



Τεχνολογικό
Πανεπιστήμιο
Κύπρου

Σχολή Μηχανολόγων
Μηχανικών και
Επιστήμης Υλικών

Πτυχιακή εργασία

«Φασματοσκοπική μελέτη στερεών υμενίων για φωτόνιο ενεργειακή αναβάθμιση με την χρήση φωτοεπαγόμενης φωταύγειας.»

Χρίστος Πατσαλίδης

Λεμεσός, Απρίλιος του 2017.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Πτυχιακή εργασία

Φασματοσκοπική μελέτη στερεών υμενίων για φωτόνιοενεργειακή αναβάθμιση με την
χρήση φωτοεπαγόμενης φωταύγειας
του

Χρίστου Πατσαλίδη

Επιβλέπων Καθηγητής
Επίκουρος Καθηγητής
Παναγιώτης Ε. Κεϊβανίδης

Λεμεσός, Απρίλιος του 2017.

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Πατσαλίδης Χρίστος , 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Παναγιώτη Ε. Κεϊβανίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να βιώσω την οργάνωση και το στήσιμο ενός εργαστηρίου από το μηδέν, την εμπιστοσύνη του κατά την διάρκεια της διατριβής και γενικά την βοήθειά του σε όλα μου τα προπτυχιακά χρόνια . Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Πρύτανη κ. Ανδρέα Αναγιωτό για την στέγαση που μας πρόσφερε στο εργαστήριο του για δυο εβδομάδες και τον καθηγητή κ. Στέλιο Χούλη και γενικά όλη την ομάδα του Molecular Electronics and Photonics Research για την προθυμία και την βοήθεια που μας πρόσφεραν σε μηχανικό εξοπλισμό και παροχή χημικών ουσιών καθόλη την κρίσιμη διάρκεια υπό ανέγερσης του εργαστηρίου του καθηγητή Παναγιώτη Ε. Κεϊβανίδη .

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ιδέα επίτευξης φωτόνιο-ενεργειακής αναβάθμισης δηλαδή, η εκπομπή φωτός σε μικρότερο μήκος κύματος συγκριτικά με το μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την διέγερση, σίγουρα δεν μπορεί να αφήσει κανέναν ασυγκίνητο. Τα οργανικά σύνθετα υλικά που παρουσιάζουν αυτή την ιδιότητα έχουν ελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια.

Στην παρούσα διατριβή εκτελείται μια φασματοσκοπική μελέτη οργανικών σύνθετων υλικών στερεάς κατάστασης που εμφανίζουν στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις τους φωτόνιο-ενεργειακή αναβάθμιση (photon energy up-conversion driven by triplet-triplet annihilation, TTA-UC) .

Σκοπός είναι η προσέγγιση της απόδοσης μεταφοράς ενέργειας ανάμεσα στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις της οκτααιθυλοπορφυρίνης-πλατίνας (PtOEP) και του 9,10-διφαινυλανθρακένιου (DPA) . Η κατασκευή της συγκεκριμένης διπλοστοιβάδας έγινε με την μέθοδο επίστρωσης ώθησης (stamping).

Κύριος συγκριτικός παράγοντας των 5 δειγμάτων ήταν η μείωση του πάχους στο PtOEP, οι οποίες έγιναν με διαφορετικές ταχύτητες με την μέθοδο spin coating σε σταθερή αναλογία (2 wt% PtOEP) .

Η μέγιστη απόδοση μεταφοράς ενέργειας εξασφαλίζεται με την μείωση του πάχους σε υψηλές ταχύτητες χωρίς όμως να μπορεί να ξεπεράσει το 45% .

Λέξεις Κλειδιά: φωτόνιο ενεργειακή αναβάθμιση, μεταφορά ενέργειας , επίστρωση ώθησης, τριπλή διεγερμένη κατάσταση .

ABSTRACT

The idea of achieving a photon energy up-conversion certainly cannot leave anyone unmotivated. Photon energy up-conversion is the emission of light at a shorter wavelength compared to the wavelength originally used for excitation. The organic composite materials exhibiting this property have attracted the interest of the scientific community in recent years.

In this dissertation, a spectroscopic study of complex organic solid-state materials, which exhibit photon energy up-conversion driven by triplet–triplet annihilation (TTA-UC), is carried out.

The aim of this dissertation is to approximate the energy transfer efficiency between the triple-excited states of octoethylporphyrin-platinum (PtOEP) and 9,10-diphenylanthracene (DPA). For the construction of this particular bilayer the stamping method was used.

The major comparative factor of the five samples was the difference of the thickness in PtOEP. This was made possible by varying the spin speed in the method of Spin Coating while keeping the concentration constant (2 wt% PtOEP).

The maximum energy transfer efficiency is ensured by the thickness reduction at high speeds but without being able to exceed 45%.

Keywords: photon energy up-conversion, triplet–triplet annihilation, energy transfer, stamping method.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ABSTRACT.....	vi
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	ix
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	xi
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ	xiii
1 Εισαγωγή	1
1.1 Ιστορική Εξέλιξη.....	2
1.2 Κβαντικός κόσμος.....	3
1.3 Αρχή της δόμησης.....	5
1.4 Μονές και Τριπλές καταστάσεις.....	6
1.5 Σύζευξη spin - τροχιάς	8
2 Θεωρητικό Υπόβαθρο	9
2.1 Φωτοχημεία- Φωτοφυσική.....	9
2.1.1 Φασματοσκοπία αυτοεπαγόμενης φωταύγειας.....	9
2.1.2 Ηλεκτρονιακή μεταφορά ενέργειας.....	11
2.1.3 Φωτόνιο-ενεργειακή αναβάθμιση.....	12
3 Υλικά , Μέθοδοι και Διαδικασίες Παρασκευής	14
3.1 Υλικά Κατασκευής Στερεών Υμενίων.....	14
3.1.1 Octaethylporphine (PtOEP)	14
3.1.2 Diphenylanthracene (DPA).....	15
3.1.3 Polystyrene (PS)	16
3.1.4 PDMS.....	17

3.2	Χημική σύσταση δειγμάτων.....	18
3.3	Μέθοδοι εναπόθεσης των στρωμάτων.....	19
3.4	Μέθοδος «επίστρωση ώθησης».....	20
3.5	Μέθοδοι καθαρισμού.....	21
3.5.1	Ultrasonic cleaner.....	22
3.5.2	Ozone Cleaner.....	22
3.6	Χημική σύσταση δειγμάτων.....	23
3.7	Μηχανήματα φασματοσκοπικής μελέτης.....	24
3.7.1	UV-Vis.....	24
3.7.2	Διάταξη λέιζερ.....	27
4	Αποτελέσματα.....	30
4.1	UV-Vis Φάσματα απορρόφηση.....	30
4.2	Φάσματα εκπομπής.....	33
	ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	38
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	40

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Το πείραμα των Stern-Gerlach.	4
Διάγραμμα 2: Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων.	5
Διάγραμμα 3: Συζευγμένα spin singlet.	7
Διάγραμμα 4: Τρεις τρόποι συνδυασμού των spin (τριπλή κατάσταση).	7
Διάγραμμα 5: Ολική στροφορμή.	8
Διάγραμμα 6: Στα αριστερά παρουσιάζεται η μονή διεγερμένη κατάσταση και δεξιά η τριπλή διεγερμένη κατάσταση.	9
Διάγραμμα 7: Η πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, S1 και η μετάβαση σε μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση T1.	10
Διάγραμμα 8: Περιγραφή της α) μετανάστευσης εξιτονίου προς την διεπαφή ευασητοποιητή/εκπομπέα και β) μεταφοράς ενέργειας μεταξύ τριπλών ενεργειακών επιπέδων	12
Διάγραμμα 9: Φωτόνιο ενεργειακή αναβάθμιση.	13
Διάγραμμα 10: Χημική δομή του PtOEP.	15
Διάγραμμα 11: Χημική δομή του DPA.	15
Διάγραμμα 12: Χημική δομή του PS.	16
Διάγραμμα 13: Δεξιά το Sylgard 184 silicone elastomer και αριστερά ο παράγοντας ωρίμανσης.	18
Διάγραμμα 14: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης υμενίων με την χρήση του spin coating.	20
Διάγραμμα 15: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επίστρωση ώθησης.	21
Διάγραμμα 16: Συσκευή Ultrasonic cleane.	22
Διάγραμμα 17: Συσκευή Ozone Cleaner.	23
Διάγραμμα 19: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.	25
Διάγραμμα 20: Ο νόμος του Beer.	26
Διάγραμμα 21: Η τομή του UV-Vis.	27

Διάγραμμα 22: Πορεία λέιζερ του πειράματος.....	28
Διάγραμμα 23: Φάσμα απορρόφησης PS:DPA (1000 RPM).....	31
Διάγραμμα 24: Φάσμα απορρόφησης PS:PtOEP (1000 RPM).....	31
Διάγραμμα 25: Φάσμα απορρόφησης διπλοστοιβάδων A) 1300 RPM, B) 1600 RPM, Γ) 1900 RPM, Δ) 2500 RPM και E) 4000 RPM.....	32
Διάγραμμα 26: Φάσματα εκπομπής δείγματος αναφοράς και διπλοστοιβάδων A) 4000 RPM, B) 2500 RPM, Γ) 1900 RPM, Δ) 1600 RPM και E) 1300 RPM.....	35
Διάγραμμα 27: Η απόδοση μεταφοράς ενέργειας στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις σε συνάρτηση της μεταβολής του πάχους (d) του υμενίου PS:PtOEP της διπλοστοιβάδας.....	36

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

TTA	Triplet–Triplet Annihilation
UC	Up-Conversion
DPA	Diphenylanthracene
PtOEP	Octaethylporphine
S ₀	Μονή θεμελιώδη κατάσταση
S ₁	Μονή διεγερμένη κατάσταση
T ₁	Τριπλή διεγερμένης κατάσταση
PtOEP*	Διεγερμένο μόριο-δότης
DPA*	Διεγερμένο μόριο-εκπομπέα
OLED	Organic light-emitting diode
T*	Τριπλή διεγερμένης κατάσταση
S*	Μονή διεγερμένη κατάσταση
PS	Polystyrene
PDMS	Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο
W	Watt
mm	Millimeters
wt%	Percentage by weight
mgr/ml	milligrams/ milliliter
°C	Celsius degrees
nm	Nanometers
μm	Micrometer
μL	Microliters
s	Second
RPM	Round Per Minute

kHz

Kilohertz

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

Spin	Ιδιοπεριστροφή
Photon energy up-conversion	Φωτονιοενεργειακή αναβάθμιση
Triplet–triplet annihilation	Εξαϋλωση Τριπλής-τριπλής διεγερόμενης κατάστασης
Spin-coating	Εναπόθεση με περιστροφή
Singlet	Μονή διεγερμένη κατάσταση
Triplet	Τριπλή διεγερμένη κατάσταση
Ground state	Θεμελιώδη κατάσταση
spin-orbit coupling	Σύζευξη spin-τροχιάς
curing	Ωρίμανση
replicated	Αναπαραχθεί

1 Εισαγωγή

Μέχρι σήμερα, έγιναν μεγάλες προσπάθειες στην ανάπτυξη οργανικών συστημάτων που εμφανίζουν ενεργειακή αναβάθμιση (photon energy up-conversion) στη τριπλής-τριπλής διεγερόμενη κατάσταση (triplet–triplet annihilation TTA). Ωστόσο, ο ακριβής ρόλος των δια-μοριακών καταστάσεων στα σύνθετα TTA-UC στερεάς κατάστασης παραμένει ασαφής.

Στη μελέτη που ακολουθεί θα αναπτυχθεί φασματοσκοπική μελέτη από φάσματα απορρόφησης και από φάσματα εκπομπής οργανικών μορίων στερεάς κατάστασης ενός υμενίου ή διπλοστοιβάδας με απώτερο σκοπό την επίτευξη φωτόνιοενεργειακής αναβάθμισης, μεταφοράς ενέργειας μεταξύ στερεών υμενίων σε διεπαφή, με τον μηχανισμό φωτοεπαγόμενης φωταύγειας.

Η διαδικασία της φωτονιοενεργειακής αναβάθμισης (photon energy up-conversion) αναφέρεται στην φωτοφυσική διεργασία όπου η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας φωτονίων με χαμηλή ενέργεια από ένα υλικό οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων υψηλής ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε στερεά υμένια σύνθετων υλικών που παρασκευάζονται από διάλυμα μείγματος δυο οργανικών μορίων με την μέθοδο της εναπόθεσης διαλύματος με περιστροφή (spin-coating). Το φαινόμενο της φωτονιοενεργειακής αναβάθμισης θεωρείται ως αντικείμενο έρευνας αιχμής στην κοινότητα της Φωτονικής, της Επιστημής Υλικών και της Βιοτεχνολογίας λόγω της ευρείας γκάμας εφαρμογών όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί, π.χ. για την ευαισθητοποίηση οπτοηλεκτρονικών συσκευών σε φωτόνια χαμηλής ενέργειας και για την φωτοεπαγόμενη καταστροφή καρκινικών όγκων.

Στο συγκεκριμένο πείραμα εκτελείται η φασματοσκοπική μελέτη οργανικών ουσιών, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά οργανικών σύνθετων υλικών στερεάς κατάστασης TTA-UC με αυξανόμενο πάχος.

Η απόδειξη του πειράματος δεν μπορεί να γίνει άμεσα εφόσον ο μηχανικός εξοπλισμός δεν είναι επαρκής και δεν έχει την ευαισθησία να ανιχνεύσει την ενεργειακή αναβάθμιση του 9,10-δифαινυλνιθανθρακένιο (DPA). Όμως γίνεται μια έμμεση προσέγγιση του φαινομένου με την μελέτη της συμπεριφοράς της οκτααιθυλοπορφυρίνη-πλατίνας

(PtOEP) σε διαφορετικά πάχη κάτω από διέγερση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γνωστού και σταθερού μήκους κύματος .

Σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη και η ποσοτικοποίηση της μεταφοράς ενέργειας ανάμεσα στα δυο υποστρώματα. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρακολούθηση της μείωσης του φάσματος εκπομπής της οκτααιθυλοπορφυρίνη-πλατίνης (PtOEP) που συμβαίνει λόγω στη μεταφορά ενέργειας ανάμεσα στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις στην διεπαφή με το 9,10-διφαινυλανθρακένιο (DPA).

Η συγκριτική μείωση του φάσματος εκπομπής αναμεσά στο δείγμα αναφοράς και στο δείγμα διπλοστοιβάδας του ίδιου πάχους μας οδηγεί στο συμπέρασμα της επιτυχής μεταφοράς ενέργειας και κατ' επέκταση στις ύπαρξης ενεργειακής αναβάθμισης.

