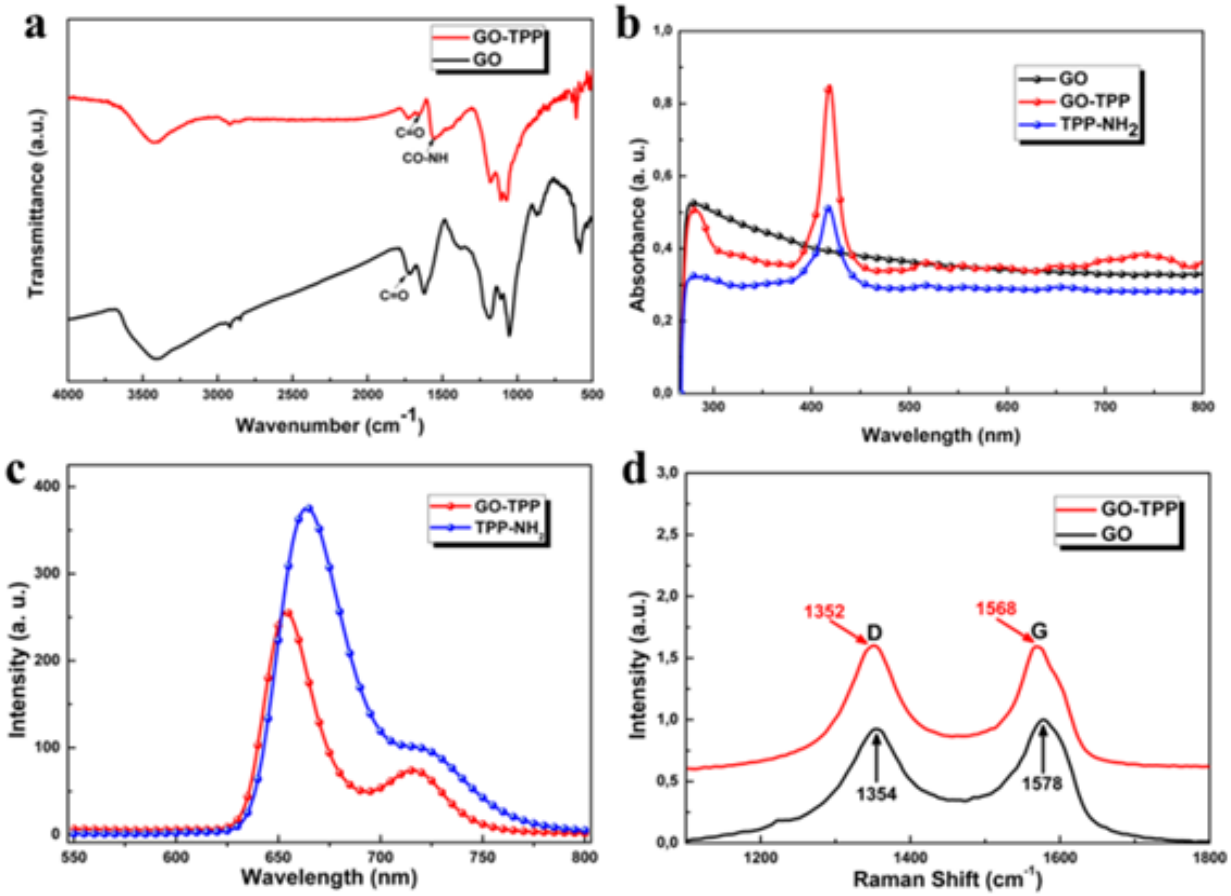
Οι λειτουργικές ομάδες όπως επίσης οι δεσμοί των GO και GO-TPP ταυτοποιήθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR. Αρχικά, το φάσμα του GO (μαύρο) (Εικόνα 4.1a) απεικονίζει την O-H δόνηση τάσης με ευρεία κορυφή στους 3390 cm^{-1}. Επιπρόσθετα, στο FT-IR φάσμα του GO αντιστοιχούν εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης, οι δονήσεις τάσης του καρβονυλίου C=O στους ~1726 cm^{-1}, οι δονήσεις τάσης του καρβονυλίου του C-OH στους 1220 cm^{-1} και οι δονήσεις τάσης του καρβονυλίου του C-O στους 1053 cm^{-1}. Το φάσμα του μορίου GO-TPP (κόκκινο) παρουσιάζει μια νέα κορυφή που αποδίδεται σε αμιδικό δεσμό, εμφανιζόμενο στους 1653 cm^{-1}, που αντιστοιχεί σε χαρακτηριστική C=O και C-N κορυφή δονήσεων έκτασης των αμιδικών ομάδων, ενώ η κορυφή στους ~1726 cm^{-1} του GO αποσβένεται σημαντικά.[1,2,3] Αυτή η απόσβεση δείχνει ότι ένα σημαντικό ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων του GO έχει μετατραπεί σε αμιδικούς δεσμούς.[4]

