

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**ANALISI MEDIANTE SPETTROSCOPIA EPR DEI PROCESSI
FOTOINDOTTI IN NUOVI MATERIALI ORGANICI FOTOVOLTAICI**

Relatore: Dott. LORENZO FRANCO

Controrelatore: Dott. ENZO MENNA

Laureando: MATTIA MOSCA

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

Indice

Abbreviazioni	5
Introduzione	7
1. PARTE PRIMA	9
1.1. Introduzione al fotovoltaico	9
1.1.1. La cella fotovoltaica	9
1.1.2. Le celle fotovoltaiche inorganiche	11
1.1.3. Le celle fotovoltaiche organiche	12
1.1.4. Meccanismi fotofisici nelle BHJSC	15
1.1.5. Morfologia	16
1.1.6. Principali parametri energetici per la caratterizzazione della coppia D-A	17
1.1.7. Strategie per ottimizzare l'efficienza delle celle	18
1.2. La spettroscopia EPR	21
1.2.1. I radicali nella spettroscopia EPR	22
1.2.2. Lo stato di tripletto	26
1.2.3. Le coppie radicaliche spin-correlate (SCRCP)	31
1.2.4. L'esperimento EPR in onda continua	34
1.2.5. Light-induced EPR (LEPR)	35
1.2.6. Time-resolved EPR (TR-EPR)	37
1.3. Nuovi materiali per il fotovoltaico	43
1.3.1. P3HT	43
1.3.2. PCBM	45
1.3.3. ICMA e ICBA	46
1.3.4. MC52	49
1.3.5. APFO3, PCDTBT e Psif-DBT	51
1.3.6. PTB7	53
1.3.7. PCBTDPP	55
2. PARTE SECONDA – RISULTATI SPERIMENTALI	57
2.1. Preparazione campioni	57
2.2. Strumentazione usata	58
2.3. Analisi e simulazione degli spettri	59
2.4. Derivati fullerenici	60
2.5. APFO3, PCDTBT e Psif-DBT	68
2.6. PTB7	78
2.7. PCBTDPP	85
Conclusioni	91
Bibliografia	93

Abbreviazioni

BHJSC	Bulk-HeteroJunction Solar Cell
diss	dissociazione delle cariche
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ET	Energy Transfer
ff	Filling Factor
ful	fullerene
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ISC	Inter-System Crossing
I_{sc}	corrente di corto circuito
J_{sc}	densità di corrente di corto circuito
LEPR	Light-induced EPR
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ODCB	o-diclorobenzene
pol	polimero
rec	ricombinazione
SCRP	coppia radicalica spin-correlata
sol	soluzione
stato CS	Charge Separated state, stato a carica separata
stato CT	Charge Transfer state, stato a trasferimento di carica
TE	Trasferimento Elettronico
TR-EPR	Time-Resolved EPR
Tric	ricombinazione delle cariche a tripletto
V_{oc}	tensione a circuito aperto
ZFS	Zero-Field Splitting

Introduzione

Da qualche anno molti gruppi di ricerca interdisciplinari, che coinvolgono chimici, ma anche fisici e ingegneri, si sono indirizzati allo studio e allo sviluppo di celle fotovoltaiche polimeriche. Questi dispositivi presentano notevoli vantaggi rispetto alle più conosciute celle a base di silicio, che costituiscono la quasi totalità dei pannelli solari attualmente commercializzati ed installati. In particolare le celle solari plastiche, come vengono spesso indicate le celle fotovoltaiche a base polimerica, sono potenzialmente più leggere, economiche ed hanno la proprietà di essere flessibili ed adattabili ad una grande varietà di usi. Inoltre le tecnologie di produzione di celle polimeriche possono utilizzare molte delle tecniche di stampa consolidate, contribuendo ad un possibile rapido ingresso sul mercato delle celle solari plastiche. Attualmente le efficienze raggiunte da questi dispositivi sono abbastanza lontane da quelle ottenute con le celle a semiconduttori inorganici, ma il rapido sviluppo che hanno dimostrato nel corso degli ultimi anni è estremamente promettente per un prossimo futuro.

Il principio di funzionamento di queste celle, in generale, si basa sul trasferimento elettronico promosso dall'assorbimento di radiazione luminosa in un materiale costituito da una miscela di almeno due componenti, un materiale elettron-donatore (normalmente il polimero), ed un materiale elettron-accettore, costituito tipicamente da un derivato fullerenico.

I polimeri utilizzati nelle celle solari sono polimeri semiconduttori coniugati in grado sia di assorbire fotoni nella zona spettrale del visibile che di trasportare cariche con buona efficienza. Le grandi potenzialità di queste celle polimeriche derivano dal fatto che modificando la struttura molecolare delle componenti (polimero e derivato fullerenico) si è in grado di variare le proprietà fisiche del materiale, al fine di ricercare la migliore combinazione tra efficienza, costo e destinazione d'uso.

Lo studio di miscele polimeriche fotovoltaiche può essere condotto attraverso diversi metodi, che vanno dalla determinazione delle proprietà fotovoltaiche dei dispositivi finiti, allo studio dei materiali mediante tecniche microscopiche, elettrochimiche, ottiche, magnetiche e di diffrazione ai raggi x.

Nella presente tesi, in particolare, è stato condotto uno studio di numerosi materiali fotovoltaici costituiti da miscele polimero:fullerene di recente sviluppo, condotto tramite la spettroscopia di Risonanza Paramagnetica Elettronica (EPR).

La spettroscopia EPR si è dimostrata uno strumento molto utile per studiare i materiali fotovoltaici organici poiché in seguito ad assorbimento di luce e ai processi di trasferimento elettronico, si formano varie specie paramagnetiche. Tra queste vi sono i portatori di carica,

identificabili nei radicali cationi ed anioni del materiale elettron-donatore ed elettron-accettore rispettivamente. Inoltre, a seguito dell'assorbimento di luce si possono formare ulteriori specie eccitate paramagnetiche quali gli stati di tripletto, che sono generati e decadono seguendo diversi percorsi determinati dalle caratteristiche delle molecole di donatore ed accettore. Mediante la spettroscopia EPR si possono identificare le specie fotogenerate e i loro processi di conversione e decadimento.

I materiali analizzati in questa tesi, sono stati studiati in soluzione, in stato solido e in miscele ottenute combinando fra loro i vari polimeri con derivati fullerenici a disposizione.

In questa tesi è stato fatto uso di due varianti della tecnica EPR. La prima è il Light-induced EPR, una spettroscopia stazionaria che permette di registrare lo spettro EPR delle sole specie paramagnetiche generate dalla radiazione luminosa, eliminando il contributo di altre specie paramagnetiche stabili. Con questa tecnica sarà possibile rilevare, nei materiali presi in esame, le specie radicaliche formate dal trasferimento elettronico. L'altra tecnica di cui si farà uso è il Time-resolved EPR, una spettroscopia transiente con la quale è possibile studiare l'evoluzione temporale dei segnali EPR delle specie fotogenerate. In particolare con questa tecnica è possibile rilevare sia le specie radicaliche e sia le specie in stato di tripletto che non sono visibili con la tecnica LEPR a causa della loro bassa concentrazione ed al loro breve tempo di vita.

Dagli esperimenti condotti sono stati individuati i numerosi possibili meccanismi fotofisici che possono avvenire all'interno di questi sistemi e si è cercato di mettere in risalto le differenze che intercorrono tra i vari materiali studiati.

La tesi è suddivisa in tre parti principali.

- Nella prima parte verrà fatta dapprima una breve introduzione al fotovoltaico organico e nello specifico alle celle solari che fanno uso di polimeri e fullereni. Verranno poi forniti alcuni elementi teorici riguardanti la spettroscopia EPR e di come essa possa essere applicata allo studio dei sistemi in esame in modo da poter meglio comprendere i dati ottenuti. Infine verranno presentati i nuovi materiali studiati in questa tesi con le loro caratteristiche principali.
- Nella seconda parte verranno presentati i risultati ottenuti nel corso di questa tesi e la loro possibile interpretazione in base alle caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali indagati.
- Nella terza e ultima parte verranno espone le conclusioni a cui questo lavoro ha portato. Si cercherà, inoltre, di valutare quali potrebbero essere i possibili lavori futuri per il proseguo della ricerca in questo ambito.

1. PARTE PRIMA

1.1. Introduzione al fotovoltaico

Attualmente la maggior parte dell'energia prodotta dall'uomo è derivata dai combustibili fossili, sostanze derivate dalla trasformazione (carbogenesi) di materiale organico seppellitosi sottoterra nel corso delle ere geologiche, in forme molecolari via via più stabili e ricche di carbonio.

Questa fonte di energia, però presenta due inconvenienti: ha un forte impatto sull'ambiente, a causa dell'inquinamento dovuto ai gas serra (prodotti nella combustione), ed è destinata ad esaurirsi.

Per far fronte alla richiesta di energia in continua crescita da parte della popolazione mondiale, alla progressiva diminuzione delle riserve di combustibili fossili e quindi alla maggiore attenzione verso i problemi ambientali, da diversi anni la ricerca, anche in ambito chimico, si è orientata verso lo sviluppo di nuove fonti di energia rinnovabile, tra cui l'energia solare.

Il nostro pianeta riceve dal sole una grande quantità di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica, che viene poi dissipata in calore. Un modo molto raffinato e assolutamente “pulito” di sfruttare l'energia che ci viene donata è quello di convertirla, mediante dispositivi fotovoltaici, in elettricità.

Attualmente la quantità di energia prodotta mediante questo metodo non è paragonabile a quella ricavata da fonti non rinnovabili e costituisce soltanto una piccola parte di quella ricavata da fonti rinnovabili, principalmente a causa dei costi e delle basse efficienze dei dispositivi fotovoltaici.

1.1.1. La cella fotovoltaica

Una cella fotovoltaica è un dispositivo capace di convertire l'energia della radiazione elettromagnetica in energia elettrica sfruttando l'effetto fotovoltaico. Questo effetto fu osservato per la prima volta nel 1839 da Becquerel e descritto poi da Einstein nel 1905 nella teoria dell'effetto fotoelettrico, del quale l'effetto fotovoltaico ne è una sottocategoria.

In generale, quando una radiazione elettromagnetica investe un materiale cristallino semiconduttore può, in certe condizioni, cedere la propria energia promuovendo alcuni degli elettroni in esso contenuti da uno stato legato (banda di valenza) ad uno in cui sono liberi di diffondere attraverso il materiale stesso (banda di conduzione).

La mancanza dell'elettrone nella sua posizione originaria viene chiamata “lacuna”, la quale è una quasiparticella che possiede una carica opposta a quella dell'elettrone ed è in grado di muoversi nel materiale. La migrazione di elettroni e lacune agli elettrodi di un dispositivo

fotovoltaico genera una differenza di potenziale e quindi una corrente.

Per misurare l'efficienza di una cella solare si usa un metodo standardizzato che consiste nel registrare la curva I-V (corrente in funzione del voltaggio applicato). La quantità di energia solare trasformata in energia elettrica da un dispositivo dipende dalla potenza dell'irraggiamento, dalla distribuzione spettrale della sorgente e dalla temperatura delle celle. Gli standard internazionalmente accettati per questo tipo di misura prevedono una temperatura fissata a 20°C e l'uso di una sorgente che fornisce un irraggiamento di 800W/m² e dotata di un filtro AM 1.5 che simula la distribuzione spettrale media del sole che giunge alle medie latitudini del pianeta. In assenza di illuminazione l'andamento della curva I-V è quello tipico di un diodo descritto dall'equazione:

$$I = I_0 \left(e^{qV/nK_bT} - 1 \right) \quad (\text{eq. 1})$$

dove I_0 è la corrente misurata per valori di potenziale negativi, q la carica dell'elettrone, K_b la costante di Boltzmann e n è un fattore di idealità che dipende dal processo di fabbricazione e dei materiali usati, ma che in prima approssimazione può essere considerato circa uguale a uno.

L'illuminazione ha l'effetto di traslare di una quantità pari a I_{sc} tutta la curva I-V, che a questo punto viene descritta dall'equazione

$$I = -I_{sc} + I_0 \left(e^{qV/nK_bT} - 1 \right) \quad (\text{eq. 2})$$

La figura seguente mostra più chiaramente la situazione.

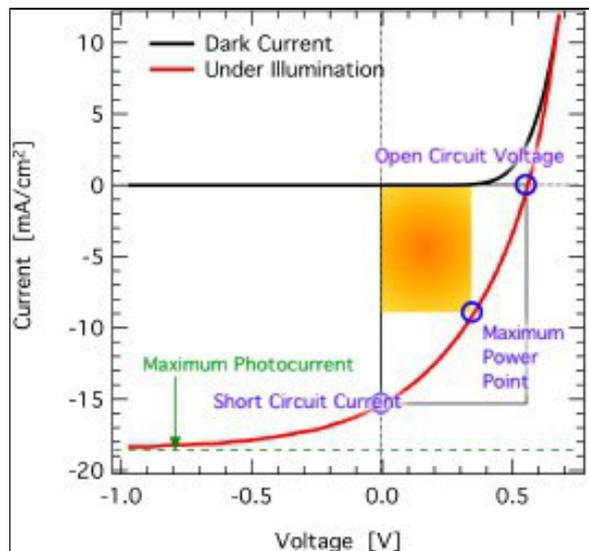


Figura 1: esempio di curva I-V

Dal grafico si ricavano a questo punto tutti i dati per definire la qualità della cella. I punti d'intersezione della curva con l'ascissa e l'ordinata definiscono rispettivamente i valori di V_{oc}

(tensione misurata a circuito aperto) e I_{sc} (corrente di corto circuito) della cella e il prodotto ne definisce la potenza massima idealmente erogabile. Invece, per trovare la massima potenza pratica della cella bisogna trovare il valore dell'area del più grande rettangolo sotteso dalla curva, i cui lati corrisponderanno a I_{mp} (intensità alla massima potenza) e V_{mp} (tensione alla massima potenza). Il rapporto tra la potenza massima pratica e la potenza massima ideale definisce il filling factor:

$$ff = I_{mp} V_{mp} / I_{sc} V_{oc} \quad (\text{eq. 3})$$

infine si può calcolare l'efficienza della cella (η) dall'equazione:

$$\eta = I_{sc} V_{oc} ff / P_{light} \quad (\text{eq. 4})$$

dove P_{light} è la potenza della luce incidente sul dispositivo.

1.1.2. Le celle fotovoltaiche inorganiche

Le celle solari ad oggi più usate sono costituite da semiconduttori inorganici, in particolare da silicio, e attualmente presentano delle efficienze che superano il 20 %, ff di 0.7 - 0.8, V_{oc} che vanno da 600 a 700 mV e densità di corrente (J_{sc}) tra 30 e 40 mA/cm² [1], a fronte, però di costi di produzione molto alti, soprattutto a causa dei vari trattamenti necessari a rendere il materiale adatto allo scopo.

Un'altra tipologia di celle fotovoltaiche è rappresentata dalle celle di Grätzel (o dye-sensitized solar cell) inventate da Michael Gratzel nel 1991, in cui le cariche vengono generate a seguito di un trasferimento elettronico fotoindotto da un colorante ad un semiconduttore inorganico.

Il principio di funzionamento della cella è il seguente: la radiazione incidente viene assorbita dal colorante portandolo in uno stato molecolare eccitato e da qui un elettrone viene trasferito alla banda di conduzione del semiconduttore. L'elettrone viene raccolto quindi all'anodo generando una differenza di potenziale tra i due elettrodi. Nella cella è presente una soluzione elettrolitica che ha il compito di trasportare le lacune al contro elettrodo, riportando il colorante allo stato di ossidazione di partenza in modo che possa partecipare ad un nuovo ciclo.

Come semiconduttore inorganico viene in genere utilizzata la titania, mentre il colorante può essere costituito da molecole organiche (squaraine, antocianine, porfirine...) o da complessi di metalli di transizione come il rutenio. Per la soluzione elettrolitica si sfrutta la coppia redox iodio/ioduro.

Le celle di questo tipo possono raggiungere efficienze del 10 % o superiori, V_{oc} di circa 0.7V, J_{sc} di qualche decina di mA/cm² e un ff di 0.7 [2], valori sensibilmente minori rispetto alle comuni celle al silicio cristallino, tuttavia abbastanza prossimi ai valori di efficienza di celle solari di silicio amorfo.

1.1.3. Le celle fotovoltaiche organiche

Da ormai qualche anno si sta conducendo la ricerca verso lo sviluppo di celle solari fatte interamente di materiale organico polimerico chiamate “bulk-heterojunction solar cell” o “celle solari ad eterogiunzione diffusa” (BHJSC), nelle quali la generazione di cariche avviene a seguito di un trasferimento elettronico fotoindotto da una matrice polimerica ad un materiale accettore intimamente disperso in essa. Un sistema di questo tipo costituisce un’eterogiunzione diffusa che ha il vantaggio di massimizzare la superficie di contatto tra le due componenti.

I materiali donatori usati sono polimeri π -coniugati, contenenti quindi doppi legami, ma anche anelli aromatici, eterocicli ed anelli fusi. Questi sono pertanto buoni conduttori di elettroni e lacune. Il materiale accettore è costituito normalmente da derivati fullerenici di vario tipo, anche se recentemente si è aperta la possibilità di usare speciali polimeri progettati per essere in grado di accogliere elettroni. Le celle realizzate in questa modalità prendono il nome di celle “all polymer”.

Oltre al materiale fotoattivo, per completare la cella si è soliti usare un catodo costituito da ITO (ossido di indio e stagno) depositato su vetro o su un film plastico (tipicamente PET), un anodo normalmente realizzato in alluminio o calcio depositato per evaporazione e uno strato conduttivo costituito da una miscela di due polimeri chiamata PEDOT:PSS o poli(3,4-etilendioossitiofene) poli(stirensolfonato) che ha il compito di facilitare il trasporto delle lacune verso il catodo. Possono venire impiegati anche altri tipi di materiali oltre al PEDOT:PSS per filtrare le cariche in prossimità degli elettrodi, come ad esempio: ZnO, MoO₃, V₂O₅ e altri. Così facendo si cerca di diminuire la probabilità del processo di ricombinazione che, come si vedrà più avanti, è una delle cause principali di perdita di efficienza fotovoltaica. Tutta la cella viene incapsulata (con vetro e resina sigillante) per cercare di eliminare la presenza dell’ossigeno, il quale è il maggior responsabile delle reazioni di degradazione nei dispositivi.

In figura 2 si riporta lo schema costruttivo di una tipica cella solare polimerica ad eterogiunzione diffusa.

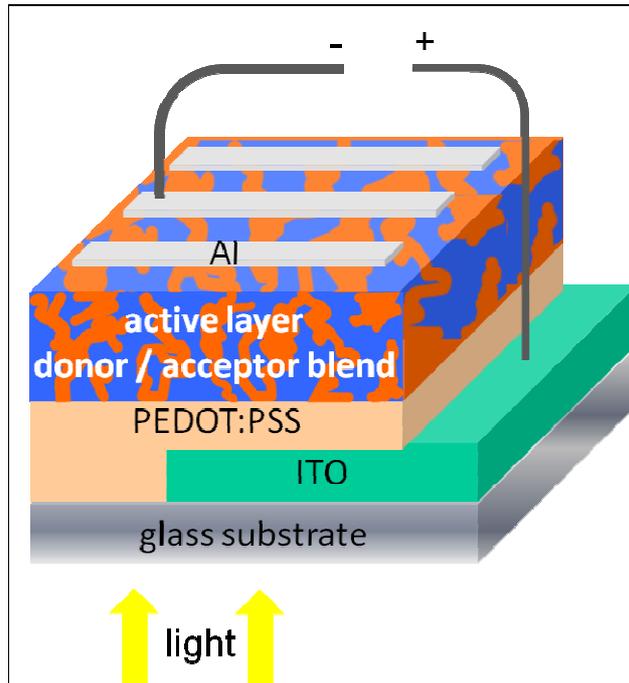


Figura 2: schema di una tipica cella solare polimerica ad eterogiunzione diffusa

La struttura fin qui descritta rappresenta la configurazione normalmente adottata per la produzione di celle, tuttavia esistono alcune varianti costruttive che servono a migliorare le caratteristiche del dispositivo. Ad esempio si possono usare metalli con un livello di Fermi più basso, come l'argento, per fungere da elettrodo. Questo materiale è più difficilmente ossidabile ad opera dell'ossigeno e questo contribuisce ad aumentare il tempo di vita del dispositivo. La pasta di argento, inoltre, può essere applicata direttamente sul supporto, a differenza dell'alluminio o del calcio che devono essere depositati per evaporazione, il quale è un processo sicuramente poco conveniente in termini industriali. Poiché con questa costruzione lo strato di ITO diventa l'anodo e l'argento il catodo, la cella viene chiamata "invertita".

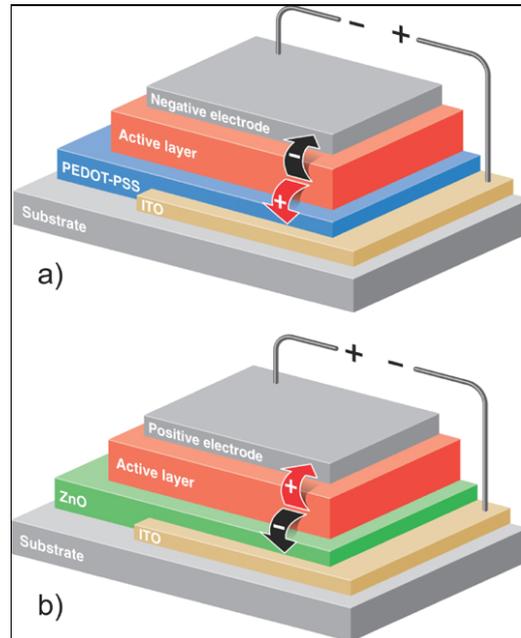


Figura 3: schema di una cella polimerica a geometria normale (a) ed invertita (b)

Un'altra possibile variante è rappresentata dalle celle tandem, in cui vengono combinate assieme due o più celle singole con materiali fotosensibili diversi, scelti in maniera che siano complementari verso l'assorbimento della luce solare. Come schematizzato in figura 4, entrambe le celle assorbono una parte delle radiazioni incidenti e riflettono quella che non riescono ad assorbire sull'altra cella, massimizzando così la raccolta della luce solare a tutte le lunghezze d'onda.

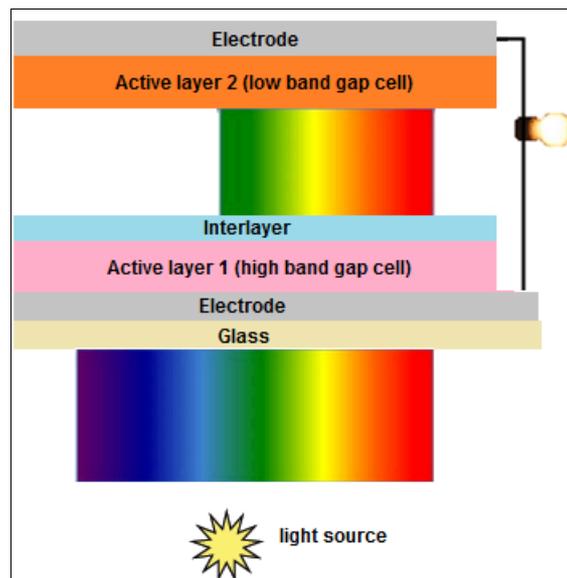


Figura 4: schema di una cella polimerica tandem [3]

1.1.4. Meccanismi fotofisici nelle BHJSC

Nello strato fotosensibile possono avvenire numerosi processi. Questi, in generale, causano la formazione e la ricombinazione di cariche e la formazione e il decadimento di stati eccitati.

Come già accennato, il meccanismo che sta alla base del funzionamento di una cella organica è il trasferimento elettronico da un materiale donatore ad uno accettore indotto da una fotoeccitazione.

Il materiale donatore allo stato elettronico fondamentale (S_0) quando viene colpito da una radiazione elettromagnetica di energia adeguata viene portato in uno stato elettronico eccitato di singoletto (S_{1+n} dove n dipende dall'energia della radiazione incidente) e rilassa molto velocemente allo stato eccitato più basso (S_1) per conversione interna e rilassamento vibrazionale. L'eccitone è una specie avente una certa mobilità e quindi può diffondere all'interno del materiale stesso attraverso il meccanismo di energy transfer. Da qui lo stato eccitato può procedere in diversi modi: può decadere di nuovo allo stato elettronico fondamentale S_0 in maniera non radiativa (per conversione interna e rilassamento vibrazionale) o radiativa (per fluorescenza), può evolvere allo stato di tripletto T_1 attraverso il fenomeno dell'Inter-System Crossing (ISC) ed infine, se il suo tempo di vita lo permette, può riuscire a migrare fino a giungere in prossimità del materiale accettore. In quest'ultimo caso il materiale donatore può interagire con l'accettore cedendo la propria energia, attraverso il meccanismo di energy transfer, oppure trasferendo un elettrone dando vita ad uno stato a trasferimento di carica (detto stato CT) in cui i due radicali appena creati (donatore catione e accettore anione) sono vicini ed interagenti. Anche gli eccitoni di tripletto, eventualmente creati attraverso l'ISC possono avere, in alcuni casi, le potenzialità per agire in modo analogo agli eccitoni di singoletto.

L'energy transfer e il trasferimento elettronico possono avvenire solo se il livello di LUMO ("lowest unoccupied molecular orbital") dell'accettore ha energia di poco inferiore a quella del LUMO del donatore. Il trasferimento elettronico in questo caso viene anche chiamato trasferimento LUMO-LUMO e può essere permesso termodinamicamente solo se viene rispettata la seguente condizione:

$$I_{D^*} - EA_A - U_C < 0 \quad (\text{eq. 5})$$

dove I_{D^*} è il potenziale di ionizzazione del donatore eccitato, EA_A è l'affinità elettronica dell'accettore nello stato fondamentale e U_C è l'interazione coulombiana fra le specie cariche formate subito dopo il trasferimento.

I processi fin qui descritti sono analoghi anche nel caso in cui sia il materiale accettore ad essere in uno stato eccitato, il che può avvenire, come già annunciato, a seguito dell'energy transfer dal donatore, ma anche per assorbimento diretto della radiazione luminosa. Il trasferimento

elettronico può aver luogo anche in questo caso, ma in maniera differente. L'elettrone infatti viene trasferito dal livello di HOMO del donatore a quello dell'accettore che, come nel caso precedente, deve essere ad energia uguale o di poco inferiore. Per questo motivo viene chiamato trasferimento HOMO-HOMO e stavolta l'equazione che deve essere rispettata diventa:

$$I_D - EA_{A^*} - U_C < 0 \quad (\text{eq. 6})$$

dove I_D è il potenziale di ionizzazione del donatore nello stato fondamentale e EA_{A^*} è l'affinità elettronica dell'accettore eccitato.

Lo stato CT appena formato può evolvere in diverse maniere: le due cariche possono allontanarsi l'una dall'altra creando uno stato a carica separata (detto stato CS) fino ad arrivare ai rispettivi elettrodi e quindi generare una corrente, altrimenti possono seguire una delle varie vie possibili di ricombinazione portando ad un abbassamento dell'efficienza del dispositivo.

La ricombinazione, in particolare, può avvenire: in maniera geminata in cui, subito dopo la formazione dello stato a trasferimento di carica, la specie accettrice restituisce l'elettrone preso in precedenza, riportando il sistema allo stato iniziale, ma anche in maniera non geminata, cioè fra cariche già separate che diffondendo nel materiale si ritrovano casualmente. In generale la ricombinazione riporta il sistema allo stato elettronico fondamentale. In alcuni casi, tuttavia la ricombinazione può portare alla generazione di specie (donatore e/o accettore) in stato di tripletto, se questo è a più bassa energia dello stato CT o dello stato CS.

1.1.5. Morfologia

Il principale vantaggio delle celle ad eterogiunzione diffusa è la grande superficie di contatto tra il donatore e l'accettore che rende il trasferimento elettronico estremamente efficiente. Le dimensioni dello strato fotosensibile nei dispositivi possono variare tra 100 e 300 nm. La tecnica più usata per depositare i vari strati costituenti il dispositivo è lo spin-coating, che sfrutta la forza centrifuga per distribuire in modo omogeneo il materiale desiderato sul supporto a partire dalla soluzione.