Το έργο περιλαμβάνει την επεξεργασία των οργανικών υλικών και την παρασκευή λεπτών υμενίων οργανικών υλικών, είτε υπό την μορφή δυαδικού μίγματος είτε υπό την μορφή διπλοστοιβάδας, καθώς και τον φασματοσκοπικό τους χαρακτηρισμό.

1.1 Ιστορική Εξέλιξη

Στα τέλη του 19ου αιώνα υπήρχε η διάχυτη αίσθηση πως είχαν ολοκληρωθεί όλες οι θεμελιώδεις επιστημονικές ανακαλύψεις και απέμενε μόνο η αποσαφήνιση κάποιων λεπτομερειών και η βελτίωση των πειραματικών μεθόδων. Σε αυτό συντέλεσε η μεγάλη πρόοδος που είχε επιτευχθεί μέχρι την εποχή εκείνη σε πολλές επιστήμες.

Για παράδειγμα, στην περιοχή της Χημείας το πρόβλημα της απόδοσης ενός αυτο-συνεπούς συνόλου ατομικών μαζών στα στοιχεία είχε λυθεί αυτό το φαινομενικά ανυπέρβλητο πρόβλημα. Κατά τον Cannizzaro η έννοια του μορίου, αμφισβητήθηκε όμως αργότερα, έγινε ευρέως αποδεκτή (John Douglas & McQuarrie, 1997). Οι βασικές αρχές των χημικών αντιδράσεων διαλευκάνθηκαν από τον Svante Arrhenius, οπού μέσα από την ερευνά του φάνηκε αν περιορίζεται η κατηγοριοποίηση των διαφόρων τύπων τους. Ακόμα ο Dimitri Mendeleev οδηγήθηκε μέσα από την μελέτη του στον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων, παρόλο που δεν είχαν κατανοηθεί πλήρως (John Douglas & McQuarrie, 1997).

Στην περιοχή της Φυσικής η Νευτώνεια μηχανική, η οποία είχε επεκταθεί από τους J. Lagrange και W. Hamilton, μπορούσε να εφαρμοστεί στην κίνηση των ουρανίων σωμάτων και να εξηγήσει περίπλοκα φυσικά φαινόμενα σχετικά, π.χ. με την

ελαστικότητα και την υδροδυναμική. Εργασίες που έγιναν από τους S. Carnot, J. Gibbs δημιούργησαν την έννοια της εντροπίας και αναπτύχθηκε στην επιστήμη ο κλάδος της θερμοδυναμικής (Στέφανος Τραχανάς, 2012). Από τον J.C. Maxwell πραγματοποιήθηκε η ενοποίηση της οπτικής με τον ηλεκτρισμό και το μαγνητισμό και είχε ανέδειξε τις κυματικές ιδιότητες του φωτός. Η ευρεία επιστημονική αντίληψη της εποχής πίστευε πως η κίνηση των μικροσκοπικών σωματιδίων μπορούσε να ερμηνευθεί με χρήση των νόμων της κίνησης του Isaac Newton.

1.2 Κβαντικός κόσμος

Πειραματικά αποτελέσματα που συσσωρεύτηκαν στα τέλη του 19ου αιώνα έδειξαν ότι η κλασική μηχανική δεν μπορούσε να εφαρμοστεί σε σωματίδια τόσο μικρά όσο τα ηλεκτρόνια. Στη δεκαετία του 1920 ανακαλύφθηκαν έννοιες και εξισώσεις, οι οποίες μπορούσαν να περιγράψουν τα φαινόμενα αυτά. Ο νέος κλάδος της φυσικής που προέκυψε ονομάστηκε Κβαντική Μηχανική. Στην κβαντική μηχανική, όλες οι ιδιότητες ενός συστήματος εκφράζονται με όρους μιας κυματοσυνάρτησης, η οποία προκύπτει από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger (Στέφανος Τραχανάς, 2012).

Στην ενότητα αυτή γίνεται προσπάθεια να ερμηνευτούν οι υπάρχουσες και σύγχρονες απόψεις γύρω από τη δομή του ατόμου. Είναι μια δύσκολη προσέγγιση από την απλουστευμένη έκδοση του Bohr όπου περνάμε σε στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά. Οδηγούμαστε από τη «βεβαιότητα» του μακρόκοσμου στην αβεβαιότητα και στην πιθανότητα του μικρόκοσμου, με το τροχιακό σαν τον πιθανό χώρο εντοπισμού του κάθε ηλεκτρονίου. Οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί και οι αρχές δόμησης θα μας βοηθήσουν να αντιληφθούμε τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου γύρω από τον πυρήνα του. Έτσι, με την κατανομή των ηλεκτρονίων θα ερμηνευθεί όλη η «λογική» του περιοδικού πίνακα (Στέφανος Τραχανάς, 2012).

Ατομικό τροχιακό είναι η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου σε κάποιο άτομο. Το κάθε ατομικό τροχιακό ενός υδρογονοειδούς ατόμου καθορίζεται από τρεις κβαντικούς αριθμούς, οι οποίοι συμβολίζονται με n , l , και m_l .

Ο κβαντικός αριθμός n καλείται κύριος κβαντικός αριθμός, παίρνει τις τιμές $n=1,2,3,\dots$ και υποδηλώνει την ενέργεια του ηλεκτρονίου. Ένα ηλεκτρόνιο με κβαντικό αριθμό n έχει ενέργεια :

$$E_n = (C_0 \times R) / n^2 \quad \text{Eq. 1}$$

Όπου C_0 είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό, το R είναι μια πειραματικά καθορισμένη σταθερά (η σταθερά Rydberg) και το n είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Οι κβαντικοί αριθμοί l και m_l προκύπτουν από τις λύσεις των γωνιακών εξισώσεων, και προσδιορίζουν τη στροφορμή του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα.

Ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό με κβαντικό αριθμό l έχει στροφορμή με μέτρο J η οποία καθορίζει το σχήμα του τροχιακού.

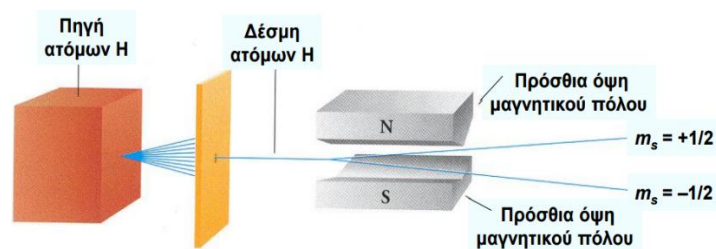
$$J = [J*(J+1)]^{1/2} * h / 2\pi \quad l=0,1,2, \dots, n-1 \quad \text{Eq.2}$$

Ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό με κβαντικό αριθμό m_l έχει συνιστώσα στροφορμής στον άξονα z με μέτρο:

$$J_z = (m_l * h) / 2\pi \quad m_l = 1, 1-1, 1-2, \dots, -1 \quad \text{Eq.3}$$

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l παίρνει επιτρεπτές τιμές: από $-l$ έως $+l$ και επίσης καθορίζει τον προσανατολισμό του τροχιακού στο χώρο.

Υπάρχει όμως και ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο m_s , ο κβαντικός αριθμός του ιδιοπεριστροφής (spin) του ηλεκτρονίου. Πειράματα με τα φάσματα εκπομπής ατόμων υδρογόνου και νατρίου έδειξαν ότι οι γραμμές αυτών των φασμάτων μπορούσαν να υποστούν σχάση, δηλαδή μία γραμμή να χωριστεί σε δύο, με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η εξήγηση πίσω από το φαινόμενο κρύβεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο, ως σωματίδιο, συμπεριφέρεται όπως μία φορτισμένη σφαίρα, η οποία περιστρέφεται γύρω από έναν άξονα που διέρχεται από το κέντρο της. Λόγω αυτής της ιδιοπεριστροφής, η οποία ονομάζεται spin του ηλεκτρονίου, παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο. Έτσι το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης.



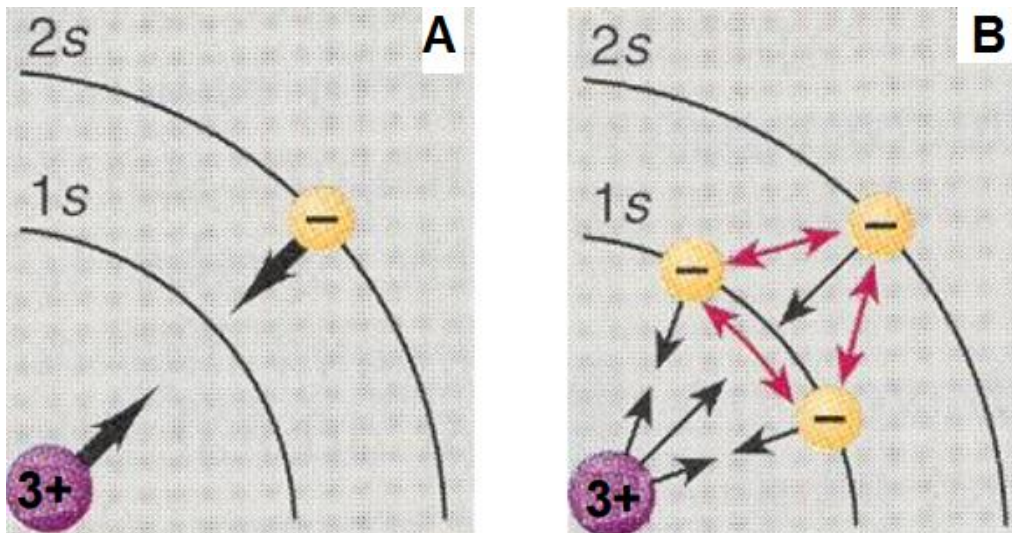
Διάγραμμα 1: Το πείραμα των Stern-Gerlach.

1.3 Αρχή της δόμησης

Σύμφωνα με την αρχή του Pauli ένα τροχιακό δεν μπορεί να καταλαμβάνει περισσότερα από 2 ηλεκτρόνια και, εάν δυο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό τότε το spin τους πρέπει να είναι συζευγμένα (Στέφανος Τραχανάς, 2012).

Δύο ηλεκτρόνια με συζευγμένα spin, τα οποία συμβολίζονται με $\uparrow\downarrow$, έχουν αντίρροπες (αντιπαράλληλες) ιδιοπεριστροφές. Αντίστοιχα τα spin των δύο ηλεκτρονίων με $m_s = +1/2$ και $m_s = -1/2$, προσανατολίζονται στους κώνους τους με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική στροφορμή spin να είναι ίση με μηδέν.

Αντίθετα με ότι συμβαίνει στα υδρογονοειδή άτομα, τα τροχιακά 2s και 2p (και γενικά όλες οι υποστοιβάδες μιας δεδομένης στοιβάδας) δεν είναι εκφυλισμένα. Ένα ηλεκτρόνιο σε πολυ-ηλεκτρονιακό άτομο υπόκειται σε απωστική δύναμη Coulomb από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια που συνιστούν το άτομο.



Διάγραμμα 2: Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων.

Αν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε απόσταση r από τον πυρήνα, τότε δέχεται μια μέση άπωση, η οποία μπορεί να αναπαρασταθεί με σημειακό αρνητικό φορτίο, το οποίο βρίσκεται στον πυρήνα. Το φορτίο αυτό είναι ίσο με το συνολικό φορτίο των ηλεκτρονίων που υπάρχει στη σφαίρα ακτίνας r . Το τελικό αποτέλεσμα, είναι η ελάττωση του πυρηνικού φορτίου που επιδρά στο ηλεκτρόνιο από Z σε Z_{eff} .

Η διαφορά μεταξύ του πραγματικού και του ενεργού ατομικού αριθμού ονομάζεται σταθερά θωράκισης:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad \text{Eq.4}$$

Η σταθερά θωράκισης παρέχει ένα σχετικά απλό τρόπο έκφρασης του τελικού αποτελέσματος των ελκτικών δυνάμεων του πυρήνα και των απωστικών δυνάμεων των ηλεκτρονίων μέσω της χρήσης ενός μόνο ισοδύναμου σημειακού φορτίου στον πυρήνα. Επομένως, η σταθερά θωράκισης και ο ενεργός ατομικός αριθμός, διαφέρουν για τα s και p ηλεκτρόνια, διότι αυτά έχουν διαφορετική ακτινική κατανομή.

Η επέκταση της παραπάνω θεώρησης ονομάζεται αρχή της δόμησης. Σύμφωνα με αυτή, ξεκινώντας από γυμνό πυρήνα με ατομικό αριθμό Z προσθέτουμε Z ηλεκτρόνια στα τροχιακά, με την ακόλουθη σειρά:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 4p^6 5s^2 4d^6 5p^6 6s^2 \quad \text{Eq.5}$$

1.4 Μονές και Τριπλές καταστάσεις

Κάθε τροχιακό μπορεί να περιέχει μέχρι 2 ηλεκτρόνια ακόμη τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν διαφορετικά τροχιακά της ίδιας υποστοιβάδας πριν σχηματίζουν ζεύγος σε ένα από αυτά.

Σύμφωνα με τον κανόνα της μέγιστης πολλαπλότητας του Hund: Ένα άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση υιοθετεί τη διαμόρφωση με το μέγιστο δυνατό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

Τα φάσματα των ατόμων γίνονται ολοένα και πιο πολύπλοκα όταν αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων τους. Υπάρχουν ορισμένα σημαντικά και σχετικά απλά χαρακτηριστικά, τα οποία κάνουν την ατομική φασματοσκοπία χρήσιμη στη μελέτη συνόλων ατόμων μεγάλων και πολύπλοκων. Γενικά, οι γραμμές ενός ατομικού φάσματος (απορρόφησης ή εκπομπής) αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών απόστασης και οδηγούν στην απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίου με συχνότητα:

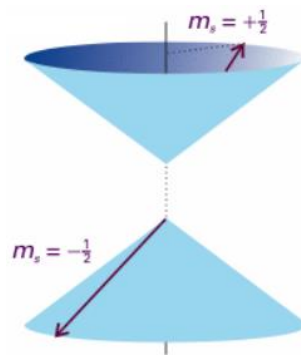
$$\Delta E = (h \cdot c) / \lambda \quad \text{Eq.6}$$

Επομένως, ένα ατομικό φάσμα δίνει πληροφορίες που σχετίζονται με τις ενέργειες των ηλεκτρονίων στο άτομο. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με διάφορους

τρόπους και γι' αυτό τον λόγο δεν καθορίζονται μόνο από τις ενέργειες των τροχιακών (Στέφανος Τραχανάς, 2012).

