



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σε συνεργασία με το

ΚΕΝΤΡΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΩΤΟΝΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ
ΤΗΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΑΜΙΝΗ**

Σταυροπούλου Π. Αναστασία

Επιβλέποντες Καθηγητές: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος
Εμμανουήλ Κυμάκης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ

2018

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο Καθηγητή μου κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο, που μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την διπλωματική μου εργασία στον συγκεκριμένο τομέα, καθώς και τον Καθηγητή. Κυμάκη Εμμανουήλ για το πλήρες εξοπλισμένο εργαστήριο που παρέχει για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Στυλιανάκη Μηνά για την άριστη συνεργασία και την πολύτιμη συνεισφορά του στην αντιμετώπιση των ζητημάτων που παρουσιάστηκαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου και κυρίως την Καλαφατάκη Γεωργία για τη στήριξη και τη βοήθεια της στην ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, το μεγαλύτερο «ευχαριστώ» ανήκει στους γονείς μου, Πολύδωρο και Ευαγγελία, για την υποστήριξη τους σε όλες τις επιλογές μου, για την βοήθεια τους σε όλες τις δυσκολίες μου και για την εμπιστοσύνη που μου δείχνουν σε κάθε βήμα μου.

Περίληψη

Στην σημερινή εποχή, είναι φανερό η επιτακτική ανάγκη για αύξηση των ενεργειακών αποθεμάτων την στιγμή που οι φυσικοί πόροι ελαττώνονται. Είναι, λοιπόν, απαραίτητη η εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας και η αύξηση της απόδοσης των ήδη υπάρχοντων, όπως για παράδειγμα η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας μέσω της ανάπτυξης των φωτοβολταϊκών συστημάτων υψηλής απόδοσης.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση ενός μορίου (small molecule) με βάση την τριφαινυλαμίνη. Τα μόρια αυτά θα λειτουργήσουν στην οργανική φωτοβολταϊκή συσκευή ως δότες ηλεκτρονίων. Το μόριο ονομάζεται T και φτιάχνεται σε τέσσερα στάδια και έχει ως βάση την TPA και ως άκρα το φαινυλαιθενυλθειοφαίνιο. Η TPA θα λειτουργεί ως δότης και η κυάνο ομάδα ως δέκτης, και με αυτό το σύστημα δότη-δέκτη θα αυξηθεί το φάσμα απορρόφησης των μορίων σε μεγαλύτερα νανόμετρα μέσω την ενδομοριακής μεταφοράς φορτίων του δότη και του δέκτη.

Abstract

Nowadays, there is an obvious need of increasing energy reserves while the natural resources are decreasing. Therefore, finding alternative energy resources and developing existing ones, as exploitation of the solar power through the development of high performance PV systems, seems to be really important.

The motivation for this thesis is the synthesis of one molecules (small molecule) which has as core triphenylamine. This molecule is used as donor in the organic solar cell. This molecule is called T and it is prepared by a four-step synthesis and contain triphenylamine as core and phenylethenylthiophene as arms. In this molecule, triphenylamine is a donor (D) unit and cyano is an acceptor (A) unit. The donor-acceptor structure will extend the absorption spectrum of the molecules to longer wavelength by an intramolecular charge transfer between the donor and acceptor units.

Contents

1) Κεφάλαιο 1	6
I. Εισαγωγή	6
II. Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	6
III. Σχηματισμός ρεύματος στα υλικά	8
IV. Αγωγοί-Μονωτές-Ημιαγωγοί	9
V. Δομή των Ημιαγωγών	10
A. Ενεργειακές ζώνες στους ημιαγωγούς	10
B. Σχηματισμός της οπής	12
C. Ημιαγωγοί τύπου N και P	14
D. Επαφή PN	16
VI. Οργανικοί Ημιαγωγοί	18
A. Συζυγιακά πολυμερή (conjugated polymers)	18
B. Μικρομόρια (Small Molecules)	19
VII. Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (OPVs)	21
VIII. Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών	23
A. Οργανικά Φωτοβολταϊκά μονού στρώματος (Single Layer OPVs)	23
B. Οργανικά Φωτοβολταϊκά διπλού στρώματος (Bilayer OPVs)	23
C. Οργανικά Φωτοβολταϊκά τριαδικού μίγματος (ternary OPVs)	24
D. Οργανικά Φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction)	24
E. Φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής πολυμερούς- φουλερενίου	26
a. P3HT	28
b. PCBM	28
<u>Triphenylamine</u>	31
IX. Χαρακτηρισμοί	32
A. Απορρόφηση UV-Vis	32
B. FT-IR	34
X. Κεφάλαιο 2	36
Πειραματική Διαδικασία σύνθεσης του compound T	36

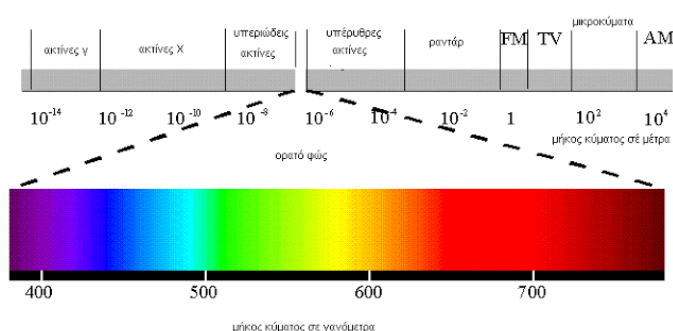
A. Προετοιμασία του Tris (4-bromophenyl) amine.....	37
B. Σύνθεση του Tris[(4-2-thienyl)phenyl]amine.....	40
C. Προετοιμασία του 5.5.5 (nitrilotri-4.1-phenylene) tris-thiophenecarboxaldehyde	42
D. Σύνθεση του Compound T.....	42
XI. Κεφαλαίο 3	43
A. Χαρακτηρισμοί-Φάσματα.....	43
B. UV-Vis.....	43
C. PL emission spectra	45
D. FT-IR.....	48
E. Cyclic Voltammetry.....	48
XII. Συμπεράσματα- Σύνοψη	51
XIII. Βιβλιογραφία	52

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

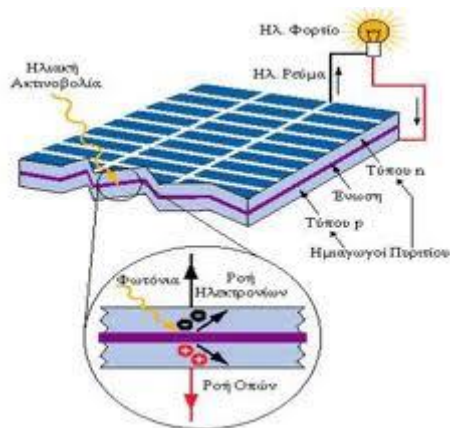
Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα μέσω της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Το προσπίπτον ηλιακό φως αποτελείται από φωτόνια που είναι πακέτα ενέργειας, των οποίων η ενέργεια εξαρτάται από τη συχνότητα εκπομπής του φωτός. Το ηλιακό φάσμα αποτελείται από τρεις περιοχές, την υπεριώδη ακτινοβολία, το ορατό φως και την υπέρυθη ακτινοβολία. Μόνο το 30% της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην ορατή περιοχή ενώ πάνω από 50% της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην υπέρυθη περιοχή. Τα φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους καθώς και του ορατού φάσματος έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να αντλήσουν ηλεκτρόνια σε ημιαγώγιμα υλικά και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε επαρκή παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων.



Σχήμα 1: Το ηλιακό φάσμα

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Edmund Bequerel, ένα Γάλλο πειραματικό φυσικό ο οποίος πραγματοποιούσε πειράματα με ένα ηλεκτρολυτικό κελί το οποίο αποτελείται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ανακάλυψε ότι αναπτυσσόταν τάση στα άκρα των ηλεκτροδίων της πλατίνης κατά την έκθεση τους στο φως. Στην συνέχεια, το 1905 ο Einstein εξήγησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, γεγονός που έθεσε τις βάσεις για τη θεωρητική κατανόηση του φαινομένου. Σύμφωνα με τη *θεωρία του Einstein*, ηλεκτρόνια μεταπηδούν από την επιφάνεια προς την ατμόσφαιρα λόγω διεγερτικής ενέργειας που παίρνουν από το προσπίπτον φως. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *φωτοηλεκτρικό φαινόμενο*.



Σχήμα 2: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Στις φωτοβολταϊκές συσκευές, δημιουργείται διαφορά δυναμικού από τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και τις παραγόμενες οπές οι οποίες συλλέγονται ξεχωριστά. Η φωτοβολταϊκή διαδικασία αποτελείται από τέσσερα στάδια:

1. Απορρόφηση φωτός
2. Δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων
3. Μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων
4. Συλλογή ηλεκτρικών φορτίων

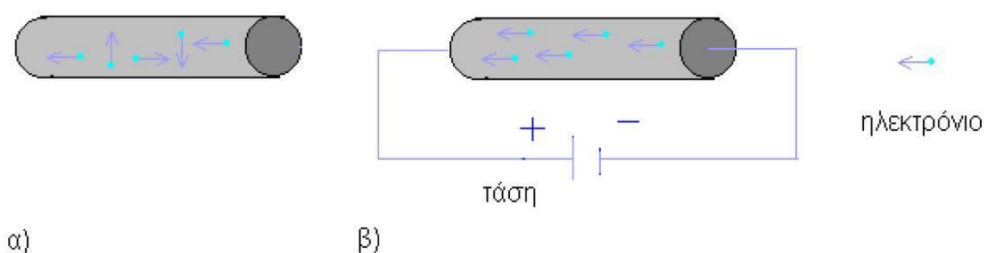
Η ύπαρξη ημιαγωγικών ιδιοτήτων στο υλικό είναι απαραίτητη προκειμένου αυτό να απορροφήσει φως. Τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης εξαρτώνται μεταξύ άλλων από τα «μονοπάτια» μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων και από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγικού υλικού.

Όταν ένα προσπίπτον φωτόνιο χτυπά ένα ηλεκτρόνιο στη θεμελιώδη κατάσταση οι ανόργανοι ημιαγωγοί δημιουργούν ελεύθερα φορτία. Ωστόσο, στους οργανικούς ημιαγωγούς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια δημιουργούν εξιτόνια, ένα ζεύγος ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής[16], Το ηλεκτρόνιο προωθείται από τη ζώνη σθένους (HOMO) στη ζώνη αγωγιμότητας (LUMO) (π - π^* μετάβαση). Εντούτοις, τα επακόλουθα ηλεκτρόνια και οπές είναι δεσμευμένα, και κινούνται ως ζευγάρι εντός του υλικού. Αυτά τα συνδεδεμένα ζευγάρια είναι γνωστά ως εξιτόνια. Ένα εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως εξιτόνιο Frenkel, εάν το ζευγάρι περιορίζεται σε μια μοριακή μονάδα ή ως εξιτόνιο Mott-Wannier εάν επεκτείνεται σε πολλές μοριακές μονάδες. Η ενδιάμεση περίπτωση, όπου ένα εξιτόνιο επεκτείνεται πέρα από μερικές

παρακείμενες μοριακές μονάδες, μπορεί να ονομαστεί εξιτόνιο μεταφοράς φορτίου (charge-transfer exciton).

Σχηματισμός ρεύματος στα υλικά

Από το νόμο του Coulomb γνωρίζουμε ότι τα ετερόνυμα φορτία έλκονται ενώ τα ομώνυμα απωθούνται. Συνεπώς, ο θετικός πυρήνας, που περιέχει νετρόνια και πρωτόνια, ασκεί ελκτική δύναμη στα ηλεκτρόνια, του ηλεκτρονικού νέφους (ή στιβάδες). Τα ηλεκτρόνια της στιβάδας που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα δέχονται ισχυρότερες δυνάμεις σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια της στιβάδας που απέχουν περισσότερο από το πυρήνα και δέχονται τις ασθενέστερες δυνάμεις, τα οποία ονομάζονται εξωτερικά ηλεκτρόνια. Ανάλογα με το υλικό π.χ. στα μέταλλα είναι δυνατό σε γειτονικά άτομα, ο θετικός πυρήνας, να πλησιάσει τόσο πολύ, ώστε στα εξωτερικά ηλεκτρόνια να ασκούνται ισχυρές δυνάμεις που τα αποσπών από τα άτομα τους και μετατρέπονται σε πραγματικά ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται τυχαία και ακανόνιστα προς όλες τις διευθύνσεις. Αν στα άκρα τους (μέταλλα) συνδέσουμε μια πηγή ενέργειας όπως για παράδειγμα μπαταρία, τότε τα ηλεκτρόνια θα έλκονται από το θετικό πόλο και θα απωθούνται από το αρνητικό πόλο της. Αυτό έχει σαν συνέπεια τα ηλεκτρόνια να κινούνται προς μια κατεύθυνση.



Σχήμα 3 α: Ελεύθερη κίνηση ηλεκτρονίων β: Προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων

Αυτή η προσανατολισμένη κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων (ηλεκτρόνια) ονομάζεται ηλεκτρικό ρεύμα.

Αγωγοί-Μονωτές-Ημιαγωγοί

Η σημαντικότερη διαφορά που εμφανίζουν οι τρεις αυτές κατηγορίες υλικών, είναι αυτή που σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό τους χάσμα E_g (energy gap)

Αγωγοί

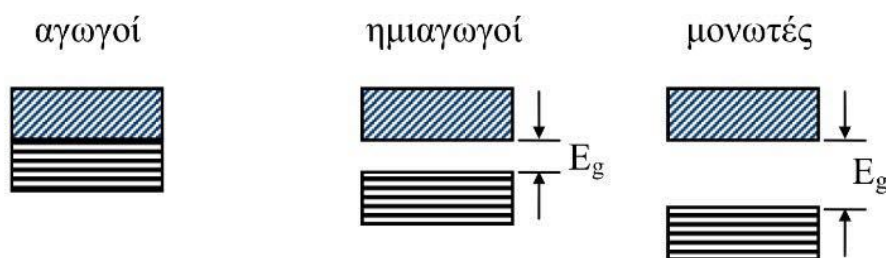
Στους αγωγούς (μηδενικό ενεργειακό χάσμα) η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας είναι εύκολη. Στην περίπτωση των αγωγών, αν τα ηλεκτρόνια σθένους απορροφήσουν ενέργεια με κάποιο τρόπο, ξεπερνούν το ενεργειακό χάσμα E_g το οποίο έχει σχετικά μικρές τιμές ($<0,7$ eV) , εισέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας και καθίστανται ελεύθερα (e^-). Οι κενές θέσεις που αφήνουν στη ζώνη σθένους καλούνται οπές (h^+).

