



# CHALMERS

---

## **Fotonuppkonverterande elastomer- wolframtrioxidfilmer för effektivare solceller**

Kandidatarbete KBTX10-17-05

Arvid Skogström  
Gustav Quint  
Hedda Kringstad  
Niclas Florén  
Rasmus Ringström  
Sabina Linderoth

Handledare: Maria Abrahamsson, Valeria Saavedra, Elin Sundin  
Examinator: Nikola Markovic

## Sammanfattning

I takt med att fossila material förbränns för att tillfredsställa världens energibehov blir konsekvenserna av den förstärkta växthuseffekten allt större. Det blir därför allt viktigare att byta ut fossila energikällor mot förnybara, exempelvis solenergi. För att övergången till förnybara energikällor ska gå snabbare behöver de bli effektivare och mer lönsamma att investera i. En teknik som kan användas för att öka verkningsgraden hos solceller är fotonuppkonvertering genom triplett-triplettannihilering. Tekniken fungerar genom att två fotoner med låg energi kombineras med hjälp av två olika ämnen och fluorescerar som en foton med högre energi. Denna foton har sedan tillräckligt hög energi för att kunna absorberas av solcellen och omvandlas till elektricitet.

I detta projekt undersöktes om ett fotonuppkonverteringssystem, bestående av palladium(II)-oktaetylporfyrin (PdOEP) och 9,10-difenylantracen (DPA), integrerat i en elastomerfilm av etenoxid-epiklorhydrin (EO-EPI) eller poly(trimetylen karbonat) (PTMC) kan ge upphov till uppkonverterad fluorescens och excitera en halvledare av wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ). Detta har analyserats med absorptionsspektroskopi, kontinuerlig fotolysspektroskopi, transient absorptionsspektroskopi, fluorometri och svepelektronmikroskopi.

Studien har lett till slutsatsen att uppkonverteringssystemet fungerar i elastomerfilmer. Detta genom att fluorescens från DPA har bekräftats med fluorometri och att DPA-tripletter troligen har observerats med transient absorptionsspektroskopi. Studien har dock inte kunnat visa att fluorescensen från DPA exciterar  $\text{WO}_3$ . För att i framtida studier kunna detektera om uppkonverteringssystemet ökar effektiviteten hos  $\text{WO}_3$  föreslås bland annat elektrokemiska mätningar, syretätare elastomerer och gynnsammare koncentrationer av PdOEP och DPA.

Nyckelord: Fotonuppkonvertering, triplett-triplettannihilering, elastomerfilm,  $\text{WO}_3$ , solcell.

## Abstract

### Photon Upconverting Elastomer-Tungsten Trioxide Films for Effective Solar Cells

As fossil fuels are combusted to satisfy the world's energy demand, the impact of the amplified greenhouse effect is increasing. It is therefore increasingly important to replace fossil energy sources with renewables, such as solar energy. In order to hasten the transition to renewable energy, the renewables need to become more efficient and more profitable to invest in. A technique that can be used to increase the efficiency of solar cells is photon upconversion through triplet-triplet annihilation. The technique works by combining two low-energy photons, using two different substances, into a photon of higher energy. This photon now has sufficiently high energy to be absorbed and converted into electricity by the solar cell.

The aim of this project was to investigate whether a photon upconverting system, consisting of palladium(II)octaethylporphyrin (PdOEP) and 9,10-diphenylanthracene (DPA), integrated in an elastomeric film of ethylene oxide-epichlorohydrin (EO-EPI) or poly(trimethylene carbonate) (PTMC) is capable of exciting tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) through fluorescence obtained from triplet-triplet annihilation. This has been analyzed using absorption spectroscopy, continuous photolysis spectroscopy, transient absorption spectroscopy, fluorometry and scanning electron microscopy.

The study has reached the conclusion that the upconversion system works in elastomeric films. Fluorescence from DPA has been confirmed by fluorometry and DPA triplets have likely been observed with transient absorption spectroscopy. However, the study has not been able to show that the fluorescence from DPA excites  $\text{WO}_3$ . In order to detect this in future studies, it is proposed to perform electrochemical measurements, use more oxygen-impermeable elastomers and use more favorable concentrations of PdOEP and DPA.

Keywords: Photon upconversion, triplet-triplet annihilation, elastomeric film,  $\text{WO}_3$ , solar cell.

# Förord

Vi skulle vilja ge vårt stora tack till alla som har varit till hjälp i detta arbete. Främst vill vi tacka våra handledare Maria Abrahamsson, Elin Sundin och Valeria Saavedra samt postdoktorsforskaren Rita Rodrigues som med engagemang och humor har hjälpt oss under hela projektets gång. Vid frågor och förvirringar, både kring det praktiska arbetet på labb och i teorin, har vi alltid haft någon att vända oss till. Vi vill också rikta ett tack till Jonas Mindemark vid Uppsala Universitet för PTMC-elastomeren.

# Innehåll

<b>Nomenklatur</b>	<b>1</b>
<b>1 Inledning</b>	<b>2</b>
1.1 Syfte . . . . .	3
1.2 Avgränsningar . . . . .	3
<b>2 Teori</b>	<b>4</b>
2.1 Solcellens funktion och uppbyggnad . . . . .	4
2.2 Halvledare . . . . .	5
2.3 Grundläggande fotofysikaliska processer . . . . .	6
2.4 Fotonuppkonvertering genom TTA-UC . . . . .	7
2.5 Egenskaper hos annihilator och sensibilisator . . . . .	8
2.6 Kriterier för effektiv fotonuppkonvertering i ett fast medium . . . . .	9
2.7 Karaktäriseringsmetoder . . . . .	9
2.7.1 Absorptionsspektroskopi . . . . .	10
2.7.2 Kontinuerlig fotolysspektroskopi . . . . .	10
2.7.3 Transient absorptionsspektroskopi . . . . .	10
2.7.4 Fluorometri . . . . .	11
2.7.5 Svepelektronmikroskopi . . . . .	12
<b>3 Metod</b>	<b>13</b>
3.1 Framställning och karaktärisering av WO <sub>3</sub> -filmer . . . . .	13
3.2 Framställning av UC-system . . . . .	13
3.3 Absorptionsspektrofotometri och fluorometri . . . . .	14
3.4 Kontinuerlig fotolysspektroskopi . . . . .	14
3.5 Transient absorptionsspektroskopi . . . . .	14
<b>4 Resultat</b>	<b>16</b>
4.1 Karaktärisering av WO <sub>3</sub> -filmer . . . . .	16
4.2 Karaktäristisk absorption för WO <sub>3</sub> , elastomer och UC-ämnen . . . . .	16
4.3 Fotoexcitation av WO <sub>3</sub> . . . . .	18
4.3.1 Direktexcitation av WO <sub>3</sub> . . . . .	18
4.3.2 Excitation av WO <sub>3</sub> -film med UC-system genom belysning av UV-ljus samt synligt ljus . . . . .	20
4.4 Analys av emission från UC-filmer . . . . .	24
4.5 Transienta absorptionsmätningar . . . . .	25
<b>5 Diskussion</b>	<b>29</b>
5.1 Analys av uppkonverteringsprocessen . . . . .	29
5.2 Jämförelse av EO-EPI och PTMC . . . . .	30
5.3 Porositet och dess inverkan på halvledares ljusabsorption och effektivitet . . . . .	30
5.4 Förbättringspotentialer och framtida undersökningar . . . . .	30
<b>6 Slutsats</b>	<b>32</b>
<b>Litteraturförteckning</b>	<b>33</b>
<b>Appendix</b>	<b>A.1</b>

# Nomenklatur

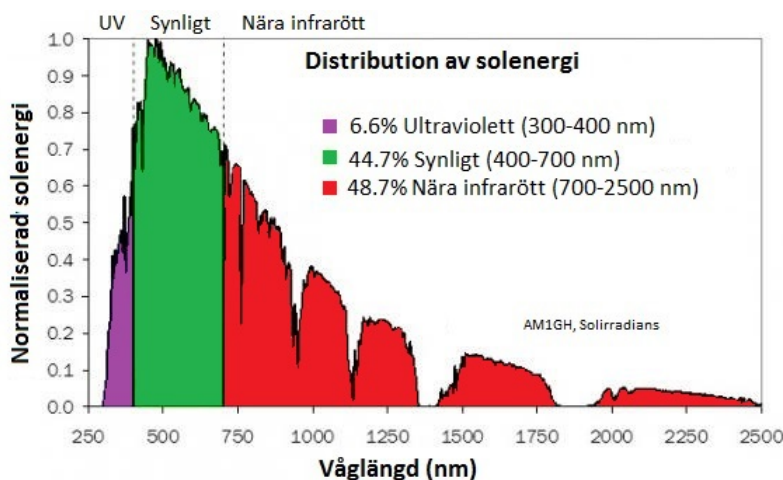
## Ord och begrepp

A	Annihilator
DMF	Dimetylformamid
DPA	9,10-diphenylanthracene (9,10-difenylantracen)
DS	Dye sensitized (färgämnessensibiliserad)
EO-EPI	Etenoxid-epiklorhydrin
FTO	Flourdopad tennoxid
IC	Internal conversion
ISC	Intersystem crossing (systemöverkorsning)
PdOEP	Palladium(II)oktaetylporfyrin
Pluronic P123	Ytaktiv treblockspolymer (PEG-PPG-PEG) av polyetylglykol (PEG) och polypropylenglykol (PPG)
PTMC	Poly(trimethylene carbonate) (polytrimetylenkarbonat)
S	Sensibiliserare
SEM	Svepelektronmikroskopi
TAS	Transient absorptionsspektroskopi
TET	Triplet energy transfer (triplettenergiöverföring)
TTA	Triplet-triplettannihivering
TTA-UC	Fotonuppkonvertering genom triplet-triplettannihivering
UC	Upconversion (uppkonvertering)
UV	Ultraviolett
WO <sub>3</sub>	Wolframtrioxid
WCl <sub>6</sub>	Wolframhexaklorid

# 1 Inledning

Den globala energimarknaden domineras i dagsläget av energi tillverkad från fossilbaserade råvaror. Vid förbränning av dessa sker ett nettoutsläpp av växthusgaser till atmosfären och bidrar därmed till förstärkning av växthuseffekten, vilket i sin tur leder till ökad global uppvärmning [1]. Energibehovet i världen väntas öka samtidigt som den globala uppvärmningen behöver begränsas för att säkra levnadsförhållanden på jorden för framtida generationer. För att tillfredsställa det ökande energibehovet behöver dagens förnyelsebara energikällor utvecklas för att bli konkurrenskraftiga mot de traditionella fossilbaserade råvarorna. En stor energikälla som idag inte utnyttjas maximalt är solen vars strålar dagligen träffar jordens yta med cirka 15 000 gånger mer energi än världens totala dagliga energiförbrukning [2]. För att kunna ta tillvara på energi från solen kan solceller användas, men trots att solen är en näst intill obegränsad energiresurs står solceller idag endast för cirka 1,2 procent av den globala produktionen av el [3]. Den låga andelen av den globala elproduktionen har sin bakgrund i att solcellers konkurrenskraft begränsas av låg effektivitet i omvandlingen från solens energi till elektricitet.

En anledning till att solcellens effektivitet är låg är att materialet i dagens kommersiella solceller, som vanligen består av kisel, endast har förmågan att ta upp en del av energin i ljuset som solen skickar mot jorden. Solens strålar innehåller fotoner av ett brett våglängdsspektrum, vilket visas med intensitetsfördelning i Figur 1. Det breda spektrumet gör det svårt att finna ett material som är kompatibelt för att absorbera alla fotoner. Om det antas att inga andra förluster sker än mismatchning mellan energin i solens fotoner och det absorberande materialet är den teoretiska maximala effektiviteten av konversionen av solens energi till elektrisk energi i en solcell baserad på kisel cirka 32% [4].



**Figur 1:** Solens våglängdsspektrum samt intensitetsfördelning. Ändrad med tillstånd [5].

För att öka solcellers upptag av energi finns en teknik, under utveckling, som kallas fotonuppkonvertering genom triplett-triplettannihilering, (TTA-UC). Tekniken bygger på att våglängden, och därmed energin, hos fotonerna i solens strålar manipuleras så att de kan utnyttjas i högre grad. Fenomenet upptäcktes redan på 1960-talet av Parker och Hatchard men på grund av den låga effektiviteten i uppkonverteringen gick utvecklingen till en början långsamt [6]. På senare år har forskningen inom området blivit intensivare då ämnen som lämpar sig bättre för tekniken har upptäckts. Ytterligare en begränsning för teknikens praktiska applicerbarhet har varit att den endast utförts i lösning. Ett stort genombrott inom området skedde för tio

år sedan då forskare lyckades påvisa uppkonvertering i fast fas i form av en polymer [7]. Den fasta fasen möjliggör fler användningsområden för tekniken, till exempel i solceller, men ett problem är att effektiviteten är lägre än i lösning. En stor utmaning är att finna materialkombinationer i fast fas som genererar en tillräckligt hög effektivitet för att applikationen ska vara lönsam.

Ett uppkonverterande (UC, från engelskans upconversion) system består av två ämnen som genom fysikalisk växelverkan omvandlar ljus av låg energi till ljus av högre energi. Uppkonverteringen sker specifikt runt två våglängdsintervall, vilka beror på egenskaperna hos ämnena som används. De våglängder som genereras av UC-systemet skall vara kompatibla med halvledaren, som i en solcell används för att absorbera och omvandla solljus till elektrisk ström, så att denna kan absorbera det manipulerade ljuset. För att uppkonverteringsmolekylerna ska kunna interagera med varandra och samtidigt ha kontakt med halvledaren i fast fas krävs en matris för systemet som inte hindrar processen, detta kan till exempel vara en elastisk polymer (elastomer).

Projektets övergripande mål är att undersöka uppkonvertering i en specifik materialkombination. Detta för att i framtiden kunna användas i kommersiella solceller som bättre utnyttjar solljuset och därmed har högre verkningsgrad än de som finns tillgängliga på marknaden idag.

## 1.1 Syfte

Syftet med projektet är att producera och undersöka om ett UC-system, integrerat i ett elastomerlager, kan användas för att öka effektiviteten hos en porös halvledare av wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ). Vidare ska även TTA-UC karaktäriseras i elastomererna. För att ta fram data för de framställda proverna används spektroskopiska metoder samt svepelektronmikroskopi.

## 1.2 Avgränsningar

Eftersom solceller är komplexa anordningar med många olika komponenter som har olika funktioner, kommer projektet bara fokusera på halvledare, elastomer och UC-system.

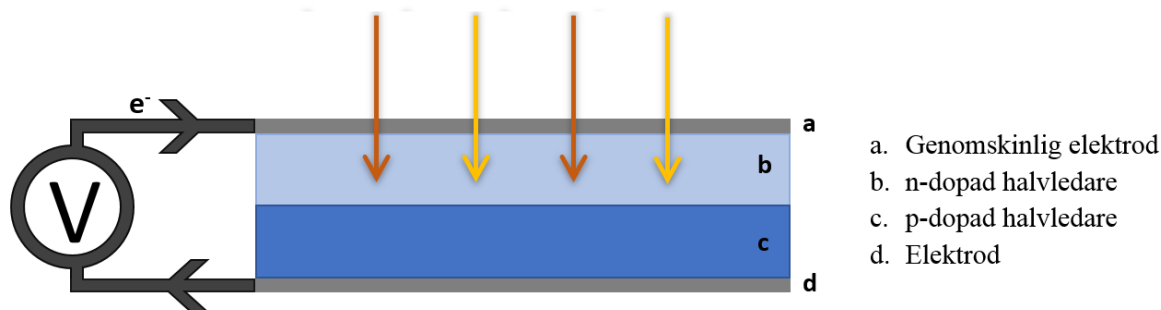


## 2 Teori

Teoriavsnittet inleds med en beskrivning av dagens kommersiella solceller och uppkonverterande solceller. Därefter beskrivs halvledarens roll i cellen, grundläggande fotofysikaliska processer samt hur fotonuppkonvertering fungerar. Det presenteras även vilka ämnen som används i detta projekt och varför de anses kunna generera en effektiv fotonuppkonvertering. Avslutningsvis beskrivs de olika karaktäriseringsmetoderna som används vid analys av systemet.

### 2.1 Solcellens funktion och uppbyggnad

En solcell är en fotokemisk elgenerator vars uppgift är att omvandla solens energi till elektrisk energi, i form av likström. Denna kan sedan omvandlas till växelström och kopplas till ett elnät [8]. Idag används solceller till både lokal småskalig elproduktion, i form av enstaka moduler på byggnader, och storskaligt, i form av parker som genererar el till samhällen. Dagens kommersiella kisel-solcell är uppbyggd av ett halvledarmaterial i två skikt, se Figur 2, som fås genom att dopa materialet med en liten mängd orenheter. Orenheterna är atomer med olika egenskaper, till exempel fosfor som ger ett överskott av elektroner och bor som ger ett underskott av elektroner. Detta kallas att materialet är av negativ typ, n-typ och positiv typ, p-typ. Energin i solljuset frigör elektroner så att de blir rörliga i halvledarmaterialet. De två skiktens olika egenskaper skapar en riktad ström av dessa elektroner genom cellen, från den n-dopade delen av halvledaren till den p-dopade. Elektronerna strömmar sedan genom ett elektriskt motstånd där elektriciteten kan användas i direkt anslutning till cellen eller kopplas till ett större elnät [9].

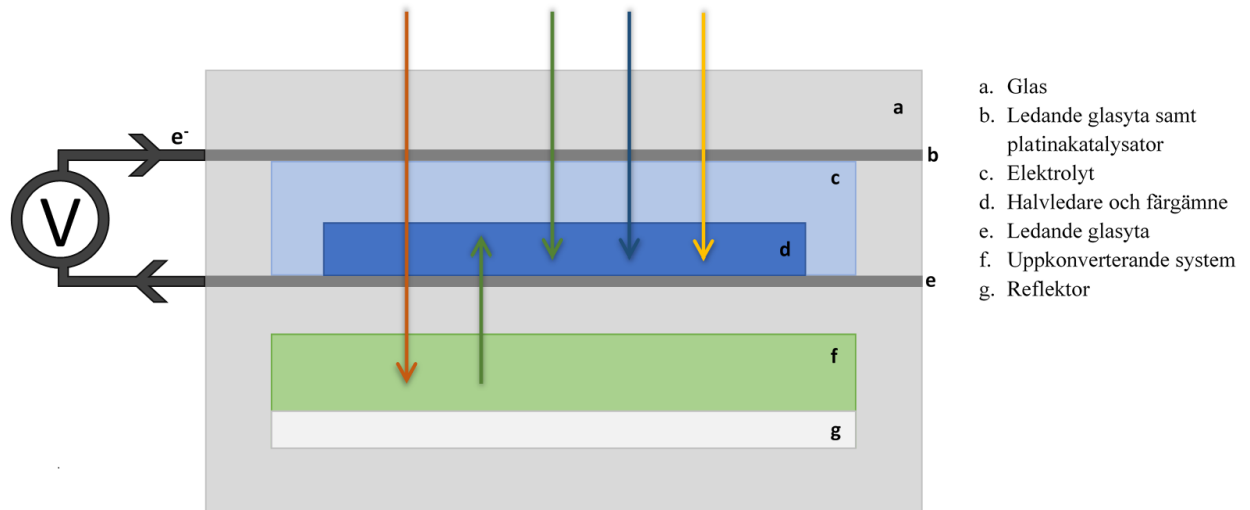


**Figur 2:** Schematisk bild av tvåskiktssolcellens uppbyggnad. De färgade pilarna motsvarar ljus, av olika våglängder, som absorberas av solcellens halvledare.