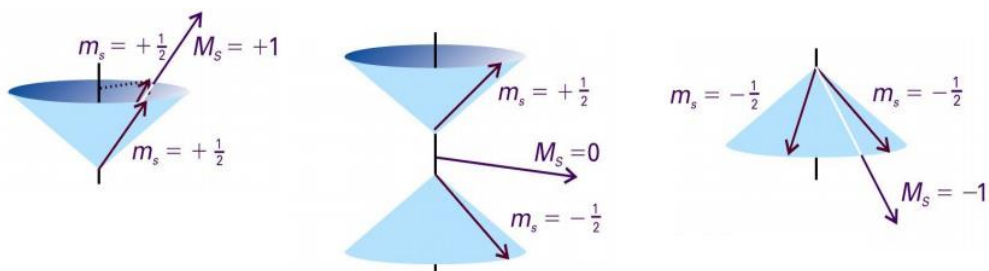
Σύμφωνα με τον κανόνα πολλαπλότητας του Hund η κατάσταση με παράλληλα spin ($\uparrow\uparrow$) είναι χαμηλότερης ενέργειας από την κατάσταση με αντιπαράλληλα spin ($\uparrow\downarrow$) και οι δύο καταστάσεις είναι επιτρεπτές και συνεισφέρουν στο φάσμα.

Στην κατάσταση με αντιπαράλληλα spin ($\uparrow\downarrow$), οι ιδιοπεριστροφή των ηλεκτρονίων αλληλοαναιρούνται και η ολική στροφορμή spin είναι μηδέν. Η κατάσταση αυτή (συζευγμένα spin) ονομάζεται απλή κατάσταση (singlet).



Διάγραμμα 3: Συζευγμένα spin singlet.

Δύο ηλεκτρόνια με παράλληλα spin έχουν μη μηδενική ολική στροφορμή spin . Επειδή υπάρχουν τρεις τρόποι συνδυασμού των spin, η κατάσταση $\uparrow\uparrow$ ονομάζεται τριπλή κατάσταση (triplet). Υπάρχουν τρεις τρόποι διεύθετησης για μη μηδενικό ολικό spin αλλά μόνο ένας για μηδενικό spin. Και οι τρεις διευθετήσεις έχουν το ίδιο ολικό spin (ίδιο μήκος ανύσματος). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα επιμέρους spin δεν είναι “ακριβώς παράλληλα” μεταξύ τους.



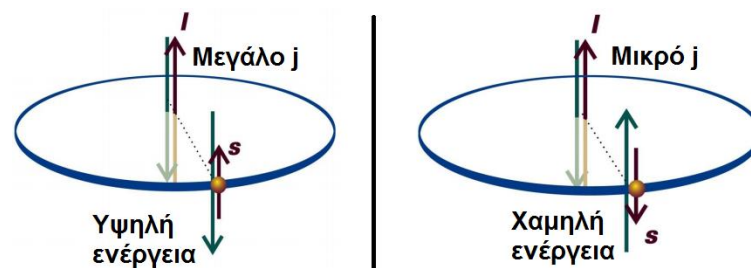
Διάγραμμα 4: Τρεις τρόποι συνδυασμού των spin (τριπλή κατάσταση).

Αυτό είναι ένα γενικό συμπέρασμα, το οποίο ισχύει για όλα τα άτομα (και τα μόρια). Γενικά, λοιπόν τα παραπάνω μπορούν να διατυπωθούν ως εξής: Για καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν από την ίδια διαμόρφωση, η τριπλή κατάσταση βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από την απλή κατάσταση. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις τύπου Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων του ατόμου είναι ισχυρές, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της απλής και της τριπλής κατάστασης μπορεί να είναι μεγάλη (Στέφανος Τραχανάς, 2012).

1.5 Σύζευξη spin - τροχιάς

Το ηλεκτρόνιο είναι ηλεκτρικά φορτισμένο και, επομένως, τόσο η κίνησή του γύρω από τον πυρήνα όσο και το ιδιοπεριστροφή του δημιουργούν μαγνητικά πεδία. Η μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου λόγω της τροχιακής στροφορμής είναι αντιπαράλληλη της και ανάλογη με αυτή. Η ιδιοπεριστροφή δημιουργεί μαγνητική ροπή με μέτρο διπλάσιο από το αναμενόμενο. Η αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής spin με το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από την τροχιακή στροφορμή ονομάζεται σύζευξη spin-τροχιάς (spin-orbit coupling). Η ισχύς της σύζευξης spin-τροχιάς και η επίδρασή της στα ενεργειακά επίπεδα του ατόμου εξαρτώνται από το σχετικό προσανατολισμό των δύο μαγνητικών ροπών επομένως, η ισχύς της σύζευξης εξαρτάται και από το σχετικό προσανατολισμό της τροχιακής στροφορμής και της στροφορμής spin.

Η ολική συνιστώσα της σύζευξης spin-τροχιάς από το σχετικό προσανατολισμό των δύο επιμέρους στροφορμών εκφράζεται μέσω της ολικής στροφορμής. Ολική στροφορμή είναι το ανυσματικό άθροισμα της τροχιακής στροφορμής και της στροφορμής spin. Έτσι, όταν ή τροχιακή στροφορμή και η στροφορμή spin είναι (σχεδόν) παράλληλες, η ολική στροφορμή είναι μεγάλη. Αντίθετα, όταν οι δύο στροφορμές είναι αντιπαράλληλες, η ολική στροφορμή είναι μικρή. (Atkins & De Paula, 2006)



Διάγραμμα 5: Ολική στροφορμή.

2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Φωτοχημεία- Φωτοφυσική

2.1.1 Φασματοσκοπία αυτοεπαγόμενης φωταύγειας

Η εκπομπή φωτονίων από διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις ονομάζεται φωταύγεια. Υπάρχουν δύο είδη φωταύγειας, το πρώτο είδος προέρχεται από μια αποδιέγερση μονής (singlet) διεγερμένης κατάστασης, κατά την οποία το ηλεκτρόνιο στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση έχει την αντίθετη κατεύθυνση spin από το ηλεκτρόνιο στο κατώτερο τροχιακό (Atkins & De Paula, 2005).

Το δεύτερο είδος προέρχεται από μια αποδιέγερση τριπλής (triplet) διεγερμένης κατάστασης, κατά την οποία το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί αυτόματα να αντιστρέψει το spin του. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται διασυστηματική διέλευση (intersystem crossing) εφόσον τα ηλεκτρόνια και στα δύο τροχιακά έχουν τώρα την ίδια κατεύθυνση spin.

Σύμφωνα με την κατεύθυνση των spin στα δύο τροχιακά των ηλεκτρονίων, κατά την αποδιέγερση υπάρχουν δυο τρόποι εκπομπής . Ο πρώτος είναι ο φθορισμός, που προέρχεται από την επιστροφή μιας μονής διεγερμένης κατάστασης στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state) στην οποία δεν απαιτείται αλλαγή στον προσανατολισμό του spin. Ο δεύτερος τύπος εκπομπής είναι ο φωσφορισμός, που είναι το φαινόμενο της επιστροφής από μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση, στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state) κατά την οποία απαιτείται η αλλαγή στον προσανατολισμό του spin .

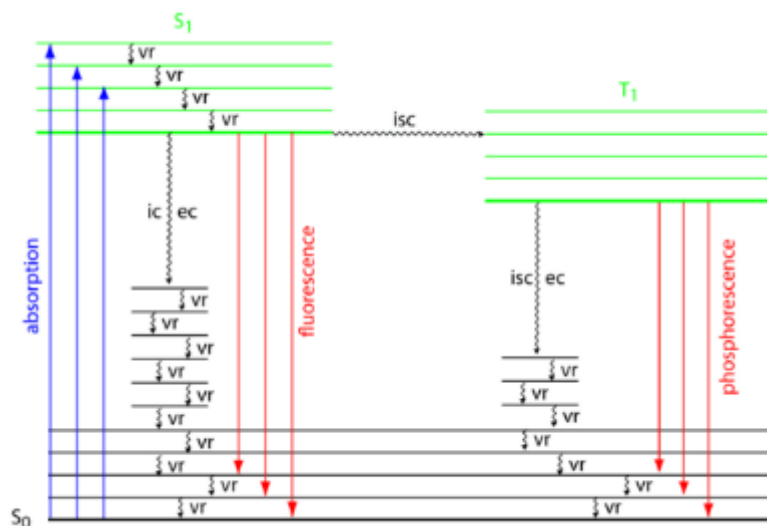


Διάγραμμα 6: Στα αριστερά παρουσιάζεται η μονή διεγερμένη κατάσταση και δεξιά η τριπλή διεγερμένη κατάσταση.

Για να εκτιμηθεί η προέλευση του φθορισμού και του φωσφορισμού, πρέπει να εξεταστεί τι συμβαίνει σε ένα μόριο μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου. Σε ένα υδρογονοειδές άτομο το ηλεκτρόνιο αρχικά καταλαμβάνει τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη της ηλεκτρονικής κατάστασης του, η οποία είναι μια μονή θεμελιώδη κατάσταση με την ένδειξη S_0 στο πιο κάτω σχήμα.

Η απορρόφηση ενός φωτονίου διεγείρει το μόριο σε ένα από τα πολλά επίπεδα δόνησης ενέργειας στην μονή ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση S_1 και ονομάζεται εξιτόνιο .

Υπάρχουν δυο πιθανές καταστάσεις για την συμπεριφορά του ηλεκτρονίου. Η πρώτη κατάσταση αναφέρεται στην αποδιέγερση του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση με την εκπομπή φωτός S_0 . Η δεύτερη κατάσταση είναι η μετάπτωση σε ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο τριπλής διεγερμένης κατάσταση T_1 (triplet). Η πιο πιθανή οδός χαλάρωσης είναι αυτή με τη μικρότερη διάρκεια ζωής (S_0) για τη διεγερμένη κατάσταση (Atkins & De Paula, 2006).



Διάγραμμα 7: Η πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, S_1 και η μετάβαση σε μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 .

Δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις διαδικασίες αυθόρμητης αποδιέγερσης με εκπομπή ακτινοβολίας , στις οποίες περιλαμβάνονται ο φθορισμός και ο φωσφορισμός . Τα φωτόνια που εκπέμπονται ή απορροφούνται όταν συμβαίνουν τέτοιες μεταβολές βρίσκονται στην ορατή και την υπεριώδη περιοχή του φάσματος.

Σημαντικές πληροφορίες μπορούν να ληφθούν από την ακτινοβολία που εκπέμπεται, όταν οι διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση. Στο φθορισμό, η αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας συμβαίνει εώς λίγα νανοδευτερόλεπτα αφού έχει απομακρυνθεί η διεγείρουσα ακτινοβολία, ενώ στο φωσφορισμό, η αυθόρμητη εκπομπή μπορεί να διαρκεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα ακόμη και για ώρες ,αλλά συνήθως για δευτερόλεπτα ή κλάσματα δευτερολέπτων. (Atkins & De Paula, 2006)

Η διαφορά υποδηλώνει ότι ο φθορισμός είναι μια ταχεία μετατροπή της απορροφούμενης ακτινοβολίας σε επανεκπεμπόμενη ενέργεια, ενώ ο φωσφορισμός σχετίζεται με την αποθήκευση της ενέργειας και την αργή διαρροή της πρὸς το περιβάλλον (Atkins & De Paula, 2006).

2.1.2 Ηλεκτρονική μεταφορά ενέργειας

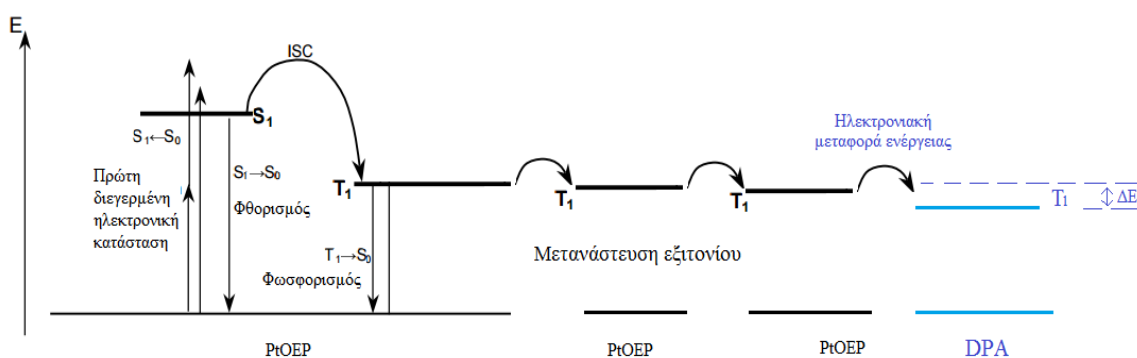
Η διεγερμένη τριπλή κατάσταση είναι φωτοχημικά σημαντική, επειδή η αποδιέγερση κάθε ατόμου κατά τον φωσφορισμό, είναι αρκετά πιο αργή σε σχέση με το φθορισμό και δίνει χρόνο σε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις να έχουν την δυνατότητα να ολοκληρώσουν ένα μεγάλο αριθμό μεταφοράς ενέργειας με άλλα αντιδρώντα μόρια πριν την αποδιέγερση.

Υπάρχουν δυο βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας του Förster ο ποιος γίνεται εξ αποστάσεως και του Dexter ο οποίος πραγματοποιείται μόνο με την διεπαφή και την αλληλεπικάλυψη μοριακών τροχιακών. Τα οργανικά υλικά τα οποία μελετήθηκαν χρησιμοποιούν το μηχανισμό μεταφοράς Dexter ο οποίος αποτελείται από δυο βήματα. Το πρώτο βήμα είναι η διάχυση του εξιτονίου εώς την διεπαφή και στην συνέχεια η μεταφορά του από τον δότη στον δεκτή.

Αυτό το σύστημα περιγράφεται ως συστήματα ενός μορίου δότη-ευαισθητοποιητή (PtOEP) και δέκτη-εκπομπέα (DPA) και η διαδικασία της μεταφοράς ενέργειας αναφέρεται ως ηλεκτρονική μεταφορά ενέργειας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας το διεγερμένο μόριο-δότης PtOEP* επιστρέφει στην θεμελιώδη κατάσταση του με την ταυτόχρονη μεταφορά της ηλεκτρονικής του ενέργειας στο μόριο του δέκτη DPA.



Υπό αυτές τις συνθήκες, τα μόριο PtOEP ονομάζονται ως ευαισθητοποιητές και τα μόρια DPA ως ενεργοποιητές. Τα διεγερμένα μόρια DPA* μπορούν να προχωρήσουν είτε στην παροχή φωτοχημικής αντίδρασης είτε στην εμφάνιση φωτοφωταύγειας.