La morfologia dello strato fotosensibile è piuttosto complicata, ma, in generale, nel materiale si possono individuare tre fasi. Una è costituita dal solo polimero il quale, essendo un solido semi-cristallino, ha delle zone completamente disordinate (zone amorfe) e altre in cui le catene del backbone si dispongono le une vicino alle altre in maniera ordinata (zone cristalline). Un'altra fase è costituita da aggregati di fullereni che anch'essi possono disporsi in maniera più o meno ordinata anche a seconda delle loro funzionalizzazioni. Infine vi è la fase mista di polimero e fullereni a contatto tra di loro. La morfologia di questa fase può essere molto diversa a seconda dei materiali usati.

Le dimensioni di queste tre fasi, e quindi la morfologia del materiale, in generale dipendono:

- dalla solubilità dei fullereni nei polimeri
- dalle condizioni di deposizione
- da eventuali trattamenti termici e uso di additivi

1.1.6. Principali parametri energetici per la caratterizzazione della coppia D-A

I meccanismi appena visti dipendono fortemente dalle energie degli stati elettronici in gioco nel materiale fotosensibile. Una coppia D-A può essere caratterizzata attraverso l'uso di alcuni parametri energetici che sono: l'energia dell'HOMO (E_{homo}), dell'LUMO (E_{lumo}), il band-gap (E_g), l'energia dello stato di tripletto (E_T) e dello stato CT (E_{CT}). I valori di E_{homo} e E_{lumo} sono difficilmente misurabili. In genere vengono determinati per via voltammetrica, la quale è una tecnica che può essere applicata solo a specie in soluzione. E_g può essere determinata dalla differenza delle due o direttamente dagli spettri di assorbimento.

Le energie di E_g , E_{lumo} e E_{homo} dei polimeri coniugati dipendono da vari contributi, come ad esempio dall'energia di risonanza dei cicli aromatici, dall'effetto di induzione elettronica di eventuali sostituenti e dalle interazioni inter e intra catena.

I fullereni invece si possono derivatizzare con vari addotti che, per effetto induttivo e/o di risonanza, sono in grado di modificare le energie degli stati elettronici.

L'energia del tripletto E_T può essere misurata dallo spettro di emissione nel caso in cui esso decada per via radiativa. Lo stesso vale anche per E_{CT} , anche se sono abbastanza rari i casi in cui lo stato CT decade con emissione di fotoni. Janssen et al. [4] hanno proposto un metodo per ricavare una stima molto approssimativa dell'energia dello stato CT, come viene mostrato nella seguente formula:

$$E_{\text{CT}} = \left| E_{\text{homo}}^{\text{opt}}(D) - E_{\text{lumo}}^{\text{opt}}(A) \right| + \Delta \quad (\text{eq. 7})$$

dove

$$E_{\text{homo}}^{\text{opt}}(D) = -5.23 - eE_{\text{ox}}(D) + \frac{1}{2} \left[E_{\text{cv}}^{\text{sol}}(D) - E_g(D) \right] \quad (\text{eq. 8})$$

$$E_{\text{lumo}}^{\text{opt}}(A) = -5.23 - eE_{\text{red}}(A) - \frac{1}{2} \left[E_{\text{cv}}^{\text{sol}}(A) - E_g(A) \right] \quad (\text{eq. 9})$$

e Δ è l'interazione coulombiana tra le due cariche nello stato CT che è stata stimata essere circa uguale a 0.29 eV. Le energie usate nelle formule sono calcolate a partire dai potenziali di riduzione e di ossidazione trovati per via voltammetrica e dal valore del band-gap misurato per via ottica.

I risultati ottenuti con questo metodo sono da considerarsi puramente indicativi a causa

delle forti approssimazioni adottate nel modello e all'imprecisione nel misurare i potenziali voltammetrici e il band-gap ottico.

1.1.7. Strategie per ottimizzare l'efficienza delle celle

Per lo sviluppo dei materiali polimerici e fullerenici che costituiscono la coppia donatore-accettore nel dispositivo fotovoltaico e, in generale, per l'ottimizzazione della cella, possono essere seguite diverse strategie. Una di queste consiste nel massimizzare la raccolta dei fotoni incidenti cercando di usare polimeri e fullereni che insieme possiedano uno spettro di assorbimento in grado di coprire tutto il range del visibile, parte del vicino infrarosso e del vicino UV. Per fare questo negli ultimi anni la ricerca si è dedicata allo sviluppo di polimeri conduttori a basso band-gap.

Per quanto riguarda il trasferimento elettronico, si è visto che questo può raggiungere la massima efficienza quando il livello di LUMO del donatore è maggiore di circa 0.3 eV rispetto a quello dell'accettore [5].

È stato dimostrato sperimentalmente che la V_{oc} risulta essere proporzionale alla differenza tra l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore secondo la relazione [4]:

$$eV_{OC} = |E_{homo}^{opt}(D) - E_{lumo}^{opt}(A)| - 0.18\text{eV} \quad (\text{eq. 10})$$

Il parametro E_{homo} del polimero è inoltre importante perché è correlato al potenziale di ossidazione e quindi alla sua resistenza ad eventuali reazioni di degradazione che avvengono, in generale, ad opera dell'ossigeno. L'uso di polimeri aventi un'energia di HOMO più bassa può, indicativamente, essere un buon metodo per aumentare il tempo di vita dei dispositivi.

Il controllo morfologico del sistema è importante tanto quanto quello energetico poiché da esso può dipendere fortemente l'efficienza totale della cella.

Per una buona efficienza lo spessore ideale di uno strato deve essere il più grande possibile per poter assorbire più fotoni e produrre quindi più cariche, ma non essere troppo grande rispetto al cammino libero medio dei portatori di carica. Un eccessivo spessore dello strato attivo aumenta la probabilità che le cariche fotogenerate vengano eliminate per ricombinazione prima di riuscire a raggiungere gli elettrodi.

La segregazione delle fasi, legata alla solubilità del fullerene nella matrice polimerica, viene in genere considerata come un fenomeno indesiderato nella produzione di celle in quanto diminuisce il grado di contatto tra il materiale donatore e quello accettore, causando una minore generazione di specie cariche. Aggregati di fullerene, tuttavia riescono a stabilizzare la carica negativa formata dal trasferimento elettronico, delocalizzandola su più molecole e facilitando la separazione ed il trasporto della coppia di cariche.

Ottimizzare la morfologia del film, quindi, significa anche regolare in modo opportuno la dimensione delle varie fasi del film e ciò può essere fatto variando le condizioni di deposizione (tipo di deposizione, temperatura, solvente, rapporto fra i componenti, dimensione dello strato...), modificando le catene laterali dei polimeri e gli addotti dei fullereni per renderli maggiormente solubili, con trattamenti termici, ma anche aggiungendo additivi. A questo scopo, l'additivo più usato è l'1,8-diiodottano che, in molti casi, si è visto aumentare l'efficienza complessiva nei dispositivi [6].

1.2. La spettroscopia EPR

Lo studio del comportamento fotofisico dei materiali utilizzati nell'ambito del fotovoltaico organico può essere condotto con varie tecniche. Fra queste sono molto utilizzate le spettroscopie ottiche, che permettono di rivelare le specie fotogenerate nella miscela polimero:fullerene e determinarne i tempi di vita dipendenti dai meccanismi di generazione e decadimento. La risoluzione temporale di tecniche ottiche permette di vedere processi che avvengono su scale di tempi da femtosecondi fino a regimi stazionari.

Informazioni di carattere morfologico sui materiali possono essere invece ricavate tramite esperimenti di diffrazione ai raggi X o con tecniche di microscopia come l'Atomic Force Microscopy (AFM) o la Transmission Electron Microscopy (TEM). Queste tecniche vengono tipicamente utilizzate per valutare il grado di segregazione, le distanze tra catene nelle zone cristalline di polimero e la disposizione dei fullereni nella matrice polimerica.

Da alcuni anni viene utilizzata, per l'analisi di materiali fotovoltaici organici, la spettroscopia EPR (Electron Paramagnetic Resonance) che permette di rivelare le specie paramagnetiche generate dalla radiazione luminosa nei materiali fotoattivi. La spettroscopia EPR offre il vantaggio, rispetto ad altre tecniche, di poter distinguere le specie prodotte a seconda del loro stato di spin. In particolare la spettroscopia EPR permette di distinguere tre tipi di specie normalmente generate dalla radiazione visibile in materiali fotovoltaici:

- Specie radicaliche cariche, generate dal trasferimento elettronico fotoindotto, che possiedono un momento angolare di spin $S=1/2$
- Tripletti prodotti per Inter-System Crossing o per ricombinazione delle cariche, che hanno un momento angolare di spin $S=1$
- Coppie radicaliche spin correlate (SCRCP "Spin-Correlated radical pair") che sono coppie di specie radicaliche (ad esempio radicale catione del polimero e radicale anione del fullerene) generate dal trasferimento elettronico, che si trovano a stretto contatto e quindi interagiscono tra loro con diversi tipi di interazione (dipolare magnetica e di scambio).

Oltre a poterne rilevare la presenza, la spettroscopia EPR è in grado di fornire in alcuni casi informazioni sui tempi di vita o, in generale, sulla dinamica di queste specie. In questa tesi è stato fatto uso di due varianti della spettroscopia EPR:

- il "Light-Induced EPR" (LEPR): è una tecnica di stato stazionario, che permette di ottenere lo spettro EPR delle sole specie generate dalla luce eliminando il contributo di altre specie paramagnetiche stabili eventualmente presenti nel materiale.

- il “Time-Resolved EPR” (TR-EPR): è una spettroscopia transiente che consente di ricavare spettri EPR di specie fotogenerate a tempo di vita breve (tipicamente microsecondi e millisecondi)

In questa introduzione teorica verranno brevemente forniti alcuni cenni teorici sulla spettroscopia EPR ed in particolare verranno discussi gli spettri EPR di radicali ($S=1/2$), tripletti ($S=1$) e coppie radicaliche spin-correlate. Infine verranno descritte più nello specifico le tecniche LEPR e TR-EPR.

1.2.1. I radicali nella spettroscopia EPR

La spettroscopia EPR è una tecnica che permette di studiare principalmente sistemi paramagnetici ed in particolare è molto usata per indagare su: radicali organici, molecole in stato di tripletto, ioni di metalli di transizione, difetti nei cristalli, elettroni di conduzione ed altro. I concetti generali sono gli stessi della più conosciuta spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR), ma in questo caso le transizioni energetiche avvengono fra gli stati di spin degli elettroni spaiati.

Si consideri il sistema più semplice costituito da un elettrone libero. L’elettrone è una particella che possiede intrinsecamente un momento angolare chiamato momento di spin. Essendo un momento angolare quantistico è possibile determinarne il modulo e la componente lungo un asse (per convenzione l’asse z), mentre le componenti lungo gli altri due sono indeterminate.

Il modulo e la componente lungo l’asse z sono rispettivamente uguali a:

$$|\vec{S}| = S(S+1)\hbar \quad (\text{eq. 11})$$

$$S_z = m_s \hbar \quad (\text{eq. 12})$$

dove S per l’elettrone vale $1/2$ ed m_s può assumere valori compresi tra $S, S-1, S-2, \dots$ e $-S$ e quindi in questo caso può valere soltanto $+1/2$ e $-1/2$. Per un singolo spin $S=1/2$ gli stati di spin associati ai due valori di m_s vengono chiamati rispettivamente con α e β . Le energie dei due stati, in assenza di campo magnetico esterno, sono degeneri.

Al momento di spin è associato un momento magnetico secondo la formula:

$$\vec{\mu} = -\frac{g_e \mu_B \vec{S}}{\hbar} \quad (\text{eq. 13})$$

μ_B è il magnetone di Bohr che vale $9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ e g_e è un numero che nel caso dell’elettrone libero vale 2.0023 e viene chiamato fattore g elettronico.

In presenza di un campo magnetico B_0 l’energia di interazione tra un momento magnetico e il campo magnetico è:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{eq. 14})$$

L’Hamiltoniano che descrive l’energia di una specie dotata di spin S in un campo magnetico

è quindi:

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\frac{g_e \mu_B \mathbf{B}_0 \hat{\mathbf{S}}}{\hbar} \quad (\text{eq. 15})$$

Le energie degli stati α e β non sono degeneri in presenza di un campo magnetico e, considerando B_0 orientato lungo l'asse z, esse diventano:

$$E_\alpha = -\frac{g_e \mu_B B_0}{2} \quad (\text{eq. 16})$$

$$E_\beta = \frac{g_e \mu_B B_0}{2} \quad (\text{eq. 17})$$

Questo fenomeno di separazione dell'energia dei livelli, proporzionale al campo magnetico applicato, viene chiamato interazione Zeeman e sta alla base del principio di funzionamento delle spettroscopie magnetiche e quindi anche dell'EPR. Utilizzando radiazioni elettromagnetiche di energia opportuna si possono far avvenire transizioni tra i livelli di spin quando è verificata la condizione di risonanza:

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (\text{eq. 18})$$

Nella strumentazione EPR si preferisce usare una radiazione di frequenza fissa e variare il campo magnetico fino ad ottenere la condizione di risonanza. La regola di selezione per le transizioni di spin prevede che esse avvengano solo se $\Delta m_s = \pm 1$.

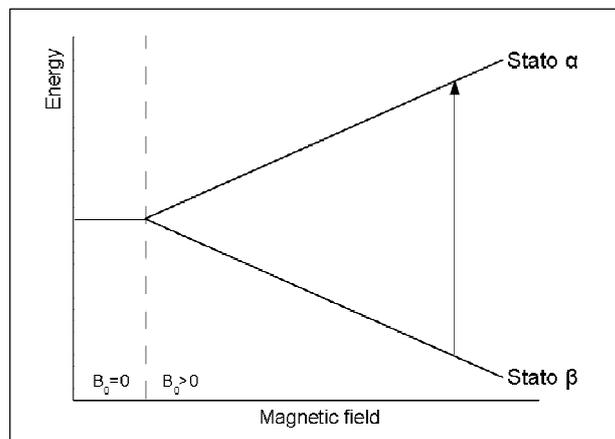


Figura 5: separazione dei livelli in funzione del campo magnetico

In sistemi più complicati di un semplice elettrone nel vuoto, l'elettrone spaiato si trova in un orbitale (atomico o molecolare) e, oltre ad avere un momento di spin, possiede anche un momento angolare orbitale residuo a cui è associato un momento magnetico che può interagire con il campo magnetico B_0 . Inoltre, l'elettrone spaiato risente anche dell'effetto di schermo da parte degli altri elettroni (appaiati) nella molecola, in quanto, essendo cariche in movimento, alterano il campo

magnetico realmente sentito dall'elettrone.

Il campo magnetico che agisce sull'elettrone spaiato non sarà più B_0 , ma un campo magnetico efficace B_{eff} .

$$h\nu = g_e \mu_B B_{eff} \quad (\text{eq. 19})$$

si preferisce, tuttavia accorpare tutti i fattori elencati sopra nel fattore g che quindi, per una specie atomica o molecolare è diverso da quello dell'elettrone libero (g_e). In modo analogo al chemical shift nella spettroscopia NMR, il fattore g di una specie paramagnetica è identificativo della specie. La condizione di risonanza diventa quindi:

$$h\nu = g \mu_B B_0 \quad (\text{eq. 20})$$

A causa della distribuzione spaziale della funzione d'onda dell'elettrone spaiato, e quindi della struttura molecolare del radicale, il fattore g non è uno scalare (una costante) ma è rappresentato da una matrice simmetrica 3x3 (tensore) che descrive la dipendenza del fattore g dall'orientazione del radicale rispetto al campo magnetico applicato, cioè l'anisotropia dell'interazione Zeeman.

Scegliendo un sistema di assi di riferimento opportuno si può scrivere il tensore in forma diagonale:

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 21})$$

Se la specie paramagnetica è in soluzione, a causa dei rapidi moti rotazionali l'anisotropia del tensore g viene mediata e il valore medio osservato è la media degli elementi diagonali. Nei materiali solidi (cristalli, polveri e soluzioni congelate) l'anisotropia di g , invece, è mantenuta e si manifesta in una dipendenza della posizione delle righe dalla orientazione della specie paramagnetica rispetto alla direzione del campo magnetico. La figura seguente mostra un esempio di come appare normalmente il segnale anisotropo di un radicale in un sistema solido disordinato, dove sono presenti tutte le orientazioni ("spettro di polvere").

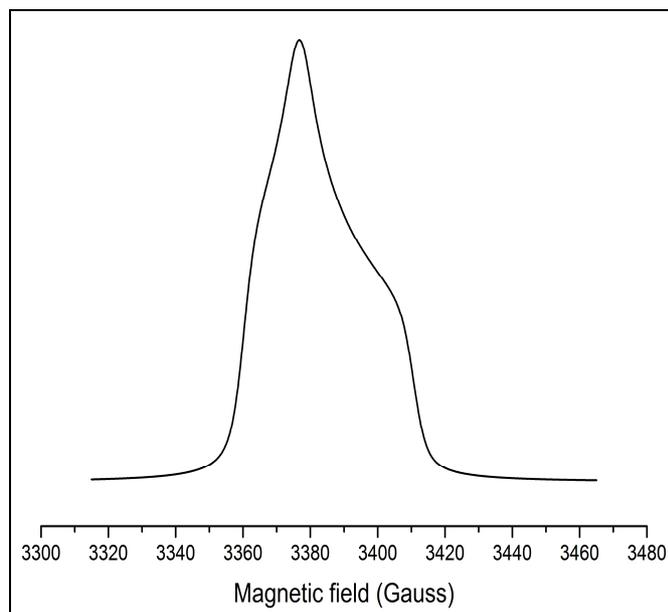


Figura 6: spettro calcolato di un radicale che mostra l'anisotropia del tensore g

La differenza in energia dei livelli di spin è proporzionale al campo applicato B_0 . Normalmente negli spettrometri EPR si usano campi fino ad alcune migliaia di Gauss (frazioni di Tesla) e si usano, per la condizione di risonanza, radiazioni elettromagnetiche nel campo delle microonde.

L'interazione Zeeman con il campo magnetico non è l'unica interazione possibile in questi sistemi. Le energie degli stati di spin elettronici possono risentire anche dell'eventuale presenza, nella specie paramagnetica, di nuclei aventi momento di spin. Questa interazione viene chiamata "accoppiamento iperfine" e l'energia di interazione è descritta dalla formula:

$$E_{hf} = aS_z I_z \quad (\text{eq. 22})$$

dove I_z è la proiezione del momento di spin del nucleo e a è una costante di accoppiamento che dipende dalla distribuzione di spin spaiato nella specie paramagnetica in esame.

L'effetto sullo spettro EPR dell'accoppiamento iperfine è quello di suddividere ciascuna riga di risonanza dovuta all'interazione Zeeman in $2I+1$ righe distanti a l'una dall'altra, dove I è il numero quantico di spin del nucleo. Non si entra in maggior dettaglio sul fenomeno dell'accoppiamento iperfine in quanto, nei sistemi studiati in questa tesi, il suo contributo è piccolo e può essere trascurato poiché causa soltanto un allargamento delle righe EPR.

L'intensità del segnale (o riga) EPR può dipendere da vari fattori come ad esempio il numero di specie paramagnetiche presenti nel campione e la temperatura (legge di Curie). L'intensità è inoltre direttamente proporzionale alla potenza della radiazione di microonde con cui si

irraggia il campione. Potenze troppo elevate, tuttavia, tendono ad eguagliare le popolazioni dei livelli, poiché i meccanismi di rilassamento non sono più sufficienti a riportare il sistema all'equilibrio di Boltzmann. In questo regime, detto di "saturazione", l'intensità del segnale cala al crescere della potenza e al limite si annulla.

La riga EPR, salvo casi particolari, può avere forma lorenziana o gaussiana: nel primo caso si dice che la riga ha allargamento di tipo omogeneo e nel secondo caso si definisce di tipo inhomogeneo. Come in altre spettroscopie l'allargamento omogeneo deriva, in ultima analisi, dall'indeterminazione dell'energia degli stati coinvolti nella transizione dovuta al tempo di vita finito degli stati. L'allargamento inhomogeneo invece dipende da altri fattori, ad esempio dagli accoppiamenti iperfini non risolti citati in precedenza, ma anche dalla presenza di una distribuzione di fattori g e di campi risonanti dovuta ad intorni chimici leggermente differenti tra le varie specie paramagnetiche presenti nel campione esaminato. Quest'ultima situazione è tipica nei campioni in stato solido.

1.2.2. Lo stato di tripletto

Quando in una molecola sono presenti due elettroni spaiati si ha uno stato di tripletto di spin elettronico, nel quale il numero quantico S è uguale a 1. In questo caso vi sono tre stati di spin definiti dai valori di m_s pari a +1, 0 e -1 e le transizioni di spin elettronico permesse diventano due. L'interazione Zeeman agisce analogamente al caso precedente separando le energie dei tre stati.

Esiste un'ulteriore interazione nel sistema che agisce sui due elettroni spaiati anche in assenza di campo ed è chiamata interazione dipolare o di "Zero-Field Splitting" (ZFS). A ciascuno dei due elettroni è associato un momento di spin e quindi un momento di dipolo magnetico. Questi momenti di dipolo possono interagire l'uno con l'altro e l'energia di interazione dipende dalla distanza e dall'orientazione reciproca secondo la relazione generale:

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (\text{eq. 23})$$

dove μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto, $\boldsymbol{\mu}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2$ sono i momenti di dipolo magnetici associati ai due elettroni e \mathbf{r} il vettore che li congiunge.

Con la relazione precedente si può definire l'Hamiltoniano di ZFS sulla base degli operatori di spin dei singoli elettroni:

$$\hat{H}_{ZFS} = \frac{\mu_0}{4\pi} g^2 \mu_B^2 \left[\frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (\text{eq. 24})$$

Tralasciando i lunghi passaggi matematici si è soliti scrivere l'Hamiltoniano nella forma più

compatta:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{\mathbf{S}}\bar{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{S}} \quad (\text{eq. 25})$$

in cui $\bar{\mathbf{D}}$ è un tensore simmetrico a traccia nulla che opportunamente diagonalizzato diventa:

$$\bar{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} -X & 0 & 0 \\ 0 & -Y & 0 \\ 0 & 0 & -Z \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 26})$$

È conveniente introdurre l'uso di due nuovi parametri, chiamati D ed E, che sono correlati rispettivamente alla distanza tra i due spin e alla simmetria della funzione d'onda spaziale del tripletto e valgono:

$$\begin{aligned} D &= -\frac{3}{2}Z \\ E &= \frac{Y-X}{2} \end{aligned} \quad (\text{eq. 27})$$

Con i parametri D ed E l'Hamiltoniano può essere riscritto nella forma:

$$\hat{H}_{ZFS} = D\left(\hat{\mathbf{S}}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + \frac{1}{2}E(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \quad (\text{eq. 28})$$

Sulla base delle funzioni d'onda del tripletto $|S, m_s\rangle$ cioè le tre funzioni $|1, +1\rangle$, $|1, 0\rangle$ e $|1, -1\rangle$ si ricava che la matrice dell'Hamiltoniano diventa:

$$\hat{H}_{ZFS} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3}D \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 29})$$

I cui autovalori (le energie) sono:

$$\begin{aligned} E_X &= \frac{1}{3}D - E = X \\ E_Y &= \frac{1}{3}D + E = Y \\ E_Z &= -\frac{2}{3}D = Z \end{aligned} \quad (\text{eq. 30})$$

L'interazione dipolare ha quindi l'effetto di eliminare la degenerazione degli stati di tripletto anche in assenza di campo magnetico.

Le autofunzioni dell'Hamiltoniano di Zero Field Splitting, indicate come $|X\rangle$, $|Y\rangle$ e $|Z\rangle$

possono essere scritte come combinazione lineare delle funzioni $|1,+1\rangle$, $|1,0\rangle$ e $|1,-1\rangle$, che sono autofunzione dell'Hamiltoniano Zeeman.:

$$\begin{aligned} |X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1,+1\rangle - |1,-1\rangle) \\ |Y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|1,+1\rangle + |1,-1\rangle) \\ |Z\rangle &= |1,0\rangle \end{aligned} \quad (\text{eq. 31})$$

In presenza del campo magnetico l'Hamiltoniano che descrive il sistema è dato dalla somma del contributo dovuto all'interazione Zeeman e di quello dato dallo Zero-Field Splitting:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{ZFS} = \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}} + D \left\{ \hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \frac{1}{2} E (\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \quad (\text{eq. 32})$$

Sulla base delle funzioni $|X\rangle$, $|Y\rangle$ e $|Z\rangle$ l'Hamiltoniano completo, scritto in forma di matrice diventa:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}D - E & g\mu_B B_0 l_Z & -ig\mu_B B_0 l_Y \\ g\mu_B B_0 l_Z & \frac{1}{3}D + E & g\mu_B B_0 l_X \\ ig\mu_B B_0 l_Y & g\mu_B B_0 l_X & -\frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (\text{eq. 33})$$

dove l_X , l_Y e l_Z sono i coseni direttori del campo magnetico rispetto agli assi principali di \bar{D} .

Il calcolo delle energie e delle funzioni in un'orientazione arbitraria del campo magnetico è possibile, ma per semplicità si riportano qui gli autovalori e le autofunzioni soltanto per le orientazioni canoniche (indicate con x,y,z), quelle cioè in cui il campo magnetico B_0 è diretto lungo un asse principale del tensore \bar{D} .

$B_0//x$

$$E_+ = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}D - E\right) + \left\{\frac{1}{4}(D + E)^2 + (g\mu_B B_0)^2\right\}^{1/2}$$

$$E_0 = \frac{1}{3}D - E$$

$$E_- = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}D - E\right) - \left\{\frac{1}{4}(D + E)^2 + (g\mu_B B_0)^2\right\}^{1/2}$$

$B_0//y$

$$E_+ = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}D + E\right) + \left\{\frac{1}{4}(D - E)^2 + (g\mu_B B_0)^2\right\}^{1/2}$$

$$E_0 = \frac{1}{3}D + E$$

$$E_- = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}D + E\right) - \left\{\frac{1}{4}(D - E)^2 + (g\mu_B B_0)^2\right\}^{1/2}$$

$B_0//z$

$$E_+ = \frac{1}{3}D + \left\{E^2 + (g\mu_B B_0)^2\right\}^{1/2} \tag{eq. 34}$$

$$E_0 = -\frac{2}{3}D$$

$$E_- = \frac{1}{3}D - \left\{E^2 + (g\mu_B B_0)^2\right\}^{1/2}$$

Si vede dalle formule precedenti che l'energia di uno stato è costante al variare di B_0 , ma gli altri due stati si separano in energia: E_+ ed E_- sono le energie dei livelli che vengono rispettivamente aumentate e diminuite dalla presenza del campo magnetico ed E_0 l'energia del livello che rimane inalterato.

Per campi sufficientemente alti le autofunzioni ritornano ad essere $|1,+1\rangle$, $|1,0\rangle$ e $|1,-1\rangle$ e l'interazione ZFS può essere considerata come una perturbazione rispetto all'interazione Zeeman.

I grafici in figura 7 mostrano un esempio di come, a seconda dell'orientazione, cambiano le energie degli stati e di conseguenza la posizione delle transizioni EPR.