En solcell som använder sig av fotonuppkonvertering kan konstrueras på flera olika sätt och har oftast en annorlunda uppbyggnad jämfört med en kommersiell tvåskiktssolcell. En konstruktion, föreslagen av Nattestad et al., använder sig både av färgämnessensibiliserad<sup>1</sup> (DS) och uppkonverterande teknik [10]. En schematisk bild på en sådan solcell visas i Figur 3. Förenklat fungerar solcellen genom att ljuset faller in genom ett elektriskt ledande glas (b) till ett DS-skikt med elektrolyt (c), färgämne och halvledare (d). Detta skikt tar upp delar av ljuset och omvandlar det till ström genom att ljuset exciterar molekyler i färgämnet varpå elektronerna överförs till halvledaren [11][12]. På andra sidan halvledaren ligger ett till lager med ledande glas (e). De två glaslagren är kopplade med en ledare och tillsammans med elektrolyten bildas en krets. De långa våglängder som inte absorberas av färgen eller halvledaren

<sup>1</sup>Skilj på sensibilisering i fotonuppkonvertering genom triplett-triplettannihilering från färgämnessensibilisering, då de beskriver två olika mekanismer.

transmitteras förbi halvledarskiktet till ett uppkonverterande lager (f) och en reflektor (g). I detta lager konverteras ljuset till kortare våglängder som strålas tillbaka och absorberas av halvledaren. Reflektorn i botten speglar tillbaka ljus som färdas i fel riktning för att höja effektiviteten [10]. Den uppkonverterande mekanismen beskrivs i detalj i avsnitt 2.4.



**Figur 3:** Schematisk bild av Nattestads uppkonverterande solcell. De färgade pilarna föreställer ljus av olika våglängder. Den röda pilen representerar ljus med lång våglängd som absorberas i det gröna skiktet och uppkonverteras till ljus med kortare våglängd (den korta och uppåtriktade gröna pilen). Ändrad med tillstånd från Nattestad et al., *J. Phys. Chem Lett.*, 2013, volym 4, sidor 2073-2078. Copyright (2013) American Chemical Society[10].

## 2.2 Halvledare

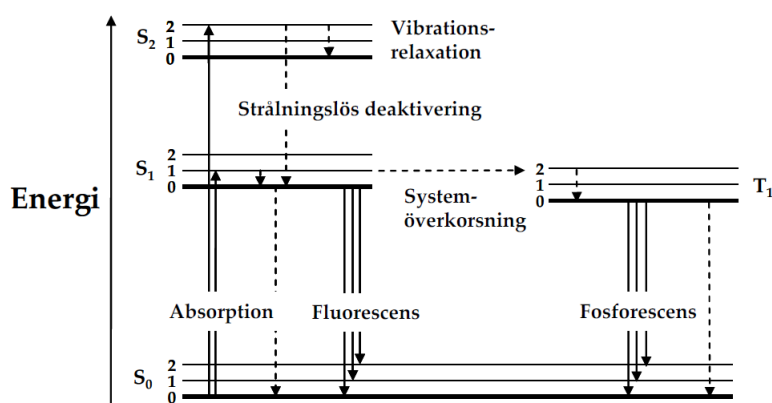
Ett halvledarmaterial karakteriseras av att det kan vara både ledande och isolerande. Det som skiljer halvledaren från en metall, som är en bra ledare, är att valenselektronerna i atomens grundtillstånd fyller ett helt energiband, valensbandet. Detta innebär att elektronerna inte är rörliga i materialet och därmed kan ingen ström uppstå. I grundtillståndet fungerar alltså halvledaren som en isolator. Den egenskap hos halvledaren som utnyttjas i många elektriska apparater är att elektroner i valensbandet kan exciteras till nästa icke-ockuperade energiband, ledningsbandet. Ledningsbandet är inte fyllt och därmed blir dessa elektroner rörliga i materialet. Elektronerna som exciteras skapar positiva så kallade "hål" i valensbandet vilket också bidrar till den strömledande förmågan i materialet. Mellan valensbandet och ledningsbandet ligger bandgapet som är ett förbjudet område för elektronerna att befinna sig i. För att en elektron ska exciteras till nästa energinivå krävs det att den erhåller en överskottsenergi som motsvarar bandgapets energiskillnad. Storleken på bandgapet är avgörande för materialets ledningsförmåga. I dagens kommersiella solceller används främst kisel som halvledare. Kisel har ett bandgap på 1,12 eV, vilket kan jämföras med en god isolator, som till exempel diamant, som har ett bandgap på 5,4 eV [13]. Den större skillnaden i energi mellan banden gör att det är svårare att excitera en elektron till ledningsbandet i diamant än i kisel. I en solcell är det den inkommande strålningen från solen i form av fotoner som exciterar elektroner till ledningsbandet i halvledarmaterialet. Fotoner som har lägre energi än bandgapet absorberas inte och för fotoner med högre energi absorberas endast energin som motsvarar bandgapet, varav resterande går till spillo [14].

Som halvledare i detta projekt används  $\text{WO}_3$  som har ett bandgap på cirka 2,7 eV [15].  $\text{WO}_3$

har alltså ett större bandgap än kisel, vilket gör att den matchar bättre med fotoner av högre energi. Utöver den halvledande egenskapen har  $\text{WO}_3$  en låg kostnad och är ogiftig [16]. En annan fördel är att den har förmågan att oxidera vatten till vätegas vilket i framtiden kan komma att utnyttjas för lagring av energi [17]. Det krävs en god kontakt mellan halvledaren och den fasta elektrolyten, i den uppkonverterade solcellen, för att den strömledande förmågan ska maximeras. God kontakt kan åstadkommas genom att syntetisera mesoporösa  $\text{WO}_3$ -filmer [18]. En porös yta innebär också mer ljusabsorption jämfört med en icke-porös. [19].

## 2.3 Grundläggande fotofysikaliska processer

För att excitera en molekyl från ett lägre energitillstånd till ett högre behöver energi motsvarande energiskillnaden mellan de olika energitillstånden absorberas. Excitation kan ske genom absorption av en foton [20], vilket visualiseras i Figur 4.



**Figur 4:** Ett Jablonskidiagram som visar olika fotofysikaliska processer. Heldragna pilar uppåt visar absorption av energi, streckade korta och långa nedåtriktade pilar vibrationsrelaxationsövergångar respektive strålninglös deaktiveringing, horisontell streckad pil åt höger systemöverkorsning, tjocka nedåtriktade pilar fluorescens och smala nedåtriktade pilar fosforescens. Bild, med tillstånd, från Laborations PM "Bestämning av livslängden för singlett-exciterad naftalen" av Nikola Markovic (2015-11-26).

Elektronen kommer, efter att molekylen absorberat energi, befinna sig i ett så kallat exciterat tillstånd. Elektronen kan sedan återgå till grundtillståndet genom flera olika processer, och en av dessa är genom att avge energi genom en strålningfri process som kallas vibrationsrelaxation. Vibrationsrelaxation visualiseras i Figur 4 som korta nedåtriktade streckade pilar och övergången sker mellan de vibrationsnivåer som befinner sig i samma elektroniska tillstånd [20].

Vibrationsnivåerna kan överlappa med de elektroniska nivåerna, vilket möjliggör en övergång mellan vibrationsnivåer från olika elektroniska tillstånd. Denna process kallas internal conversion (IC), vilken är en typ av strålninglös deaktiveringing. I Figur 4 illustreras processen som långa streckade nedåtriktade pilar. På samma sätt kan vibrationsnivåerna i tripletttillståndet överlappa singlettillståndet, vilket tillåter elektronen att gå från singlett- till tripletttillståndet. Övergången innebär även att elektronen byter spinn och processen kallas för systemöverkorsning (ISC, från engelskans intersystem crossing) [21].

Triplettenenergiöverföring (TET, från engelskans triplet energy transfer) och triplett-triplett annihilering (TTA) är två andra typer av strålninglös deaktiveringing. Båda processerna förutsätter fysikalisk växelverkan mellan molekylerna. Vid TET överförs energi från en triplettexci-

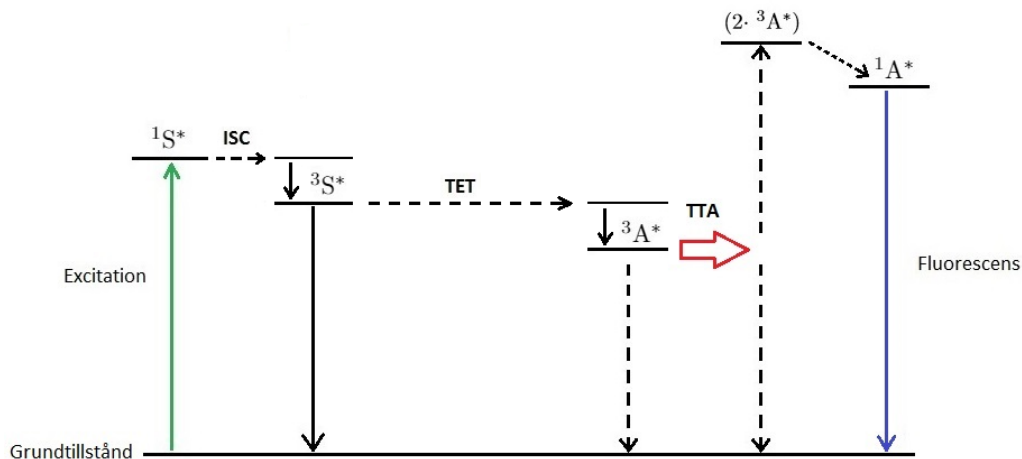
terad molekyl till en mottagande molekyl som exciteras från sitt grundtillstånd till ett triplettillstånd [22]. Vid TTA ansamlas energin från två triplettexciterade molekyler inom den ena molekylen. Den mottagande molekylen befordras till ett högre energitillstånd som motsvarar den kombinerade energin, medan den givande molekylen återgår till sitt grundtillstånd.

Det förekommer även en oönskad process som kallas syresläckning. Vid syresläckning tar syre emot och för bort energi från systemet, sådant att systemet missgynnas. Syre befinner sig naturligt i ett triplettillstånd, vilket medför att syresläckning är sannolik för system som innehåller andra substanser i triplettillstånd [21]. För att motverka syresläckning kan syretäta material eller syrefria miljöer användas.

Fluorescens och fosforescens är processer som låter en molekyl återgå till grundtillståndet genom emission av en foton. Fluorescens och fosforescens illustreras i Figur 4 som tjocka nedåtriktade pilar mellan första exciterade tillstånd och grundtillståndet. Fluorescens sker från ett singlettexciterat medan fosforescens sker från ett triplettexciterat tillstånd. Eftersom elektronen ändrar sitt spinn vid fosforescens medför det att fosforescens är en mycket långsammare process än fluorescens [21].

## 2.4 Fotonuppkonvertering genom TTA-UC

TTA-UC är en typ av fotonuppkonvertering som konverterar två fotoner med låg energi till en foton med högre energi. Ett TTA-UC-system består av två komponenter, sensibilisere och annihilator, som i fortsättning kommer hänvisas som S respektive A [22].<sup>2</sup> Molekylerna i systemet utnyttjar fysikaliska och kemiska mekanismer för att utföra omvandlingen. En schematisk bild över hur TTA-UC fungerar presenteras i Figur 5. Den högra exponenten (\*) beskriver att molekylen befinner sig i ett exciterat tillstånd, medan den vänstra exponenten (en etta eller en trea) beskriver om det är ett singlett- eller triplettexciterat tillstånd.



**Figur 5:** Schematisk bild över TTA-UC. Den gröna pilen illustrerar två fotoner som inleder processen genom att excitera varsin S till  $1S^*$ . Vidare måste  $3S^*$  kollidera med en A för att erhålla en  $3A^*$ . För att erhålla en  $1A^*$  måste  $3A^*$  i sin tur kollidera med en annan  $3A^*$ . Den blå pilen visar när processen avslutas genom att  $1A^*$  emitterar en enskild foton med högre energi än de två som initierade förloppet. Energinivåerna är uppställda gentemot varandra för att illustrera förhållanden mellan dessa och representerar inte de verkliga proportionerna. Notera även att tillståndet  $(2 \cdot 3A^*)$  inte är verkligt, bara en illustration av den kombinerade energin av två  $3A^*$ .

<sup>2</sup>Fortsättningsvis står S för sensibilisere och inte för singlettillstånd.

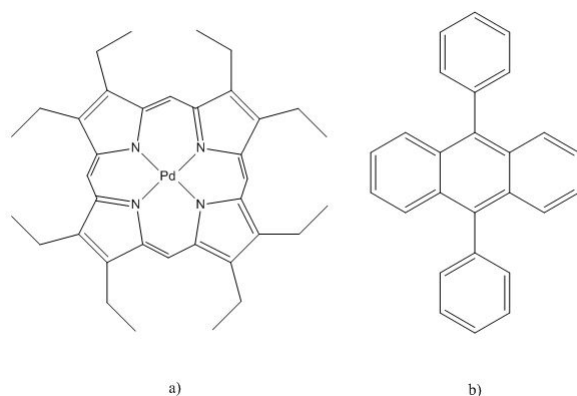
S exciteras till sitt första singlettexciterade tillstånd,  $^1S^*$ , genom absorption av en foton. Genom ISC övergår  $^1S^*$  till ett triplettexciterat tillstånd,  $^3S^*$ . Från detta tillstånd kan TET ske, varpå A exciteras till ett triplettexciterat tillstånd,  $^3A^*$ . Två exciterade  $^3A^*$  kan genom TTA ansamla den kombinerade energin hos den ena molekylen, vilket resulterar i en  $^1A^*$  och en A. Genom fluorescens emitterar  $^1A^*$  en foton med högre energi än de två som initierade processen [22]. Detta medför att det behövs två  $^1S^*$ , och därmed två infallande fotoner, för att initiera processen. Det maximala utbytet för UC-processen är därför 50 %.

Utöver TTA-UC så kan energin från de inkommande fotonerna ta oönskade vägar vid de olika stegen. Efter att S exciterats till  $^1S^*$  så kan molekylen genomgå två andra processer förutom ISC, nämligen IC och fluorescens. Om  $^1S^*$  genomgår ISC till  $^3S^*$  så kan energin förutom TET genomgå ISC tillbaka och sedan förlora sin energi genom ovannämnda mekanismer eller fosforescens. Om TET sker kan  $^3A^*$  förutom att genomgå TTA också hoppa ner till sitt grundtillstånd genom ISC och avge vibrationsenergi eller återgå genom fosforescens [23].

## 2.5 Egenskaper hos annihilator och sensibilisator

För att uppkonverteringen ska ske med så lite förluster som möjligt så krävs det att de olika exciterade tillstånden i Figur 5 förhåller sig till varandra på vissa sätt. I S så ska  $^3S^*$  energi vara strax under  $^1S^*$  energi så att energin som går åt till vibrationsrelaxation inte är så stor, se systemöverkorsning i Figur 4. För TET så krävs det att energin hos  $^3A^*$  är något lägre än för  $^3S^*$  för att övergången ska kunna ske. För A så ska  $^3A^*$  ha en energi som är strax över halva energin för  $^1A^*$ . Då blir det inte så mycket förluster när två  $^3A^*$  kombinerar sin energi. Det är även en fördel om  $^3A^*$  och  $^3S^*$  är långlivad, det vill säga att molekylen håller sig länge i tripletttillståndet, så att den hinner komma i kontakt med en annan  $^3A^*$  och genomgå TTA [24].

Två molekyler som uppfyller de ovan nämnda kriterierna för effektiv TTA-UC är palladium(II)oktaetylporfyrin (PdOEP) och 9,10-difenylantracen (DPA), dessa används som S respektive A i detta projekt. De kemiska strukturerna för PdOEP och DPA presenteras i Figur 6 [7]. Både DPA och PdOEP absorberar ljus och exciteras från respektive grundtillstånd vid cirka 400 nm. PdOEP exciteras dessutom vid cirka 545 nm vilket innebär att PdOEP selektivt kan exciteras [7]. Förutom att uppkonverteringsämnen ska fungera effektivt tillsammans är det också viktigt att UC-systemet är kompatibelt med halvledaren. Excitation av PdOEP med ljus av 545 nm kommer genom TTA-UC resultera i fluorescens av DPA vid cirka 400-450 nm. Detta är tillräckligt hög energi för att excitera  $WO_3$ -halvledaren [15]. Om inte samtliga tripletter av PdOEP genomgår TET under uppkonverteringsprocessen kan dessa istället fosforescera i våglängdsintervallet 650-750 nm [7]. Ytterligare en aspekt som bör beaktas, för att erhålla effektiv fotonuppkonvertering, är koncentrationen S och A. Som det framgår i 2.4 kan S exciterade tillstånd  $^1S^*$  avge sin energi på flera olika sätt. Genom att låta koncentrationen av A vara mycket högre än S ökar sannolikheten för att energin som tagits upp av S ska överföras genom TTA-UC och inte på något annat oönskat sätt.



**Figur 6:** Kemiska strukturer för a) PdOEP och b) DPA [7].

## 2.6 Kriterier för effektiv fotonuppkonvertering i ett fast medium

Fotonuppkonverterande system med elektrolyter lösta i vätskefas har varit kända sedan 60-talet och forskning har på senare år börjat rikta in sig på hur uppkonverterande system kan appliceras på system i fasta faser [22]. En fördel med ett system i vätskefas är att rörligheten hos S- och A-molekylerna är stor, vilket ger en större sannolikhet för energiöverförande kontakt mellan dessa och därmed en effektivare uppkonvertering. Problematiken med att applicera ett system i vätskefas på en solcell är främst förvaringen och inkapslingen av vätskan, eftersom vätskor förångas, löser upp packningar och lätt läcker ut [25][26]. För att komma över detta problem kan det vara lämpligt att använda fasta elektrolyter. Vanligen förekommer elektrolyter i form av joner lösta i en vätska, men de finns även som ren smält form, gasfas och fast fas [27]. En typ av fast elektrolyt som visat sig fungera bra i solceller är elastomerer med låg glastemperatur ( $T_g$ ) och strömledande förmåga. Låg glastemperatur möjliggör rörelse av elastomererna och därmed diffusion av de uppkonverterande molekylerna även vid låga temperaturer, exempelvis utomhustemperaturer i ett vinterklimat [26]. För rörlighetens skull är det också viktigt att elastomeren har en låg kristallinitet, eftersom kristallbildning minskar den fria volymen och därmed hämmar rörligheten i elastomeren. Den strömledande förmågan kan antingen vara en inneboende egenskap hos elastomeren, som för Nafion<sup>®</sup> [27], eller en egenskap erhålls som genom dopning med salt.