Η Εικόνα 4.1b δείχνει το φάσμα απορρόφησης UV-vis του GO (μαύρο), της TPP-NH_2 (μπλε) και της ένωσης GO-TPP (κόκκινο) σε DMF (~0.02 mg mL^{-1}), με το GO να παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης με λ_{max} στα 280 nm. Τα φάσματα των TPP-NH_2 και GO-TPP εμφανίζουν και τα δύο ισχυρή Soret κορυφή απορρόφησης στα 418 nm και ασθενή Q-κορυφή μεταξύ 500 και 700 nm, που είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία.[5]

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική φασματοσκοπίας φθορισμού για να διερευνηθούν οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις των πορφυρινών με τα φύλλα γραφενίου στη διεγερμένη κατάσταση. Κατά τη διέγερση της TPP-NH_2 και της GO-TPP, η Soret κορυφή (419 nm), όπου η απορρόφηση είναι πανομοιότυπη με το μήκος κύματος διέγερσης, η χαρακτηριστική

εκπομπή του φθορισμού της TPP-NH_2 αποσβένεται σημαντικά στο μόριο GO-TPP όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1c. Εκτός από την απόσβεση, η εκπομπή της TPP-NH_2 στα 664 nm επίσης μετατοπίστηκε 10 nm στα 654 nm. Είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί η απόσβεση αφού το GO, απορροφά επίσης στο μήκος κύματος διέγερσης. Όμως, η παρατηρούμενη απόσβεση εκπομπής της πορφυρίνης υποδηλώνει ότι υπάρχει μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ της μονής διεγερμένης κατάστασης της πορφυρίνης και του GO. Αυτή η απόσβεση μπορεί να αποδοθεί σε διεργασίες μεταφοράς είτε λόγω της φωτοεπαγώμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων ή της ενέργειας από την χρωμοφόρα πορφυρίνη στα φύλλα του GO.

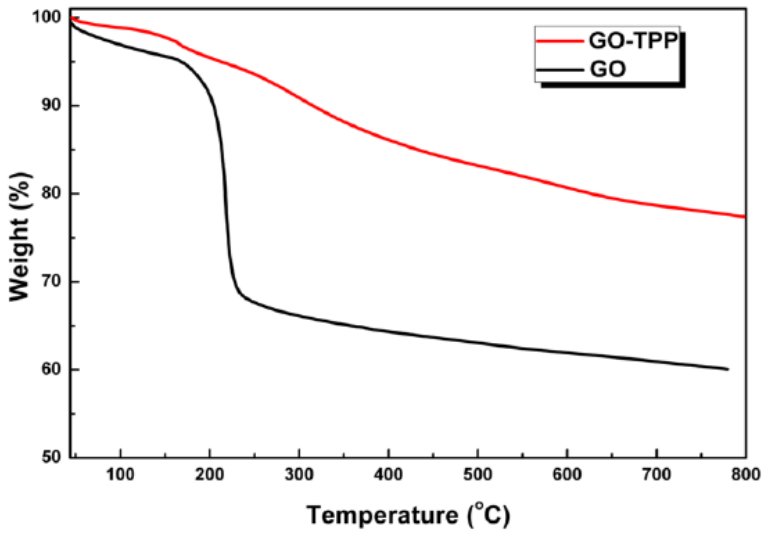
Μία επιπρόσθετη απόδειξη της τροποποίησης του GO δίδεται από τη φασματοσκοπία Raman με πληροφορίες ως προς τον αριθμό αλλά και τον προσανατολισμό των ατομικών φύλλων GO, όπως επίσης και στην παρουσία δεσμευμένων μορίων. Η Εικόνα 4.1d απεικονίζει τα φάσματα Raman του GO (μαύρη γραμμή) και της ένωσης GO-TPP (κόκκινη). Το φάσμα Raman του GO εμφανίζει δύο τυπικές ευρείες κορυφές στους 1354 cm^{-1} και 1578 cm^{-1}, που αντιστοιχούν στη κορυφή D που δείχνει τις ατέλειες στο πλέγμα και στη G που αντιστοιχεί σε ένα διπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης (συμμετρίας E2g) έκτασης – συμπίεσης των δεσμών C–C στους εξαγωνικούς δακτυλίους, αντίστοιχα, με μία αναλογία ID/IG 0.92. Το τροποποιημένο GO με πορφυρίνη επιφέρει μικρές αλλαγές στις κορυφές D και G. Η αναλογία ID/IG της GO-TPP είναι αυξημένη (1.01) συγκρινόμενη του GO, κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην τροποποίηση του γραφενίου με ομοιοπολικό δεσμό. [6] Επιπρόσθετα, οι D και G κορυφές μετακινήθηκαν από τους 1354 στους 1352 cm^{-1} και από τους 1578 στους 1568 cm^{-1}, αντίστοιχα, κάτι το οποίο είναι μια επιπλέον απόδειξη του σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού.[7]