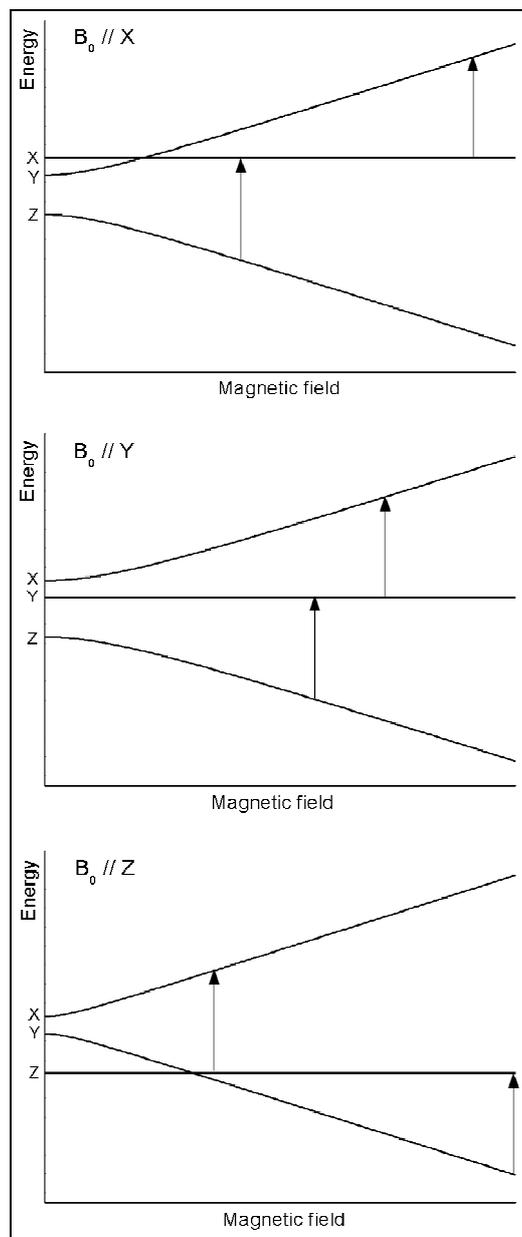


Figura 7: separazione dei livelli dello stato di tripletto in funzione del campo magnetico lungo le tre direzioni canoniche

In un campione solido disordinato, tutte le orientazioni delle specie paramagnetiche rispetto al campo magnetico sono possibili e quindi si hanno transizioni distribuite in un intervallo di valori di campo magnetico (“spettri di polvere”). Per specie di tripletto, gli spettri di polvere assumono la caratteristica forma esposta in figura 8, nella quale si indica come i parametri D ed E possano venire ricavati sperimentalmente dallo spettro.

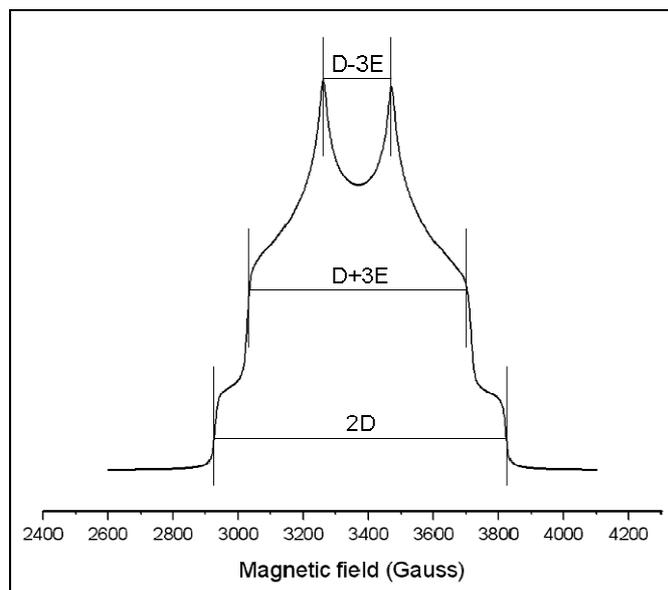


Figura 8: spettro calcolato di tripletto

1.2.3. Le coppie radicaliche spin-correlate (SCRCP)

Quando due elettroni spaiati appartenenti a due orbitali diversi si trovano ad una distanza abbastanza piccola l'uno dall'altro, essi possono risentire dell'interazione detta "di scambio". Questa è un'interazione puramente quantistica di natura coulombiana e nasce dal fatto che i due elettroni sono particelle fermioniche indistinguibili, pertanto la funzione d'onda totale del sistema considerato deve essere antisimmetrica rispetto al loro scambio. Lo stato di spin di due elettroni può essere un singoletto ($S=0$, funzione di spin antisimmetrica) o un tripletto ($S=1$, funzione di spin simmetrica). L'interazione di scambio viene descritta dal seguente Hamiltoniano di spin ($\hat{H}_{exchange}$):

$$\hat{H}_{exchange} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (\text{eq. 35})$$

dove S_1 ed S_2 sono gli operatori di spin di ciascun elettrone e J viene chiamato integrale di scambio. Il suo valore definisce l'energia dello stato di tripletto (E_t) e dello stato di singoletto (E_s):

$$\begin{aligned} E_s &= 3J \\ E_t &= -J \end{aligned} \quad (\text{eq. 36})$$

Si nota che quando J ha segno positivo ($J>0$, interazione ferromagnetica) lo stato ad energia minore, e quindi più stabile, è lo stato di tripletto. Viceversa, per J con segno negativo ($J<0$, interazione antiferromagnetica) il singoletto ha energia minore. Il valore assoluto di J dipende dalla distanza tra i due spin ed in genere, poiché il fenomeno dello scambio è causato dalla sovrapposizione fra le funzioni d'onda, J decade circa esponenzialmente con la distanza tra le funzioni d'onda che descrivono i due spin. Ad esempio per una coppia di radicali lontani J è nullo,

ma in una molecola in stato elettronico eccitato J è molto grande (i due elettroni si trovano nella stessa molecola anche se in orbitali diversi) e giustifica la differenza in energia tra lo stato di singoletto eccitato e di tripletto che può valere 1-2 eV. Esistono casi intermedi in cui i due spin si trovano ad una distanza tale per cui J sia piccola, ma non trascurabile, ad esempio per due radicali prossimi fra loro. In questo caso lo stato di singoletto e lo stato di tripletto sono poco separati in energia e le autofunzioni di spin sono combinazioni lineari delle funzioni di tripletto e di singoletto. L'Hamiltoniano che descrive il sistema dipenderà in totale da tre contributi: l'interazione Zeeman, l'interazione di scambio e l'interazione di Zero-Field Splitting.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{exchange} + \hat{H}_{ZFS} \\ &= -\mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{g}_1 \hat{\mathbf{S}}_1 - \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{g}_2 \hat{\mathbf{S}}_2 - 2J \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 - D \left\{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right\}\end{aligned}\quad (\text{eq. 37})$$

dove nel termine di Zero-Field Splitting non compare il parametro E perché si assume una simmetria cilindrica ($E=0$).

Utilizzando il set di base $|0,0\rangle$, $|1,+1\rangle$, $|1,0\rangle$ e $|1,-1\rangle$ si possono trovare le seguenti autofunzioni con i relativi autovalori dell'Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}|1\rangle &= |1,+1\rangle & E_1 &= \hbar\omega - J + D/2 \\ |2\rangle &= \cos\varphi |0,0\rangle + \sin\varphi |1,0\rangle & E_2 &= \Omega - D/2 \\ |3\rangle &= \cos\varphi |0,0\rangle - \sin\varphi |1,0\rangle & E_2 &= \Omega - D/2 \\ |4\rangle &= |1,-1\rangle & E_4 &= -\hbar\omega - J + D/2\end{aligned}\quad (\text{eq. 38})$$

dove :

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{\mu_B B_0 (g_1 + g_2)}{2\hbar} \\ \tan 2\varphi &= \frac{Q}{J + D/2} \\ \Omega &= \sqrt{(J + D/2)^2 + Q^2} \\ Q &= \frac{\mu_B B_0 (g_1 - g_2)}{2}\end{aligned}$$

Si riporta anche in questo caso il grafico dei livelli in funzione del campo magnetico applicato e le relative transizioni possibili (figura 9). Per semplicità si trascura il contributo di Zero-Field Splitting.

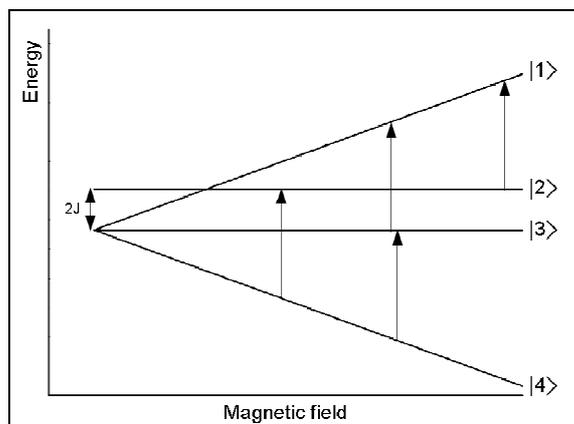


Figura 9: schema dei quattro livelli nella coppia radicalica spin-correlata. Le frecce indicano le possibili transizioni

In figura 10 si riporta un esempio di spettro calcolato di una coppia di radicali spin-correlati in cui si è trascurato il contributo dello Zero-Field Splitting e si sono assunti due tensori g isotropi. Come mostrato dalla figura, le righe sono separate di J e sono centrate sul fattore g del corrispondente radicale.

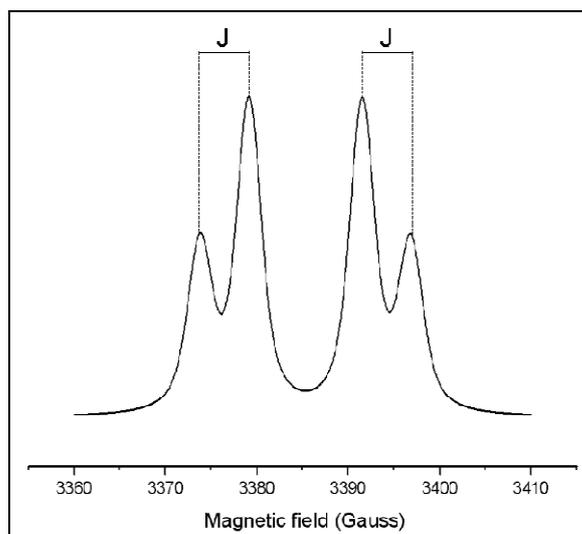


Figura 10: esempio di spettro calcolato di una coppia radicalica spin-correlata

Per il calcolo delle posizioni e intensità delle righe considerando anche il termine ZFS, è conveniente utilizzare metodi numerici per la ricerca delle autofunzioni e degli autovalori dell'Hamiltoniano completo (eq. 27). Dagli spettri sperimentali si possono ricavare, mediante simulazione numerica dello spettro e best fit, i valori di J e D . Il valore di D in particolare fornisce un'informazione di natura geometrica, essendo inversamente dipendente dalla distanza tra i due spin. E' quindi un dato che indica la distanza tra le due funzioni d'onda (orbitali) nelle quali si trovano i due radicali.

1.2.4. L'esperimento EPR in onda continua

Come già annunciato l'esperimento EPR consiste nel far avvenire transizioni tra stati di spin, separati in energia da un campo magnetico esterno, mediante l'uso di radiazioni elettromagnetiche di energia opportuna. Gli spettrometri EPR sono classificati in base alla frequenza della radiazione utilizzata e, in base alla condizione di risonanza (eq. 10), tanto più alta è la frequenza di lavoro tanto più alto sarà il campo magnetico da utilizzare. Gli spettrometri EPR più comuni utilizzano microonde in banda X che corrispondono ad una frequenza di circa 9-10 GHz e intensità di campo magnetico di qualche migliaia di Gauss.

A causa delle difficoltà tecniche per effettuare la misura con microonde a frequenza variabile, gli spettri EPR vengono raccolti facendo variare il campo magnetico e operando ad una frequenza di microonde fissa. Gli spettri ricavati mostrano l'assorbimento delle microonde in funzione del campo magnetico.

A differenza delle spettrometrie ottiche, la misura diretta dell'assorbimento di microonde per effetto di risonanza magnetica avrebbe un'insufficiente sensibilità. Per migliorare il rapporto segnale/rumore si utilizza un sistema di modulazione/demodulazione del segnale EPR che si basa su una modulazione di campo magnetico. Il campione viene inserito all'interno del campo magnetico B_0 , responsabile della separazione dei livelli di spin. Al campo B_0 viene aggiunto un campo magnetico oscillante di bassa intensità (circa qualche Gauss) che produce una modulazione del segnale di assorbimento EPR alla frequenza del campo oscillante. Il segnale modulato viene poi filtrato da un amplificatore Lock-in che elimina la gran parte delle componenti di rumore e amplifica solo il segnale vero. Lo spettro EPR che si ottiene, a causa di questo metodo di rivelazione, appare in forma derivata come mostrato in figura 11.

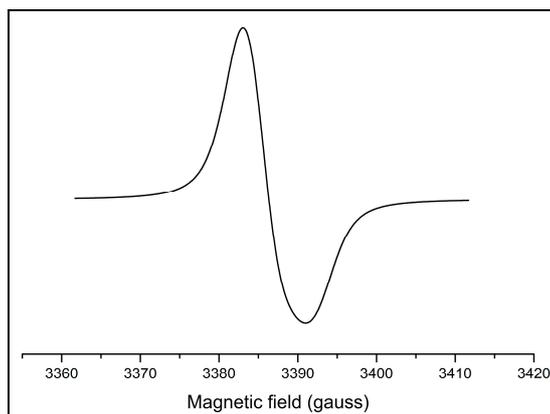


Figura 11: esempio di spettro EPR in derivata di un radicale

Viene riportato nella figura seguente uno schema semplificato dell'apparecchiatura utilizzata.

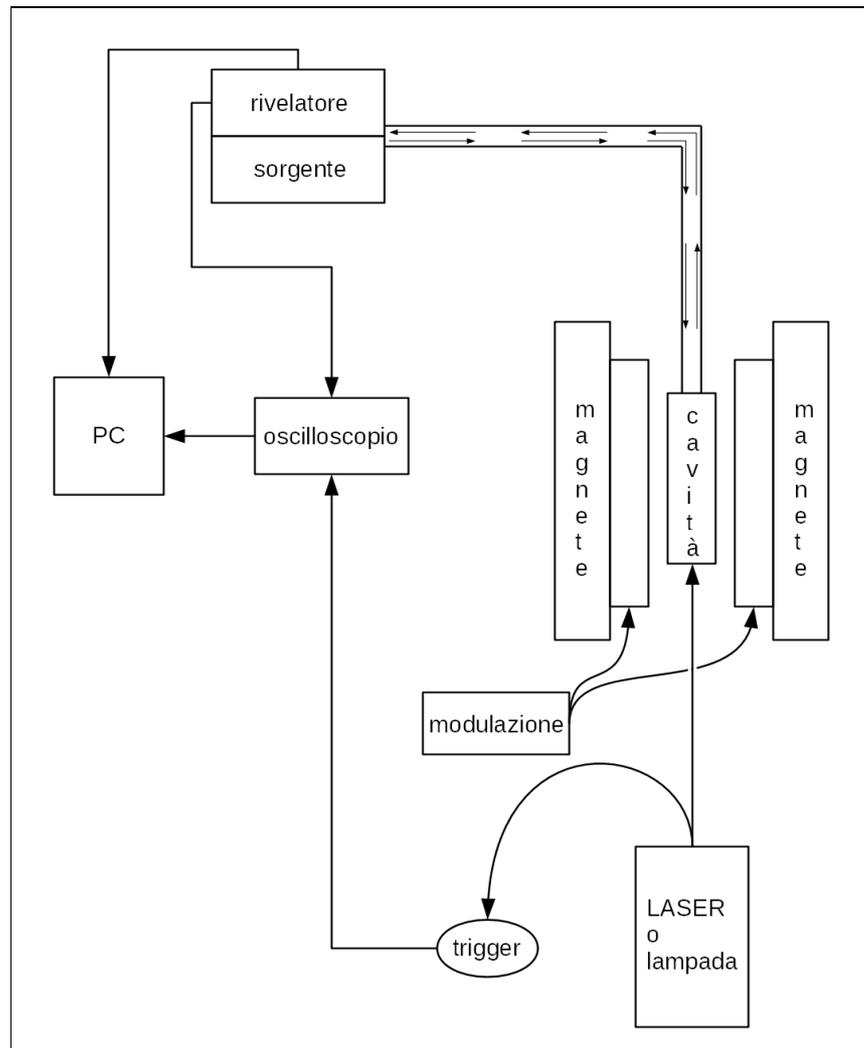


Figura 12: schema generale dello spettrometro EPR utilizzato

1.2.5. Light-induced EPR (LEPR)

Il Light-induced EPR è una variante della normale tecnica EPR che permette di ottenere il solo spettro di specie paramagnetiche fotogenerate, eliminando il contributo dovuto a specie stabili. È una tecnica molto efficace per lo studio dei meccanismi di trasferimento elettronico fotoindotto e quindi molto adatta a studiare i sistemi considerati in questa tesi. Operativamente consiste nel ricavare gli spettri del campione in condizioni di illuminazione e di buio e di calcolarne lo spettro differenza.

Nei sistemi polimero:fullerene il trasferimento elettronico fotoindotto è un processo reversibile, cioè le specie fotoprodotte decadono ritornando alla situazione iniziale. L'intensità dello spettro EPR delle specie paramagnetiche fotogenerate è proporzionale alla concentrazione delle specie allo stato stazionario, che dipende dalla velocità con cui le specie vengono generate e dalla

velocità con cui queste decadono. Tipicamente sui campioni di miscele polimero:fullerene, gli spettri EPR ottenuti mediante tecnica LEPR mostrano righe dovute a radicali (cationi ed anioni) generati per trasferimento elettronico fotoindotto. Altre specie paramagnetiche quali gli stati eccitati di tripletto o le coppie radicaliche spin-correlate hanno un tempo di vita troppo corto e non raggiungono una concentrazione di stato stazionario tale da essere misurabile in modalità LEPR.

La luce utilizzata per illuminare il campione può essere prodotta con un laser, che fornisce una potenza irradiante distribuita su uno strettissimo intervallo di frequenze, oppure con una lampada (in genere allo xenon) che illumina con una potenza molto minore, ma distribuita in pratica su tutto lo spettro del visibile e in parte minore sul vicino infrarosso e vicino UV.

Per determinare i tensori g e le larghezze di riga dagli spettri LEPR si opera normalmente con una simulazione dello spettro sperimentale con una curva calcolata.

In figura 13 viene mostrato un esempio di spettro EPR calcolato come somma di due radicali (un radicale catione ed un radicale anione) tipicamente ottenuti per trasferimento elettronico fotoindotto in miscele D-A.

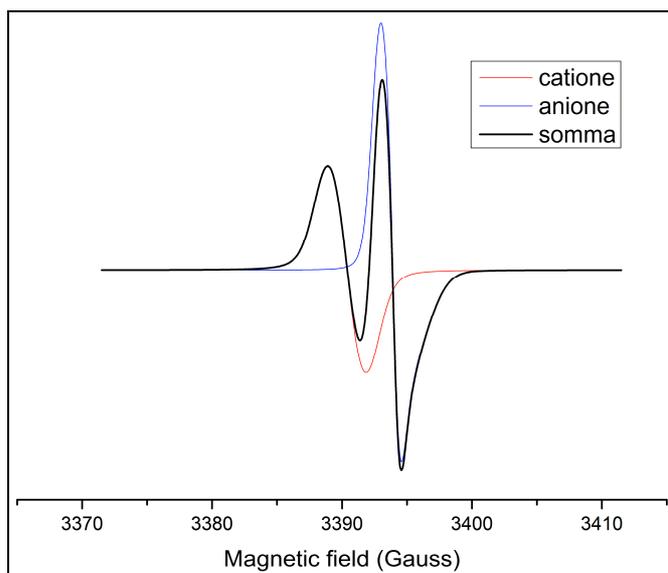


Figura 13: esempio di spettro ottenibile con la tecnica LEPR in cui sono presenti i due radicali foto generati (catione ed anione)

1.2.6. Time-resolved EPR (TR-EPR)

La spettroscopia EPR risolta nel tempo è un'altra tecnica che permette lo studio di specie paramagnetiche fotogenerate. È una spettroscopia transiente che permette di ottenere uno spettro EPR in funzione del tempo. Dagli spettri TR-EPR è possibile ricavare, ad esempio, notevoli informazioni sui processi fotofisici che avvengono nei materiali fotovoltaici organici.

A differenza della tecnica LEPR, la risoluzione temporale del TR-EPR consente di poter rilevare specie con un tempo di vita superiore a circa 0.1 microsecondi.

La tecnica consiste nell'illuminare il campione con un impulso laser della durata di pochi nanosecondi e raccogliere il segnale EPR transiente. Ripetendo il procedimento cambiando di volta in volta il campo magnetico è possibile ricavare il grafico tridimensionale del segnale in funzione del tempo e del campo, e quindi ottenere gli spettri EPR a vari ritardi dall'impulso.

Poiché con questa tecnica non viene utilizzata la modulazione di campo, il rapporto segnale/rumore viene migliorato prendendo un considerevole numero di transienti per ogni punto di campo per poi farne la media. Inoltre, sempre per questo motivo, gli spettri non vengono ottenuti in derivata.

L'intensità del segnale EPR, oltre a dipendere dalla concentrazione della specie paramagnetica ad un dato tempo, dipende dalla *polarizzazione di spin*. Con questa espressione si indica una popolazione dei sottolivelli di spin che non segue la distribuzione di Boltzmann. La causa di questa distribuzione di non-equilibrio, che tende a ritornare all'equilibrio con i tempi di rilassamento caratteristici degli spin elettronici, è dovuta ai processi di fotogenerazione delle specie paramagnetiche, che normalmente sono spin-selettive, cioè procedono con maggiore o minore velocità a seconda dello stato di spin coinvolto.

Gli spettri EPR di specie spin-polarizzate possono apparire sia in assorbimento che in emissione, quando le popolazioni dei livelli di spin sono invertite. La polarizzazione di spin rivelata attraverso gli spettri EPR viene spesso usata per dedurre informazioni sulla natura dei processi fotochimici e fotofisici spin-selettivi.

Nei sistemi studiati in questa tesi i principali meccanismi di polarizzazione di spin, sono legati alla fotogenerazione di specie in stato di tripletto, di coppie radicaliche spin-correlate e di radicali liberi.

Le specie in stato di tripletto fotoeccitate sono normalmente prodotte attraverso il meccanismo di Inter-System Crossing a partire dallo stato di singoletto eccitato. La conversione dallo stato di singoletto allo stato di tripletto è proibita dalle regole di selezione perché non conserva il momento angolare totale, tuttavia la transizione può essere debolmente permessa dal mescolamento del momento angolare di spin con il momento angolare orbitalico che nel complesso

causa la conservazione del momento angolare totale. Questo fenomeno è chiamato accoppiamento spin-orbita ed è descritto dall'Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{so} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \quad (\text{eq. 39})$$

dove λ è la costante di accoppiamento spin-orbita, $\hat{\mathbf{L}}$ è l'operatore momento angolare orbitalico totale ed $\hat{\mathbf{S}}$ quello di spin.

In generale l'accoppiamento spin-orbita e quindi l'Inter-System Crossing sono promossi dalla presenza di atomi pesanti o moderatamente pesanti all'interno della molecola come ad esempio atomi di iodio, zolfo e fosforo.

Le velocità dei processi nei quali lo stato di singoletto evolve in uno dei tre sottostati di tripletto non sono generalmente uguali, pertanto l'Inter-System Crossing è un meccanismo spin-selettivo. Lo stesso vale per il meccanismo inverso in cui lo stato di tripletto decade al singoletto fondamentale. La forma dello spettro EPR della specie in stato di tripletto dipende quindi dalle velocità dei tre sottoprocessi di formazione. Se la specie in stato di tripletto ha un tempo di vita sufficiente è possibile vedere a tempi abbastanza lunghi, dopo la sua generazione indotta dall'impulso laser, il segnale termalizzato, cioè che ha raggiunto la distribuzione di Boltzmann delle popolazioni. Nella figura 14 si riporta lo schema dei livelli ed un esempio di spettro di uno stato di tripletto polarizzato.

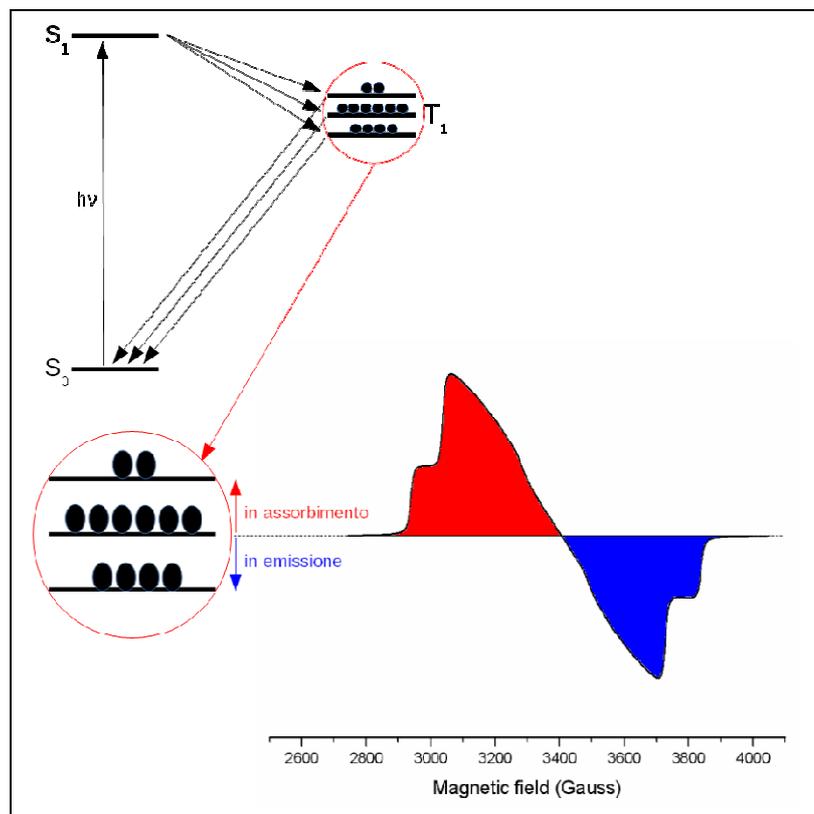


Figura 14: esempio di spettro EPR polarizzato di tripletto prodotto con meccanismo ISC. Lo spettro è calcolato con le popolazioni rappresentate a fianco

Dagli spettri ottenuti è possibile misurare i parametri di Zero-Field Splitting, il tensore g e le popolazioni dei livelli del tripletto, simulando lo spettro sperimentale con una curva calcolata assegnando le popolazioni dei livelli del tripletto in assenza di campo magnetico e aggiungendo in seguito l'interazione Zeeman.

In generale questo metodo è adatto per simulare lo spettro TR-EPR registrato ad un breve ritardo dopo l'impulso laser che genera il tripletto. A tempi brevi infatti la polarizzazione dello spettro EPR dipende unicamente dal processo di Inter-System Crossing. Invece, a tempi più lunghi la forma dello spettro è influenzata sia dai processi di decadimento che di rilassamento di spin, che rendono la simulazione complicata e spesso non facilmente ottenibile.

Oltre al meccanismo di Inter-System Crossing, i tripletti nelle miscele polimero:fullerene possono essere prodotti anche attraverso un ulteriore processo che dipende dalla ricombinazione delle cariche. Anche in questo caso il meccanismo è spin-selettivo e i tripletti appaiono polarizzati, ma in modo diverso rispetto a quelli prodotti per ISC. Normalmente la ricombinazione delle cariche ad uno stato di tripletto popola uno solo dei sottostati di tripletto. La figura seguente mostra un esempio di spettro TR-EPR di un tripletto prodotto per ricombinazione di cariche.

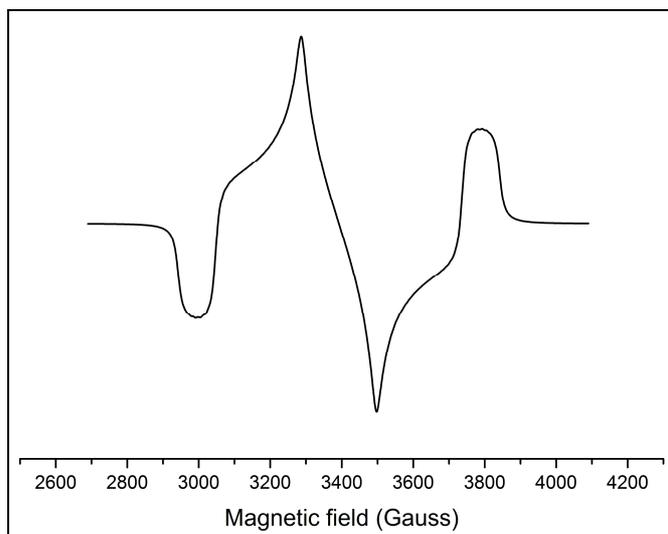


Figura 15: esempio di spettro EPR polarizzato di tripletto prodotto per ricombinazione delle cariche

Il calcolo della curva per simulare lo spettro viene condotto in modo diverso rispetto al caso dei tripletti prodotti per Inter-System Crossing, poiché le popolazioni dei livelli vengono assegnate in presenza del campo magnetico.