Andra önskvärda egenskaper hos elastomeren är hög transparens, god upplösningsförmåga, starka mekaniska egenskaper [7][28], hög syretäthet [22] samt fotostabilitet [29].

I projektet används två olika icke-ledande elastomerer som elektrolytbärande material. Den första elastomeren, etenoxid-epiklorhydrin (EO-EPI), har en bra filmbildningsförmåga, är till stor del amorf och har en låg glastemperatur på cirka 236 K [30]. Den andra, polytrimetylenkarbonat (PTMC, från engelskans poly(trimethylene carbonate)), är en amorf och transparent elastomer med en glastemperatur på cirka 258 K [31].

## 2.7 Karaktäriseringsmetoder

För att experimentiellt kunna undersöka hur elastomerlagret tillsammans med UC-system interagerar med  $WO_3$ -filmen användes karaktäriseringsmetoderna absorptionsspektroskopi, transient absorptionsspektroskopi (TAS), kontinuerlig fotolyspektroskopi, fluorometri och svepelektronmikroskopi (SEM).

Spektrofotometrimetoderna används för att se om UC-systemet fungerar samt om det är kompatibelt med WO<sub>3</sub>-filmen. Med hjälp av SEM kan strukturen hos WO<sub>3</sub>-filmen analyseras.

### 2.7.1 Absorptionsspektroskopi

Absorptionsspektroskopi innebär att ett prov belyses med ljus för att sedan mäta hur mycket av ljuset som absorberats. Metoden kan användas för att karaktärisera vilka ämnen som finns i ett prov och fastställa koncentrationen av dessa, eftersom absorbansen är direkt proportionell mot halten ämne i provet [32].

En absorptionsspektrofotometer fungerar genom att ljus bestrålar en monokromator som separerar ut en önskad våglängd på ljuset. Efter uppdelningen sänds ljuset mot provet med en initial intensitet ( $I_0$ ). Om provet absorberar ljus av en viss våglängd kommer en lägre intensitet ( $I$ ) än den initiala registreras i detektorn [33]. En schematisk bild över spektrofotometern visas i Figur 7.



**Figur 7:** Schematisk bild av en absorptionsspektrofotometer. Ljus av flera våglängder (1) når en monokromator. Ljus av en viss våglängd (2) belyser provet och slutledningsvis når ljus med intensitet  $I$  (3) detektorn.

För att beräkna provets absorbans används Lambert Beers lag enligt Ekvation 1,

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

där  $I_0$  är den initiala intensiteten,  $I$  intensiteten som detekteras av detektorn efter genomstrålning av provet,  $\varepsilon$  den molära absorptiviteten,  $c$  koncentrationen i provet och  $l$  provkyvettens optiska längd [34].

### 2.7.2 Kontinuerlig fotolysspektroskopi

Kontinuerlig fotolysspektroskopi (härefter endast benämnd fotolys) fungerar principiellt på samma sätt som absorptionsspektroskopi. Det faktum att molekyler absorberar ljus vid olika våglängder utnyttjas även här. Den fundamentala skillnaden mellan fotolys och absorptionsspektroskopi är att för fotolysen används en extern ljuskälla som kontinuerligt belyser provet. Absorptionen och dess förändring över tid mäts sedan enligt samma princip som är beskriven i 2.7.1.

### 2.7.3 Transient absorptionsspektroskopi

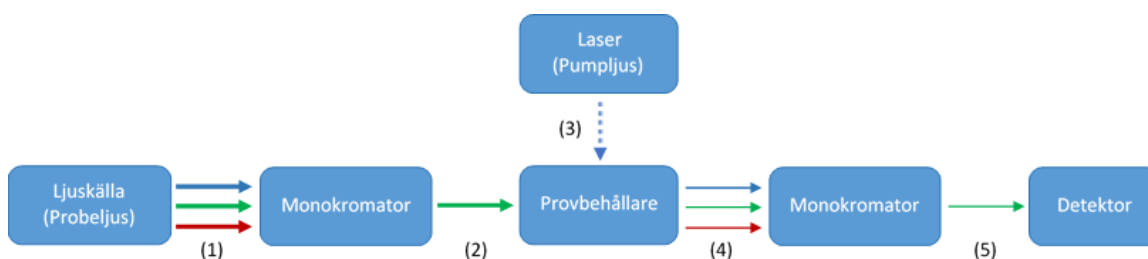
Med transient absorptionsspektroskopi kan kinetiska förlopp följas under en kort tid. TAS utförs genom att provet exciteras med flera laserpulser i följd, samtidigt som en kontinuerlig ljuskälla, ett probeljus, belyser provet med den våglängd där absorbansen ska undersökas. Mellan pulserna återgår provet till grundtillståndet och på så sätt kan skillnaden i absorbans mellan grundtillståndet och det exciterade tillståndet detekteras [35].

För att beräkna den transienta absorptionskillnaden,  $\Delta A(\lambda, t)$ , kan Ekvation 2 användas,

$$\Delta A(\lambda, t) = (\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_{S_0}(\lambda)) \cdot l \cdot c \quad (2)$$

där  $\varepsilon(\lambda)$  och  $\varepsilon_{S_0}(\lambda)$  är absorptionskoefficienter vid det exciterade tillståndet respektive grundtillståndet som den befinner sig i vid belysning av endast probeljuset,  $l$  den optiska kvettlängden och  $c$  är koncentrationen av ämnet i provet. Mätningen görs således genom att kontinuerligt mäta förändringen av intensiteten på det transmitterade ljuset från provet före och efter bestrålningen med laserpulsen [35][36].

Figur 8 presenterar uppställningen av TAS.



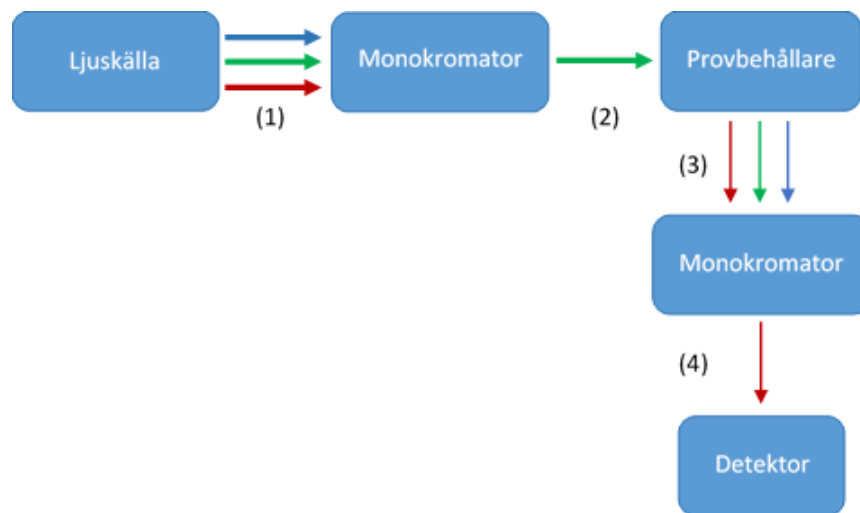
**Figur 8:** Schematisk bild över uppställningen av TAS-utrustningen. Probeljuset (1) skickas in i en monokromator som sänder ut en vald våglängd (2). Ljuset som passerat monokromatorn når provet där probeljuset överlappas med excitationsljuset från lasern (3). Probeljuset och ljuset som sänds ut från provet (4) fortsätter in i den andra monokromatorn innan ljuset (5) slutligen når detektorn.

#### 2.7.4 Fluorometri

Vid fluorometri utnyttjas det att molekyler, som exciterats genom absorption, kan emitteera ljus när dess elektroner faller tillbaka till sitt grundtillstånd. Emissionen har en längre våglängd än ljuset som exciterade elektronen, eftersom energiförluster genom vibration och värmeutveckling alltid är närvarande. Intensiteten på det emitterade ljuset mäts och ger upphov till ett emissionsspektrum.

Uppställningen av apparaturen vid fluorometri skiljer sig från absorptionspektroskopin då det emitterade ljuset passerar ytterligare en monokromator. Denna är placerad  $90^\circ$  mot det infallande ljuset för att förhindra brus från ljuskällan samt minska mängden spridningsljus från provet [23]. En schematisk bild över uppställningen visas i Figur 9.





**Figur 9:** Schematisk bild över uppställningen av emissionsspektroskopiutrustning. Ljus av flera våglängder (1) når en monokromator som släpper igenom ljus av en viss våglängd (2). Det genomsläppta ljuset belyser sedan provbehållaren och exciterar molekyler i provet. När molekylerna sedan deexciterar emitteras ljus av flera våglängder (3) som når ytterligare en monokromator placerad  $90^\circ$  från ljuskällan. Slutligen når ljus av en viss våglängd (4) detektorn.

### 2.7.5 Svepelektronmikroskopi

SEM används för att ta bilder som kräver större förstoring än vad som är möjligt med optisk mikroskopi. Detta sker genom att provet beskjuts med en accelererad elektronstråle. Genom interaktioner med provets yta sprids elektronerna vilka detekteras av en detektor som omvandlar signalen till en bild [37].

## 3 Metod

Följande metodavsnitt presenterar hur framställning av  $\text{WO}_3$ -filmer och UC-elastomersystem utförts. Vidare beskrivs tillvägagångssättet för de i teoridelen nämnda karaktäriseringsmetoderna.

### 3.1 Framställning och karaktärisering av $\text{WO}_3$ -filmer

$\text{WO}_3$ -filmerna framställdes på glasskivor, vilka beskars för att passa de kyvetter som användes i de spektroskopiska karaktäriseringsmetoderna. Glasskivorna rengjordes med rengöringsmedlet RBS 2% löst i vatten genom manuell omrörning samt placering i en *sonicator* under 10 minuter. Glaset tvättades sedan fyra gånger med Milli-Q vatten för att skölja bort rengöringsmedlet. Proceduren upprepades med etanol följt av isopropanol för att avlägsna vattnet och glasskivorna torkades därefter med tryckluft. En ledande FTO-glasskiva (fluordopad tennoxid) köptes och användes utan ytterligare behandling till SEM.

Den porösa  $\text{WO}_3$ -filmen framställdes enligt en publicerad metod [18]. Initialt löstes 0,26 g av en ytaktiv polymer (Pluronic P123) upp i 11 ml etanol. Polymerens syfte var att lämna öppna porer i materialet när den senare avlägsnades från filmen. Till lösningen tillsattes 1,0 g wolframhexaklorid ( $\text{WCl}_6$ ) successivt för att underlätta upplösningen. Lösningen stod på omrörning i två timmar för att fullständigt lösa upp  $\text{WCl}_6$  och deponerades sedan på glasskivorna genom att sänka ner en glasskiva i taget och långsamt dra upp den igen. Ena sidan av glaset rengjordes med etanol varefter filmerna placerades i petri-skålar och torkades över en natt i rumstemperatur.

Filmerna kalcinerades i en ugn med gradvis temperaturökning. Temperaturen ökades med  $25^\circ\text{C}$  var tionde minut tills sluttemperaturen  $300^\circ\text{C}$  var uppnådd, där hölls temperaturen konstant i två timmar innan ugnen stängdes av och filmerna tilläts svalna. Kalcineringen resulterade i bortförandet av den ytaktiva polymeren och eventuellt kvarstående lösningsmedel, samt oxidering av  $\text{WCl}_6$  till  $\text{WO}_3$ . Filmer med  $\text{WO}_3$  tillverkades med denna metod i två omgångar.

För undersökning av  $\text{WO}_3$ -filmernas porositet användes SEM. Maskinen som användes var Ultra 55 FEG-SEM, *LEO* och filmerna besköts med elektroner av 5 keV.

### 3.2 Framställning av UC-system

Vid framställning av filmer med uppkonverteringssystem följdes metoden som beskrivs i JACS 2007, 42, 12652 [7]. I artikeln används elastomeren EO-EPI i filmerna, men i detta projekt testades ytterligare en elastomer, PTMC. De olika elastomererna förbereddes med samma metod, men med två skillnader. EO-EPI bereddes till 5 viktprocent, medan PTMC bereddes till 15 viktprocent löst i dimetylformamid (DMF). Vid ugnstorkningen värmdes EO-EPI-filmerna i 10 minuter, medan PTMC-filmerna värmdes i cirka 20-25 minuter.

Följande tre lösningar bereddes:

1. 5 viktprocent EO-EPI löst i DMF alternativt 15 viktprocent PTMC löst i DMF.
2. 9,5 mM DPA löst i DMF.
3. 0,14 mM PdOEP löst i DMF.

Lösning (1) förbereddes genom att skära upp elastomeren i små bitar, detta för att upplösningen skulle ske effektivare. DMF tillsattes sedan till elastomerbitarna i en glasburk, varpå

burken sattes på omrörning med magnetomrörare och värmning med en temperatur på 50°C. Lösning (2) och (3) förbereddes genom att tillsätta DMF till DPA och PdOEP i varsin glasburk. Dessa sattes på magnetomrörning utan värmning. Lösningar bereddes i två omgångar, en gång med hälften av den angivna koncentrationen och en gång med full koncentration.

Då polymeren i lösning (1) löst sig helt i DMF överfördes alla tre lösningar till en ny glasburk, som därefter sattes på magnetomrörning en kort stund. För att sedan framställa de slutgiltiga proverna applicerades den sammanställda lösningen på WO<sub>3</sub>-filmer enligt *drop-cast-tekniken*, vilket innebär att lösningen droppas på filmen så att hela ytan täcks. Därefter sattes filmerna på värmning i ugn med temperaturen 90°C. Applicering av lösningen och värmning i ugn upprepades ytterligare två till tre gånger, för att få en vältäckande och jämn film.

Enligt samma metod framställdes även tre referensprov: UC-system och elastomer på glasyta, DPA och elastomer på glasyta samt PdOEP och elastomer på glasyta.

Filmer preparerades i tre olika satser med följande sammansättningar:

- Sats 1 : WO<sub>3</sub>-film omgång 1, UC-system med halv angiven koncentration och EO-EPI.
- Sats 2 : WO<sub>3</sub>-film omgång 2, UC-system med angiven koncentration och EO-EPI.
- Sats 3 : WO<sub>3</sub>-film omgång 2, UC-system med angiven koncentration och PTMC.

### 3.3 Absorptionsspektrofotometri och fluorometri

Filmernas absorbans mättes med en *Varian Cary 50 Bio* spektrofotometer och emissionen studerades med hjälp av en fluorimeter av modellen Fluorolog3 FL 3-22, *Horiba*. I båda instrumenten placerades filmerna med filmen riktad mot lampan i en kyvett av kvartsglas. I fluorimetern valdes spaltbredd för att reglera intensiteten av emissionen.

### 3.4 Kontinuerlig fotolysspektroskopi

Vid fotolysen användes en *Varian Cary 50 Bio* spektrofotometer och en vitljus lampa (*Newport Model 66923*, Hg(Xe)-lampa) med ljuseffekt på 323 mW/cm<sup>2</sup>. Excitationsljuset filtrerades till ett kort våglängdsintervall och strålades på provet i 90 graders vinkel gentemot detektorljuset för att minska brus i detektorn. Filtren som användes var U-340 och VG-9, vilka släpper igenom ljus av ca 300-400 respektive 450-650 nm. För att justera lampans infallande intensitet på provet användes ett filter med vatten och olika gråfilter samt att lampans avstånd från provet varierades. Standardavståndet mellan lampan och provet var ungefär 2,3 dm. Vattenfiltret användes för att minska mängden infraröd strålning på våglängdsfiltrena och på så vis minska risken att filtrena skulle förstöras av överhettning. Proverna placerades i kyvetter med filmerna i 45 graders vinkel mot både detektorljuset och excitationsljuset. Några prov undersöktes i en syrefri miljö genom att ha bubblats med argon i 30 minuter.

För varje prov gjordes först en baslinje som sedan subtraherades bort från fotolysens resultat. Vid fotolysen utfördes absorptionsmätningar mellan 200 och 1100 nm var 30:e sekund i 10 till 20 minuter. Lampan tändes först efter de två första absorptionsmätningarna, vilka användes som referenslinjer.

### 3.5 Transient absorptionspektroskopi

Filmerna som undersöktes placerades i en provhållare mellan monokromatorerna Cornerstone 130, *Oriel Instruments*, enligt uppställningen i Figur 8 med 45° vinkel mot probeljuset.

Excitationsljuset genererades av Continuum Surelight II, Nd:YAG laser, *Electro-Optics, Inc.* med 10 Hz repetitions hastighet. En Continuum Surelight optical parameter oscillator producerade pulser (cirka 8 ns fwhm) och justerades tills dess att laserns ljus överlappade med probeljustet som kom från Quartz Tungsten Halogen lamp, *Ushio*, driven av en radiometrisk strömförsörjare, *Newport*. Före och efter provet placerades ett flertal linser för att fokusera ljuset på provet respektive detektorn. Förutom linserna placerades dessutom ett filter som absorberade alla våglängder kortare än 550 nm efter den första monokromatorn för de försök då probeljustet överskred 750 nm, detta för att säkerställa att endast IR-strålning nådde fram till provet. Detektorsystemet bestod av en femstegs fotomultiplikator (PMT, från engelskans photomultiplier tube) eller fotodioder, *Applied Photophysics*, Filter Box, *Costronics Optical Transient Amplifier*, och oscilloskopet TDS 2022, *Taktronix*. Datapunkter genererades i programmet LabView och plottades sedan i beräkningsprogrammet MATLAB.

För att erhålla hastighetskonstanter för en detekterad process användes exponentiell regressionsanalys med ett konfidensintervall på 95%. Initialt testades kurvanpassning med en monoexponentiell regression. Eftersom kurvanpassningen inte fullständigt kunde beskriva systemet användes en dubbelexponentiell regression. Kurvanpassningen utfördes i beräkningsprogrammet MATLAB med Ekvation 3,

$$f(x) = a \cdot \exp(-k_1 \cdot x) + b \cdot \exp(-k_2 \cdot x) \quad (3)$$

där  $k_1$  samt  $k_2$  är hastighetskonstanterna. Parametrarna  $a$  och  $b$  representerar kurvans amplitud. När livslängden för ett undersökt tillstånd beräknades användes sambandet,

$$k = \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

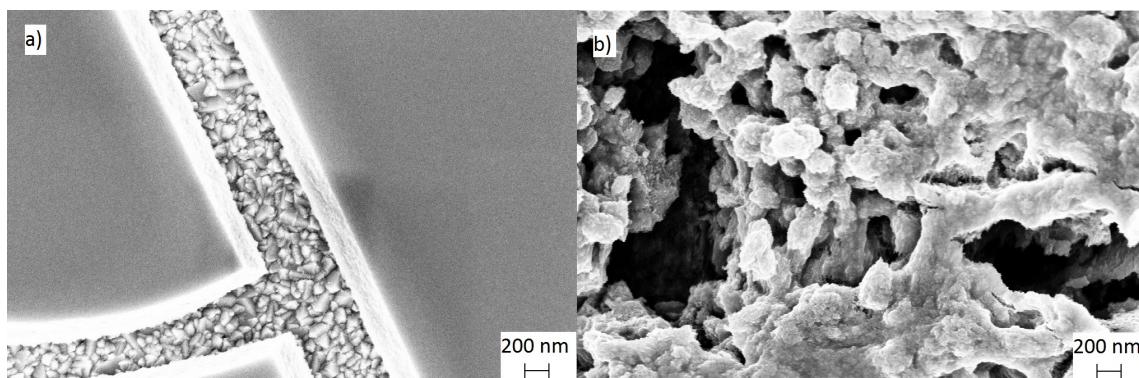
där  $\tau$  är livsländan.