Εικόνα 4.1. Χαρακτηρισμός του GO (μαύρη γραμμή) και της GO-TPP (κόκκινη γραμμή). a) Φάσματα FT-IR. b) Φάσματα UV-vis που εμπεριέχουν το UV-vis φάσμα της TPP-NH_2. c) Φάσματα φθορισμού σε θερμοκρασία δωματίου κοινού σημείου απορρόφησης (A = 0.24) DMF διαλύματος TPP-NH_2 (μπλε γραμμή) και GO-TPP (κόκκινη γραμμή) μετά από διέγερση στα 419 nm και d) Φάσματα Raman.

Για να διαπιστωθεί η ισχύς του δεσμού της TPP με το GO χρησιμοποιήθηκε επίσης θερμική ανάλυση μάζας (TGA). Η εικόνα 4.2 εμφανίζει τις καμπύλες της TGA του GO (μαύρο) και της GO-TPP (κόκκινο), αντίστοιχα. Το GO αρχίζει να χάνει μάζα κατά τη θέρμανση ακόμη και πριν τους 100 ° C, και εμφανίζει μία ταχεία απώλεια μάζας στους 200 ° C περίπου, πιθανώς χάνοντας οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες, όπως -OH, -COOH και -CO και τελικά αποσυντίθεται πάνω από τους 600 ° C, με συνολική απώλεια μάζας του -40 % στους 800 ° C, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.[8] Η καμπύλη, αντίθετα, της TGA της GO-TPP παρουσιάζει μια απώλεια περίπου συνολικού βάρους 23%, σε σχέση με την GO. Η

απώλεια βάρους μεταξύ 250 °C και 500 °C αποδίδεται στην απώλεια μορίων της TPP τα οποία συνδέονται ομοιοπολικά με το GO.[9]



Εικόνα 4.2. Θερμική ανάλυση μάζας (TGA). GO (μαύρο) και GO-TPP (κόκκινο)

4.2 Τα ενεργειακά επίπεδα της GO-TPP

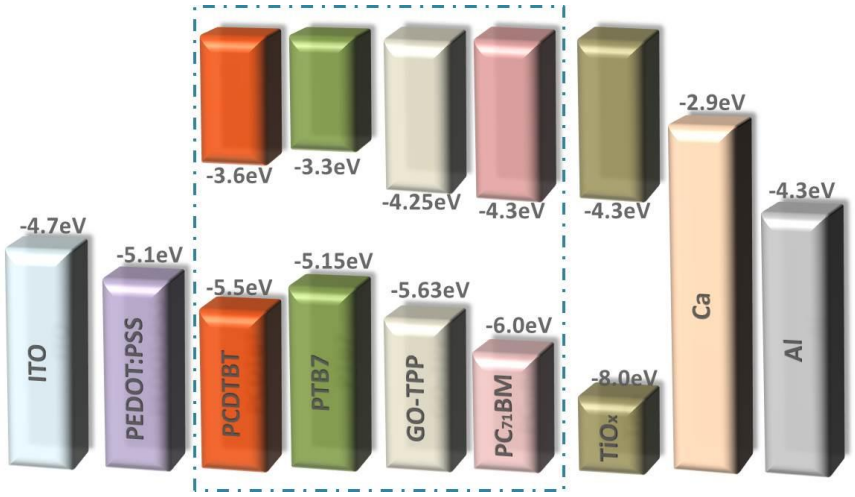
Η κυκλική Βολταμμετρίας (CV) χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστούν τα ενεργειακά επίπεδα του GO-COCl. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών μπορούν να μετρηθούν με βολταμμογραφήματα από το δυναμικό έναρξης της οξειοδοαναγωγικής διαδικασίας.

Το διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων των ΟΦΒ διατάξεων αναφερόμενο στο κενό, παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3, όπου οι υπολογισμοί των επιπέδων HOMO και LUMO βασίζονται στην ακόλουθη εμπειρική σχέση από τη βιβλιογραφία. [10]

$$E_{HOMO} = -\left(E_{[onset,\ ox\ vs.Fc^{+}/Fc]} + 5.1\right)(eV)$$

$$E_{LUMO} = -\left(E_{[onset,\ red\ vs.Fc^{+}/Fc]} + 5.1\right)(eV)$$

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά GO-TPP εμφανίζει ενεργειακά επίπεδα που ταιριάζουν με το ζευγάρι D:A. Τα HOMO επίπεδα ήταν -5.63 eV κάτι που υπολογίστηκε από την έναρξη της κορυφής οξείδωσης 0.53 V, ενώ το LUMO από την έναρξη της κορυφής της αναγωγής (0.85 V) ήταν -4.25 eV. Έτσι φαίνεται ότι, τα ενεργειακά επίπεδα της GO-TPP ταιριάζουν με τα ενεργειακά επίπεδα των πολυμερών δότη (PCDTBT και PTB7) και $PC_{71}BM$-δεκτη, γεγονός που καθιστά το μόριο GO-TPP αποδοτικό ως ηλεκτρονιακό υλικό.