Le velocità di decadimento dei tre sottostati di tripletto sono in generale differenti, ma sono le stesse sia per i tripletti prodotti per Inter-System Crossing, sia per quelli prodotti per ricombinazione. Questo fa sì che a ritardi dall'impulso laser sufficientemente grandi, le forme spettrali EPR tendano a coincidere nei due casi.

Per quanto riguarda le coppie radicaliche spin-correlate, anche il loro processo di formazione è spin-selettivo e all'analisi TR-EPR appaiono polarizzate. Valutando la polarizzazione è possibile determinare lo stato di spin del precursore e poter così discriminare se il trasferimento elettronico avviene per opera di una specie in stato eccitato di singoletto o di tripletto. Quando il precursore è di singoletto, ed è il caso più comune, i livelli energetici maggiormente popolati saranno quelli centrali ($|2\rangle$, $|3\rangle$) in quanto, come detto precedentemente, questi sono la combinazione lineare dello stato di singoletto e di uno dei tre stati di tripletto. Se le coppie radicaliche spin-correlate sono in accoppiamento anti-ferromagnetico ($J < 0$) le quattro transizioni appaiono, in ordine di campo crescente, in Assorbimento, Emissione, Assorbimento ed Emissione (A/E/A/E). Se invece il precursore è di tripletto, la popolazione verrà distribuita maggiormente sui livelli energetici più esterni ($|1\rangle$, $|4\rangle$) perché questi rappresentano totalmente i restanti due livelli del tripletto. In presenza di accoppiamento antiferromagnetico ($J < 0$) le quattro transizioni appaiono questa volta E/A/E/A. I pattern di polarizzazione si invertono nel caso di accoppiamento

ferromagnetico.

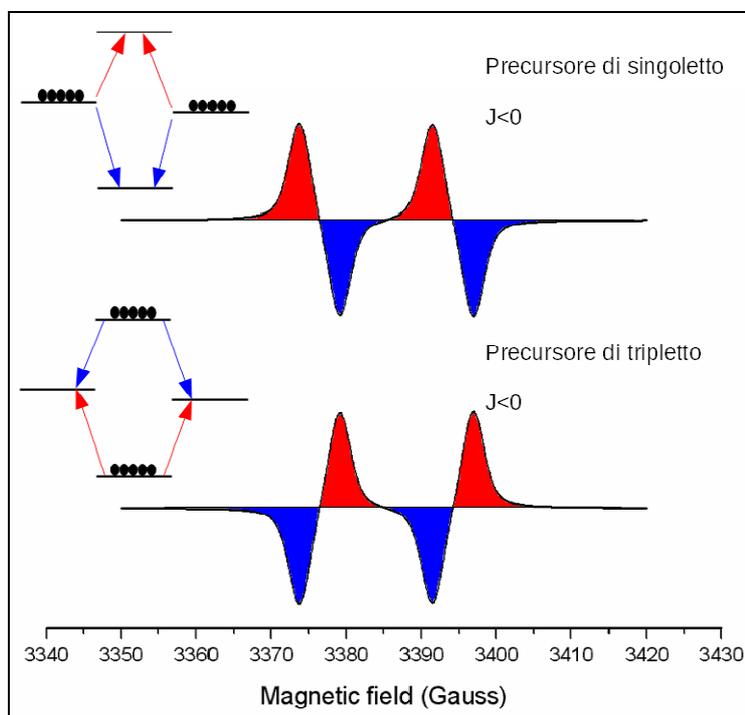


Figura 16: esempi di spettri di coppia radicalica spin-correlata nel caso di precursore di singoletto e di tripletto con $J < 0$. Si è trascurato il contributo di Zero-Field Splitting

Quando il trasferimento elettronico fotoindotto genera una coppia di specie radicaliche sufficientemente lontane da non interagire per interazione dipolare o per interazione di scambio, lo spettro TR-EPR è quello di due radicali indipendenti e polarizzati. La polarizzazione dei due radicali può derivare da diversi meccanismi, ma spesso si osservano entrambe le righe in emissione. Questo fenomeno è spiegato attraverso il “meccanismo S- T_{-1} ” che produce un’eliminazione per ricombinazione delle coppie di radicali nello stato T_{-1} , dove entrambi gli spin sono in stato β . I radicali che si separano sono quindi principalmente nello stato α producendo una polarizzazione netta in emissione per entrambi i radicali [7].

Nella figura 17 si mostra un esempio di spettro ottenibile con la tecnica TR-EPR.

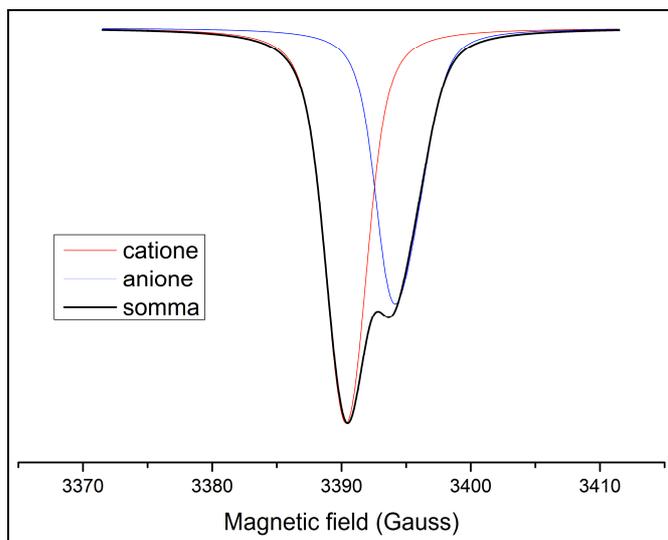


Figura 17: esempio di spettro ottenibile con la tecnica TR-EPR, di due radicali fotogenerati (catione ed anione)

1.3 Nuovi materiali per il fotovoltaico

In questa tesi sono stati studiati alcuni fra i materiali di ultima generazione più adatti ad essere applicati nel campo del fotovoltaico organico polimerico, in particolare nuovi polimeri donatori e nuovi derivati fullerenici.

I nomi commerciali dei polimeri presi in considerazione sono: **P3HT**, **APFO3**, **PCDTBT**, **Psif-DBT**, **PTB7** e **PCBTDPP**, mentre per quanto riguarda i fullereni sono **PCBM**, **ICMA**, **ICBA** e **MC52**.

Di questi materiali verrà brevemente presentata la struttura molecolare, le proprietà elettroniche, le migliori efficienze trovate in letteratura nei dispositivi e il metodo di sintesi.

1.3.1. P3HT

Il P3HT o Poli(3-esiltiofen-2,5-diil) è un polimero conduttore particolarmente utilizzato nei dispositivi fotovoltaici organici e negli OFET (“organic field-effect transistor”).

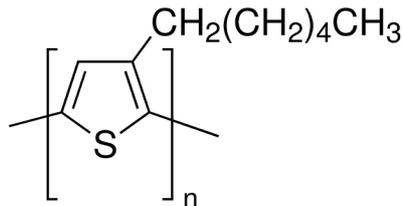


Figura 18: formula del P3HT

Il polimero è costituito da anelli tiofenici sostituiti con gruppi esilici in posizione 3 e legati tra loro attraverso gli atomi di carbonio adiacenti allo zolfo. Il polimero è un sistema π -coniugato e da questo deriva la buona conducibilità elettrica. I gruppi esilici hanno invece la funzione di aumentare la solubilità del polimero nei solventi organici più utilizzati per le applicazioni fotovoltaiche, come ad esempio il clorobenzene.

Il P3HT ha un assorbimento nel visibile compreso nella zona tra i 450 e i 600 nm (dove ha il suo massimo l'emissione solare). In maniera soltanto indicativa le energie di HOMO e LUMO sono rispettivamente -5 e -3 eV [8]. Lo spettro di assorbimento del polimero in soluzione di o-diclorobenzene (ODCB) è riportato nella figura 19.

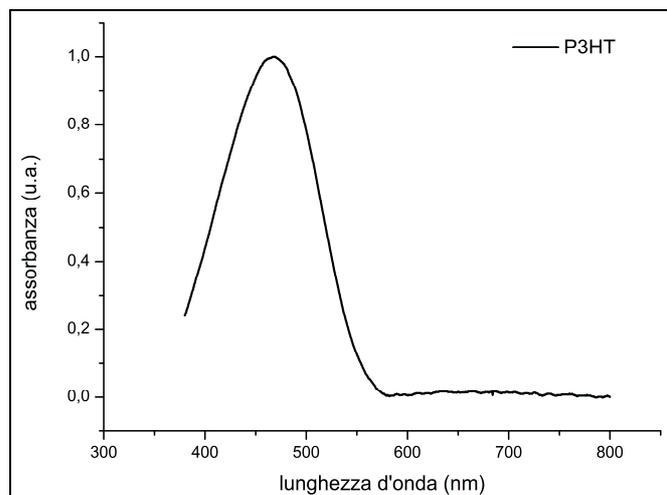


Figura 19: spettro di assorbimento normalizzato di P3HT in soluzione 0.05 mg/ml di ODCB

Il P3HT viene in genere accoppiato nei dispositivi con derivati fullerenici di vario tipo, tra cui il più usato è il PCBM. Le celle solari costruite con questa coppia possono raggiungere efficienze del 5 %, ff tra 0,6 e 0,7, V_{oc} di 0,64 V e J_{sc} attorno ai 10 mA/cm² [8]. Questi valori sono abbastanza bassi se paragonati a quelli delle consuete celle a base di silicio, in particolare la V_{oc} risente molto dell'energia dell'orbitale HOMO del P3HT che è relativamente alta se paragonata ad altri polimeri.

Tra le caratteristiche più importanti vi è la capacità di essere facilmente depositato in forma di film sottile.

Le migliori efficienze sono raggiunte quando il polimero possiede un alto grado di regioregolarità, in cui i monomeri sono collegati gli uni con gli altri in modalità “testa-coda”. Questo dona alle catene del polimero la capacità di impaccarsi (poiché le catene esiliche laterali vengono disposte in maniera ordinata) formando ampie regioni cristalline che favoriscono il trasporto delle cariche.

Il P3HT regioregolare può essere sintetizzato con diversi metodi, in realtà molto simili tra loro, che richiedono l'uso di un catalizzatore metallico per favorire la polimerizzazione “testa-coda” fra i monomeri.

Uno dei metodi più adottati è la sintesi di McCullough [9]. Questa sintesi fa uso di un catalizzatore a base di nichel(II) chelato con 1,3-bis(difenilfosfino)etano ($NiCl_2(dppe)$) per indurre la regioregolarità nella polimerizzazione.

1.3.2. PCBM

Il PCBM o “estere metilico dell'acido fenil-C₆₁-butirrico” è un derivato fullerenico funzionalizzato con un gruppo fenile e un metossicarbonilpropile.

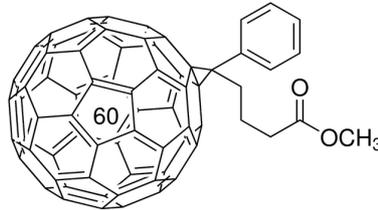


Figura 20: formula del PCBM

Attualmente è il derivato fullerenico più comunemente usato nei dispositivi fotovoltaici organici in quanto è un buon materiale elettron-accettore.

Il composto ha un peso molecolare di 910.88 g/mol ed è facilmente solubile in solventi come clorobenzene, diclorobenzene e toluene.

Le energie di HOMO e LUMO sono rispettivamente -6.1 e -3.91 eV [10].

Il PCBM assorbe efficacemente a lunghezze d'onda maggiori di 350 nm e in misura decisamente minore in tutto il range del visibile. Lo spettro di assorbimento è riportato in figura 22.

Sebbene la funzionalizzazione serva ad alzare di circa 0.8 eV l'energia del LUMO rispetto al C₆₀ non funzionalizzato [11], la comunque notevole differenza con il valore del LUMO del P3HT è un fattore che limita di molto l'efficienza fotovoltaica ed in particolare la V_{OC}. Per questo motivo il PCBM viene spesso impiegato con polimeri a basso band-gap dove la differenza tra le energie dei livelli elettronici è ottimizzata.

La sintesi del PCBM viene condotta per mezzo di una reazione di cicloadizione 1,3 dipolare tra il fullerene C₆₀ e il metil estere dell'acido 4-diazo-4-fenilbutirrico, il quale può essere generato in situ attraverso la decomposizione del corrispondente tosildrazone [12].

1.3.3. ICMA e ICBA

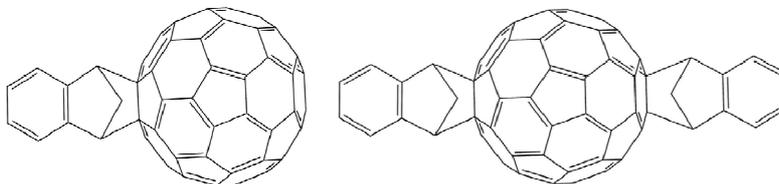


Figura 21: a sinistra formula dell'ICMA. A destra formula dell'isomero 1-trans dell'ICBA

Molto recentemente si è utilizzata una nuova classe di derivati fullereni: gli indenofullereni. Questi composti sono costituiti da una gabbia fullerenica di 60 atomi di carbonio funzionalizzata con uno o più gruppi indenici ed in particolare i più interessanti sono il monoaddotto (ICMA) e il bisaddotto (ICBA).

La funzionalizzazione ha lo scopo, come nel PCBM, di alzare l'energia dell'orbitale LUMO per avvicinarlo a quello dei polimeri, in modo da rendere più efficiente il trasferimento elettronico ed aumentare la Voc. I valori di queste energie sono -3.86 eV per l'ICMA (maggiore di circa 0.05 eV rispetto al PCBM) e -3.74 per l'ICBA (maggiore di circa 0.17 eV rispetto al PCBM) [10].

Come mostra il grafico della figura 22, anche lo spettro di assorbimento subisce qualche modifica in quanto, sempre in riferimento al PCBM, l'ICMA e l'ICBA mostrano una capacità di assorbire fotoni nel range del visibile leggermente migliore.

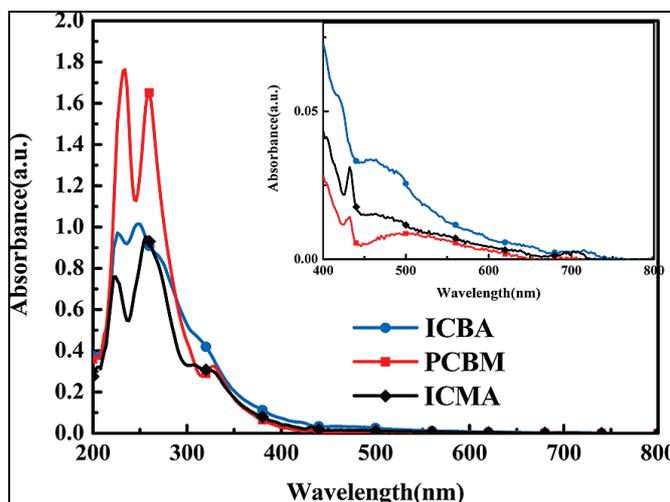


Figura 22: spettri di assorbimento di PCBM, ICMA e ICBA in soluzione di THF 10^{-5} M [10]

La miscela P3HT:ICMA ha finora dato efficienze di circa 3.92 %, V_{oc} di 0.69 V, J_{sc} di 10.56 mA/cm² e ff di 0.54 [13]. Tutti questi valori, tranne la V_{oc} , sono più bassi di quelli per la miscela P3HT:PCBM, ma questo può dipendere dal fatto che i dispositivi (essendo questo materiale molto

recente) debbano ancora essere ottimizzati. Per la miscela P3HT:ICBA invece si riportano dei valori di efficienza del 5.44 %, V_{oc} di 0.84 V, J_{sc} di 9.67 mA/cm² e un ff di 0.67 [10]. Questi valori sono decisamente migliori rispetto a quelli ottenuti con la miscela P3HT:PCBM.

In un lavoro trovato in letteratura [10] in cui si sono confrontati dispositivi fabbricati nelle medesime condizioni si sono trovati i risultati esposti nella tabella 1 che dimostrano chiaramente le potenzialità di questi nuovi derivati.

acceptor	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	ff	PCE (%)
PCBM	0.58	10.8	0.62	3.88
ICMA	0.63	9.66	0.64	3.89
ICBA	0.84	9.67	0.67	5.44

Tabella 1: valori di V_{oc} , J_{sc} , ff, e PCE per miscele di PCBM, ICMA e ICBA con P3HT [10]

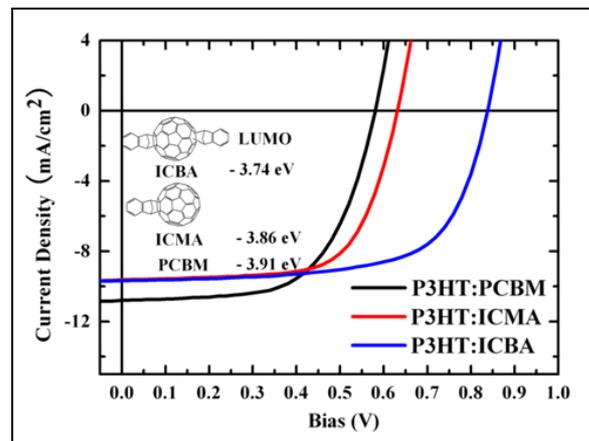


Figura 23: curve I-V di dispositivi fotovoltaici costruiti utilizzando P3HT in miscela con PCBM, ICMA e ICBA [10]

Poiché i valori di corrente di corto circuito sono abbastanza simili nei tre casi, si deduce che il trasferimento elettronico e la capacità di trasporto degli elettroni non cambino sensibilmente con i tre diversi derivati e che l'aumento dell'efficienza sia imputabile quasi esclusivamente alla migliore V_{oc} che deriva dall'innalzamento dell'energia dell'orbitale LUMO.

Molti altri lavori, al contrario, hanno evidenziato l'inadeguatezza di ICMA e ICBA ad essere usati come partner accettori nelle miscele con polimeri a basso band-gap, come ad esempio il PCDTBT (polimero che verrà presentato in seguito), i cui dispositivi hanno dato efficienze molto più basse di quelli costruiti usando il classico PCBM, nonostante la V_{oc} mostri un forte incremento (a causa del livello di HOMO del polimero molto più basso rispetto a quello del P3HT). Ad esempio la miscela PCDTBT:ICBA mostra una un'efficienza del solo 1.68 %. [14].

Questi indenofullereni possono essere facilmente sintetizzati attraverso una reazione di

cicloaddizione Diels-Alder tra il C_{60} e l'indene scaldando ad una temperatura superiore a 214 °C. Si ottiene una miscela contenente il monoaddotto, il bisaddotto nei suoi isomeri (prevalentemente l'equatoriale e i trans) e in minor parte vari poliaddotti. Con una cromatografia ad esclusione dimensionale si possono separare i mono, i bis e i poliaddotti. Gli isomeri dell'ICBA di norma non vengono ulteriormente separati perchè il processo risulta difficoltoso e poco economico.

1.3.4. MC52

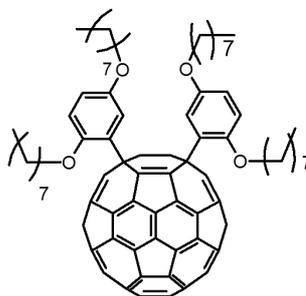


Figura 24: Il derivato fullerenico MC52

I derivati fullerenici PCBM e gli addotti indenilici ICMA e ICBA sono accomunati dall'aver una funzionalizzazione del C_{60} per addizione ad un doppio legame a ponte tra due anelli a sei atomi della gabbia. Questo tipo di derivatizzazione viene indicata come addizione 1,2 al fullerene. Una diversa classe di derivati fullerenici, sviluppata recentemente con l'obiettivo di utilizzarli in materiali per BHJSC, è costituita dai derivati nei quali la funzionalizzazione della gabbia fullerenica avviene per addizione nelle posizioni 1-4 di un anello a 6 atomi del fullerene [15]. In questi composti si è riscontrata, oltre ad una maggiore facilità di sintesi, anche la possibilità di modificare le energie degli orbitali di frontiera del fullerene, in particolare del LUMO, mediante addizione di gruppi elettrone-attrattori o elettrone-donatori. Inoltre questi derivati possiedono una maggiore capacità di assorbire luce nel visibile, aumentando la capacità di raccolta della radiazione solare in celle fotovoltaiche, come mostrato nella figura seguente:

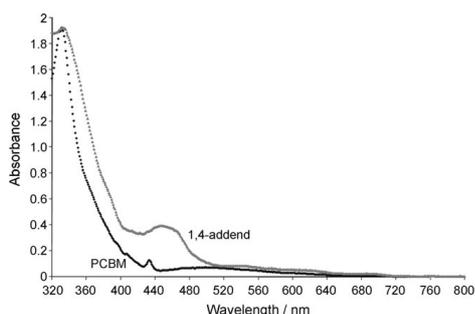


Figura 25: confronto tra spettri di assorbimento del PCBM e di un derivato 1-4 [15]

In base a queste osservazioni, sono stati sintetizzati recentemente nel gruppo del Prof. M. Maggini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, alcuni derivati 1-4 di cui il composto indicato come MC52 è un esempio. Questo derivato presenta l'addizione di due gruppi fenilici con sostituenti elettrone-donatori (alchilossi) in posizione orto e meta rispetto al carbonio legato al C_{60} . Questi sostituenti sono in grado di elevare l'energia del LUMO del fullerene, migliorando le possibili prestazioni di celle attraverso un aumentato valore di V_{oc} . Misure

preliminari di voltammetria ciclica sul derivato MC52 (effettuate dalla dott.ssa S.Antonello - Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova) indicano che effettivamente per questo derivato si ha un innalzamento dell'energia LUMO rispetto al PCBM di alcune decine di meV, in linea con quanto riportato in letteratura per analoghi derivati.

In base a questi promettenti risultati, si è deciso di studiare via EPR anche questo derivato e le sue miscele con vari polimeri semiconduttori.

1.3.5. APFO3, PCDTBT e Psif-DBT

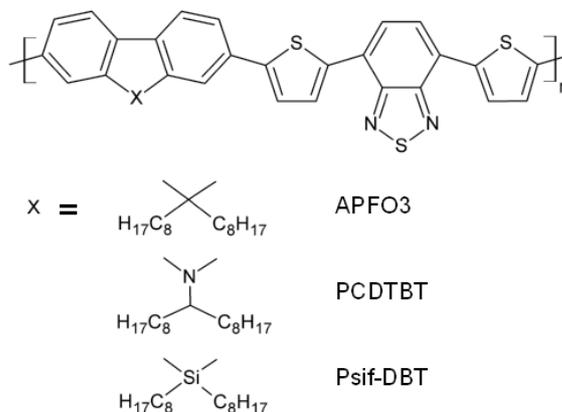


Figura 26: formula di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT

APFO3, PCDTBT e Psif-DBT sono tre polimeri donatori a basso band-gap. Come si può vedere dalla figura 26 i polimeri hanno in comune, nell'unità di base costituente la catena polimerica, un tiofene, un benzotriadiazolo ed un altro tiofene. Differiscono, però per la presenza di un fluorene nell'APFO3, un carbazolo nel PCDTBT ed un silafluorene nel Psif-DBT, in cui l'atomo di carbonio 9 è stato sostituito da un atomo di silicio. Un'ulteriore differenza si trova nelle catene solubilizzanti che in tutti i casi sono collegate all'atomo centrale delle unità fluorenica, carbazolica e silafluorenica, ma, per la diversa valenza del carbonio e silicio rispetto all'azoto, nell'APFO3 e Psif-DBT ci sono due n-ottili e nel PCDTBT un 1-ottilnonile collegato all'azoto in posizione 9.

In questi polimeri l'unità benzotriadiazolica costituisce la parte elettrone-povera del polimero, mentre tutte le altre unità sono elettrone-ricche. Quando la radiazione luminosa eccita il materiale portandolo al primo stato elettronico eccitato si genera un parziale spostamento di carica dalle unità di fluorene, carbazolo e silafluorene a quella costituita dal benzotriadiazolo. Le unità tiofeniche hanno principalmente il compito di aumentare il momento di dipolo elettrico di transizione fungendo da spaziatori tra le due parti. Anche la sostituzione dell'atomo nei tre polimeri ha il ruolo di variare la forza del dipolo elettrico di transizione. In questa maniera i polimeri acquistano un elevato coefficiente di estinzione molare e spostano il loro assorbimento a lunghezze d'onda maggiori rispetto ad esempio al P3HT. Riescono quindi a coprire una zona maggiore dello spettro visibile e a catturare un maggior numero di fotoni. In letteratura sistemi di questo tipo vengono spesso definiti "push-pull".

Nella tabella 2 vengono riportati le energie di HOMO e LUMO e la lunghezza d'onda del picco di assorbimento a più bassa energia in soluzione di cloruro di metilene [16] [17] [18].

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	peak absorption (nm)
APFO3	-5.4	-3.5	523
PCDTBT	-5.5	-3.6	576
Psif-DBT	-5.4	-3.6	655

Tabella 2: energie di HOMO, LUMO, lunghezza d'onda del picco di assorbimento a minore energia e peso molecolare medio dei tre polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT

Gli spettri di assorbimento sono molto simili nei tre casi, ma si spostano a lunghezze d'onda maggiori passando da APFO3, a PCDTBT e Psif-DBT. Nella figura 27 vengono presentati gli spettri normalizzati dei tre polimeri in soluzione.

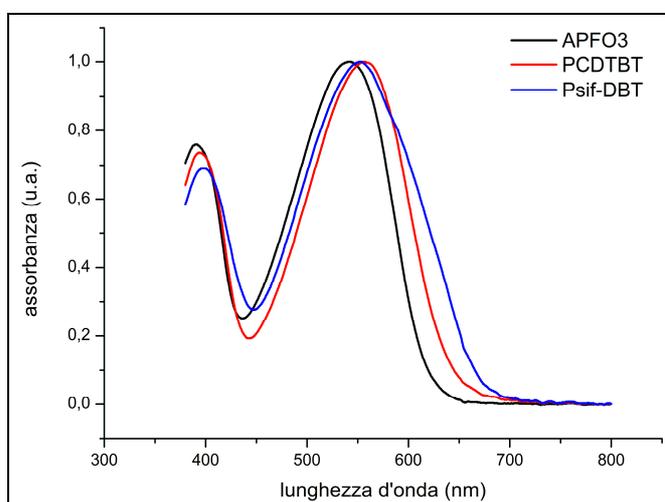


Figura 27: spettri di assorbimento normalizzati dei polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in soluzione 0.05 mg/ml di ODCB

I dispositivi fotovoltaici prodotti utilizzando questi polimeri (soprattutto per PCDTBT e Psif-DBT) nelle miscele con fullereni hanno un'efficienza molto buona. Nella tabella 3 vengono riportati i migliori valori fotovoltaici registrati [16] [17] [18].

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff	PCE (%)
ITO/PEDOT:APFO3:PCBM (1:2)/Ba/Al	5.18	0.95	0.35	2.24
ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC71BM (1:4)/TiO_xAl	11.32	0.88	0.69	6.9
ITO/PEDOT:PSS/Psif-DBT:PCBM (1:2)/Al	9.5	0.9	0.51	5.4

Tabella 3: parametri fotovoltaici dei dispositivi attualmente più efficienti a base di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT

Questi polimeri vengono prodotti regioregolarmente attraverso una reazione di Suzuki che utilizza un catalizzatore a base di tetrakis(trifenilposfin)palladio(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) [19].