## 4 Resultat

Detta avsnitt beskriver karaktärisering av WO<sub>3</sub>-elastomer-UC-systemen samt kontrollförsök.

### 4.1 Karaktärisering av WO<sub>3</sub>-filmer

För att analysera porositeten av WO<sub>3</sub>-filmerna användes SEM och resultatet från analysen presenteras i Figur 10. I a) visas den ena filmen med WO<sub>3</sub> som användes till sats 1. Det grå området på bilden är WO<sub>3</sub> och de vita kornen är FTO-glaset. Eftersom WO<sub>3</sub> är fragmenterad med sprickor samt att det grå området är homogent är denna film inte porös. I b) visas strukturen av den andra filmen med WO<sub>3</sub> som användes till sats 2 och 3. Här ses en heterogen struktur i gråskala utan sprickor vilket betyder att filmen är porös.

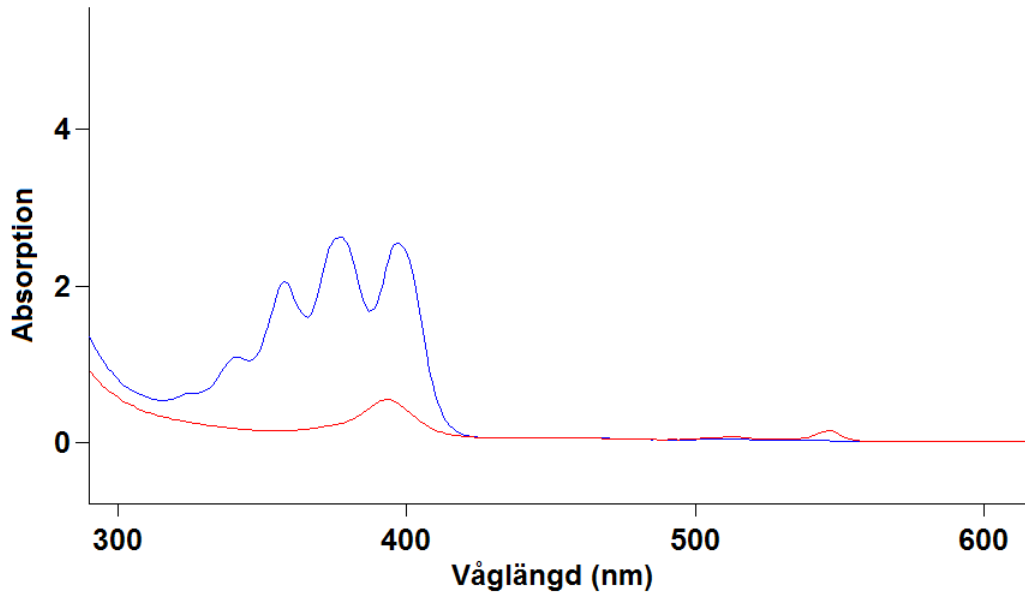


**Figur 10:** Bild från SEM på två olika filmer av WO<sub>3</sub>. I a) visas en tunn, fragmenterad WO<sub>3</sub>-film, där det ledande FTO-glasets sprickor syns. De jämngrå områdena är WO<sub>3</sub> och de vitkorniga områdena är FTO-glas. Den oenhetliga strukturen i gråskala som syns i b) är en porös WO<sub>3</sub>-film.

Att resultaten är olika tyder på att det inte är helt reproducerbart med den använda syntesmetoden.

### 4.2 Karaktäristisk absorption för WO<sub>3</sub>, elastomer och UC-ämnen

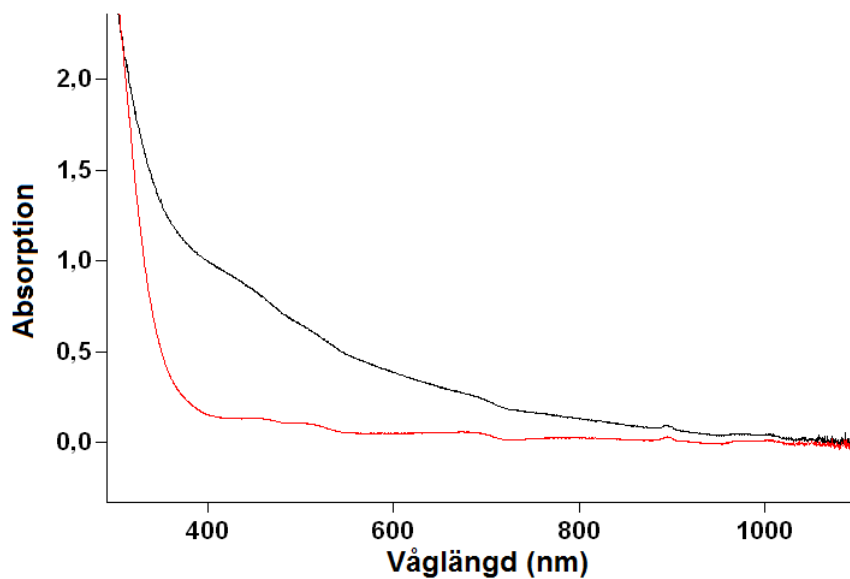
För att utvärdera vid vilka våglängder DPA och PdOEP absorberar användes absorptionspektrofotometri. I Figur 11 presenteras absorptionsspektrum för filmer med DPA (blå) och PdOEP (röd) var för sig tillsammans med elastomeren EO-EPI.



**Figur 11:** Absorptionsspektrum på filmer med DPA respektive PdOEP tillsammans med elastomeren EO-EPI.

Figur 11 visar att PdOEP har en absorptionstopp vid 545 nm samt att både PdOEP och DPA visar absorption strax under 400 nm. Det syns även att DPA har flera toppar inom 340-400 nm intervallet. Absorbansen är koncentrationsberoende och eftersom UC-molekylerna har olika koncentrationer i filmerna bör inte topparna jämföras kvantitativt.

För att utvärdera skillnader i egenskaper mellan porös och icke-porös  $WO_3$  gjordes absorptionsspektrum även för dessa. Figur 12 visar spektrum för porös och icke-porös  $WO_3$ -film, nedsänkta i argonbubblad lösning av acetonitril och metanol. Det kan noteras att båda kurvorna har små toppar med liknande våglängd och amplitud, men att den porösa filmen generellt sett har en högre absorbans mellan 300 och 1000 nm.



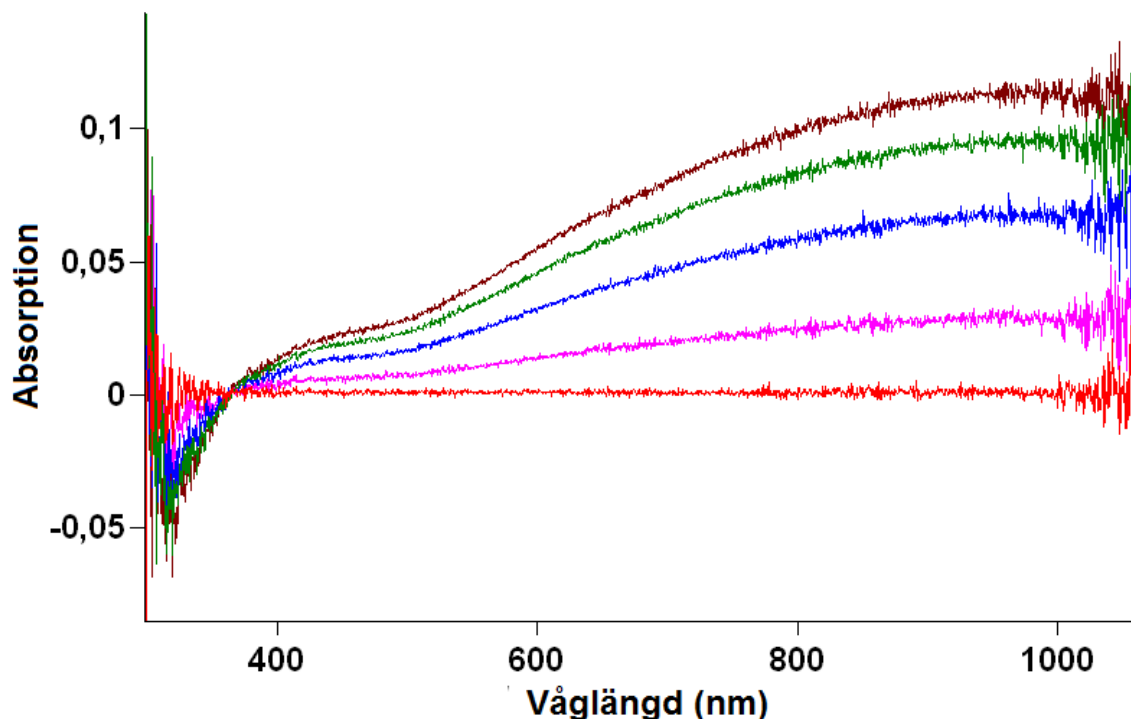
**Figur 12:** Absorptionsspektrum på en  $WO_3$ -film. Svart linje visar en porös film och röd en icke-porös. Båda mättes i argonbubblad lösning.

### 4.3 Fotoexcitation av $\text{WO}_3$

För att försöka observera elektroner i ledningsbandet för  $\text{WO}_3$  i filmer från samtliga tre satser användes fotolys. Ett representativt urval av resultaten, i form av grafer, presenteras i detta avsnitt.

#### 4.3.1 Direktexcitation av $\text{WO}_3$

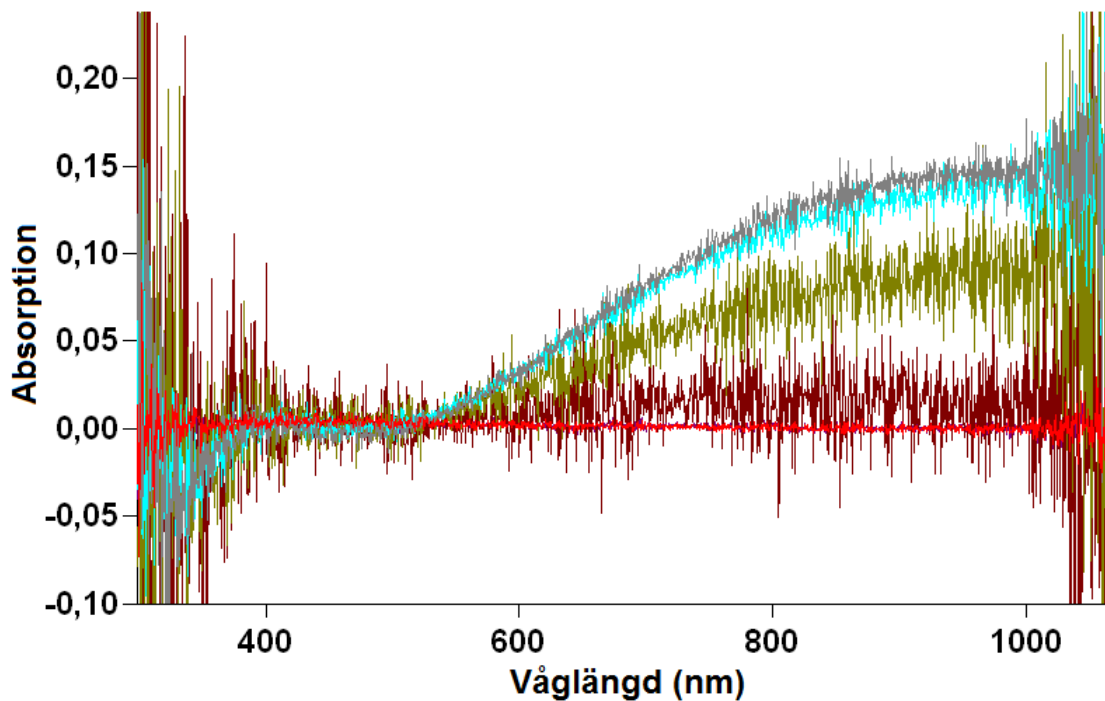
En  $\text{WO}_3$ -film från sats 1 placerades i en argonbubblad lösning av acetonitril och metanol och belystes med ultraviolett (UV) ljus (300-400 nm) för att excitera  $\text{WO}_3$ . Absorptionsspektrumet från denna fotolys visas i Figur 13, där varje linje motsvarar ett nytt absorptionsspektrum. Den röda linjen representerar det första, som togs utan belysning med UV-ljus för att användas som referens. I Figur 13 ökar absorptionsområdet över ledningsbandet, som börjar vid cirka 500 nm, med tiden då fler och fler elektroner exciteras. Samtidigt sjunker absorptionsområdet i våglängdsområdet 350-400 nm varifrån elektronerna exciteras.



**Figur 13:** Fotolyspektrum av icke-porös  $\text{WO}_3$ -film i argonbubblad lösning under belysning med UV-ljus. Varje linje motsvarar ett absorptionsspektrum varav det första spektrumet, vilket representeras med röd färg, tillsammans med det andra togs utan UV-belysning och används som referens. Absorptionen ökar i våglängdsområdet 400-1100 nm med varje cykel samtidigt som absorptionsområdet minskar runt det alltmer elektronfattiga UV-området (350-400 nm). I denna figur visas referenslinjen samt absorptionsspektrum för minut 1, 5, 13, 21 och 27.

I sats 2 användes porös  $\text{WO}_3$  och ett fotolyspektrum gjordes på denna för att jämföras med de icke-porösa  $\text{WO}_3$ -filmerna från sats 1. Resultatet visas i Figur 14, där referenslinjen samt spektrum för minut 1, 2, 4 och 14 visas. Även här ökar absorptionsområdet mellan 500 och 1100 nm och sjunker mellan 350-400 nm. Däremot saknas absorptionsökningen mellan 400 och 500 nm och linjerna är brusigare. Dessutom stagnerar absorptionsökningen vid 0,15 hos den porösa  $\text{WO}_3$  redan efter fyra minuters belysning, jämfört med den släta  $\text{WO}_3$  som fortsatte

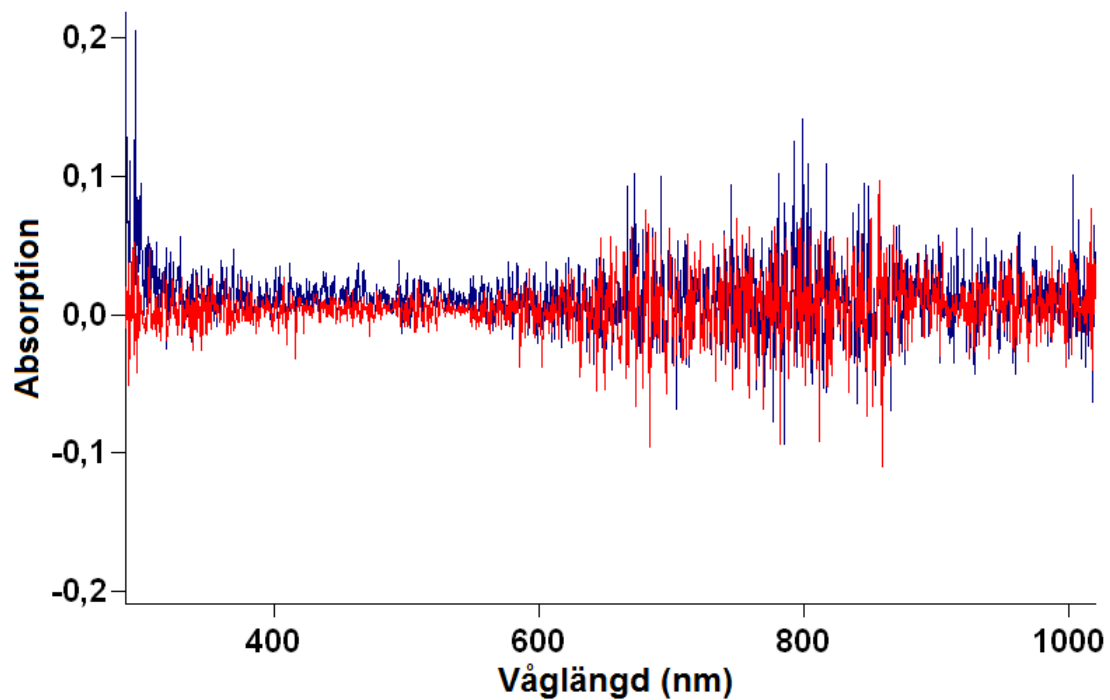
öka under hela det 27 minuter långa försöket. Det kan också noteras att den porösa  $\text{WO}_3$ -filmen redan efter fyra minuters belysning har en högre absorptions mellan 500-1100 nm än vad den icke-porösa har efter 27 minuter.



**Figur 14:** Fotolysspektrum av porös  $\text{WO}_3$ -film i argonbubblad lösning under belysning med UV-ljus, där det första spektrumet representeras med röd färg. Absorptionen över ledningsbandet i våglängdsområdet 500-1100 nm ökar med varje cykel samtidigt som absorptionsen minskar runt det alltmer elektronfattiga UV-området 350-400 nm. I denna figur visas referenslinjen samt absorptionsspektrum för minut 1, 2, 4 och 14.

$\text{WO}_3$  undersöktes också omgiven av luft för att ta reda på i hur stor utsträckning de exciterade tillstånden påverkas av syresläckning. Denna fotolys gjordes på porös  $\text{WO}_3$  och resultatet finns i Figur 15, där den röda linjen är det första spektrumet och den blå är det sista efter 20 minuters belysning med UV-ljus. Det finns ingen ökning av absorptionen vid våglängderna 500 nm till 1100 nm som det finns i Figur 13 och Figur 14, vilket tyder på att syresläckning sker.