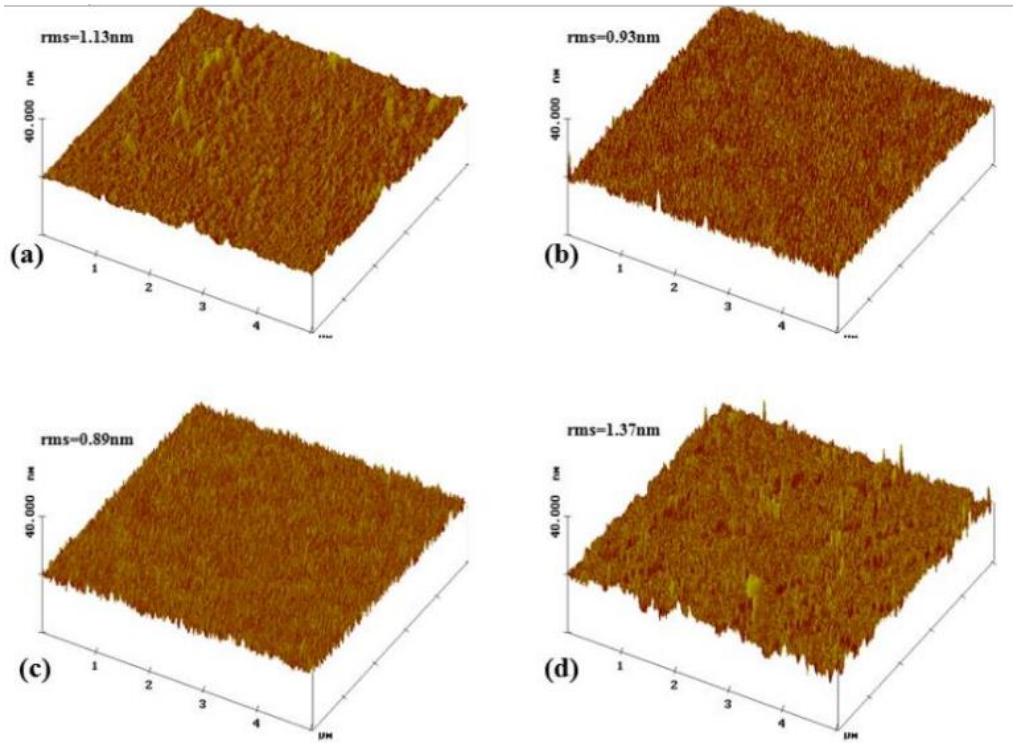


Εικόνα 4.3. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των ΟΦΒ διατάξεων στο κενό

4.3 Μορφολογία και μεταφορά φορτίων των σύνθετων υμενίων

Οι μορφολογίες της επιφάνειας του PCDTBT:$PC_{71}BM$ φωτοενεργού στρώματος με διαφορετικές αναλογίες συγκέντρωσης της ένωσης GO-TPP (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.3% και (d) 0.5%, αντίστοιχα, εξετάστηκαν με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) με ρυθμό σάρωσης 5 μm προς 5 μm και ελήφθησαν τριών διαστάσεων (3D) AFM εικόνες, Εικόνα 4.4. Είναι φανερό ότι η πλευρική όψη του PCDTBT:$PC_{71}BM$ απεικονίζει κορυφές και κυρτώσεις δίνοντας μια RMS τραχύτητα 1.13 nm. Η ενσωμάτωση της GO-TPP ομαλοποιεί την

τραχύτητα της επιφάνειας του ενεργού στρώματος, παρέχοντας ομαλότερες επιφάνειες. Πιο συγκεκριμένα, η RMS τραχύτητα διαδοχικά μειώθηκε από τα 0.93 nm στα 0.89 nm για τα PCDTBT:PC_{71}BM:GO-TPP σύνθετα περιέχοντας 0.1 και 0.3% GO-TPP, αντίστοιχα, ενώ ανέκαμψε σημαντικά στα 1.37 nm για το 0.5% GO-TPP.