1.3.6. PTB7

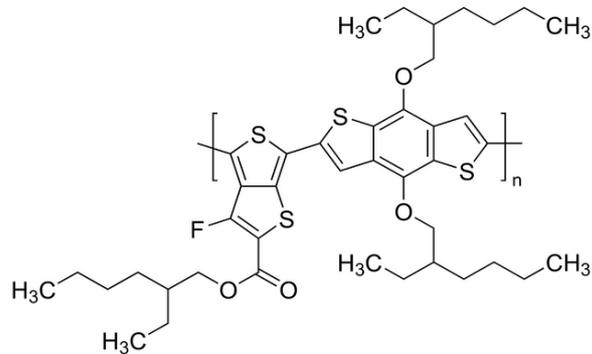


Figura 28: formula del PTB7

Il PTB7 è un polimero donatore di recente sintesi che ha dato ottimi risultati in termini di efficienza fotovoltaica. Il monomero è costituito da un'unità benzoditiofenica e da una unità tienotiofenica. Per aumentare la solubilità del materiale ci sono due gruppi 2-etilesilossi e un gruppo 2-etilesilcarbonile. Nell'unità tienotiofenica in posizione 3 è anche presente un atomo di fluoro che ha la funzione di variare le proprietà elettroniche del polimero.

Le energie di HOMO e LUMO sono state misurate per via voltammetrica e sono rispettivamente di circa -5.15 e -3.31 eV [6]. Quello che ne risulta è un materiale con un band-gap estremamente basso e con uno spettro di assorbimento spostato a lunghezze d'onda molto più alte rispetto agli altri polimeri normalmente usati. Il polimero è infatti capace di assorbire molto efficacemente fotoni con un energia compresa tra i 550 e i 750 nm, e in maniera minore, ma comunque importante nella zona tra 550 e 300 nm, dove si sovrappone, inoltre, l'assorbimento dei fullereni. Lo spettro di assorbimento si trova in figura 29.

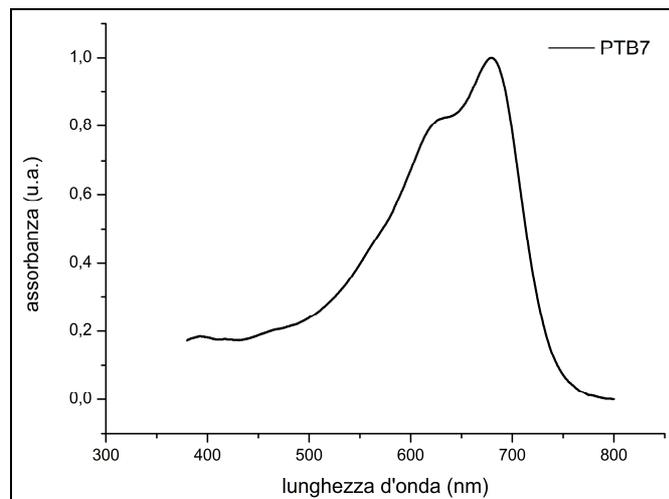


Figura 29: spettro di assorbimento normalizzato di PTB7 in soluzione 0.05 mg/ml di ODCB

La rigidità del backbone del polimero e il suo stacking in conformazione face-down rispetto al substrato, trovato attraverso esperimenti di diffrazione dei raggi x [6], portano ad un'alta mobilità delle lacune.

La miglior cella prodotta finora con questo polimero è stata ottenuta miscelandolo con PC70BM (l'equivalente del PCBM, ma con una gabbia fullerenica di 70 atomi di carbonio), usando il solvente clorobenzene e l'additivo diiodottano. In questo caso si è raggiunta un'efficienza del 7.4 % con una J_{sc} di 14.5 mA/cm², una V_{oc} di 0.74 V e un ff di 0.69 [6]. La corrente di short-circuit è molto più alta rispetto a quella ottenuta con altri polimeri e questo è indice del fatto che i processi di assorbimento della radiazione luminosa, di trasferimento elettronico e di trasporto delle cariche agli elettrodi sono nel complesso molto efficienti.

La sintesi [20] del polimero avviene attraverso una reazione di accoppiamento di Stille tra l'unità tienotiofenica bromurata e l'unità benzoditiofenica funzionalizzata con il trialchilstagno. Come catalizzatore viene usato Pd(PPh₃)₄.

1.3.7. PCBTDP

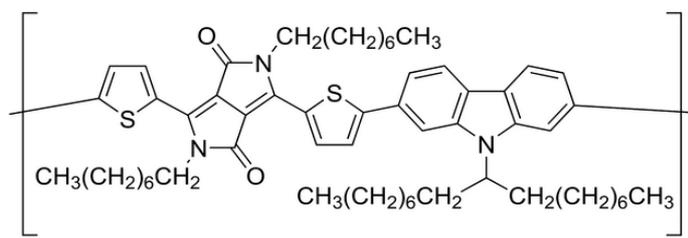


Figura 30: formula del PCBTDP

Il PCBTDP o Poli[N-90-eptadecanil-2,7carbazolo-*alt*-3,6-bis(tiofen-5-yl)-2,5-diottil-2,5-diidropirrolo[3,4]pirrolo-1,4-dione] è un polimero donatore a basso band-gap. Il monomero è costituito da: un'unità carbazolica a cui è legato un gruppo eptadecanile che ha una funzione solubilizzante, un'unità tiofenica, un'unità dichetopirrolo-pirrolica con due gruppi ottilici solubilizzanti ciascuno, un'altra unità tiofenica.

Il polimero riprende la struttura del PCDTBT visto in precedenza e anche in questo caso si parla di sistema “push-pull” dove l'unità carbazolica e l'unità dichetopirrolo-pirrolica sono rispettivamente elettrone-ricca ed elettrone-povera con i tiofeni che principalmente fungono da spaziatori per aumentare il dipolo elettrico di transizione. Ne risulta uno spettro di assorbimento con un picco molto intenso compreso tra 600 e 730 nm, tuttavia anche nel restante visibile e nel vicino UV il polimero presenta una certa assorbività. Spettro di assorbimento in figura 31.

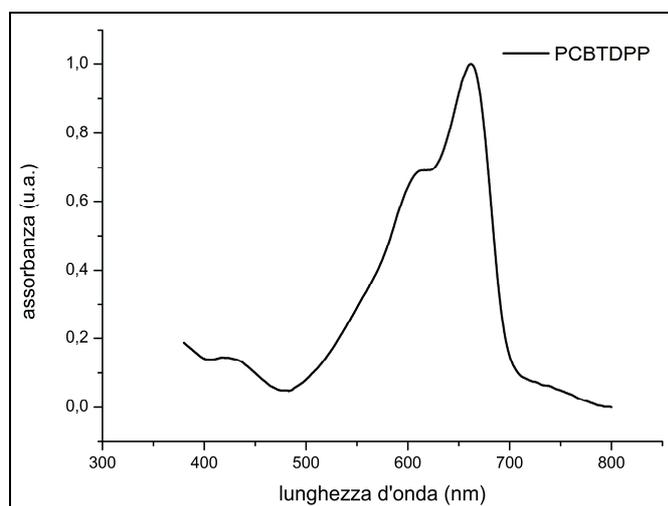


Figura 31: spettro di assorbimento normalizzato di PCBTDP in soluzione 0.05 mg/ml di ODCB

Da misure voltammetriche sono stati trovati valori per le energie di HOMO e LUMO rispettivamente pari a -5.4 e -3.9 eV [21]. L'energia del LUMO sembra essere particolarmente bassa, tanto da essere paragonabile a quella dei derivati fullerenici, se non addirittura minore.

Anche in questo caso, essendo il polimero di recente sviluppo, non sono disponibili molti dati riguardo le efficienze dei dispositivi che ne fanno uso. Finora il miglior risultato ottenuto appartiene ad una cella ITO/PEDOT:PSS/PCBTDPP:PC71BM (1:3)/Al che ha mostrato una V_{oc} di 0.78 V, una J_{sc} di 9.39 mA/cm², un ff di 0.45 e un'efficienza del 3.28 % [21].

Una cella ITO/PEDOT:PSS/PCBTDPP:PCBM(1:2)/LiF/Al invece ha prodotto una V_{oc} di 0.85 V, una J_{sc} di 5.2 mA/cm², un ff di 0.37 e un'efficienza di solo 1.6 % [22].

La sintesi [22] del polimero avviene, come per il PCDTBT, attraverso una reazione di accoppiamento di Suzuki tra l'unità dichetopirrolo-pirrolica con le due unità tiofeniche adiacenti e l'unità carbazolica, sempre usando Pd(PPh₃)₄ come catalizzatore.

2. PARTE SECONDA – RISULTATI SPERIMENTALI

In questa parte sperimentale verranno mostrati i risultati delle analisi di spettroscopia EPR condotte su materiali costituiti da polimeri donatori, da derivati fullerenici e da loro miscele. Saranno descritti gli spettri LEPR e TR-EPR di tutti i materiali, ricavati sia in soluzione che in fase solida pura, in forma di film sottili evaporati da soluzioni.

L'obiettivo delle analisi LEPR è di rivelare, con elevata sensibilità, la generazione di radicali ioni (i portatori di carica nei materiali fotovoltaici) fotoprodotti da radiazione luminosa visibile continua. Mediante tecnica LEPR si possono caratterizzare sia l'efficienza di fotogenerazione delle cariche, sia le loro caratteristiche spettrali, in particolare i fattori g , che servono proprio ad identificare la natura dei radicali fotogenerati.

Con la tecnica TR-EPR sono stati dapprima analizzati i campioni contenenti i soli derivati fullerenici in soluzione, per caratterizzare lo stato eccitato di tripletto prodotto per Inter-System Crossing (ISC) in queste molecole. L'analisi dei film di fullereni è stata condotta per esaminare se l'impaccamento delle molecole in fase solida pura modifica la fotofisica di generazione dello stato eccitato di tripletto.

Sono poi stati analizzati con la tecnica TR-EPR i polimeri in soluzioni congelate. La motivazione per la quale si utilizzano soluzioni gelate, cioè matrici solide, è che permettono di avere campioni nei quali le molecole di polimero sono separate tra loro e immerse in una matrice inerte, che essendo solida consente di rivelare le interazioni anisotrope (anisotropia del fattore g , interazione fine...) che altrimenti verrebbero mediate in fase liquida per il rapido moto di riorientazione molecolare. I polimeri sono stati inoltre esaminati, mediante TR-EPR, in forma di film sottili prodotti da evaporazione di soluzioni, per verificare la presenza e la natura di interazioni inter-molecolari tra catene polimeriche che spesso producono variazioni negli stati e nei processi fotoindotti nei materiali.

Infine i campioni contenenti le varie miscele polimero:fullerene sono state esaminate con la tecnica TR-EPR per ottenere informazioni spettrali con risoluzione temporale nei microsecondi su tutte le specie paramagnetiche (radicali e tripletti) fotoprodotte nelle miscele miste donatore-accettore e per determinare i processi dinamici che producono ed eliminano queste specie.

2.1. Preparazione dei campioni

I derivati fullerenici PCBM, ICMA e ICBA sono tutti materiali commerciali della Aldrich, utilizzati senza ulteriore purificazione. L'MC52 è stato prodotto dal gruppo del professor Maggini, del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

I fornitori e le caratteristiche principali dei polimeri esaminati sono indicati nella tabella seguente.

Polimero	fornitore	Mw (kDa)	caratteristiche
P3HT	Aldrich	50	Regioregolare 95%
APFO3	Aldrich	10	-
PCDTBT	Ossila	33.6	-
Psif-DBT	Aldrich	10 – 80	-
PTB7	Aldrich	96	-
PCBDPP	Aldrich	10 – 50	-

Tabella 4: fornitore e peso molecolare medio dei polimeri studiati

I campioni per le analisi EPR sono stati preparati a partire da soluzioni in o-diclorobenzene (ODCB) a concentrazione di 1 mg/ml, sia per le soluzioni di un componente singolo (fullereni o polimeri) sia per le miscele, che risultano quindi in rapporto 1:1 in peso tra fullerene e polimero. Le soluzioni (circa 0.2 ml) sono state inserite in tubi in quarzo con diametro interno/esterno 3/4mm e l'ossigeno è stato eliminato mediante successivi cicli di freeze-pump-thaw. Per l'analisi di soluzioni, dopo aver eliminato l'ossigeno, si sono sigillati i tubi sotto vuoto (10-3mmHg). Per la produzione di film, sono state fatte evaporare le soluzioni all'interno dei tubi mantenendo il vuoto (10-4mmHg) fino a completa rimozione del solvente e poi sigillando i tubi sotto vuoto.

2.2. Strumentazione usata

Tutti gli spettri EPR (sia LEPR che TR-EPR) sono stati registrati su uno spettrometro EPR in banda X (9-10GHz) mod. Bruker ER200D. Per le frequenze usate (tipicamente 9.4 GHz) i campi risonanti per specie paramagnetiche con fattori $g \sim 2$ risultano intorno a 3350 G. I fattori g misurati riportati nel seguito sono affetti da un errore stimato di ± 0.0005 , mentre l'errore sui parametri ZFS è stimato essere ± 5 G e sono dovuti principalmente all'incertezza sui valori di campo magnetico.

Per le misure LEPR si è usata, come sorgente di eccitazione ottica continua, una lampada allo Xe 300W (Oriol), la cui emissione è stata filtrata dalla radiazione IR mediante un filtro ad acqua (10cm). La luce filtrata è stata focalizzata su una fibra ottica in quarzo ed inviata al campione attraverso un'apertura nella cavità risonante dello spettrometro EPR. In questo modo l'irradianza inviata sui campioni è di circa 100 mW/cm^2 , paragonabile quindi, sia come distribuzione spettrale che come intensità, ad una radiazione solare AM1.5 che è lo standard per le misure di caratteristiche fotovoltaiche.

Normalmente per registrare uno spettro LEPR, ottenuto per differenza tra lo spettro EPR registrato con irraggiamento del campione e lo spettro EPR registrato prima di irraggiare il campione, sono stati usati i seguenti parametri strumentali: 50 Gauss sweep, 0.2mW di potenza di

microonde, 30s per scansione, 10 scansioni.

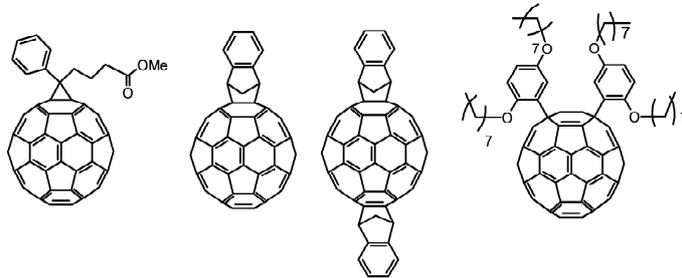
Per le misure TR-EPR si è usata come eccitazione ottica la luce di un laser impulsato (Nd:YAG in seconda armonica, 532nm, 5ns per impulso, impulsi da circa 5mJ, frequenza di ripetizione 50Hz) ed un sistema di rivelazione veloce costituito da un oscilloscopio digitale (Lecroy LT344, 300MHz). Ogni segnale transiente è la traccia temporale registrata tipicamente in un intervallo di 20 μ s dopo l'impulso laser in ogni singolo valore di campo magnetico. Normalmente sono stati registrati 256 segnali transienti nella regione di campi magnetici indagata, che generalmente era 50 Gauss per lo studio di radicali fotogenerati e 1200 Gauss per l'indagine di stati di tripletto fotogenerati. Ciascun segnale transiente viene generalmente ottenuto come media di 200 accumuli.

I campioni sono stati analizzati alla temperatura di 130 K per migliorare il rapporto segnale/rumore e per rallentare alcuni processi dinamici (es.: rilassamenti di spin elettronico, velocità di ricombinazione delle cariche), che rendono il segnale EPR molto poco intenso a temperatura ambiente.

2.3. Analisi e simulazione degli spettri

Normalmente gli spettri TR-EPR mostrati in questa tesi sono stati registrati a ritardi dopo l'impulso laser di 0.5 microsecondi. In alcuni casi, allo scopo di evidenziare l'evoluzione temporale delle specie transienti fotogenerate, saranno mostrati anche spettri registrati a ritardi maggiori, ad esempio di 5 microsecondi. Per simulare gli spettri LEPR e TR-EPR è stato usato il programma Easyspin [23], un toolbox di Matlab. Gli spettri dei tripletti formati per meccanismo di ricombinazione e i segnali delle coppie radicaliche spin-correlate invece sono stati simulati con programmi appositi scritti in ambiente Matlab.

2.4. Derivati fullerenici: PCBM, ICMA, ICBA e MC52



I derivati fullerenici sono stati esaminati con spettroscopia TR-EPR e LEPR in soluzione, in film e in miscele con il polimero P3HT.

Spettri TR-EPR dei derivati fullerenici in soluzione ed in film

Con la tecnica TR-EPR sono stati esaminati i vari fullereni in soluzione gelata ed in film. Nel grafico che segue si riportano gli spettri TR-EPR e le relative simulazioni:

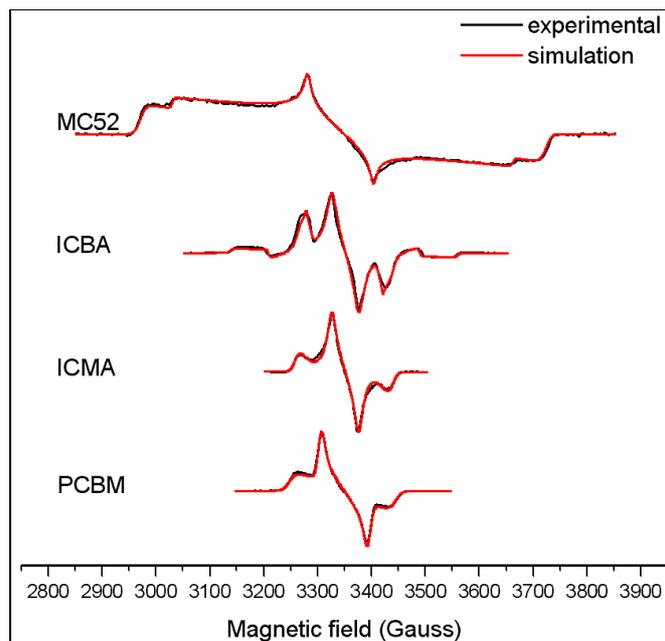


Figura 32: linee nere: spettri TR-EPR dei fullereni PCBM, ICMA, ICBA e MC52 in soluzione gelata di ODCB, registrati 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser. Linee rosse: simulazioni spettrali

Gli spettri TR-EPR si estendono da circa 200 Gauss a circa 800 Gauss e sono parte in assorbimento e parte in emissione. Sono tutti spettri assegnabili agli stati di tripletto dei derivati fullerenici, in analogia a spettri simili già riportati in letteratura per altri derivati del C₆₀ [24]. Sono state effettuate simulazioni degli spettri considerando stati di tripletto e ottimizzando i parametri di Zero Field Splitting D ed E, i fattori g e le popolazioni per ottenere il best fit con gli spettri

sperimentali. I valori di best fit dei parametri caratteristici degli stati di tripletto sono riportati nella tabella seguente:

	g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
PCBM	2.0025	2.0000	2.0045	99	4	0 : 0.6 : 1
ICMA	2.0005	2.0030	2.0023	91	13	0 : 0.85 : 1
ICBA trans	2.0010	2.0020	2.0015	89	13	0 : 0.88 : 1
ICBA eq	2.0010	2.0020	2.0030	211	23	0 : 1 : 1
MC52	2.0020	2.0022	2.0029	377	85	0.23 : 0.45 : 1

Tabella 5: fattori g, parametri ZFS e popolazioni degli stati di tripletto fotoeccitato dei fullereni. I parametri sono ottenuti per simulazione degli spettri TR-EPR in soluzione gelata di ODCB, registrati 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser

Gli spettri TR-EPR di PCBM e ICMA in soluzione gelata di ODCB sono molto simili tra loro. Il fullerene bisaddotto ICBA invece mostra uno spettro TR-EPR che risulta essere la somma di due tripletti, uno con parametri di Zero-Field Splitting simili al monoaddotto e uno avente un parametro D molto più grande. Questi due tripletti sono stati associati rispettivamente ad un isomero bisaddotto trans e all'isomero bisaddotto equatoriale in base alla somiglianza di questi risultati con quelli trovati in letteratura su altri bisaddotti fullerenici simili [25]. Il parametro D più grande per l'isomero equatoriale indica che gli addotti in quelle particolari posizioni confinano la funzione d'onda orbitale del tripletto in una zona più limitata della gabbia fullerenica, aumentando l'interazione dipolare media tra i due elettroni spaiati dello stato di tripletto. In linea di principio non è da escludere l'eventuale presenza di altri isomeri che però potrebbero avere tripletti non distinguibili da quelli trovati. Un confinamento ancora maggiore e una più grande asimmetria della funzione d'onda di spin dello stato di tripletto si trova nel derivato MC52. Gli spettri TR-EPR dei fullereni depositati come film mostrano alcune differenze rispetto agli spettri registrati in soluzione gelata. Gli spettri sperimentali, registrati ad un ritardo di 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser vengono riportati nella figura seguente:

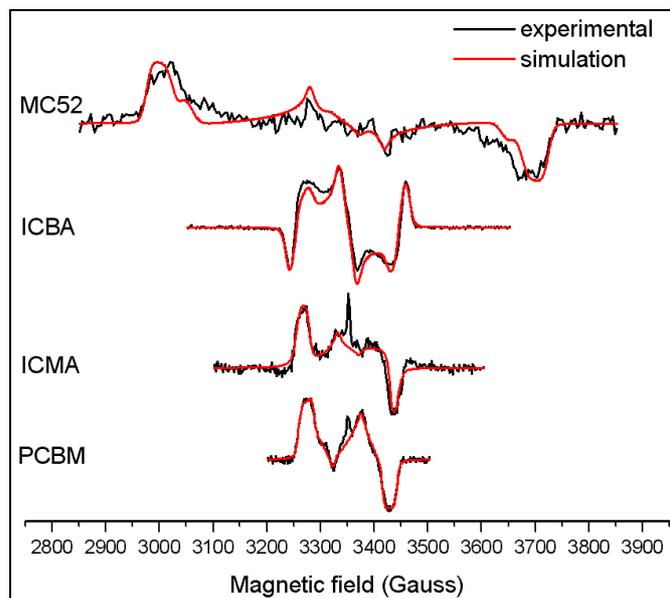


Figura 33: linee nere: spettri TR-EPR dei fullereni PCBM, ICMA, ICBA e MC52 in film. Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri TR-EPR in tutti i casi risultano essere una somma di più contributi dati da almeno due diversi stati di tripletto. In generale, nei film di fullereni gli stati fotoeccitati di tripletto mostrano parametri D più piccoli rispetto a quelli misurati in soluzione. Questa caratteristica potrebbe essere dovuta al fatto che la funzione d'onda dello stato eccitato di tripletto, in presenza di aggregati molecolari presenti nei film, sia più estesa rispetto alla funzione d'onda di molecole isolate nella matrice di solvente, poiché distribuita in parte anche sui fullereni adiacenti. La maggiore estensione spaziale della funzione d'onda dello stato rende minore l'interazione dipolare media tra gli elettroni spaiati, espressa dal fattore D . Una buona simulazione spettrale degli spettri TR-EPR dei film di fullereni PCBM e ICMA si ottiene considerando anche la presenza di uno stato di tripletto popolato con un meccanismo diverso dall'ISC. Questo meccanismo si può identificare con il processo di ricombinazione di cariche fotogenerate ad uno stato eccitato di tripletto, che viene popolato diversamente dai meccanismi di ISC indotti dall'accoppiamento spin-orbita. Il fatto che la fotoeccitazione laser produca cariche nel materiale è dimostrato anche dalla presenza di una riga stretta al centro degli spettri TR-EPR, attribuibile a radicali foto prodotti e che con ogni probabilità sono radicali-ioni prodotti per autoionizzazione fotoindotta nel materiale. Per l'ICBA lo spettro TR-EPR mostra la presenza dei tripletti di due isomeri, come già osservato in soluzione, con popolazioni leggermente diverse. In questo caso si osserva come ci sia trasferimento di popolazione dal tripletto dell'isomero trans all'equatoriale, che probabilmente si trova ad una energia minore. Questo fenomeno di energy transfer è possibile in fase solida pura a causa delle interazioni intermolecolari tra fullereni, mentre in soluzione ciò non può avvenire a causa della separazione tra

le molecole nella matrice (solida) di solvente.

Nell'MC52 si osserva la presenza di due tripletti popolati per ISC, ma con parametri di ZFS molto diversi: uno con valori uguali al tripletto in soluzione e l'altro significativamente più piccolo. L'evoluzione temporale del TR- EPR mostra un netto passaggio dal primo al secondo. Una possibile spiegazione di questi dati è che questi due stati di tripletto appartengano a due sottoinsiemi di fullerene MC52 che risentono di intorni leggermente diversi, ad esempio fullereni inseriti in regioni amorphe o cristalline.

I valori di D ed E ottenuti dal best fit degli spettri sperimentali, assieme ai fattori g e alle popolazioni date da ISC e da Ricombinazione, sono riportati nella tabella seguente.

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
PCBM	isc	2.0020	2.0022	2.0030	93	15	0 : 0 : 1
	rec	2.0025	2.0022	2.0030	90	13	
ICMA	isc	2.0010	2.0005	2.0029	95	18	0.2 : 0.8 : 1
	rec	2.0010	2.0005	2.0029	95	18	
ICBA trans	isc	2.0023	2.0000	2.0015	83	17	0 : 0.66 : 1
ICBA eq	isc	2.0020	2.0020	2.0000	204	8	0 : 1 : 0.5
MC52	isc	1.9990	2.0022	2.0029	375	79	0.25 : 0 : 1
	isc	2.0020	2.0022	2.0029	325	90	0.4 : 1 : 0

Tabella 6: fattori g, parametri ZFS e popolazioni dei tripletti dei fullereni PCBM, ICMA, ICBA e MC52 in film

Spettri LEPR delle miscele di derivati fullerenici con P3HT

Sono state studiate con spettroscopia LEPR le miscele 1:1 in peso dei vari fullereni con il P3HT. Gli spettri delle miscele mostrano la presenza di due righe strette (complessivamente la larghezza degli spettri LEPR è di circa 10 gauss) che sono da attribuire all'anione del fullerene (riga ad alto campo, con un fattore g minore) e al catione del polimero (riga a basso campo, con un fattore g maggiore). Gli spettri e la loro simulazione sono mostrati nella figura seguente:

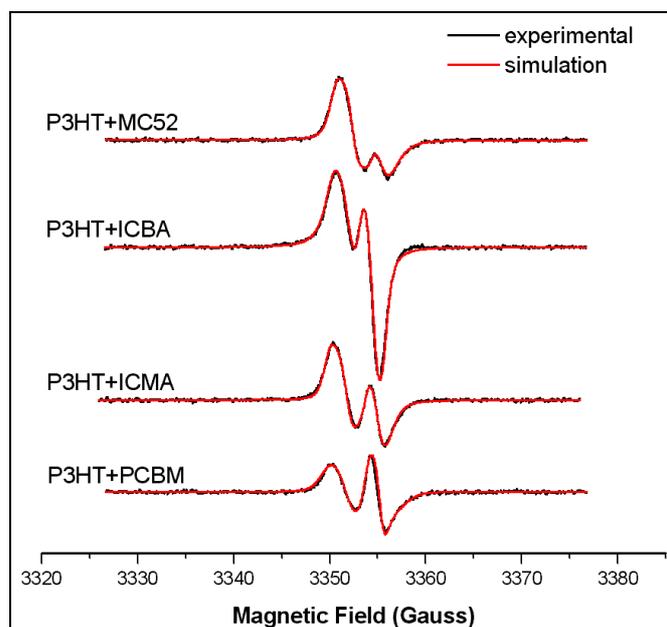


Figura 34: linee nere: spettri LEPR di miscele di P3HT con PCBM, ICMA, ICBA e MC5. Linee rosse: spettri simulati

Dalla simulazione degli spettri LEPR si ricavano i fattori g dei diversi anioni e del catione. Per quanto riguarda il P3HT, nelle simulazioni sono stati usati i valori di letteratura che corrispondono a $g_1 = 2.0030$, $g_2 = 2.0020$ e $g_3 = 2.0010$. I fattori g del PCBM sono in buon accordo con quelli noti ($g_1 = 2.0003$, $g_2 = 2.00015$ e $g_3 = 1.9982$) [26]. I valori dei fattori g degli anioni, ottenuti dalle simulazioni, sono riassunti nella tabella seguente:

	fullerene ⁻		
	g_1	g_2	g_3
P3HT : PCBM	2.0005	1.9998	1.9988
ICMA : PCBM	2.0002	2.0002	2.0001
ICBA : PCBM	2.0012	2.0006	2.0000
MC52 : PCBM	2.0004	2.0003	2.0003

Tabella 7: fattori g dell'anione in miscele di P3HT con PCBM, ICMA, ICBA e MC52

Le intensità degli spettri LEPR sembrano crescere passando dalla miscela con PCBM, a ICMA e infine ICBA e questo risultato è in linea con i valori delle efficienze fotovoltaiche trovate in genere nei dispositivi che usano questi materiali. La miscela con MC52 mostra un'intensità del segnale del polimero paragonabile a quella misurata nella miscela P3HT:ICMA e questo potrebbe suggerire che i dispositivi costruiti utilizzando queste due miscele sono potenzialmente più efficienti del sistema modello P3HT:PCBM, in accordo con il dato di energia del LUMO più elevata per l'MC52 rispetto al PCBM.