Διάγραμμα 8: Περιγραφή της α) μετανάστευσης εξιτονίου προς την διεπαφή ευαισθητοποιητή/εκπομπέα και β) μεταφοράς ενέργειας μεταξύ τριπλών ενεργειακών επιπέδων .

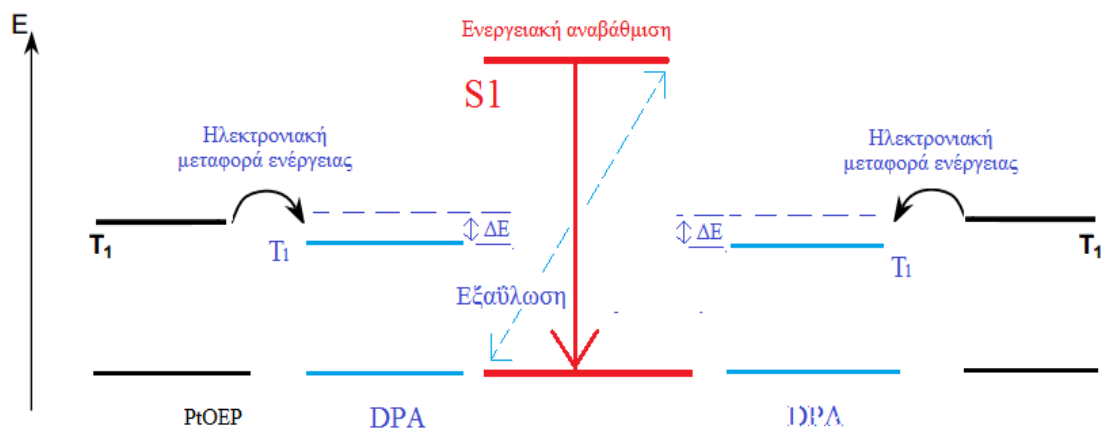
2.1.3 Φωτόνιο-ενεργειακή αναβάθμιση

Μέχρι σήμερα, έγιναν μεγάλες προσπάθειες στην ανάπτυξη οργανικών συστημάτων που εμφανίζουν μεταφορά ενέργειας στις τριπλές διεγερμένες τους καταστάσεις, για την επίτευξη φωτονιοενεργειακής αναβάθμισης (TTA-UC). Ωστόσο, ο ακριβής ρόλος των διαμοριακών καταστάσεων στα σύνθετα TTA-UC στερεάς κατάστασης, παραμένει ασαφής.

Η φωτόνιοενεργειακή αναβάθμιση είναι μια διαδικασία κατά την οποία η εξαύλωση δυο τριπλών ενεργειακών καταστάσεων, οδηγεί στην εκπομπή φωτός σε μεγαλύτερη ενέργεια φωτονίου από την ενέργεια φωτονίου που χρησιμοποιήθηκε για την οπτική διέγερση. Πρόκειται για μια εκπομπή τύπου anti-Stokes.

Μια σχηματική περιγραφή του φαινομένου μπορεί να δώσει το πιο κάτω διάγραμμα 9, στο οποίο περιγράφεται ο μηχανισμός φωτόνιο-ενεργειακής αναβάθμισης. Εφόσον ολοκληρωθεί η μεταφορά ενέργειας μεταξύ των τριπλών διεγερμένων καταστάσεων, στο

σημείο αυτό διακρίνεται υπό τη μορφή κρούσης, η άθροιση της ενέργειας όπου το ένα άτομο εκμηδενίζεται ενεργειακά χωρίς την εκπομπή φωτός και επιστρέφει στην κατάσταση ισορροπίας S_0 . Σε αντίθεση, με το δεύτερο μόριο όπου απορροφά όλη την ενέργεια, μετά με αποδιέγερση εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλότερης ενέργειας.



Διάγραμμα 9: Φωτόνιο ενεργειακή αναβάθμιση.

3 Υλικά , Μέθοδοι και Διαδικασίες Παρασκευής

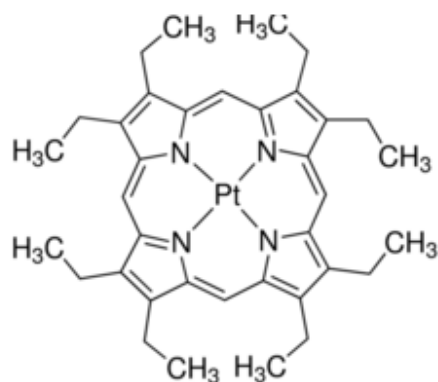
Η παρούσα διατριβή ασχολείται αποκλειστικά με την φασματοσκοπική μελέτη στερεών υμενίων για φωτόνιοενεργειακή αναβάθμιση με την χρήση φωτοεπαγόμενης φωταύγειας. Η επανάληψη και σύγκριση των αποτελεσμάτων και πειραμάτων, είναι εξαιρετικά σημαντική για την εξαγωγή σωστών και αποδεκτών αποτελεσμάτων, επομένως, γι' αυτούς τους λόγους τα στερεά υμένα μελετήθηκαν κάτω από ελεγχόμενες περιβαλλοντολογικές συνθήκες . Στην συνέχεια περιγράφονται όλα τα υλικά, μέθοδοι και μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν.

3.1 Υλικά Κατασκευής Στερεών Υμενίων

Στο εργαστήριο κατασκευάζονται υμένα μιας επίστρωσης και με την μέθοδο stamping διπλο-στιβάδες . Οι επιστρώσεις αποτελούνται από τα παρακάτω υλικά :

3.1.1 Octaethylporphine (PtOEP)

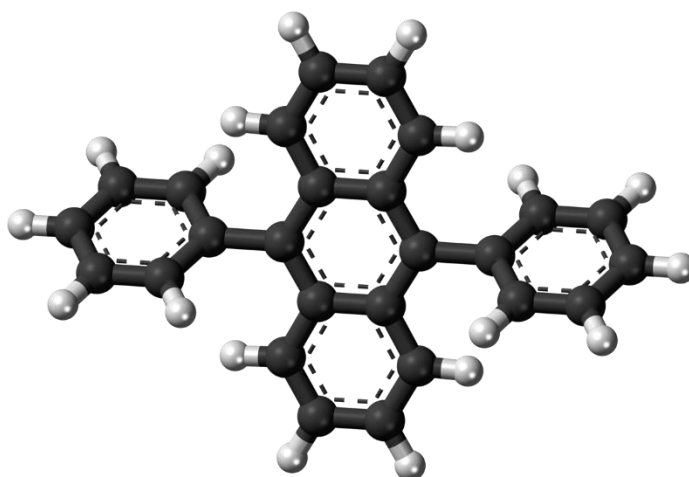
Η οκτααιθυλοπορφυρίνη- πλατίνας (PtOEP) είναι μια κόκκινη φθορίζουσα χρωστική οργανομεταλλική ένωση. Η φασματοσκοπική συμπεριφορά απορρόφησης και εκπομπής της πλατίνας συμπλοκοποιημένης πορφυρίνης PtOEP (πλατίνα-οκτααιθυλο-πορφυρίνη) μελετείται σε θερμοκρασία δωματίου. Το PtOEP αναλύεται σε υγρά διαλύματα, ντοπαρισμένα φιλμ ή σε μια λεπτή μεμβράνη. Τα φάσματα απορρόφησης περιλαμβάνουν την απορρόφηση των μονών και τριπλών καταστάσεων. Στην καθαρή μεμβράνη παρατηρείται μία κόκκινη μετατόπιση φωσφορίζουσας εκπομπής. Σε αραιωμένο στερεό διάλυμα (μεμβράνες πολυστυρενίου και δικαρβαζόλης-διφαινυλίου) καθώς και σε απαιριωμένα υγρά διαλύματα (τετραϋδροφουράνιο, τολουόλιο, χλωροφόρμιο) επιτυγχάνονται υψηλές κβαντικές αποδόσεις φωσφορισμού. Σε φιλμ μιας επίστρωσης λόγω του αέρα, η αποδοτικότητα φωσφορισμού μειώνεται με την παρουσία οξυγόνου.



Διάγραμμα 10: Χημική δομή του PtOEP.

3.1.2 Diphenylanthracene (DPA)

Το 9,10-διφαινυλανθρακένιο είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας. Έχει την εμφάνιση ελαφρά κίτρινης σκόνης. Το 9,10-διφαινυλανθρακένιο χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής στην χημειοφωταύγεια. Στα φωτιστικά χρησιμοποιείται για την παραγωγή μπλε φωτός. Πρόκειται για ένα μοριακό οργανικό ημιαγωγό, που χρησιμοποιείται σε μπλε OLED και οθόνες που βασίζονται σε OLED.



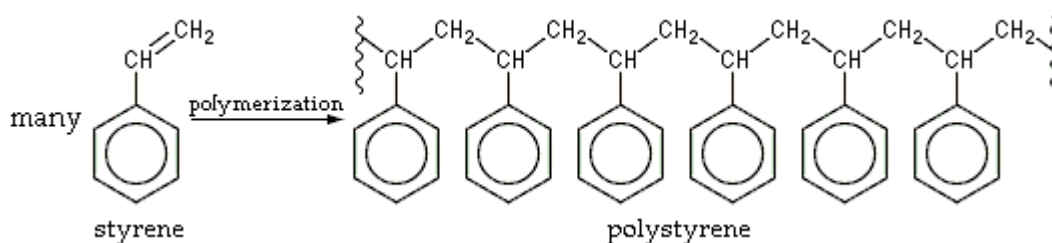
Διάγραμμα 11: Χημική δομή του DPA.

3.1.3 Polystyrene (PS)

Το πολυστυρένιο (PS) είναι ένα συνθετικό αρωματικό πολυμερές κατασκευασμένο από το μονομερές στυρένιο. Το πολυστυρένιο μπορεί να είναι στερεό ή αφρώδες. Το πολυστυρένιο γενικής χρήσης είναι σκληρό και εύθραυστο. Είναι μια φθηνή ρητίνη ανά μονάδα βάρους, ένα εμπόδιο στο οξυγόνο και στους υδρατμούς και έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης. Το πολυστυρένιο είναι ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα πλαστικά, καθώς η κλίμακα της παραγωγής του είναι αρκετά εκατομμύρια τόνοι ετησίως. Το πολυστυρένιο μπορεί να είναι φυσικά διαφανές, αλλά μπορεί να χρωματιστεί με χρωστικές ουσίες. Οι χρήσεις περιλαμβάνουν προστατευτικές συσκευασίες (όπως φιστίκια συσκευασίας και θήκες CD και DVD), δοχεία, καπάκια, μπουκάλια, δίσκους, ποτήρια και μαχαιροπήρουνα μιας χρήσης.

Ως θερμοπλαστικό πολυμερές, το πολυστυρένιο είναι σε στερεή (υαλώδη) κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και αλλάζει φάση (ρέει) εάν θερμανθεί πάνω από περίπου 100 ° C, τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεώς του.

Το πολυστυρένιο είναι πολύ αργό να βιοαποικοδομηθεί και ως εκ τούτου αποτελεί το επίκεντρο διαμάχης μεταξύ των περιβαλλοντολόγων. Είναι όλο και πιο άφθονο ως μορφή απορριμμάτων στο υπαίθριο περιβάλλον, ιδίως κατά μήκος των ακτών και των υδάτινων οδών, ιδίως υπό μορφή αφρού, καθώς και σε αυξανόμενες ποσότητες στον Ειρηνικό Ωκεανό .



Διάγραμμα 12: Χημική δομή του PS.

3.1.4 PDMS

Το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) ανήκει σε μια ομάδα πολυμερικών ενώσεων οργανοπυριτίου που συνήθως αναφέρονται ως σιλικόνες. Το PDMS είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οργανικό πολυμερές με βάση το πυρίτιο και είναι ιδιαίτερα γνωστό για τις ασυνήθιστες ρεολογικές (ή ροής) ιδιότητές του. Το PDMS είναι οπτικά καθαρό και, γενικά, αδρανές, μη τοξικό και μη εύφλεκτο. Οι εφαρμογές του κυμαίνονται από φακούς επαφής και ιατρικές συσκευές έως ελαστομερή. Είναι επίσης παρόν σε σαμπουάν (καθώς η διμεθικόνη κάνει τα μαλλιά λαμπερά και ολισθηρά), τα τρόφιμα (αντιαφριστικό μέσο) και στα λιπαντικά.

Στο εργαστήριο η παρασκευή PDMS έγινε κατά προσέγγιση σύμφωνα με τους Chen, Degenaar, & Bradley (2008), οι στάμπες PDMS προετοιμάζονται φυτεύοντας μείγμα από Sylgard 184 Silicone Elastomer (dow corning) και ενός παράγοντα ωρίμανσης (curing) με αναλογία μάζας sylgard 184 silicone elastomer:curing να είναι 10:1. Τα δύο συστατικά ανακατεύονται διεξοδικά σε ένα δοχείο για 30 λεπτά. Στην συνέχεια χύνεται απαλά στην επιφάνεια για να αναπαραχθεί (replicated) και ωριμάζει σε φούρνο στους 70°C για ένα βράδυ.

Οι στάμπες PDMS αφαιρούνται από την επιφάνεια αφού επανέρθουν σε θερμοκρασία εργαστηρίου και τοποθετούνται σε μια γυάλινη επιφάνεια και κόβονται σε κομμάτια, το πάχος του PDMS είναι συνήθως 2-4 mm .

Σε τελικό στάδιο οι στάμπες PDMS που προκύπτουν σηκώνονται με λαβίδες, αφήνονται σε θερμαντική πλάκα ανόπτησης και τοποθετούνται σε ένα plasma-asher για επεξεργασία πλάσματος (Power 30 W).



Διάγραμμα 13: Δεξιά το Sylgard 184 silicone elastomer και αριστερά ο παράγοντας ωρίμανσης.

3.2 Χημική σύσταση δειγμάτων

Η μεταβολή της χημικής σύστασης οποιουδήποτε δείγματος μπορεί να μεταβάλλει οπτικές, φυσικές, φωτοχημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Για να καταστήσουμε τα αποτελέσματα που προκύπτουν από διαφορετικά πάχη στρωμάτων συγκρίσιμα, θα πρέπει η συγκέντρωση των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται να είναι σταθερή. Η οποία αποτελεί έναν καθοριστικό ρόλο τόσο για τη εγκυρότητα όσο και για τη επανάληψη των αποτελεσμάτων.

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας για ελαχιστοποίηση των πιθανών σφαλμάτων χρησιμοποιήσαμε μηχανήματα μεγάλης ακρίβειας για την συλλογή όγκου και τη μέτρηση μάζας. Επίσης χρησιμοποιήθηκε το ίδιο διάλυμα για την εναπόθεση του υποστρώματος αναφοράς και του συγκρίσιμου υποστρώματος διπλοστοιβάδας για όλα τα πάχη .