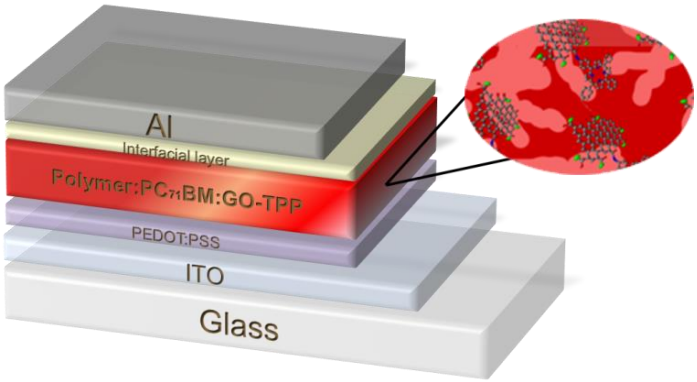


Εικόνα 4.4. Μικροσκοπία Ατομικής Απορρόφησης AFM και rms values του ενεργού στρώματος του PCDTBT:PC_{71}BM a) χωρίς και με GO – TPP σε ποσοστό b) 0.1%, c) 0.3%, d) 0.5% GO-TPP

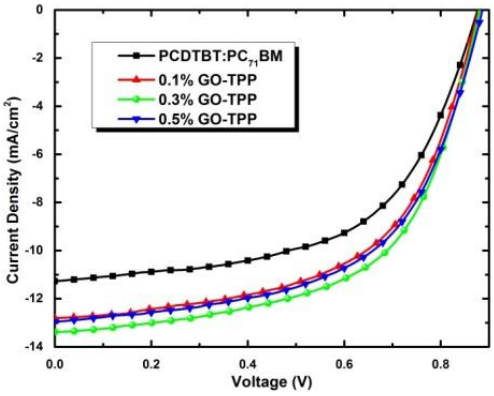
Μια σειρά από BHJ φωτοβολταϊκές διατάξεις παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας GO-TPP ως πρόσθετα υλικά σε φωτοενεργά στρώματα. Πιο συγκεκριμένα, διαφορετικές συγκεντρώσεις της GO-TPP (0.1, 0.3 και 0.5%) ενσωματώθηκαν στα PCDTBT:PC_{71}BM και PTB_7:PC_{71}BM μείγματα. Η αρχιτεκτονική της διάταξης ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/πολυμερές:GO-TPP:PC_{71}BM/ενδιάμεσο στρώμα (TiOx ή Ca)/Al (100 nm) απεικονίζεται

σχηματικά στην Εικόνα 4.5a, ενώ οι Εικόνες 4.5b και 4.5c απεικονίζουν τις αντίστοιχες καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης.

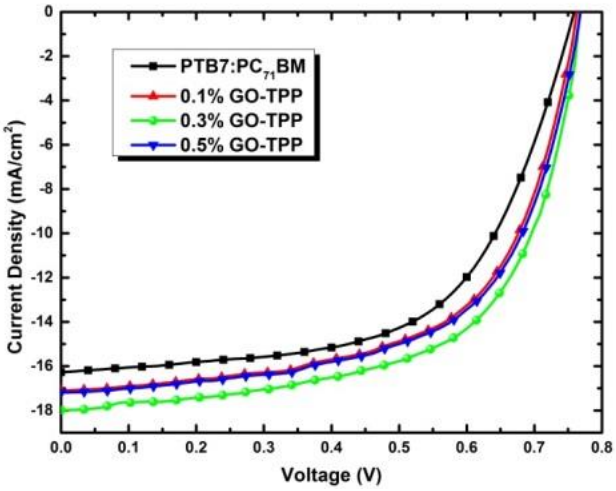
a



b



c



Εικόνα 4.5. a) Σχηματική απεικόνιση της φωτοβολταϊκής διάταξης με λεπτό υμένιο πολυμερούς: $PC_{71}BM$:GO-TPP ως ενεργό στρώμα και της διάταξης ITO/PEDOT:PSS/πολυμερές:$PC_{71}BM$:GO-TPP/ενδιάμεσο στρώμα/Al. Πειραματικές J−V καμπύλες ΦΒ διατάξεων βασισμένες στα πολυμερή πολυμερές:$PC_{71}BM$ (μαύρη καμπύλη)

και πολυμερές:$PC_{71}BM$:GO-TPP σύνθετα (κόκκινη καμπύλη, 0.1%, πράσινη καμπύλη, 0.3%, μπλε καμπύλη, 0.5%) για b) PCDTBT και c) PTB7 πολυμερές δότης.

Ο πίνακας 1 παρουσιάζει τα ΦΒ χαρακτηριστικά των παραγμένων διατάξεων, καταδεικνύοντας ότι η διάταξη που περιέχει 0.3% GO-TPP παρουσιάζει την καλύτερη ΦΒ απόδοση και για την PCDTBT αλλά και για την βασισμένη σε PTB7 διάταξη. Πιο συγκεκριμένα, η βασισμένη σε PCDTBT:PCBM:GO-TPP (0.3%) διάταξη παρουσιάζει V_{oc} 0.885 V, J_{sc} 13.38 mA cm^{-2}, FF 58.4% και PCE 6.92% που αυξήθηκε κατά ~23% συγκρινόμενο με τη διάταξη χωρίς την GO-TPP. Στην περίπτωση της διάταξης που είναι βασισμένη σε PTB7 τριαδική διάταξη, η ίδια τάση στα ΦΒ χαρακτηριστικά παρουσιάστηκε επιτυγχάνοντας PCE της τάξης του 8.81%. Η αύξηση στο V_{oc} μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο LUMO επίπεδο της GO-TPP σχετιζόμενο με το $PC_{71}BM$, διευκολύνοντας τη μεταφορά φορτίου στο D/A στη διεπιφάνεια εξαιτίας του φαινομένου γεφύρωσης. [11]

