

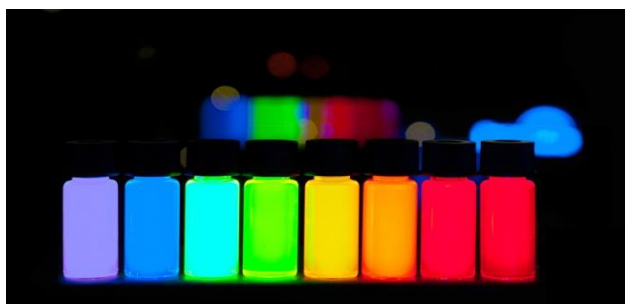


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΥΝΘΕΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ



ΚΟΤΟΡΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μελέτη με τίτλο «Τροποποιημένες κβαντικές τελείες άνθρακα» εκπονήθηκε στο εργαστήριο ανόργανης και αναλυτικής χημείας της σχολής, του τομέα χημικών επιστημών της σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια περάτωσης της διπλωματικής μου εργασίας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αν. καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Κ. Κορδάτο για την ευκαιρία που μου έδωσε αναθέτοντας μου το συγκεκριμένο θέμα καθώς για την βοήθεια την οποία μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της ολοκλήρωσης της εργασίας αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Λήδα Γκίβαλου καθώς και όλα τα παιδιά της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου ανόργανης και αναλυτικής χημείας για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν, σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω και όσα άτομα της πολυτεχνειακής κοινότητας συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, με την πραγματοποίηση των αναλύσεων που χρειάστηκαν να πραγματοποιηθούν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και όλους τους φίλους που μου στάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	5
Abstract	5
Κεφάλαιο 1:Εισαγωγή	7
1.1 Άνθρακας.....	7
1.2 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα.....	7
1.2.1 Άμορφος Άνθρακας.....	8
1.2.2 Γραφίτης.....	8
1.2.3 Διαμάντι	8
1.2.4 Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbonnanotubes)	9
1.2.5 Φουλερένια.....	10
Κεφάλαιο 2:Κβαντικές Τελείες.....	10
2.1 Εισαγωγή	10
2.1.1 Ιστορική αναδρομή στις κβαντικές τελείες.....	11
2.2 Τρόποι Παρασκευής.....	14
Φυσικές Μέθοδοι.....	14
2.2.1 Χάραξη.....	14
2.2.2 Διαμορφωμένο ηλεκτρικό πεδίο	15
2.2.3 Διάχυση ανάμεσα στο φράγμα και στο κβαντικό πηγάδι	15
2.2.4 Ημιαγωγιμομοικροκρύσταλλοι.....	16
2.2.5 Επιλεκτική ανάπτυξη.....	17
2.2.6 Αυτό-οργανωμένη ανάπτυξη	18
2.3 Χημικές Μέθοδοι.....	18
2.3.1 Καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων.....	18
2.3.2 Τεχνική solgel	19
2.3.3 Ακτινοβολία με μικροκύματα.....	19
Κεφάλαιο 3: Ιδιότητες κβαντικών τελειών.....	19
3.1 Φθορίζουσες ιδιότητες	19
3.1.1 Εκπομπές φθορισμού από μεταβάσεις ενεργειακού χάσματος συζευγμένων πεδίων p.....	20
3.1.2 Εκπομπές φθορισμού από επιφανειακές ατέλειες.....	20
3.2 Doping κβαντικών τελειών	21
Κεφάλαιο 4:Εφαρμογές κβαντικών τελειών άνθρακα.....	22

4.1 Βιο-ιατρική	22
4.2 Βιο-απεικόνιση	23
4.3 Βιοαισθητήρες.....	24
4.4 LED	25
4.5 Φωτοβολταϊκά Κελιά	25
4.5.1 Ηλιακή ενέργεια και Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.....	25
4.5.2 Κατασκευή και λειτουργία Φωτοβολταϊκών	26
4.5.3 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών	27
4.5.4 Μονοκρυσταλλικά και Πολυκρυσταλλικά κελιά.....	28
4.5.5 Κελιά λεπτών υμενίων	28
4.6 Ηλιακά κελιά και κβαντικές τελείες	29
4.6.1 Ηλιακά κελιά βασισμένα σε χρωστικές (DSC).....	29
4.6.2 Οργανικά ηλιακά κελιά και κβαντικές τελείες.....	30
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος	30
5.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	32
5.1.1 Φασματοσκοπία υπερώθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR).....	33
5.1.2 Φασματομετρία Υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)	34
5.1.3 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL).....	36
5.1.4 Ηλεκτρικές μετρήσεις – χαρακτηριστικά διαγράμματα J – V (Current density–voltage J–V) με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV)	37
5.2 Πρώτες Ύλες.....	38
5.2.1 Κιτρικό οξύ	39
5.2.2 Φωσφορικό οξύ.....	39
5.2.3 N-methyl-2-pyrrolidone	40
5.3 Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα ντοπαρισμένων με φώσφορο. P-doped-carbon quantum dots (P-CQDS)	41
5.4 Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα ντοπαρισμένων με άζωτο. N-doped-carbon quantum dots (N-CQDS)	42
5.5 Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα ντοπαρισμένων με άζωτο και φώσφορο. N-P-carbon quantum dots (N-P-CQDS)	43
Σύνθεση σε Αυτόκλειστο.....	43
Σύνθεση σε Φούρνο μικροκυμάτων	43
Σύνθεση σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων.....	44
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα	47
Αποτελέσματα FTIR	47

6.1 Αποτελέσματα FTIR για τις P-CQDS:	47
6.2 Αποτελέσματα N-CQDS	49
6.3 Αποτελέσματα FTIR για N-P-CQDS	52
6.4 Αποτελέσματα PI	55
6.5 Αποτελέσματα UV-vis	56
6.6 Αποτελέσματα Ηλεκτρικών Μετρήσεων με χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV)	58
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	60
Βιβλιογραφία	62

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση τροποποιημένων κβαντικών τελειών άνθρακα(CQDS) και η πιθανή εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα αποτελούν έναν από τους τομείς των νανοδομών που έχουν κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν όπως τη χαμηλή τους τοξικότητα, την εξαιρετική τους βιοσυμβατότητα και την ιδιότητα του φθορισμού που παρουσιάζουν. Λόγω των ιδιοτήτων τους, καθίστανται ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό για εφαρμογές στο τομέα της ιατρικής (ιδιαίτερα σαν φορείς αντικαρκινικών φαρμάκων), σε χημικούς αισθητήρες καθώς και σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

Το πρώτο μέρος της εργασίας αυτής αποτελείται από το θεωρητικό κομμάτι και αφορά στη βιβλιογραφική προσέγγιση του θέματος αυτού. Στο δεύτερο μέρος περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία (αντιδραστήρια και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν) η οποία ακολουθήθηκε για την σύνθεση των τροποποιημένων κβαντικών τελειών άνθρακα.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις τρόποι σύνθεσης. Ο πρώτος περιλαμβάνει τη χρήση αυτοκλειστού, ο δεύτερος τη χρήση εργαστηριακού φούρνου μικροκυμάτων και ο τρίτος τη χρήση οικιακού φούρνου μικροκυμάτων.

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν η Φασματοσκοπία υπερθύρου (FT-IR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy), η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-vis) καθώς και φωτοφωταύγια (PL - Photoluminescence). Με τις παραπάνω αναλύσεις πιστοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση των τροποποιημένων κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDS).

Abstract

The object of this thesis is the synthesis and the characterization of doped carbon quantum dots and their possible application in photovoltaic systems.

Carbon quantum dots (CQDS) have attracted an enormous scientific attention due to their unique properties. Their low toxicity, the excellent biocompatibility they present and their photoluminescence property are only some of their unique properties. Due to these properties, CQDS are a promising material for application in medicine (especially as carriers of anti-cancer drugs), in chemical sensors and in photovoltaic systems.

The first part of this thesis consists of the theoretical analysis and approach while the second part describes the experimental procedure (chemical substances that were

used and the techniques that were followed), which led to the synthesis of the doped carbon quantum dots (CQDS).

For this thesis, three methods for the synthesis of CQDS have been used. The first one included the use of an autoclave, the second involved the use of a microwave reactor and the third the use of a common microwave household oven.

The samples' characterization occurred by various instrumental chemical methods of analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-vis (Ultraviolet-visible spectroscopy) analysis and PL (Photoluminescence) analysis. The successful synthesis of the doped carbon quantum dots was verified by the above methods analysis results.

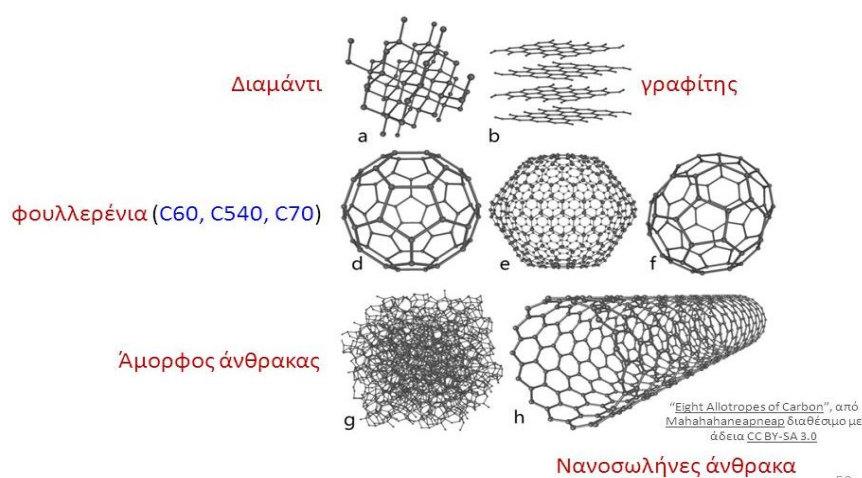
Κεφάλαιο 1:Εισαγωγή

1.1 Άνθρακας

Ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την αρχαιότητα καθώς και ένα από τα πιο άφθονα όχι μόνο στη Γη αλλά και σε ολόκληρο το σύμπαν(βρίσκεται πίσω μόνο από υδρογόνο ήλιο και οξυγόνο) είναι ο άνθρακας(αγγλικά:carbon).Στον περιοδικό πίνακα βρίσκεται στην δεύτερη περίοδο και στην 14^η ομάδα.Ο άνθρακας λόγω της μοναδικής του ικανότητας να σχηματίζει τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων αποτελεί τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής.Συγκεκριμένα στον άνθρωπο αποτελεί το δεύτερο κατά μάζα πιο άφθονο χημικό στοιχείο.

Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα,από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης,το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας.Υπάρχουν όμως και άλλες. Για παράδειγμα, τα φουλερένια (*fullerenes*) θεωρούνταν κάποτε «εξωτικές» αλλοτροπικές μορφές, αλλά στη σημερινή εποχή συντίθενται και χρησιμοποιούνται στην έρευνα. Περιλαμβάνουν τους νανοσωλήνες άνθρακα (*carbonnanotubes*) και τα νανοανθρακονήματα (*nanofibers*). Οι διάφορες αλλοτροπικέςμορφές του άνθρακα παρουσιάζουν αρκετές διαφορές ως προς της φυσικές τους ιδιότητες.Για παράδειγμα το διαμάντι είναι πολύ διαφανές και το πιο σκληρό φυσικό υλικό ενώ ο γραφίτης είναι αδιαφανής αλλά και αρκετά μαλακός.Υπό κανονικές συνθήκες οι μορφές του άνθρακα είναι στερεές, έχουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα υπόλοιπα γνωστά υλικά, υψηλή χημική αντοχή ενώ απαιτούν μεγάλες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν ακόμα και με το οξυγόνο.

1.2 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα



Εικόνα 1:Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

1.2.1 Άμορφος Άνθρακας

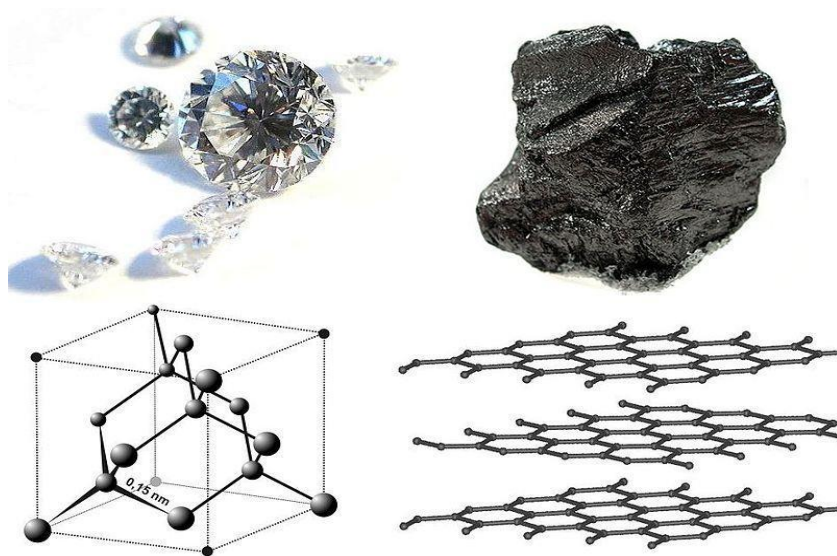
Ο άμορφος άνθρακας ανήκει στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα χωρίς να έχει κρυσταλλική δομή. Βρίσκεται ως μια (πιθανώς συγκολλημένη) σκόνη, και αποτελεί κύριο συστατικό ουσιών όπως το ξυλοκάρβουνο, η αιθάλη και ο ενεργός άνθρακας. Σε κανονικές πιέσεις ο άνθρακας παίρνει τη μορφή γραφίτη, στον οποίο κάθε άτομο σχηματίζει (ομοιοπολικούς) δεσμούς τριγωνικά με τρία άλλα άτομα άνθρακα. Το αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης είναι ένα δισδιάστατο δίκτυο από επίπεδα φύλλα που στοιβάζονται (το ένα πάνω στο άλλο) και ενώνονται χαλαρά με αδύναμους δεσμούς μέσω δυνάμεων Van der Waals. Αυτή η δομή δίνει στο γραφίτη τη μαλακότητά του.

1.2.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι μια ορυκτή πολυμορφική μορφή άνθρακα. Η ονομασία του προκύπτει από το αρχαίο ελληνικό ρήμα «γράφω». Είναι υλικό το οποίο αφήνει ίχνος σε μαλακές επιφάνειες. Τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν επίπεδα φύλλα, με δεσμούς πολύ ισχυρούς μεταξύ των ατόμων του ίδιου φύλλου, όμως οι δεσμοί μεταξύ των φύλλων είναι σχετικά ασθενείς. Έτσι ο γραφίτης είναι μαλακός και μετατρέπεται πολύ εύκολα σε νιφάδες. Ο γραφίτης είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και αδιαφανής. Είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό υλικό, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο και χημικά αδρανές.

1.2.3 Διαμάντι

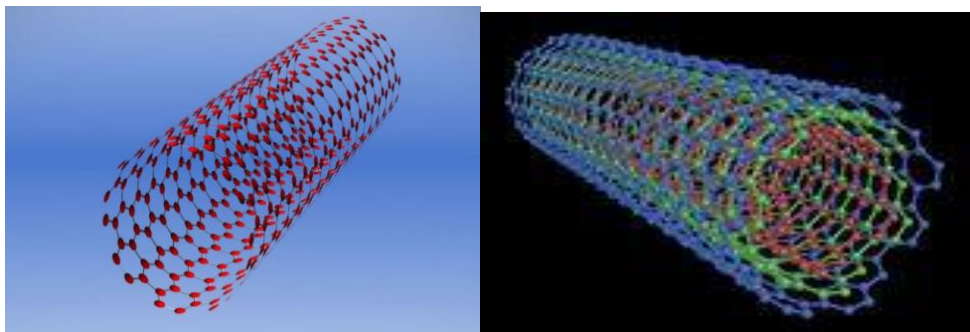
Το διαμάντι, σε αντίθεση με τον άμορφο άνθρακα, ανήκει στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν κρυσταλλική δομή. Το διαμάντι δημιουργείται σε μεγάλα βάθη στη μέση στη γη και κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, και εμφανίζει μια αξιοσημείωτη θερμοαγωγιμότητα. Πέρα από τη λάμψη του ένα αρκετά ενδιαφέρον στοιχείο που παρουσιάζει το διαμάντι είναι ότι έχει την ίδια κυβική κρυσταλλική δομή που έχει το πυρίτιο και το γερμάνιο αλλά επειδή η ισχύς των δεσμών C-C είναι πολύ ισχυρότερη, το διαμάντι καθίσταται το σκληρότερο γνωστό υλικό (10 στη κλίμακα Mohs). Το διαμάντι αποτελεί το πιο σκληρό ορυκτό που βρίσκεται στη φύση (γι' αυτό το λόγο κιάλας χρησιμοποιείται και σε βιομηχανικές εφαρμογές). Η σκληρότητα όμως του διαμαντιού διαφέρει και σε αυτό παίζουν ρόλο τόσο οι προσμίξεις όσο και η διάταξη των κρυστάλλων του.



Εικόνα 2: Το διαμάντι (αριστερά) και ο γραφίτης (δεξιά). Στο κάτω μέρος της εικόνας βρίσκονται οιαντίστοιχες κρυσταλλικές δομές.

1.2.4 Νανοςωλήνες άνθρακα (Carbonnanotubes)

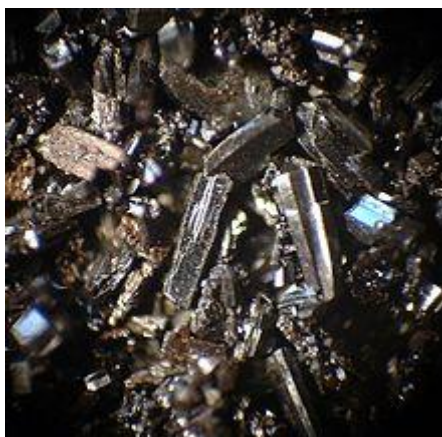
Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μόρια άνθρακα τα οποία εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας. Η διάμετρος ενός νανοςωλήνα άνθρακα ανέρχεται σε μερικά nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά cm. Τα άκρα του νανοςωλήνα μπορεί να είναι και τα δύο ανοιχτά, η το ένα ανοιχτό και το άλλο κλειστό, η και τα δύο κλειστά. Εκτός από τους οργανικούς νανοςωλήνες άνθρακα, έχουν συντεθεί και ανόργανοι νανοςωλήνες. Οι νανοςωλήνες κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Στους νανοςωλήνες μονού τοιχώματος (SingleWallNanotubes - SWNT) και στους νανοςωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (MultiWallNanotubes - MWNT).



Εικόνα 3: SWNT(αριστερά) MWNT (δεξιά)

1.2.5 Φουλερένια

Τα φουλερένια είναι ανθρακικές δομές οι οποίες έχουν σφαιρικό σχήμα. Ανακαλύφθηκαν το 1985 από τον Χάρολντ Κρότο και τους συνεργάτες του ανακάλυψη που τους έδωσε το Νόμπελ Χημείας το 1996. Είναι αρκετά σταθερά μόρια και η επιφάνειά τους αποτελείται από πενταμελείς, εξαμελείς ή και από επταμελείς δακτυλίους. Το πιο γνωστό φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα και είναι γνωστό ως «μπακμινστερφουλερένιο», όνομα που πήραν από τον Ρίτσαρντ ΜπακμινστερΦούλερ, ο οποίος κοινοποίησε τις γεωδαισιακές δομές που θυμίζουν τις δομές των φουλερενίων.[1]



Εικόνα4: Το φουλερένιο(60) σε κρυσταλλική μορφή

Κεφάλαιο 2:Κβαντικές Τελείες

2.1 Εισαγωγή

Ένας από τους τομείς που έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των σύγχρονων ερευνητών είναι αυτός των νανοδομών. Οι δομές οι οποίες έχουν μία ή περισσότερες χωρικές διαστάσεις τους στην κλίμακα των νανομέτρων μπορούν να οριστούν ως νανοδομές(από 1εως 100nm). Ορισμένα παραδείγματα νανοδομών σε ημιαγώγιμα υλικά είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots), τα κβαντικά νήματα (quantum wires) και τα κβαντικά πηγάδια(quantum wells).