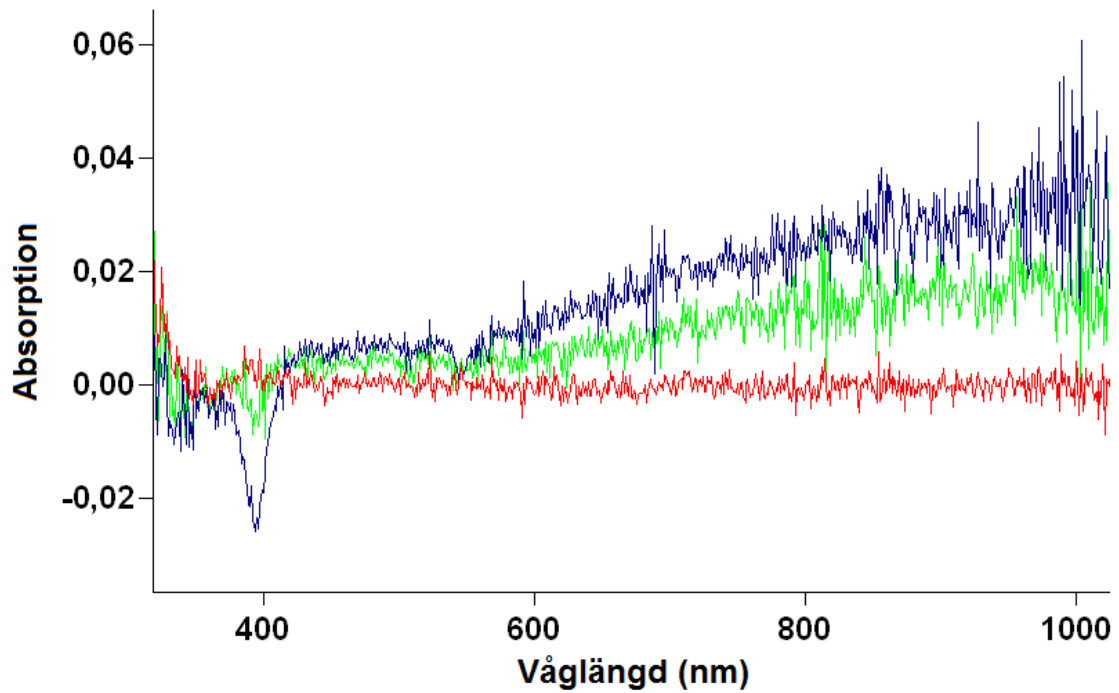




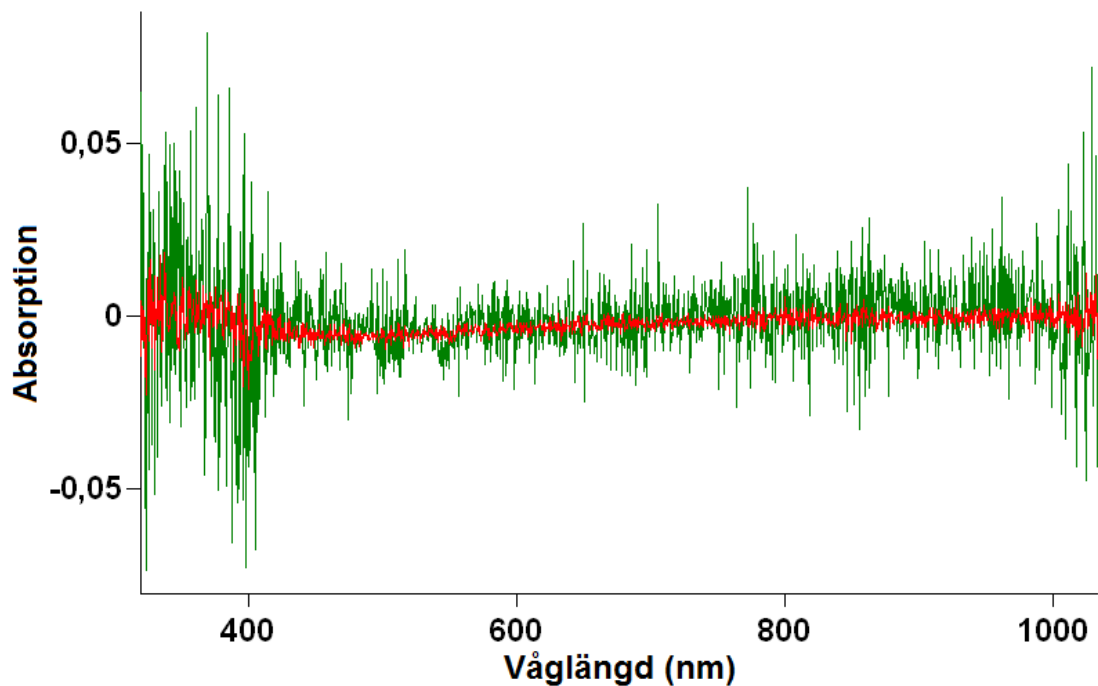
**Figur 15:** Fotolys med gråfiltrerat UV-ljus av porös  $\text{WO}_3$ -film omgiven av luft. Den röda linjen och den blå linjen representerar det första respektive det sista absorptionsspektrumet.

#### 4.3.2 Excitation av $\text{WO}_3$ -film med UC-system genom belysning av UV-ljus samt synligt ljus

På  $\text{WO}_3$ -filmerna med UC-lager genomfördes det två olika experiment. Först undersöktes om  $\text{WO}_3$  kunde direktexciteras med UV-ljus, för att se om ledningsbandselektronerna skyddas från syresläckning av UC-filmen. I de fall där ökad absorbans från ledningsbandselektronerna observerades utfördes också fotolys med synligt ljus (450-650 nm) för att se om fluorescensen från UC-systemet i elastomerlagret kan excitera  $\text{WO}_3$ . I Figur 16 respektive Figur 17 visas resultatet från fotolys med UV-ljus på filmer med komplett system från sats 1 respektive 3. Provet från sats 1 uppvisar ökad absorbans vid ledningsbandet, vilket tyder på att EO-EPI fungerar som syrebarriär. För sats 3 i Figur 17 visas det första och sista spektrumet (röd respektive grön linje), där absorbansen inte ökade eller möjligtvis ökade mycket lite. Detta tyder på att syresläckning sker i proverna med PTMC.



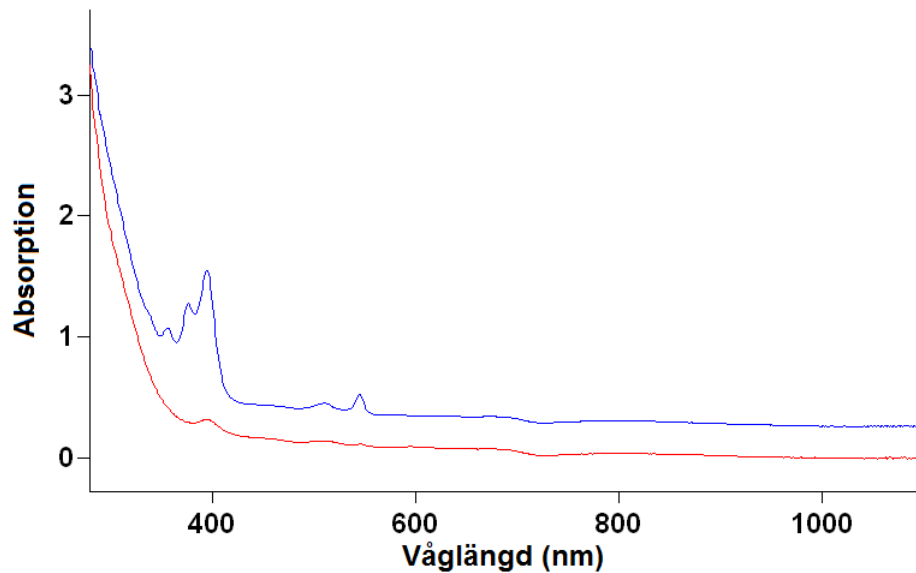
**Figur 16:** Fotolys med UV-ljus på  $\text{WO}_3$ -film från sats 1 med UC-system och EO-EPI. Linjerna motsvarar spektrum tagna i ordningen röd, grön och blå. Absorptionen ökar för ljus av våglängden 450-500 nm samt 550-1100 nm och minskar vid 350, 390 och 550 nm.



**Figur 17:** Fotolys med UV-ljus på porös  $\text{WO}_3$ -film från sats 3 med UC-system och PTMC. Ljusintensiteten är reducerad med ett gråfilter samt ett ökat avstånd från 2,3 dm till 3,3 dm. Den röda linjen är det första spektrumet (utan UV-ljus) och den gröna är det sista.

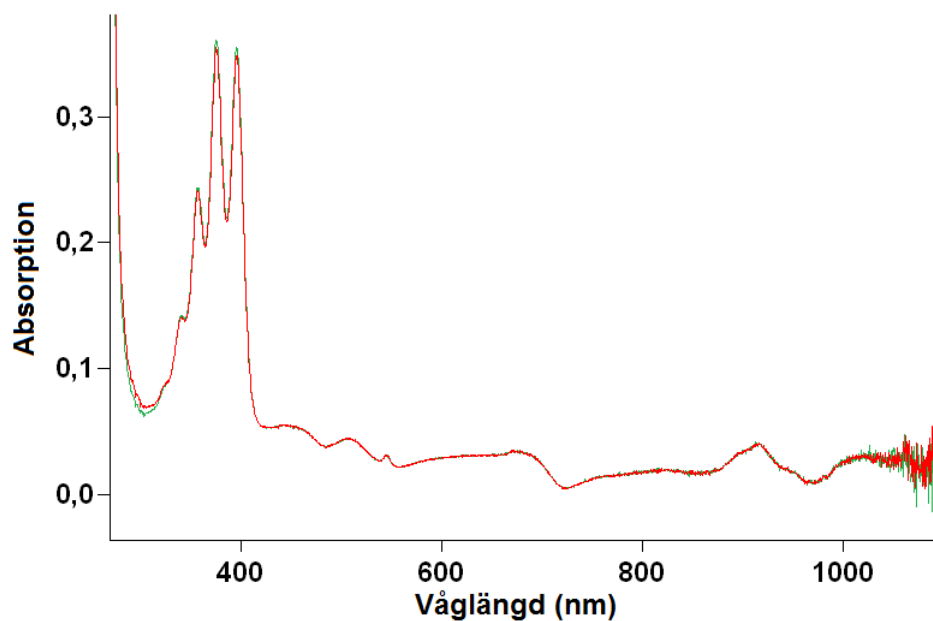
Då spektrumet uppvisar dalar runt 390 och 550 nm i Figur 16 som inte var förväntade gjordes ett till absorptionsspektrum på provet efter fotolysen. Det nya absorptionsspektrumet jämfördes sedan med en baslinje från fotolysen, resultatet presenteras i Figur 18. Röd linje

visar det nya absorptionsspektrumet och den blå är baslinjen från fotolysen. Vid jämförelse framgår det att topparna för PdOEP och DPA krympte kraftigt under fotolysen. Detta tyder på att provet degenereras av belysningen under fotolysen vilket leder till att UC-systemet inte absorberar som det gjorde innan testet. Eftersom inga liknande dalar vid 390 och 550 nm finns i fotolyspektrumen av  $\text{WO}_3$  (Figur 13, 14 och 15) bör det inte vara  $\text{WO}_3$  som skadas av excitationljuset. Med andra ord är det antingen elastomeren, DPA eller PdOEP i filmen som skadas av ljuset.



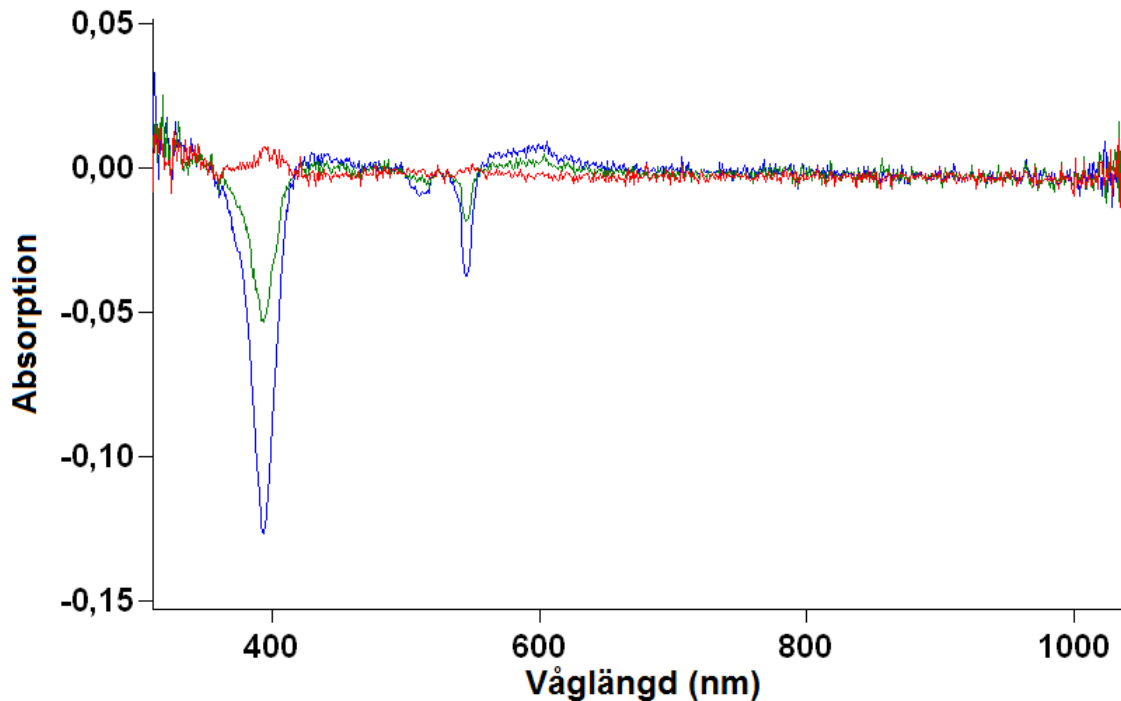
**Figur 18:** Absorptionsspektrum av film från sats 1 med  $\text{WO}_3$ , UC-system och EO-EPI. Den blå linjen är filmen före fotolys och den röda linjen är efter fotolys.

I Figur 19 visas ett kontrollexperiment med DPA och PdOEP i DMF som indikerar att det är elastomeren som bryts ner.



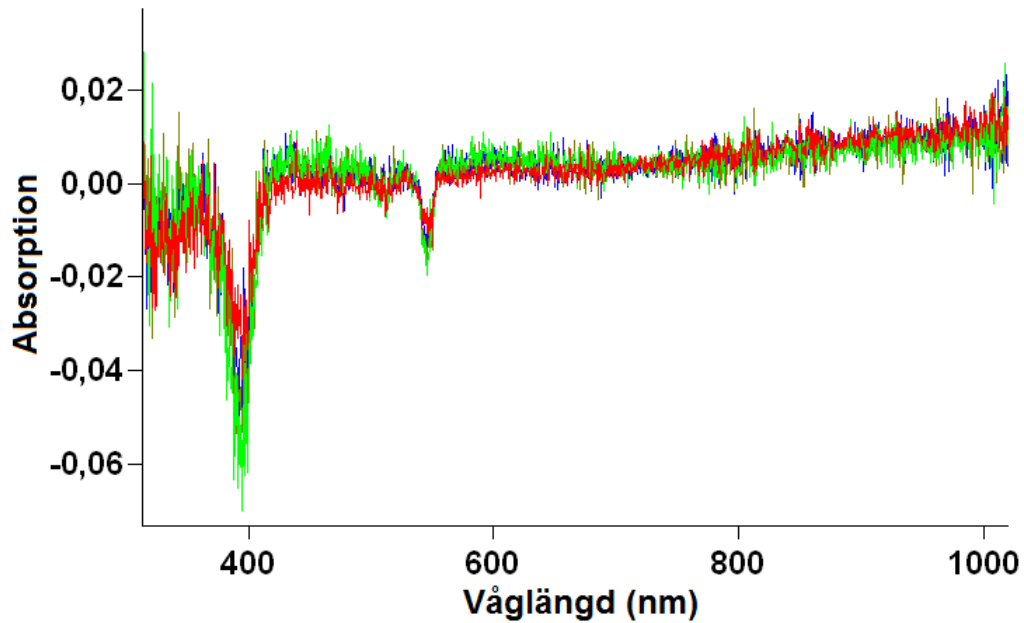
**Figur 19:** Jämförelse av baslinjer före och efter att en DMF-lösning med PdOEP och DPA belysts med synligt ljus. Grön linje är innan testet och röd linje är efter testet. lösningen bubblades med argon innan testet.

För att undersöka om det var möjligt att genom fotonuppkonvertering excitera elektroner till ledningsbandet i  $\text{WO}_3$  belystes proverna med synligt ljus. Detta gjordes på de två första satserna. Det gjordes inte på den tredje satsen då den inte hade givit något tydligt resultat med belysning med UV-ljus (Figur 17). Resultatet från belysning med synligt ljus visas i Figur 20 och 21. De djupa nedgångarna vid ungefär 390 nm och 550 nm i figur 20 och 21 visar att elastomerfilmen med UC-system degenereras under testet.



**Figur 20:** Fotolys med synligt ljus på en  $\text{WO}_3$ -film med UC-lager från sats 1, där intensiteten på det synliga ljuset är reducerad med ett gråfilter. Den röda linjen är det första spektrumet (utan belysning) och den blå är det sista.

Med ett ökat avstånd mellan lampa och prov samt ett gråfilter utfördes fotolys med synligt ljus på en  $\text{WO}_3$ -film med UC-lager från sats 2. Resultatet av denna ges i Figur 21, där ingen märkbar ökning utan snarare en svag minskning av absorptions mellan 600 och 1100 nm kunde observeras från den röda till den gröna linjen.

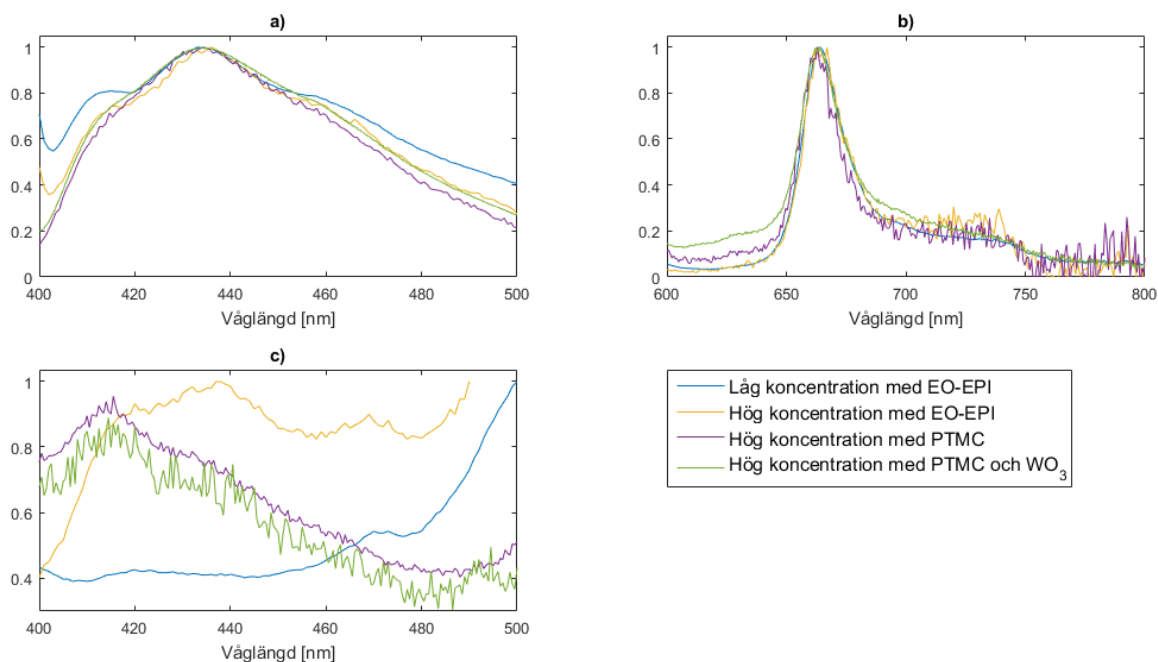


**Figur 21:** Fotolys med synligt ljus på porös  $\text{WO}_3$ -film med UC-lager av EO-EPI från sats 2. Ljusintensiteten är reducerad med gråfilter samt ett ökat avstånd mellan lampa och prov på cirka 1 dm. Den röda linjen är det första spektrumet (utan ljus) och den gröna är det sista. Den röda referenslinjen är inte rak eftersom baslinjen för detta prov gjordes vid en tidigare fotolys.