Παρατίθεται η σύσταση κάθε διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε :

- PS: PtOEP 2 wt% και σε αναλογία 10mgr/ml σε διαλύτη τολουόλιο.
- PS: DPA 70 wt% και σε αναλογία 10mgr/ml σε διαλύτη τολουόλιο.

3.3 Μέθοδοι εναπόθεσης των στρωμάτων

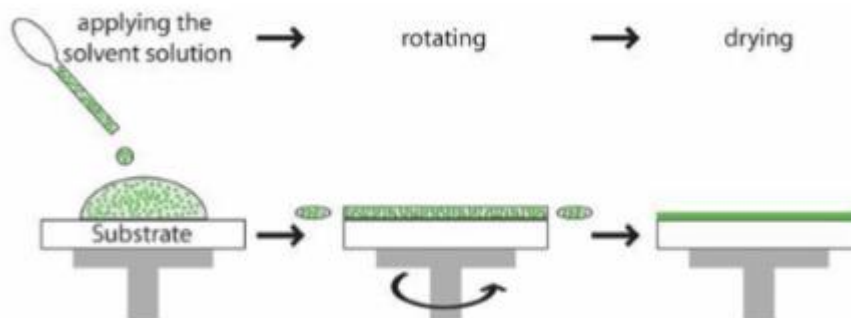
Όλα τα στρώματα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των υμενίων που μελετήθηκαν, είναι αρχικά σε υγρή κατάσταση διαλυμένα σε κάποιον διαλύτη. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εναπόθεσης υγρών διαλυμάτων σε μορφή υμενίων αλλά στο εργαστήριο σε όλη τη διάρκεια της διατριβής χρησιμοποιήθηκε μόνο μια. Πιο συγκεκριμένα γίνεται εναπόθεση με την χρήση της φυγόκεντρικής δύναμης και με περιστροφή του υποστρώματος, ώστε να μείνει μόνο η ζητούμενη ποσότητα υλικού, προκειμένου να σχηματιστεί το επιθυμητό πάχος υμενίου. Αυτή η μέθοδος λέγεται spin coating, και είναι ευρέως γνωστή. Το πάχος του παραγομένου υμενίου σε αυτή την μέθοδο για να ελεγχθεί γίνεται αλλαγή των εξής παραμέτρων: ταχύτητα περιστροφής, επιτάχυνση περιστροφής, ώρα περιστροφής, ιξώδες διαλύματος και θερμοκρασία υποστρώματος.

Η επίστρωση περιστροφής γενικά περιλαμβάνει την εφαρμογή μίας λεπτής μεμβράνης (μερικά nm έως λίγα μm) ομοιόμορφα κατά μήκος της επιφάνειας ενός υποστρώματος με χύτευση ενός διαλύματος του επιθυμητού υλικού σε ένα διαλύτη και στη συνέχεια περιστρέφεται.

Κατά την επίστρωση περιστροφής υπάρχουν τρία βασικά βήματα. Πρώτα το υπόστρωμα επικαλύπτεται με το υγρό διάλυμα που περιέχει τα μόρια που διαλύονται σε διαλύτη. Στη συνέχεια, το υπόστρωμα περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα και η πλειοψηφία του μελανιού φεύγει από τα πλάγια. Ακολούθως, η ροή αέρα στεγνώνει το μεγαλύτερο μέρος του διαλύτη αφήνοντας ένα πλαστικοποιημένο φιλμ.

Η περιστροφή του υποστρώματος σε υψηλή ταχύτητα σημαίνει ότι η κεντρομόλος δύναμη σε συνδυασμό με την επιφανειακή τάση του διαλύματος τραβά την υγρή επίστρωση σε ομοιόμορφη επικάλυψη. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου ο διαλύτης εξατμίζεται και αφήνει ομοιόμορφα το επιθυμητό υλικό .

Στο παρακάτω διάγραμμα 14 παρουσιάζεται η διαδικασία εναπόθεσης υμενίου με spin coating.



Διάγραμμα 14: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης υμενίων με την χρήση του spin coating.

Το πάχος ενός υμενίου που παράγεται με την μέθοδο του spin coating και εξαρτάται από τρεις παραμέτρους, την ταχύτητα περιστροφής (RPM), την συγκέντρωση των διαλυμάτων (wt%) και την ποσότητα διαλύματος που εναποτίθεται. Η φασματοσκοπική μελέτη στερεών υμενίων για φωτόνιο ενεργειακή αναβάθμιση μελετά την εξάρτηση του πάχους συνάρτηση της μεταφοράς ενέργειας μεταξύ τριπλών καταστάσεων στην διεπαφή των υποστρωμάτων .

Για την εξαγωγή έγκυρων συμπερασμάτων αποφασίστηκε η μεταβλητή ποσότητα που θα επηρεάσει το πάχος του υμενίου να είναι η ταχύτητα περιστροφής κρατώντας όλες τις παραμέτρους αμετάβλητες καθόλη τη διάρκεια διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας.

Η ποσότητα διαλύματος που εναποτίθεται για την μέθοδο του spin coating είναι 60 μ L. Στην περίπτωση του δυαδικού μείγματος PS:PtOEP τα υμένια παρασκευάστηκαν με spin coating σε χρόνο 180s στις ταχύτητες : 1300 RPM, 1600 RPM, 1900 RPM, 2500 RPM, 4000 RPM. Σε αντίθεση με το δυαδικό μείγμα PS:DPA τα υμένια παρασκευάστηκαν με spin coating σε χρόνο 180s στην ταχύτητα : 1000 RPM.

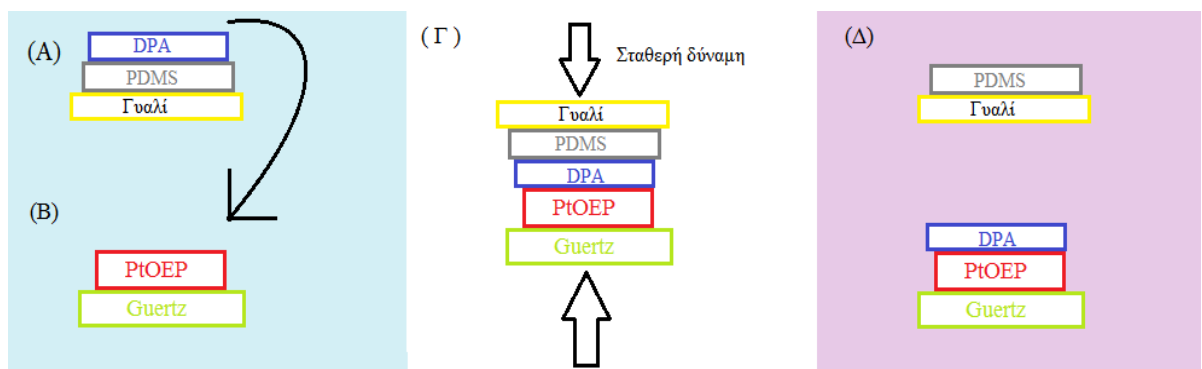
3.4 Μέθοδος «επίστρωση ώθησης»

Η συγγένεια του διαλύματος με την επιφάνεια του υποστρώματος παραμένει ένα σοβαρό δίλημμα. Ο χειρισμός υγρών σε εξαιρετικά υδρόφοβες επιφάνειες είναι πιο

δύσκολος, ενώ στην περίπτωση πολλαπλής εναπόθεσης διαφορετικών ουσιών με κοινό διαλύτη καθίσταται αδύνατος.

Εδώ παρουσιάζεται μια απλή τεχνική (Διάγραμμα 15), η οποία ονομάζεται «επίστρωση ώθησης», για να παραχθούν ομοιόμορφες μεμβράνες. Το πρώτο βήμα της τεχνικής επίστρωσης με ώθηση είναι η παραγωγή ενός λεπτού στρώματος από το πρώτο επιθυμητό διάλυμα (το οποίο επρόκειτο να «υποστεί» την μεταφορά) σε μια επιφάνεια με ιξωδοελαστικό PDMS. Παράλληλα το δεύτερο στρώμα πάνω στο quartz θερμαίνεται στους 130 °C. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι πριν από τη θέρμανση στους 130 °C του PtOEP έγινε σε αυτό μια εναπόθεση γλυκερίνης με spin coating με ταχύτητα περιστροφής 1500 RPM ,50 μl και χρόνο περιστροφής 180 δευτερόλεπτα . (Kim, Huh, Seo, & Lee, 2008).

Στη συνέχεια, έρχεται σε επαφή το γυάλινο υπόστρωμα με την στάμπα PDMS και την πρώτη επίστρωση (που επιθυμούμε να μεταφέρουμε) πάνω στο quartz όπου προϋπάρχει το δεύτερο υπόστρωμα το οποίο και τοποθετείται πάντα στην κάτω πλευρά όπως στο πάρα κάτω διάγραμμα 15 . Ακολούθως ασκείται στα δυο υποστρώματα μια σταθερή δύναμη για ένα διάστημα 15 λεπτών. Τέλος , με το quartz στην κάτω πλευρά αφαιρείται το γυαλί και η στάμπα PDMS (Yim, Zheng, Liang, & Friend, 2008).



Διάγραμμα 15: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επίστρωση ώθησης.

3.5 Μέθοδοι καθαρισμού

Το κάθε ένα υπόστρωμα προτού φτάσει στο σημείο της εναπόθεσης ακολουθούσε μια διεξοδική μεθοδολογία καθαρισμού. Τα κύρια μηχανήματα είναι το Ultrasonic cleaner και το UV Ozone Cleaner.

3.5.1 Ultrasonic cleaner

Ο υπερηχητικός καθαρισμός είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί υπέρηχους (συνήθως από 20-400 kHz) και έναν κατάλληλο διαλύτη καθαρισμού (μερικές φορές συνηθισμένο νερό βρύσης) για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων quartz.

Η συσκευή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο με νερό, αλλά η χρήση κατάλληλου διαλύτη για το αντικείμενο που πρόκειται να καθαριστεί και ο τύπος ρύπανσης του που υπάρχει, βελτιώνει το αποτέλεσμα. Ο καθαρισμός κανονικά διαρκεί μεταξύ τριών και έξι λεπτών, αλλά μπορεί επίσης να υπερβαίνει τα 20 λεπτά, ανάλογα με το αντικείμενο καθαρισμού.

Η μέθοδος καθαρισμού όλων των υποστρωμάτων έγινε όπως αναγράφεται πιο κάτω :

- 15 λεπτά σε διαλύτη καθαρισμού ακετόνη.
- 15 λεπτά σε διαλύτη καθαρισμού ισοπροπανόλη.
- 15 λεπτά σε διαλύτη καθαρισμού Helmenex.
- 15 λεπτά διαλύτη καθαρισμού ακετόνη.
- 15 λεπτά διαλύτη καθαρισμού ισοπροπανόλη.



Διάγραμμα 16: Συσκευή Ultrasonic cleane.

3.5.2 Ozone Cleaner

Το σύστημα καθαρισμού UV Ozone της Ossila απομακρύνει τη μόλυνση στην επιφάνεια των δειγμάτων, παρέχοντας υπεριώδεις επιφάνειες μέσα σε λίγα λεπτά. Με τη χρήση πηγής υπεριώδους φωτός υψηλής ισχύος παράγεται όζον, το οποίο στη συνέχεια διασπά τους επιφανειακούς ρύπους σε πτητικές ενώσεις. Αυτές οι πτητικές ενώσεις εξατμίζονται

από την επιφάνεια χωρίς να αφήσουν κανένα ίχνος. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράγει ατομικές καθαρές επιφάνειες χωρίς να προκαλεί βλάβη στο δείγμα.

Το μηχάνημα Ozone Cleaner στην σειρά καθαρισμού των υποστρωμάτων είναι η τελευταία διαδικασία, η οποία είχε διάρκεια 20 λεπτών. Το κάθε υπόστρωμα ήταν έτοιμο για εναπόθεση με την μέθοδο spin coating.



Διάγραμμα 17: Συσκευή Ozone Cleaner.

3.6 Χημική σύσταση δειγμάτων

Η μεταβολή της χημική σύστασης οποιουδήποτε δείγματος μπορεί να μεταβάλλει οπτικές, φυσικές, φωτοχημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Για να καταστήσουμε τα αποτελέσματα που προκύπτουν από διαφορετικά πάχη στρωμάτων συγκρίσιμα θα πρέπει η συγκέντρωση των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται να είναι σταθερή. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων αποτελεί έναν καθοριστικό ρόλο τόσο για την εγκυρότητα όσο και για τη επανάληψη των αποτελεσμάτων.

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας για ελαχιστοποίηση των πιθανών σφαλμάτων χρησιμοποιήθηκαν μηχανήματα μεγάλης ακρίβειας για την συλλογή όγκου και τη μέτρηση μάζας. Επίσης χρησιμοποιήθηκε το ίδιο διάλυμα για την εναπόθεση του υποστρώματος αναφοράς και του συγκρίσιμου υποστρώματος διπλοστοιβάδας για όλα τα πάχη .

Παρατίθεται η σύσταση κάθε διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε :

- PS: PtOEP 2 wt% και σε αναλογία 10mg/ml σε διαλύτη τολουόλιο.

- PS: DPA 70 wt% και σε αναλογία 10mgr/ml σε διαλύτη τολουόλιο.

3.7 Μηχανήματα φασματοσκοπικής μελέτης

Το κυρίαρχο μέρος της μελέτης έχει αφιερωθεί στην φασματοσκοπική μελέτη. Συγκεκριμένα αποτελείται από φάσματα απορρόφησης από το μηχάνημα UV-Vis 2700 και από φάσματα εκπομπής, τα οποία πάρθηκαν από μια διάταξη λέιζερ που δημιουργήθηκε στο εργαστήριο.

3.7.1 UV-Vis

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, όπως το ορατό φως, συνήθως αντιμετωπίζεται ως φαινόμενο κύματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από μήκος κύματος ή συχνότητα. Το μήκος κύματος ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ γειτονικών κορυφών και μπορεί να ορίζεται σε μέτρα, εκατοστόμετρα ή νανόμετρα (1×10^{-9} μέτρα). Τα ορατά μήκη κύματος καλύπτουν μια περιοχή περίπου 400 έως 800 nm (Harris, 2010).