Spettri TR-EPR delle miscele P3HT:fullereni

Gli spettri TR-EPR delle miscele di P3HT con PCBM, ICMA e ICBA mostrano la presenza di righe in un intervallo di circa 20 gauss, sia in assorbimento ed emissione. Negli spettri non sono visibili i segnali di stati di tripletto né del polimero né del fullerene. Gli spettri registrati a ritardi di circa 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser sono mostrati nella figura seguente.

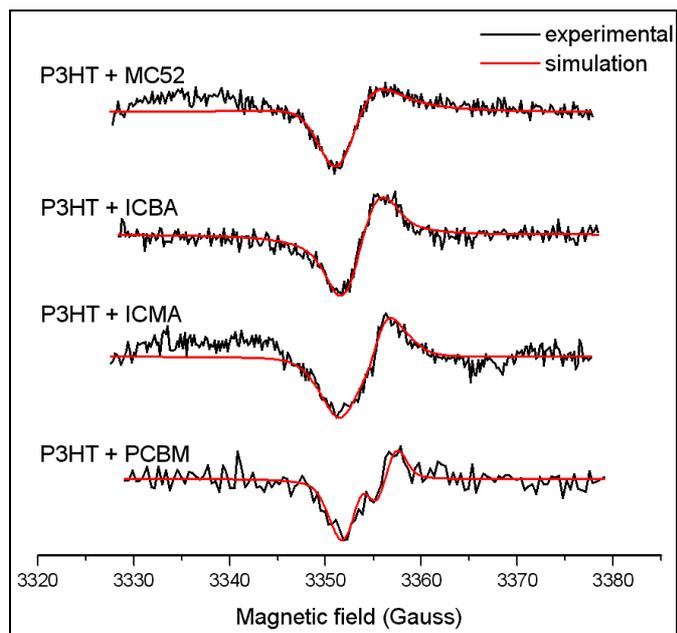


Figura 35: linee nere: spettri TR-EPR delle miscele di P3HT con PCBM, ICMA, ICBA e MC52. Linee rosse: spettri simulati

La presenza di righe TR-EPR polarizzate sia in assorbimento che in emissione è tipica per coppie di radicali spin-correlate (SCR). La simulazione degli spettri è stata ottenuta utilizzando le formule descritte nella parte generale (eq. 37-38) e variando i valori di interazione dipolare (D), interazione di scambio J) e fattori g, fino ad ottenere la migliore simulazione del dato sperimentale. Le costanti di scambio J sono molto simili nei tre casi, valgono all'incirca 1 Gauss e il segno positivo indica un accoppiamento ferromagnetico, come è stato già osservato in letteratura [27]. I parametri D differiscono fra di loro in maniera maggiore ad indicare distanze diverse nei vari casi, in particolare i due spin sembrano più vicini nella miscela con ICMA e ICBA e più lontani con PCBM. Le popolazioni trovate nelle simulazioni indicano che le coppie spin-correlate sono state formate da un precursore nello stato elettronico eccitato di singoletto. I fattori g utilizzati sono sostanzialmente coincidenti con quelli precedentemente misurati dagli spettri LEPR. I valori di best fit dei parametri sono riportati nella tabella seguente:

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	J (Gauss)	P1 : P2 : P3 : P4
P3HT:PCBM	scrp	2.0005	2.0000	1.9990	-2.5	0.8	0.17 : 0.88 : 1 : 0.30
P3HT:ICMA	scrp	2.0002	2.0002	2.0001	-6	1.5	0.03 : 0.77 : 1 : 0.16
P3HT:ICBA	scrp	2.0009	2.0004	1.9999	-8	1	0 : 0.20 : 1 : 0.10
P3HT:MC52		2.0004	2.0004	2.0003			

Tabella 8: fattori g , parametri D ed J e popolazioni delle coppie spin-correlate rivelate dagli spettri TR-EPR delle miscele di P3HT con PCBM, ICMA e ICBA

La simulazione dello spettro TR-EPR della miscela P3HT:MC52, a differenza di tutti gli altri, può essere ottenuta abbastanza bene anche considerando i due radicali non interagenti, con i fattori g identici a quelli osservati negli spettri LEPR. Pertanto lo spettro TR-EPR di questa miscela viene attribuito ai due radicali separati. Ciò indica che lo stato CT possiede un tempo di vita più breve della risoluzione temporale della tecnica TR-EPR (circa 0.1 microsecondi) e quindi che la barriera energetica, costituita dall'interazione coulombiana tra il catione e l'anione fotogenerati, potrebbe risultare più bassa rispetto alle altre miscele P3HT:fullerene. La separazione delle coppie di cariche dallo stato CT viene accelerata in questa miscela, diminuendo la possibile ricombinazione geminata e quindi contribuendo in modo positivo all'efficienza di generazione dei portatori di carica.

La miscela P3HT:ICBA, al contrario, ha la particolarità di mostrare un'evoluzione temporale dei segnali SCRP più lenta rispetto alle altre miscele. In questo caso si può ipotizzare che il maggior tempo di vita dello stato CT (lo stato SCRP) dipenda da una maggiore barriera energetica per la separazione totale delle cariche. A tempi più lunghi ($t > 2$ microsecondi) tutti gli spettri TR-EPR mostrano righe corrispondenti a radicali separati e non polarizzati.

I principali processi fotofisici che avvengono in queste miscele e che sono stati dedotti dagli esperimenti effettuati vengono riassunti nella figura 36. Per semplicità, in questo e nei successivi schemi si omettono i processi di ricombinazione delle cariche dallo stato CT e dallo stato a carica separata (CS) agli stati di singoletto fondamentale e il decadimento dello stato elettronico eccitato di singoletto del polimero che sono processi che avvengono in tutti i casi. Si trascura l'assorbimento diretto di radiazione luminosa da parte del fullerene in quanto il suo coefficiente di assorbimento a 532nm è molto inferiore a quello del P3HT.

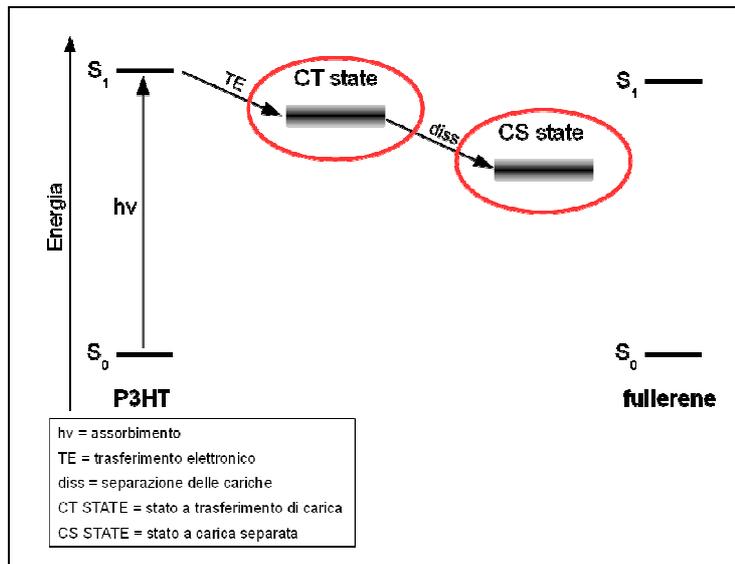
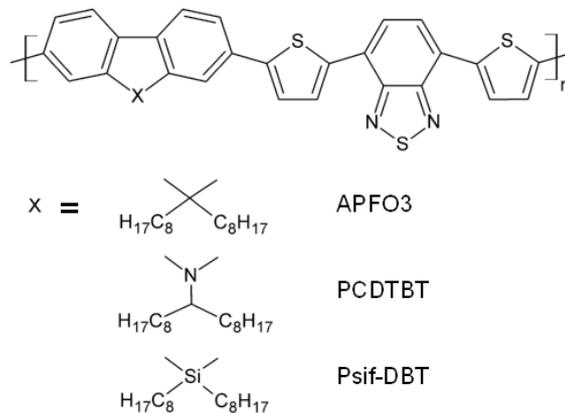


Figura 36: schema di Jablonski sui meccanismi fotofisici che avvengono in generale nelle miscele di P3HT con i nuovi derivati fullerenici. Sono stati cerchiati in rosso gli stati rilevati all'EPR

2.5. Polimeri della serie APFO3, PCDTBT e Psif-DBT



In questa sezione vengono presentati i risultati delle analisi LEPR e TR-EPR fatte sui polimeri della serie omologa APFO3, PCDTBT e Psif-DBT. I materiali sono stati esaminati in soluzione, in film e in miscela con il PCBM.

Spettri TR-EPR dei polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in soluzione e in film

Gli spettri TR-EPR dei polimeri in soluzione gelata di ODCB, registrati 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser, si estendono su circa 1000 Gauss con la regione a basso campo in emissione e ad alto campo in assorbimento. Gli spettri sono attribuiti agli stati di tripletto eccitato dei polimeri, generati per ISC dal singoletto eccitato. Gli spettri di PCDTBT e di Psif-DBT sono simulabili in modo soddisfacente da un singolo stato di tripletto, popolato per ISC. Lo spettro di APFO3 invece richiede l'aggiunta di almeno un altro tripletto, con parametri D ed E leggermente differenti e popolato in modo diverso, in particolare per ricombinazione di cariche. Gli spettri registrati su film dei singoli polimeri sono simili a quelli in soluzione, con una lieve variazione nei fattori D ed E e nella polarizzazione di alcune parti dello spettro, come mostrato nella figura seguente:

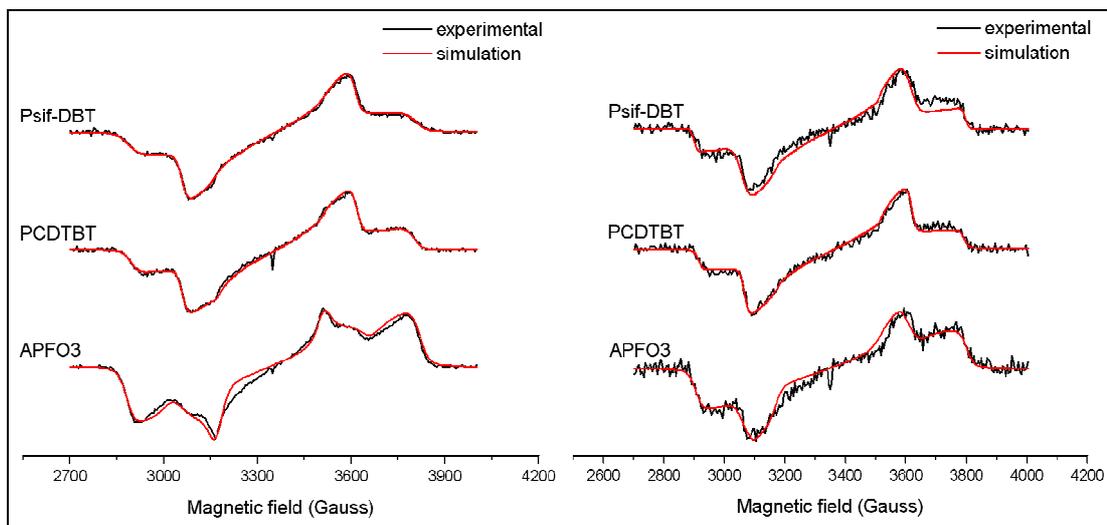


Figura 37: a sinistra spettri TR-EPR di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in soluzione gelata di ODCB. A destra: spettri TR-EPR di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in film. Linee nere: spettri sperimentali. Linee Rosse: spettri calcolati.

Le simulazioni spettrali sono mostrate nella figura 37 e i valori di best fit delle simulazioni sono riportati nella tabella seguente:

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
APFO3	isc	2.0035	2.0010	2.0020	465	40	1 : 0.83 : 0.3
	rec	2.0035	2.0010	2.0020	485	65	
PCDTBT	isc	1.9980	2.0050	2.0030	455	35	0.57 : 1 : 0
Psif-DBT	isc	2.0045	2.0070	2.0040	460	32	0.51 : 1 : 0

Tabella 9: fattori g, parametri ZFS, popolazioni degli stati di tripletto di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in soluzione di ODCB

I parametri D ottenuti fanno supporre che gli stati eccitati di tripletto siano circoscritti ad una zona molto ristretta della catena, equivalente a circa un paio di unità monomeriche. Questa osservazione si basa su un confronto con i valori D ottenuti su vari oligotiofeni di diversa lunghezza [28], per i quali è stata osservata una correlazione tra parametro D e lunghezza della catena oligomerica. Anche in questo caso, come nei fullereni, si nota una diminuzione del valore di D passando dalla soluzione al film. La spiegazione è simile alla precedente e si riferisce alla parziale delocalizzazione della funzione d'onda dello stato eccitato di tripletto sulle catene adiacenti in fase solida.

In generale, le popolazioni di ISC dei vari polimeri sono molto simili, facendo intuire che la parte del monomero che guida il processo di Inter-System Crossing sia l'unità benzotiadiazolica, e non l'unità fluorenica dove risiede l'atomo che viene sostituito nella serie.

Spettri LEPR delle miscele Polimero:PCBM

Gli spettri LEPR delle miscele dei polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT con PCBM presentano una coppia di righe attribuibili al radicale anione del PCBM e ai radicali cationi del polimero. Tuttavia il segnale del radicale catione risulta sempre molto debole. La causa di ciò è da attribuirsi ad una parziale saturazione del segnale EPR a causa di tempi di rilassamento di spin elettronico molto lunghi. Una situazione analoga si verifica negli altri polimeri a basso band-gap esaminati nel seguito. Gli spettri LEPR sperimentali e la loro simulazione sono mostrati nella figura seguente:

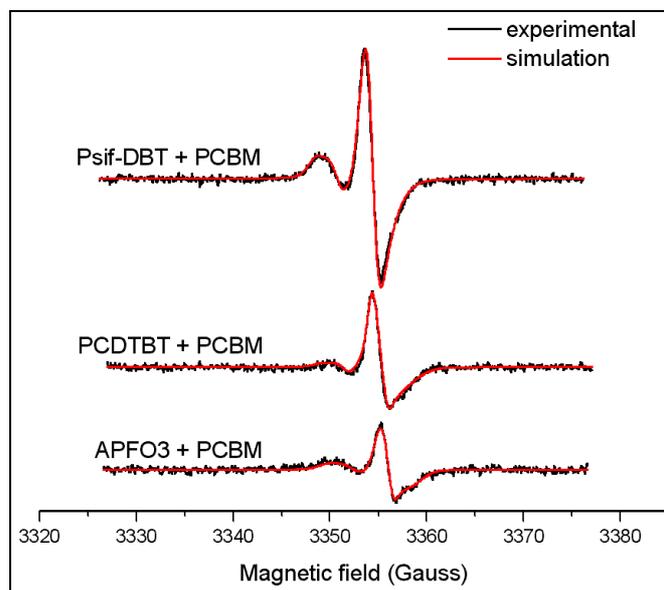


Figura 38: linee nere: spettri LEPR di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in miscela con il PCBM. Linee rosse: spettri simulati

Le intensità misurate degli spettri LEPR nei tre casi stanno in un rapporto di 1: 1.5 : 2.7 rispettivamente nella miscela con APFO3, PCDTBT e Psif-DBT. Questi valori sono approssimativamente in accordo con le efficienze delle celle solari basate su miscele di questi polimeri [16] [14] [18]. La crescente intensità del segnale potrebbe dipendere sostanzialmente da un maggiore assorbimento della luce visibile procedendo nella serie. I fattori g dei radicali ioni ottenuti dalla simulazione degli spettri LEPR sono riportati nella tabella seguente:

	polimero ⁺			PCBM ⁻		
	g ₁	g ₂	g ₃	g ₁	g ₂	g ₃
APFO3 : PCBM	2.0035	2.0020	2.0000	2.0003	1.9997	1.9982
PCDTBT : PCBM	2.0034	2.0020	2.0017	2.0002	1.9995	1.9982
Psif-DBT : PCBM	2.0037	2.0024	2.0015	2.0004	2.0000	1.9996

Tabella 10: fattori g del catione e dell'anione determinati dalla simulazione degli spettri LEPR per le miscele di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT con il PCBM

Spettri TR-EPR delle miscele APFO3, PCDTBT e Psif-DBT:PCBM

In miscela con PCBM tutti e tre i polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT mostrano uno spettro TR-EPR nel quale, al centro, si identificano le righe strette in emissione di radicali fotogenerati e, in aggiunta, righe larghe circa 1000 Gauss, in parte in emissione e in parte in assorbimento. Queste ultime sono assegnate agli stati eccitati di tripletto dei polimeri, a causa dell'identica estensione spettrale, ma la loro forma indica che la generazione degli stati è solo parzialmente causata da ISC. La simulazione degli spettri sperimentali può essere ottenuta considerando la somma di due tripletti dei polimeri, uno popolato per ISC e uno per ricombinazione, come mostrato nella figura seguente:

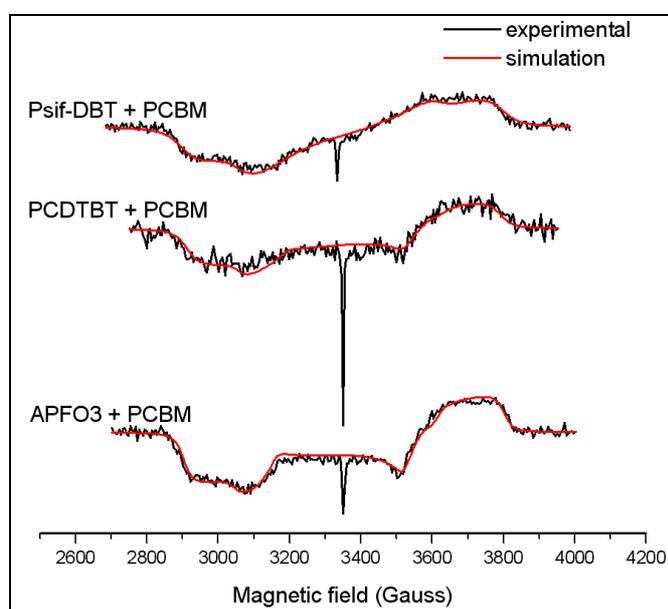


Figura 39: linee nere: spettri TR-EPR di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in miscela con PCBM. Linee rosse: spettri simulati

La presenza dei tripletti prodotti con meccanismo ISC è probabilmente indice di una certa segregazione del polimero all'interno della miscela, che produce zone di polimero puro all'interno delle quali gli eccitoni di singoletto fotogenerati non riescono a raggiungere l'interfaccia polimero-fullerene e quindi hanno come unico destino il decadimento o la formazione di stati di tripletto. I parametri di Zero-Field Splitting e i fattori g misurati nei tripletti nelle miscele sono praticamente identici a quelli precedentemente ricavati dagli spettri dei campioni in film di solo polimero confermando che si trattano delle stesse specie.

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
APFO3	isc	2.0090	2.0070	2.0020	450	32	0.6 : 1 : 0
	rec	2.0090	2.0070	2.0020	450	32	
PCDTBT	isc	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	0.65 : 1 : 0
	rec	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	
Psif-DBT	isc	2.0060	2.0040	2.0045	450	37	0.9 : 1 : 0
	rec	2.0070	2.0040	2.0045	450	37	

Tabella 11: fattori g, parametri ZFS e popolazioni nei tripletti di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT in miscela con PCBM

Per esaminare meglio le caratteristiche spettrali delle righe attribuite a radicali fotoprodotti nelle miscele, sono stati registrati spettri TR-EPR delle miscele APFO3, PCDTBT e Psif-DBT:PCBM in un intervallo di solo 50 Gauss. Nella figura seguente vengono mostrati gli spettri registrati 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser:

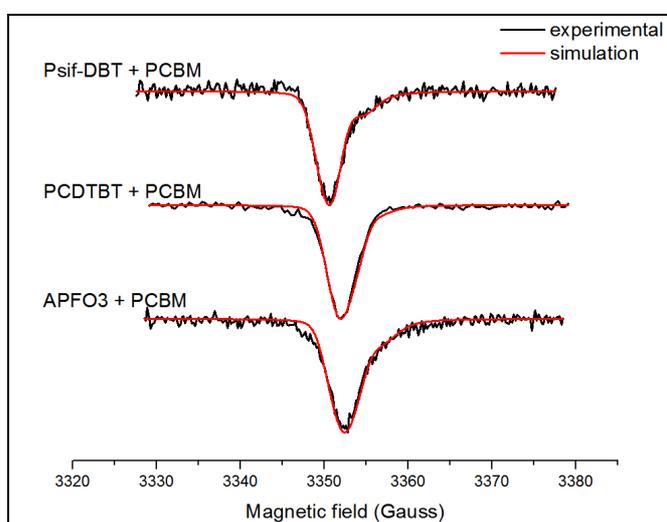


Figura 40: linee nere: spettri TR-EPR con una sweep di 50 Gauss delle miscele di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT con PCBM. Linee rosse: spettri simulati

In tutti i casi si nota che le righe del catione del polimero e dell'anione del PCBM sono in emissione. Soddisfacenti simulazioni degli spettri si ottengono usando gli stessi parametri g ricavati in precedenza negli spettri LEPR, come mostrato nella tabella seguente:

	polimero ⁺			PCBM ⁻		
	g_1	g_2	g_3	g_1	g_2	g_3
APFO3 : PCBM	2.0035	2.0020	2.0005	2.0002	1.9997	1.9983
PCDTBT : PCBM	2.0030	2.0018	2.0001	1.9999	1.9993	1.9982
Psif-DBT : PCBM	2.0037	2.0024	2.0015	2.0004	2.0000	1.9996

Tabella 12: fattori g del catione e dell'anione determinati dalle simulazioni degli spettri TR-EPR di miscele di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT con il PCBM

I radicali rivelati con TR-EPR e LEPR nelle miscele APFO3, PCDTBT e Psif-DBT:PCBM

sono simulabili con specie non interagenti in entrambi i casi. Si osserva tuttavia una differenza nei due tipi di spettri: il rapporto fra l'intensità del catione e dell'anione negli spettri LEPR mostra il segnale del fullerene predominante rispetto a quello del polimero mentre nel TR-EPR la situazione è opposta. La causa di questo comportamento può essere identificata nella differenza tra i tempi di rilassamento di spin elettronico tra i due radicali-ioni: il tempo di rilassamento molto breve del PCBM anione fa decadere il segnale TR-EPR polarizzato molto rapidamente, ma impedisce fenomeni di saturazione nello spettro LEPR. Per i radicali cationi del polimero si realizza la situazione opposta a causa del rilassamento molto più lento: il segnale TR-EPR polarizzato non scompare velocemente, ma lo spettro LEPR si satura facilmente anche a bassa potenza di microonde.

Spettri LEPR delle miscele di derivati fullerenici con PCDTBT

Per il solo polimero PCDTBT sono state studiate anche le miscele con la serie di accettori fullerenici ICMA, ICBA e MC52. Gli spettri LEPR di queste miscele sono mostrati nella figura seguente:

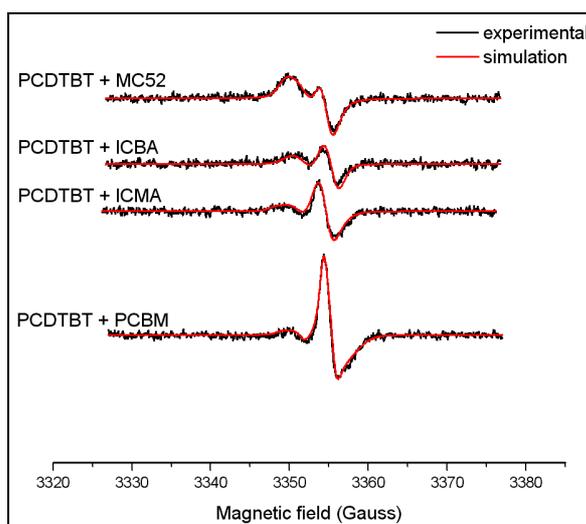


Figura 41: linee nere: spettri LEPR di PCDTBT in miscela con PCBM, ICMA, ICBA e MC52. Linee rosse: spettri simulati

Tutti gli spettri LEPR sono simulabili utilizzando gli stessi parametri spettrali (fattori g) usati per gli spettri delle miscele precedenti. Le intensità degli spettri LEPR, anche in questo caso, seguono l'andamento dei LUMO degli accettori fullerenici, dove però la correlazione è inversa: all'aumentare della energia LUMO si ha una diminuzione dell'intensità LEPR. La spiegazione di questa evidenza può essere trovata nel fatto che l'energia LUMO del PCDTBT (circa -3.6 eV) è notevolmente più bassa rispetto al P3HT (circa -2.8 eV). Con il PCDTBT quindi la *driving force* per la separazione di carica è ridotta e diminuisce tanto minore è la differenza di energia

LUMO(PCDTBT)-LUMO(fullerene).

Spettri TR-EPR delle miscele di derivati fullerenici con PCDTBT

Gli spettri TR-EPR delle miscele di PCDTBT:fullereni sono mostrati nella figura seguente:

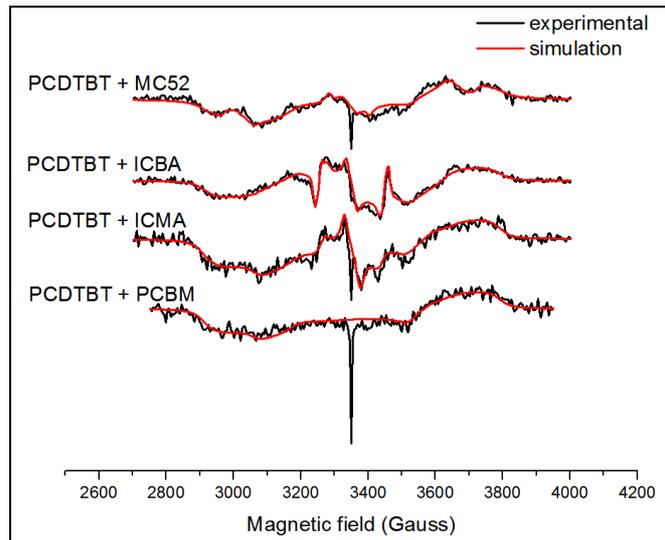


Figura 42: linee nere: spettri TR-EPR di PCDTBT in miscela con PCBM, ICMA, ICBA e MC52. Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri appaiono complessi a causa della sovrapposizione di diversi contributi.