Μονωτές

Στους μονωτές είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση ενός από τα ηλεκτρόνια σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, λόγω υψηλών τιμών του E_g (>3 eV).

Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί αποτελούν κατηγορία υλικών που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Συγκεκριμένα οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης στην περιοχή $10^{-4} - 10^{-7}$ Ω.m, ενώ τα μέταλλα τιμές της τάξης του 10^{-8} Ω.m και οι μονωτές μεγαλύτερες του 10^{12} Ω.m. μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Τα E_g των ημιαγωγών είναι 0.7- 3.5 eV.



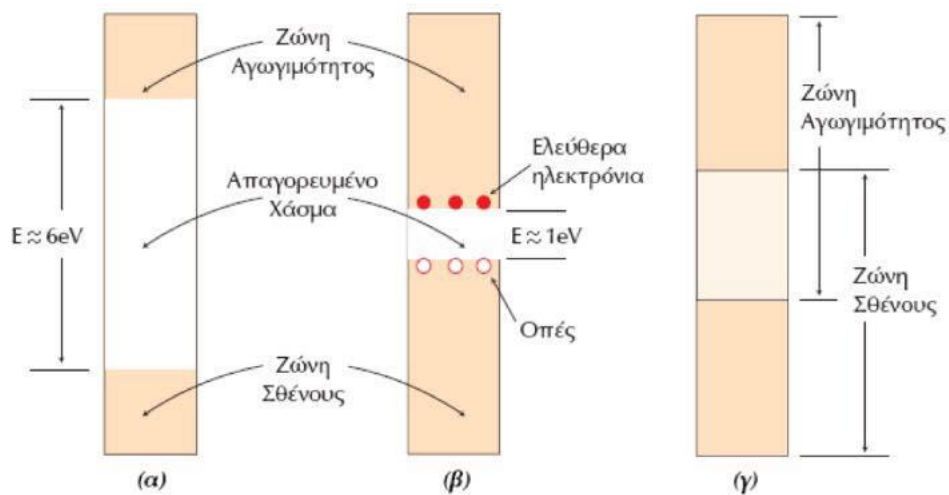
Σχήμα 4: Σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τις τρεις κατηγορίες υλικών.

Δομή των Ημιαγωγών

Ενεργειακές ζώνες στους ημιαγωγούς

Μέχρι στιγμής έχουμε αναφερθεί στα ηλεκτρόνια σθένους, που βρίσκονται στην στιβάδα σθένους και σχηματίζουν τους δεσμούς αλλά και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, που μπορούν εύκολα να αποσπαστούν, όταν έχουν την κατάλληλη ενέργεια. Όμως υπάρχουν και τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στις εσωτερικές στιβάδες και ουσιαστικά είναι «ανενεργά». Αν κάνουμε ένα διάγραμμα ενεργείας όλων των ηλεκτρονίων θα έχουμε τις παρακάτω ενεργειακές ζώνες :

- Τις εσωτερικές ενεργειακές ζώνες που αντιστοιχούν στην ενέργεια των ηλεκτρονίων στις εσωτερικές στιβάδες.
- Ζώνη σθένους που αντιστοιχεί στην ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους
- Ζώνη αγωγιμότητας που αντιστοιχεί στην ενέργεια των ελευθέρων ηλεκτρονίων.
- Απαγορευμένη ζώνη ή ενεργειακό χάσμα, που είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους.



Σχήμα 5: Ζώνη αγωγιμότητας α) σε μονωτή β) σε ημιαγωγό γ) σε αγωγό

Παρατηρούμε ότι στους μονωτές το απαγορευμένο χάσμα έχει μεγάλη ενέργεια με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να κάνουν δύσκολα την μετάβαση. Στους ημιαγωγούς η ενέργεια τους χάσματος του είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα να υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια υπό προϋποθέσεις, ενώ στους αγωγούς δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα και υπάρχει περίσσια από ελεύθερα ηλεκτρόνια. [8]

Ουσιαστικά το ενεργειακό χάσμα εκφράζει την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για την μετατροπή ενός ηλεκτρονίου σθένους σε ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης κατάστασης στο στερεό λέγεται ενέργεια Fermi του στερεού. (υπολογίζεται θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου του στερεού κινούνται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο σαν να ήταν ελεύθερα - μετριέται από το κάτω όριο της τελευταίας κατειλημμένης ζώνης - τυπικές τιμές της είναι ~ 5 eV). Όταν στα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, προσφερθεί ενέργεια από μια ακτινοβολούμενη δέσμη (φωτόνια), η ενέργεια των φωτονίων θα είναι:

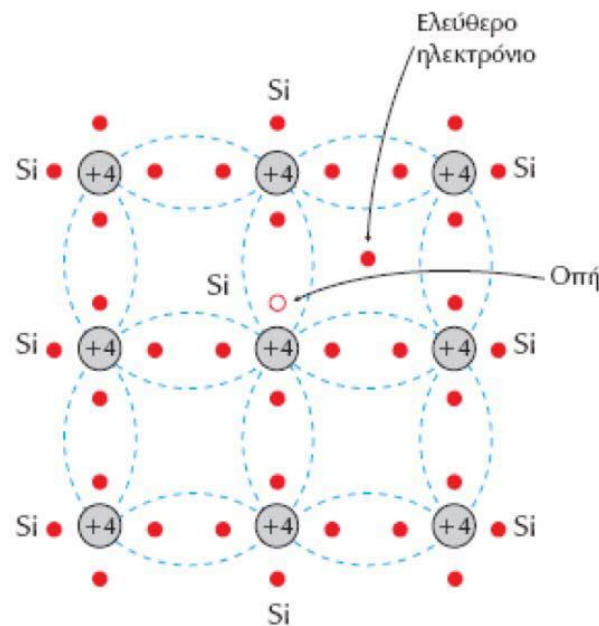
- $E = h\nu$ (1)

Όπου ν είναι η συχνότητα των φωτονίων και h η σταθερά του Planck. Αν το ενεργειακό χάσμα E_g είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια των φωτονίων ($E_g > h\nu$), τότε τα ηλεκτρόνια σθένους παραμένουν στα άτομα. Αν όμως, είναι μικρότερο ($E_g < h\nu$), τότε τα ηλεκτρόνια σθένους μετατρέπονται σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η περίσσια ενέργειας μεταφέρεται στα ηλεκτρόνια ως κινητική ενέργεια E_k ,

- $E_k = h\nu - E_g$ (2)

Σχηματισμός της οπής

Όταν ένα άτομο χάσει ένα ηλεκτρόνιο, με τον τρόπο που περιγράψαμε προηγουμένως, παύει να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, αποκτάει θετικό φορτίο. Όμως, είναι πιθανό, κάποιο ελεύθερο ηλεκτρόνιο από γειτονικό άτομο να καλύψει τη θέση του ηλεκτρονίου που έφυγε πριν. Ως αποτέλεσμα, το γειτονικό άτομο αποκτάει με τη σειρά του θετικό φορτίο. Με αυτό το τρόπο είναι σαν να μετακινείται το θετικό φορτίο, όπως τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αυτό το ελεύθερο κινούμενο θετικό φορτίο, ονομάζεται οπή.

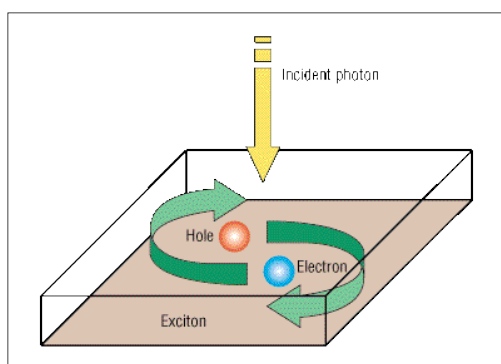


Σχήμα 6: Σχηματισμός οπής σε ημιαγωγό

Εξιτόνιο

Εκτός από του ημιαγωγούς και τους κρυστάλλους, εξιτόνια παράγονται και στα πολυμερή, χρησιμοποιούνται στα Bulk Heterojunction. (Ένα υλικό ονομάζεται bulk heterojunction αν από οποιοδήποτε σημείο μέσα στο υλικό και σε απόσταση μερικών νανομέτρων συναντούμε διεπιφάνεια δότη/δέκτη ηλεκτρονίων (D/A), αν αυτά δηλαδή εμφανίζονται σαν μείγμα). Για τους ημιαγωγούς το ζεύγος ηλεκτρονίου οπής ονομάζεται εξιτόνιο. Η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής έχει σαν

αποτέλεσμα τη δημιουργία 21 καταστάσεων μεταβάσεως εντός του ενεργειακού χάσματος. Σε μοριακούς κρυστάλλους το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ζεύγος ηλεκτρονίου οπής τοποθετημένο σε μια μοριακή ενότητα (εξιτόνιο Frenkel ή μοριακό εξιτόνιο). Στα οργανικά υλικά όταν ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας αλληλεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση, το ηλεκτρόνιο προωθείται από την HOMO στη LUMO ($\pi-\pi^*$ μετάβαση). Ωστόσο, το ηλεκτρόνιο παραμένει δεσμευμένο με την οπή (λόγω δυνάμεων Coulomb) και η κίνησή τους διαμέσου του υλικού είναι συζευγμένη. Αυτά τα συζευγμένα ζευγάρια είναι γνωστά σαν εξιτόνια. Ένα εξιτόνιο θεωρείται Frenkel αν περιορίζεται σε μια μοριακή μονάδα ενώ Wannier-Mott αν επεκτείνεται σε πολλές. Η ενδιάμεση κατάσταση, όπου ένα εξιτόνιο εντοπίζεται σε μερικές γειτονικές μοριακές μονάδες καλείται charge-transfer εξιτόνιο. Επίσης, οι όροι 'inter-chain' και 'intra-chain' εξιτόνιο, χρησιμοποιούνται για πολυμερικούς ημιαγωγούς προκειμένου να δηλώσουν ότι τα φορτία βρίσκονται σε διαφορετική ή ίδια πολυμερική αλυσίδα αντίστοιχα. Στα συζυγή πολυμερή η ενέργεια δεσμού του εξιτονίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του πολυμερούς. Για πολυδιακετυλένιο υψηλής κρυσταλλικότητας, η ενέργεια δεσμού είναι περίπου 0.5 eV, ενώ σε άμορφα πολυμερή όπως το πολυθειοφένιο και το PPV είναι περίπου 0.44 eV.

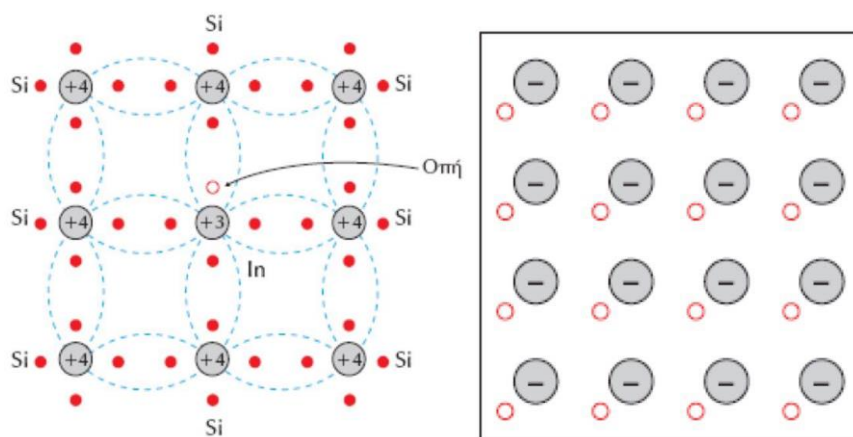


Σχήμα 7: Εξιτόνιο

Για να γίνει ένα φωτοβολταϊκό κελί αποδοτικό, στοιχείο κλειδί αποτελεί η διάσπαση του εξιτονίου αφού η ενέργεια του δεσμού που συγκρατεί το διεγερμένο ηλεκτρόνιο με την οπή είναι μεγάλη στους οργανικούς ημιαγωγούς. Μόλις το εξιτόνιο διασπαστεί, σειρά παίρνει η διαδικασία μεταφοράς των ηλεκτρικών φορτίων στα ηλεκτρόδια και η διαδικασία συλλογής τους σε αυτά.[10]

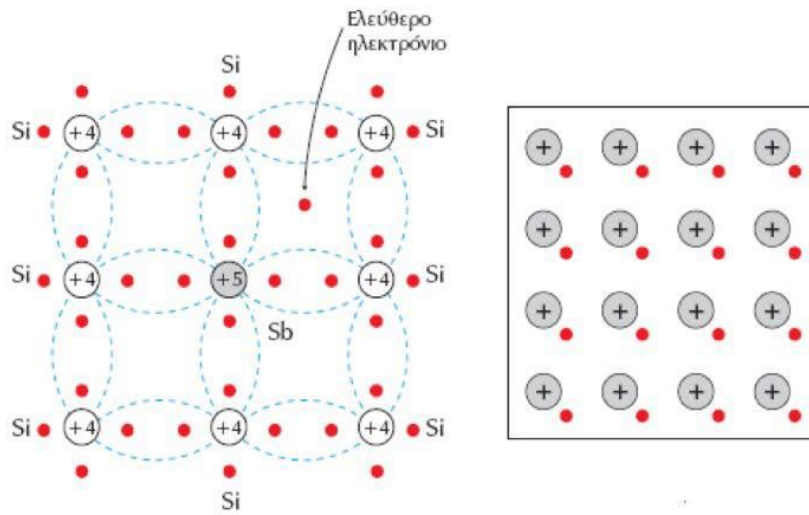
Ημιαγωγοί τύπου N και P

Στους ημιαγωγούς οι συγκεντρώσεις (αριθμός φορτίων ανά κυβικό εκατοστό) των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των οπών είναι ίσες. Υπάρχει η δυνατότητα σε ένα ημιαγωγό να βάλουμε μια μικρή ποσότητα ενός στοιχείου που έχει τρία ή πέντε ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα. Έτσι, ο ημιαγωγός έχει στο εσωτερικό του άτομα προσμίξεων. Εάν το άτομο της πρόσμιξης έχει τρία ηλεκτρόνια, τότε η συγκέντρωση των οπών είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη περίπτωση, λέμε ότι έχουμε ημιαγωγό τύπου P. Για να σχηματιστούν ημιαγωγοί τύπου P οι προσμίξεις έχουν 3 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους, όπως το βόριο, γάλλιο και ίνδιο.