Επίσης καταδεικνύεται στον πίνακα 1 ότι η διάταξη PTB7 με 0.5% GO-TPP παρουσίασε χειρότερα χαρακτηριστικά με J_{sc} ~17.19 mA cm^{-2}, PCE της τάξης του 8.08% με V_{oc} στα 0.769 V και FF στο 61.2%. Μπορεί να υποτεθεί ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις GO-TPP, σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα τα οποία παρεμποδίζουν τη δημιουργία εξιτονίων και το διαχωρισμό φορτίου και έτσι οδηγούν σε χαμηλότερες αποδόσεις.

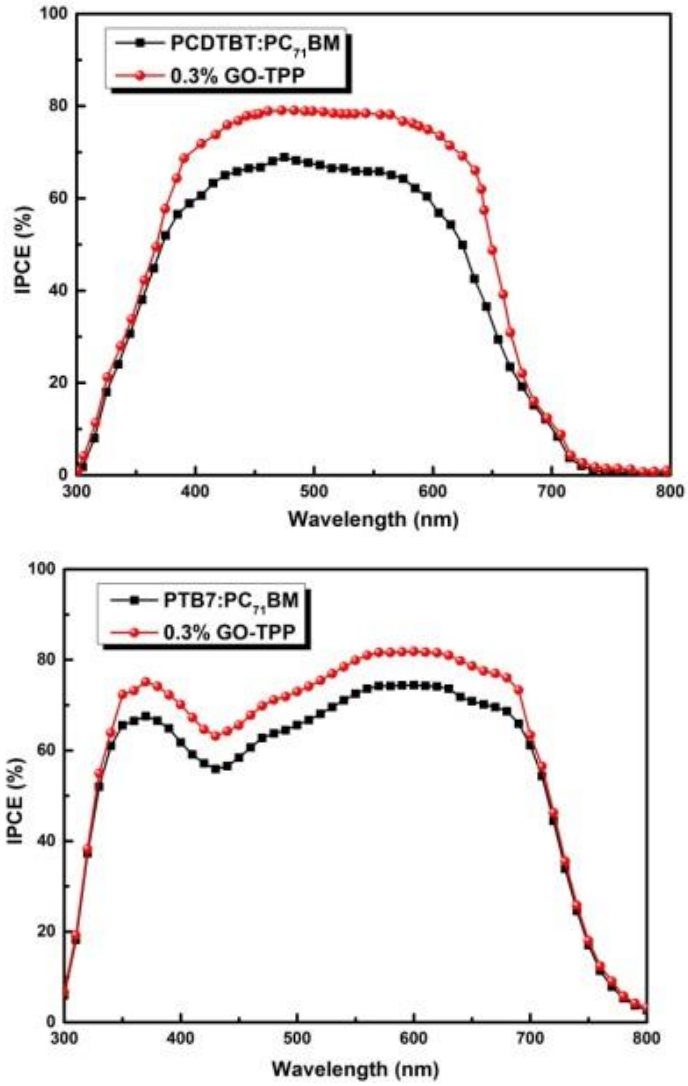
Πίνακας 4.1. Απόδοση ΦΒ διατάξεων βασισμένων σε σύνθετα πολυμερή: $PC_{71}BM$:GO-TPP με διαφορετική συγκέντρωση GO-TPP.

Polymer	**GO-TPP (%)**	**J_{sc} (mA cm^{-2})**	**V_{oc} (V)**	**FF (%)**	**PCE (%)**
PCDTBT	0	11.28±0.21	0.880±0.04	56.7±0.4	5.62±0.18
	0.1	12.80±0.19	0.882±0.05	57.2±0.3	6.46±0.17
	0.3	13.38±0.23	0.885±0.04	58.4±0.5	6.92±0.21
	0.5	12.96±0.21	0.890±0.02	57.2±0.4	6.59±0.17

PTB7	0	16.27±0.23	0.760±0.03	59.8±0.6	7.39±0.21
	0.1	17.09±0.25	0.764±0.03	61.1±0.5	7.97±0.22
	0.3	17.98±0.29	0.767±0.02	62.1±0.6	8.58±0.23
	0.5	17.19±0.25	0.769±0.01	61.2±0.4	8.08±0.19