2.1.1 Ιστορική αναδρομή στις κβαντικές τελείες

Η κβαντικές τελείες ανακαλύφθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1980 αρχικά από τον Alexei Ekimov και στην συνέχεια και με διαφορετικό τρόπο από τον Louis E. Brus. Ο διεθνής όρος «Quantum Dot» επινοήθηκε από τον Mark Reed και είναι επίσης γνωστός με την ονομασία νανοκρύσταλλος. Λόγω του μικρού μεγέθους τους οι κβαντικές τελείες παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες οι οποίες διαφέρουν με αυτές του αντίστοιχου υλικού στην μακροκατάσταση.

Οι κβαντικές τελείες είναι συμπλέγματα νανομετρικών διαστάσεων που μπορούν να παρασκευαστούν σε ημιαγώγιμα συστήματα βυθίζοντας μια μικρή ποσότητα υλικού με χαμηλό εύρος ζώνης σε υλικό με ψηλότερο εύρος ζώνης. Το μέγεθος και το σχήμα αυτών των δομών και συνεπώς και ο αριθμός ηλεκτρονίων που περιέχουν μπορεί να ελεγχθεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Μια κβαντική τελεία μπορεί να περιέχει από ένα και μόνο ηλεκτρόνιο μέχρι χιλιάδες ηλεκτρόνια. Μπορούμε να ελέγξουμε τις διαστάσεις των δομών αλλά και τη δομή των ενεργειακών επιπέδων. Το πιο συνηθισμένο σχήμα κβαντικών τελειών είναι το σφαιρικό, μοιάζουν, δηλαδή σαν πραγματικά άτομα. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι υπάρχουν δύο τύποι κβαντικών τελειών οι κβαντικές τελείες τύπου 1 και 2. Στις κβαντικές τελείες τύπου 1 το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι περιορισμένα και τα δύο στην τελεία, ενώ στις κβαντικές τελείες τύπου 2 η οπή βρίσκεται περιορισμένη στην τελεία και το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην μήτρα.

Έχουμε ουσιαστικά κατανοήσει σήμερα ότι οι κβαντικές τελείες είναι νανοσωματίδια ενός ημιαγώγιμου υλικού, γι' αυτό και ονομάζονται και ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι. Είναι φθορίζουσες σε διάφορα χρώματα και όπως προαναφέρθηκε και το μέγεθος τους είναι της τάξης των μερικών έως και εκατοντάδων νανομέτρων. Οι κβαντικές τελείες περιορίζουν τα ηλεκτρόνια, τις οπές ή τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (εξιτόνια) σε διαστάσεις μηδενικές, σε μια περιοχή εξαρτώμενη από το μήκος κύματος de Broglie των ηλεκτρονίων. Ο περιορισμός αυτός σε μηδενικές διαστάσεις οδηγεί σε γραμμικά φάσματα ενέργειας τα οποία μπορούμε να εκμεταλλευτούμε σε διάφορους τομείς και σε πολλές και διαφορετικές εφαρμογές. Λόγω των γραμμικών ενεργειακών φασμάτων τους οι κβαντικές τελείες καλούνται και «τεχνητά άτομα» (artificial atoms). Καθώς προστίθενται διαδοχικά τα ηλεκτρόνια οι ενέργειες αλλάζουν με συγκεκριμένο αριθμό σωματιδίων σε αναλογία με τους κανόνες Hund και συνεπώς έχουν τα χαρακτηριστικά ενός ατόμου. Επακόλουθο αυτού, είναι να αλλάζει η «οπτική εκπομπή» των κβαντικών τελειών. Η ενέργεια εκπομπής των τεχνητών ατόμων αλλάζει απότομα κάθε φορά που ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται στο τεχνητό άτομο και τα μεγέθη των αλμάτων παρουσιάζουν μια δομή παρόμοια με τη δομή των

ηλεκτρονίων των ατόμων. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι τα ενεργειακά επίπεδα μπορούν να ελεγχθούν αλλάζοντας το μέγεθος και τη μορφή της κβαντικής τελείας, καθώς και το βάθος του δυναμικού. Τα ενεργειακά επίπεδα μικρών κβαντικών τελειών μπορούν να εξεταστούν με τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας και είναι αρκετά εύκολο να συνδεθούν μεταξύ τους σε αντίθεση με τα άτομα στα οποία η σύνδεση είναι δύσκολη.

Όσον αφορά τα οπτικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των κβαντικών τελειών, ένα από τα κυριότερα είναι ο χρωματισμός τους. Εκτός από το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη μια κβαντική τελεία, σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος της. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η κβαντική τελεία τόσο περισσότερο προς το ερυθρό άκρο του φάσματος φθορίζει, ενώ όσο μικρότερη είναι σε μέγεθος, τόσο περισσότερο φως προς το μπλε άκρο του φάσματος. Ο χρωματισμός σχετίζεται άμεσα με τα ενεργειακά επίπεδα της κβαντικής τελείας με τρόπο σύμφωνα με τον οποίο, οι μεγαλύτερες κβαντικές τελείες έχουν περισσότερα ενεργειακά επίπεδα που διαχωρίζονται από μικρότερα ενεργειακά διαστήματα. Όπως είναι λογικό, αυτό επιτρέπει στην κβαντική τελεία να απορροφήσει φωτόνια που περιέχουν μικρότερη ενέργεια δηλαδή εκείνα προς το ερυθρό άκρο του φάσματος. Στον τομέα των τεχνολογικών εφαρμογών, η δυνατότητα να συντονιστεί το μέγεθος των κβαντικών τελειών είναι συμφέρουσα γιατί όσο μεγαλύτερες είναι και όσο προς το κόκκινο είναι μετατοπισμένο το χρώμα τους, τόσο λιγότερες είναι οι κβαντικές ιδιότητες. Συνεπώς, το μικρό μέγεθος της κβαντικής τελείας μας επιτρέπει να εκμεταλλευτούμε αυτές τις κβαντικές ιδιότητες σε αρκετούς τομείς τεχνολογικών εφαρμογών όπως τα laser, οι οθόνες, τα συστήματα φωτοβολταϊκών και πολλά άλλα, ο αριθμός των οποίων αυξάνεται ραγδαία μέρα με την μέρα. Οι κβαντικές τελείες είναι σαφώς προτιμητέες αντί των ατόμων γιατί στις πλείστες των περιπτώσεων είναι πολύ πιο εύκολο να ελέγξουμε και να χειριστούμε μία κβαντική τελεία από ένα άτομο ή έναν πυρήνα.



Εικόνα 5: Διέγερση κβαντικών τελειών και εκπομπή ακτινοβολίας σε διάφορα χρώματα

Είναι αξιοσημείωτο ότι δίνεται η δυνατότητα να εξεταστούν διαφορετικά άτομα του περιοδικού πίνακα στοιχείων χρησιμοποιώντας την ίδια κβαντική τελεία απλώς και μόνο αλλάζοντας το εφαρμοζόμενο δυναμικό, αντί να χρησιμοποιούνται κάθε φορά διαφορετικά στοιχεία. Εκ των πραγμάτων λοιπόν οι κβαντικές τελείες είναι πολύ πιο χρήσιμες από την απλή μίμηση των ιδιοτήτων των πραγματικών ατόμων. Σε ερευνητικά εργαστήρια και σε συγκεκριμένα πειράματα η χρήση πραγματικών ατόμων δεν είναι δυνατή επειδή οι συνθήκες που χρειάζονται για να παραχθούν δεν είναι εύκολα υλοποιήσιμες, άρα χρησιμοποιούνται κβαντικές τελείες. Σαν παράδειγμα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε την χρήση μαγνητικού πεδίου για την έρευνα των τροχιών των ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση αυτή, αν χρησιμοποιηθεί κβαντική τελεία, το μαγνητικό πεδίο που απαιτείται είναι ίσο με 1 Tesla ενώ με ένα πραγματικό άτομο θα χρειαζόταν πεδίο μεγέθους σχεδόν ενός εκατομμυρίου Tesla το οποίο δεν μπορεί φυσικά να παραχθεί σε εργαστήριο. Αναφέροντας μέχρι τώρα τις εξαιρετικά σημαντικές δυνατότητες των κβαντικών τελειών καταλήγουμε στο γενικότερο συμπέρασμα ότι οι κβαντικές τελείες είναι πολύ σημαντικό να μελετηθούν και περισσότερο στο μέλλον αφού υπόσχονται καταπληκτικές δυνατότητες εφαρμογών. Όπως προαναφέρθηκε, οι κβαντικές τελείες συχνά αναφέρονται και σαν τεχνητά άτομα εξαιτίας της σχεδόν τύπου δ συνάρτησης της πυκνότητας καταστάσεων τους. Αυτή η αναφορά των κβαντικών τελειών σαν άτομα αντανακλά στο γεγονός ότι και οι κβαντικές τελείες αλλά και τα άτομα έχουν γραμμικό οπτικό φάσμα με μικρό εύρος γραμμών. Η συγκεκριμένη αναλογία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στο να εφαρμοστεί η αρχή της ατομικής κβαντικής οπτικής στις κβαντικές τελείες ημιαγωγών. Παρόλο που η φασματοσκοπία των ατόμων έχει να κάνει με εύρος γραμμών ολόκληρες τάξεις μεγέθους μικρότερο από το εύρος των κβαντικών τελειών, στην φασματοσκοπία ημιαγωγών, εύρος γραμμών μικρότερο τα 100 μεV είναι εξαιρετικά ασυνήθιστο. Φάσματα αυτή της μορφής μπορούσαν να παραχθούν μέχρι και το 1994 μόνο από διεγερμένες καταστάσεις δοτών ή δεκτών μέσα σε εξαιρετικά καθαρά υλικά. Στα μέσα περίπου του 1994 πάρθηκαν για πρώτη φορά στα εργαστήρια φάσματα με εύρος γραμμών μικρότερο από 100 μεV από κβαντικές τελείες. Στις κβαντικές τελείες ημιαγωγών, ένα υλικό με μικρό χάσμα και με διαστάσεις της τάξης του 1 έως και 30 nm, που αντιστοιχεί σε έως άτομα, εμπεριέχεται μέσα σε υλικό με μεγαλύτερο χάσμα. Λόγω του μεγέθους αυτού πραγματοποιείται πλήρης κβαντισμός των ηλεκτρονικών καταστάσεων μέσα στην κβαντική τελεία και επομένως η πυκνότητα των καταστάσεων είναι διακριτή. Ο τυπικός διαχωρισμός των καταστάσεων μέσα στις ταινίες αγωγιμότητας και σθένους είναι μεταξύ 10 και 100 MeV. Ο εντοπισμός των φορέων και των διεγερμένων καταστάσεων, περιορίζει τις αλληλεπιδράσεις τους με το περιβάλλον υλικό και επιτρέπει τον έλεγχο τους με τεχνικές διαμόρφωσης της δομής. Έτσι ο εντοπισμός στις κβαντικές τελείες κάνει δυνατή την ενσωμάτωση τους σε εξαιρετικά μικρές διατάξεις καθώς το φαινόμενο της επιφανειακής επανασύνδεσης μειώνεται σημαντικά. Άρα, συνοψίζοντας τα γενικά, αξίζει να επαναλάβουμε ότι οι κβαντικές

τελείες φαίνονται να είναι πολλά υποσχόμενα αντικείμενα για διάφορες εφαρμογές.[2],[3]

2.2 Τρόποι Παρασκευής

Οι κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

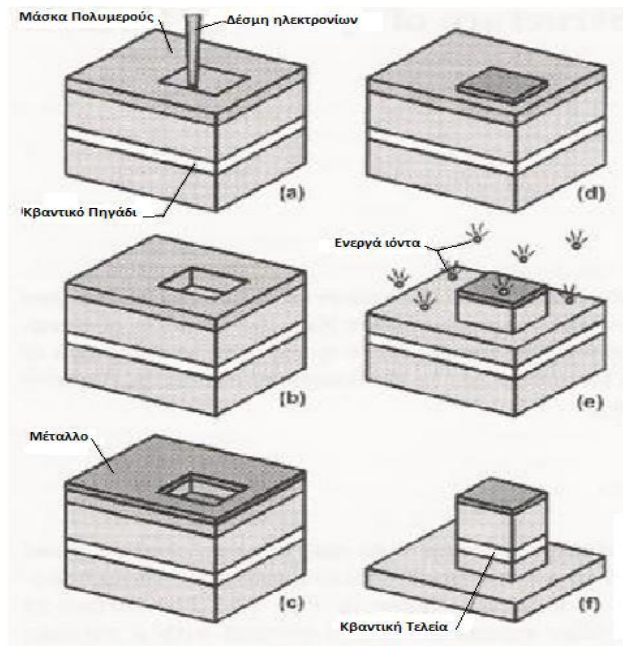
Φυσικές Μέθοδοι

- 1) Χάραξη
- 2) Διαμορφωμένο ηλεκτρικό πεδίο
- 3) Διάχυση ανάμεσα στο φράγμα και στο κβαντικό πηγάδι
- 4) Ημιαγώγιμοι μικροκρύσταλλοι
- 5) Επιλεκτική ανάπτυξη
- 6) Αυτό-οργανωμένη ανάπτυξη

Αναλυτικότερα:

2.2.1 Χάραξη

Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή κβαντικών τελειών με τη μέθοδο της χάραξης είναι η εξής: Η επιφάνεια του δείγματος (που στις περισσότερες περιπτώσεις αποτελείται από GaAs), περιέχει ένα ή περισσότερα κβαντικά πηγάδια καλύπτεται με πολυμερική μάσκα και ακτινοβολείται εν μέρει με δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων. Στη συνέχεια, αφαιρείται η μάσκα από τα τμήματα που έχουν εκτεθεί στην ακτινοβολία και καλύπτεται όλη η επιφάνεια του δείγματος με ένα μεταλλικό στρώμα. Έπειτα, με τη χρήση κατάλληλου διαλύματος η πολυμερική ταινία καθώς και το προστατευτικό μεταλλικό στρώμα αφαιρούνται και εξασφαλίζεται έτσι η καθαρή επιφάνεια του δείγματος. Στις περιοχές που έχουν ακτινοβοληθεί το μεταλλικό στρώμα δεν αφαιρείται. Έπειτα όσα τμήματα δεν καλύπτονται από την μεταλλική μάσκα χαράσσονται χημικά και έτσι δημιουργούνται λεπτές στήλες οι οποίες περιέχουν τα κομμένα κομμάτια των κβαντικών πηγαδιών. Η διάμετρος των λεπτών στηλών κυμαίνεται από 10 έως 100nm, παράγονται δηλαδή αρκετά λεπτά και ομογενή κβαντικά πηγάδια καθιστώντας την διαδικασία αυτή μία από τις πιο ευρύτατα χρησιμοποιούμενες.



Εικόνα 6: Διαδικασία χάραξης

2.2.2 Διαμορφωμένο ηλεκτρικό πεδίο

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη δημιουργία μικροσκοπικών ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του κβαντικού πηγαδιού. Με την εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια παράγεται ένα χωρικά διαμορφωμένο ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο περιορίζει τα ηλεκτρόνια μέσα σε μία μικρή περιοχή, δηλαδή διαμορφώνεται η απόσταση ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στην επιφάνεια του κβαντικού πηγαδιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζονται τα ηλεκτρόνια σε μικρές περιοχές. Επίσης καθίσταται εφικτή και η κατασκευή ενός ζευγαριού λεπτών και παράλληλων ηλεκτροδίων πάνω από το πηγάδι. Το χαμηλότερο ηλεκτρόδιο έχει ομοιόμορφα τοποθετημένες οπές, όπου και θα δημιουργηθούν οι τελείες. Εφαρμόζοντας τάση στο ζευγάρι των ηλεκτροδίων παρατηρείται αλλαγή στο μέγεθος της τελείας και στο βάθος του περιορισμένου δυναμικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι το βάθος του δυναμικού επηρεάζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων.

2.2.3 Διάχυση ανάμεσα στο φράγμα και στο κβαντικό πηγάδι

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη χρήση ακτινών laser μέσω των οποίων θερμαίνεται τοπικά το δείγμα. Σαν μητρικό υλικό χρησιμοποιείται πυκνό κβαντικό πηγάδι από

GaAs(3nm),το οποίο έχει παρασκευαστεί με την μέθοδο επιταξίας μοριακής δέσμης(molecular beam epitaxy method).Το μητρικό υλικό τοποθετείται ανάμεσα σε ένα ζευγάρι φραγμάτων από πυκνό $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ διαστάσεων 20 nm.Στην κορυφή τοποθετείται ένα στρώμα 10nm από πυκνό GaAs,το οποίο έχει καλυφθεί με 100nm Si_3N_4 .Ο λόγος που χρησιμοποιείται το επίστρωμα αυτό είναι για την προστασία της επιφάνειας από την οξείδωση ή την τήξη εξαιτίας των ακτινώνlaser.Ακτίνες laser αργού ισχύος 5.5 mW χρησιμοποιούνται για τοπική θέρμανση του δείγματος με στόχο τη διαμόρφωση ενεργειακού χάσματος στο κβαντικό πηγάδι.Μέσω ενός ορθογώνιου περιγράμματος το οποίο περιβάλλει μια μη φωτιζόμενη περιοχή με διάμετρο από 300 έως 1000 nm θα κατευθυνθούν οι ακτίνες laser.Στους 1000°C θα παρατηρηθεί γρήγορη διάχυση ατόμων Al και Ga ανάμεσα στο πηγάδι και στα φράγματα,με αποτέλεσμα την τοπική διαμόρφωση του δείγματος,για παράδειγμα την δημιουργία ενός φράγματος δυναμικού, το οποίο περιβάλλει το μη φωτιζόμενο εσωτερικό του ορθογωνίου.Για μεγαλύτερες διαστάσεις του φωτιζόμενου ορθογωνίου,το δυναμικό που περιορίζει τα ηλεκτρόνια είναι ομαλό μέσα στην τελεία και απότομο κοντά στην άκρη.

2.2.4Ημιαγώγιμοι μικροκρύσταλλοι

Μέθοδος κατά την οποία οι κρύσταλλοι εμβαπτίζονται σε γυάλινες μήτρες.Στο πρώτο πείραμα που ήταν βασισμένο σε αυτή την ιδέα,πυριτιούχο γυαλί με προσμίξη ημιαγώγιμης φάσης γύρω στο 1% (CdS,CuCl,CdSe,CuBr) θερμάνθηκε σε θερμοκρασία εκατοντάδων βαθμών κελσίου για αρκετές ώρεςμε αποτέλεσμα να σχηματιστούν ομοιόμορφοι μικροκρύσταλλοι με το ίδιο σχεδόν μέγεθος.Ο έλεγχος του μεγέθους των κβαντικών τελειών επιτυγχάνεται με την γνώση της εξάρτησης της μέσης κρυσταλλικής ακτίνας από την θερμοκρασία και τον χρόνο θέρμανσης.Ο τύπος από τον οποίο δίνεται η εξάρτηση είναι ο εξής:

$$a^3 = t * e^{-\epsilon/KT} \text{όπου:}$$

a:Μέση κρυσταλλική ακτίνα μικροκρυστάλλων

T:θερμοκρασία στην οποία θερμαίνεται το δείγμα

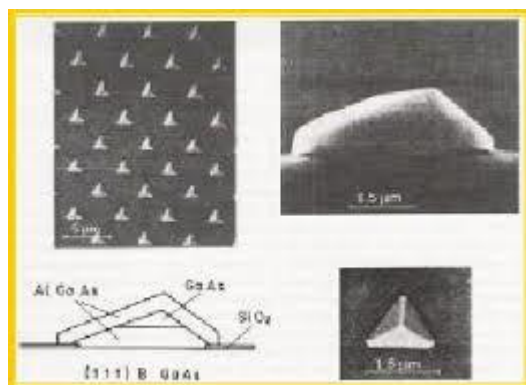
t=χρόνος θέρμανσης

K=σταθερά Boltzmann

Η τιμή της ακτίνας των κβαντικών τελειών μέσω του πειράματος αυτού ποικίλει από 1,2 μέχρι 38nmγια διαφορετικά δείγματα.