Σχήμα 8: Δομή ενός ημιαγωγού τύπου P, όπου έχει τοποθετηθεί άτομο ινδίου ως πρόσμιξη.

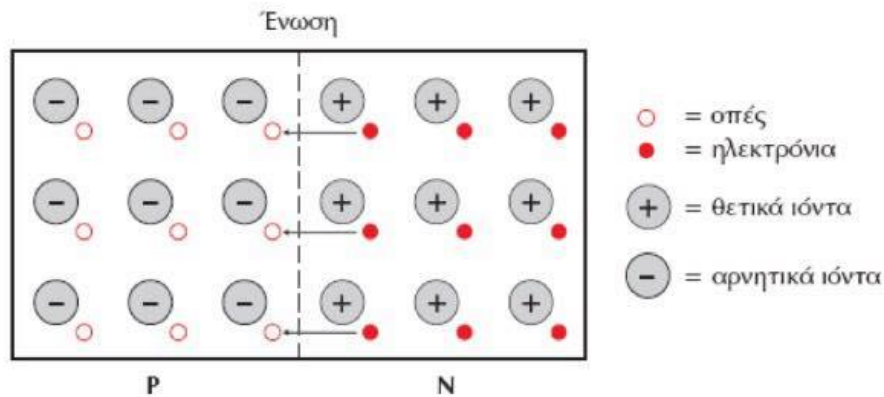
Αν το άτομο της πρόσμιξης έχει πέντε ηλεκτρόνια η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών και λέμε ότι ο ημιαγωγός είναι τύπου N. Για να σχηματιστούν οι ημιαγωγοί τύπου N, τοποθετούμε στο πυρίτιο ή γερμάνιο, στοιχεία όπως το αρσενικό, ο φώσφορος και το αντιμόνιο. Αυτά τα στοιχεία έχουν 5 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους.



Σχήμα 9: Δομή ενός ημιαγωγού τύπου N, όπου έχει τοποθετηθεί άτομο αντιμονίου ως πρόσμιξη

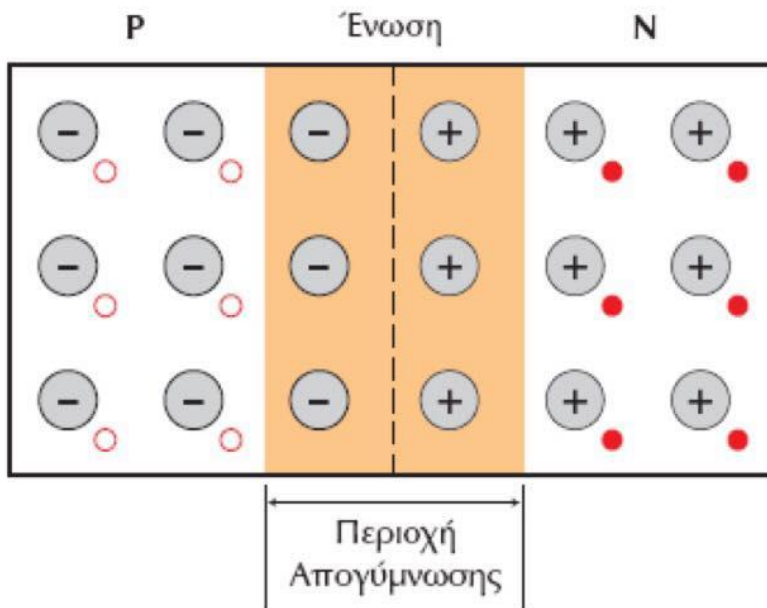
Επαφή PN

Η επαφή PN σχηματίζεται, όταν ένα μικρό κομμάτι ημιαγωγού τύπου N, έλθει σε επαφή με ένα κομμάτι τύπου P.



Σχήμα 10: Η επαφή PN

Όπως έχουμε αναφέρει, στο τμήμα N του ημιαγωγού υπάρχουν περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια από τις οπές, ενώ στο τμήμα P του ημιαγωγού συμβαίνει το αντίθετο. Όταν γίνει η ένωση των δυο ημιαγωγών τα εξωτερικά ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην ένωση θα ενωθούν με τις γειτονικές οπές με αποτέλεσμα η περιοχή κοντά να είναι απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια και οπές. Στην περιοχή αυτή υπάρχουν μόνο αρνητικά και θετικά ιόντα. Τα θετικά ιόντα είναι στην περιοχή P ενώ τα αρνητικά ιόντα είναι στη περιοχή N. Η περιοχή αυτή του ημιαγωγού, η οποία δεν έχει καθόλου εξωτερικά ηλεκτρόνια ή οπές ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης.



Σχήμα 11: Η περιοχή απογύμνωσης στην επαφή PN

Τα θετικά και αρνητικά ιόντα που αποτελούν την περιοχή απογύμνωσης, δημιουργούν ένα δυναμικό φραγμού που εμποδίζει τα εξωτερικά ηλεκτρόνια και τις οπές να το υπερπηδήσουν, αν δεν έχουν τη κατάλληλη ενέργεια, μέσω κάποιας εξωτερικής τάσης.

Οργανικοί Ημιαγωγοί

Οι οργανικοί ημιαγωγοί αποτελούνται από νέα μόρια με βάση τον άνθρακα που έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με τα πιο συμβατικά ημιαγωγικά υλικά όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο. Ουσιαστικά είναι οργανικά υλικά με ημιαγωγικές ιδιότητες. Οι οργανικοί ημιαγωγοί αποτελούν ένα σύγχρονο και σημαντικό ερευνητικό θέμα γιατί είναι παρουσιάζουν πολύ υψηλές επιδόσεις και αποτελούν βάση για νέες κατηγορίες οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών:

- τα μικρά μόρια (small molecules)
- τα συζευγμένα ή συζυγιακά πολυμερή (conjugated polymers).

Και οι δύο αυτές κατηγορίες έχουν κοινό ένα σύστημα ενός συζυγούς p-ηλεκτρονίου που έχει σχηματιστεί από τα p_z τροχιακά των sp^2 -υβριδισμένων ατόμων άνθρακα στα μόρια. Σε αντίθεση με τους σ -δεσμούς που αποτελούν τη “ραχοκοκαλιά” των μορίων, οι π -δεσμοί είναι σημαντικά ασθενέστεροι. Συνεπώς, οι χαμηλότερες ηλεκτρονικές διεγέρσεις των συζυγών μορίων είναι οι π - π^* μεταβάσεις με ενεργειακό κενό περίπου ανάμεσα στις τιμές 1.5 με 3 eV οι οποίες οδηγούν σε απορρόφηση φωτός ή σε εκπομπή στην ορατή περιοχή του φάσματος. Πιο συγκεκριμένα, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός μορίου εξαρτώνται από παράγοντες όπως το συζυγές μήκος (conjugation length) ή την παρουσία ή όχι ομάδων δωτών ηλεκτρονίων. Μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες βρίσκεται στον τρόπο με τον οποίο επεξεργάζονται για να σχηματίσουν λεπτά υμένια. Ενώ τα μικρά μόρια μπορούν να επεξεργαστούν από την αέρια φάση με εξάχνωση ή εξάτμιση, τα συζυγιακά πολυμερή μπορούν να επεξεργαστούν μόνο από διάλυμα, για παράδειγμα με spin-coating ή τεχνικές εκτύπωσης.

Συζυγιακά πολυμερή (conjugated polymers)

Τα Συζυγιακά Πολυμερή (Conjugated Polymers) είναι μια νέα κατηγορία Οργανικών Υλικών με υποσχόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στην αρχική μορφή τους συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί, ενώ όταν υποβάλλονται σε εμπλουτισμό μετατρέπονται σε αγωγούς. Έχουν πλεονεκτήματα των πολυμερών, όπως το χαμηλό κόστος κατασκευής, τη χαμηλή τοξικότητα και την ευκολία εναπόθεσης σε μεγάλης επιφάνειας, είναι εύκαμπτα υποστρώματα χαμηλού βάρους και έχουν δυνατότητα παραμόρφωσής τους με βάση τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής [13],[14],[15].

Το βασικό στοιχείο ενός οργανικού δεσμού είναι ο άνθρακας. Ένα πολυμερές περιέχει μια μακρά ακολουθία διαδοχικών ατόμων άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Μια αλυσίδα πολυμερούς μπορεί να θεωρηθεί ότι δημιουργείται από πολλές επαναλαμβανόμενες μικρές μονάδες, ίδιες σε όλη την αλυσίδα, τα μονομερή, τα οποία είναι οι «βασικοί λίθοι» που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του πολυμερούς. Η ιδιότητα των Συζυγιακών Πολυμερών που τα κάνει να ξεχωρίζουν είναι η παρουσία των διπλών δεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας ή αλλιώς “ραχοκοκαλιάς” (backbone) του πολυμερούς. Κατά την Συζυγία, οι δεσμοί των ατόμων Άνθρακα εναλλάσσονται σε απλούς και διπλούς. Κάθε δεσμός περιέχει έναν εντοπισμένο (localized) π-δεσμό (π-bond) που περιέχει ένα ισχυρό χημικό δεσμό. Ακόμη κάθε διπλός δεσμός εμπεριέχει έναν λιγότερο ισχυρό π-δεσμό που είναι ασθενέστερος. Παρατηρώντας την ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Άνθρακα είναι εφικτό να κατανοηθεί η συμπεριφορά του στο χημικό δεσμό. Η ηλεκτρονική δομή του άνθρακα (C) είναι $1s^2 2s^2 2p^2$, έχοντας έξι ηλεκτρόνια εκ των οποίων τέσσερα καθίσταται δυνατόν να συνάψουν δεσμούς. Τα δύο 1s ηλεκτρόνια αναφέρονται ως ηλεκτρόνια πυρήνα (core electrons) ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα είναι ηλεκτρόνια σθένους (valance electrons). Αυτό έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου του άνθρακα να επιδεικνύουν Υβριδισμό, λόγω της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή παραπάνω 2s ηλεκτρονίων σε μία κενή 2p στιβάδα. Αυτό εξαρτάται από το πώς τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους επιδεικνύουν υβριδισμό (sp, ή sp^2 , sp^3). Στα Συζυγιακά πολυμερή τρία από αυτά τα ηλεκτρόνια δυο με 2p ($2p_x$ και $2p_y$) και ένα με 2s χαρακτήρα αντίστοιχα, δημιουργούν τρεις sp^2 υβριδικού χαρακτήρα στιβάδες. Αυτές δημιουργούν τρεις λοβούς διευθυνόμενους συμμετρικά στο xy-επίπεδο. Από αυτά, τα δυο θα σχηματίσουν την “ραχοκοκαλιά” του σ-τύπου δεσμού, και το τρίτο θα ενωθεί με ένα άτομο Υδρογόνου. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους που απομένει θα σχηματίσει το p_z τροχιακό κάθετο ως προς το επίπεδο του σ-τύπου δεσμών, απομονωμένο από το όλο μόριο. Τα p_z ηλεκτρόνια θα σχηματίσουν π-τύπου δεσμούς με τα γειτονικά άτομα άνθρακα. Το συγκεκριμένο σύστημα αλληλεπιδρόμενων p_z -τροχιακών καλείται «Συζυγιακό π-σύστημα». Τα ηλεκτρόνια του π-συστήματος μπορούν να κινηθούν ελεύθερα για ορισμένη απόσταση, η οποία ορίζει το Συζυγές μήκος (Conjugation Length). Ο συνδυασμός περιέχει ένα από τους σ-τύπου και ένα από τους π-τύπου δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα που ορίζεται ως διπλός δεσμός.