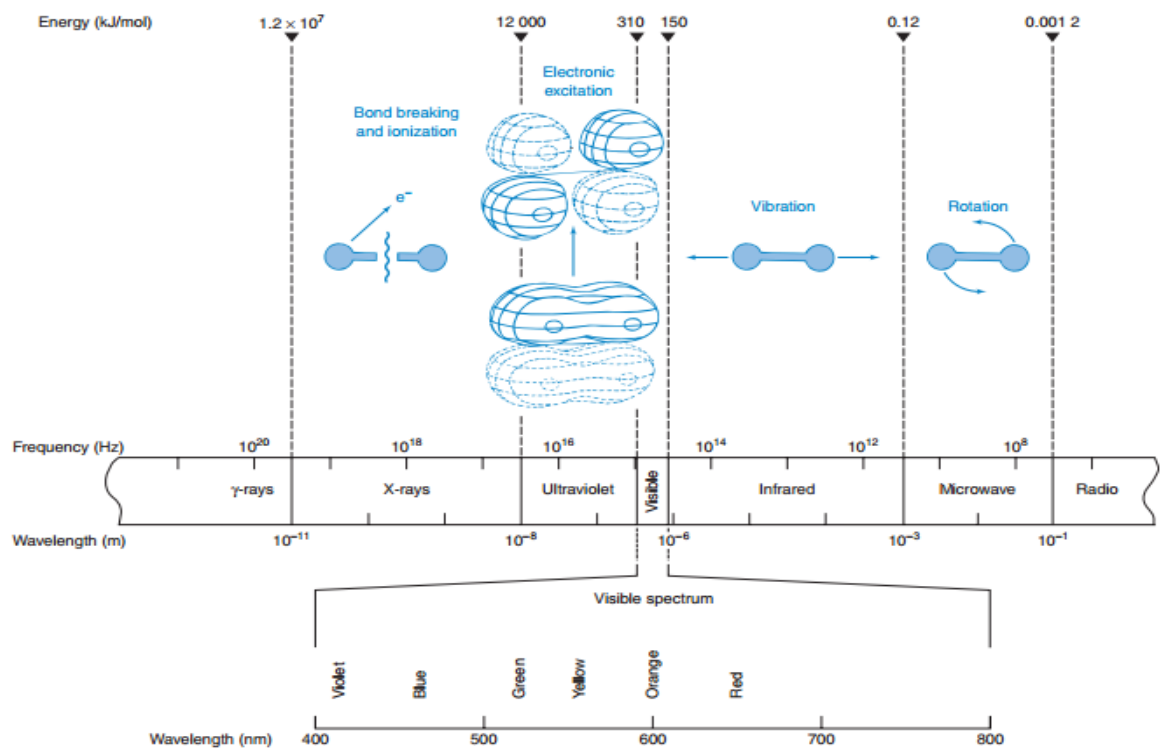
Όταν η ύλη εκτίθεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η ακτινοβολία μπορεί να απορροφάτε, να εκπέμπεται, να αντανακλάται, να σκεδάζεται ή να παράγει φωτοφωταύγεια. Το χρώμα ενός αντικειμένου που βλέπουμε ,το οποίο εκτίθεται στο φως του ήλιου, οφείλεται στα μήκη κύματος που εκπέμπονται ή αντανακλώνται και δεν είναι εφικτό να δούμε τα μήκη κύματος που έχουν απορροφηθεί. Στις φασματοχημικές μεθόδους, μετράμε την απορροφούμενη ακτινοβολία (Harris, 2010).

Το UV-Vis έχει την δυνατότητα να υλοποιεί φασματοσκοπικές μελέτες απορρόφησης από τα 250nm ως 850nm. Η χρήση του εν λόγω μηχανήματος έγινε για την μελέτη στερεών υμενίων μονής επίστρωσης και για την μελέτη διπλοστοιβάδων. Τα φάσματα απορρόφησης είναι σημαντικά επειδή πιστοποιούν την ύπαρξη συγκεκριμένων ουσιών πάνω στο υπόστρωμα που μελετάμε εφόσον, το κάθε οργανικό μόριο απορροφάει τα διαφορετικά μήκη κύματος (Harris, 2010). Στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν η απόδειξη μιας επιτυχημένης μεταφοράς υποστρώματος με την μέθοδο επίστρωσης ώθησης.

Η ενέργεια του μορίου αυξάνεται, όταν ένα μόριο απορροφάει να φορτώνει. Τότε το μόριο βρίσκεται σε μία διεγερμένη κατάσταση που ονομάζεται εξιτόνιο. Η ενέργεια του μορίου μειώνεται, εάν αυτό εκπέμπει ένα φωτόνιο. Η χαμηλότερη ενέργεια κι η κατάσταση ενός μορίου ονομάζεται κατάσταση έδαφος (Harris, 2010).

Στο παρακάτω διάγραμμα δεν υπάρχουν απότομες αλλαγές στα χαρακτηριστικά των ηλεκτρομαγνητικών περιοχών του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αφού πηγαίνουμε από μία περιοχή σε μία άλλη (π.χ ορατή σε υπεριώδες). . Είναι σημαντικό να πούμε ότι το είδος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βλέπουμε (ορατό φως), αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό κλάσμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Harris, 2010).

Η ακτινοβολία μικροκυμάτων όπως βλέπουμε στο διάγραμμα διεγείρει την περιστροφή των μορίων όταν αυτή απορροφάται. . Οι δονήσεις διεγείρονται μέσω της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η ορατή και υπεριώδης ακτινοβολία προωθούν τα ηλεκτρόνια σε τροχιές ανώτερης ενέργειας. Οι ακτίνες X και υπεριώδης ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος διασπών τους χημικούς δεσμούς και Ιονίζουν τα μόρια (Harris, 2010).



Διάγραμμα 18: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Όταν ένα δείγμα απορροφά το φως, μειώνεται η ακτινοβολία της δέσμης φωτός. Η ακτινοβολία I είναι η ενέργεια ανά δευτερόλεπτο ανά μονάδα επιφάνειας της δέσμης φωτός. Το φως ενός μοναδικού μήκους κύματος λέγεται ότι είναι μονοχρωματικό. Η ακτινοβολία της δέσμης που εισέρχεται πρώτη στο δείγμα είναι η I_0 . Το μονοχρωματικό

φως, με ακτινοβολία χτύπα ένα δείγμα πάχους l . Ένα ποσοστό του φωτός απορροφάται από το δείγμα έτσι $I < I_0$ (Harris, 2010).

Η διαπερατότητα T , ορίζεται το κλάσμα του αρχικού φωτός που περνάει μέσα από το δείγμα.

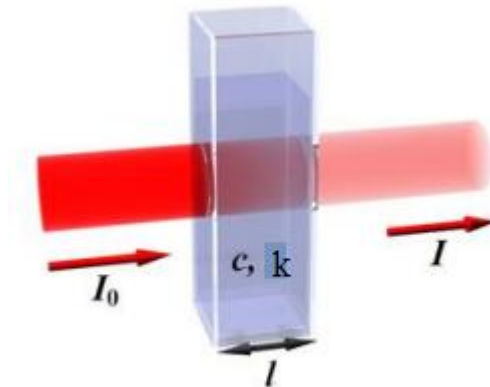
$$T = I/I_0 \quad \text{Eq.9}$$

Η απορρόφηση ορίζεται ως:

$$A = \log (I/I_0) = -\log (T) \quad \text{Eq.10}$$

Η απορρόφηση είναι ανάλογη ως προς στην συγκέντρωση του δείγματος (c), το μήκος διαδρομής (l) και την μοριακή απορροφητικότητα (k). Η συγκεκριμένη σχέση αποδίδεται από το νόμο Beer-Lambert, Η απλώς ο νόμος του Beer (Harris, 2010).

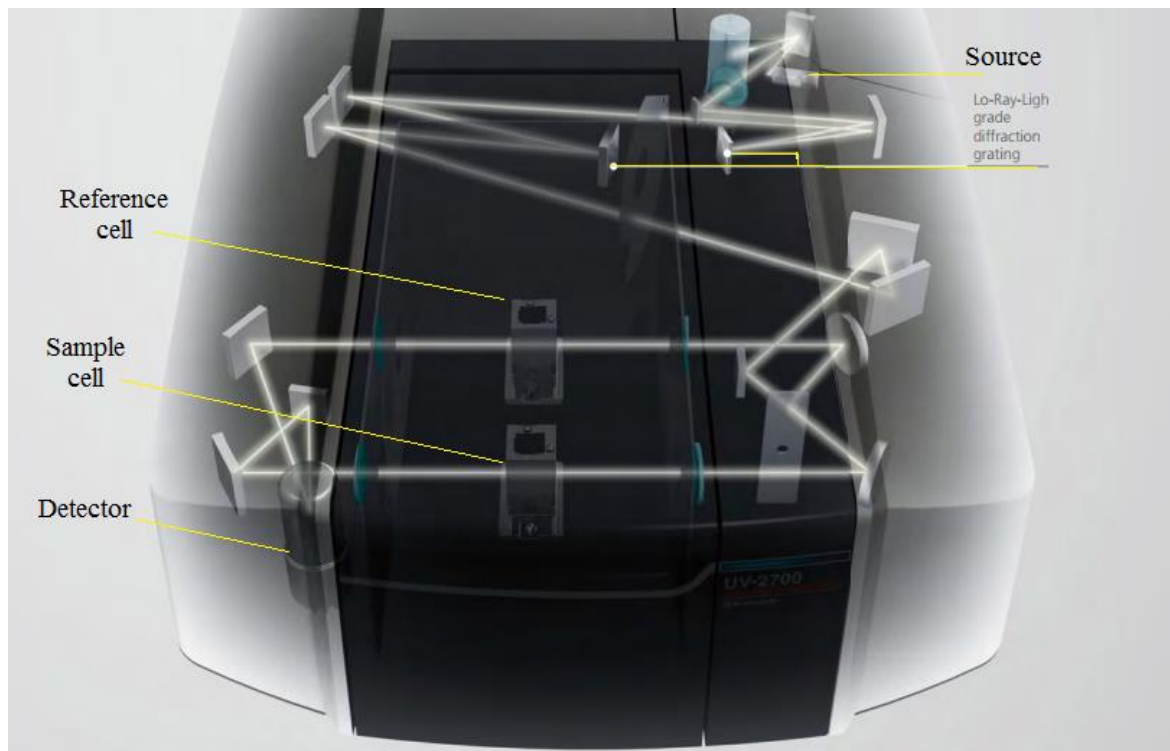
$$A = c \times l \times k \quad \text{Eq.11}$$



Διάγραμμα 19: Ο νόμος του Beer.

Το UV-Vis 2700 μας προσφέρει μια δυνατότητα την χρήση ενός επιπλέον δείγματος το δείγμα αναφοράς το οποίο μας επιτρέπει την αφαίρεση της απορρόφησης ουσιών που δεν θέλουμε να μελετήσουμε και την απομόνωση του φάσματος απορρόφησης μόνο μιας ουσίας από το δυαδικό μας μείγμα (Harris, 2010).

Στο διάγραμμα 20 που ακολουθεί φαίνεται η διάταξη του μηχανήματος και ο τρόπος κατά τον οποίο επιτυγχάνονται οι μετρήσεις.



Διάγραμμα 20: Η τομή του UV-Vis.

Όπως παρουσιάζεται και στο πιο πάνω σχήμα το UV-Vis ξεκινά την λειτουργία του με την ενεργοποίηση της πηγής, η οποία με την βοήθεια αντικατοπτρισμών κατευθύνεται προς το φράγμα διάθλασης. Μέσω αυτού δημιουργούνται μονοχρωματικές δέσμες, διαφορετικού μήκους κύματος. Ακολούθως, οι μονοχρωματικές δέσμες οδηγούνται προς το «μισό-καθρέφτη». Εκεί κάθε μονοχρωματική δέσμη που προσπίπτει διαχωρίζεται σε δύο νέες δέσμες ίσης ενέργειας, οι οποίες στην συνέχεια οδηγούνται προς δύο διαφορετικές κατευθύνσεις.

Η πρώτη δέσμη φωτός προσπίπτει στο δείγμα αναφοράς και η δεύτερη δέσμη φωτός προσπίπτει στο δείγμα ανάλυσης. Στην συνέχεια, οι δύο δέσμες φτάνουν στον ανιχνευτή ο οποίος μεταφέρει τα αποτελέσματα στον υπολογιστή.

3.7.2 Διάταξη λέιζερ

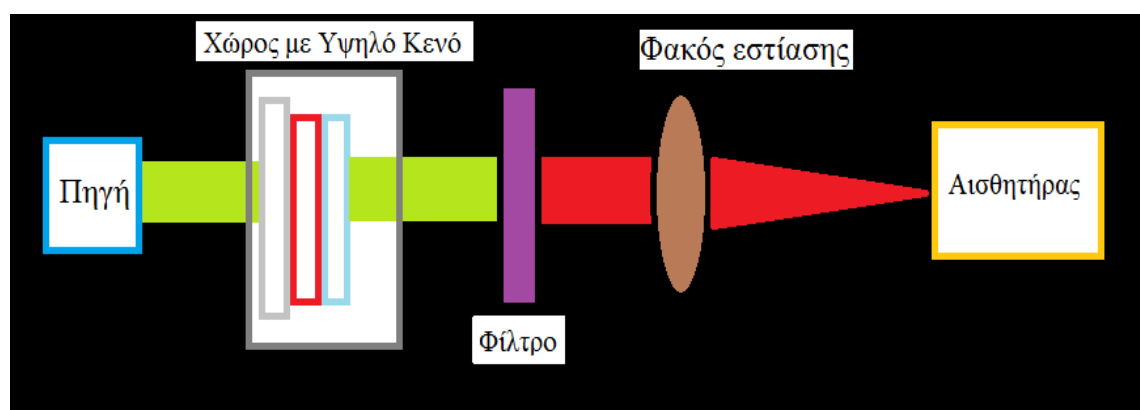
Για να μελετηθούν τα φάσματα εκπομπής δημιουργήθηκε η πιο κάτω πειραματική διάταξη. Το οξυγόνο αποτελεί ένα μεγάλο πρόβλημα στην μελέτη του φάσματος εκπομπής του PtOEP εφόσον αλληλοεπιδρούν και μειώνεται δραματικά η εκπομπή φωτοφωταύγειας, γι' αυτό τον λόγο το πείραμα διεξάγεται σε συνθήκες υψηλού κενού.

Η επιλογή του μήκους κύματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που έγινε, είχε ως κριτήριο τα φάσματα απορρόφησης του DPA και του PtOEP κατά το οποίο διαπιστώνουμε ότι στο πράσινο φως που αντιστοιχεί στα 532 nm το DPA δεν έχει καμία απορρόφηση σε αντίθεση με το PtOEP το οποίο διεγείρεται και απορρόφα.

Στην περίπτωση μελέτης διπλοστοιβάδας αυτό το συμπέρασμα πιστοποιεί ότι ο μοναδικός τρόπος ενεργειακής αναβάθμισης είναι με την μεταφορά ενέργειας ανάμεσα στα δυο υμένια.