In tutti gli spettri TR-EPR delle miscele PCDTBT:fullereni è visibile il tripletto del polimero popolato per ISC. Anche in questo caso la generazione di stati di tripletto per ISC è spiegabile con la presenza di fasi segregate nel materiale, all'interno del quale le "isole" di polimero sono abbastanza estese da non consentire agli eccitoni di singoletto fotogenerati di arrivare ai bordi, dove possono dare separazione di carica a contatto con il fullerene. La fotofisica di queste fasi segue quindi i meccanismi normali del polimero puro.

In aggiunta, negli spettri TR-EPR è visibile il tripletto del polimero prodotto per ricombinazione delle cariche. Questo indica che l'energia del tripletto del polimero, come avviene in molti altri casi di polimeri a basso band-gap, si trova ad energia più bassa dello stato CT.

La differenza principale tra queste miscele rispetto a quella con il PCBM sta nella presenza del tripletto o di più tripletti del fullerene. Nel PCDTBT:PCBM il tripletto del fullerene non appare, probabilmente perché il PCBM nello stato eccitato riesce a dare trasferimento elettronico formando stati a carica separata e precludendo la formazione di stati di tripletto. La miscela PCDTBT:ICMA mostra invece il tripletto dell'ICMA, con parametri spettrali simili a quelli ottenuti nella soluzione di solo ICMA. Anche le miscele con ICBA e MC52 mostrano entrambe un segnale molto simile a quello misurato nei film di solo fullerene. La spiegazione deriva dalla scarsa miscibilità tra le due

fasi (polimero e derivato fullerenico), che crea fasi segregate all'interno del materiale. Le singole fasi sono sufficientemente estese da avere una fotofisica indipendente, come fossero fasi pure.

In conclusione, dalla simulazione spettrale degli spettri TR-EPR delle miscele PCDTBT:fullereni, si ricavano i parametri rilevanti dei tripletti osservati. I valori di best fit sono riportati nella seguente tabella:

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
PCDTBT : PCBM	pol isc	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	0.65 : 1 : 0
	pol rec	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	
PCDTBT : ICMA	pol isc	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	0.65 : 1 : 0
	pol rec	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	
	ful isc	2.0010	2.0005	2.0029	91	13	0 : 0.7 : 1
PCDTBT : ICBA	pol isc	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	0.65 : 1 : 0
	pol rec	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	
	ful trans isc	2.0023	2.0000	2.0015	83	17	0 : 0.67 : 1
	ful eq isc	2.0020	2.0020	2.0000	204	8	0 : 1 : 0.5
PCDTBT : MC52	pol isc	2.0050	1.9980	1.9980	440	38	0.68 : 1 : 0
	pol rec	2.0000	2.0050	2.0020	440	38	
	ful isc 1	2.0020	2.0022	2.0029	377	85	0.23 : 0.45 : 1
	ful isc 2	2.0020	2.0022	2.0029	330	95	0.18 : 1 : 0.28

Tabella 13: fattori g, parametri ZFS, popolazioni dei tripletti rivelati negli spettri TR-EPR di miscele PCDTBT:fullereni

Al centro degli spettri TR-EPR delle miscele PCDTBT:fullereni sono visibili righe strette in emissione, attribuibili ai radicali-ioni (le cariche) fotogenerati. Per analizzare meglio la natura di queste specie, sono stati registrati spettri TR-EPR con sweep di campo ridotte (50 Gauss). Questi spettri sono mostrati nella figura seguente:

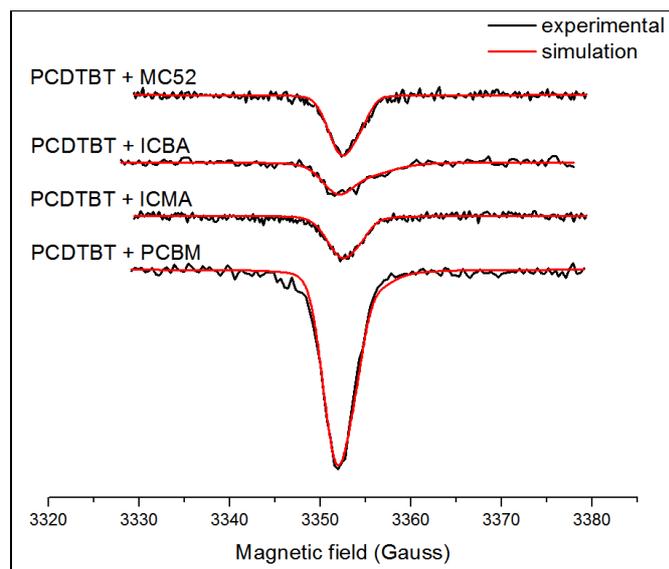


Figura 43: linee nere: spettri TR-EPR di PCDTBT fullerene (sweep di 50 Gauss). Linee rosse: spettri simulati

Tutti gli spettri TR-EPR mostrati nella figura precedente sono costituiti da righe larghe alcuni gauss e polarizzate in emissione. La simulazione degli spettri si ottiene come somma di due radicali aventi fattori g sostanzialmente coincidenti con quelli determinati via LEPR, come riportato nella tabella seguente:

	PCDTBT ⁺			fullerene ⁻		
	g ₁	g ₂	g ₃	g ₁	g ₂	g ₃
PCDTBT : PCBM	2.0030	2.0018	2.0001	1.9999	1.9993	1.9982
PCDTBT : ICMA	2.0030	2.0018	2.0001	2.0003	2.0003	2.0000
PCDTBT : ICBA	2.0032	2.0024	2.0018	2.0009	2.0004	2.0000
PCDTBT : MC52	2.0030	2.0018	2.0001	2.0004	2.0004	2.0003

Tabella 14: fattori g determinati dagli spettri TR-EPR di miscele PCDTBT:fullereni

Entrambi i segnali dei radicali fotogenerati sono polarizzati in emissione, a causa di fenomeni di fotogenerazione spin-selettivi. Anche in questo caso il segnale del catione è più intenso di quello dell'anione, probabilmente per lo stesso motivo citato in precedenza e cioè per il tempo di rilassamento breve dell'anione del fullerene, che tende a ridurre rapidamente il segnale polarizzato iniziale. Un fatto notevole è la maggiore intensità dello spettro della miscela PCDTBT:PCBM rispetto alle altre, indice di una maggiore efficienza di fotogenerazione di cariche. Si conferma quindi che per questo polimero la resa di cariche fotogenerate è maggiore se il LUMO dell'accettore si mantiene ad energie relativamente basse.

Con l'uso dei diagrammi di Jablonski si riassumono i meccanismi fotofisici individuati tramite la spettroscopia EPR nei campioni di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT miscelati con PCBM (figura 44) e nei campioni di PCDTBT con i derivati fullerenici ICMA, ICBA e MC52 (figura 45).

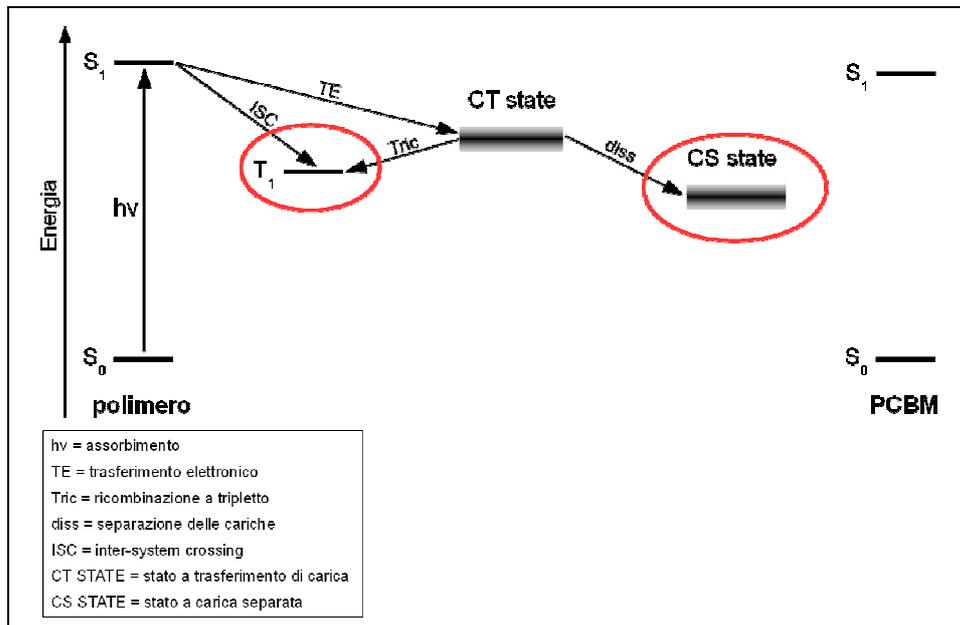


Figura 44: schema di Jablonski sui meccanismi fotofisici che avvengono nelle miscele di APFO3, PCDTBT e Psif-DBT con PCBM. Sono stati cerchiati in rosso gli stati rilevati all'EPR

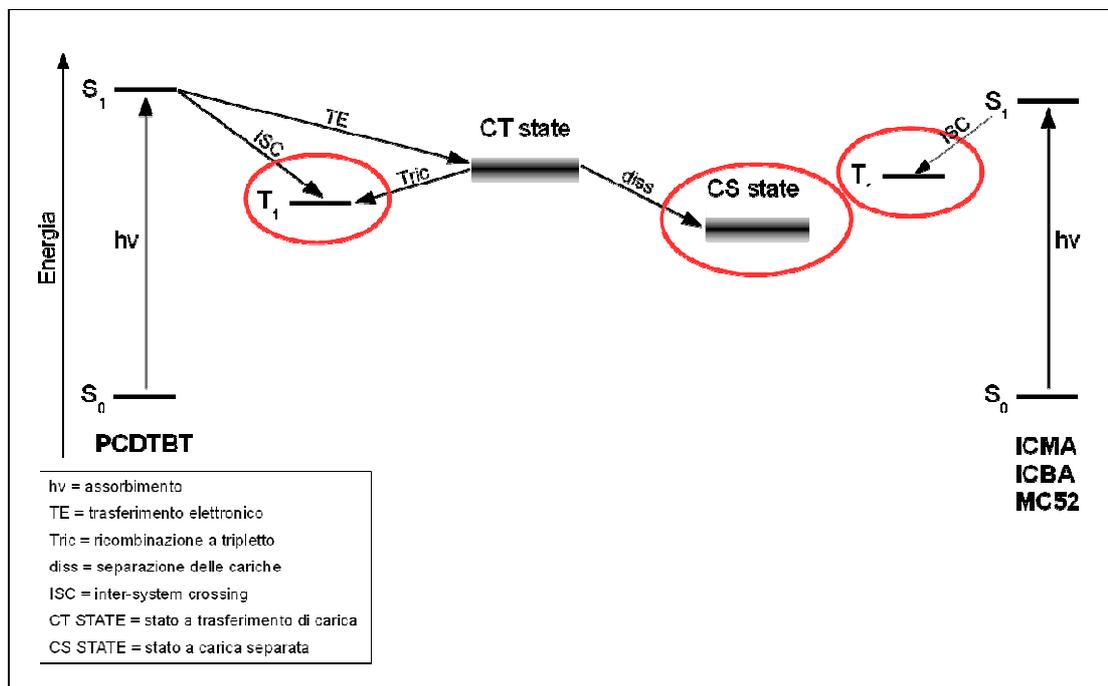
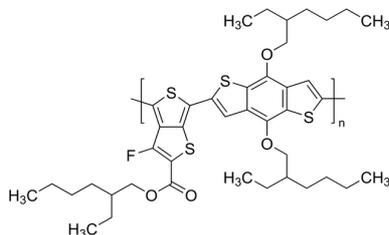


Figura 45: schema di Jablonski sui meccanismi fotofisici che avvengono nelle miscele di PCDTBT con ICMA, ICBA e MC52. Sono stati cerchiati in rosso gli stati rilevati all'EPR

2.6 PTB7



Spettri TR-EPR del polimero PTB7 in soluzione e in film

Il polimero PTB7 è stato analizzato in soluzione ed in film mediante la tecnica TR-EPR. Gli spettri ottenuti nei due tipi di campione sono mostrati nella figura seguente:

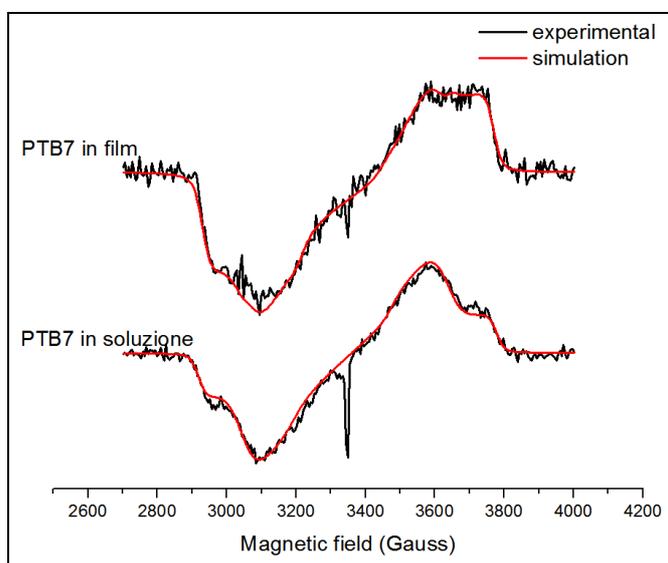


Figura 46: linee nere: spettri TR-EPR del PTB7 registrati in soluzione e in film puro. Linee rosse: spettri simulati

Lo spettro TR-EPR del polimero PTB7 in soluzione mostra il tripletto popolato per ISC e la presenza di radicali prodotti, probabilmente, per trasferimento elettronico fotoindotto tra catene vicine di polimero o tra il polimero e il solvente.

Nel campione in film il segnale dei radicali diventa molto meno intenso ed il segnale del tripletto risulta avere un contributo dovuto al meccanismo di ricombinazione di cariche. Anche in questo caso, nel film, la funzione d'onda del tripletto risulta essere in parte delocalizzata sulle catene polimeriche adiacenti, portando ad una diminuzione del parametro D rispetto alla soluzione di circa 10 Gauss. I valori dei parametri spettrali dello stato di tripletto del PTB7 sono riportati nella tabella seguente:

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	$P_x : P_y : P_z$
PTB7 sol	isc	2.0100	2.0050	2.0030	430	55	0.56 : 1 : 0.2
	rec	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	

Tabella 15: fattori g, parametri ZFS, popolazioni dello stato di tripletto del PTB7 in soluzione e in film

Spettri LEPR delle miscele di derivati fullerene con PTB7

Sono state quindi esaminate le miscele di PTB7:fullerene. Gli spettri LEPR delle miscele sono mostrati nella figura seguente:

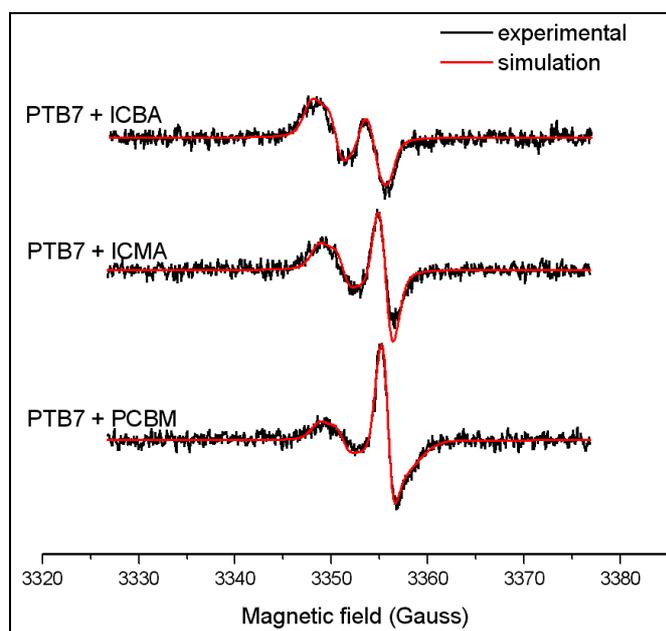


Figura 47: linee nere: spettri LEPR di PTB7:fullerene. Linee rosse: spettri simulati

Anche in queste miscele si identifica negli spettri LEPR la presenza di due righe, attribuite ai due radicali-ioni del polimero (il catione) e del fullerene (l'anione). Le simulazioni spettrali forniscono i parametri EPR identificativi di queste due specie. I valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

	PTB7 ⁺			fullerene ⁻		
	g_1	g_2	g_3	g_1	g_2	g_3
PTB7 : PCBM	2.0041	2.0026	2.0010	2.0002	1.9997	1.9983
PTB7 : ICMA	2.0041	2.0026	2.0010	2.0000	2.0000	1.9999
PTB7 : ICBA	2.0042	2.0027	2.0010	2.0010	2.0003	1.9994

Tabella 16: fattori g determinati dalla simulazione degli spettri LEPR nelle miscele PTB7:fullerene

Si nota come gli spettri LEPR delle miscele PTB7:fullerene sono, in generale, meno intensi di quelli ottenuti con altri polimeri (ad es: P3HT). Una possibile spiegazione può essere che, anche

se miscele di fullereni con questo polimero sono note mostrare un'elevata efficienza di fotogenerazione di cariche, vi sia anche una maggiore velocità di ricombinazione delle cariche, che porta ad una minore concentrazione di stato stazionario delle specie radicaliche e quindi ad una diminuita intensità LEPR.

Spettri TR-EPR delle miscele di derivati fullerenici con PTB7

Sono stati quindi registrati gli spettri TR-EPR delle miscele PTB7:fullereni, i quali sono riportati nella figura seguente:

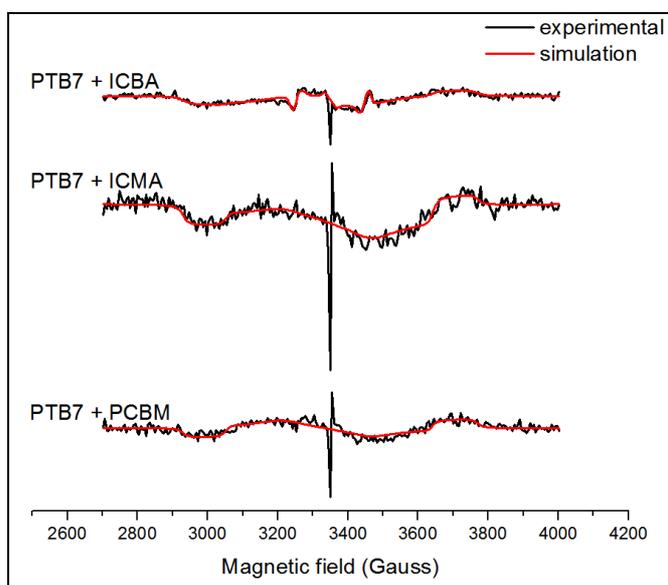


Figura 48: linee nere: spettri TR-EPR delle miscele PTB7:fullereni. Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri TR-EPR, registrati a 0.5 microsecondi dopo l'impulso laser, nelle miscele di PTB7 con i tre derivati fullerenici mostrano in tutti i casi la presenza del tripletto del polimero con gli stessi fattori g e parametri di ZFS di quelli misurati nel campione di polimero puro in film. Il tripletto, anche in questo caso, è prodotto sia tramite meccanismo di ISC e sia per ricombinazione delle cariche. I valori dei parametri spettrali ottenuti dalla simulazione degli spettri sono riportati nella tabella seguente:

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
PTB7 : PCBM	pol isc	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	0.56 : 1 : 0.2
	pol rec	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	
PTB7 : ICMA	pol isc	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	0.56 : 1 : 0.2
	pol rec	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	
PTB7 : ICBA	pol isc	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	0.56 : 1 : 0.2
	pol rec	2.0100	2.0050	2.0030	420	55	
	ful trans isc	2.0023	2.0000	2.0015	83	17	0 : 0.67 : 1
	ful eq isc	2.0020	2.0020	2.0000	204	8	0 : 1 : 0.5

Tabella 17: fattori g, parametri ZFS e popolazioni iniziali dei tripletti osservati negli spettri TR-EPR delle miscele PTB7:fullereni

I rapporti fra l'area dello spettro simulato con meccanismo ISC e quella dello spettro simulato con meccanismo di ricombinazione hanno i valori di 0.15, 0.2 e 0.9 procedendo nella serie PCBM, ICMA e ICBA. A tempi più lunghi ($t > 4$ microsecondi) la polarizzazione di entrambi i tripletti, prodotti per ISC e per ricombinazione, rilassa portando i due ad assumere le stesse popolazioni e quindi la stessa forma. A questo punto l'intensità dello spettro di tripletto del polimero è proporzionale alla quantità totale di tripletti prodotti da entrambi i meccanismi. Dagli spettri TR-EPR delle tre miscele al ritardo di circa 5 μ s si nota che l'intensità spettrale aumenta nella serie PCBM, ICMA e ICBA come mostrato nella figura 49. Questa osservazione suggerisce che la maggiore produzione di tripletto sia dovuta ad un sempre più inefficiente trasferimento elettronico dal singoletto eccitato procedendo nella serie, che favorisce il meccanismo di decadimento dell'eccitone per ISC (probabilmente a causa di una maggiore segregazione).

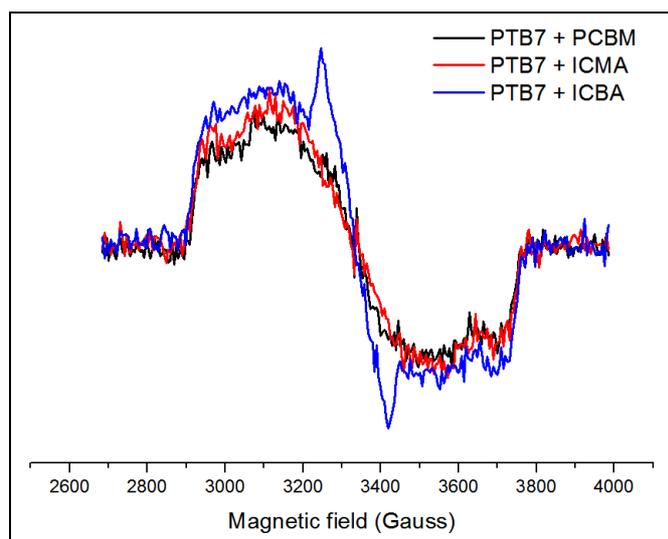


Figura 49: spettri TR-EPR sperimentali di PTB7 in miscela con PCBM, ICMA e ICBA, registrati circa 5 microsecondi dopo l'impulso laser

Nella miscela con ICBA sono visibili i tripletti dei due isomeri fullerenici con le popolazioni e i parametri di ZFS simili a quelli trovati nel film di solo ICBA. Questo segnale potrebbe essere dovuto a fasi di fullerene segregate dal polimero. Al contrario, non sono visibili i segnali dei tripletti dei fullereni nelle miscele con PCBM e ICMA.

In tutti gli spettri TR-EPR delle miscele PTB7:fullereni, sono visibili al centro le righe strette dovute a radicali. Nella figura seguente vengono riportati gli spettri TR-EPR delle miscele registrati con una sweep di campo di 50 Gauss per vedere più dettagliatamente i segnali dei radicali.

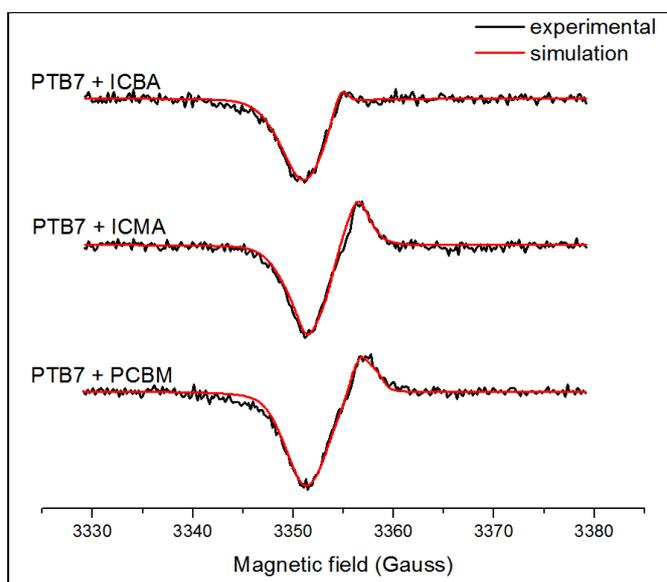


Figura 50: linee nere: spettri TR-EPR di miscela PTB7:fullereni (sweep di 50 Gauss). Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri mostrano i segnali dei radicali non interagenti, polarizzati in emissione per il polimero e in assorbimento per i fullereni. I fattori g misurati sono abbastanza simili a quelli trovati in precedenza nel LEPR, come riportato nella tabella seguente:

	PTB7 ⁺			fullerene ⁻		
	g ₁	g ₂	g ₃	g ₁	g ₂	g ₃
PTB7 : PCBM	2.0041	2.0026	2.0010	2.0000	1.9993	1.9980
PTB7 : ICMA	2.0041	2.0026	2.0010	1.9995	1.9995	1.9993
PTB7 : ICBA	2.0041	2.0026	2.0010	2.0007	2.0002	1.9998

Tabella 18: fattori g del catione e dell'anione misurati dagli spettri TR-EPR nei campioni di PTB7:fullereni

Il segnale TR-EPR del catione del polimero è abbastanza intenso in tutti e tre i casi perché potrebbe essere prodotto anche da trasferimenti elettronici tra catene del polimero stesso, infatti, come si è visto in precedenza, c'è la presenza di un forte segnale anche in assenza di fullerene. Il segnale dell'ICBA nella miscela è quasi totalmente assente, mentre PCBM e ICMA sono ancora abbastanza visibili.

Le prove svolte sul polimero PTB7 lasciano pensare che i nuovi derivati fullerenici ICMA e ICBA, sebbene abbiano energie di LUMO più alte, non siano dei buoni partner per il PTB7 nelle celle fotovoltaiche, principalmente per ragioni di natura morfologica in quanto causano una segregazione eccessiva delle fasi. Il PCBM invece ha un comportamento decisamente migliore, in quanto la funzionalizzazione fornisce all'accettore la capacità di disperdersi in maniera ottimale nella matrice polimerica. Da quanto visto in letteratura il PC[70]BM, che è il derivato del C₇₀ analogo del PCBM, è il miglior partner per il PTB7, probabilmente perché fornisce sia i vantaggi dovuti ad una buona morfologia che quelli causati dall'aver un accettore con un'energia di LUMO più alta.

Per riassumere i processi fotofisici individuati si fa riferimento ai diagrammi di Jablonski usati in precedenza per i polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT: la figura 51 descrive le miscele PTB7:PCBM e PTB7:ICMA e la figura 52 la miscela PTB7:ICBA.