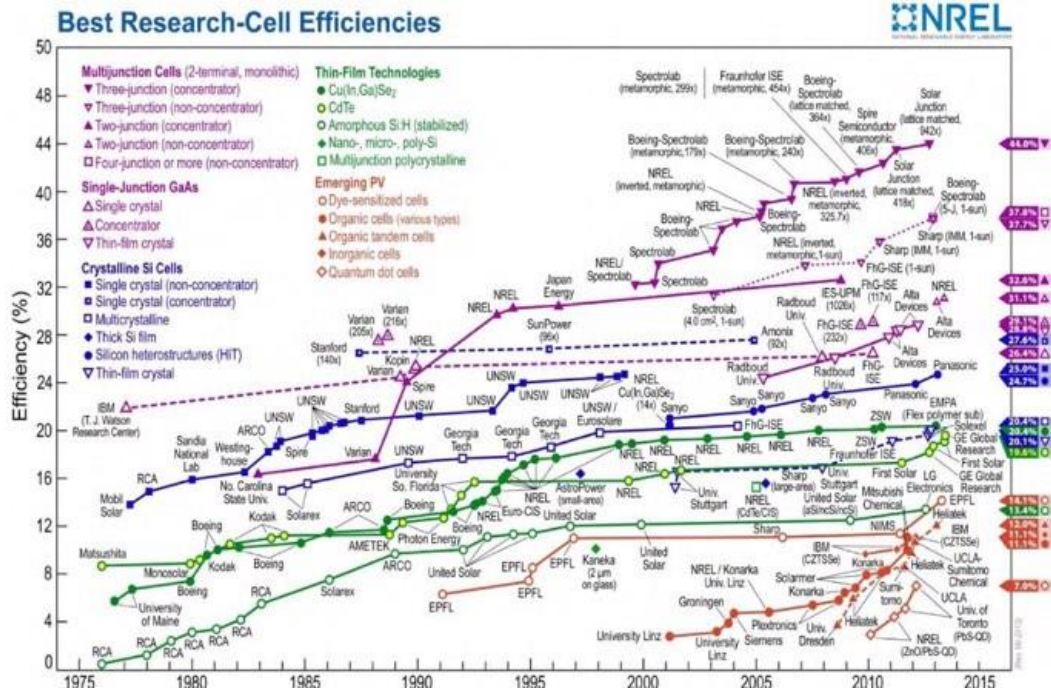
Μικρομόρια (Small Molecules)

Αν τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν μεγαλύτερα μόρια, συνήθως με δακτύλιους βενζόλιου σαν βασική μονάδα, οι π-δεσμοί απεντοπίζονται και σχηματίζουν ένα p-σύστημα που συχνά έχει τις διαστάσεις ενός μορίου. Το χάσμα ανάμεσα στις κατειλημμένες και τις άδειες καταστάσεις σε αυτά τα p-συστήματα γίνεται μικρότερο όσο αυξάνεται ο απεντοπισμός οδηγώντας σε απορρόφηση και φθορισμό στην ορατή περιοχή του φάσματος. Αυτές οι ουσίες μπορούν να παρασκευαστούν ως μοριακοί μονοκρύσταλλοι. Λόγω της στενής σύζευξης αυτών των p-συστημάτων των μορίων στους κρύσταλλους, παρουσιάζουν σε καθαρή μορφή αξιοσημείωτες ιδιότητες μεταφοράς, συμπεριλαμβανομένης της μεταφοράς ζώνης μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου με κινητικότητες $1-10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Τα περισσότερα μόρια μπορούν επίσης να εξατμίζονται εύκολα και να σχηματίζουν πολυκρυσταλλικά ή άμορφα στρώματα.

Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (OPVs)

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ραγδαία ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών στοιχείων για την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας και την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Η πιο γνωστή μέθοδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κάνοντας χρήση της ενέργειας του ήλιου περιλαμβάνει τη χρήση ηλιακών κελιών που έχουν σα βάση ανόργανα στοιχεία, όπως το πυρίτιο (silicon based solar cells) [25]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία με βάση το πυρίτιο (PVs) παρουσίαζαν σημαντικά πλεονεκτήματα στην αποτελεσματικότητα και τη διάρκεια ζωής του εξοπλισμού σε ποσοστό υψηλότερο του 20% και εξαιρετική σταθερότητα στο χειρισμό για περισσότερο από 25 χρόνια [26]. Βασικό μειονέκτημα στο χειρισμό τέτοιου είδους συστημάτων είναι το υψηλό κόστος κατασκευής, η δυσκολία προσαρμογής τους σε διάφορες εφαρμογές και η φυσική ακαμψία του πυριτίου. Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) είναι ημιαγωγίμες διατάξεις οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα πολυμερικά στρώματα (polymeric films). Τα φωτοβολταϊκά κελιά, μετατρέπουν άμεσα το ηλιακό φως σε ηλεκτρισμό βάση του φωτοβολταϊκού φαινομένου που στηρίζεται στην δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών στις ημιαγωγίμες διατάξεις υπό ακτινοβολήση. Το αντίστροφο δηλαδή της διόδου εκπομπής φωτός.

Στον πίνακα φαίνεται η εξέλιξη της απόδοσης μετατροπής του ηλιακού φωτός σε σύγκριση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Παρατηρούμε ότι η απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια με την μέγιστη απόδοση που έχει αναφερθεί να βρίσκεται στο 12% [20]. Πλησιάζουν τα φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου, όμως απέχουν πάρα πολύ ακόμα από τα φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου. Για αυτό τον λόγο η έρευνα έχει στραφεί στην μείωση του κόστους παραγωγής και σε εύκαμπτες φωτοβολταϊκές διατάξεις εξολοκλήρου κατασκευασμένες από οργανικά υλικά [22], με σκοπό να ενσωματωθούν σε υλικά καθημερινής χρήσης που δεν είναι απαιτητικά σε ενέργεια [23]. Επίσης, φιλόδοξη εφαρμογή είναι να χρησιμοποιηθούν διάφανα φωτοβολταϊκά στα τζάμια μεγάλων κτηρίων για να μειώσουν το ενεργειακό τους αποτύπωμα.



Πίνακας 1: Εξέλιξη της απόδοσης μετατροπής του ηλιακού φωτός σε σύγκριση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά στοιχεία

Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Οργανικά Φωτοβολταϊκά μονού στρώματος (Single Layer OPVs)

Τα πρώτα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά που κατασκευάστηκαν αποτελούνταν από ένα και μόνο στρώμα ενός φωτοενεργού υλικού ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια διαφορετικού δυναμικού, ένα εκ των οποίων ήταν διάφανο ώστε να μπορεί να περνά η ηλιακή ακτινοβολία και να φτάνει στο φωτοευαίσθητο στρώμα. Αυτού του είδους η δομή ονομάστηκε single layer δομή και δημιουργήθηκε από τον N. Marks et al το 1994. Η πρόσπτωση φωτός στο φωτοενεργό υλικό οδηγεί στη δημιουργία ενός εξιτονίου, ενός ισχυρά συνδεδεμένου, με δυνάμεις Coulomb, ζεύγους μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου. Χάρη στη μεγάλη ενέργεια σύζευξης των εξιτονίων, η διάσπαση τους σε ηλεκτρικά φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, δεν γίνεται αυθόρμητα. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το σημαντικότερο μειονέκτημα της δομής αφού η ελάχιστη διάσπαση στην διεπιφάνεια πολυμερούς (οργανικό) /καθόδου (μέταλλο) δεν ήταν αρκετή. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι αυτές οι δομές επεδείκνυαν χαμηλή ταχύτητα κίνησης των ηλεκτρικών φορτίων μέσα στην ενεργή περιοχή, πράγμα που οδηγούσε σε επανασύνδεση των εξιτονίων με αποτέλεσμα μεγάλες απώλειες άρα και πολύ χαμηλές αποδόσεις μέχρι 0-1%.

Οργανικά Φωτοβολταϊκά διπλού στρώματος (Bilayer OPVs)

Η δομή αυτών των οργανικών φωτοβολταϊκών περιλαμβάνει ένα επιπλέον στρώμα οργανικού υλικού με ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων. Τα πρώτα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διάταξη ήταν indium tin oxide (ITO)/copper phthalocyanine (CuPc)/perylene tetracarboxylic παράγωγο (PV)/άργυρο (Ag). Η πρώτη απόδοση η οποία μετρήθηκε έφτασε το 1% πράγμα που σημαίνει δέκα φορές μεγαλύτερη απόδοση από τα μονού στρώματος. Η τεράστια αυτή αύξηση στην απόδοση προέκυψε λόγω της βελτίωσης της διάσπασης των εξιτονίων μέσω του καινούργιου στρώματος το οποίο προστέθηκε και λειτουργούσε σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Οι ενεργειακές ζώνες των δύο οργανικών στρωμάτων δημιουργούν ένα «ενεργειακό σκαλί», βοηθώντας τη διάσπαση του εξιτονίου και τη μεταφορά των φορτίων. Ωστόσο, οι αποδόσεις παρέμειναν σημαντικά μικρότερες από αυτές των ανόργανων φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ένας σημαντικός λόγος που οδηγεί στη χαμηλή απόδοση είναι το μικρό μήκος διάχυσης των εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 10-20 nm. Αυτό σημαίνει ότι μετά τη διάσπαση του εξιτονίου σε ηλεκτρικά φορτία, τα φορτία αυτά πρέπει να συλληθούν

στα ηλεκτρόδια σε απόσταση μικρότερη του μήκους διάχυσης των εξιτονίων αλλιώς αυτά θα επανασυνδεθούν προκαλώντας απώλειες. Με σκοπό να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό οι ερευνητές χρησιμοποίησαν σαν δέκτη ηλεκτρονίων το buckminsterfullerene, C60 του οποίου το μήκος διάχυσης εξιτονίου φτάνει τα 20 nm. Ο P. Peumans et al. κατάφερε, χρησιμοποιώντας το C60 σαν δέκτη ηλεκτρονίων στη bilayer δομή, να φτάσει την απόδοση στο 3.5%. Ωστόσο, λόγω του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονίων, τα οργανικά στρώματα του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων σε bilayer συσκευές δεν μπορούσαν να ξεπεράσουν τα 40-60 nm σε σύνολο, γεγονός που καθιστούσε την απορρόφηση μεγάλης ποσότητας φωτονίων ανέφικτη. Σημαντική παρατήρηση για την περαιτέρω πορεία των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσε το γεγονός ότι τα εξιτόνια τείνουν να διασπώνται στη διεπιφάνεια του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, πράγμα που προέτρεψε τους ερευνητές στην αναζήτηση μια διαφορετικής δομής της ενεργής περιοχής.

Οργανικά Φωτοβολταϊκά τριαδικού μίγματος (Ternary OPVs)

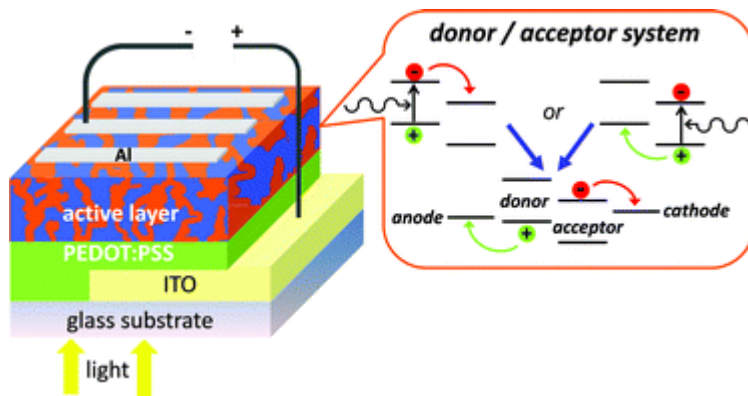
Ο ήλιος αποτελεί την πιο πλούσια πηγή ενέργειας. Τα ηλιακά κύτταρα για τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια βασίζονται σε ηλεκτρικά αγώγιμα οργανικά πολυμερή τα οποία προσφέρουν μία απλή και δυνητικά χαμηλού κόστους διαδρομή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Η συσκευή αποτελείται από πολλά στρώματα τα οποία αυξάνουν την απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων (OPV). Πολυμερικά μίγματα έχουν τη δυνατότητα να εξισορροπούν την ανάγκη, να είναι αποτελεσματική η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας, με την επιθυμία, να διατηρείται η απλότητα και το χαμηλό κόστος της κατασκευής της συσκευής. Έτσι αναπτύσσονται OPV συσκευές που βασίζονται σε μίγματα τριών οργανικών υλικών. Τα τριαδικά μίγματα φτιάχνονται σε ένα ενιαίο λεπτό φιλμ χρησιμοποιώντας τεχνικές εκτύπωσης. Κατασκευάζονται συσκευές από αυτά τα λεπτά φιλμ οι οποίες χαρακτηρίζονται και αναπτύσσουν μια βασική κατανόηση του πώς το τριαδικό μίγμα επηρεάζει την απόδοση των φωτοβολταϊκών. Οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε αυτά τα συστήματα μεταξύ των τριών συστατικών μπορεί να παρέχουν μοναδικές βελτιώσεις στην απόδοση της συσκευής.

Οργανικά Φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction)

Οι περισσότερες εξελίξεις στον τομέα των οργανικών φωτοβολταϊκών έχουν να κάνουν με bulk heterojunction δομές. Η ιδέα πίσω από ένα heterojunction είναι η χρήση δύο υλικών με διαφορετικές ηλεκτροσυγγένειες και δυναμικά ιονισμού. Η έννοια των bulk heterojunction οργανικών φωτοβολταϊκών πρωτοεμφανίστηκε το 1995 και στόχο έχει να περιγράψει ένα μίγμα δότη/δέκτη ηλεκτρονίων. Ένα υλικό ονομάζεται bulk heterojunction αν από οποιοδήποτε σημείο μέσα στο υλικό και σε απόσταση μερικών νανομέτρων συναντούμε διεπιφάνεια δότη/δέκτη ηλεκτρονίων (D/A), αν αυτά δηλαδή εμφανίζονται σαν μίγμα. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο bulk heterojunction, ήταν ένα μίγμα poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene], MEH-PPV, σαν δότη ηλεκτρονίων και cyano-PPV σαν δέκτης ηλεκτρονίων.

Σημαντική βελτίωση της σχετικά μικρής συλλογής φορτίων σημειώθηκε με τη χρήση της συγκεκριμένης δομής. Ενώ τα bi-layer OPVs συλλέγουν μια πολύ μικρή ποσότητα φωτονίων λόγω του περιορισμένου πάχους της ενεργής περιοχής, τα bulk heterojunction OPVs λόγω της ανάμιξης του δότη/δέκτη ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα έχουν μεγαλύτερες διεπιφάνειες διάσπασης εξιτονίων πράγμα που συνεπάγεται τη δυνατότητα μεγαλύτερου πάχους της φωτοενεργής περιοχής και κατ' επέκταση μεγαλύτερη απορρόφηση φωτονίων. Στην D/A διεπιφάνεια, τα δυναμικά που προκύπτουν είναι ισχυρά και ευνοούν τη διάσπαση των εξιτονίων. Το ηλεκτρόνιο τότε, συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια και η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Προϋπόθεση ώστε να γίνει αυτό είναι η διαφορά στα δυναμικά των δύο υλικών του bulk heterojunction να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης του εξιτονίου ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί.