*Τα δεδομένα προκύπτουν από 10 διατάξεις με 6 ΟΦΒ κυψελίδες η κάθε μία

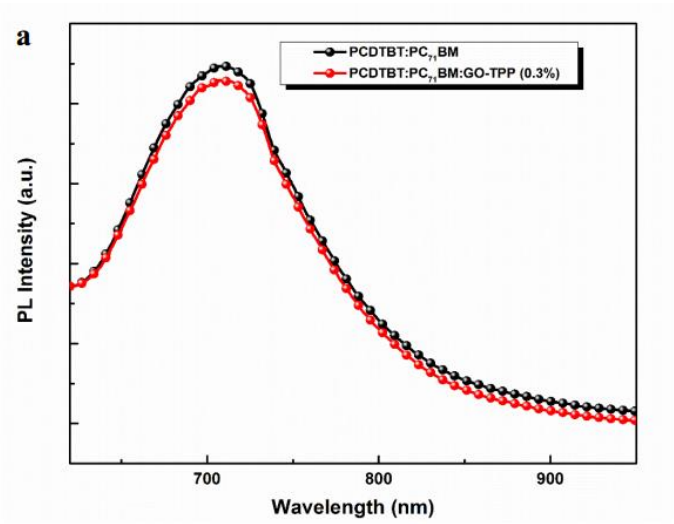
Για να επιβεβαιώσουμε περαιτέρω ότι το μόριο GO-TPP στο φωτοενεργό στρώμα βοηθά στο φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων, αυξάνοντας τη μεταφορά φορτίου και συνεπώς τη συλλογή φορτίου, την απορρόφηση και την εξωτερική κβαντική απόδοση, μετρήθηκαν οι καμπύλες της βέλτιστης συγκέντρωσης διατάξεων βασισμένων σε GO-TPP και συγκρίθηκαν με εκείνες των αρχικών. Η προσθήκη της GO-TPP στο PCDTBT:PC_{71}BM και του μίγματος PTB7:PC_{71}BM σε ηλιακές διατάξεις δεν είχε σημαντική επίδραση στη ικανότητα συλλογής φωτός της διάταξης, κάτι που οφείλεται στην ευρεία απορρόφηση των δυαδικών BHJ ενεργών στρωμάτων, η οποία και καλύπτει τη συνεισφορά στην απόδοση της GO-TPP. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.6, η βελτίωση IPCE είναι ευρεία και σχεδόν ομοιόμορφη και στα δύο τριαδικά BHJ μείγματα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση μεταφοράς φορτίων και της συλλογής των διατάξεων βασισμένων σε GO-TPP συγκρινόμενα με τα αρχικά κάτι που συμβαίνει εξαιτίας της ηλεκτρονιακής ικανότητας της GO-TPP. Θα έπρεπε επίσης να αναφερθεί ότι οι υπολογιζόμενες από το ολοκλήρωμα, J_{SC} τιμές του φάσματος IPCE για το PCDTBT:PC_{71}BM και οι τριαδικές διατάξεις βασισμένες σε GO-TPP είναι 10.95 και 13.44 mA cm^{-2} αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση του PTB7 είναι 15.75 και 17.33 mA cm^{-2}. Οι υπολογισμένες τιμές IPCE είναι λιγότερο από 4% διαφορετικές σε σχέση με τις τιμές J_{sc} που μετρήθηκαν, υποδεικνύοντας καλή ακρίβεια της ΟΦΒ μέτρησης.

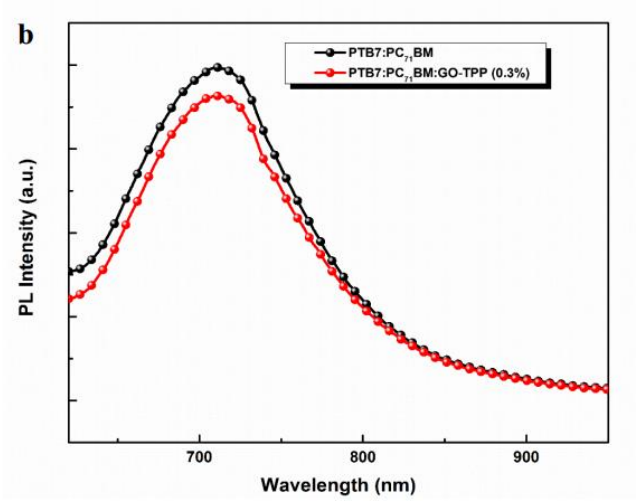


Εικόνα 4.6. Καμπύλες εξωτερικής κβαντικής απόδοσης διατάξεων αναφοράς (μαύρη καμπύλη) και διατάξεων με 0.3% GO-TPP ΟΦΒ (κόκκινη καμπύλη).