Στο συγκεκριμένο πείραμα εκτελείται η φασματοσκοπική μελέτη οργανικών ουσιών, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά οργανικών σύνθετων υλικών στερεάς κατάστασης TTA-UC με μεταβολή του πάχους του υμενίου PS:PtOEP της διπλοστοιβάδας..

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη και η ποσοτικοποίησή της μεταφοράς ενέργειας ανάμεσα στα δυο στρώματα PS:DPA / PS:PtOEP. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρακολούθηση της μείωσης του φάσματος εκπομπής της οκτααιθυλοπορφυρίνη-πλατίνας (PtOEP) που συμβαίνει λόγω στη μεταφορά ενέργειας ανάμεσα στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις στην διεπαφή με το 9,10-διφαινυλανθρακένιο (DPA).



Διάγραμμα 21: Πορεία λέιζερ του πειράματος.

Όπως παρουσιάζεται και στο πιο πάνω διάγραμμα 21 μια συνεχή δέσμη πράσινου φωτός (532 nm) διαπερνά το χώρο (θάλαμο) στον οποίο έγινε υψηλό κενό (1×10^{-5} hPa) με την υποστήριξη μιας στροβιλομοριακής αντλίας. Για τον έλεγχο της σταθερής έντασης του λέιζερ στα 8 mW, έγινε η χρήση μετρητής ισχύος. Στην συνέχεια, η ακτίνα περνάει μέσα

από ένα φίλτρο το οποίο μπλοκάρει το φως του laser με σκοπό την ανάδειξη του σήματος της φωτοεπαγόμενης φωταύγειας του υμενίου υπό μελέτη. Ακολούθως, με την χρήση ενός φακού εστιάζουμε την εκπεμπόμενη δέσμη φωτός πάνω στον αισθητήρα, ο οποίος μεταφέρει στον υπολογιστή το σήμα και μέσω του προγράμματος Ocean view και δημιουργείται μια γραφική παράσταση έντασης φωταύγειας ως προς το μήκος κύματος .

4 Αποτελέσματα

Σε αυτή την υπο-ενότητα αναδεικνύονται τα αποτελέσματα των φασμάτων απορρόφησης από το φασματοφωτόμετρο UV-Vis και των φασμάτων εκπομπής που συλλέχθηκαν από την διάταξη λέιζερ.

4.1 UV-Vis Φάσματα απορρόφηση

Σε αυτήν την υπο-ενότητα θα ακολουθήσουν δυο φάσματα απορρόφησης που έγιναν στα 1000 rpm για την οπτικοποίηση και μια πρώτη μελέτη του μήκους κύματος που απορροφά το κάθε ένα οργανικό μόριο.

Αρχικά, στο διάγραμμα 22 παρουσιάζεται στο άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) του δυαδικού μείγματος PS:DPA 70wt% από διαλύτη τολουόλιο, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm.

Ακολούθως, στο διάγραμμα 23 παρουσιάζεται στο άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) του δυαδικού μείγματος PS:PtOEP 2 wt% από διαλύτη τολουόλιο, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται τα φάσματα απορρόφησης όλων των διπλοστοιβάδων που έχουν μελετηθεί και στις 5 ταχύτητες εναπόθεσης.

Στο διάγραμμα 24 Α παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 1300 RPM.

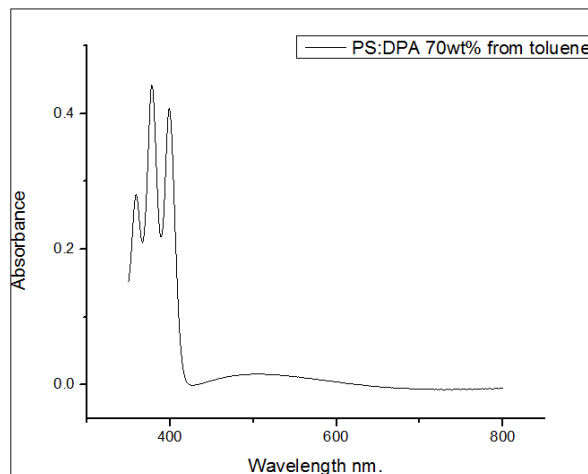
Στην συνέχεια, στο διάγραμμα 24 Β παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 1600 RPM.

Ακολούθως, στο διάγραμμα 24 Γ παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα

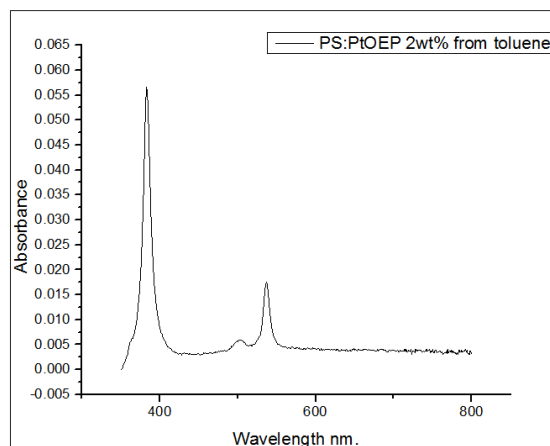
PS:PtOEP / PS:DPA , σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 1900 RPM .

Επιπλέον, στο διάγραμμα 24 Δ παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA , σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 2500 RPM .

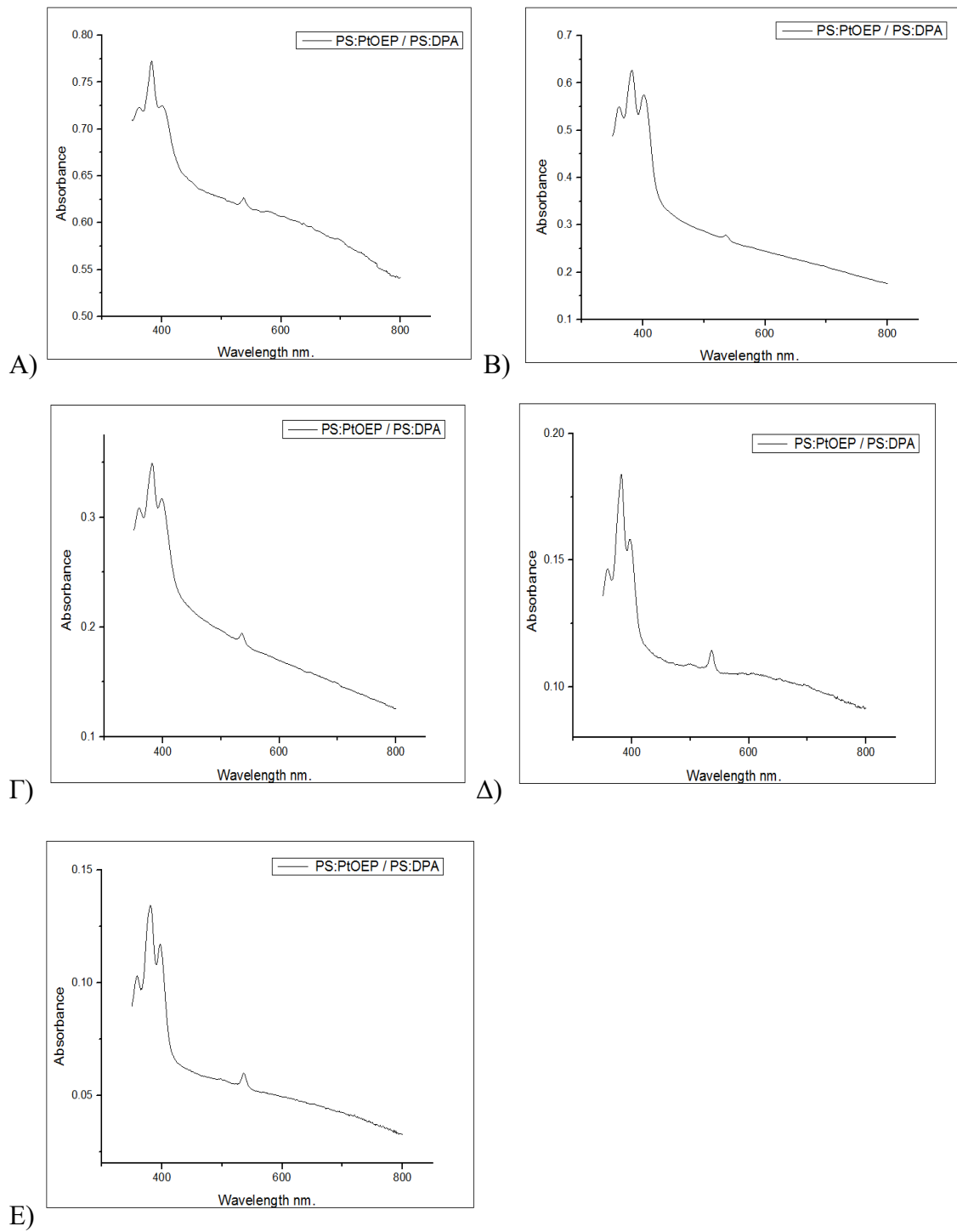
Στο διάγραμμα 24 Ε παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η απορρόφηση (absorbance) της διπλοστοιβάδας που αποτελείτε από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 800 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 4000 RPM .



Διάγραμμα 22: Φάσμα απορρόφησης PS:DPA (1000 RPM).



Διάγραμμα 23: Φάσμα απορρόφησης PS:PtOEP (1000 RPM).



Διάγραμμα 24: Φάσμα απορρόφησης διπλοστοιβάδων A) 1300 RPM, B) 1600 RPM, Γ) 1900 RPM, Δ) 2500 RPM και E) 4000 RPM.

Μεγάλο μέρος του πειράματος ήταν η προσαρμογή της μεθόδου επίστρωσης ώθησης στα οργανικά σύνθετα υλικά. Είναι μια νέα μέθοδος για την μεταφορά στερεών υμενίων PS:DPA ως μια επικάλυψη στάμπας πάνω σε ένα στερεό υμένιο PS:PtOEP. Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να σημειωθεί, ότι το πάχος PS:DPA ,η μορφολογία και η τραχύτητα της επιφάνειας του υμενίου που έχει μεταφερθεί με επιτυχία και δημιουργήθηκε η διπλοστοιβάδα PS:DPA / PS:PtOEP δεν μελετήθηκε γιατί η μεταφορά ενέργειας γίνεται μόνο με αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών στην διεπαφή των δυο στερεών υμενίων.

Η πρώτη πειραματική ανάλυση έγινε για την εξακρίβωση και την απόδειξη της επιτυχημένης μεταφοράς υμενίου και την ύπαρξη διπλοστοιβάδας. Από τα φάσματα απορρόφησης που πάρθηκαν στο διάγραμμα 22 του δυαδικού μείγματος PS:DPA και στο διάγραμμα 23 του δυαδικού μείγματος PS:PtOEP καταφέραμε να εξακριβώσουμε τα μήκη κύματος που απορροφά η κάθε ουσία. Το PS:DPA παρουσιάζει στο φάσμα απορρόφησης του ένα χαρακτηριστικό γράφημα με τρεις κορυφές από τα 350 nm μέχρι τα 423 nm. Σε αντίθεση με το PS:PtOEP το οποίο παρουσιάζει στο φάσμα απορρόφησης του μια χαρακτηριστική κορυφή στα 537 nm.

Γνωρίζοντας πλέον το «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε μιας οργανικής ένωσης στα φάσματα απορρόφησης, μπορούμε να αποδείξουμε την μεταφορά του υμενίου PS:DPA εφόσον κατά την μελέτη των φασμάτων απορρόφησης των διπλοστοιβάδων στο διάγραμμά 24 δεν δημιουργείτε ένα αυθαίρετο γράφημα αλλά η υπέρθεση των χαρακτηριστικών απορρόφηση που εμφανίζει το κάθε ένα οργανικό μόριο όπως αναγράφεται πιο πάνω, και αυτό εμφανίζεται σε όλες τις ταχύτητες .

4.2 Φάσματα εκπομπής

Σε αυτήν την υπο-ενότητα θα ακολουθήσουν τα φάσματα εκπομπής του δείγματος αναφοράς και του συγκριτικού δείγματος διπλοστοιβάδας στις ίδιες ταχύτητες εναπόθεσης . Επιπρόσθετα όλες οι μετρήσεις πάρθηκαν με διέγερση λέιζερ μήκους κύματος 532 nm στα 8 mili watt και δείκτη ολοκλήρωσης 100 ms.

Στο διάγραμμα 25 Α παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η ένταση της φωταύγεια (Luminescence intensity) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένια PS:PtOEP / PS:DPA και του δείγματος αναφοράς PS:PtOEP 2 wt%, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 1000 nm στην

ταχύτητα εναπόθεσης 40000 RPM. Η δυο μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες κενού $1,6 \times 10^{-5}$ hPa .

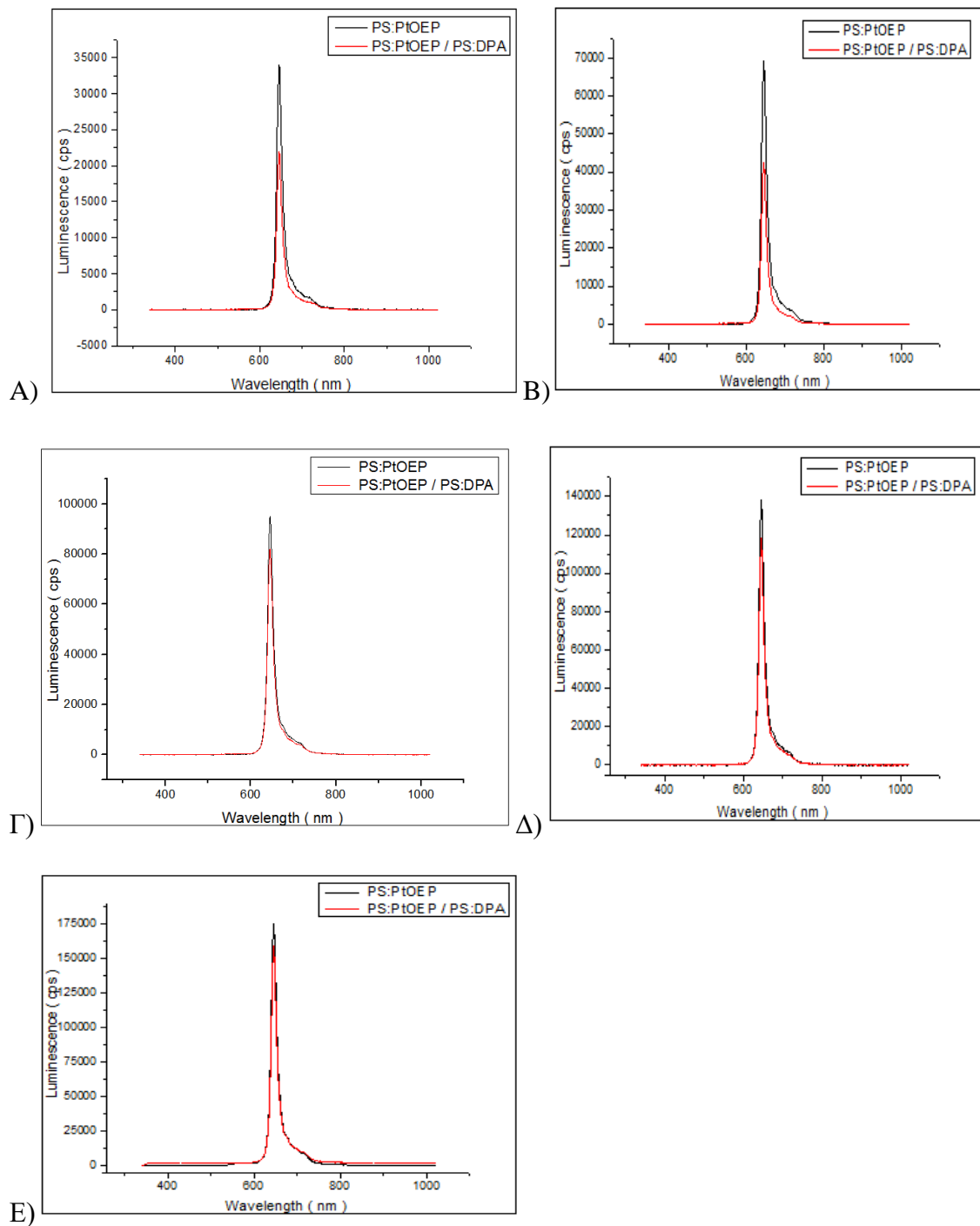
Στο διάγραμμα 25 Β παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η φωταύγεια (Luminescence) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA και του δείγματος αναφοράς PS:PtOEP 2 wt%, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 1000 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 2500 RPM. Η δυο μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες κενού $1,6 \times 10^{-5}$ hPa .