Ο διαχωρισμός του εξιτονίου γίνεται στις διεπιφάνειες των συζυγών πολυμερών και είναι πολύ πιο δύσκολος όταν υπάρχουν προσμίξεις (π.χ. οξυγόνο), όπου οι προσμίξεις ενεργούν ως παγίδες ηλεκτρονίων, στις διεπιφάνειες πολυμερούς/μετάλλου ή ανάμεσα στα υλικά με διαφορετική συγγένεια ηλεκτρονίων. Αυτά τα ελεύθερα πλέον φορτία έχουν τώρα μια σχετικά μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ώστε να μπορέσουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια όπου θα συλλέγουν και η πιθανότητα επανασύνδεσης είναι μικρότερη αλλά όχι μηδενική. Απαιτούμενο χαρακτηριστικό για ένα αποδοτικό ηλεκτρόδιο είναι η επιλεκτική συλλογή φορτίων, η δημιουργία δηλαδή μιας Ωμικής επαφής για το ένα φορτίο και ο ταυτόχρονος αποκλεισμός του άλλου. Ωστόσο, εάν η διαφορετικότητα στην συγγένεια των ηλεκτρονίων δεν είναι επαρκής, το εξιτόνιο μπορεί να εκπέσει στο υλικό με το μικρότερο ενεργειακό διάκενο χωρίς διάσπαση των φορέων του. Τελικά, θα επανασυνδέεται χωρίς να συνεισφέρει το φορτίο του στην παραγωγή φωτορεύματος.



Σχήμα 13: Bulk Heterojunction Solar Cell

Φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής πολυμερούς-φουλλερενίου

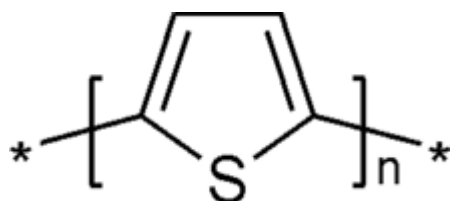
Ηλεκτρονικές ιδιότητες διεσπαρμένης ετεροεπαφής

Όπως περιεγράφηκε παραπάνω, μια διεσπαρμένη ή μεικτή ετεροεπαφή βασίζεται στην ανάμειξη των υλικών δότη και αποδέκτη, δημιουργώντας το φωτοενεργό υμένιο της φωτοβολταϊκής διάταξης, το οποίο ενσωματώνεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Τα φωτοβολταϊκά BHJ πολυμερούς – φουλλερενίου έχουν ως υλικό δότη ένα πολυμερές και σαν υλικό αποδέκτη ένα παράγωγο φουλλερενίου. Η βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών διατάξεων πολυμερούς – φουλλερενίου (fullerene) βασίζεται στον πολύ καλό συντονισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων των δύο υλικών, ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της απορρόφησης φωτός και παραγωγής περισσότερων ελεύθερων φορέων, μειώνοντας τις απώλειες ενέργειας, και μεταφορά των φορέων με μέγιστο ρυθμό και μειωμένη την πιθανότητα επανασύνδεσης στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Επομένως, για τον σχεδιασμό των φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι απαραίτητη η κατανόηση και ο καθορισμός των ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών, όπως είναι ο συντελεστής απορρόφησης και η ευκινησία των φορέων, κάθε υλικού. Τα δύο συστατικά που είναι απαραίτητα για την ηλεκτρονική βελτιστοποίηση αυτών των διατάξεων είναι ένα ευδιάλυτο φουλλερένιο, και γενικώς παράγωγα του C_{60} , που θα παίζει το ρόλο του αποδέκτη και ένα πολυμερικό υλικό δότη.

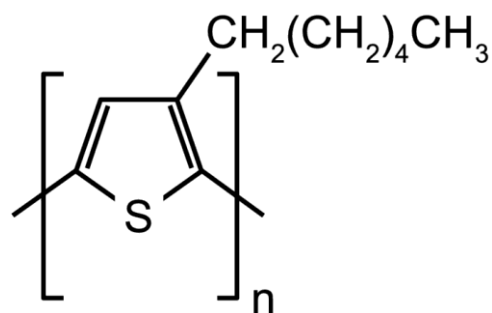
Τα φουλλερένια θεωρούνται ιδανικοί αποδέκτες για τις πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις καθώς έχουν ένα ενεργειακά βαθύ LUMO, που έχει σαν αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά μια πολύ υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια συγκριτικά με τα δυναμικά των πολυμερικών υλικών δότη. Το τριπλά εκφυλισμένο LUMO του C₆₀ επιτρέπει επίσης στο μόριο να αναχθεί αντιστρεπτά με το πολύ έξι ηλεκτρόνια, δίνοντάς τους τη δυνατότητα να σταθεροποιηθεί το αρνητικό φορτίο. Επίσης, ένας αριθμός μειγμάτων συζευγμένων πολυμερών– φουλλερενίων παρουσιάζουν μια ταχύτατη και φωτοευαίσθητη μεταφορά φορέων, με μια μεταφορά φορέων προς τα πίσω που είναι τάξεις μεγέθους πιο αργή. Τέλος ο C₆₀ παρουσιάζει υψηλή ευκινησία ηλεκτρονίων έως 1cm²V⁻¹s⁻¹ σε εφαρμογές όπως σε τρανζίστορ ενεργού πεδίου. Ο συνδυασμός των προαναφερθέντων ιδιοτήτων και της ικανότητας των παραγώγων φουλλερενίου να δημιουργούν αποτελεσματικά κρυσταλλικές δομές που ευνοούν τη μεταφορά φορέων, καθιστούν τα φουλλερένια τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά αποδέκτες στα φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής. Η ηλεκτρονική δομή των φουλλερενίων θεωρείται σταθερή και δεν εξαρτάται από τη χημική διαδικασία διάλυσης τους. Επομένως, καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των απαιτήσεων και των περιορισμών της ηλεκτρονικής δομής των ενεργειακών ζωνών ενός ιδανικού πολυμερούς-δότη.

P3HT

Το πολυμερές poly(3-hexylthiophene) ανήκει στην οικογένεια των πολυμερών polythiophenes (PTs). Τα πολυθειοφαινεία προέρχονται από τον πολυμερισμό θειοφαινείου, στο οποίο μέσω doping μπορούν να αφαιρεθούν ή να προστεθούν ηλεκτρόνια στα π-τροχιακά του και μπορεί να εμφανίσει αγώγιμο χαρακτήρα. Το P3HT έχει μια επιπλέον υδρογονανθρακική αλυσίδα συνδεδεμένη στην θέση 3 του δακτυλίου θειοφαινείου.



Σχήμα 14: Επαναλαμβανόμενη μονάδα μονομερούς του πολυθειοφαινείου



Σχήμα 15: Επαναλαμβανόμενη μονάδα μονομερούς του P3HT

Τα PTs συντίθενται είτε ηλεκτροχημικά με την εφαρμογή δυναμικού σε ένα διάλυμα μονομερούς προκειμένου να πολυμεριστεί, είτε χημικά χρησιμοποιώντας οξειδωτικά μέσα ή καταλύτες πολλαπλής ζεύξης.[6],[13]

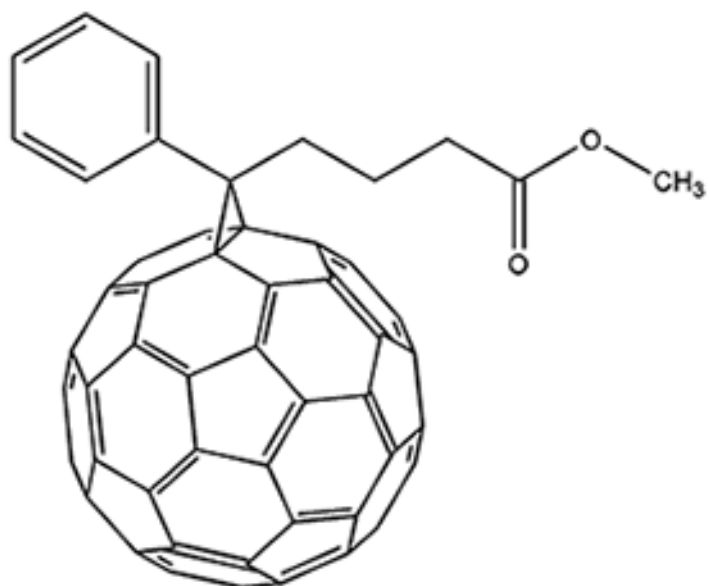
PCBM Το φουλλερένιο ορίζεται ως ένα κλειστό «κλουβί» φτιαγμένο μόνο από πεντάγωνα και εξάγωνα. Με την χρήση του θεωρήματος του Euler βρίσκουμε ότι οι 60 άνθρακες που υπάρχουν είναι κατανεμημένοι σε 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Πήρε το όνομα του από τον B. Fuller, ο οποίος ήταν αρχιτέκτονας και χρησιμοποίησε την συγκεκριμένη γεωμετρία στα κτήρια του.

Η συγκεκριμένη γεωμετρία προσδίδει στο μόριο ορισμένες σημαντικές ιδιότητες. Λόγω του εκφυλισμού της LUMO το υλικό έχει υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια και είναι ικανό να δεχτεί μέχρι και 6 ηλεκτρόνια. Το ηλεκτρονικό χάσμα HOMO-LUMO είναι περίπου 1.8 eV, όμως λόγω της συμμετρίας του είναι απαγορευμένη η ηλεκτρονική μετάβαση.

Το C₆₀ είναι σχετικά αδιάλυτο, άρα ήταν απαραίτητη η σύνθεση ορισμένων παραγώγων του φουλλερενίου προκειμένου το υλικό να είναι περισσότερο επεξεργάσιμο. Για την σύνθεση των παραγώγων προστίθενται στο φουλλερένιο ορισμένες πλευρικές ομάδες. Το PCBM είναι η συντόμευση για το παράγωγο του φουλλερενίου 6,6-phenyl-C61-butyric acid methyl ester που χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών. Συντέθηκε για πρώτη φορά από τον Fred Wudl και φουλλερένιο με μία πλευρική ομάδα. Έχει αυξημένη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, λόγω της απώλειας ενός διπλού δεσμού στο «κλουβί».

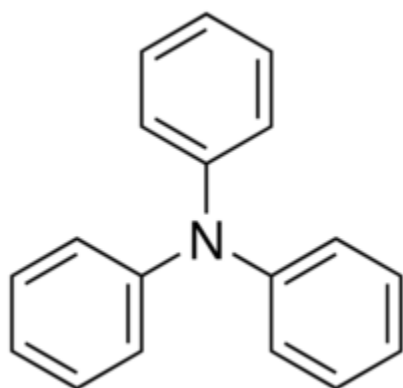


Σχήμα 16: Δομή του C₆₀



Σχήμα 17: Δομή του PCBM

Triphenylamine



Σχήμα 18: Τριφαινουλαμίνη

Η τριφαινουλαμίνη, σε αντίθεση με τις περισσότερες αμίνες δεν είναι βασική. Είναι ένα μόριο μικρού μοριακού βάρους (small molecule) το οποίο λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και είναι τρισδιάστατο.

Η τριφαινουλαμίνη και τα παράγωγα της μπορούν να θεωρηθούν 3D συστήματα, ο άμορφος χαρακτήρας των οποίων δίνει την δυνατότητα ανάπτυξης υλικών για οπτοηλεκτρονικές συσκευές [24]. Επιπλέον, η άμορφη συμπεριφορά τους καθώς και οι ηλεκτρικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες τους, είναι επίσης σημαντικές και μπορούν να επηρεαστούν από τον τύπο των δομών. Συνεπώς, είναι πολύ ενδιαφέρον να διασαφηνισθεί αν οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες επηρεάζονται με την αλλαγή των αντίστοιχων υλικών. Παράγωγα τριφαινουλαμίνης, που παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως η μεταφορά ενέργειας, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον.

Ακολουθεί η διαδικασία σύνθεσης ενός star-shaped μορίου T με την τριφαινουλαμίνη ως πυρήνα (κεντρικό άτομο) και φαινυλ-θειοφαίνιο ως άκρα. Παρασκευάζεται επιτυχώς με μια συνθετική οδό τεσσάρων σταδίων. Επιπλέον, μια κυανό ομάδα ενσωματώθηκε στον δεσμό βινυλενίου στα άκρα. Στο μόριο, η τριφαινουλαμίνη είναι μια μονάδα δότης (D) και η κυανό είναι μια μονάδα δέκτης (A). Η δομή D-A θα μετατοπίσει το φάσμα απορρόφησης των μορίων σε μεγαλύτερο μήκος κύματος λόγω της ενδομοριακή μεταφοράς φορτίου μεταξύ των μονάδων D και A. Επιπλέον, ο δεσμός βινυλενίου στους βραχίονες θα ενισχύσει τη σύζευξη και θα διευρύνει τη ζώνη απορρόφησης αυτών των μορίων [9],[10],[11].