2.2.5 Επιλεκτική ανάπτυξη

Δημιουργία κβαντικών τελειών με επιλεκτική ανάπτυξη μιας ημιαγώγιμης ένωσης(π.χ.GaAs) με μικρό ενεργειακό φάσμα,στην επιφάνεια μιας δεύτερης ένωσης(π.χ.AlGaAs) με μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα.Για να περιοριστεί η ανάπτυξη σε επιλεγμένες περιοχές καλύπτονται με μάσκα (SiO_2) και χαράσσοντας πάνω σε αυτές μικροσκοπικά τρίγωνα.Όσον αφορά στην επιφάνεια που δεν είναι καλυμμένη με τη μάσκα,η ανάπτυξη πραγματοποιείται με την μέθοδο MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition method) σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 700-800°C.Η μορφή των σχηματιζόμενων κρυστάλλων είναι τετραεδρικών πυραμίδων.Ένα αρκετά ενδιαφέρον γεγονός είναι ότι,όταν τα επίπεδα που κρυσταλλώνονται πρώτα είναι τα επίπεδα της ένωσης του υποστρώματος (AlGaAs) και η κορυφή της πυραμίδας αποτελείται από GaAs,τότε είναι αρκετά πιθανό να δημιουργηθούν τελείες με μέγεθος περίπου 100nm.



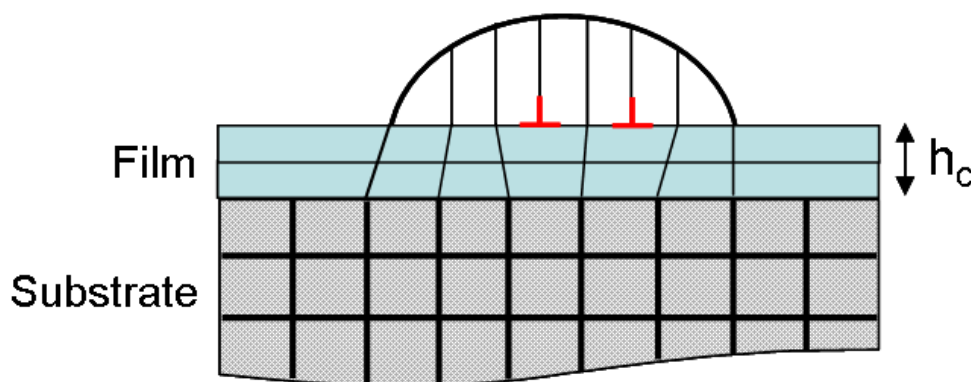
Εικόνα 7:Επιλεκτική ανάπτυξη

Μία διαφορετική μορφή αυτής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε από τον Lebens.Πυκνό στρώμα GaAs πάχους 10nm τοποθετείται πάνω σε πυκνό υπόστρωμα $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$ πάχους 2μm και καλύπτεται από 20nm μάσκας αποτελούμενη από Si_3N_4 .Η ανάπτυξη πραγματοποιείται με την μέθοδο MOVPE (metal-organic vapor phase epitaxy method),κατά την οποία το GaAs κατακάθεται έξω από τις περιοχές που είναι καλυμμένες από τη μάσκα.Τα κρυσταλλικά επίπεδα που αποτελούνται από GaAs έχουν πάχος 100nm.Καλύπτοντας τη κατασκευή με ένα επίπεδο από $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.38}\text{As}$,παραλαμβάνονται κβαντικά πηγάδια με πλάτος που κυμαίνεται από 90 έως 300nm και μήκους 0,1nm,αλλά και κβαντικές τελείες με διάμετρο από 70 έως 300nm.

2.2.6 Αυτό-οργανωμένη ανάπτυξη

Η χρήση μάσκας για την παρασκευή κβαντικών δεν απαιτείται σε αυτή τη μέθοδο. Όταν η πλεγματική σταθερά του υποστρώματος και του υλικού που βρίσκεται υπό κρυστάλλωση διαφέρουν σημαντικά, το υλικό εναποθέτει παραμορφωμένες στοιβάδες που έχουν την ίδια πλεγματική σταθερά με το υπόστρωμα. Η υπέρβαση του κρίσιμου πάχους έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική παραμόρφωση του υποστρώματος γεγονός που οδηγεί στην κατάρρευση της κατασκευής και στην δημιουργία νησίδων με τυχαία κατανομή αλλά με συμμετρική μορφή και παρόμοια μεγέθη. Η ένταση της παραμόρφωσης της στοιβάδας, ο ρυθμός ανάπτυξης και η θερμοκρασία που γίνεται η διαδικασία είναι ορισμένοι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η μορφή και το μέσο μέγεθος των νησίδων.

Η φάση μετάβασης από την επιταξιακή κατασκευή στην τυχαία διάταξη νησιδίων ονομάζεται Stranski-Krastanow.



Εικόνα 8: Αυτόοργανωμένη ανάπτυξη

Οι κβαντικές τελείες που σχηματίζονται από την μετάβαση αυτή ονομάζονται αυτό-οργανωμένες τελείες. Ορισμένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι τα μικρά μεγέθη των κβαντικών τελειών (διάμετροι της τάξεως των 30nm ή και λιγότερο), η τέλεια κρυσταλλική δομή, η ομοιογενής μορφή καθώς και η αρκετά βολική διαδικασία ανάπτυξης[4].

2.3 Χημικές Μέθοδοι

2.3.1 Καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων

Κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν και με χημικές μεθόδους. Μία από τις συνήθεις τεχνικές για την προετοιμασία ημιαγωγικών σωματιδίων είναι η καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων από ομογενές διάλυμα. Η καθίζηση οφείλεται είτε στην εξαναγκασμένη υδρόλυση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων παρουσία κατάλληλων ουσιών είτε στην ελεγχόμενη απελευθέρωση ιόντων.

2.3.2 Τεχνική solgel

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην προετοιμασία των νανοσωματιδίων είναι ο έλεγχος του μεγέθους τους, του σχήματός τους καθώς και των ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους. Μεταβάλλοντας διάφορες πειραματικές παραμέτρους όπως τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων μπορούμε να πετύχουμε απαιτήσεις (σωματίδια με μικρό μέγεθος και καλά ορισμένο σχήμα) απαραίτητες για ένα μεγάλο αριθμό μελετών και εφαρμογών.

Άλλη μία τεχνική είναι η τεχνική sol-gel. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συχνά για την προετοιμασία νανοσωματιδίων σε γυάλινο μέσο χρησιμοποιώντας πρόδρομες ουσίες και διαλύματα που περιέχουν κατάλληλα άλατα μετάλλων. Μέσω αυτής της διαδικασίας έχουν παρασκευαστεί νανοσωματίδια CdS (2-10 nm) σε πυριτικά γυαλιά.

2.3.3 Ακτινοβολία με μικροκύματα

Η ακτινοβολία με μικροκύματα αποτελεί άλλη μία χημική μέθοδο παρασκευής κβαντικών τελειών. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι είναι γρήγορη και χαμηλού κόστους. Χρησιμοποιώντας σακχαρόζη ως πηγή άνθρακα και διαιθυλενογλυκόλη ως μέσο αντίδρασης, πράσινες φωτοβόλες CQDs λήφθηκαν μέσα σε ένα λεπτό κάτω από ακτινοβολία μικροκυμάτων. Αυτές οι CQDs μπορούν να διασπαστούν στο νερό.[4]

Κεφάλαιο 3: Ιδιότητες κβαντικών τελειών

3.1 Φθορίζουσες ιδιότητες

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα αποτελούν μία καινούργια κατηγορία νανοϋλικών και έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία. Μία από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι κβαντικές τελείες είναι η εκπομπή φθορισμού. Παρόλο που ο μηχανισμός στον οποίο οφείλεται η εκπομπή αυτή δεν είναι ξεκάθαρος και απαιτείται περαιτέρω έρευνα, οι επιστήμονες έχουν καταλήξει σε 2 επικρατέστερους μηχανισμούς. Ο πρώτος ισχυρισμός είναι ότι η εκπομπή φθορισμού οφείλεται στις μεταβάσεις του ενεργειακού χάσματος που προκαλείται από τα συζευγμένα p -τροχιακά και ο δεύτερος ισχυρισμός ότι οφείλεται σε επιφανειακές ατέλειες των κβαντικών τελειών άνθρακα.

3.1.1 Εκπομπές φθορισμού από μεταβάσεις ενεργειακού χάσματος συζευγμένων πεδίων p

Για την πρώτη κατηγορία μηχανισμού φθορισμού, οι μεταβάσεις του χάσματος προκύπτουν από συζευγμένες περιοχές p . Οι περιοχές p απομονώνονται δημιουργώντας sp^2 -υβριδισμένες επιφάνειες με περίσσεια p -ηλεκτρονίων μέσω της οξείδωσης του γραφενίου που γίνεται με τη μέθοδο Hummers. Συγκεκριμένα, δημιουργούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχουν p -συνδέσεις μεταξύ των επιφανειών sp^2 , καθώς οποιαδήποτε p -σύνδεση μεταξύ τους θα οδηγούσε στην απόσβεση των επιθυμητών εκπομπών φθορισμού. Σε αυτό το είδος μεταβάσεων του ενεργειακού χάσματος, φύλλα γραφενίου μονού στρώματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν με σκοπό να αποφευχθεί η απόσβεση μεταξύ των στρώσεων.

Τα φύλλα γραφενίου χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά για τον τεμαχισμό ηλεκτρονίων σε απομονωμένα p -συζευγμένα πεδία, τα οποία τα οποία μοιάζουν με μεγάλα αρωματικά μόρια με εκτεταμένη p -σύζευξη ειδικής τιμής ενεργειακού χάσματος για οπτική απορρόφηση και εκπομπές φθορισμού. Αυτές οι ηλεκτρονικές μεταβιβάσεις οδηγούν σε ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή υπεριώδους φωτός (UV), αλλά σε αδύναμη ή καθολική έλλειψη εκπομπής φθορισμού.

Η ισχυρή απορρόφηση πραγματοποιείται λόγω της απορρόφησης φωτός από μια μεγάλη ποσότητα p -ηλεκτρονίων υψηλής πυκνότητας σε υβριδοποιημένες επιφάνειες sp^2 , τα οποία σχηματίζουν εξιτονιακές μορφές, ενώ οι χαμηλές εκπομπές είναι πιθανότατα αποτέλεσμα της απόσβεσης μέσω της απουσίας ακτινοβολίας που οδηγεί στην κατάσταση μηδενικής ενέργειας λόγω της μετακίνησης των εξιτονίων σε ενεργειακές παγίδες.

3.1.2 Εκπομπές φθορισμού από επιφανειακές ατέλειες

Ο μηχανισμός αυτός προκύπτει από οποιαδήποτε επιφανειακή ατέλεια. Γενικά οποιαδήποτε περιοχή έχει μη τέλεια sp^2 τροχιακά προκαλεί τη δημιουργία επιφανειακών παγίδων ενέργειας. Άνθρακες με sp^2 αλλά και sp^3 υβριδισμό καθώς και άλλες λειτουργικές επιφανειακές ατέλειες που υπάρχουν στις κβαντικές τελείες άνθρακα, συνεισφέρουν στις πολύχρωμες εκπομπές οι βρίσκονται κυρίως στην περιοχή του μπλε αλλά και του πράσινου ορατού φάσματος.

Αυτές οι επιφανειακές ατέλειες συμπεριφέρονται σαν αρωματικά μόρια τα οποία ενσωματώνονται ξεχωριστά σε στερεούς ξενιστές, παρουσιάζοντας πολύχρωμες εκπομπές εξαιτίας της ύπαρξης πολλαπλών επιφανειακών ατελειών με διαφορετικές ιδιότητες διέγερσης και εκπομπής. Οι Robertson και O'Reilly πρότειναν ότι οι οπτικές ιδιότητες των νανοϋλικών άνθρακα που περιέχουν τόσο τους δεσμούς sp^2 όσο και τους sp^3 , καθορίζονται από τις καταστάσεις ρ των sp^2 περιοχών. Έτσι, ο φθορισμός των κβαντικών τελειών οφείλεται στην επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στα έντονα εντοπισμένα ρ και ρ^* ηλεκτρονικά επίπεδα των sp^2 περιοχών. Αυτές οι θέσεις βρίσκονται μεταξύ του ενεργειακού χάσματος των καταστάσεων s και s^* της μήτρας sp^3 , που οδηγούν σε ισχυρές εκπομπές στο ορατό φάσμα. Τέτοιες ηλεκτρονικές μεταβάσεις επιδεικνύουν ασθενή απορρόφηση στην περιοχή κοντά σε υπεριώδες (UV-vis), αλλά ισχυρές εκπομπές στην ορατή περιοχή[5].

3.2 Doping κβαντικών τελειών

Το doping χρησιμοποιείται κυρίως για να ρυθμιστεί η φωτοφωταύγια διαφόρων υλικών. Πολλές μέθοδοι doping καθιστούν δυνατή τη βελτίωση των ιδιοτήτων των κβαντικών τελειών άνθρακα, αλλά κυρίως αυτές που χρησιμοποιούν χημικά στοιχεία όπως ο φώσφορος (P), το θείο (S) και το άζωτο (N).

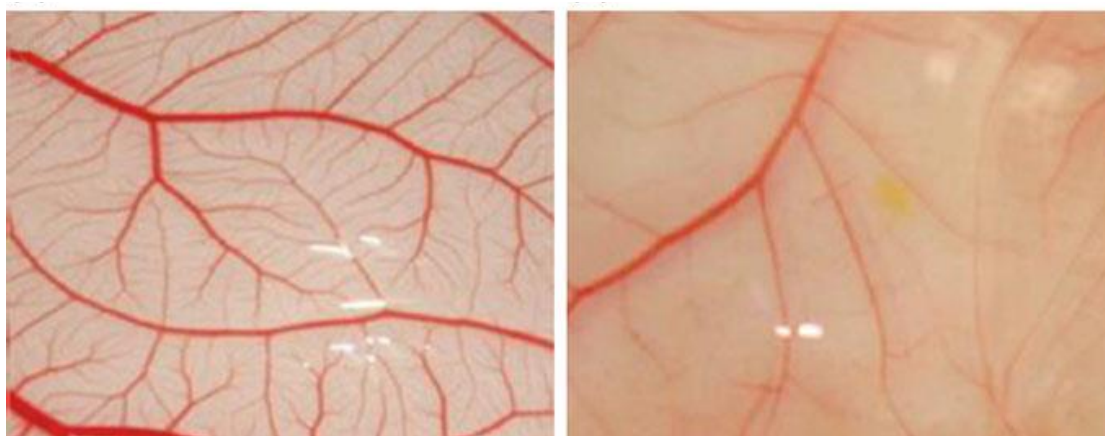
Το N-doping αποτελεί τον πιο μελετημένο τρόπο με τον οποίο μπορεί να βελτιωθεί η εκπομπή των κβαντικών τελειών άνθρακα. Έχει αποδειχτεί ότι μόνο η σύνδεση του αζώτου με τον άνθρακα μπορεί ενισχύσει σημαντικά την εκπομπή PL των κβαντικών τελειών. Παρ' όλα αυτά είναι δυνατός και ο συνδυασμός 2 στοιχείων για το ντοπάρισμα των κβαντικών τελειών. Κβαντικές τελείες ντοπαρισμένες με άζωτο και φώσφορο κατασκευάστηκαν με τη χρήση μικροκυμάτων χρησιμοποιώντας διμεθυλομεθαναμίδιο (DMF) παρουσία φωσφορικού οξέος. Οι κβαντικές τελείες αυτές παρουσίασαν εξαιρετικά χαρακτηριστικά φωτοφωταύγιας[6].

Κεφάλαιο 4:Εφαρμογές κβαντικών τελειών άνθρακα

4.1Βιο-ιατρική

Δεδομένου ότι οι κβαντικές τελείες είναι βιοσυμβατές και μπορούν να χαρακτηριστούν σαν άμεσα χρησιμοποιούμενα νανοσωματίδια,έχουν προσελκύσει αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον σαν αγωγοί για βιολογικές εφαρμογές.Οι αξιοθαύμαστες φθορίζουσες ιδιότητες τους αποτελούν τον κύριο στόχο για βιολογικές έρευνες,ιδιαίτερα για εφαρμογές όπως η βιο-απεικόνιση.

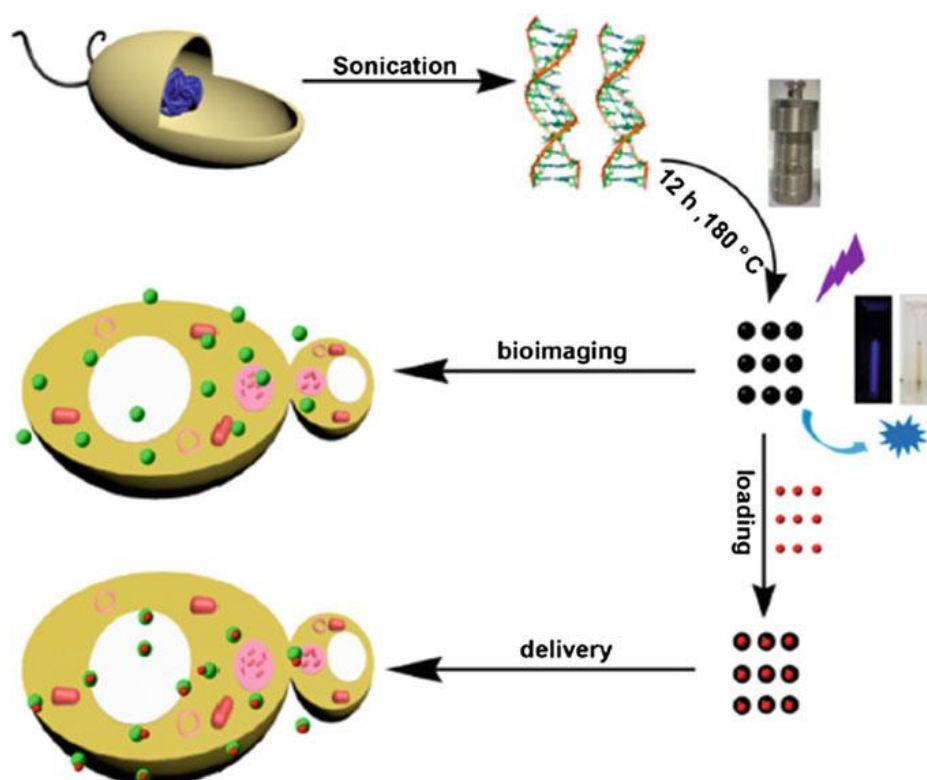
Οι κβαντικές τελείες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν θεραπευτικοί παράγοντες για ορισμένες ασθένειες.Στην Ινδία παρασκευάστηκαν από στάχτες στυρενίου πράσινες σε φθορισμό κβαντικές τελείες οι οποίες παρουσίαζαν αντι-αγγειογενετική δράση.Η δράση αυτή αποτελεί ένα αρκετά υποσχόμενο δρόμο για την Παρασκευή αντικαρκινικών φαρμάκων.Μάλιστα, οι ερευνητές έχουν αποδείξει ότι η προσθήκη των κβαντικών τελειών πετυχαίνει αρκετά μεγάλη μείωση της αγγειογένεσης.Ο ακριβής μηχανισμός όμως που αναστέλλει την αγγειογένεση και οφείλεται στις κβαντικές τελείες δεν έχει διευκρινιστεί.



Εικόνα 9 : Απόδειξητηςαντι-αγγειογενετικής δράσης των κβαντικών τελειών σε κύτταρα

Μια ακόμη πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή των κβαντικών τελειών είναι η χρήση τους για τη μεταφορά φαρμάκου μέσα στα κύτταρα.Μελέτες έχουν δείξει ότι είναι εφικτή η δημιουργία κβαντικών τελειών από εξαγνισμένοDNA.Το εξαγνισμένο DNA υφίσταται υδροθερμική κατεργασία και έτσι παράγονται φθορίζουσες κβαντικές τελείες.Στην Κίνα επιστήμονες του πανεπιστημίου Jilin,ετοίμασαν κβαντικές τελείες με την παραπάνω διαδικασία,εισήγαγαν διάφορες φαρμακευτικές ενώσεις σε αυτές

και κατάφεραν να εισάγουν εύκολα τις κβαντικές τελείες μέσα σε κύτταρα βακτηριών και θηλαστικών,τονίζοντας την πολυχρησιτικότητα των κβαντικών τελειών σαν συστήματα μεταφοράς φαρμάκων.Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής αυτής είναι η δυνατότητα συνδυασμού της μεταφοράς μοριακού φορτίου και της απεικόνισης(εκμεταλλευόμενοι τις φθορίζουσες ιδιότητες των κβαντικών τελειών) με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η εκτίμηση του πόσου αποτελεσματική είναι εν τέλει η μεταφορά του φαρμάκου.