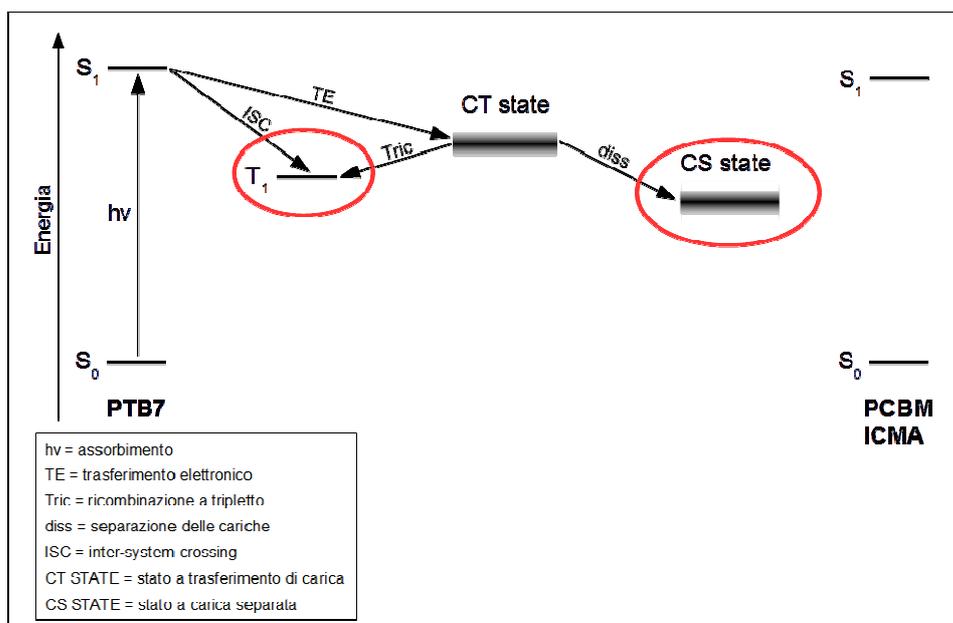


Figura 51: schema di Jablonski sui meccanismi fotofisici che avvengono nelle miscele di PTB7 con PCBM e ICMA. Sono stati cerchiati in rosso gli stati rilevati all'EPR

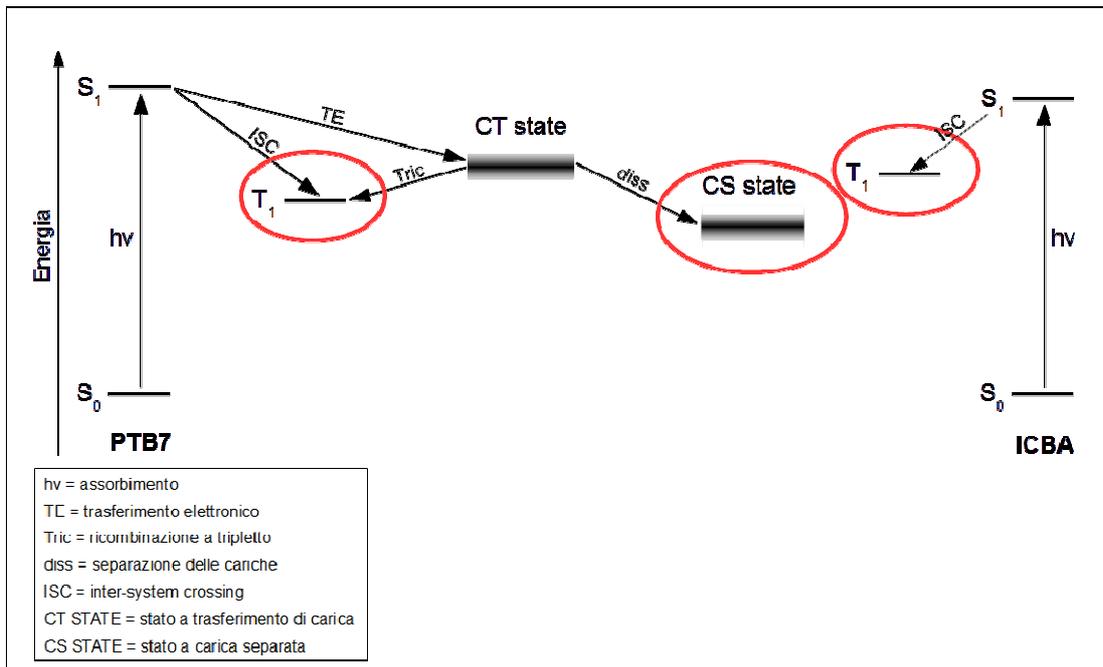
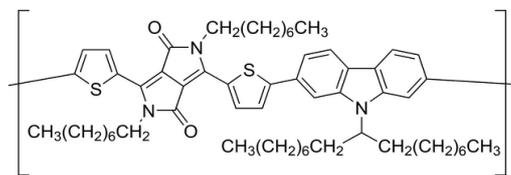


Figura 52: schema di Jablonski sui meccanismi fotofisici che avvengono nella miscela di PTB7 con ICBA. Sono stati cerchiati in rosso gli stati rilevati all'EPR

2.7. PCBTDP



Spettri TR-EPR del polimero PCBTDP in soluzione e in film

Anche in questo caso si sono condotte preliminarmente le analisi TR-EPR del solo polimero in soluzione o in film. Gli spettri TR-EPR ottenuti sono mostrati nella figura seguente:

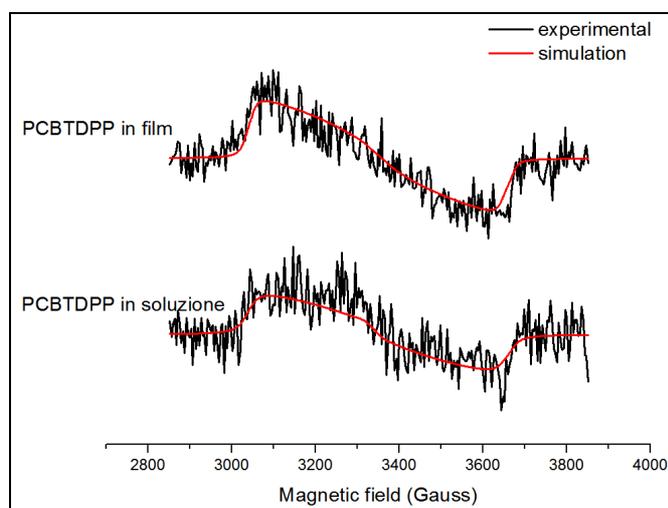


Figura 53: linee nere: spettri TR-EPR del PCBTDP in soluzione e film a circa 3 μ s. Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri TR-EPR di questo polimero, sia in film che in soluzione, mostrano un'estensione di circa 600 Gauss e una polarizzazione diversa rispetto ai polimeri descritti nelle pagine precedenti. Inoltre, gli spettri sono di intensità molto debole. Le osservazioni precedenti indicano che in questo polimero il fenomeno di Inter-System Crossing è indotto da cause diverse rispetto ai polimeri visti finora e che la resa quantica di tripletto è ridotta. Nel polimero PCBTDP è presente un'unità carbazolica come nel PCDTBT, ma non vi è l'unità benzotriazolo. Evidentemente quindi l'unità benzotriazolo è il gruppo che determina il fenomeno di ISC nei polimeri che contengono tale unità, ed in essi l'elevata resa di tripletto e le popolazioni iniziali dello stato di tripletto sono molto simili. Nel PCBTDP il fenomeno di ISC è molto meno efficace e la resa di tripletto è minore. La simulazione degli spettri TR-EPR di questo polimero è possibile, ma i parametri spettrali del tripletto risultano poco precisi. I valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	Px : Py : Pz
PCBDTDP sol	isc	2.0043	2.0029	2.0016	320	93	0.5 : 0.3 : 1
PCBDTDP film	isc	2.0043	2.0029	2.0016	320	93	0.5 : 0 : 1

Tabella 19: fattori g, parametri ZFS, popolazioni e rapporto fra i diversi contributi nei tripletti di PCBDTDP in soluzione e film

Dai parametri di ZFS misurati si deduce che il tripletto del polimero è distribuito su un'estensione spaziale maggiore rispetto ai tripletti degli altri polimeri visti (il parametro D è sensibilmente più piccolo). Passando dal campione di polimero in soluzione al campione di polimero in film, il tripletto non sembra subire significative variazioni. Questo è probabilmente dovuto alle numerose catene laterali che tendono a separare maggiormente le molecole di polimero anche in stato solido.

Spettri LEPR delle miscele di derivati fullerenici con PCBDTDP

I campioni di film delle miscele di questo polimero con i derivati fullerenici sono risultati all'apparenza di buona qualità. L'unica eccezione è il campione preparato miscelando il PCBDTDP con ICBA, in cui il polimero si è disperso in maniera disomogenea.

L'analisi LEPR sulle miscele di polimero con i tre derivati fullerenici: PCBM, ICMA e ICBA, hanno dato i risultati mostrati nella figura seguente:

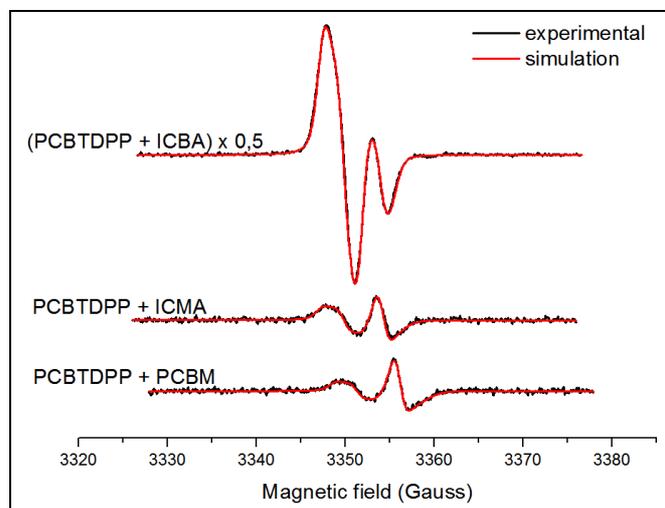


Figura 54: linee nere: spettri LEPR delle miscele di PCBDTDP:fullereni. Linee rosse: spettri simulati

Si osservano, negli spettri LEPR delle miscele, le due righe del catione del polimero e dell'anione del fullerene. Per le miscele PCBDTDP:PCBM e PCBDTDP:ICMA il segnale del catione risulta essere parzialmente saturato dalla potenza delle microonde e il segnale LEPR appare di debole intensità. Le miscele di polimero con PCBM e ICMA mostrano quindi risultati in linea con quelli descritti nelle pagine precedenti per i polimeri come PTB7 e PCDTBT.

Al contrario, la miscela del polimero con ICBA rappresenta un caso particolare, in quanto il segnale LEPR è molto più intenso di circa un ordine di grandezza. Non è possibile correlare questa informazione con l'efficienza di un dispositivo costruito con questa miscela perché non è disponibile alcun dato in letteratura a riguardo. La maggiore intensità di questo segnale può essere dovuta a due motivi: o ad un trasferimento elettronico più efficiente o ad una minore velocità dei processi di ricombinazione. Poiché il segnale sembra persistere per un tempo abbastanza lungo anche dopo aver spento l'illuminazione, si può ipotizzare che le cariche vengano intrappolate in siti locali del materiale che rappresentano buche di potenziale molto profonde, nelle quali i radicali persistono per tempi lunghi prima di decadere per ricombinazione. I parametri (fattori g) ottenuti dalle simulazioni spettrali sono riportati nella tabella seguente:

	PCBTDPDP ⁺			fullerene ⁻		
	g ₁	g ₂	g ₃	g ₁	g ₂	g ₃
PCBTDPDP : PCBM	2.0043	2.0029	2.0016	2.0002	1.9997	1.9983
PCBTDPDP : ICMA	2.0043	2.0029	2.0016	2.0004	2.0003	1.9994
PCBTDPDP : ICBA	2.0043	2.0030	2.0019	2.0015	2.0005	1.9998

Tabella 20: fattori g del catione e dell'anione misurati nei campioni di PCBTDPDP in miscela con PCBM, ICMA e ICBA

Spettri TR-EPR delle miscele di derivati fullerenici con PCBTDPDP

Sono quindi stati registrati gli spettri TR-EPR delle miscele PCBTDPDP:fullereni, e i risultati sono mostrati nella figura seguente:

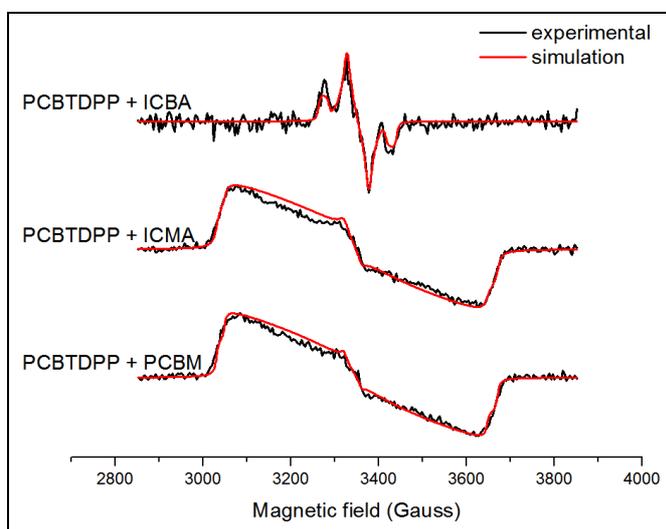


Figura 55: linee nere: spettri TR-EPR delle miscele PCBTDPDP:fullereni. Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri TR-EPR delle miscele con PCBM e ICMA indicano la presenza di uno stato di tripletto del polimero con gli stessi parametri ZFS trovati in precedenza, ma con un'intensità molto maggiore. Poiché questi tripletti vengono simulati nella stessa maniera in cui si simulano i tripletti

prodotti con il meccanismo di Inter-System Crossing, la maggiore intensità potrebbe essere dovuta all'energy transfer dal tripletto del fullerene (prodotto per assorbimento diretto e ISC) al tripletto del polimero.

In tutte e tre le miscele non si rileva alcun segnale di tripletto del polimero prodotto per ricombinazione dallo stato CT. Per questo motivo si ipotizza che l'energia dello stato di tripletto del PCBTDPDP sia maggiore dell'energia degli stati CT e CS, precludendo la possibile ricombinazione delle cariche a generare lo stato di tripletto del polimero.

Nella successiva tabella si riportano i parametri misurati dalle simulazioni.

		g_x	g_y	g_z	D (Gauss)	E (Gauss)	$P_x : P_y : P_z$
PCBTDPDP + PCBM	pol isc	2.0043	2.0029	2.0016	320	93	0.5 : 0.3 : 1
PCBTDPDP + ICMA	pol isc	2.0043	2.0029	2.0016	320	93	0.4 : 0.3 : 1
PCBTDPDP + ICBA	ful trans isc	2.0010	2.0020	2.0015	89	13	0 : 0.78 : 1

Tabella 21: fattori g, parametri ZFS e popolazioni iniziali dei tripletti rivelati con TR-EPR nelle miscele PCBTDPDP:fullereni

Sono stati raccolti gli spettri TR-EPR delle miscele con una sweep di campo magnetico minore per mettere in evidenza i segnali dei radicali fotogenerati. Gli spettri sono mostrati nella figura seguente:

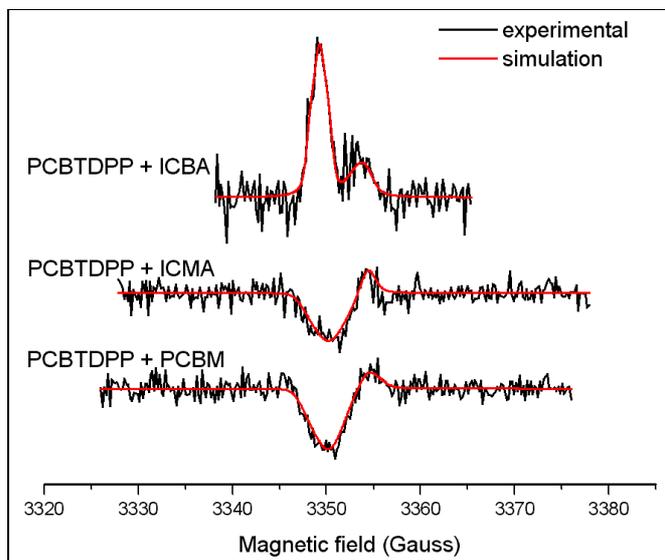


Figura 56: linee nere: spettri TR-EPR di PCBTDPDP in miscela con PCBM, ICMA e ICBA (sweep di 50 Gauss). Linee rosse: spettri simulati

Gli spettri TR-EPR mostrano la presenza dei radicali fotogenerati nelle miscele, con una polarizzazione variabile, da emissione ad assorbimento. Una buona simulazione degli spettri è stata ottenuta come somma dei due radicali non interagenti, utilizzando fattori g molto simili a quelli ricavati dagli spettri LEPR e riportati nella tabella seguente:

	PCBTDPP ⁺			fullerene ⁻		
	g ₁	g ₂	g ₃	g ₁	g ₂	g ₃
PCBTDPP : PCBM	2.0042	2.0026	2.0013	2.0003	2.0002	1.9990
PCBTDPP : ICMA	2.0045	2.0029	2.0014	2.0006	2.0005	2.0000
PCBTDPP : ICBA	2.0040	2.0032	2.0024	2.0015	2.0005	1.9998

Tabella 22: fattori g del catione e dell'anione misurati dagli spettri TR-EPR nei campioni di PCBTDPP:fullereni

Lo spettro TR-EPR nella miscela PCBTDPP:ICBA risulta anomalo rispetto agli altri visti sinora, poiché il segnale del radicale catione appare polarizzato in assorbimento, mentre negli altri casi si presenta in emissione. Il segnale dell'anione si comporta in maniera uguale in tutti gli spettri: la polarizzazione nasce in emissione e molto rapidamente rilassa andando in assorbimento prima di decadere. Al tempo di circa 0.8 μ s questo segnale appare già in assorbimento. La spiegazione dell'anomala polarizzazione del radicale del polimero è attualmente non definita.

Il diagramma di Jablonski della figura seguente riassume i processi fotofisici individuati nelle miscele del polimero PCBTDPP con i derivati fullerenici PCBM e ICMA. Si omette il diagramma corrispondente alla miscela PCBTDPP:ICBA che è sostanzialmente uguale, tranne che per il processo di energy transfer che in questo caso non avviene.

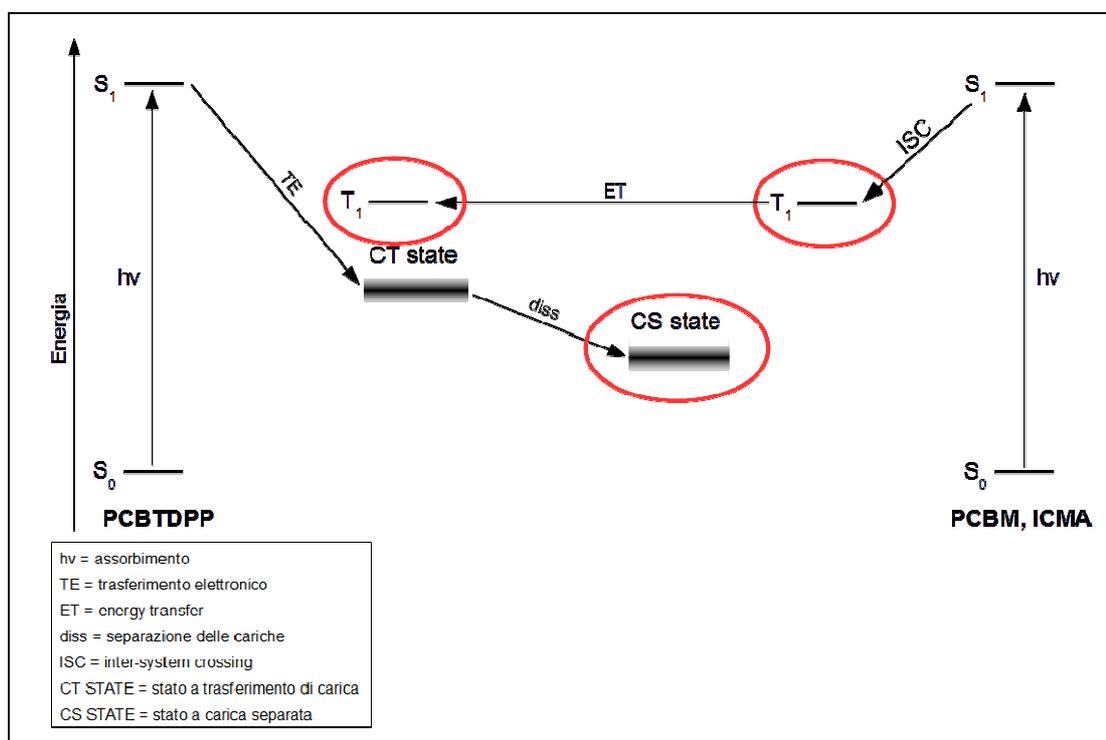


Figura 57: schema di Jablonski sui meccanismi fotofisici ipotizzati nelle miscele di PCBTDPP con PCBM e ICMA. Sono stati cerchiati in rosso gli stati rilevati all'EPR

Conclusioni

In questa tesi si sono studiati numerosi materiali polimerici e fullerenici di nuova generazione potenzialmente applicabili nella realizzazione di celle fotovoltaiche organiche a eterogiunzione diffusa (BHJ). Lo studio è stato condotto mediante la spettroscopia EPR, che rappresenta uno strumento efficace nell'identificazione di specie paramagnetiche fotogenerate e nella determinazione dei vari processi fotofisici che hanno luogo nelle miscele D-A.

I polimeri studiati appartengono a varie classi di polimeri semiconduttori organici. Come sistema modello è stato considerato il poli-3esil-tiofene (P3HT), un polimero coniugato molto noto, ma che possiede un assorbimento nel visibile non ottimale a causa di un band-gap relativamente elevato. Per questo motivo sono stati studiati in questa tesi anche polimeri a più basso band-gap, che hanno nella catena polimerica l'alternanza di unità elettrone-povere e unità elettrone-ricche. Tre di questi polimeri, APFO3, PCDTBT e Psif-DBT, differiscono fra loro principalmente per l'unità elettrone-ricca (fluorene, carbazolo e silafluorene). Sono stati studiati anche polimeri a basso band-gap quali il PTB7 e il PCBTDP, entrambi disponibili commercialmente e che mostrano notevoli efficienze fotovoltaiche tra i materiali di recente sviluppo. I derivati fullerenici utilizzati come partner accettori nelle miscele D-A sono stati il PCBM e i derivati fullerenici ICMA e ICBA, rispettivamente un mono e un bis addotto del C₆₀. Infine si è studiato il materiale MC52, un derivato fullerenico sintetizzato recentemente dal gruppo del professor Maggini.

Dagli spettri sperimentali ottenuti con la tecnica LEPR, applicata ai campioni di miscela polimero:fullerene, è stato possibile misurare i fattori g che identificano le specie radicaliche prodotte per fotoeccitazione, in particolare i radicali cationi dei polimeri e i radicali anioni dei fullereni.

Utilizzando la tecnica TR-EPR sui campioni in soluzione ed in film puri, si sono misurati i parametri caratteristici (ZFS e popolazioni iniziali) degli stati eccitati di tripletto fotogenerati nei polimeri o nei fullereni. Tutti questi dati non sono ancora noti in letteratura e risultano utili per l'identificazione delle specie fotogenerate. Gli spettri TR-EPR sui polimeri APFO3, PCDTBT e Psif-DBT indicano che la modifica dell'unità fluorenica non ha una rilevante influenza sul fenomeno dell'Inter-System Crossing ed in generale sulla funzione d'onda dello stato di tripletto. Inoltre, il confronto con gli spettri ottenuti dal PCBTDP ha rivelato che il processo di ISC è guidato quasi esclusivamente dall'accoppiamento spin-orbita indotto dagli atomi di zolfo presenti nell'unità benzotiadiazolica. Dagli spettri TR-EPR si è osservato che generalmente nei campioni in film puri, il parametro spettrale D dei tripletti è inferiore ai valori misurati in soluzione. Questo fenomeno è stato interpretato in base ad una delocalizzazione dello stato di tripletto su catene

polimeriche o fullereni adiacenti nei materiali in film e può essere correlato all'impaccamento, su scala nanometrica, dei materiali e quindi sulla loro micro morfologia.

Utilizzando la tecnica TR-EPR applicata ai campioni di miscele polimero:fullerene, è stato possibile ottenere indicazioni sulla morfologia del materiale ed in particolare sul grado di segregazione dei derivati fullerenici dalla matrice polimerica. Su questa base è stata interpretata la scarsa efficienza, riscontrata in letteratura, nei dispositivi fotovoltaici che utilizzano gli indenofullereni (ICMA e ICBA) come partner accettori dei polimeri donatori a basso band-gap.

Nelle miscele P3HT:fullereni si sono osservati spettri TR-EPR tipici delle specie radicaliche spin-correlate (radicali interagenti per interazione di scambio e dipolare magnetica) prima della separazione ed allontanamento delle cariche. Dalla simulazione degli spettri si è confermato che lo stato iniziale a trasferimento di carica (CT) deriva prevalentemente da eccitoni di singoletto. In questi sistemi è stato trovato che i due spin stabiliscono fra loro un accoppiamento ferromagnetico, come riscontrato in altri esperimenti trovati in letteratura. È stato visto che, con i vari accettori fullerenici, l'evoluzione temporale delle coppie radicaliche spin-correlate a cariche separate può avere tempi sensibilmente diversi. Questa osservazione è stata ricondotta ad una diversa barriera energetica che i radicali devono superare per potersi allontanare l'uno dall'altro. Questa barriera deriva principalmente dall'interazione coulombiana che in questi sistemi è molto influente a causa della bassa costante dielettrica dei materiali.

In tutte le miscele in cui si sono utilizzati i polimeri a basso band-gap invece è stato sempre riscontrato che il tempo di vita dello stato CT è minore dei tempi accessibili al TR-EPR. Si osserva quindi nei materiali studiati una correlazione tra la rapida separazione delle cariche inizialmente fotogenerate e le buone efficienze fotovoltaiche nelle celle solari riportate in letteratura. Si può quindi affermare che la rapidità di allontanamento delle cariche impedisce la ricombinazione immediata, aumentando la quantità di portatori di carica disponibili nel materiale e contribuendo all'aumentata efficienza dei dispositivi.

La ricerca in quest'ambito è aperta a molti sviluppi futuri, soprattutto a causa della continua crescita del numero dei potenziali materiali adatti ad essere utilizzati nei dispositivi fotovoltaici organici. Lo studio svolto in questa tesi e le conclusioni ottenute si possono perciò estendere ad altri materiali esistenti o ancora da sviluppare. In particolare è possibile utilizzare analisi di tipo EPR per lo studio di materiali depositati come film in varie condizioni operative (solvente, temperatura, metodo di deposizione) e analizzare ad esempio le variazioni di responso fotoindotto a seguito dei processi di degradazione, che avvengono tipicamente ad opera dell'ossigeno.

Bibliografia

- [1] Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2014**, *22*, 1-9.
- [2] Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640.
- [3] Vatansever, D.; Siores, E.; Shah, T. *Global Warming – Impacts and Future Perspective.* **2012**.
- [4] Veldman, D.; Meskers, S.C.J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939–1948.
- [5] Denmler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1–16.
- [6] Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.
- [7] Franco, L.; Ruzzi, M.; Corvaja, C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13431-13435.
- [8] Irwin, M. D.; Buchholz, B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 2783-2787.
- [9] Kim, S.; Kim, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 193-195.
- [10] He, Y.; Chen, H.; Hou, J.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1377-1382.
- [11] Chu, C.; Shrotriya, V.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153504.
- [12] Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
- [13] Nardes, A. M.; Ferguson, A. J.; Whitaker, J. B.; Larson, B. W.; Larsen, R. E.; Maturova, K.; Graf, P. A.; Boltalina, O. V.; Strauss, S. H.; Kopidakis, N. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4115-4127.
- [14] Miller, N. C.; Sweetnam, S.; Gysel, R.; Miller, C. E.; Bartelt, J. A.; Xie, X.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1566-1570.
- [15] Varotto, A.; Treat, N.D.; Jo, J.; Shuttle, C.; Batara, N. A.; Brunetti, F. G.; Seo, J. H.; Chabinyo, M. L.; Hawker, C. J.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1-5.
- [16] Zhou, Q.; Hou, Q.; Zheng, L.; Deng, X.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1653.
- [17] Moon, J. S.; Jo, J.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 304-308.
- [18] Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307.
- [19] Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W.; Yuan, M.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887-2892.
- [20] Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wu, Y.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15586-15587.
- [21] Jo, J.; Gendron, D.; Najari, A.; Moon, J. S.; Cho, S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 203303.
- [22] Zou, Y.; Gendron, D.; Badrou-Aich, R.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891-2894.
- [23] Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- [24] Ceola, S.; Corvaja, C.; Franco, L.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *394*, 31-43.

- [25] Pasimeni, L.; Hirsch, A.; Lamparth, I.; Herzog, A.; Maggini, M.; Prato, M.; Corvaja, C.; Scorrano, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12896-12901.
- [26] De Ceuster, J.; Goovaerts, E.; Bouwen, A.; Dyakonov, V.; Hummelen, J. C. *Synthetic Metals* **2001**, *124*, 99-101.
- [27] Kobori, Y.; Noji, R.; Tsuganezawa, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1589-1599.
- [28] Bennati, M.; Grupp, A.; Mehring, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2849-2853.