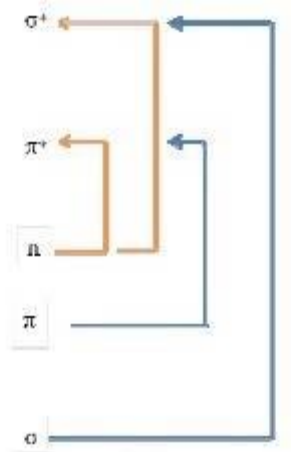
Χαρακτηρισμοί

Απορρόφηση UV-Vis

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, UV-vis βασίζεται στην αρχή της ηλεκτρονικής μετάβασης που συμβαίνει σε ένα άτομο ή ένα μόριο κατά την απορρόφηση κατάλληλης ενέργειας από μια προσπίπτουσα δέσμη φωτός. Η κατάσταση αυτή επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να διεγερθούν από μια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας προς μια διεγερμένη κατάσταση, υψηλότερης ενέργειας. Ενώ η αλληλεπίδραση των υλικών με την υπέρυθη ακτινοβολία, προκαλεί δονητικές μεταπτώσεις στα μόρια, ακτινοβολίες υψηλότερης ενέργειας (μικρότερου μήκους κύματος) στην περιοχή του ορατού (400-700 nm) και του υπεριώδους (200-400 nm) προκαλεί στα άτομα ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Οι χημικοί δεσμοί στα μόρια σχηματίζονται με επικάλυψη των ατομικών τροχιακών, οδηγώντας σε μοριακά τροχιακά τα οποία είναι είτε δεσμικά, είτε αντι-δεσμικά, είτε μη-δεσμικά. Τυπικά, η απορρόφηση συνδέεται με μεταβάσεις που προκαλούνται στα ηλεκτρόνια των δεσμικών τροχιακών, ενώ τα άτομα που εμπλέκονται σε αυτές, είναι γενικά αυτά που περιέχουν ηλεκτρόνια στα s και p ατομικά τροχιακά. Όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 18, τέσσερις τύποι ηλεκτρονικών μεταπτώσεων είναι δυνατό να συμβούν. Οι σ και π δεσμοί έχουν τους αντίστοιχούς τους αντι-δεσμικούς σ^* και π^* , που βρίσκονται σε υψηλότερη ενέργεια, ενώ ο n δεσμός, είναι ένα μη-δεσμικό τροχιακό. Οι παρακάτω μεταβάσεις είναι δυνατόν να συμβούν σε ένα μόριο:

- Μεταβάσεις από n σε σ^* (π.χ. οξυγόνο, άζωτο, αλογόνα, ενώσεις θείου)
- Μεταβάσεις από n σε π^* (π.χ. ομάδες καρβονυλίων)
- Μεταβάσεις από σ σε σ^* (π.χ. αλκένιο)
- Μεταβάσεις από π σε π^* (π.χ. καρβονύλιο, αλκένια, αλκύνια, αζο-ενώσεων)

Οι μεταβάσεις από σ σε σ^* και από π σε σ^* απαιτούν σχετικά υψηλή ενέργεια και ως εκ τούτου να εμφανιστούν σε πολύ μικρά μήκη κύματος, στην περιοχής του υπεριώδους, ενώ οι μεταβάσεις από n σε π^* και από π σε π^* λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες ενέργειες, στην περιοχή του υπεριώδους-ορατούς. Δεδομένου ότι στο φάσμα απορρόφησης περιέχονται πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις, το σημείο έναρξης της απορρόφησης θεωρείται ως το οπτικό ενεργειακό χάσμα για υλικά όπως οι ημιαγωγοί. Ωστόσο, πολλοί θεωρούν επίσης, ότι η κορυφή του φάσματος απορρόφησης αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα. [27]



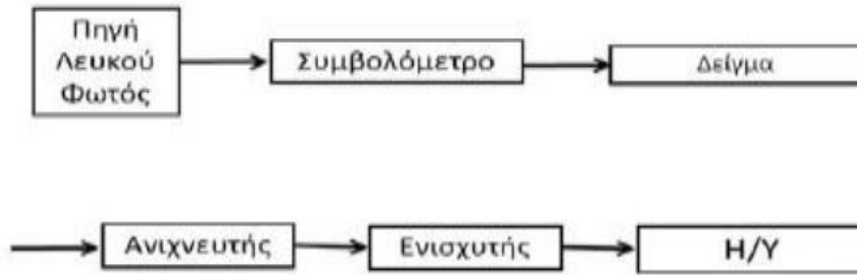
Σχήμα 19: Μεταβάσεις των ηλεκτρονίων

FT-IR

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιεί ακτινοβολία με μεγαλύτερο μήκος κύματος και χαμηλότερη συχνότητα από το ορατό φως και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και τη μελέτη χημικών ουσιών σε δείγματα τα οποία βρίσκονται σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση. Ένα τυπικό φάσμα IR είναι ουσιαστικά ένα γράφημα της απορρόφησης υπέρυθρου φωτός στον κάθετο άξονα έναντι συχνότητας ή μήκους κύματος στον οριζόντιο άξονα, με τυπικές μονάδες για τις συχνότητες, cm^{-1} και μm για τα μήκη κύματος. Χωρίζεται σε τρεις περιοχές: το εγγύς, το μέσο και το άπω υπέρυθρο. Το υψηλότερης ενέργειας, εγγύς-IR ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) μπορεί να διεγείρει υπέρτονες ή αρμονικές δονήσεις, το μέσο-IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) χρησιμοποιείται για τη μελέτη θεμελιωδών δονήσεων και σχετικές περιστροφικές και δονητικές δομές, ενώ το άπω-IR ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) χρησιμοποιείται στην περιστροφική φασματοσκοπία. Για τη λήψη των φασμάτων κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο FTIR.

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

Η μέθοδος δισκίου βασίζεται στην αραίωση της ενώσεως με ουσίες διαφανείς στο IR, που έχουν την δυνατότητα να δώσουν δισκίο. Έτσι, 200 mg τελείως ξηρού KBr (ή NaCl, LiCl) και 1-3 mg καθαρής ενώσεως κονιορτοποιούνται με μύλο ή γουδί. Η λεπτή αυτή σκόνη τοποθετείται σε μήτρα μεταξύ δύο κυλίνδρων από ανοξειδωτο λειασμένο χάλυβα, διαμέτρου 13 mm. Ο ένας κύλινδρος στρέφεται μερικές φορές, ώστε η κατανομή του μίγματος να είναι συμμετρική. Στη συνέχεια η μήτρα συνδέεται με αντλία κενού, απομακρύνεται ο αέρας και ασκείται υψηλή πίεση (-15 τόνων) με υδραυλικό πιεστήριο. Η πίεση διατηρείται σταθερή επί πέντε λεπτά, οπότε το KBr έχει σχηματίσει δισκίο μέσα στο οποίο είναι διάσπαρτη η ένωση. Το δισκίο διατηρείται και μετά την λήψη φάσματος. Τα βασικά μέρη ενός φασματόμετρου FT-IR απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.

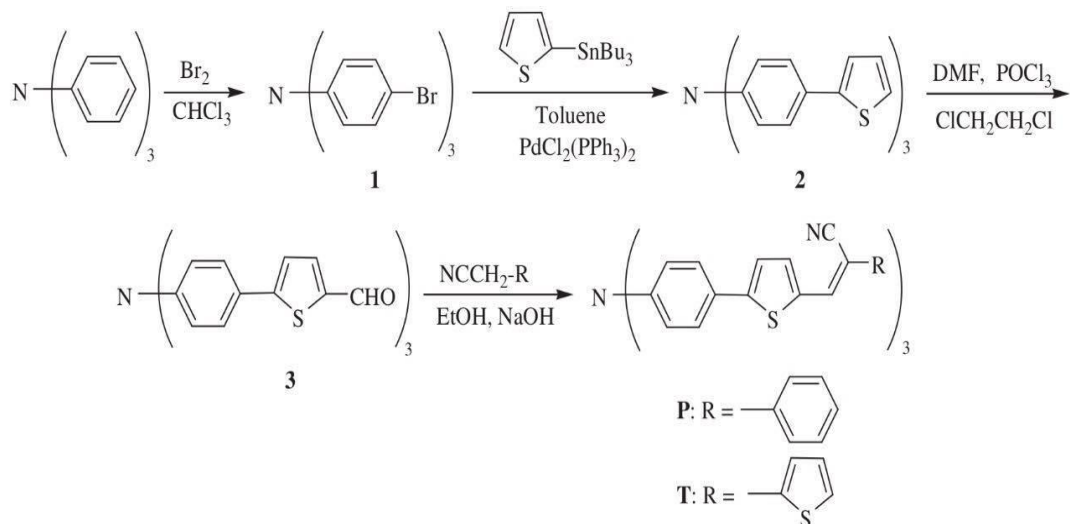


Σχήμα 20: Οργανολογία φασματοφωτομετρου FT-IR

Η ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή. Αυτή διέρχεται από ένα συμβολόμετρο και κατόπιν, από το δείγμα. Τέλος φτάνει στον ανιχνευτή. Στον Amplifier γίνεται η ενίσχυση του σήματος (όπου οι υψηλής συχνότητας συνεισφορές εξαλείφονται από ένα φίλτρο) Κατόπιν, τα δεδομένα μετατρέπονται σε ψηφιακή μορφή από έναν αναλογικό-ψηφιακό μετατροπέα. Τέλος, μεταφέρονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός Fourier.

Κεφάλαιο 2

Πειραματική Διαδικασία σύνθεσης του compound T



Σχήμα 21: Πορεία σύνθεσης των μορίων P,T

1: 4,4',4''-tribromotriphenylamine

2: Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine

3: 5,5',5''-(nitrilotri-4,1-phenylene)tris-2-thiophenecarboxaldehyde

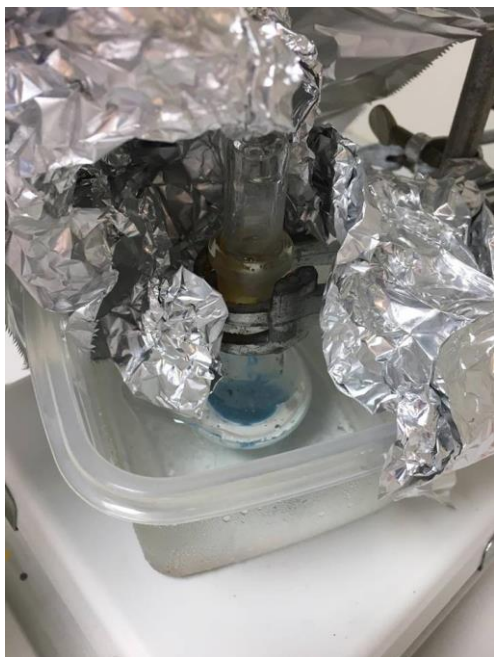
Προετοιμασία του Tris (4-bromophenyl) amine(1)

Γίνεται ανάμειξη Triphenylamine με chloroform σε σφαιρική και το μίγμα αφήνεται να παγώσει στους 0 °C



Εικόνα 1: Σφαιρική με chloroform και triphenylamine σε παγόλουτρο

Έπειτα ρίχνεται στάγδην Br_2 με προστασία από το φως (χρήση αλουμινόχαρτου). Αφού πέσει όλο το Br_2 αναδεύεται για 1 ώρα σε παγόλουτρο.



Εικόνα 2: Μετά την προσθήκη βρωμίου, αφού έχει περάσει η 1 ώρα

Στην συνέχεια προστίθεται διάλυμα αιθανόλης με νερό [1:3] το οποίο έχει ψυχθεί. Γίνεται συμπύκνωση με την χρήση αντλίας κενού.

Έπειτα ο ηθμός τοποθετείται στην σφαιρική και γίνεται διήθηση με ζεστό χλωροφόρμιο το οποίο διαλύει την ένωση.

Τοποθετείται στην κατάψυξη για να κρυσταλλωθεί. Όπως φαίνεται στην εικόνα το κρυσταλλικό Tris (4 Bromophenyl)amine είναι λευκό.



Εικόνα 3: Κρυσταλλικό Tris (4 Bromophenyl)amine

Σύνθεση του Tris[(4-2-thienyl)phenyl]amine(2)

Σε διάλυμα από την προηγούμενη ένωση προστίθεται τολουόλιο και στην συνέχεια προστίθεται tetrakis-triphenyl phosphine palladium. Το μίγμα αφήνεται να κάνει reflux για 12 ώρες σε περιβάλλον αζώτου.



Εικόνα 4: Reflux μετά την προσθήκη του tetrakis-triphenyl phosphine palladium

Στο μίγμα γίνονται εκπλύσεις με κορεσμένο διάλυμα αλατόνευρου ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) και στη συνέχεια γίνεται εκχύλιση με την διαχωριστική χωάνη και μέσω χωνιού με διηθητικό χαρτί και θειικό μαγνήσιο (MgSO_4), αφού πρώτα αφαιρεθεί όλη η υδατική φάση.

Στην συνέχεια γίνεται αφαίρεση του διαλύτη, με την χρήση αντλίας κενού.



Εικόνα 5: Αφαίρεση διαλύτη μέσω κενού

Τέλος, στο στερεό γίνονται εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα και αφήνεται για ξήρανση στον φούρνο, στους 30 βαθμούς Κελσίου.

2.1.3 Προετοιμασία του 5.5.5 (nitrilotri-4.1-phenylene) tris-thiophenecarboxaldehyde(3)

Μετά της ξήρανση της προηγούμενης ένωσης, στην ίδια σφαιρική, προστίθεται dichloroethane. Έπειτα γίνεται προσθήκη DMF και POCl_3 η ρήψη των οποίων γίνεται στάγδην με την χρήση διαχωριστικής χοάνης. Το μίγμα αφήνεται σε reflux για 15 ώρες.

Στη συνέχεια αφήνεται επανέρχεται σε θερμοκρασία δωματίου με την χρήση υδατόλουτρου και προστίθενται dichloromethane και κορεσμένο διάλυμα sodium acetate (CH_3COONa). Το μίγμα αναδεύεται για 2 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου.

Γίνεται εκχύλιση με απιονισμένο H_2O και το εκχύλισμα περνάει πρώτα από MgSO_4 και στην συνέχεια συγκεντρώνεται σε προζυγισμένη φιάλη.

Τέλος γίνεται συμπύκνωση με την χρήση αντλίας κενού.

2.1.4 Σύνθεση του Compound T(τελικό)

Σε σφαιρική φιάλη βρίσκεται η προηγούμενη ένωση μαζί με 2-thiophen-2-yl acetonitrile σε ένυδρη αιθανόλη και το μίγμα προστίθεται σιγά-σιγά σε ανάδευση. Αναδεύεται για 2 ώρες υπό N_2 σε θερμοκρασία δωματίου.

Το compound T διηθείται σε ηθμό No 5, στην συνέχεια γίνονται εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, και τέλος αφήνεται στον φούρνο για ξήρανση στους 30 βαθμούς Κελσίου.