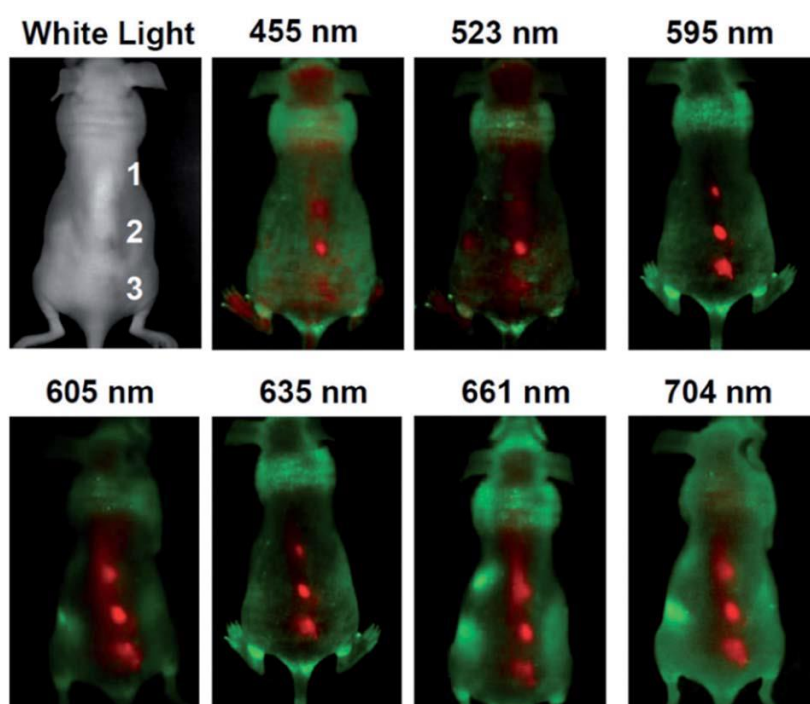


Εικόνα 10:Σύνθεση κβαντικών τελειών από DNA,και χρήση τους είτε για βιο-απεικόνιση,είτε για μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών στα κύτταρα

4.2 Βιο-απεικόνιση

Ως φθορίζοντα νανοσωματίδια με χαμηλή τοξικότητα και βιο-συμβασιμότητα,οι κβαντικές τελείες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για φθορίζουσα βιοαπεικόνιση και για πολυτροπική βιο-απεικόνιση κυττάρων και ιστών τόσο invitro όσο και in vivo.

Ο Yang και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που εξέτασαν τη χρήση των κβαντικών τελειών ως παράγοντα φθορισμού αντίθεσης σε ποντίκια. Στα πειράματά τους χρησιμοποιήθηκε υγρό διάλυμα κβαντικών τελειών εγχύθηκε σε ποντικούς και συλλέχθηκαν οι εικόνες φθορισμού σε διεγέρσεις σε 7 διαφορετικά μήκη κύματος από 455nm έως 704nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν αντίθεση τόσο σε πράσινες όσο και σε κόκκινες εκπομπές. Το καλύτερο αποτέλεσμα αντίθεσης λήφθηκε στα 595nm κάτι που φαίνεται και στην παρακάτω φωτογραφία.



Εικόνα 11: In vivo φθορίζουσες εικόνες από ποντικούς στους οποίους είχαν εισαχθεί κβαντικές τελείες.

4.3 Βιοαισθητήρες

Μία ακόμα ενδιαφέρουσα εφαρμογή των κβαντικών τελειών είναι η χρήση τους σε βιοαισθητήρες. Η εύκολη διάλυσή τους στο νερό, η μη τοξικότητά τους, η ευελιξία τους στην επιφάνεια τροποποίησης, η κυτταρική συμβατότητα καθώς και βιοσυμβατότητά τους είναι μερικοί από τους λόγους για τους οποίους οι κβαντικές τελείες χρησιμοποιούνται ως βιοαισθητήρες. Οι βασισμένοι στις κβαντικές τελείες βιοαισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την οπτική παρακολούθηση των επιπέδων της γλυκόζης, του σιδήρου, του καλίου, του pH καθώς και των νουκλεϊκών οξέων.

Οι κβαντικές τελείες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μια αποτελεσματική πλατφόρμα ανίχνευσης για τα νουκλεϊκά οξέα με επιλεκτική μόνο βάση αναντιστοιχίας. Η γενική ιδέα βασίστηκε στην προσρόφηση του επισημανθέντα μονόκλωνου DNA (ssDNA) ανιχνευτή από κβαντικές τελείες μέσω αλληλεπιδράσεων π - π , η οποία συνοδεύεται από σημαντική σβέση φθορισμού, ακολουθούμενη από ειδική υβριδοποίηση με στόχο τον σχηματισμό δίκλωνου DNA (dsDNA). Προκύπτει η εκρόφηση του υβριδοποιημένου dsDNA από την επιφάνεια CQD συνοδευόμενη με επακόλουθη ανάκτηση φθορισμού και ανίχνευση του στοχευόμενου DNA.[6]

4.4 LED

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα αποτελούν ένα αναδυόμενο υλικό για τις λυχνίες LED λόγω της σταθερής εκπομπής φωτός τους, του χαμηλού κόστους τους και εξαιτίας της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον. Οι κβαντικές τελείες εμποτισμένες με άζωτο παρουσιάζουν ευρεία και φωτεινό ορατό φως κάτω από φωτισμό UV που θα αξίζει που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές φωσφόρου. Δημιουργήθηκαν μεγάλης κλίμακας (20x20) αυτόνομα φθορίζοντα φιλμ αποτελούμενα από κβαντικές τελείες ενσωματωμένες σε μήτρα από PMMA. Η μήτρα πολυμερούς όχι μόνο παρέχει μηχανική υποστήριξη, αλλά επίσης διασκορπίζει τις τελείες και καταφέρει να αποτρέψει την αποσύνθεση του στερεού. Τα λαμβανόμενα φιλμ είναι οικονομικά, αποδοτικά, παράγονται εύκολα, διαθέτουν θερμική σταθερότητα, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, μηχανικά ανθεκτικά και παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές για εφαρμογή σε μεγάλης κλίμακας συστήματα φωτισμού[6].

4.5 Φωτοβολταϊκά Κελιά

4.5.1 Ηλιακή ενέργεια και Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

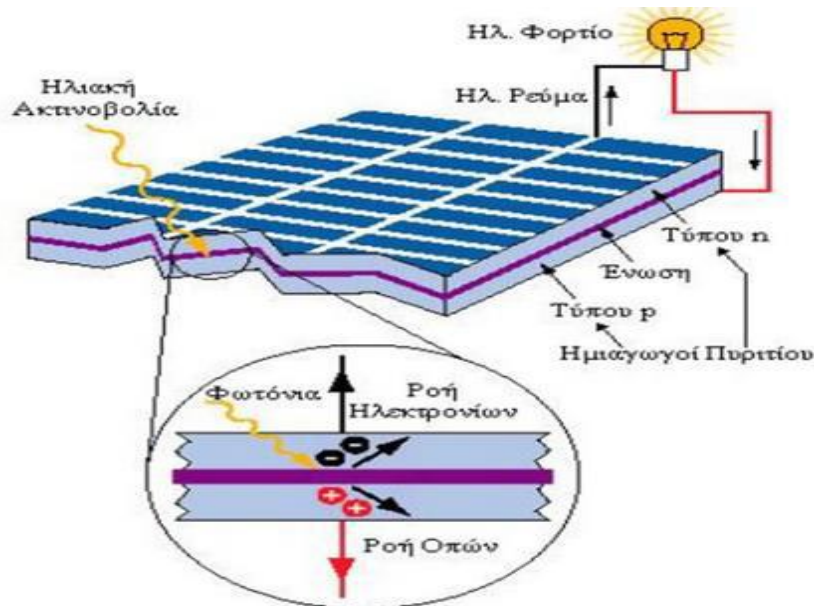
Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί μία ανεξάντλητη μορφή ενέργειας. Το ποσό της ηλιακής ενέργειας που προσπίπτει στην επιφάνεια της Γης είναι πραγματικά τεράστιο. Αξιοθαύμαστο είναι ότι όλη η ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στα παγκόσμια κοιτάσματα άνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου αντιστοιχεί σε ποσότητα ενέργειας που προκύπτει από μόλις 20 ημέρες ηλιοφάνειας. Η ισχύς της ηλιακής ενέργειας όταν φτάσει στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 1kW/τ.μ. Κατά μέσο όρο, λαμβάνοντας υπόψη όλη την επιφάνεια του πλανήτη, κάθε τ.μ. δέχεται περίπου 4,2kWh την ημέρα. Τα ποσοστά ενέργειας είναι υψηλότερα σε επιφάνειες

όπως έρημοι όπου μπορούν να ξεπεράσουν τις 6kWh/τ.μ. την ημέρα. Έτσι η ηλιακή ενέργεια μπορεί να αποτελέσει μία εν-δυνάμει σημαντική ενέργεια προς εκμετάλλευση.

Η πρώτη απόπειρα για εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας έγινε στα τέλη του 18^{ου} αιώνα σε 'πρωτόγονα' ηλιακά κελιά φτιαγμένα από σελήνιο. Η αρχή στην οποία βασίστηκαν οι επιστήμονες για να φτιάξουν τα κελιά και να εκμεταλλευτούν την ηλιακή ενέργεια οφείλεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Edmund Becquerel όταν ανακάλυψε ότι ορισμένα υλικά από ηλιακή ακτινοβολία παρήγαγαν σπινθήρες. Όμως δεν ήταν μέχρι την δεκαετία του 1950, όπου οι επιστήμονες στα Bell Labs, αναπροσάρμοσαν την τεχνολογία αυτή και κατασκεύασαν ηλιακά κελιά φτιαγμένα από πυρίτιο τα οποία είχαν την δυνατότητα να μετατρέψουν περίπου το 4% της ηλιακής ενέργειας απευθείας σε ηλεκτρική.

4.5.2 Κατασκευή και λειτουργία Φωτοβολταϊκών

Ένα ηλεκτρικό κελί αποτελείται από 2 στρώματα ημιαγωγίου υλικού, τα οποία γενικά αποτελούνται από κρυσταλλικό πυρίτιο. Παρ' όλο που το πυρίτιο δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, άμα προστεθούν σε αυτό κατάλληλες προσμίξεις καθίστανται δυνατή η παραγωγή ηλεκτρισμού. Οι προσμίξεις που προστίθενται συνήθως στο κρυσταλλικό πυρίτιο με στόχο τη παραγωγή ηλεκτρισμού είναι το βόριο και ο φώσφορος. Συνήθως ο φώσφορος προστίθεται στο πάνω στρώμα του ηλιακού κελιού, δημιουργώντας δεσμούς με το πυρίτιο και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη θετικού φορτίου (p). Το βόριο προστίθεται στο κάτω στρώμα του κελιού, δημιουργεί και αυτό δεσμούς με το πυρίτιο και αναπτύσσεται έτσι αρνητικό φορτίο (n). Φέρνοντας σε επαφή τους ημιαγωγούς n και p σχηματίζεται ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι και στην ένωση των 2 αυτών στρωμάτων προκύπτει η δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου.



Εικόνα 12: Φωτοβολταϊκό

Όταν η ηλιακή ακτινοβολία εισέρχεται στο κελί, η ενέργεια της ελευθερώνει ηλεκτρόνια και στα δύο στρώματα. Το ηλεκτρικό πεδίο λειτουργεί σαν ηλεκτρόδιο, επιτρέποντας τα ηλεκτρόνια να περάσουν από το πυρίτιο p στο n αλλά όχι αντίστροφα. Ωστόσο, η παρουσία ενός εξωτερικού κυκλώματος δημιουργεί την απαραίτητη διαδρομή για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το στρώμα τύπου n στο στρώμα τύπου p. Εξαιρετικά λεπτά καλώδια κατά μήκος του στρώματος τύπου-n επιτρέπουν τη διέλευση ηλεκτρονίων και η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων προκαλεί τη δημιουργία ρεύματος. Συνήθως ένα ηλεκτρικό κελί μπορεί να απορροφήσει περίπου το 25% της ενέργειας που δέχεται αν και στην πραγματικότητα δεν ξεπερνάει το 15%. Παράγει πολύ μικρή ισχύ (συνήθως λιγότερο από 2W) και έτσι ενώνονται ηλεκτρικά εν σειρά ή εν παραλλήλω, για να δημιουργηθούν τα φωτοβολταϊκά πάνελ. Η απόδοση των ηλιακών κελιών, εκφραζόμενη ως το ποσοστό της ηλιακής ενέργειας που μετατρέπεται σε ηλεκτρική, εξαρτάται από την τεχνολογία των υλικών που χρησιμοποιούνται. Σε ερευνητικό επίπεδο έχουν αναφερθεί αποδόσεις έως και 40%. Ωστόσο, η πλειονότητα των ηλιακών κελιών και των δημιουργούμενων φωτοβολταϊκών πάνελ που διατίθενται σήμερα στο εμπόριο έχουν μία μέγιστη απόδοση της τάξης του 17-19%. Το σχήμα των ηλιακών κελιών είναι συνήθως τετραγωνικό πλευράς 10 εκατοστών.

4.5.3 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών

Η πλειοψηφία των φωτοβολταϊκών στοιχείων που παράγονται στο κόσμο (περίπου το 90%)αποτελούνται από πλακίδια πυριτίου. Η επιλογή του υλικού αυτού οφείλεται στο χαμηλό κόστος του, στην αφθονία του στην φύση, την μη τοξικότητά του, την μακροπρόθεσμη σταθερότητα και την καθιερωμένη τεχνολογία.Η κατηγορία των ηλιακών κελιών κατασκευασμένα από πυρίτιο μπορεί να περιέχουν είτε μία ενιαία πλάκα κρυσταλλικού πυριτίου είτε από μία ομάδα από πολλούς κρυστάλλους και ονομάζονται είτε μονοκρυσταλλικά είτε πολυκρυσταλλικά.Υπάρχουν επίσης τα κελιά λεπτών υμενίων,και τα οργανικά κελιά.

4.5.4 Μονοκρυσταλλικά και Πολυκρυσταλλικά κελιά

Τα μονοκρυσταλλικά ηλιακά κελιά χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση της τάξης του 15-18% αλλά έχουν αρκετά υψηλό κόστος.Μπορεί να έχουν κυκλικό σχήμα φθηνότερη κατασκευή αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι άμα τοποθετηθούν σε ηλιακά πάνελ δεν εκμεταλλεύεται αποδοτικά η μία επιφάνειά τους.Τα πολυκρυσταλλικά κελιά αντίθετα είναι αρκετά φθηνότερα από τα αντίστοιχα μονοκρυσταλλικά για την κατασκευή τους αλλά λιγότερο αποδοτικά.(Η απόδοσή τους κυμαίνεται από 13 έως 16%).Το σχήμα τους είναι συνήθως τετραγωνικό.

4.5.5 Κελιά λεπτών υμενίων

Μία ακόμα σημαντική κατηγορία των φωτοβολταϊκών είναι τα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων.Το πάχος τους κυμαίνεται από 1 μέχρι 2 μm απαιτώντας έτσι λιγότερο ενεργό ημιαγωγίμο υλικό σε σχέση με τις 2 προαναφερθείσες κατηγορίες.Η απόδοσή τους κυμαίνεται από 5 έως 7% αλλά το κόστος τους είναι αρκετά χαμηλότερο ειδικά για παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα γεγονός που τα καθιστά αρκετά ανταγωνιστικά.



Εικόνα 13:Διάφορεςκατηγορίες ηλιακών κελιών

4.5.6 Οργανικά Κελιά

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις έχουν σαν δομική τους μονάδα την οργανική φωτοβολταϊκή κυψελίδα OSC (OrganicSolarCell). Η OSC χρησιμοποιεί οργανικά ηλεκτρονικά υλικά, όπως αγώγιμα οργανικά πολυμερή ή μικρότερα οργανικά μόρια κατάλληλα για την δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου από την απορρόφηση του φωτός και για την μεταφορά του φορτίου αυτού στους ειδικούς ακροδέκτες της διάταξης. Εκτός από το χαμηλό κόστος, σημαντικό πλεονέκτημά αποτελεί η δυνατότητα παραγωγής τους σε συνθήκες περιβάλλοντος δωματίου, χωρίς να απαιτούνται συνθήκες υψηλού κενού ή υψηλές θερμοκρασίες, όπως απαιτεί για παράδειγμα η παρασκευή των silicon wafers. Επίσης, η ευκαμψία των οργανικών αγώγιμων πολυμερών τα καθιστά ικανά να χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες κάμψης ή στρέψης της OSC χωρίς να επηρεάζεται αισθητά η απόδοση της φωτοβολταϊκής διάταξης. Από την άλλη, η κρυσταλλική δομή των ανόργανων ημιαγωγών τους προσδίδει σκληρότητα μεν, αλλά αδυναμία προσαρμογής σε παρόμοιες συνθήκες. Επιπλέον, ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης των οργανικών πολυμερών είναι υψηλός. Αυτό σημαίνει πως μεγάλη ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να απορροφηθεί από σχετικά μικρή ποσότητα τέτοιου υλικού, μειώνοντας έτσι ακόμα περισσότερο το κόστος κατασκευής.[7]

4.6 Ηλιακά κελιά και κβαντικές τελείες

4.6.1 Ηλιακά κελιά βασισμένα σε χρωστικές (DSC)

Τα DSC έχουν κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον το τελευταίο καιρό εξαιτίας του χαμηλού κόστους τους, της ποικιλομορφίας τους και της εύκολης επεξεργασίας τους. Παρόλο που τα DSC ωφελούνται από την ποικιλία των οργανικών χρωστικών και η αποτελεσματικότητά τους είναι αξιοσημείωτη, η ευρεία εφαρμογή τους συναντά προβλήματα εξαιτίας της φωτοευαισθησίας των οργανικών χρωστικών, του υψηλού κόστους, της τοξικότητας των χρωστικών που περιέχουν ρουθίνιο αλλά και της πτητικότητας των ηλεκτρολυτών. Έτσι, οι κβαντικές τελείες με τη σταθερή εκπομπή φωτός τους, οι οποίες είναι φτιαγμένες από απλά και φτηνά υλικά «δείχνουν» τις δυνατότητές τους στα DSC.

