

Περίληψη

Στην διατριβή αυτή χρησιμοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί πρώτων αρχών για την μελέτη πρότυπων οργανικών ημιαγωγικών υλικών και της αλληλεπίδρασης τους με ανόργανα υλικά όπως εμφανίζονται στις διατάξεις της τεχνολογίας των οργανικών ηλεκτρονικών. Τα κύρια αποτελέσματα της διατριβής μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

Αρχικά, εξετάστηκαν οι δομικές λεπτομέρειες των μοριακών κρυσταλλικών δομών που σχηματίζουν οργανικοί ημιαγωγοί διαφόρων ειδών. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δότες ηλεκτρονίων, όπως τα μικρά οργανικά μόρια ναφθαλένιο, ανθρακένιο, τετρακένιο, το πεντακένιο και τα πολύμορφα του αλλά και πολυμερή όπως το πολυθειοφαίνιο P3HT. Επιπλέον μοντελοποιήθηκαν δέκτες ηλεκτρονίων, όπως ο μοριακός κρύσταλλος που σχηματίζουν τα C₆₀ φουλερένια και το παράγωγο τους PC₆₀BM. Για όλα αυτά τα οργανικά συστήματα υπολογίστηκαν οι σταθερές, ενεργειακά προτιμητέες κρυσταλλικές τους δομές. Συμπερασματικά, βρέθηκε η σχέση μεταξύ του μήκους των ακενίων και του ενεργειακού τους χάσματος καθώς επίσης εντοπίστηκαν διαφορές στην ηλεκτρονική απόκριση των πολυμόρφων του πεντακενίου.

Για το PC₆₀BM η ενεργειακά προτιμητέα κρυσταλλική κυβική δομή είναι η απλή κυβική (SC), λίγο χαμηλότερα ενεργειακά από την ενδοκεντρομένη (BCC), ενώ την υψηλότερη ενέργεια εμφανίζει η ολοεδρικά κεντρομένη κυβική (FCC) σε αντίθεση με τον μοριακό κρύσταλλο του C₆₀ όπου η δομή ισορροπίας είναι η FCC. Η ενεργειακή προτίμηση των SC και BCC δομών για το PC₆₀BM συσχετίστηκε με την ύπαρξη δεσμού υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών μορίων, δεσμός που απουσιάζει στην FCC δομή. Ο κρύσταλλος που σχηματίζουν οι αλυσίδες του P3HT μοντελοποιήθηκε βάση πειραματικών δεδομένων και υπολογίστηκε η ηλεκτρονική απόκριση του υλικού. Τα αποτελέσματα δείχνουν έντονη ανισοτροπία στην διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon(\omega)$, με δύο έντονες απορροφήσεις στην $\epsilon(\omega)$ κατά μήκος των αλυσίδων και λιγότερο έντονες στην κάθετη διεύθυνση στο επίπεδο των δακτυλίων. Στην τρίτη διεύθυνση, κατά μήκος των πλευρικών αλκυλομάδων, εμφανίζεται χαμηλή απορρόφηση στην $\epsilon(\omega)$ σε ενέργειες υψηλότερες από 4 eV.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι συνεχείς μετασχηματισμοί των μοριακών κρυστάλλων του C₆₀ φουλερενίου και του παράγωγου τους PC₆₀BM. Οι

μετασχηματισμοί ενώνουν με συνεχή τρόπο το BCC πλέγμα με το FCC ή το BCC με το FCC μέσω του SC. Για το C₆₀ κατά μήκος των μετασχηματισμών εντοπίστηκε ένα νέο πολύμορφο με BCC πλέγμα και επιπλέον βρέθηκαν πολυμερικές δομές του C₆₀, όπου τα μόρια έχουν συνδεθεί μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Υπολογίστηκε η ιδεατή αντοχή (ideal strength) των δομών αυτών και χαρακτηρίστηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητές τους. Για το PC₆₀BM, σύμφωνα με τους υπολογισμούς, αποδείχθηκε η ύπαρξη πολλών διαφορετικών διαδρομών κατά μήκος των μετασχηματισμών ανάλογα με την θέση της επιπρόσθετης χημικής ομάδας (‘ουράς’) σε σχέση με το C₆₀. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει τον σημαντικό ρόλο της ‘ουράς’ του μορίου στις ατομικές λεπτομέρειες της δομής κατά τον σχηματισμό των μοριακών κρυστάλλων. Επιπλέον, εντοπίστηκαν οι διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι σταθερές και μετασταθείς δομές που βρέθηκαν κατά μήκος των μετασχηματισμών.