Κεφαλαίο 3

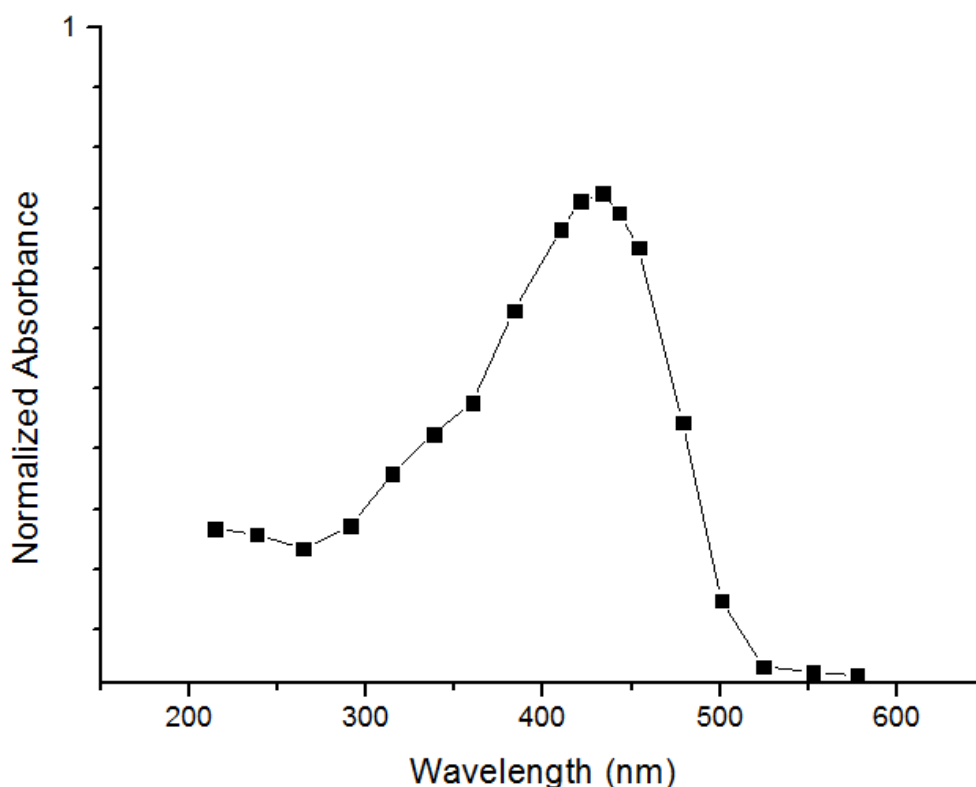
Χαρακτηρισμοί-Φάσματα

UV-Vis

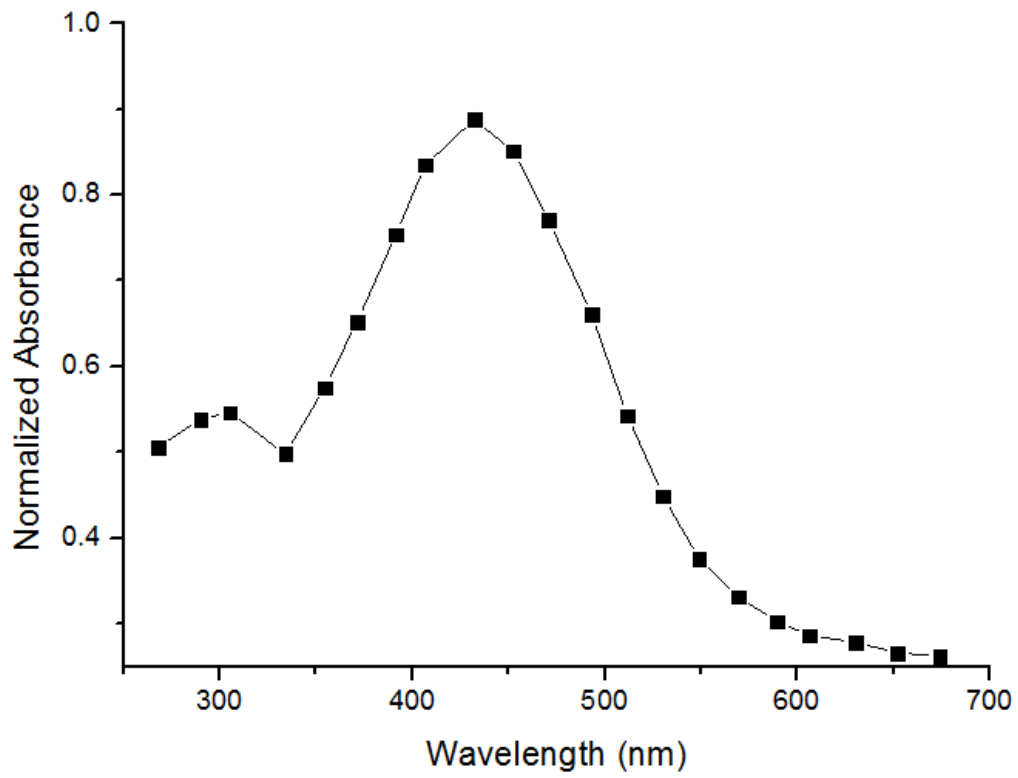
Οι φωτοχημικές ιδιότητες του T μετρήθηκαν σε διάλυμα THF και thin film.

Το THF διάλυμα ήταν συγκέντρωσης 10^{-5} M. Τα thin films παρασκευάστηκαν από διάλυμα THF με spin-coating πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία. Τα φάσματα απορρόφησης στα 431-459 nm που αντιστοιχούν στη μετάπτωση π-π*. Η εισαγωγή της κυανό ομάδας στο δεσμό βινυλενίου παράγει μια ενδομοριακή μεταφορά φορτίου μεταξύ τριφαινυλαμίνης-θειενυλενοβινυλενίου που είναι ο δότης και της κυανομάδας που είναι ο δέκτης του συμπλόκου [28]. Τα optical band gaps ($E_{opt,g}$) καθορίζονται από το absorption onset σε thin film.

Το compound T έχει onset στα 559 nm το οποίο αντιστοιχεί σε 2.22 eV.



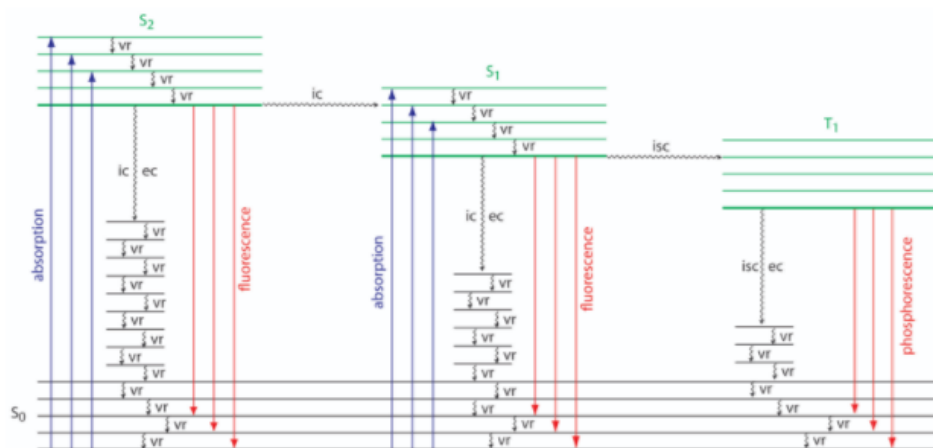
Σχήμα 22: Κανονικοποιημένο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του μορίου T σε THF



Σχήμα 23: Κανονικοποιημένο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του μορίου T σε Thin film

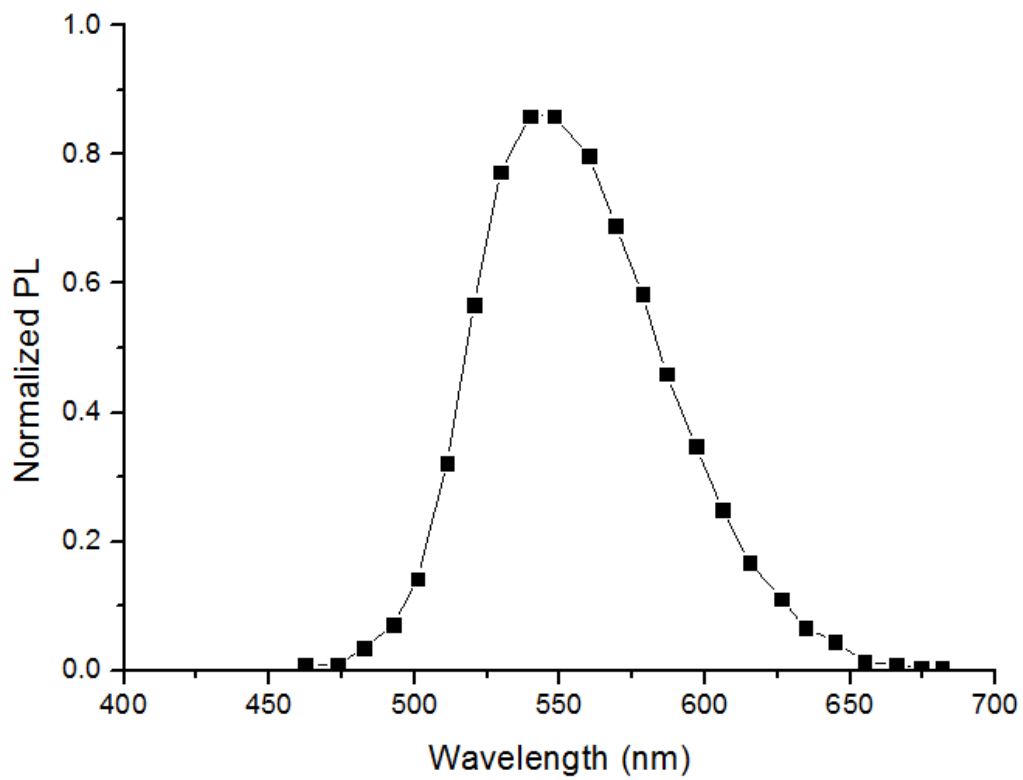
PL emission spectra

Το μόριο καταλαμβάνει το χαμηλότερο δονητικό ενεργειακό επίπεδο στο χαμηλότερο ηλεκτρονιακό επίπεδο, ground state, το οποίο είναι ένα singlet state, το S_0 όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η απορρόφηση ενός φωτονίου διεγείρει το μόριο σε ένα από τα δονητικά επίπεδα του πρώτου διεγερμένου ηλεκτρονιακού επιπέδου S_1 , ή του δεύτερου S_2 , τα οποία είναι και τα δύο singlet states. Η επαναφορά στο ground state μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, κάποιιοι από τους οποίους περιλαμβάνουν εκπομπή φωτονίου και κάποιους που δεν την περιλαμβάνουν. Οι μηχανισμοί φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

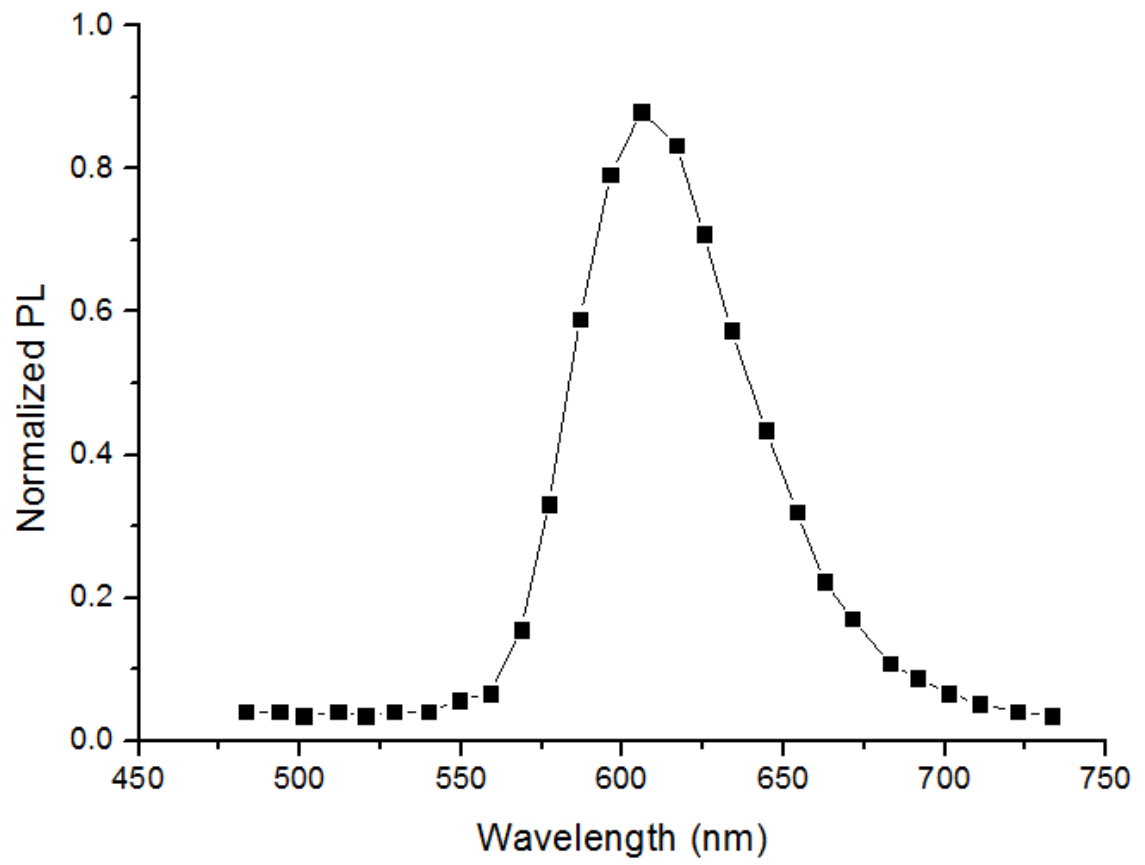


Σχήμα 24: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μορίου όπου: *vr*: vibrational relaxation, *ic*: internal conversion, *ec*: external conversion και *isc* intersystem crossing

Το T εξέπεμψε κίτρινο-πορτοκαλί φως με emission maximum στα 550 nm για excitation wavelength στα 400 nm. Όσο πιο μεγάλη είναι η μετατόπιση προς την κόκκινη περιοχή τόσο πιο έντονο είναι το φαινόμενο του π-απεντοπισμού στο μόριο.