Η πρώτη απόπειρα για να χρησιμοποιηθούν οι κβαντικές τελείες άνθρακα σαν ευαισθητοποιητές για την συλλογή του ηλιακού φωτός στα DSC πραγματοποιήθηκε

από τον Ozin. Από τότε έχουν γίνει αρκετές μελέτες για την βελτίωση της απόδοσης των DCS, μιας και η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται είτε από την οξείδωση της χρωστικής είτε από τον ηλεκτρολύτη θα μειώσουν την απόδοση των DSC. Εμπνευσμένος από φυσικά φωτοσυστήματα ο Lee δημιούργησε ένα αρκετά πολύπλοκο σύστημα μεταξύ των κβαντικών τελειών άνθρακα, της χρωστικής και των ημιαγωγών το οποίο όμως αποδείχτηκε να είναι αρκετά αποτελεσματικό στη φωτοηλεκτρική μετατροπή. Οι κβαντικές τελείες αποδείχτηκε ότι όχι μόνο μείωσαν την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων αλλά αύξησαν και την απόδοση της φωτοηλεκτρικής μετατροπής. Το ντοπάρισμα των κβαντικών τελειών σε συστήματα χρωστικών/ημιαγωγών μπορεί να αυξήσει τη φωτοηλεκτρική μετατροπή μέχρι και 7 φορές.[4]

4.6.2 Οργανικά ηλιακά κελιά και κβαντικές τελείες

Τα οργανικά ηλιακά κελιά φτιαγμένα από P3HT:PCBM απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία από τα 480-650nm, καλύπτοντας δηλαδή ένα μέρος του ορατού φωτός (380-780nm) που περιέχει το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας. Δυστυχώς τα εναπομείναντα μέρη δεν αξιοποιούνται επιτυχώς (380-480nm και 650-750nm). Με διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αποδείχτηκε ότι την χρήση των κβαντικών τελειών άνθρακα καθίσταται δυνατή η εκμετάλλευση ακόμα και μερών της ακτινοβολίας που δεν θα ήταν δυνατή άμα δεν χρησιμοποιούνταν και συγκεκριμένα το κομμάτι που κυμαίνεται 380-480nm. Η αύξηση στην απόδοση των ηλιακών κυττάρων αυτών μπορεί να φτάσει και το 12%. [4]

Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας της σχολής των Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., πραγματοποιήθηκε μελέτη με στόχο τη σύνθεση καθώς και το χαρακτηρισμό κβαντικών τελειών άνθρακα. Η μελέτη αυτή έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής των Χημικών Μηχανικών.

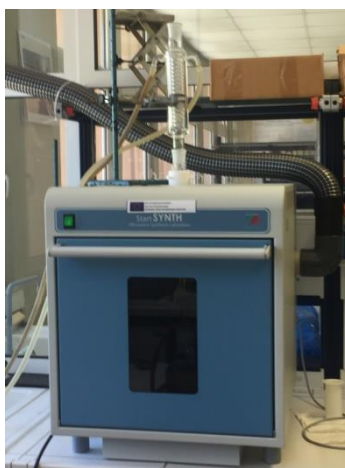
Η σύνθεση των κβαντικών τελειών πραγματοποιήθηκε με 3 μεθόδους οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

A) Οικιακό φούρνο μικροκυμάτων Morris



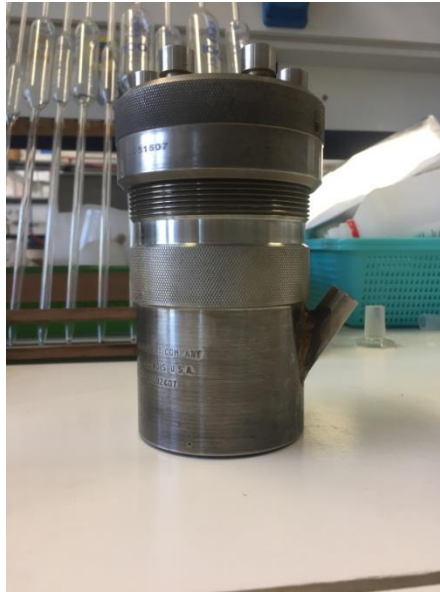
Εικόνα 14: Οικιακός φούρνος μικροκυμάτων

Β) Αντιδραστήρα μικροκυμάτων StarSynth



Εικόνα 15: Αντιδραστήρας μικροκυμάτων StarSynth

Γ) Αυτόκλειστο (Teflon)



Εικόνα 16: Αυτόκλειστο

Στο εργαστήριο παρασκευάστηκαν 3 ειδών κβαντικές τελείες άνθρακα. Το πρώτο είδος κβαντικών τελειών είχε σα βάση το φώσφορο (P-doped carbon quantum dots), το δεύτερο το άζωτο (N-doped carbon quantum dots) και το τρίτο είχε ντοπαρισθεί με φώσφορο αλλά και με άζωτο.

Στη συνέχεια ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των παρασκευασμένων υλικών με διάφορες μεθόδους ανάλυσης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής και θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα παρακάτω:

A) Φασματοσκοπία υπερώθρου - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

B) Φασματομετρία Υπεριώδους-ορατού - Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)

Γ) Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας - Photoluminescence spectroscopy (PL)

5.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των παρασκευασμένων υλικών όπως αναφέρθηκε και παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές ανάλυσης.

5.1.1 Φασματοσκοπία υπερέυθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερέυθρου (IR) είναι μια από τις βασικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Η τεχνική αυτή στοχεύει στην ταυτοποίηση και στη διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων. Ένα φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό για το κάθε δείγμα, αποτελεί το δακτυλικό του αποτύπωμα με κορυφές απορρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Ο ορισμός δακτυλικό αποτύπωμα χρησιμοποιείται για να τονίσει την μοναδικότητα του φάσματος υπερέυθρου κάθε υλικού. Κάθε υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός των ατόμων, δεν υπάρχουν ενώσεις που να αποδίδουν ακριβώς το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Η φασματοσκοπία υπερέυθρου αποτελεί μια ποιοτική ανάλυση λόγω αυτής της μοναδικότητας του φάσματος κάθε υλικού. Επίσης, το μέγεθος των κορυφών στο φάσμα μας αποδεικνύει την ποσότητα του υλικού που υπάρχει στο δείγμα.

Η φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράται ολόκληρο το φάσμα μόνο με μία σάρωση στην περιοχή του υπερέυθρου. Η ανάλυση αυτή είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων οι οποίες ονομάζονται σειρές Fourier. Η οπτική συσκευή που χρησιμοποιείται ονομάζεται συμβολόμετρο. Το συμβολόμετρο είναι μια διάταξη κατά την οποία η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης, που μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος ανακλά. Στην συνέχεια το συμβολόμετρο αποδίδει το αντίστοιχο ιντερφερογράφημα που δίνει τη γραφική παράσταση της έντασης του φωτός εξόδου ως προς την υστέρηση δ . Η υστέρηση δ είναι η διαφορά στο μήκος διαδρομής που ακολουθείται από δύο κύματα στο συμβολόμετρο. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του ιντερφερομέτρου και του ανιχνευτή. Το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Για αυτό το λόγο το ιντερφερογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Στην αρχή καταγράφεται το ιντερφερογράφημα του δείγματος αναφοράς (δισκία KBr) το οποίο μετασχηματίζεται σε φάσμα και στην συνέχεια πάλι με μετασχηματισμό λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος που έχει διασπαρθεί σε σκόνη KBr. Το φάσμα μέσου υπερέυθρου του υπό μελέτη δείγματος αποτελεί στην ουσία το πηλίκο του δεύτερου φάσματος μετά από διαίρεση με το πρώτο. Το φάσμα υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier δίνει την διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάρια.

Το φασματοφωτόμετρο (FTIR) παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνο της φασματοσκοπίας (IR) διότι έχει μεγαλύτερη ευαισθησία παρέχοντας βελτιωμένη αναλογία σήματος/θορύβου, ενώ παράλληλα η λήψη του φάσματος γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Τέλος, παρέχεται η δυνατότητα ενσωμάτωσης

δεδομένων και το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο JASCO 4200.[8],[9]

5.1.2 Φασματομετρία Υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, όπου ανήκει και η φασματομετρία UV-VIS, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι

- χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα δείγματος
- δεν καταστρέφεται στο τέλος της ανάλυσης
- μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία
- μικρός χρόνος μέτρησης

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή (ενέργεια περίπου 100 Kcal/mole) προκαλεί μεταβολές ηλεκτρονιακές, δόνησης και περιστροφής. Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι δυνατός. Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές: α) το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και β) το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι η απορρόφηση κάτω από τα 190 nm) από το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες) και β) από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

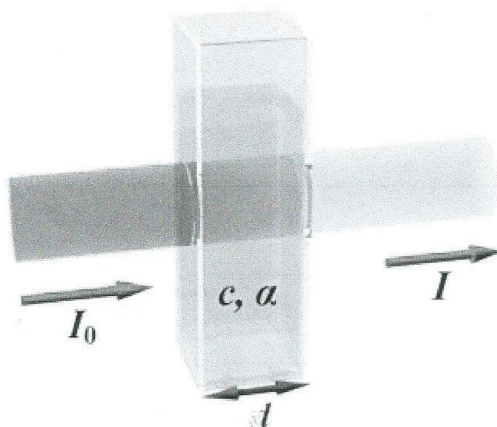
Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή.

Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV, δίνεται δε από τον τύπο

$$E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

όπου E η ενέργεια, h η σταθερά του Planck, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας και λ το μήκος κύματος.

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Η ποσοτική σχέση δίνεται από το νόμο Beer-Lambert. Στη παρακάτω εικόνα απεικονίζεται μια κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα μιας ουσίας, μέσα από την οποία διέρχεται ακτινοβολία αρχικής έντασης I_0 και εξέρχεται ακτινοβολία έντασης I.



Εικόνα 17: Ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από κυψελίδα η οποία περιέχει κάποιο διάλυμα χημικής ουσίας.

Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert ισχύει:

$$I = I_0 e^{-\alpha c l}$$

Όπου c η συγκέντρωση του διαλύματος, l η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα και α ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από το μόριο ή ιόν που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και από τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Η σχέση (2) μετασχηματίζεται σε λογαριθμική μορφή:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon C l$$

Το ϵ είναι ο **μοριακός συντελεστής απορρόφησης** (molar absorption coefficient) και συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης a με τη σχέση:

$$\epsilon = \frac{a}{2.303}$$

Το γινόμενο ϵCl ονομάζεται **απορρόφηση A**, absorbance.

$$A = \epsilon Cl$$

Ο λόγος $\frac{I}{I_0}$ ονομάζεται **διαπερατότητα T**.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Από τις σχέσεις (3) και (6) ισχύει

$$A = -\log T$$

Ο νόμος του Beer ισχύει όταν: 1) η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική 2) Τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα στη διαδικασία απορρόφησης 3) η απορρόφηση συμβαίνει σ' έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής 4) η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη (όχι φθορισμός). Γενικά ισχύει για αραιά διαλύματα.

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας. Για την ανάλυση αυτή το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το CARY 1E VARIAN.

5.1.3 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας(PL)

Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας, είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα συστατικό απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και εκπέμπει φωτόνια. Αποτελεί μία απλή και μη καταστροφική μέθοδο χαρακτηρισμού Υπό το πρίσμα της κβαντομηχανικής, αυτό περιγράφεται ως μία διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και μετά μία επιστροφή σε μία χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, συνοδευόμενη από την εκπομπή ενός φωτονίου. Η φωταύγεια αναφέρεται στην εκπομπή φωτός από κάποιο υλικό μέσο, εκτός της ακτινοβολίας του μαύρου σώματος. Η εκπομπή φωτός μπορεί να οφείλεται σε διάφορες διεγέρσεις. Με την φωτοφωταύγεια μπορούμε να μετρήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των

υλικών χρησιμοποιώντας φωτόνια. Το φως κατευθύνεται στο δείγμα για να το διεγείρει. Η εκπεμπόμενη φωταύγεια συλλέγεται από ένα φακό και διέρχεται από οπτικό φασματόμετρο σε ανιχνευτή φωτονίων. Το φάσμα το οποίο λαμβάνεται μπορεί να μας δώσει πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτρονιακές μεταβολές στο δείγμα, σχετικά με την χημική σύνθεση, την δομή, τις προσμίξεις, και την μεταφορά ενέργειας. Η διάταξη που χρειάζεται για μία συνήθη PL διεργασία, είναι: μία οπτική πηγή και ένας μετρητής οπτικής ισχύος ή φασματοφωτόμετρο. Το όργανο το που χρησιμοποιήθηκε είναι το PERKIN Elmer –LS 45. [10]

5.1.4 Ηλεκτρικές μετρήσεις – χαρακτηριστικά διαγράμματα J – V (Current density–voltage J–V) με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV)

Από τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V) μπορεί να υπολογιστεί η ηλεκτρική απόδοση των φ/β κυψελίδων, όπως επίσης και μια σειρά από άλλα χρήσιμα μεγέθη, οι ορισμοί των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια:

i. J_{sc} : είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση (βραχυκύκλωμα).

ii. V_{oc} : είναι η μέγιστη τιμή της τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (ανοικτό κύκλωμα).

iii. J_{mp} : είναι η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

iv. V_{mp} : είναι η τιμή της τάσης στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

v. FF (fill factor): ονομάζεται παράγων πλήρωσης και η τιμή του συνδέεται με την απόκλιση της συμπεριφοράς της κυψελίδας από την ιδανική συμπεριφορά, όπου ο $FF = 1$. Υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

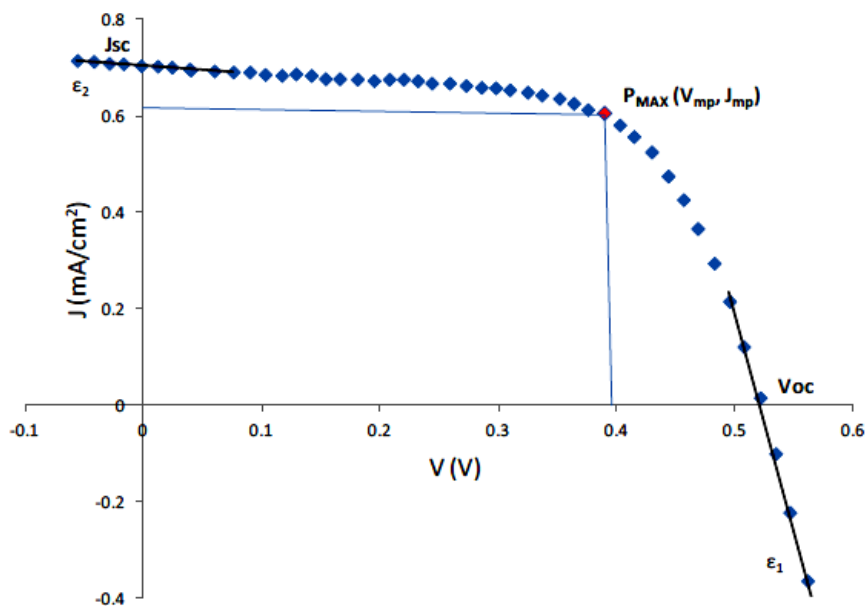
vi. η : η απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{A \cdot G_T} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{G_T}$$

όπου P_{out} η παραγόμενη ισχύς (W), P_{in} η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W), A το εμβαδόν της επιφάνειας της φ/β κυψελίδας (m^2) και G_T η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W/m^2).

Το διάγραμμα J-V παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψελίδας, ανάμεσα στα οποία είναι το φωτόρευμα βραχυκύκλωσης I_{sc} , η φωτοτάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} και οι τιμές I_m και V_m για το ρεύμα και την τάση στο σημείο όπου η κυψελίδα παράγει τη μέγιστη ισχύ P_{max} . Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς αντιπροσωπεύεται από το εμβαδόν του μεγαλύτερου ορθογωνίου παραλληλογράμμου που δύναται να σχηματιστεί από ένα σημείο της γραφικής παράστασης J-V και τις κάθετες στους άξονες συντεταγμένων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 40. Επίσης, το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο δυναμικό αντιστοιχεί στη διαφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και της ενέργειας Fermi (E_f) του ημιαγωγού. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνδυάζονται και μας δίνουν τον παράγοντα πλήρωσης (Fill Factor, FF).

Ένα τυπικό διάγραμμα J-V μιας ευαισθητοποιημένης φ/β κυψελίδας φαίνεται στην Εικόνα 18, όπως επίσης και τα χαρακτηριστικά μεγέθη που αναφέρθηκαν και πιο πάνω.



Εικόνα 18 Χαρακτηριστικό διάγραμμα J-V ευαισθητοποιημένης φ/β κυψελίδας

5.2 Πρώτες Ύλες

Σαν πρώτες ύλες για την παρασκευή των κβαντικών τελειών χρησιμοποιήθηκαν το κιτρικό οξύ το οποίο αποτελεί την κύρια πηγή άνθρακα, το φωσφορικό οξύ με σκοπό την δημιουργία κβαντικών τελειών με βάση τον φώσφορο, καθώς και η N-methyl-2-pyrrolidone έτσι ώστε να παρασκευαστούν τελείες με βάση το άζωτο.

5.2.1 Κιτρικό οξύ

Το κιτρικό οξύ είναι ένα ασθενές οργανικό οξύ, συναντάται σε μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης και ο χημικός του τύπος είναι $C_6H_8O_7$. Οι μορφές που μπορεί να συναντηθεί είναι είτε άνυδρη είτε σε μόνο-ένυδρη (περιέχει δηλαδή ένα μόριο νερού). Είναι δυνατή η μετατροπή της ένυδρης μορφής του σε άνυδρη στους $78^\circ C$. Παρουσιάζει σημείο βρασμού στους $310^\circ C$ και διαλύεται στους $15^\circ C$ σε αιθανόλη.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι ότι το 2007 η παγκόσμια παραγωγή κιτρικού οξέος ήταν περίπου 1.600.000 τόνοι και πάνω από το 50% αυτού είχε παραχθεί στην Κίνα. Το άνυδρο κιτρικό οξύ βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικές καθώς και σε χημικές βιομηχανίες σαν ρυθμιστής οξύτητας [11].



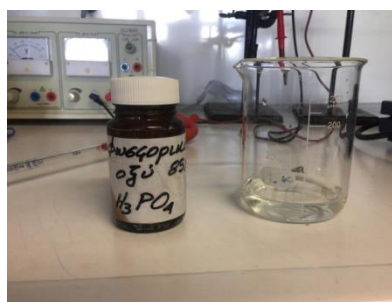
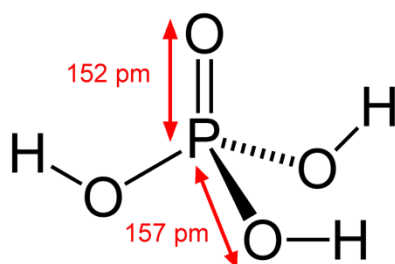
Εικόνα 19: Κιτρικό οξύ

5.2.2 Φωσφορικό οξύ

Το φωσφορικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ με χημικό τύπο H_3PO_4 , συναντάται κυρίως σε υγρή μορφή (85% υδατικό διάλυμα) παρόλα αυτά μπορεί να έχει και στερεά κρυσταλλική μορφή. Στην υδατική του μορφή το διάλυμα είναι άχρωμο, άοσμο και

έχει παχύρρευστη μορφή διατηρώντας βέβαια τη ρευστότητά του. Παρόλο που θεωρείται από τα ισχυρά οξέα το 85% διάλυμά του μπορεί να προκαλέσει ζημιά στα μάτια και στο δέρμα.

Η κύρια χρήση του φωσφορικού οξέος είναι στα λιπάσματα, όπου καταναλώνεται περίπου το 90% της παραγωγής του. Χρησιμοποιείται επίσης σε βιομηχανίες τροφίμων για την όξυνση φαγητών και αφεψημάτων καθώς και επεξεργασία του νερού[12].

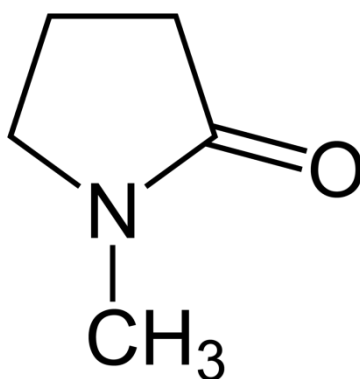


Εικόνα 20: Φωσφορικό οξύ

5.2.3 N-methyl-2-pyrrolidone

N-methyl-2-pyrrolidone είναι μία οργανική χημική ουσία που αποτελείται από 1 πενταμελές κυκλοαμίδιο. Συνήθως είναι άχρωμο υγρό αν και άμα δεν είναι 100% καθαρό μπορεί να έχει και κίτρινο χρώμα. Είναι πυκνότερο από το νερό και έχει μία «ψαρώδη» οσμή. Είναι αναμίξιμο με το νερό καθώς και με τους πιο συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες. Άμα έρθει σε επαφή με τα μάτια ή το δέρμα μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό τους αλλά είναι τοξικό σε περίπτωση κατάποσης.

Η ετήσια παραγωγή του κυμαίνεται από 20.000-30.000 τόνους. Χρησιμοποιείται κυρίως σαν διαλύτης σε πετρελαιοβιομηχανίες καθώς και σε βιομηχανίες πλαστικού, οι οποίες εκμεταλλεύονται τη μη-πτητικότητά του και την ικανότητά του να διαλύει διάφορα υλικά[13].