#### 4.4 Analys av emission från UC-filmer

För att studera emissionen från uppkonverteringsprocessen i filmerna användes fluorometri. Resultatet redovisas från två satser med EO-EPI med låg respektive hög koncentration UC-system, samt en sats med PTMC med och utan  $\text{WO}_3$ .

I Figur 22 presenteras emissionsspektrum för de undersökta systemen. I a) visas fluorescensen från DPA i våglängdsintervallet 400-500 nm då DPA exciterades direkt med ljus av 390 nm. I b) visas fosforescens från PdOEP mellan 600-800 nm då den direkt exciterades med 545 nm. Slutligen visar c) emittansen mellan 400-500 nm för att se om fluorescens fås från DPA då 545 nm, excitationsvåglängden för PdOEP, användes. All data är normaliserad för att kunna jämföra formen på graferna.



**Figur 22:** Normaliserade emissionsspektrum för de undersökta filmerna. I a) visas fluorescens från DPA vid direkt excitation av DPA. b) är fosforescens från PdOEP vid direkt excitation. c) är fluorescens från DPA vid excitation av PdOEP.

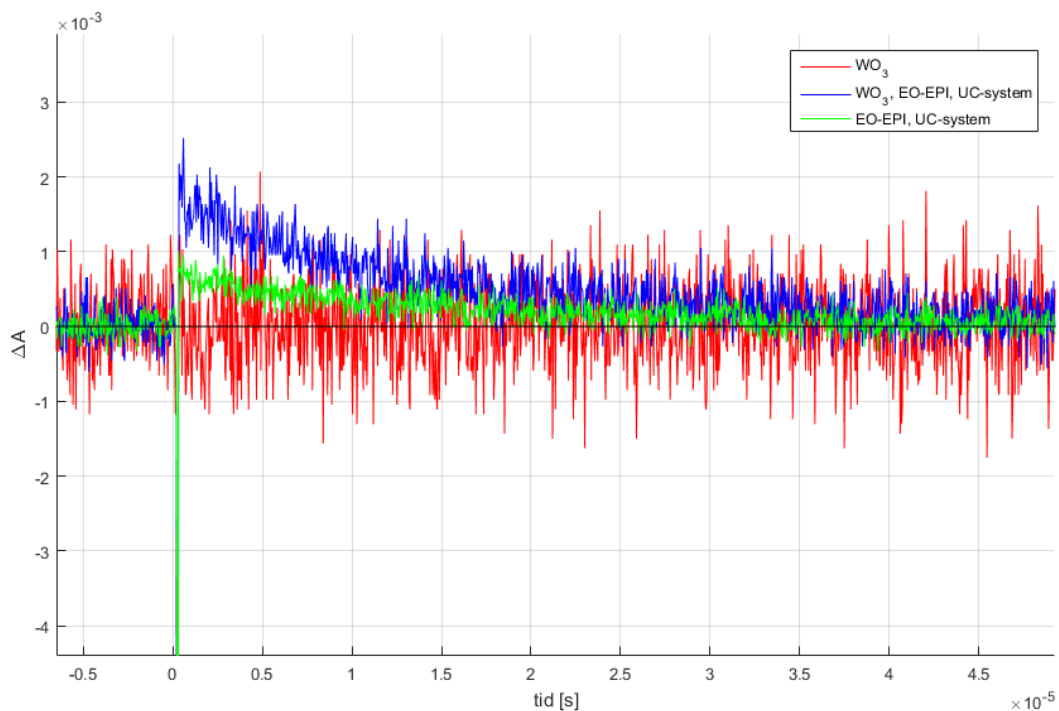
I Figur 22 a) har samtliga linjer liknande form, en tydlig bred topp, vilket betyder att DPA är närvarande och fluorescerar vid direkt excitation av denna. Även linjerna i b) liknar varandra, samtliga har en spetsig topp vid 660 nm som uppkommer av fosforescens från PdOEP då denna selektivt exciterades.

Genom att jämföra linjerna i Figur 22 a) och c) kan uppkonverteringssystemet evalueras. Då formen i c) liknar den i a) kan det konstateras att DPA fluorescerar även då PdOEP exciteras vilket betyder att uppkonvertering sker. Den blå linjen, som representerar satsen med EO-EPI och låg koncentration av UC-system, visar mycket svag upphöjning på intervallet jämfört med de andra linjerna. Den gula linjen, filmen med EO-EPI och hög koncentration UC-system, har toppar vid samma områden som i a) vilket är ett tecken på att dessa beror på fluorescens från uppkonverteringsprocessen. Även den gröna och den lila linjen som representerar PTMC och UC-system, med och utan  $\text{WO}_3$  respektive, har en tydlig topp på intervallet där DPA fluorescerar. Trots att maximumet för denna topp ligger tidigare än maximumet i a), cirka 20 nm, och emissionen sker på ett smalare intervall, så kan uppkonvertering konstateras även här. I a) syns en tydlig nedåtgående trend efter maxpunkten, och i c) finns liknande trend för PTMC, men inte för EO-EPI. Att formen på linjen för systemet med  $\text{WO}_3$  närvarande liknar det med endast elastomer och UC-system betyder att  $\text{WO}_3$  inte hindrar uppkonverteringen samt att den inte absorberar emissionen till en hög grad. Att den gröna linjen är brusigare än övriga skulle kunna vara ett tecken på att en del av emissionen ändå absorberas av  $\text{WO}_3$  men det kan också bero på maskinella inställningar.

#### 4.5 Transienta absorptionsmätningar

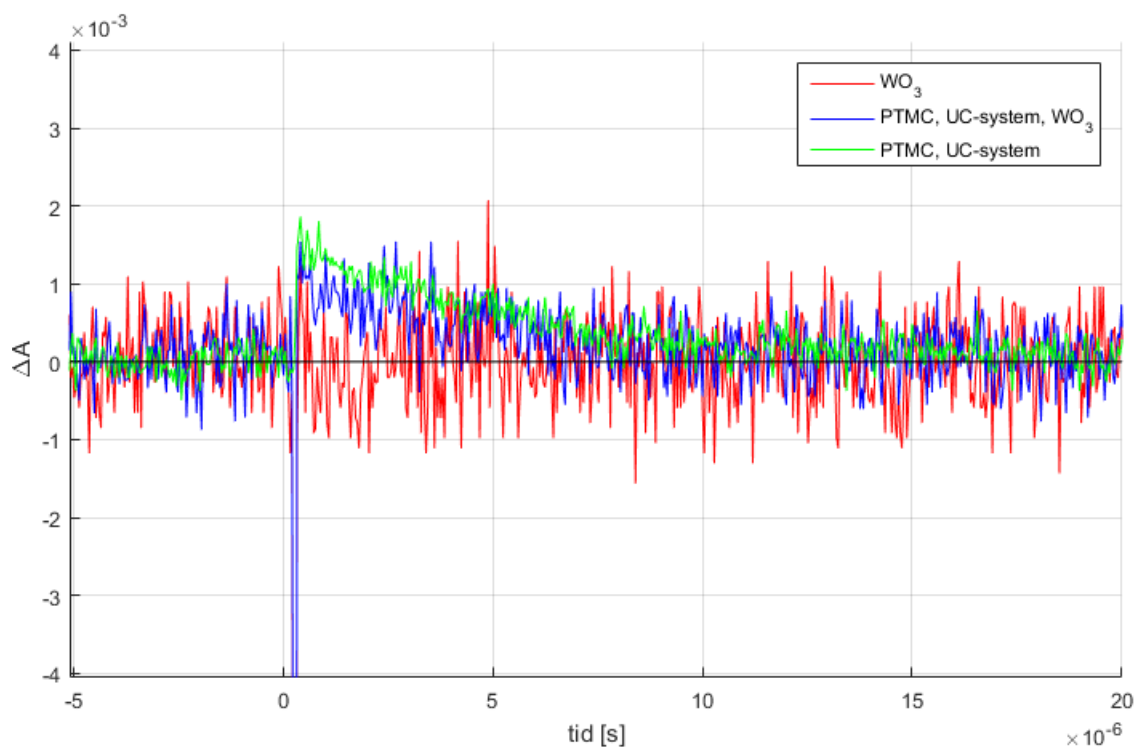
Med syfte att undersöka fluorescens och de exciterade tillstånden för DPA och PdOEP genomfördes TAS på filmer från sats 2 och 3 med ett excitationljus på 548 nm och ett probeljus på 450 nm. Vid 548 nm exciteras PdOEP och vid 450 nm förväntas DPA fluorescera.

Resultatet från mätningar på sats 2 med EO-EPI och hög koncentration UC-molekyler presenteras i Figur 23. Den blå linjen som visar signalen från en film med  $\text{WO}_3$ , EO-EPI och UC-system och den gröna som visar signalen från en film med enbart EO-EPI och UC-system uppvisar en tydlig skillnad i absorptions gentemot grundtillståndet efter excitation. Den röda referenslinjen som endast består av  $\text{WO}_3$  visar ingen skillnad i absorption efter excitation, vilket tyder på att signalen härstammar från UC-systemet. Både DPA och PdOEP absorberar i sitt triplettillstånd vid 450 nm, detta innebär att den positiva signalen troligtvis kommer från något, eller båda, triplettillstånden ( $^3\text{DPA}$ ,  $^3\text{PdOEP}$ ) [38][39]. Alla prov uppvisar en initialt negativ tydlig signal, vilken förmodligen beror på spridning från laserpulsens. Signalen syns även för den röda linjen med avsaknad av UC-system och EO-EPI, vilket medför att det inte kan fastställas om signalen beror på emission från UC-systemet. Figur 1 i Appendix visar en förstoring av den initialt negativa signalen där det syns att även provet med enbart  $\text{WO}_3$  ger upphov till en negativ signal.



**Figur 23:** Absorptionsspektrum över skillnaden i absorptions mot tid efter belysning med ett excitationljus på 548 nm samt ett probeljus med våglängden 450 nm för sats 2. Röd linje visar signalen för ett referensprov med enbart  $\text{WO}_3$ , blå är signalen för en film med  $\text{WO}_3$ , EO-EPI samt UC-system och grön är EO-EPI och UC-system utan  $\text{WO}_3$ .

Mätningarna på sats 3 med PTMC som visas i Figur 24 har genomförts med samma våglängder på excitationljus och probeljus som för sats 2. Precis som för sats 2 är det endast filmerna med elastomer och UC-system, blå och grön linje, som uppvisar en tydlig positiv skillnad i absorption. En förstoring av den initialt negativa signalen presenteras i Figur 2 i Appendix där det kan observeras att endast filmerna med  $\text{WO}_3$ , blå och röd linje, uppvisar den negativa trenden. Det kan bero på att systemen med  $\text{WO}_3$  sprider mer ljus än systemet utan  $\text{WO}_3$ .



**Figur 24:** Absorptionsspektrum över skillnaden i absorbans mot tid efter belysning med ett excitationljus på 548 nm samt ett probeljus med våglängden 450 nm för sats 3. Blå linje visar signalen för en film med WO<sub>3</sub>, PTMC och UC-system, grön PTMC och UC-system, och den röda linjen ett referensprov med enbart WO<sub>3</sub>.

För att avgöra om valet av elastomer och närvaron av WO<sub>3</sub> påverkar livslängden av <sup>3</sup>DPA och <sup>3</sup>PdOEP kurvanpassades datan i 23 och 24 för att få ut hastighetskonstanter för sats 2 och 3. Datat undersöktes genom att göra en dubbelexponentiell regressionsanalys. Vid analysen genomfördes en tail-fit på datan, dessa presenteras med tillhörande regressionslinje i Figur 3 respektive Figur 4 i Appendix. Hastighetskonstanter, livslängder och kvoter mellan amplitudkonstanter för de olika ämneskombinationerna presenteras i Tabell 1. Samtliga parametrar erhållna från regressionsanalysen presenteras i Tabell 1 i Appendix.

**Tabell 1:** Hastighetskonstanter, livslängder samt kvot mellan amplitudparametrarna a och b för den dubbelexponentialanpassade datan.

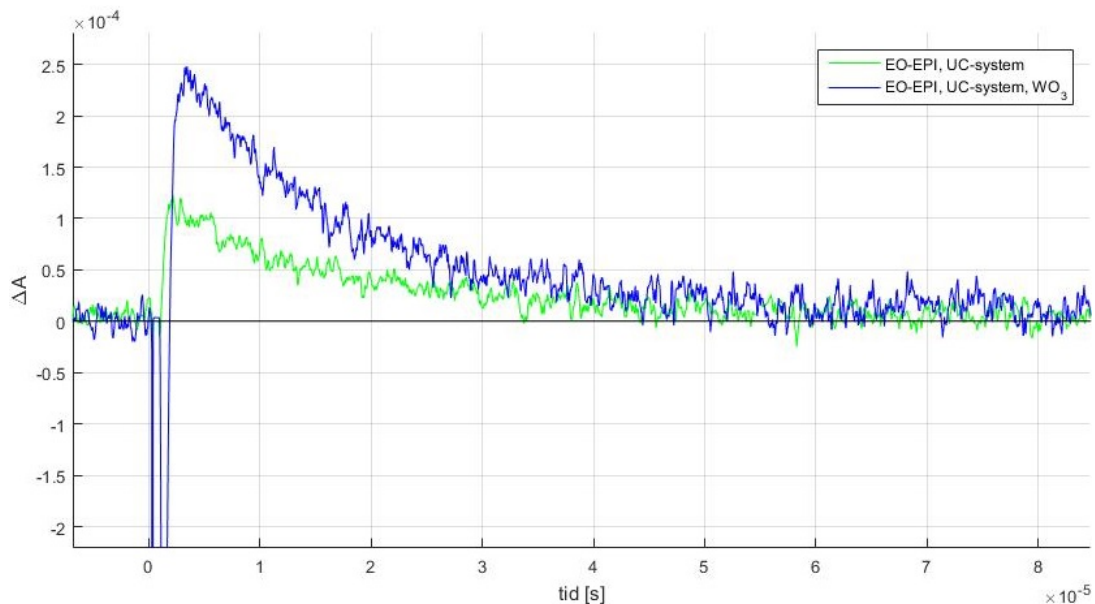
System	$k_1 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\tau_1 \text{ [}\mu\text{s]}$	a/b
WO <sub>3</sub> , EO-EPI, UC-system	5,941	16,832	59,453
EO-EPI, UC-system	6,979	14,329	49,377
WO <sub>3</sub> , PTMC, UC-system	19,990	5,003	22,412
PTMC, UC-system	20,560	4,864	23,716

Det framgår i Tabell 1 att amplitudparametern a är markant större än b. Det visas i Tabell 1 i Appendix att  $k_2$  för alla ämneskombinationer utom PTMC och UC-system har ett positivt värde, som inte är relevant, eftersom det inte beskriver en avklingande signal. Detta i kombination med att konfidensintervallen för  $k_2$  var stora, antogs  $k_1$  för samtliga kurvanpassningar beskriva tripletillstånden.



Värdena på  $\tau_1$  i Tabell 1 tyder på att valet av elastomer kan ha en påverkan på triplettillståndens livslängd, eftersom livslängden för sats 2 med EO-EPI som elastomer är ungefär tre gånger så lång som för sats 3 med PTMC. En teori till att livslängden för tripletten i sats 3 är kortare än i sats 2 är att PTMC är en sämre syrebarriär än EO-EPI, vilket medför syresläckning i en högre grad. Syresläckningen är förmodligen dessutom en anledning till att de erhållna livslängderna är mycket kortare än litteraturvärden på både  $^3\text{DPA}$  och  $^3\text{PdOEP}$  som i syrefri lösning har bestämts till 8,61 ms [40] respektive 0,245 ms [39]. Vid jämförelse av filmer med och utan  $\text{WO}_3$  tyder resultaten för både sats 2 och 3 på att  $^3\text{DPA}$  eller  $^3\text{PdOEP}$  uppehåller sig längre i triplettexticerat tillstånd i närvaro av  $\text{WO}_3$ , men dess inverkan på livslängden är mycket liten.

För att undersöka om  $\text{WO}_3$  kan exciteras av UC-systemet användes ett probeljus på 750 nm och ett excitationljus på 548 nm. Filmen med det kompletta systemet från sats 2 gav en tydlig signal vilket visas av den blå linjen i Figur 25. Den gröna linjen som representerar en film med endast UC-system och EO-EPI ger också en signal, vilket antyder att det inte främst är  $\text{WO}_3$  som ger upphov till signalen.



**Figur 25:** Absorptionsspektrum över skillnaden i absorbans mot tid efter belysning med en laserpuls med excitationsvåglängd 548 nm samt ett probeljus med våglängden 750 nm för sats 2. Blå linje visar signalen för en film med  $\text{WO}_3$ , EO-EPI och UC-system. Den gröna linjen visar signal för en film med EO-EPI och UC-system.

Anledningen till att de båda filmerna ger en positiv signal kan bero på att PdOEPs triplettexticerade tillstånd absorberar ljus runt 750 nm [39]. Dubbelexponentiell regressionsanalys genomfördes på datan i Figur 25 för att erhålla systemets hastighetskonstanter. Kurvanpassningen samt erhållna konstanter visas i Figur 8 respektive Tabell 2 i Appendix. På grund av storleksskillnaden på amplitudparametrarna kan hastighetskonstanten  $k_2$  ignoreras. Jämförelse av hastighetskonstanterna vid ett probeljus på 450 nm och vid 750 nm visade inte signifikant skillnad, vilket innebär att jämförelsen inte kan fastställa om signalen vid 450 nm härstammar från  $^3\text{PdOEP}$  eller  $^3\text{DPA}$ . Test utfördes också vid 800, 900 och 1000 nm, vilket visas i Appendix i Figur 5-7. Testerna gjordes för att försöka gå över gränsen för  $^3\text{PdOEP}$ s absorptionsområde och endast erhålla signal från det kompletta systemet. En ensam signal, från provet med  $\text{WO}_3$ , erhöles inte vilket leder till att elektroner i ledningsbandet genom uppkonvertering inte kan bekräftas.

## 5 Diskussion

### 5.1 Analys av uppkonverteringsprocessen

Emissionsspektrumet från fluorometrin för filmen med låg koncentration UC-molekyler har en svag ökning i intensitet i Figur 22 c), vilket gör det osäkert att dra slutsatser kring uppkonvertering. Eftersom de övriga filmerna, samtliga med hög koncentration, visar tydligare ökning i området så styrker detta att uppkonverteringsprocessen är beroende av koncentrationen. För samtliga filmer, även den med lägre koncentration, bekräftas närvaron av DPA och PdOEP från emissionsspektrumet i Figur 22 a) och b). Vid inhämtning av data för a) och b) användes en smalare spaltbredd än den som användes för c). En smalare spaltbredd gör att provet belyses med lägre intensitet, vilket innebär att emissionen från uppkonverteringen kräver högre intensitet för att detekteras än sensibilisatorns och annihilatorns emission var för sig. Detta tyder på att utbytet utav uppkonvertering är lågt i samtliga filmer även om signalen är tydligare vid högre koncentration av UC-molekyler. Det faktum att emission från PdOEP observeras vid omkring 660 nm är en bekräftelse av att elektroner i triplettexciterat tillstånd hos PdOEP till viss del emitteras istället för att gå vidare till uppkonvertering. Detta är ytterligare ett tecken på att utbytet inte är maximalt. En möjlig anledning till detta kan vara att UC-molekylernas rörlighet är begränsad i filmerna.