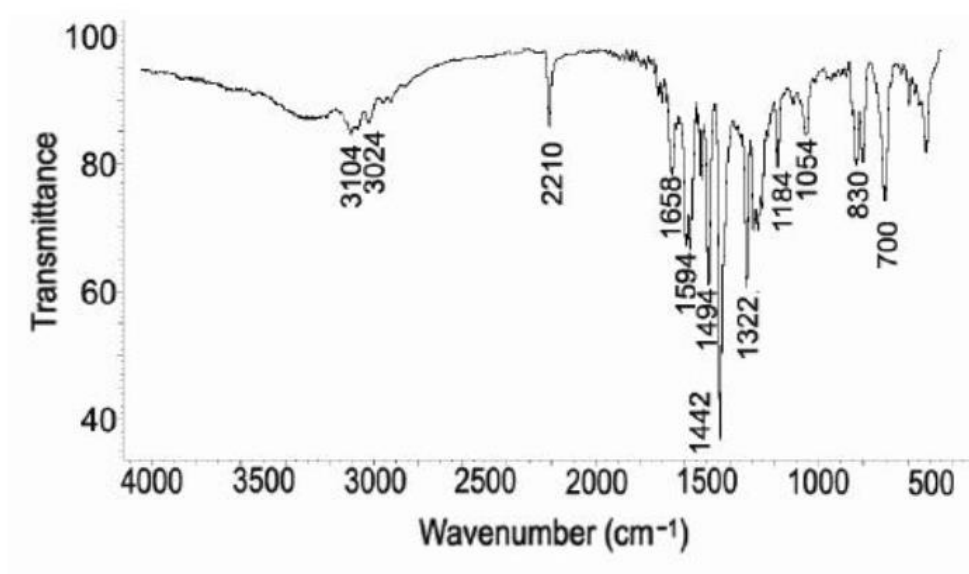


Σχήμα 25: Κανονικοποιημένο φάσμα PL του μορίου T σε THF



Σχήμα 26: Κανονικοποιημένο φάσμα PL του μορίου T σε thin film

FT-IR



Σχήμα 27: FT-IR μορίου T

Το φάσμα IR έδειξε κάποιες γνωστές απορροφήσεις, οι οποίες για το T εμφανίστηκαν στο 3024 (αρωματικό C-H τέντωμα). Στα 1594, 1494, 1442 είναι η ζώνη επεκτάσεως αρωματικού δακτυλίου C₆C. Στα 2210 είναι εμφανής η απορρόφηση της κύανο ομάδας. Στα 1658 βρίσκονται οι κραδασμοί ολεφινικού τεντώματος C=C και στα 1054 η παράπλευρη παραμόρφωση του trans ολεφινικού δεσμού και τέλος στα 1322 cm⁻¹ η κορυφή οφείλεται στο C-N τέντωμα τριφαινυλαμίνης. Η ζώνη απορρόφησης που αντιστοιχεί στον trans ολεφινικό δεσμό εμφανίστηκε στο φάσμα IR στα 10544 cm⁻¹, το οποίο είναι υψηλότερο μήκος κύματος από αυτό (970-960 cm⁻¹) του μη υποκατεστημένου trans ολεφινικό δεσμό. Αυτό συμβαίνει λόγω της ύπαρξης της κυανοομάδας που απομακρύνει τα ηλεκτρόνια.

Cyclic Voltammetry

Οι ιδιότητες οξειδοαναγωγής των δειγμάτων χαρακτηρίστηκαν από μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας σε θερμοκρασία δωματίου σε άνυδρο ακετονιτρίλιο, χρησιμοποιώντας ένα δίσκο πλατίνας ως εργαζόμενο ηλεκτρόδιο, καλώδιο πλατίνας ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, Ag/AgNO₃ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και εξαφθορο

φωσφορικό τετραβουτυλαμμώνιο (TBAPF6, 0,1 mol/L) ως ηλεκτρολύτης υποστήριξης. Ferrocene/ferrocenim (Fc/Fc⁺) χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερική αναφορά και έδειξε μια κορυφή στα +0.07 V έναντι του Ag/Ag⁺.

Το T δείχνει μια αναστρέψιμη αναγωγή με ένα δυναμικό έναρξης στα 1,31 V έναντι Ag/Ag⁺, ενώ η οξείδωση είναι μη αναστρέψιμη με ένα έναρξη σε περίπου 0,55 V έναντι Ag/Ag⁺. Από την έναρξη των δυνατοτήτων οξείδωσης ($E^{\text{onset}_{\text{ox}}}$) και την εμφάνισή του δυναμικότητας μείωσης των πολυμερών, βρίσκονται τα HOMO και LUMO τα επίπεδα ενέργειας καθώς και τα κενά της ζώνης ηλεκτροχημικής ενέργειας σύμφωνα με τους τύπους:

$$\text{HOMO(eV)} = -e(E^{\text{onset}_{\text{ox}}} + 4.73)$$

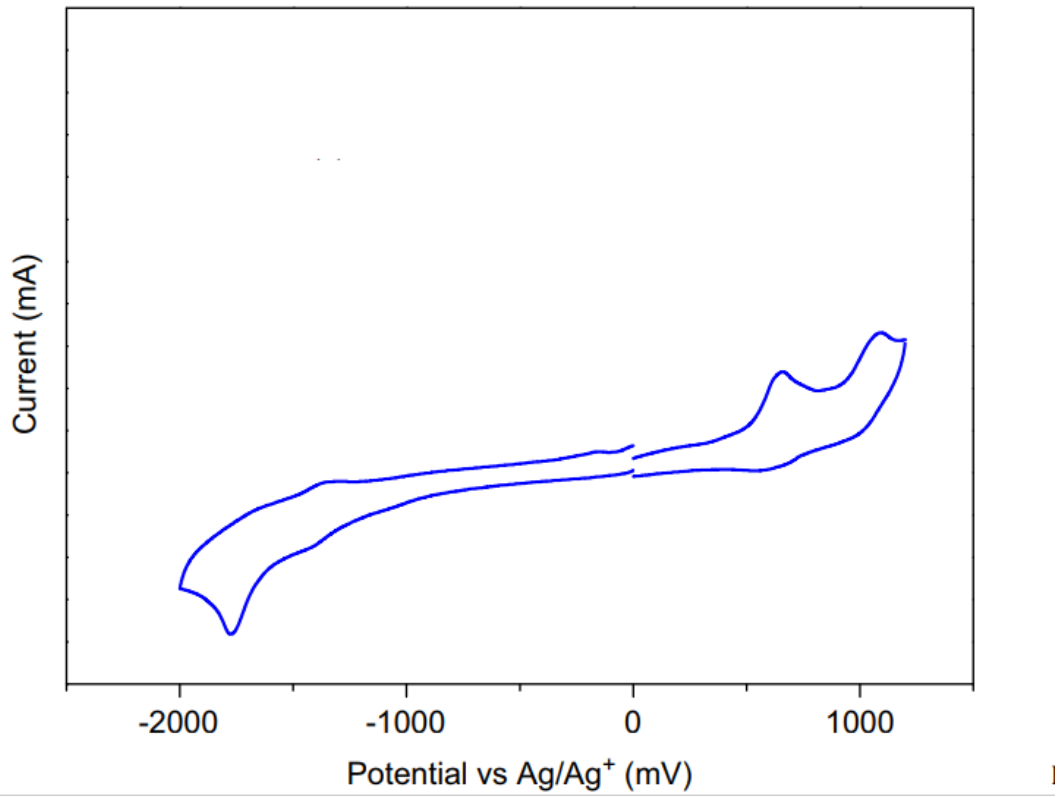
$$\text{LUMO(eV)} = -e(E^{\text{onset}_{\text{red}}} + 4.73)$$

$$E^{\text{el}}_{\text{g}}(\text{eV}) = e(E^{\text{onset}_{\text{ox}}} - E^{\text{onset}_{\text{red}}})$$

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες καθώς και οι παράμετροι της ενεργειακής στάθμης των δειγμάτων αναφέρονται παρακάτω

	$E^{\text{onset}_{\text{ox}}}$	$E^{\text{onset}_{\text{red}}}$	LUMO(eV)	HOMO(eV)	$E^{\text{el}}_{\text{g}}(\text{eV})$
Comp. T	0.55	-1.31	-3.42	-5.28	1.86

Πίνακας 2: Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες και παράμετροι ενεργειακής στάθμης compound T



Σχήμα 28: Κυκλική Βολταμετρία του compound T σε θερμοκρασία δωματίου σε άνυδρο ακετονιτρίλιο

Συμπεράσματα- Σύνοψη

Σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν, η εισαγωγή ομάδας κυανίου που απομακρύνει τα ηλεκτρόνια, οδηγεί σε ενδομοριακή μεταφορά φορτίου μεταξύ δοτών και δεκτών. Το μέγιστο απορρόφησης της ένωσης ήταν στα 459 nm και το band gap οπτικής ζώνης ήταν 2,22eV. Εκπέμπει κίτρινο-πορτοκαλί φως με emission maximum σε 550 nm.

Υπό κατασκευή βρίσκονται οι OPV διατάξεις, που στο ενεργό στρώμα ως δότης ηλεκτρονίων είναι η ένωση T ενώ ως δέκτης χρησιμοποιείται το παράγωγο φουλλερενίου PCBM για να γίνει βελτιστοποίηση της απόδοση των ΦΒ συσκευών.

Βιβλιογραφία

- [1] “Development of Small Molecule Donors for Solution-Processed Organic Solar Cells” Abby-Jo Payne and Gregory C. Welch, Sigma-Aldrich
- [2] “Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency” Yongsheng Liu, Chun-Chao Chen, Ziruo Hong, Jing Gao, Yang (Michael) Yang, Huanping Zhou, Letian Dou, Gang Li, and Yang Yanga, Scientific Report 3, vol. 15, p. 3356, 2013
- [3] “Small-molecule solar cells with efficiency over 9%” Bin Kan, Guankui Long, Mingtao Zhang, Yongsheng Chen, Nature Photonics, vol. 9, p. 35 – 41, 2015
- [4] “Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells” Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci, Journal of Materials Chemistry, p. 16, 45-61, 2006
- [5] “Bulk Heterojunction Solar Cells — Opportunities and Challenges” Qun Ye and Jian Wei Xu, Intech, book edited by Leonid A. Kosyachenko, 2015
- [6] “ChemInform Abstract: Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics” Yuze Lin, Xiaowei Zhan, Chemical Society Reviews, March, vol. 41, p. 4245–4272, 2012
- [7] “Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors” Barry Rand, Jan Genoe, Paul Heremans, J. Poortmans, ResearchGate, vol. 15, p.659-676, 2007
- [8] “Organic Photovoltaics”, Sigma-Aldrich
- [9] “Triphenylamine–Oligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-Electronics” Antonio Cravino, Sophie Roquet, Olivier Alévêque, Philippe Leriche, Pierre Frère, and Jean Roncali, Chemistry of Materials, p. 2584–2590, 2006
- [10] “A Solution-Processable Star-Shaped Molecule for High-Performance Organic Solar Cells” Huixia Shang, Haijun Fan, Yao Liu, Wenping Hu, Yongfang Li, Xiaowei Zhan, Advanced Materials, p. 1554-1557, 2011
- [11] “Characteristics of triphenylamine-based dyes with multiple acceptors in application of dye-sensitized solar cells” Chien-Hsin Yang, Han-Lung Chen, Yao-Yuan Chuang, Chun-Guey Wu, Chiao-Pei Chen, Shao-Hong Liao, Tzong-Liu Wang, Journal of Power Sources, 2009

- [12] "Raman and FTIR spectroscopic characterization of electrochemically synthesized poly(triphenylamine), PTPA" C. Kvarnström A. Petr P. Damlin T. Lindfors A. Ivaska L. Dunsch, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol.6, p 505–512, 2002
- [13] "Synthesis, Electrochemical and Photovoltaic Properties of Multi-Armed Polythiophenes with Triphenylamine Trivinylene as Conjugated Linker" Yingping Zou, Guangyi Sang, Meixiu Wan, Songting Tan, Yongfang Li, *Macromolecular*, vol. 209, p. 1454-1462, 2008
- [14] "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," S. Forrest, *Nature*, vol. 428, p. 911–918, 2004.
- [15] "Stretchable Electronics: Materials Strategies and Devices," D.-H. Kim and J. A. Rogers, *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 1–6, 2008
- [16] "Material challenge for flexible organic devices," J. Lewis, *Mater. Today*, vol. 9, no. 4, p. 38–45, 2006
- [17] "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics," C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 2, p. 99–117, 2002.
- [18] "High-1 Mobility and Low Turn-On Voltage n-Channel OTFTs Based on a Solution-Processable Derivative of Naphthalene Bisimide," I. Tsydel, M. Kucinska, T. Marszalek, R. Rybakiewicz, A. Nosal, J. Jung, M. Gazicki Lipman, C. Pitsalidis, C. Gravalidis, S. Logothetidis, M. Zagorska, and J. Ulanski, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 18, p. 3840–3844, 2012.
- [19] "Polymerbased solar cells," A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, and M. D. McGehee, *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, p. 28–33, 2007
- [20] "Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics.," R. a J. Janssen and J. Nelson, *Adv. Mater.*, vol. 25, p. 1847–1858, 2013.
- [21] "Progress and Commercialization of Organic Electronics," Y. Loo and I. McCulloch, *MRS Bull.*, vol. 33, no. July, p. 653–662, 2008
- [22] D. J. Lipomi, H. Chong, M. Vosgueritchian, J. Mei, and Z. Bao, "Solar Energy Materials & Solar Cells Toward mechanically robust and intrinsically stretchable organic solar cells : Evolution of photovoltaic properties with tensile strain," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, p. 355–365, 2012

- [23] "Flexible solar cells based on copper phthalocyanine and buckminsterfullerene," T. T. T. Luong, Z. Chen, and H. Zhu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, p. 1059, 2010.
- [24] "Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: Bright red-light-emitting diodes", K.R.J. Thomas, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.T. Tao, C.H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14 p. 83–90, 2004
- [25] "Organic photovoltaic cells", Davis, D., 2005
- [26] F. C., "Low band gap polymers for organic photovoltaics". Bundgaard, E., Krebs, *Solar Energy Materials & solar Cells* 91, p. 954-985, 2007
- [27] Angmo, D., DTU Energy. <http://plasticphotovoltaics.org>.
- [28] "Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells",] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alev eque, P. Frere, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 3459–3466, 2006