Εικόνα 21: N-methyl-2-pyrrolidone

5.3

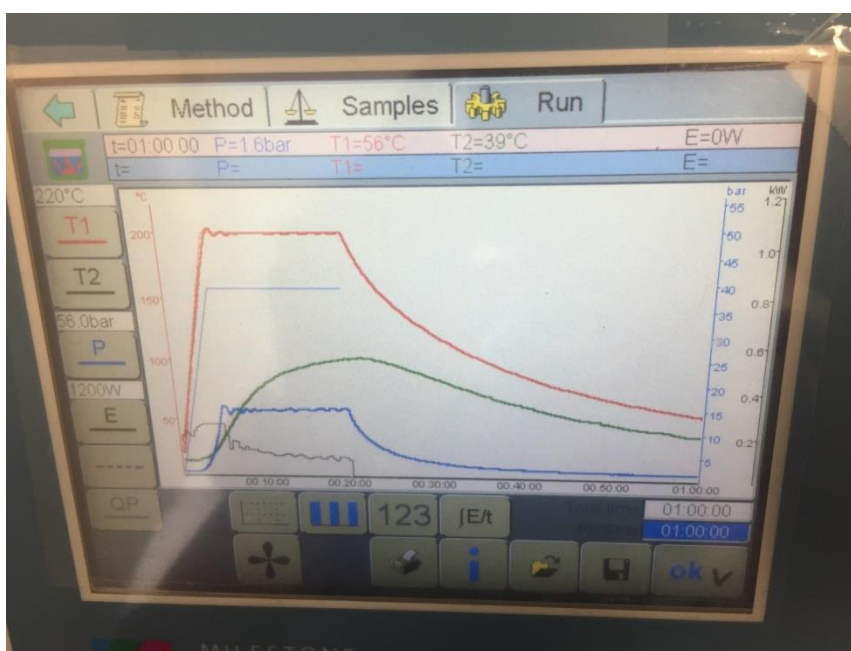
Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα ντοπαρισμένων με φώσφορο. P-doped-carbon quantum dots (P-CQDS)

Η πρώτη σειρά πειραμάτων με στόχο την παρασκευή P-CQDS πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο.

Για την πρώτη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 2 γραμμάρια (gr) κιτρικού οξέος και 2 ml φωσφορικού οξέος σε 20 ml απιονισμένου νερού. Μετά την ανάδευση το μίγμα τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο, το οποίο με τη σειρά του τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 200°C για 12 ώρες. Το δείγμα που προέκυψε αφέθηκε σε φούρνο στους 60°C για να ξεραθεί για 1 ημέρα. Μετά από την διαδικασία αυτή το δείγμα είχε σκούρο καφέ χρώμα και υπό τον φωτισμό από ειδική λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας είχε ένα γαλάζιο χρώμα.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων.

6 g κιτρικού οξέος και αναμείχθηκαν με 7,12 ml φωσφορικού οξέος σε 30 ml απιονισμένου νερού για 5 λεπτά. Το διάλυμα μετά την ανάδευση ήταν διαυγές. Έπειτα, 15 ml από το διάλυμα μεταφέρονται στο δοχείο του αντιδραστήρα, το οποίο είναι κατασκευασμένο από τεφλόν. Οι συνθήκες υπό τις οποίες ορίστηκε να λειτουργεί ο αντιδραστήρας είναι 200°C, 250 Watt μέγιστη ισχύ και 40 bar η μέγιστη πίεση. Όλη η πορεία της αντίδρασης καταγράφεται σε οθόνη με την οποία ήταν δυνατός ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης του αντιδραστήρα. Στο τέλος της αντίδρασης το διάλυμα από διαυγές είχε γίνει κίτρινο και είχε μία έντονη μυρωδιά. Το χρώμα του διαλύματος υπό λάμπα UV-VIS ήταν γαλάζιο. Έπειτα αφέθηκε σε φούρνο στους 60°C με στόχο την εξάτμιση του διαλύτη από το διάλυμα για 3 μέρες.



Εικόνα 22: Πίνακας από τον οποίο ελέγχεται η πορεία της αντίδρασης

5.4 Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα ντοπαρισμένων με άζωτο. N-doped-carbonquantumdots(N-CQDS)

Στη συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση N-CQDS σε φούρνο μικροκυμάτων.

Για την σύνθεση των N-CQDS χρησιμοποιήθηκαν 6 g κιτρικού οξέος και 7,12ml N-methyl-2-pyrrolidone, τα οποία διαλύθηκαν σε 30 ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 5 λεπτά και ήταν διαυγές και άοσμο.

Στη συνέχεια 15 ml από το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκαν στο δοχείο του αντιδραστήρα των μικροκυμάτων αντιδραστήρας ρυθμίστηκε να λειτουργήσει στις εξής συνθήκες: Ισχύς: 250W, θερμοκρασία μέχρι 200°C και πίεση μέχρι 40 bar. Η διαδικασία διήρκησε επίσης μία ώρα και ελεγχόταν η πορεία της αντίδρασης από οθόνη (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω).

Μετά το τέλος της αντίδρασης το διάλυμα είχε πορτοκαλί χρώμα.

Πραγματοποιήθηκε επίσης άλλη μία σύνθεση με στόχο τη δημιουργία N-CQDS. Για την σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες πρώτες ύλες που αναφέρθηκαν παραπάνω αλλά η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο. Το αυτόκλειστο

τοποθετήθηκε σε φούρνο για 12 ώρες στους 200°C. Στη συνέχεια, αφότου αφέθηκε να κρυώσει λήφθηκε το διάλυμα από το αυτόκλειστο και το χρώμα του είχε γίνει κίτρινο.

5.5 Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα ντοπαρισμένων με άζωτο και φώσφορο. N-P-carbonquantumdots(N-P-CQDS)

Μία ακόμη σειρά πειραμάτων με στόχο την παρασκευή N-P-CQDS πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο, σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων και σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Η διαδικασία για κάθε σύνθεση θα παρουσιαστεί παρακάτω.

Σύνθεση σε Αυτόκλειστο

Για την πρώτη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 3gr κιτρικού οξέος, 1,78 ml N-methyl-2-pyrrolidone και 1,78 ml φωσφορικού οξέος σε 15ml απιονισμένου νερού. Ακολούθησε ανάδευση για 5 λεπτά μέχρι την ομογενοποίηση του δείγματος και στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο, το οποίο με τη σειρά του τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 200°C για 12 ώρες. Το δείγμα που προέκυψε αφέθηκε σε φούρνο στους 60°C για να ξεραθεί για 1 ημέρα. Το χρώμα του δείγματος ήταν κίτρινο.

Μία ακόμα σύνθεση που ακολούθησε πραγματοποιήθηκε πάλι σε αυτόκλειστο αλλά διπλασιάστηκαν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων (6gr κιτρικό οξύ, 3,56 ml N-methyl-2-pyrrolidone και 3,56ml φωσφορικού οξέος τα διαλύθηκαν σε 30ml απιονισμένου νερού). Το δείγμα αυτό μετά από 12 ώρες που είχε αφεθεί στο φούρνο αφέθηκε να κρυώσει είχε αποκτήσει κίτρινο χρώμα και υπό λάμπα UV εξέπεμπε γαλάζιο χρώμα και αυτό.

Σύνθεση σε Φούρνο μικροκυμάτων

3 gr κιτρικού οξέος και αναμείχθηκαν με 1,78 ml φωσφορικού οξέος και 1,78ml N-methyl-2-pyrrolidone σε 15 ml απιονισμένου νερού για 5 λεπτά. Το διάλυμα μετά την ανάδευση ήταν διαυγές. Έπειτα, 15ml από το διάλυμα μεταφέρονται στο δοχείο του αντιδραστήρα, το οποίο είναι κατασκευασμένο από τεφλόν. Οι συνθήκες υπό τις οποίες ορίστηκε να λειτουργεί ο αντιδραστήρας είναι 200°C, 250 Watt μέγιστη ισχύ και 40bar η μέγιστη πίεση. Όλη η πορεία της αντίδρασης καταγράφεται σε οθόνη με

την οποία ήταν δυνατός ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης του αντιδραστήρα.

Μετά το πέρας της αντίδρασης το διάλυμα είχε αποκτήσει κίτρινο χρώμα και υπό λάμπα UV εξέπεμπε γαλάζιο χρώμα.

Μία ακόμα σύνθεση που ακολούθησε πραγματοποιήθηκε πάλι σε φούρνο μικροκυμάτων αλλά διπλασιάστηκαν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων (6 g κιτρικό οξύ, 3,56 ml N-methyl-2-pyrrolidone και 3,56 ml φωσφορικού οξέος διαλύθηκαν σε 30 ml απιονισμένου νερού). Το δείγμα τοποθετήθηκε στο δοχείο του αντιδραστήρα και ορίστηκαν οι συνθήκες της αντίδρασης (200°C μέγιστη θερμοκρασία, 250 Watt μέγιστη ισχύ και 40 bar η μέγιστη πίεση). Όλη η πορεία της αντίδρασης διήρκησε 1 ώρα και καταγραφόταν σε οθόνη με την οποία ήταν δυνατός ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης του αντιδραστήρα.

Μετά το τέλος της αντίδρασης το διάλυμα είχε κίτρινο χρώμα.

Σύνθεση σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων

Τέλος, πραγματοποιήθηκε και σύνθεση N-P-CQDS και σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων.

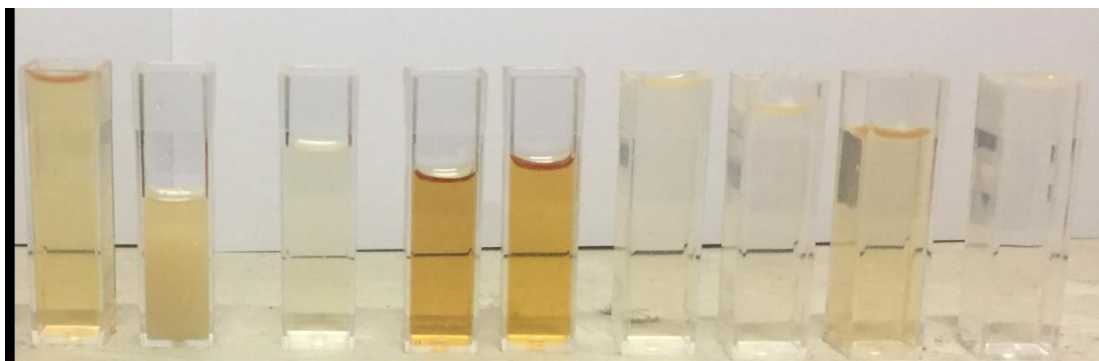
Για τη σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκαν 6gr κιτρικό οξύ, 3,56 ml N-methyl-2-pyrrolidone και 3,56 ml φωσφορικού οξέος. Στη συνέχεια, οι ουσίες αυτές τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 30 ml απιονισμένου νερού και ακολούθησε ανάδευση του μίγματος για 5 λεπτά σε μαγνητική πλάκα. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο και ξεκίνησε η αντίδραση. Ο φούρνος ρυθμίστηκε να λειτουργήσει στα 800 Watt και η όλη αντίδραση διήρκησε 4 λεπτά. Μετά το πέρας των 4 λεπτών το δείγμα αφέθηκε να κρυώσει και είχε αποκτήσει μαύρο χρώμα, ενώ είχε στερεοποιηθεί. Ακολούθησε διαλυτοποίηση του δείγματος και τοποθέτησή του σε φούρνο 60°C για 1 μέρα.



Εικόνα 23: Το δείγμα πριν την τοποθέτηση του στη μαγνητική πλάκα Το δείγμα μετά την αντίδραση.

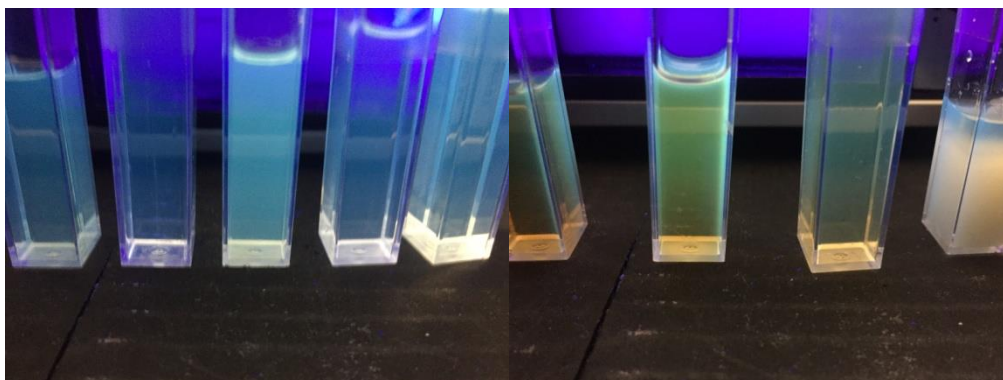
Το δείγμα κάτω από λάμπα Υν ήταν και αυτό γαλάζιο.

Στη παρακάτω φωτογραφία παρουσιάζονται όλα τα δείγματα.



Εικόνα 24: Παρουσίαση Δειγμάτων

Εδώ είναι όλα τα δείγματα υπό λάμπα UV.



Εικόνα 25: Ορισμένα δείγματα υπό λάμπα UV

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1 όλες οι συνθέσεις

Συνθέσεις(Δείγμα)	Συστατικά	Μέθοδοι
P-CQDS (1)	2ml φωσφορικό οξύ,2 gr κιτρικό οξύ και 20ml νερού	Αυτόκλειστο
P-CQDS (2)	7,12ml φωσφορικό οξύ,6 gr κιτρικό οξύ και 20ml νερού	Μικροκύματα
N-CQDS (3)	6 gr κιτρικό οξύ,7,12ml N-methyl-2-pyrrolidone και 30ml νερού	Μικροκύματα
N-CQDS (4)	6 gr κιτρικό οξύ,7,12 ml N-methyl-2-pyrrolidone και 30mlνερού	Αυτόκλειστο
N-CQDS (5)	3gr κιτρικό οξύ,3,56mlN-methyl-2-pyrrolidone και 30ml νερού	Αυτόκλειστο
N,P-CQDS (6)	3gr κιτρικό οξύ,1,78ml φωσφορικό οξύ 1,78ml N-methyl-2-pyrrolidone και 30ml νερού	Αυτόκλειστο
N,P-CQDS (7)	6gr κιτρικό οξύ,3,56ml φωσφορικό οξύ, 3,56ml N-methyl-2-pyrrolidone και 30ml νερού	Αυτόκλειστο
N,P-CQDS (8)	3gr κιτρικό οξύ,1,78ml φωσφορικό οξύ, 1,78ml N-methyl-2-pyrrolidone και 30ml νερού	Μικροκύματα
N,P-CQDS (9)	6gr κιτρικό οξύ,3,56ml φωσφορικό οξύ, 3,56ml N-methyl-2-pyrrolidone και 30ml νερού	Μικροκύματα
N,P-CQDS (10)	6gr κιτρικό οξύ,3,56ml φωσφορικό οξύ, 3,56ml N-methyl-2-	Μικροκύματα(οικιακός φούρνος)

	pyrollidone και 30ml νερού	
N,P-CQDS (11)	6gr κιτρικό οξύ, 3,56ml φωσφορικό οξύ, 3,56ml N-methyl-2-pyrollidone και 30ml νερού	Μικροκύματα(ατμοσφαιρική πίεση)

Όλα τα δείγματα φυλάσσονται σε ψυγείο.

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα

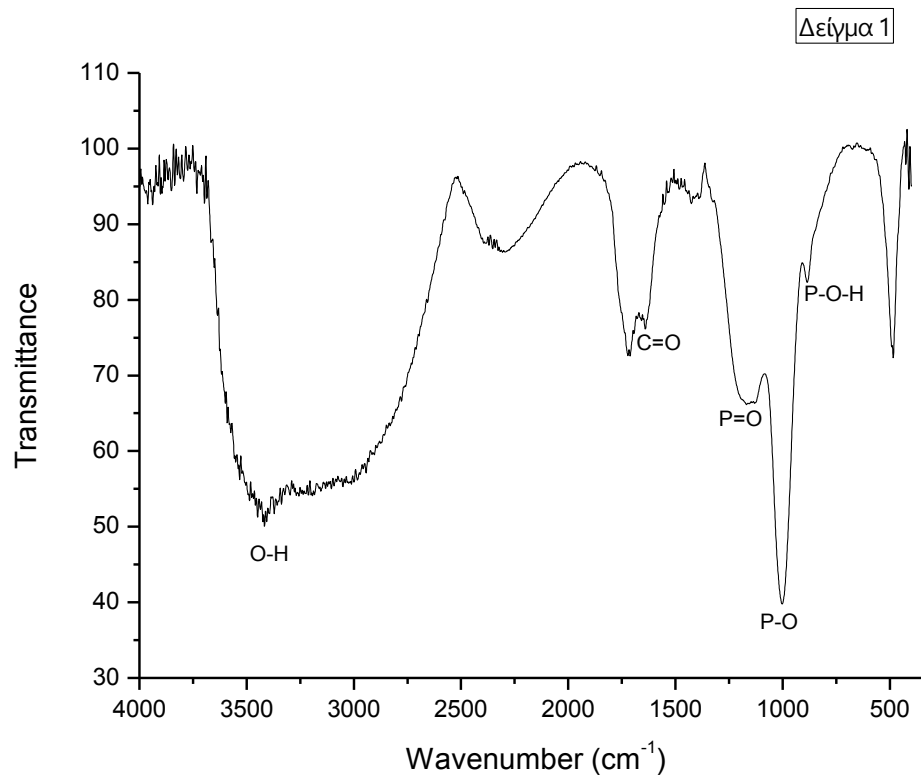
Σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με στόχο τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των κβαντικών τελειών άνθρακα, είτε αυτές είναι P-CQDS είτε N-CQDS είτε N-P-CQDS. Για το χαρακτηρισμό τους όπως αναφέρθηκε και παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν :

- 1) Φασματομετρία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)
- 2) Φασματομετρία Υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)
- 3) Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας Photoluminescence spectroscopy (PL)

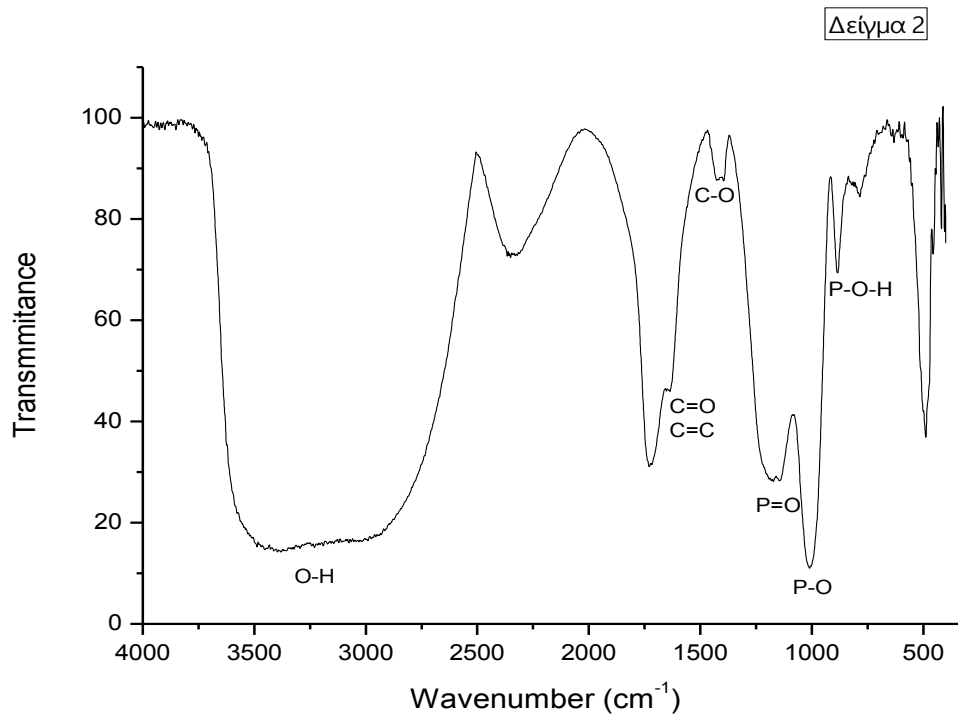
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια :

Αποτελέσματα FTIR

6.1 Αποτελέσματα FTIR για τις P-CQDS:



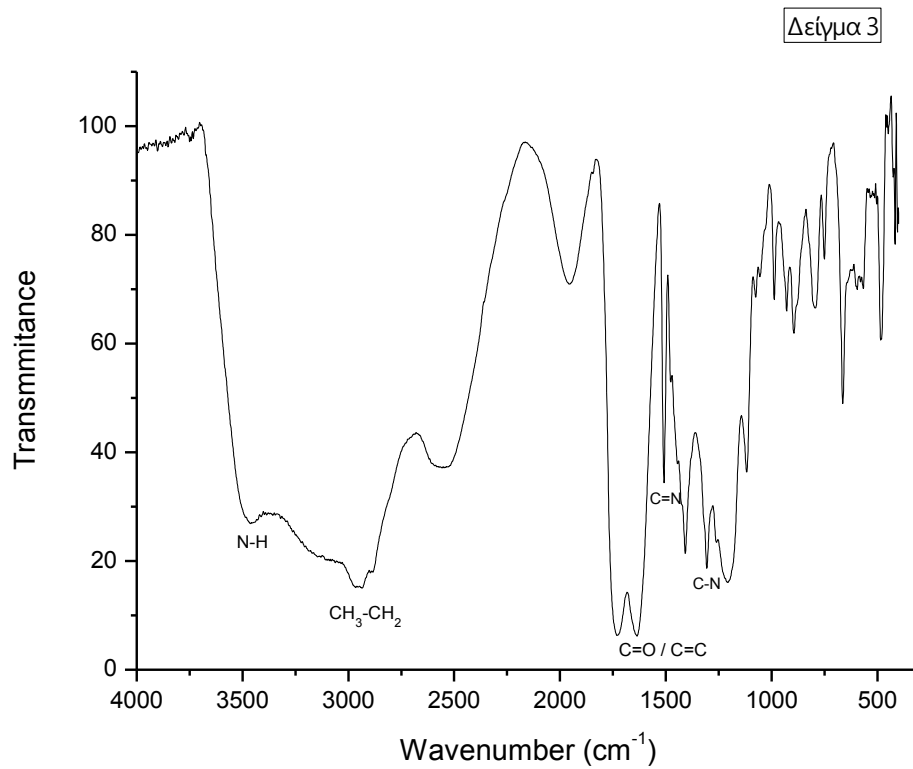
Διάγραμμα 1: Φάσμα FTIR δείγματος 1



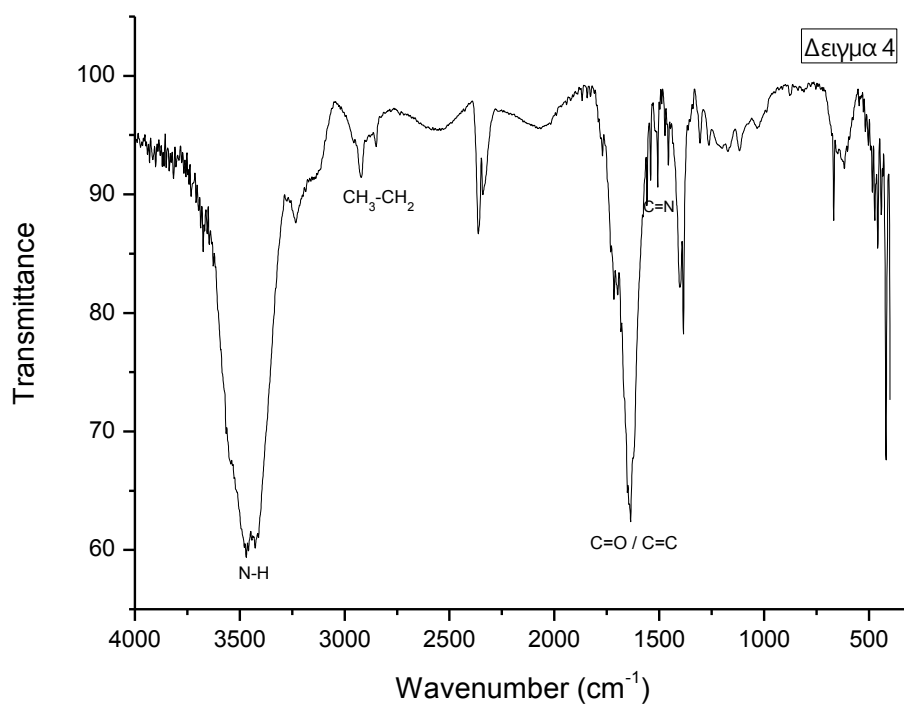
Διάγραμμα 2: Φάσμα FTIR δείγματος 2

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των κβαντικών τελειών άνθρακα (με βάση το φώσφορο) που συντέθηκαν σε αυτόκλειστο (δείγμα 1) και σε εργαστηριακό αντιδραστήρα μικροκυμάτων (δείγμα 2) αντίστοιχα. Η ευρεία κορυφή στα 3450-3100 (cm⁻¹) που εμφανίζεται και στα 2 δείγματα οφείλεται στους δεσμούς O-H, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη υδροξυλίων στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών. Η ασθενής κορυφή στα 1635 (cm⁻¹) αντιστοιχεί σε δεσμούς C=O/C=C ενώ η κορυφή στα 1412 (cm⁻¹) σε δεσμούς C-O. Τέλος, οι κορυφές που παρατηρούνται στα 1140, 1007 και 886 (cm⁻¹) μπορούν να αποδοθούν στους δεσμούς P=O, P-O και P-O-H αντίστοιχα και επιβεβαιώνουν τον επιτυχή εμποτισμό των κβαντικών τελειών άνθρακα με φώσφορο. [14]

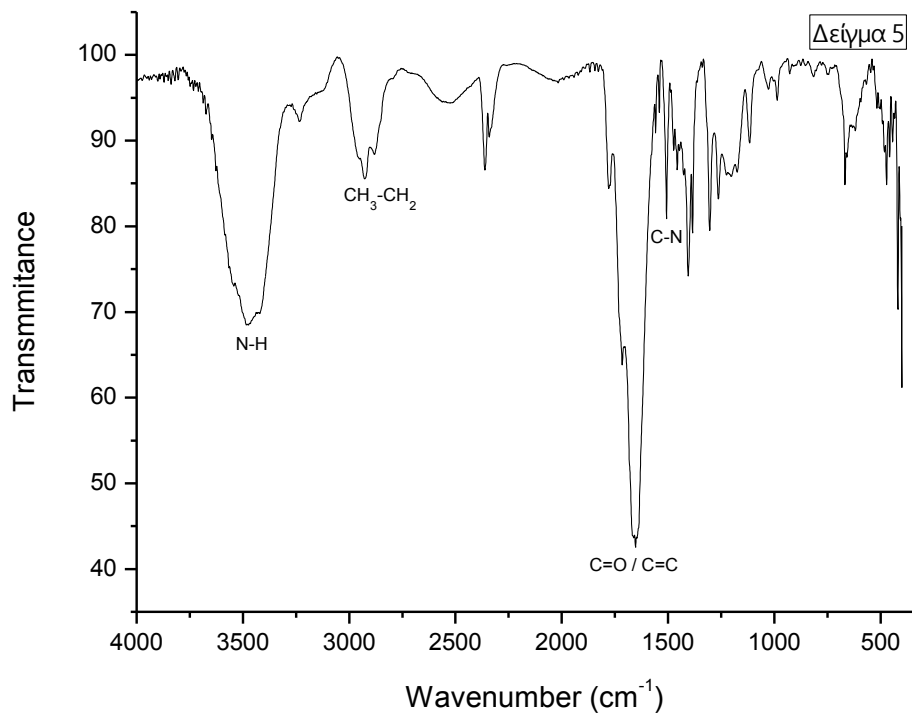
6.2 Αποτελέσματα N-CQDS



Διάγραμμα 3: Φάσμα FTIR δείγματος 3



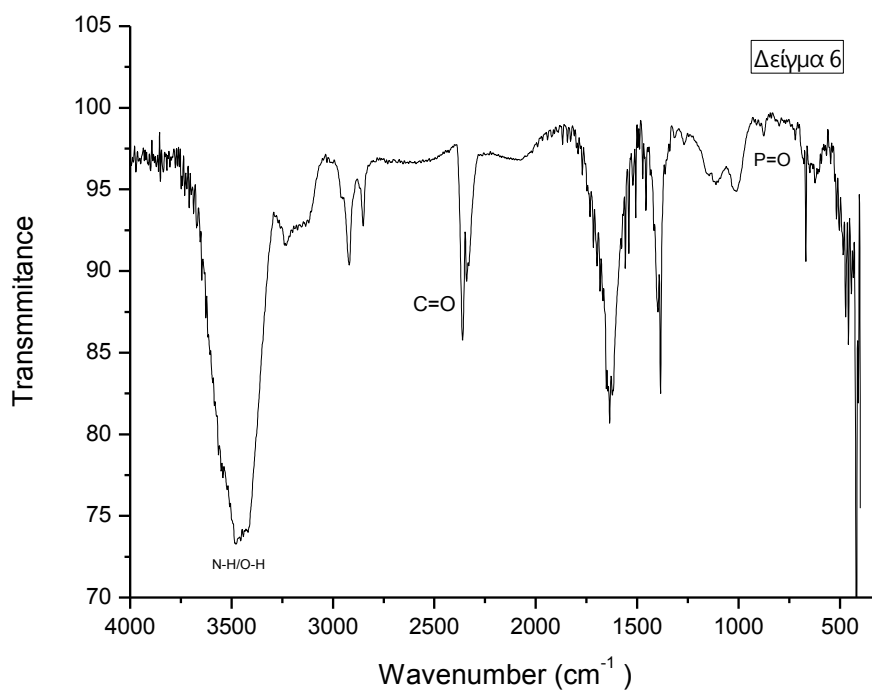
Διάγραμμα 4: Φάσμα FTIR δείγματος 4



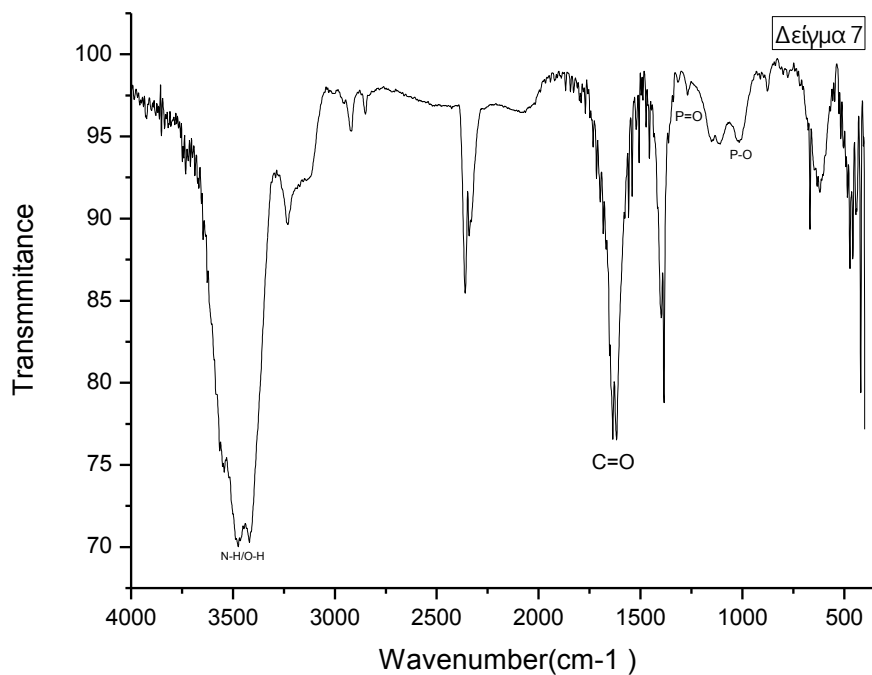
Διάγραμμα 5: Φάσμα FTIR δείγματος 5

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των N-CQDS που έχουν παρασκευαστεί σε εργαστηριακό αντιδραστήρα μικροκυμάτων (δείγμα 3) και σε αυτόκλειστο (δείγματα 4 και 5). Σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται μια κορυφή στα 3460 (cm⁻¹) η οποία οφείλεται στους δεσμούς N-H. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα 2930 (cm⁻¹) αντιστοιχούν σε δεσμούς CH₃ και CH₄. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα 1635 (cm⁻¹) μπορούν να αποδοθούν στους δεσμούς C=C και C=O. Οι κορυφές στα 1500 (cm⁻¹) αντιστοιχούν στους δεσμούς C=N και από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουν παρασκευαστεί κβαντικές τελείες άνθρακα ντοπαρισμένες με άζωτο. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1262 (cm⁻¹) και στα 1305 (cm⁻¹) οφείλονται στους δεσμούς C-N και μας επιβεβαιώνουν (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) το doping των N-CQDS [15],[16].