Στο διάγραμμα 25 Γ παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η φωταύγεια (Luminescence) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA και του δείγματος αναφοράς PS:PtOEP 2 wt%, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 1000 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 1900 RPM. Η δυο μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες κενού $1,4 \times 10^{-5}$ hPa .

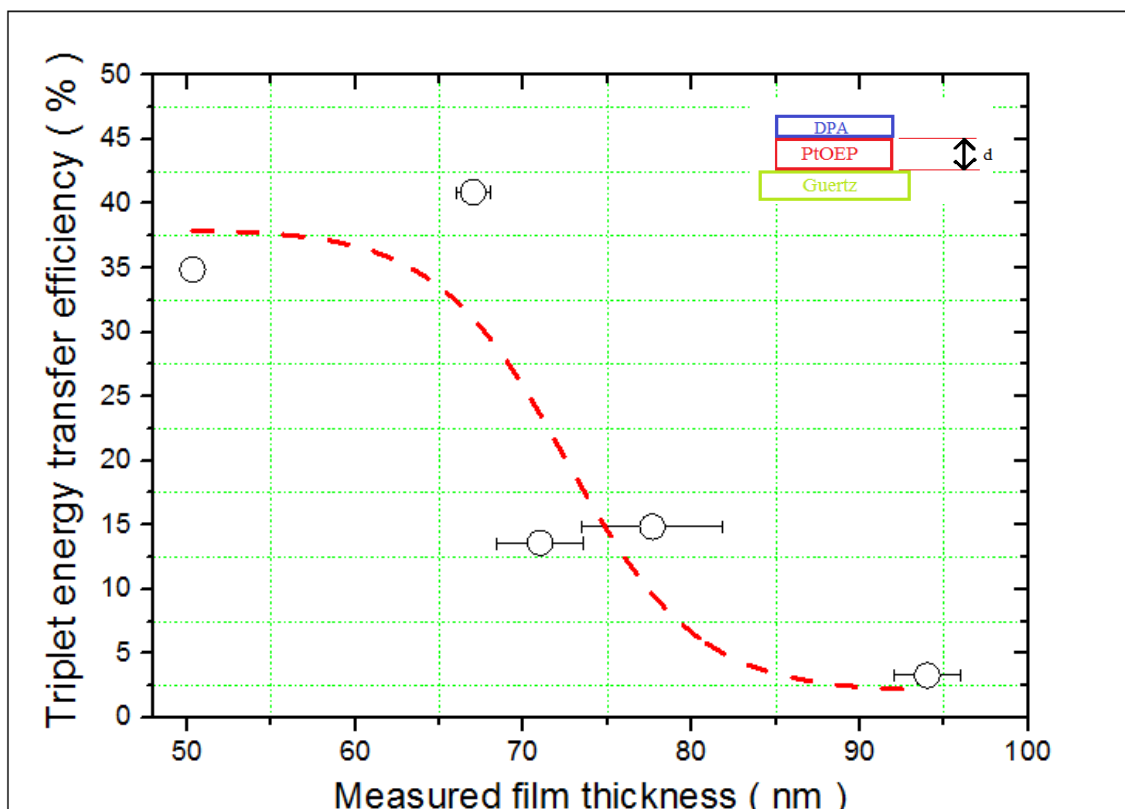
Στο διάγραμμα 25 Δ παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η φωταύγεια (Luminescence) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA και του δείγματος αναφοράς PS:PtOEP 2 wt%, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 1000 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 1600 RPM. Η δυο μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες κενού $1,4 \times 10^{-5}$ hPa .

Στο διάγραμμα 25 Ε παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η φωταύγεια (Luminescence) της διπλοστοιβάδας που αποτελείται από τα δυο υμένα PS:PtOEP / PS:DPA και του δείγματος αναφοράς PS:PtOEP 2 wt%, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος που κυμαίνεται από τα 350nm μέχρι τα 1000 nm στην ταχύτητα εναπόθεσης 1300 RPM. Η δυο μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες κενού $1,4 \times 10^{-5}$ hPa .

Στο διάγραμμα 26 παρουσιάζεται στον άξονα Ψ (κάθετος άξονας) η επι της εκατό απόδοση μεταφοράς ενέργειας των τριπλών διεγερμένων καταστάσεων, σε συνάρτηση με το πραγματικό πάχος και των 5 δειγμάτων που έχουν μελετηθεί.



Διάγραμμα 25: Φάσματα εκπομπής δείγματος αναφοράς και διπλοστοιβάδων Α) 4000 RPM, Β) 2500 RPM, Γ) 1900 RPM, Δ) 1600 RPM και Ε) 1300 RPM.



Διάγραμμα 26: Η απόδοση μεταφοράς ενέργειας στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις σε συνάρτηση της μεταβολής του πάχους (d) του υμενίου PS:PtOEP της διπλοστοιβάδας.

Στην δεύτερη μελέτη για να προσεγγιστεί το φαινόμενο της μεταφοράς ενέργειας από τις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις του PS:PtOEP στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις του PS:DPA, εκτελέστηκε μια σειρά από φασματοσκοπικές μελέτες φωταύγειας. Στο διάγραμμα 25 Α, Β, Γ, Δ και Ε εμφανίζονται τα φάσματα εκπομπής που προκύπτουν από τον φωσφορισμό του δείγματος αναφοράς PS:PtOEP και της διπλοστοιβάδας PS:PtOEP / PS:DPA.

Σε όλες τις ταχύτητες παρατηρείται η κορυφή της γραφικής παράστασης να είναι 645,5 nm, η οποία υποδηλώνει το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα εκπομπής της PS:PtOEP. Επίσης παρατηρείται η φωταύγεια του στερεού υμενίου της διπλοστοιβάδας να είναι μειωμένη συγκριτικά με το στερεό υμένιο αναφοράς. Εφόσον και στα δυο υμένια η εναπόθεση του PS:PtOEP έγινε με την ίδια διαδικασία, αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης ενεργειακής αναβάθμισης στην διεπιφάνεια της διπλοστοιβάδας (TTA-UC).

Στη συνέχεια, μετασχηματίσαμε τα φάσματα απορρόφησης του διαγράμματος 24 σε ένταση φωταύγειας ως προς την ενέργεια με τον τύπο :

$$\Delta E = (h \cdot c) / \lambda \quad \text{Eq.12}$$

Ακολούθως, σε όλα τα διαγράμματα A, B, Γ, Δ και E πήραμε ξεχωριστά το ολοκλήρωμα που σκιαγραφείται κάτω από κάθε μια καμπύλη μεταξύ 600 nm και 730 nm (Keivanidis et al., 2010).

Επιπλέον με την χρήση του τύπου :

$$\% \text{ ETE} = 100 * [1 - (I_{BL}/I_{REF})] \quad \text{Eq.13}$$

Βρήκαμε την επι τοις εκατό % μεταφορά ενέργειας και μέσα από αυτή δημιουργήθηκε το διάγραμμα 26. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται η αύξηση της απόδοσης όσο μειώνεται το πάχος (Keivanidis et al., 2010).

Αυτό οφείλεται, στο ότι με την αύξηση του πάχους τα εξιτόνια που δημιουργούνται μέσα στο PS:PtOEP δεν έχουν όλα επαρκή χρόνο ημιζωής ώστε να έχουν την δυνατότητα να μεταναστεύσουν μέσα στο υλικό και να φτάσουν στην διεπιφάνεια .

Εν τελεί από το πιο πάνω διάγραμμα καταλήγουμε, στο ότι η μέγιστη απόδοση μεταφοράς ενέργειας στο σύστημα διπλοστοιβάδας PS:PtOEP / PS:DPA δεν μπορεί να ξεπεράσει το 45 %.

ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Το φαινόμενο της φωτονιοενεργειακής αναβάθμισης θεωρείται ως αντικείμενο έρευνας αιχμής στην κοινότητα της Φωτονικής, της Επιστημής Υλικών και της Βιοτεχνολογίας λόγω της ευρείας γκάμας εφαρμογών όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί, π.χ. για την ευαισθητοποίηση οπτοηλεκτρονικών συσκευών σε φωτόνια χαμηλής ενέργειας και για την φωτοεπαγόμενη καταστροφή καρκινικών όγκων.

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος επίστρωσης ώθησης είναι μια καλή προσέγγιση για μελέτη διπλοστοιβάδων που προέρχονται από στερεά υμένια. Αυτό αποδεικνύεται από τα φάσματα απορρόφησης που πιστοποιούν την συνύπαρξη των δυο υμενίων .

Αξιοσημείωτο είναι, ότι η μέγιστη απόδοση μεταφοράς ενέργειας στις τριπλές διεγερμένες καταστάσεις του συστήματος διπλοστοιβάδας PS:PtOEP / PS:DPA δεν μπορεί να ξεπεράσει το 45 %. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά ενέργειας ανάμεσα στο μόριο του ευαισθητοποιητή PtOEP και του εκπομπέα DPA δεν εξαρτάται μόνο από την μετανάστευση εξιτονίων μέσα στην φάση του ευαισθητοποιητή αλλά και από τον σχετικό προσανατολισμό του μορίου-ευαισθητοποιητή και του μορίου-εκπομπέα στην διεπιφάνεια PS:PtOEP / PS:DPA. Ένας κατάλληλος προσανατολισμός μοριακών τροχιακών απαιτείται για την μεγιστοποίηση της αλληλεπικάλυψης τροχιακών που καθορίζει την απόδοση μεταφοράς ενέργειας μέσω μηχανισμού Dexter. Η διαπίστωση της παρούσας Πτυχιακής Εργασίας έρχεται σε συμφωνία με τους Ponce, Araghi, Joshi, Steer, & Paige (2015), οι οποίοι σε παρόμοια ερευνητική εργασία επικαλέστηκαν την ανάγκη για ειδικό προσανατολισμό μορίων-ευαισθητοποιητών για την μετανάστευση ενέργειας. Καταληκτικά, αυτή η πτυχιακή διατριβή είναι το έναυσμα για την εξέλιξη και την τελειοποίηση της μεταφοράς υμενίων με την μέθοδο της επίστρωσης ώθησης. Όπως προαναφέρθηκε, αυτό δεν μπορεί να λύσει και το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης των τροχιακών. Μια πιθανή μελέτη για την επίλυση της υποβάθμισης της μεταφοράς ενέργειας των τριπλών διεγερμένων καταστάσεων, είναι η προσπάθεια προσανατολισμού των δυο μορίων για πλήρη αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών. Επίσης το συγκεκριμένο πείραμα θα μπορούσε να επαναληφθεί με διαφορετικούς διαλύτες, προκειμένου να διαπιστωθεί με την μέθοδο

εναπόθεσης spin coating, πως η ταχύτητα εξάτμισης του κάθε διαλύτη εμφανίζει συσσωματώματα στα υμένα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Atkins, P. W., & De Paula, J. (2005). *Elements of physical chemistry*. New York : Oxford University Press : W.H.Freeman and company, 2005. Retrieved from <http://library.cut.ac.cy/el/vpn>
- Atkins, P. W., & De Paula, J. (2006). *Atkins' Physical chemistry*. New York : W.H. Freeman, c2006. Retrieved from <http://library.cut.ac.cy/el/vpn>
- Chen, L., Degenaar, P., & Bradley, D. D. C. (2008). Polymer Transfer Printing: Application to Layer Coating, Pattern Definition, and Diode Dark Current Blocking. *Advanced Materials*, 20(9), 1679. Retrieved from <http://library.cut.ac.cy/el/vpn>
- Harris, D. (2010). Quantitative chemical analysis. Retrieved from https://scholar.google.gr/scholar?q=quantitative+chemical+analysis+daniel&hl=en&as_sdt=0%2C5&oq=Quantitative+Chemical+Analysis
- John Douglas, & McQuarrie, D. A. (1997). *PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach*. University Science Books; 1 edition.
- Keivanidis, P. E., Clarke, T. M., Lilliu, S., Agostinelli, T., Macdonald, J. E., Durrant, J. R., ... Nelson, J. (2010). Dependence of Charge Separation Efficiency on Film Microstructure in Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl):[6,6]-Phenyl-C₆₁ Butyric Acid Methyl Ester Blend Films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(4), 734–738. <https://doi.org/10.1021/jz900296f>
- Kim, K.-H., Huh, S.-Y., Seo, S., & Lee, H. H. (2008). Solution-based formation of multilayers of small molecules for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 92(9), 93307. <https://doi.org/10.1063/1.2890845>
- Yim, K., Zheng, Z., Liang, Z., & Friend, R. (2008). Efficient Conjugated - Polymer Optoelectronic Devices Fabricated by Thin - Film Transfer - Printing Technique. *Advanced Functional*. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200701321/full>
- Στέφανος Τραχανάς. (2012). *Στοιχειώδης Κβαντική Μηχανική*. Κρήτη: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