Τελικά, για να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μέσα στα ενεργά στρώματα, έλαβαν χώρα μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) που έλαβαν χώρα με μήκος κύματος διέγερσης 325 nm στα PCDTBT:GO-TPP:$PC_{71}BM$ και PTB7:GO-TPP:$PC_{71}BM$ λεπτά υμένια με υπόστρωμα γυαλί/ITO/PEDOT:PSS, αντίστοιχα (Εικόνα 4.7). Στην εικόνα αυτή φαίνεται ότι και τα δύο μείγματα παρουσιάζουν κορυφή εκπομπής κοντά στα 700 nm που αντιστοιχεί σε π–π* μεταπτώσεις που έχει σχέση με μονήρη εξιτόνια.[12] Η απόσβεση

φωτοφωταύγειας είναι πιο σημαντική στο PTB7:GO-TPP:$PC_{71}BM$ ενεργό στρώμα, κάτι που οφείλεται στην μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ των LUMO του PTB7 και GO-TPP. Η PL απόσβεση παρατηρούμενη στην τριαδική διάταξη αποδεικνύει ότι η GO-TPP παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην διαδικασία διαχωρισμού των εξιτονίων.[13] Είναι σαφές ότι η απουσία μετακίνησης στην PL εκπομπή ενισχύει το γεγονός ότι η GO-TPP δεν συμβάλλει στη συλλογή φωτός αλλά μόνο τη μεταφορά φορτίου, κάτι που είναι σε απόλυτη συμφωνία με την απορρόφηση και τις μετρήσεις IPCE.





Εικόνα 4.7. Φάσματα Φωτοφωταύγειας (PL) ενεργού στρώματος βασισμένο σε a) PCDTBT:GO-TPP:PC71BM (0.3%) και b) PTB7:GO-TPP:PC71BM (0.3%)

4.4 Βιβλιογραφία:

1. Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; McWilliams, J. L.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7720.

2. Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Mhuircheartaigh, E. M. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2737.

3. Zhu, J.; Yang, J.; Deng, B. *Environ. Chem. Lett.* **2010**, 8, 277.

4. Gunzler H.; Gremlich, H. U.; Winheim: Wiley-VSH, **2002**, 223.

5. Liu, Z.-B.; Xu, Y.-F.; Zhang, X.-Y.; Zhang, X.-L.; Chen, Y.-S.; Tian, J.-G., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 9681.

6. Quintana, M.; Spyrou, K.; Grzelczak, M.; Browne, W. R.; Rudolf, P.; Prato, M. *ACS Nano* **2010**, 4, 3527.

7. Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yanga, Y.; Nutt, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7098.

8. Stylianakis, M. M.; Stratakis, E.; Koudoumas, E.; Kymakis E.; Anastasiadis, S.H. *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2012**, 4, 4864.

9. Zhang, X.; Hou, L.; Cnossen, A.; Coleman, A.C.; Ivashenko, O.; Rudolf, P.; van Wees, B.J.; Browne W. R.; Feringa, B. L. *Chem. – Eur. J.*, **2011**, 17, 8957.

10. Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.

11. Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X. *Energy & Environ. Sci.* **2014**, 7, 2005.

12. Tong, M.; Coates, N. E.; Moses, D.; Heeger, A. J.; *Physical Review B*, **2010**, 81, 125210

13 Nismy, N. A.; Jayawardena, K. D. G. I.; Adikaari, A. A. D. T.; Silva, S. R. P. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3796.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ / ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η σύνθεση ενός νέου υλικού βασισμένου σε γραφένιο αποτελούμενο από GO ομοιοπολικά συνδεμένο με μόριο πορφυρίνης (GO-TPP) χαρακτηρίστηκε πλήρως και ενσωματώθηκε, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.1, 0.3 και 0.5%), στο ενεργό στρώμα πολυμερούς: $PC_{71}BM$, σχηματίζοντας τριαδικά μείγματα. Η προσθήκη του μορίου GO-TPP επέφερε μια ευνοϊκή ενεργειακή εναρμόνιση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των D-A, ευνοώντας το φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι ιδανικές διατάξεις τριαδικών μιγμάτων βασίστηκαν σε ITO/PEDOT:PSS/ πολυμερές:$PC_{71}BM$:GO-TPP/ διεπειφανειακό στρώμα/Al ενσωματώνοντας δύο διαφορετικά πολυμερή (PCDTBT και PTB7) και περιέχοντας 0.3% GO-TPP, και είχαν ως αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση του J_{sc}. Μια PCE της τάξης του 8.81% στην περίπτωση των διατάξεων βασισμένων σε PTB7 με μια αύξηση στο ~16% κατορθώθηκε συγκριτικά με τη διάταξη αναφοράς.

Ο καθολικά εφαρμόσιμος ρόλος του μορίου της GO-TPP ως υλικό που βοηθά στο φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων θα μπορούσε να αποδειχτεί με το πολυμερές – δότη poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3- fluorothieno [3,4-b] thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl)] (PBDTTT-EFT) οδηγώντας σε αποδόσεις πάνω από 10% και κάνοντας τα ΟΦΒ πιο ανταγωνιστικά σε σχέση με τα Φωτοβολταϊκά πυριτίου.