Spektrumet från TAS fastställer att det finns  $^3\text{DPA}$  och/eller  $^3\text{PdOEP}$  i proverna vid ett excitationljus på 548 nm, då det syns en tydlig positiv signal i tidsintervallet 0 till 10  $\mu\text{s}$  i Figur 23 och 24. Om signalen härstammar från DPA tyder resultatet på att excitation av PdOEP leder till  $^3\text{DPA}$  genom TET.  $^3\text{DPA}$  genomgår dock inte någon detekterbar TTA, eftersom signalen är positiv efter de initialt negativa dalarna. Om signalen istället kommer från  $^3\text{PdOEP}$  pekar resultatet på att TET inte sker med hög effektivitet. Det är sannolikt att  $^3\text{DPA}$  har bildats i TAS eftersom resultatet från fluorometrin bekräftar att UC sker och TTA fungerar med en liknande excitationsvåglängd (545 nm). Dock kan ingen fluorescens av DPA påvisas, vilket hade resulterat i en negativ signal. Avsaknaden av fluorescens kan bero på skärmning, att signalen från tripletterna är mycket starkare än signalen från fluorescensen. Det kan också vara på grund av att tidsintervallet som analyseras är för långt eftersom fosforescens är en långsammare process än fluorescens, fluorescensen kan alltså vara dold i de tidiga negativa signalerna.

Varken fotolysen eller TAS ger någon information om att  $\text{WO}_3$  kan exciteras med det uppkonverterade ljuset från DPA. I Figur 25 samt Figur 5-7 i Appendix antas de positiva signalerna komma från  $^3\text{PdOEP}$  eller från exciterad  $\text{WO}_3$ . Eftersom en ensam signal, från provet som innehåller  $\text{WO}_3$ , inte erhålls kan det inte fastställas att det endast är elektroner i ledningsbandet som ger upphov till signalen. Det kan vara så att excitation av  $\text{WO}_3$  sker men att graden av excitation är för låg för att detekteras. Fotolysexperimenten bekräftade att  $\text{WO}_3$  kan exciteras av UV-ljus, men från undersökningarna med synligt ljus var den tydliga absorptionsökningen från ledningsbandselektronerna frånvarande. UC-systemets effektivitet kan vara för låg för att kunna urskilja absorptions av exciterad  $\text{WO}_3$  från störande brus. En möjlig bidragande faktor till att uppkonverteringen i fotolysen inte kan observeras är degenereringen av filmen. Denna uppkommer sannolikt på grund av att elastomerlagret bryts ned och smälter av strålningen och värmen från lampan. Den smälta filmen rinner sedan undan, vilket minskar koncentrationen DPA och PdOEP i det belysta området.

För att komma över problemet med degenerering bör antingen andra, mer värmeståliga och fotostabila elastomerer eller starkare grå- och IR-filter användas. Att elastomeren degenererar snabbt av starkt ljus är ett tecken på instabilitet som är en nackdel när man skall applicera tekniken i en solcell, då den bör tåla långvarig exponering av ljus.

## 5.2 Jämförelse av EO-EPI och PTMC

Om man jämför emissionsspektrumerna för filmerna med EO-EPI med filmerna med PTMC i Figur 22 syns det att formerna i c) skiljer sig åt något. En anledning till detta kan vara att elastomererna interagerar olika med UC-systemets molekyler och dess omgivning i filmen. Olika grad av syresläckning kan till exempel vara en påverkande faktor. Då man utifrån spektrumerna från fluorometrin inte kan dra några kvantitativa slutsatser kring emissionen är det svårt att avgöra vilken elastomer, EO-EPI eller PTMC, som ger högst utbyte för uppkonverteringen.

Vid analys av resultatet från TAS ser man också skillnad mellan elastomererna. I Tabell 1 framgår det att  $^3\text{DPA}$  i filmerna från sats 3 med PTMC som elastomer har en tredjedel så lång livslängd som de från sats 2 med EO-EPI som elastomer. Den kortare livslängden kan medföra att en  $^3\text{DPA}$  molekyl inte hinner kollidera med en annan  $^3\text{DPA}$  vilket leder till att fluorescensen som ska excitera  $\text{WO}_3$  inte emitteras. Det kan även resultera i att det finns potential till signaler som på grund av syresläckningen inte detekteras.

Uppkonverteringsprocessen och  $\text{WO}_3$  kräver ett gott skydd mot syresläckning för att kunna fungera effektivt. I avsnitt 4.3.1 visades det att en syrefri miljö är nödvändig för att ledningsbandselektroner med säkerhet ska kunna observeras. Ledningsbandselektroner kan observeras i Figur 16 vilket tyder på att EO-EPI är en effektiv syrebarriär. PTMC i Figur 17 däremot har ett resultat som påminner om Figur 15, vilket tyder på att det är en dålig syrebarriär och därmed inte är lämplig att använda i en solcell utan hjälp av ett annat syretätt material.

## 5.3 Porositet och dess inverkan på halvledares ljusabsorption och effektivitet

Resultatet från SEM visar att porositeten kan vara svår att kontrollera vid tillverkning då samma framställningsmetod gav olika strukturer. En porös film är önskvärd eftersom porositeten ger en stor yta som både absorberar mer ljus och interagerar effektivare med UC-systemet. Att den absorberar mer bekräftades i resultatet både genom absorptionsspektroskopi och fotolys. I fotolysen exciterades porös  $\text{WO}_3$  dessutom mycket snabbare än icke-porös, vilket ger ytterligare belägg för att porös  $\text{WO}_3$  ger en effektivare solcell än icke-porös  $\text{WO}_3$ .

## 5.4 Förbättringspotentialer och framtida undersökningar

Det finns förbättringspotentialer inom flera av de områden som har behandlats i projektet. Vid analys och karaktärisering av filmerna kan både känsligare utrustning och noggrannare utförande möjligen producera mer precisa resultat, och därmed ge tydligare förståelse för hur de undersökta systemen uppför sig. Vidare så har ingen form av fotoelektrokemisk analys utförts, något som skulle kunna ge ytterligare information om huruvida uppkonverteringssystemet fungerar tillsammans med halvledaren.

Elastomererna som använts i rapporten smälter av fotolyslampans intensiva ljus, vilket försvårar utförandet av dessa mätningar. Därmed skulle användning av en tåligare elastomerer, som fortfarande uppfyller de övriga kraven, möjligen kunna både förbättra systemet som helhet, samt förenkla utförandet av analysmetoderna. Inom TAS har oönskad skärmning av spektrumet uppstått från DPA och PdOEP tripletter. Om möjligt, så är det av stor fördel att ta bort den absorption som ger upphov till skärmningen, för att kunna utvärdera den bakomliggande informationen. Det skulle kunna åstadkommas genom att ha en effektivare process så att fler tripletter bildar uppkonverterad emission.

Slutligen, eftersom flera av de olika stegen inom uppkonverteringsprocessen bygger på fysikaliska interaktioner så är inte bara rörligheten, men även sannolikheten att korrekt molekyl påträffas, av stor vikt. Därmed har molförhållandet mellan sensibilisatorn och annihilator stor betydelse för att skapa ett optimalt system, vilket inte har undersökts i detta projekt.

## 6 Slutsats

Uppkonverterat ljus har observerats i UC-filmer vid fluorometri vilket har lett till slutsatsen att DPA kan fluorescera genom TTA-UC i en elastomerfilm. Vidare har troligtvis triplettexciterad DPA observerats vilket är ytterligare ett tecken på att UC-systemet fungerar. Det har dock inte kunnat styrkas, varken från TAS eller fotolys, att fluorescensen från UC-systemet exciterar  $\text{WO}_3$  till detekterbara nivåer. Detta beror bland annat på att UC-systemet fluorescerar för svagt för att ge upphov till en detekterbar koncentration elektroner i ledningsbandet.

Fler faktorer som har försvårat detektion av exciterad  $\text{WO}_3$  är syresläckning, nedbrytning av elastomerfilm under belysning och skärmning av triplettexciterad PdOEP. Dessa skulle kunna undvikas genom användning av andra elastomerer och/eller analysmetoder. Förslagsvis skulle en fotoelektrokemisk analysmetod kunna ge tydligare svar på om UC-systemet ökar fotonupptaget hos  $\text{WO}_3$ .

En förutsättning för effektiv absorption i  $\text{WO}_3$ -filmerna är dess porositet, vilket tydligt har åskådliggjorts i fotolysresultatet. Ytterligare förbättringar till systemet hade varit att optimera koncentrationerna av PdOEP och DPA och utforma en tillverkningsmetod för jämnare elastomerfilmer.

## Litteraturförteckning

- [1] International Energy Agency (IEA). Key World Energy Statistics 2016 [Internet] Paris. International Energy Agency; 2016. [citerad 2017-02-10] Hämtad från: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics.html>
- [2] Vattenfall. Fakta om solenergi [Internet]. Stockholm: Vattenfall; 2016 [uppdaterad 2016-07-18; citerad 2017-02-17]. Hämtad från: <https://corporate.vattenfall.se/om-energi/el-och-varmeproduktion/solenergi/>
- [3] International Energy Agency (IEA). Trends 2016 in photovoltaic applications [Internet] Paris. International Energy Agency; 2016. Upplaga 21. [citerad 2017-02-10] Hämtad från: [http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/national/Trends\\_2016\\_-\\_mr.pdf](http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/national/Trends_2016_-_mr.pdf)
- [4] Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. Solar Energy. 2016; volym 130: sidor 139-147. DOI: 10.1016/j.solener.2016.02.015
- [5] Heat Island Group. Cool Roofs [Internet]. California: Lawrence Berkeley National Laboratory; 2017 [citerad 2017-02-07]. Hämtad från: <https://heatisland.lbl.gov/coolscience/cool-roofs>
- [6] Gray V, Dzebo D, Abrahamsson M, Albinsson B, Moth-Poulsen K. Triplet–triplet annihilation photon-upconversion: towards solar energy applications. Physical Chemistry Chemical Physics. 2014; volym 16, utgåva 22: sidor 10345-10352. DOI: 10.1039/C4CP00744A
- [7] Islangulov R.R, Lott J, Weder C, Castellano F.N. Noncoherent Low-Power Upconversion in Solid Polymer Films. JACS. 2007; volym 129, upplaga 42: sidor 12652-12653. DOI: 10.1021/ja075014k
- [8] Sigurd D, Stolt L. Solcell [Internet]. Malmö: Nationalencyklopedin; 2017 [citerad 2017-01-24]. Hämtad från: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/solcell>
- [9] Green M. Solceller, från solljus till elektricitet. Upplaga 1. Andersson M, Hedström J, översättare. Stockholm: AB Svensk Byggtjänst; 2002.
- [10] Nattestad A, Cheng Y.Y, MacQueen R.W, Schultze T.F, Thompson F.W, Mozer A.J, et al. Dye-Sensitized Solar Cell with Integrated Triplet–Triplet Annihilation Upconversion System. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2013; volym 4, upplaga 12: sidor 2073-2078. DOI: 10.1021/jz401050u
- [11] Ge C, Rahman Md.M, Nath N.C.D, Ju M.J, Noh KM, Lee JJ. Graphene-incorporated Photoelectrodes for Dye-sensitized Solar Cells. Bulletin of the Korean Chemical Society. 2015; volym 36, upplaga 3: sidor 762-771. DOI: 10.1002/bkcs.10140
- [12] Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2004; volym 164, upplaga 1-3: sidor 3-14. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.023
- [13] Beckman O. Halvledare [Internet]. Malmö: Nationalencyklopedin; 2017 [citerad 2017-01-27]. Hämtad från: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/halvledare>

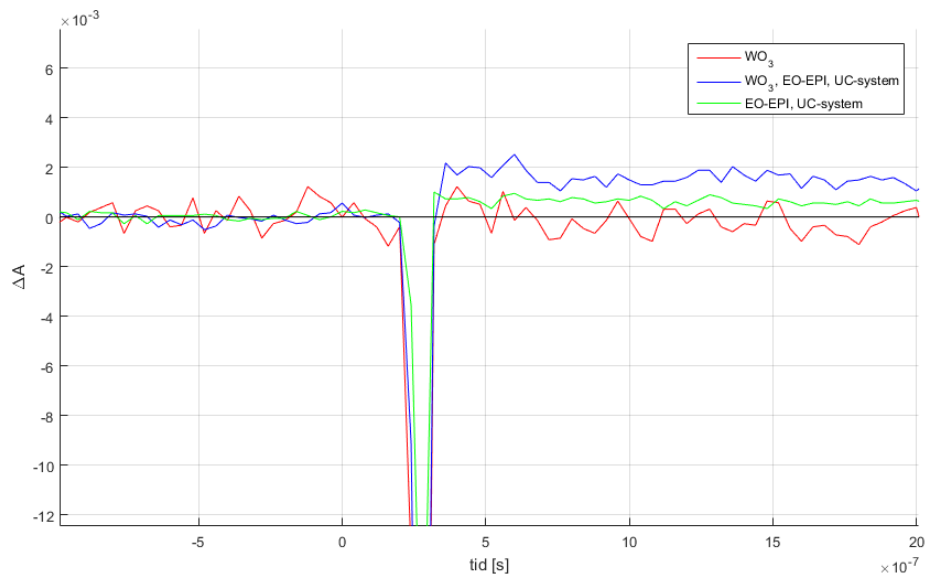
- [14] van Sark W GJHM, de Wild J, Rath J.K, Meijerink A, El Schropp R. Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters*. 2013; volym 8, upplaga 1: artikel 81. DOI: 10.1186/1556-276X-8-81
- [15] Khnayzer R.S, Blumhoff J, Harrington J.A, Haeefe A, Deng F, Castellano F.N. Upconversion-powered photoelectrochemistry. *Chem. Commun*. 2012; volym 48, upplaga 2: sidor 209-211. DOI: 10.1039/c1cc16015j
- [16] Tao C, Ruan S, Xie G, Kong X, Shen L, Meng F, et al. Role of Tungsten oxide in inverted polymer cells. *Applied Physics Letters*. 2009; volym 94, upplaga 4: sida 043311. DOI: 10.1063/1.3076134
- [17] Mi QX, Ping Y, Li Y, Cao B, Brunshwig B.S, Khalifah P.G, et al. Thermally Stable N<sub>2</sub>-Intercalated WO<sub>3</sub> Photoanodes for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; Volym 134, upplaga 44: sidor 18318-18324. DOI:10.1021/ja306762z
- [18] Kattouf B, Ein-Eli Y, Siegmann A, L.Frey G. Hybrid mesostructured electrodes for fast-switching proton-based solid state electrochemic devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2013; volym 1, upplaga 1. sidor 151-159. DOI: 10.1039/C2TC00291D
- [19] Gupta K, Lin J-T, Wang R-C, Liu C-P. Porosity-induced full-range visible-light photodetection via ultrahigh broadband antireflection in ZnO nanowires. *NPG Asia Materials*. 2016; Volym 8, utpplaga 9: sida e314. DOI: 10.1038/am.2016.147
- [20] The Chemistry LibreTexts library. Jablonski diagram [Internet]. California: UC Davis, University of California; 2016 [uppdaterad 2016-07-18, citerad 2017-04-04] Hämtad från: [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Jablonski\\_diagram](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram)
- [21] Gilbert A, Baggott J. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Upplaga 1. Oxford: Blackwell Science; 1995.
- [22] Simon Y, Weder C. Low-power photon upconversion through triplet-triplet annihilation in polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; volym 22, upplaga 39: sidor 20817-20830. DOI: 10.1039/c2JM33654E
- [23] Harris D.C. *Quantitative Chemical Analysis*. Upplaga 8. New York: W.H. Freeman and Company; 2009
- [24] Cheng Y, Khoury T, Clady R, Tayebjee M, Ekins-Daukes N, Crossley M, et al. On the efficiency limit of triplet-triplet annihilation for photochemical upconversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010; volym 12, upplaga 1: sidor 66-71. DOI: 10.1039/B913243K
- [25] Fu X. Polymer electrolytes for electrochromic devices. I: Sequeira C.A.C, Santos D.M.F, redaktörer. *Polymer Electrolytes - Fundamentals and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing; 2010. sidor 471-523.
- [26] Sripathy K, MacQueen R.W, Peterson. J.R, Cheng. Y.Y, Dvořák M, McCamey D.R et al. Highly efficient photochemical upconversion in aquasi-solid organogel. *J. Mater. Chem. C*. 2015; volym 3, upplaga 3: sidor 616-622. DOI: 10.1039/c4tc02584a
- [27] Samui A.B, Sivaraman P. Solid polymer electrolytes for supercapacitors. I: Sequeira C.A.C, Santos D.M.F, redaktörer. *Polymer Electrolytes - Fundamentals and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing; 2010. sidor 431-470.