Ακολούθως, εξετάστηκε η επίδραση πρότυπων ατελειών (H₂O και O₂) στους οργανικούς ημιαγωγούς PC₆₀BM και P3HT. Βρέθηκαν οι δομές που δημιουργούνται κατά την είσοδο των ατελειών στους μοριακούς κρυστάλλους. Επιπλέον συσχετίστηκαν οι δομές που σχηματίζονται με μεταβολές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ημιαγωγών. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το O₂ στο PC₆₀BM και στο P3HT σχηματίζει διάφορες σταθερές δομές, είτε με την χημική σύνδεση του με τα μόρια (chemisorption) είτε χωρίς αυτή (physisorption). Αναλόγως της σύνδεσης του μπορεί να δημιουργούνται στάθμες στο εσωτερικό του ενεργειακού χάσματος. Αυτές οι στάθμες λειτουργούν ως παγίδες των φορέων αγωγιμότητας του κάθε ημιαγωγού. Λιγότερη επίδραση φαίνεται να έχει το H₂O, το οποίο εισέρχεται στο εσωτερικό των κρυστάλλων, δεν σχηματίζει δεσμούς με τα υλικά και έχει πρακτικά μηδενική επίδραση στις ιδιότητες του P3HT, ενώ στο PC₆₀BM σχηματίζει μια στάθμη κοντά στη ταινία σθένους. Ακόμα, κατά την αλληλεπίδραση του μοριακού κρυστάλλου του πεντακενίου με μόρια ατελειών H₂, O₂ και H₂O, δημιουργούνται σταθερές δομές. Για αυτές τις δομές που φιλοξενούν ατέλειες, υπολογίστηκαν οι τρόποι δόνησής τους. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τις χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης των ατελειών οι οποίες σε συνδυασμό με κατάλληλα πειραματικά δεδομένα και τεχνικές, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο ύπαρξης ατελειών, αλλά και την ταυτοποίηση των ατομικών λεπτομερειών των δομών στις πειραματικές διαδικασίες.

Τέλος, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση οργανικών ημιαγωγών με τις ανόργανες μεταλλικές επιφάνειες του αργύρου και του χρυσού. Εξετάστηκε η πιθανότητα

προσρόφησης του $PC_{60}BM$ στην επιφάνεια του αργύρου με διαφορετική τοποθέτηση της ‘ουράς’ και βρέθηκε ότι αναλόγως με τον τρόπο σύνδεσης με την επιφάνεια, αλλάζει και η επίδραση στο έργο εξόδου του συστήματος. Το αποτέλεσμα αυτό δίνει σημαντικές πληροφορίες για την μετακίνηση των φορέων αγωγιμότητας στην διεπιφάνεια, αναλόγως με την πρόσδεση του $PC_{60}BM$. Επιπλέον, εξετάστηκε η προσρόφηση και στις δύο μεταλλικές επιφάνειες ενός μορίου $PC_{60}BM$ με την ‘ουρά’ παράλληλα με την επιφάνεια και η επίδραση στο έργο εξόδου των συστημάτων βρέθηκε παρόμοια με αυτή που έχει αναφερθεί κατά την πρόσδεση του C_{60} . Επίσης, μελετήθηκε η προσρόφηση μιας αλυσίδας P3HT στις δύο μεταλλικές επιφάνειες και βρέθηκε η προτιμητέα σύνδεση. Ισχυρότερη ενέργεια σύνδεσης εμφανίζει η σύνδεση με την επιφάνεια του χρυσού, ενώ μετά την προσρόφηση και στις δύο επιφάνειες το έργο εξόδου βρέθηκε μικρότερο. Σημαντικότερη είναι η μείωση που υπολογίζεται για τον χρυσό, με αποτέλεσμα τα έργα εξόδου των δύο συστημάτων μετά την σύνδεση του P3HT να είναι παρόμοια.