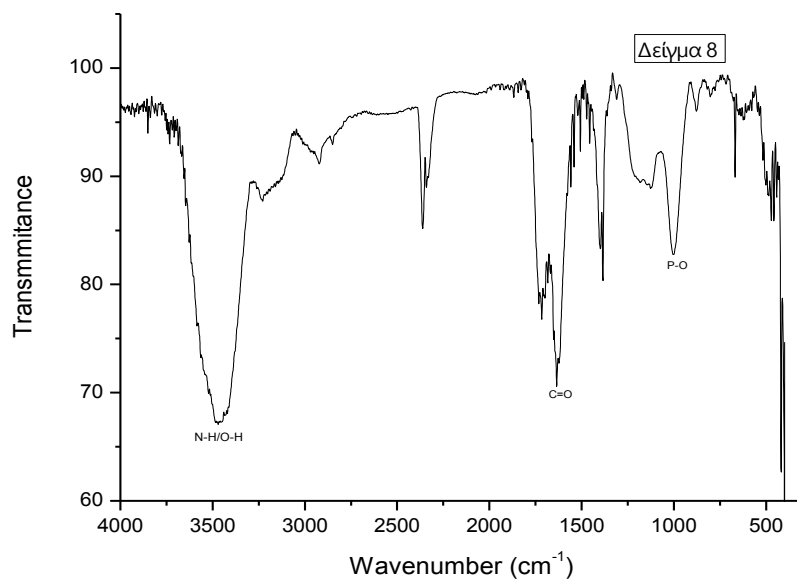
6.3 Αποτελέσματα FTIR για N-P-CQDS



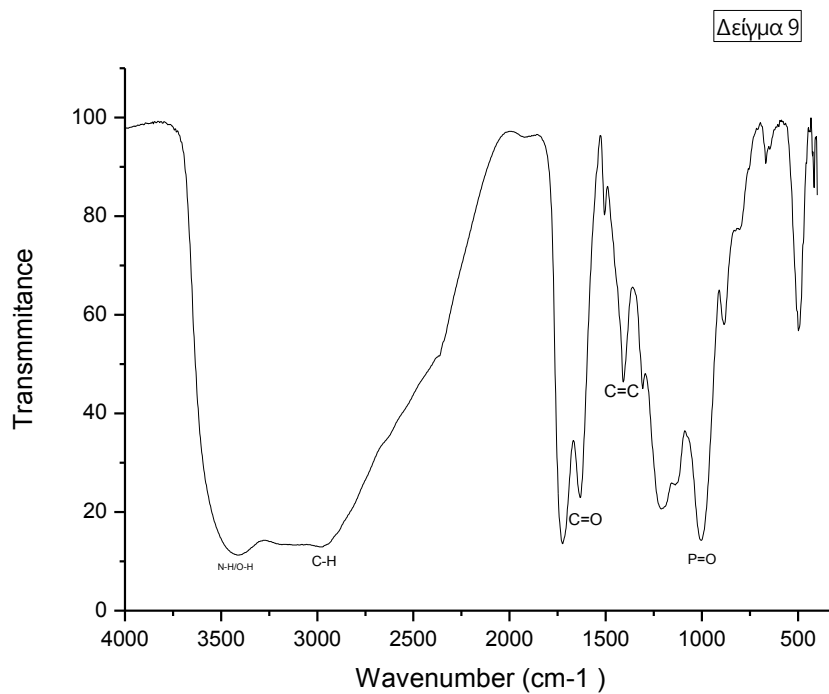
Διάγραμμα 6: Φάσμα FTIR δείγματος 6



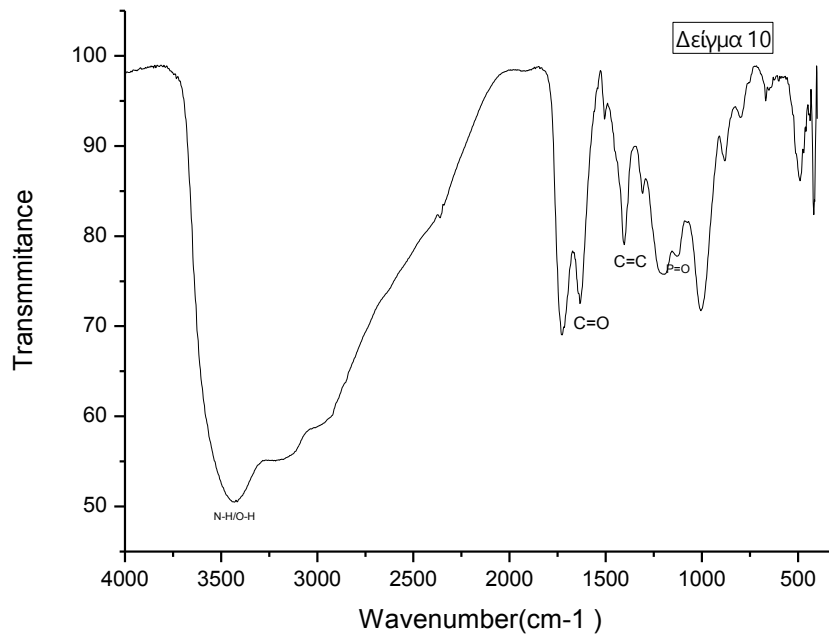
Διάγραμμα 7: Φάσμα FTIR δείγματος 7



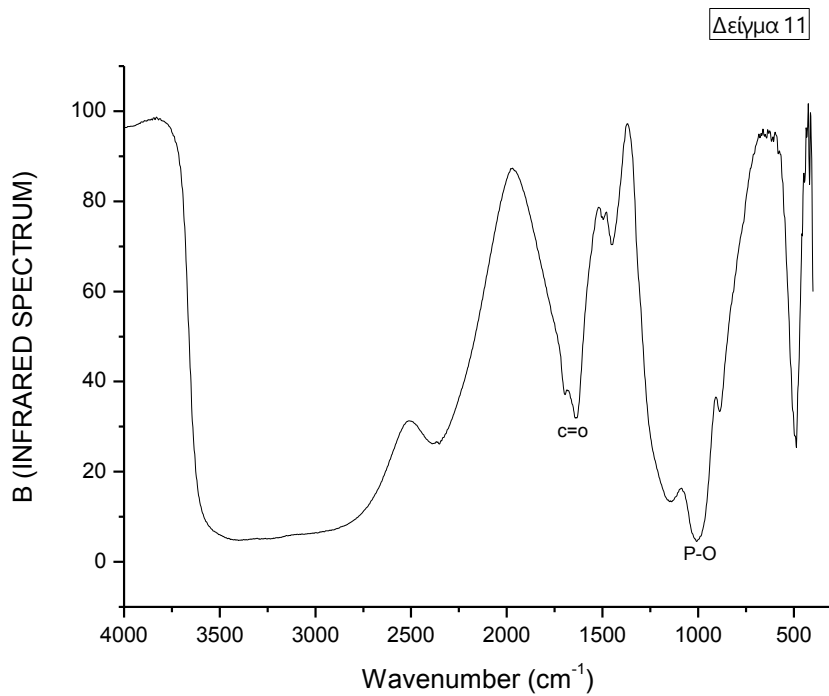
Διάγραμμα 8: Φάσμα FTIR δείγματος 8



Διάγραμμα 9: Φάσμα FTIR δείγματος 9



Διάγραμμα 10: Φάσμα FTIR δείγματος 10

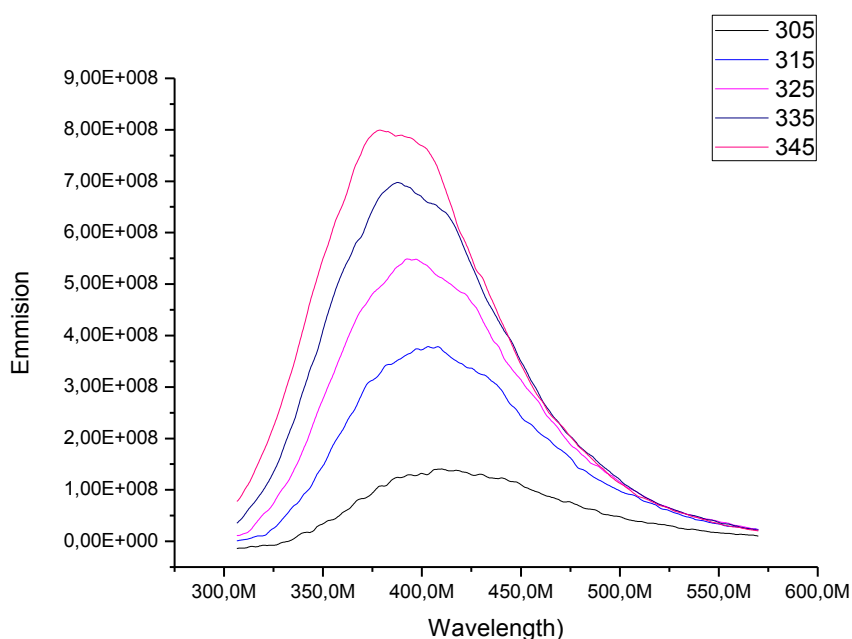


Διάγραμμα 11: Φάσμα FTIR δείγματος 11

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των κβαντικών τελειών άνθρακα που έχουν παρασκευαστεί σε αυτόκλειστο (δείγματα 6 και 7), σε εργαστηριακό αντιδραστήρα μικροκυμάτων (δείγμα 8 και 9) και σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων (δείγμα 10) και σε εργαστηριακό φούρνο μικροκυμάτων αλλά σε ατμοσφαιρική πίεση (δείγμα 11). Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μία κορυφή στα $3417\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ που αντιστοιχεί σε δεσμούς N-H/O-H, δεσμοί οι οποίοι επιβεβαιώνουν την παρουσία αζώτου στις κβαντικές τελείες άνθρακα. Επίσης μία κορυφή που κυμαίνεται από $1618\text{-}1629\text{(cm}^{-1}\text{)}$ αντιστοιχεί σε δεσμό C=O και η κορυφή που εμφανίζεται στα $1222\text{(cm}^{-1}\text{)}$ αντιστοιχεί σε δεσμούς P=O και επιβεβαιώνει την παρουσία φωσφόρου στις τελείες. Τέλος, παρατηρείται και μια κορυφή στα $1007\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ που αντιστοιχεί σε δεσμούς P-O που επιβεβαιώνουν το doping (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) των κβαντικών τελειών με φώσφορο [17],[18].

6.4 Αποτελέσματα PL

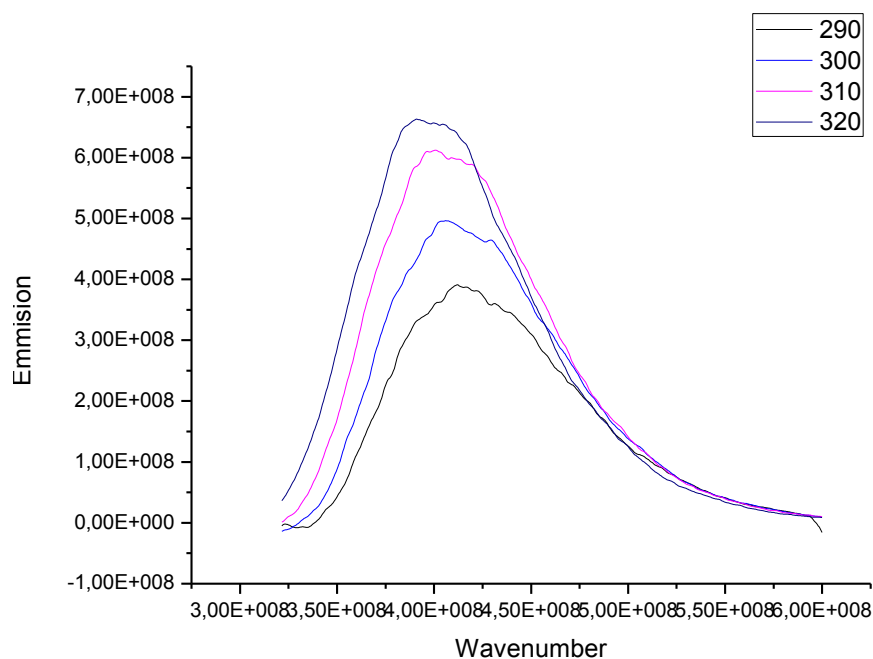
Η ανάλυση του PL πραγματοποιήθηκε στα δείγματα 4 και 7 και τα φάσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 12: Φάσμα PL δείγματος 7

Τα παραπάνω φάσμα λήφθηκαν μεταβάλλοντας τη διέγερση του δείγματος 7 από 305 έως 345nm. Είναι εύκολο να παρατηρήσει κάποιος τις κορυφές οι οποίες δημιουργούνται ανάλογα με τη διέγερση στην οποία έχει υποβληθεί το δείγμα. Όσο

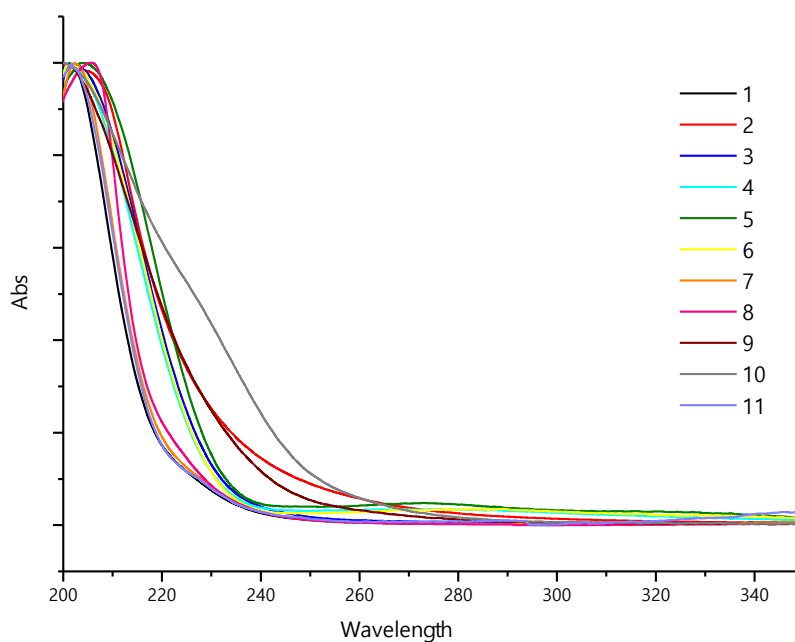
μειώνεται η διέγερση παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής προς τα δεξιά καθώς και μείωσή της έως ότου φαίνεται παρά ελάχιστα υπό διέγερση στα 305nm. Ο μέγιστος φθορισμός του δείγματος παρατηρείται στα 345nm.



Διάγραμμα 13: Φάσμα PL δείγματος 4

Τα παραπάνω φάσμα λήφθηκαν θέτοντας το δείγμα υπό διέγερση από τα 290-320nm με βήμα 10. Μπορεί να παρατηρηθεί ξανά μία κορυφή, η οποία όσο μειώνεται η διέγερση που προκαλείται στο δείγμα, μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Ο μέγιστος φθορισμός του δείγματος παρατηρείται στα 320nm [21].

6.5 Αποτελέσματα UV-vis



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα UV-vis όλων των δειγμάτων

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα από την ανάλυση UV-vis που πραγματοποιήθηκε. Από το διάγραμμα παρατηρούνται οι ομοιότητες στις καμπύλες των δειγμάτων που έχουν ντοπαρισθεί με φώσφορο, οι ομοιότητες στις καμπύλες των δειγμάτων που έχουν ντοπαρισθεί με άζωτο καθώς και αυτές των δειγμάτων που περιέχουν και φώσφορο και άζωτο. Επίσης, από το διάγραμμα της απορρόφησης των δειγμάτων (κυρίως αυτών που περιέχουν φώσφορο και άζωτο) παρατηρείται ότι πραγματοποιείται απορρόφηση στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (200-340nm). Τα δείγματα αυτά έχουν ανοιχτό κίτρινο χρώμα στο φως της ημέρας ενώ υπό λάμπα UV παρουσιάζουν ένα ανοιχτό μπλε χρώμα. [19],[20].

6.6 Αποτελέσματα Ηλεκτρικών Μετρήσεων με χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV)

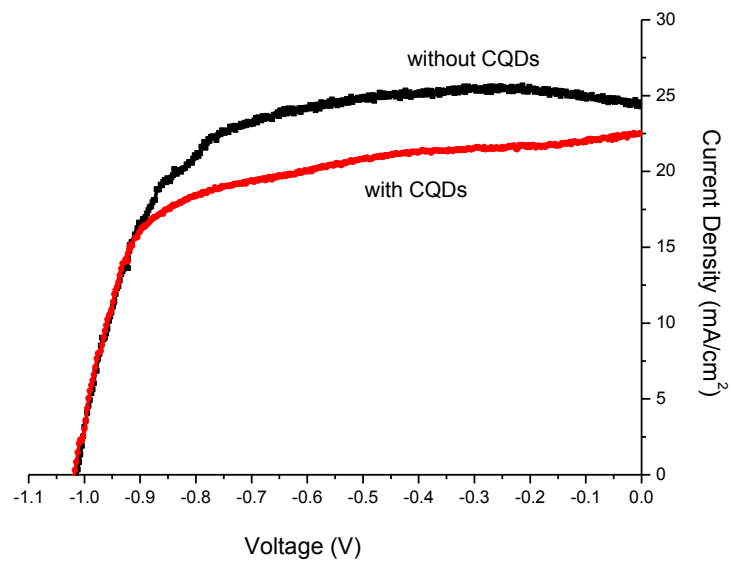
Μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν φωτίζοντας τα περοβσκιτικά κελιά (PSCs) με φως που προσομοιώνει αυτό του ηλίου (1 ήλιος, 100 mW/cm²) το οποίο εκπεμπόταν από μία πηγή 300W Xe και φιλτραρίστηκε στα 1,5M G με χρήση κατάλληλων οπτικών φίλτρων (Oriel). Η ενεργή περιοχή ορίστηκε στα 0,14cm², χρησιμοποιώντας μία μαύρη μάσκα μπροστά από τις κυψελίδες για να αποφευχθεί οποιαδήποτε είσοδος φωτός μέσα στην κυψελίδα. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV) στο Autolab potentiostat σε λειτουργία δύο ηλεκτροδίων με ρυθμό σάρωσης στα 100 mVs⁻¹.

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα ενσωματώθηκαν στην τιτανία (TiO₂) των φωτοηλεκτροδίων των περοβσκιτικών κελιών με στόχο να ενισχύσουν το ρόλο του TiO₂, δηλαδή τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο φωτοηλεκτρόδιο. Οι PSCs εξετάστηκαν κάτω από φωτισμό ενός ήλιου. Το διάγραμμα 15 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές καμπύλες όλων των κυψελίδων με και χωρίς κβαντικές τελείες άνθρακα, ενώ ο πίνακας 2 συνοψίζει τις υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παραμέτρους.

Είναι εμφανές ότι η προσθήκη κβαντικών τελειών άνθρακα ευαισθητοποιημένων τόσο με άζωτο όσο και με φώσφορο έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποδοτικών ηλιακών κυψελίδων και επομένως οι κβαντικές τελείες άνθρακα δρουν αποτελεσματικά ως μεταφορείς ηλεκτρονίων στο φωτοηλεκτρόδιο. Οι ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρικών παραμέτρων πιο συγκεκριμένα, πυκνότητας φωτορεύματος 22,5 mA/cm², V_{oc}, δηλαδή τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (1,02V) και παράγοντα πλήρωσης (0,65). Έτσι, παρουσιάζουν απόδοση ύψους 15%. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόκειται για προκαταρκτικά πειράματα και γι αυτό το λόγο οι παράμετροι και η απόδοση των ηλιακών κελιών με CQDs είναι χαμηλότερες απ αυτές των κελιών αναφοράς.

Πίνακας 2 . Υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παράμετροι για τα ηλιακά κελιά με και χωρίς CQDs

	J _{sc}	V _{oc}	FF	η%
PSCs με CQDs	22,50	1,02	0,65	14,97
PSCs	24,49	1,01	0,70	17,22



Διάγραμμα 15 : Χαρακτηριστικές καμπύλες LSV για τα ηλιακά κελιά με και χωρίς CQDs

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό τη σύνθεση τροποποιημένων κβαντικών τελειών άνθρακα και τον χαρακτηρισμό τους. Η σύνθεση των υλικών αυτών επετεύχθη χρησιμοποιώντας αυτόκλειστο καθώς και με τη χρήση μικροκυμάτων. Μελετήθηκε επίσης το ντοπάρισμα των κβαντικών τελειών άνθρακα είτε με φώσφορο, είτε με άζωτο είτε και με τις παραπάνω ενώσεις. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα.
- Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ανάλυση του FTIR επιβεβαιώνουν το ντοπάρισμα των κβαντικών τελειών είτε με φώσφορο, είτε με άζωτο είτε και με τον συνδυασμό τους.
- Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές που παρατηρούνται στα 1140, 1007 και 886 (cm^{-1}) μπορούν να αποδοθούν στους δεσμούς P=O, P-O και P-O-H αντίστοιχα και επιβεβαιώνουν τον επιτυχή εμποτισμό των κβαντικών τελειών άνθρακα με φώσφορο. Αντίστοιχα, η κορυφή στα 3460 (cm^{-1}) η οποία οφείλεται στους δεσμούς N-H, οι κορυφές στα 1500 (cm^{-1}) που αντιστοιχούν στους δεσμούς C=N και οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1262(cm^{-1})και στα 1305 (cm^{-1}) και οφείλονται στους δεσμούς C-N επιβεβαιώνουν το doping των κβαντικών τελειών με άζωτο.
- Από την ανάλυση PL προκύπτει ότι όσο μειώνεται η διέγερση των δειγμάτων παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής προς τα δεξιά Ο μέγιστος φθορισμός του δείγματος 7 (N-P-CQDS) παρατηρείται στα 320nm ενώ του δείγματος 4 (N-doped-CQDS) στα 340nm.
- Από το διάγραμμα της απορρόφησης στην ανάλυση UV-Vis προκύπτει ότι τα δείγματα (κυρίως αυτά που περιέχουν φώσφορο και άζωτο) απορροφούν στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (200-340nm).
- Παρατηρείται ομοιότητα στις καμπύλες στο φάσμα του UV-Vis σε όλες τις καμπύλες των δειγμάτων εμποτισμένων με άζωτο.
- Παρατηρείται ομοιότητα επίσης στις καμπύλες στο φάσμα του UV-Vis στα δείγματα που περιέχουν φώσφορο και άζωτο.
- Οι κβαντικές τελείες άνθρακα ενσωματώθηκαν στην τιτανία (TiO_2) των φωτοηλεκτροδίων των περοβσκιτικών κελιών. Είναι εμφανές ότι η προσθήκη κβαντικών τελειών άνθρακα ευαισθητοποιημένων με άζωτο και φώσφορο ταυτόχρονα έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποδοτικών

ηλιακών κυψελίδων και επομένως οι κβαντικές τελείες άνθρακα δρουν αποτελεσματικά ως μεταφορείς ηλεκτρονίων στο φωτοηλεκτρόδιο. Οι ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν υψηλές τιμές ηλεκτρικών παραμέτρων πιο συγκεκριμένα, πυκνότητας φωτορεύματος $22,5 \text{ mA/cm}^2$, V_{oc} , $1,02\text{V}$ και παράγοντα πλήρωσης $0,65$. Έτσι, παρουσιάζουν απόδοση ύψους 15% .

Βιβλιογραφία

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
- [2] Μ. Ιωάννου, Μεταπτυχιακή εργασία, Μελέτη Μεταβατικής απορρόφησης σε σύστημα κβαντικών τελειών που εμφανίζουν φαινόμενα οπτικής απορρόφησης, (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007).
- [3] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots*, (Wiley, New York, 2001).
- [4] Y. Wang and A. Hu, "Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 34, p. 6921, Jun. 2014.
- [5] S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 362–381, 2015
- [6] L. Jacak, "Semiconductor quantum dots - towards a new generation of semiconductor devices," *Eur. J. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 487–497, Nov. 2000.
- [7] Οδηγός Μελέτης και Υλοποίησης Φωτοβολταϊκών Έργων, Μωυσής Δαμιανίδης, Η.Μ. Γεώργιος Κατσαρός, Δρ Η.Μ. Ματθαίος Τόλης, Μ.Μ. Φώτιος Στεργιόπουλος, Η.Μ. Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2011
- [8] "FTIR- spectroscopy in microbial and material analysis" Jürgen Schmitt, Hans-Curl Flemming
- [9] Φασματομετρικές μέθοδοι, Γ' έκδοση, Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου Καθηγήτρια ΕΜΠ
- [10]]R. Pescok, D. Shiels, T. Cairns and I. Mc. Williamin "Σύγχρονες Μέθοδοι στην Χημική Ανάλυση» (απόδοση στα Ελληνικά από Σ. Βολιώτη), εκδ. Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980, κεφ.9.
- [11] https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/N-Methyl-2-pyrrolidone>
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid
- [14] F. Yang *et al.*, "Controllable and eco-friendly synthesis of P-riched carbon quantum dots and its application for copper (II) ion sensing," *Applied Surface Science*, vol. 448, pp. 589–598, Aug. 2018.

- [15] D. Carolan, C. Rocks, D. B. Padmanaban, P. Maguire, V. Svrcek, and D. Mariotti, "Environmentally friendly nitrogen-doped carbon quantum dots for next generation solar cells," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 1, no. 7, pp. 1611–1619, 2017.
- [16] J. Yu, C. Xu, Z. Tian, Y. Lin, and Z. Shi, "Facilely synthesized N-doped carbon quantum dots with high fluorescent yield for sensing Fe^{3+} ," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 3, pp. 2083–2088, 2016.
- [17] H. Li *et al.*, "Microwave-assisted synthesis of N,P-doped carbon dots for fluorescent cell imaging," *Microchim Acta*, vol. 183, no. 2, pp. 821–826, Feb. 2016.
- [18] N. A. Travlou, D. A. Giannakoudakis, M. Algarra, A. M. Labella, E. Rodríguez-Castellón, and T. J. Badosz, "S- and N-doped carbon quantum dots: Surface chemistry dependent antibacterial activity," *Carbon*, vol. 135, pp. 104–111, Aug. 2018.
- [19] Microwave-assisted synthesis of N,P-doped carbon dots for fluorescent cell imaging Hua Li & Fang-Qi Shao & Si-Yuan Zou & Qi-Jing Yang & Hong Huang & Jiu-Ju Feng & Ai-Jun Wang
- [20] Environmentally friendly nitrogen-doped carbon quantum dots for next generation solar cells, Darragh Carolan, Conor Rocks Dilli Babu Padmanaban, Paul Maguire, Vladimir Svrcek and Davide Mariotti
- [21] Bright-blue-emission nitrogen and phosphorus doped carbon quantum dots as a promising nanoprobe for detection of Cr (VI) and ascorbic acid in pure aqueous solution and in living cell Vikas Kumar Singh, Virendra Singh, Pradeep Kumar Yadav, Subhash Chandra, Daraksha Bano, Vijay Kumara, Biplob Koch, Mahe Talat and Syed Hadi Hasan,