- [28] Schroers M, Kokil A, Weder C. Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide–epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004; volym 93, upplaga 6: sidor 2883-2888. DOI: 10.1002/app.20870
- [29] Williams G, Wang Q, Aziz H. The Photo-Stability of Polymer Solar Cells: Contact Photo-Degradation and the Benefits of Interfacial Layers. *Advanced Functional Materials*. 2013; volym 23, upplaga 18: sidor 2239-2247. DOI: 10.1002/adfm.201202567
- [30] Singh-Rachford T.N, Lott J, Weder C, Castellano F.N. Influence of Temperature on Low-Power Upconversion in Rubbery Polymer Blends. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; volym 131, upplaga 33: sidor 12007-12014. DOI: 10.1021/ja904696n
- [31] Sun B, Mindemark J, Edström K, Brandell D. Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2014; volym 262: sidor 738-742. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.08.014
- [32] Clark J. A double beam UV-Visible absorption spectrometer [Internet]. 2006 [uppdaterad 2016-05; citerad 2017-02-16]. Hämtad från <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/spectrometer.html#top>
- [33] Reusch W. UV-Visible Spectroscopy [Internet]. East Lansing: Michigan State University; 2013 [uppdaterad 2013-05-05; citerad 2017-02-15]. Hämtad från <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>
- [34] Clark J, Gunawardena G. The Beer-Lambert Law [Internet]. California: University of California, Davis; [uppdaterad 2017-02-10; citerad 2017-05-05]. Hämtad från: [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy\\_Basics/The\\_Beer-Lambert\\_Law](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy_Basics/The_Beer-Lambert_Law)
- [35] Ceroni P. The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques [Internet]. Volym 78. New York: Springer; 2012. [citerad 2017-02-20]. DOI: 10.1007/978-94-007-2042-8
- [36] Sundin E. Studies on electron transfer and recombination across dye-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-acceptor assemblies [Internet]. Göteborg: Chalmers Tekniska Högskola; 2016. [citerad 2017-02-24]. Hämtad från: <http://studentarbeten.chalmers.se/publication/240358-studies-on-electron-transfer-and-recombination-across-dye-tio2-sno2-acceptor-assemblies>
- [37] Halvarsson M. F9 Elektronmikroskopi [Internet]. Göteborg: Institutionen för Teknisk Fysik, Chalmers tekniska högskola; 1991. [uppdaterad 2012; citerad 2017-02-15]. Hämtad från [http://fy.chalmers.se/~f10mh/Halvarsson/EM\\_intro\\_course\\_files/F9\\_TEM%20and%20SEM.pdf](http://fy.chalmers.se/~f10mh/Halvarsson/EM_intro_course_files/F9_TEM%20and%20SEM.pdf)
- [38] Abrahamsson M, Jäger M, Kumar R.J, Österman T, Persson P, Becker H-C, et al. Bistridentate Ruthenium(II)polypyridyl-type Complexes with Microsecond <sup>3</sup>MLCT State Lifetimes: Sensitizers for Rod-like Molecular Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; volym 130, upplaga 46: sidor 15533–15542 DOI: 10.1021/ja804890k
- [39] Deng F, Blumoff J, N Castellano F. Annihilation Limit of a Visible-to-UV Photon Upconversion Composition Ascertained from Transient Absorption Kinetics. *J.Phys. Chem. A*. April 2013; volym 117, upplaga 21: sidor 4412-4419. DOI: 10.1021/jp4022618

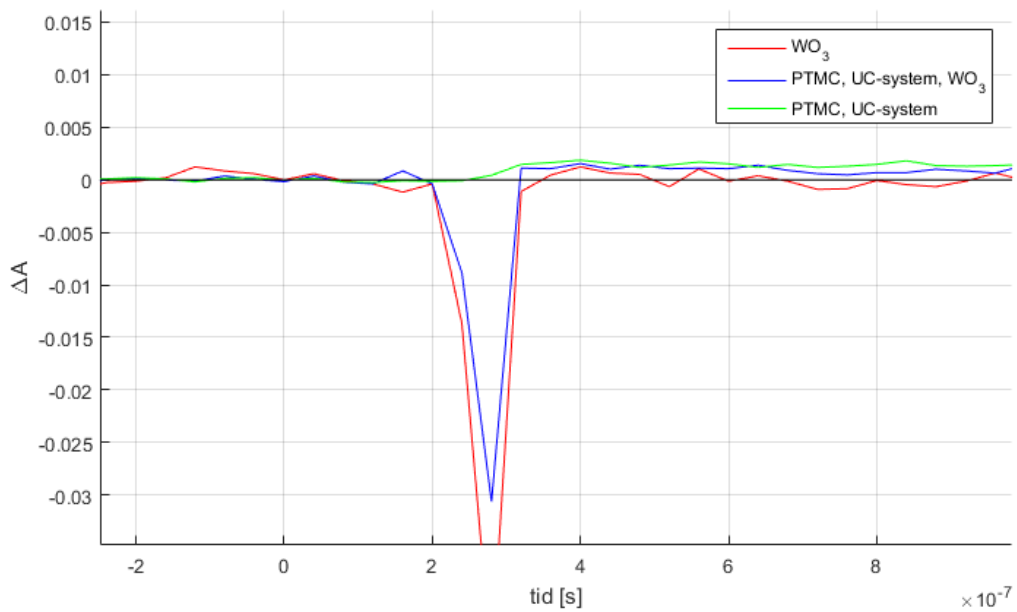


- [40] Gray V, Dzebo D, Lundin A, Alborzpour J, Abrahamsson M, Albinsson B, et al. Photophysical characterization of the 9,10-disubstituted anthracene chromophore and its applications in triplet–triplet annihilation photon upconversion. *J. Mater. Chem. C*. 2015; volym 3, upplaga 42: sidor 11111-11121. DOI: 10.1039/c5tc02626a

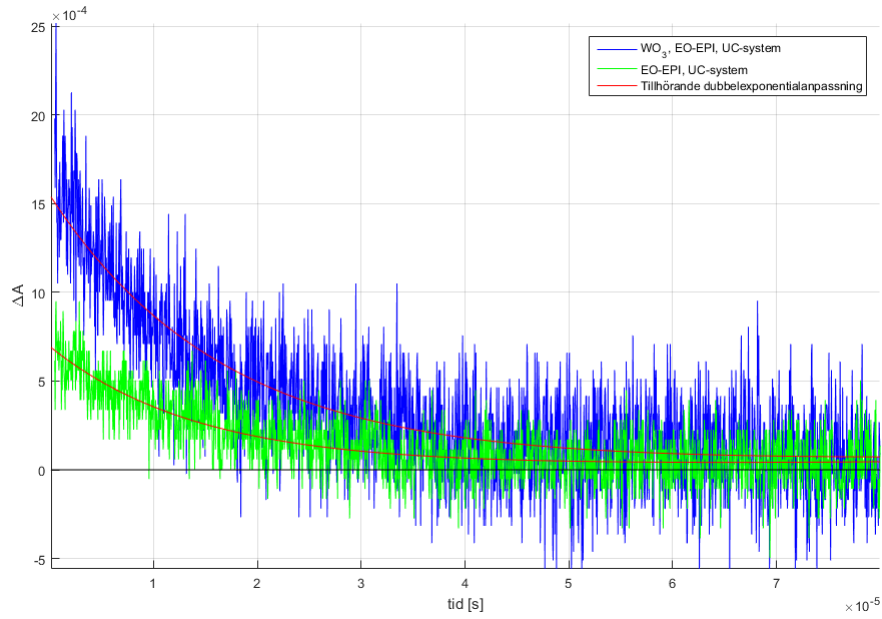
## Appendix



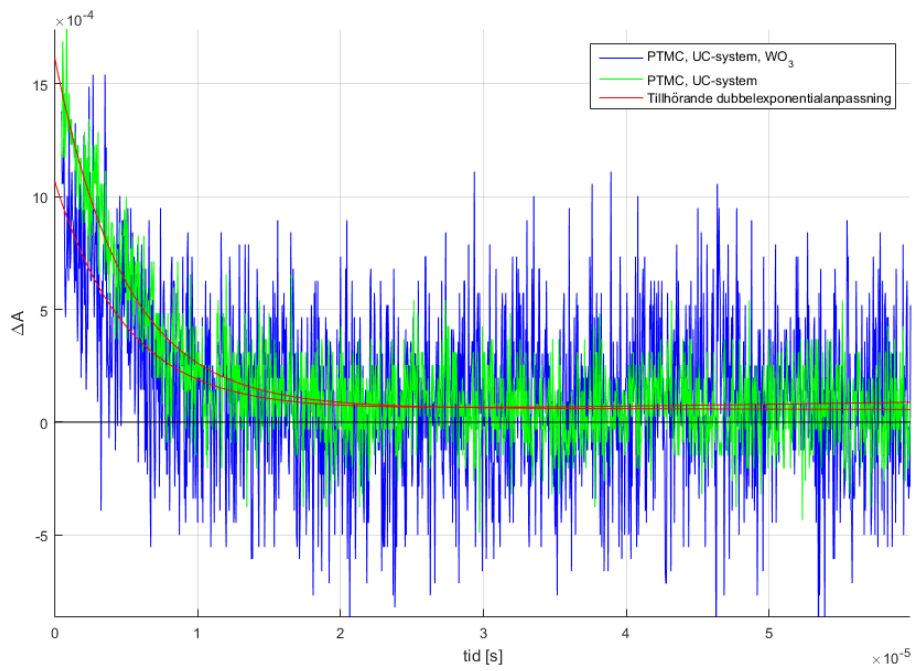
**Figur 1:** Förstoring av det initialt negativa signalerna för sats 2 med ett probeljus på 450 nm och ett pumpljus på 545 nm.



**Figur 2:** Förstoring av det initialt negativa signalerna för sats 3 med ett excitationljus på 450 nm och ett pumpljus på 545 nm.



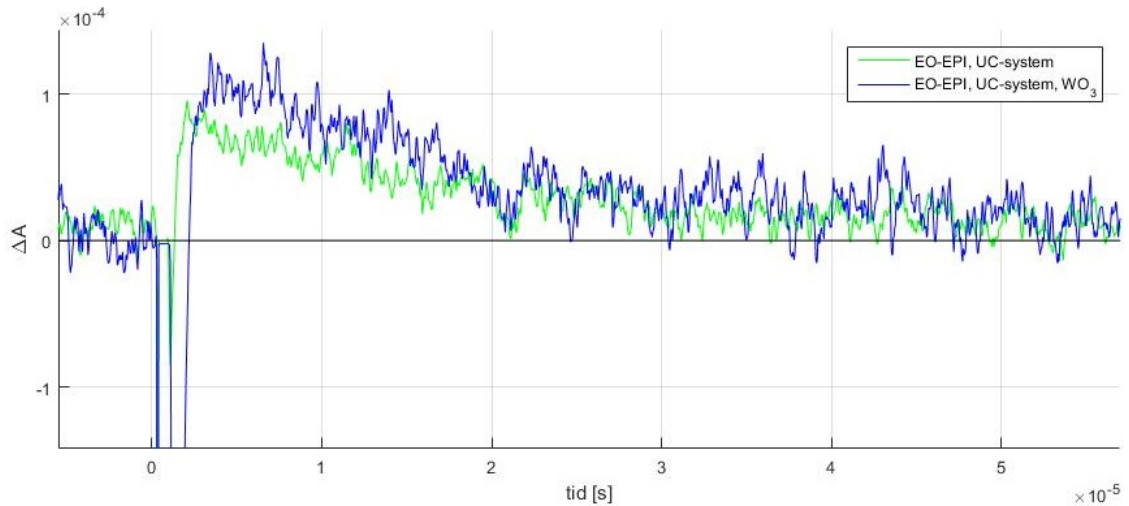
**Figur 3:** Dubbelexponentiell regressionsanalys på tail-fit korrigerad data för sats 2 med ett probeljus på 450 nm och ett excitationljus på 545 nm.



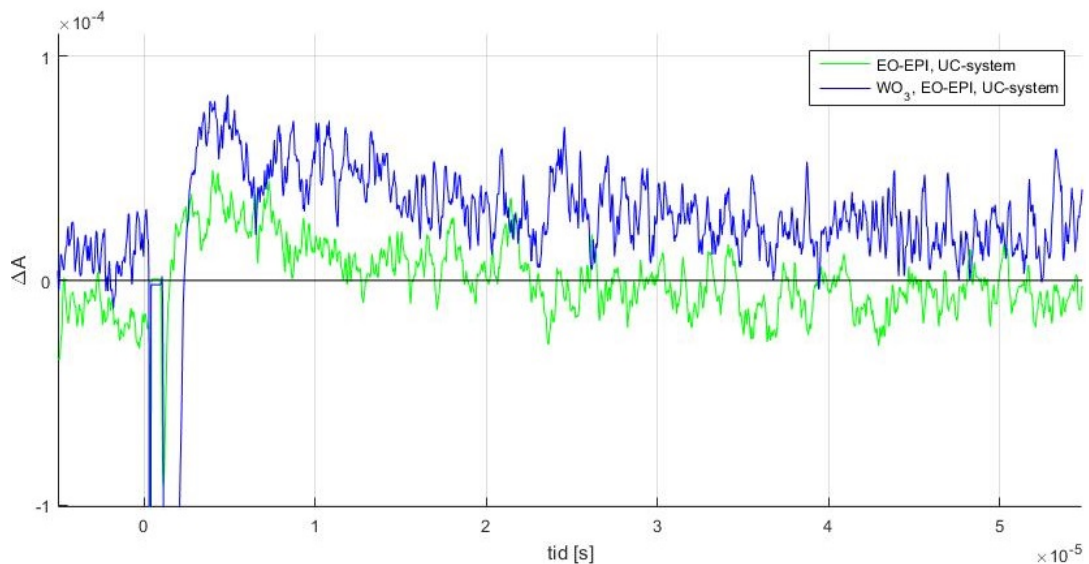
**Figur 4:** Dubbelexponentiell regressionsanalys på tail-fit korrigerad data för sats 3 med ett probeljus på 450 nm och ett excitationljus på 545 nm.

**Tabell 1:** Erhållen data från exponentiell regressionsanalys på tail-fit korrigerad data för sats 2 och 3 med ett probeljus på 450 nm och ett pumpljus på 545 nm.

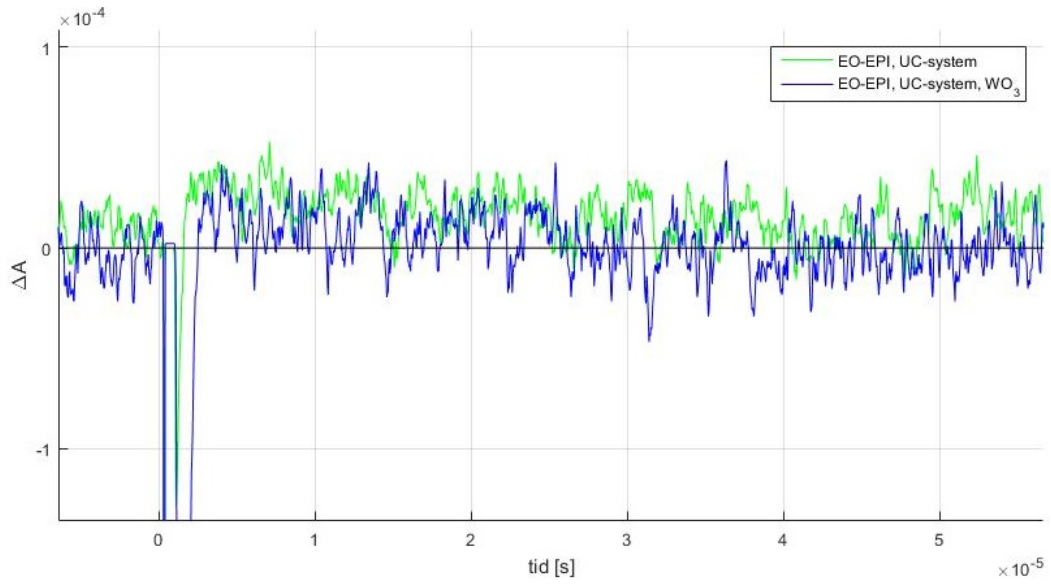
System	$a \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$b \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$
WO <sub>3</sub> , EO-EPI, UC-system	15,220	5,941	0,256	-1,057
EO-EPI, UC-system	6,814	6,979	0,138	-1,411
WO <sub>3</sub> , PTMC, UC-system	10,220	19,990	0,456	-1,102
PTMC, UC-system	15,510	20,560	0,654	0,256



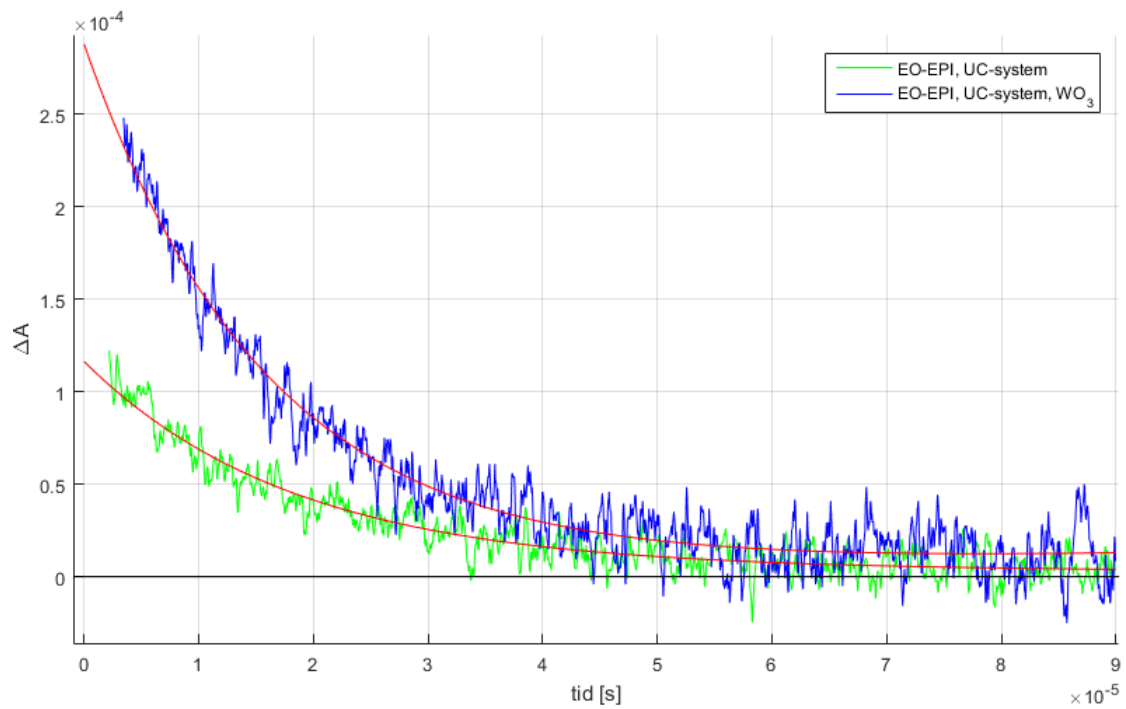
**Figur 5:** Absorptionsspektrum över skillnaden i absorbans mot tidedfter belysning med ett excitationsljus på 548 nm samt ett probeljus med våglängden 800 nm för sats 2. Blå linje visar signalen för en film med WO<sub>3</sub>, EO-EPI och UC-system. Den gröna linjen visar signal för en film med EO-EPI och UC-system.



**Figur 6:** Absorptionsspektrum över skillnaden i absorbans mot tid efter belysning med ett excitationsljus på 548 nm samt ett probeljus med våglängden 900 nm för sats 2. Blå linje visar signalen för en film med WO<sub>3</sub>, EO-EPI och UC-system. Den gröna linjen visar signal för en film med EO-EPI och UC-system.



**Figur 7:** Absorptionsspektrum över skillnaden i absorbans mot tid efter belysning med en laserpuls med excitationsvåglängd 548 nm samt ett probeljus med våglängden 1000 nm för sats 2. Blå linje visar signalen för en film med  $\text{WO}_3$ , EO-EPI och UC-system. Den gröna linjen visar signal för en film med EO-EPI och UC-system.



**Figur 8:** Dubbelexponentiell regressionsanalys på tail-fit korrigerad data för sats 2 med ett probeljus på 750 nm och ett excitationljus på 545 nm.

**Tabell 2:** Erhållen data från exponentiell regressionsanalys på tail-fit korrigerad data för sats 2 med ett probeljus på 750 nm och ett excitationljus på 545 nm.

<b>System</b>	<b>a 10<sup>4</sup></b>	<b>k<sub>1</sub> [s<sup>-1</sup>] 10<sup>-4</sup></b>	<b>b 10<sup>4</sup></b>	<b>k<sub>2</sub> [s<sup>-1</sup>] 10<sup>-4</sup></b>	<b>a/b</b>
WO <sub>3</sub> , EO-EPI, UC-system	2,842	6,279	0,039	-1,246	72,872
EO-EPI, UC-system	1,120	5,490	0,044	0,363	25,455