



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Δομικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μεταλλικών οξειδίων
για εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις**

Δημήτριος Κ. Συκαράς

Επιβλέποντες: **Δ. Δαβάζογλου**, Διευθυντής Ερευνών, ΙΜΗΛ
Μ. Βασιλοπούλου, Επιστημονικό Προσωπικό, ΙΜΗΛ
Α. Αραπογιάννη, Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2012

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δομικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μεταλλικών οξειδίων
για εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις

Δημήτριος Κ. Σουκαράς
Α.Μ.: MM173

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: **Δ. Δαβάζογλου**, Διευθυντής Ερευνών, ΙΜΗΛ
Μ. Βασιλοπούλου, Επιστημονικό Προσωπικό, ΙΜΗΛ
Α. Αραπογιάννη, Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: **Δ. Δαβάζογλου**, Διευθυντής Ερευνών, ΙΜΗΛ
Π. Αργεΐτης, Διευθυντής Ερευνών, ΙΜΗΛ
Α. Αραπογιάννη, Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ

Ιανουάριος 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ασχολείται με τα λεπτά υμένα μεταλλικών οξειδίων. Σε αυτήν περιγράφονται οι τεχνολογίες εναπόθεσης στην μικροηλεκτρονική και συγκεκριμένα η Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ) και η Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ). Επίσης γίνεται ανασκόπηση των μεθόδων χαρακτηρισμού των λεπτών υμενίων. Ακολουθεί περιγραφή οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs) και οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs), των αρχών λειτουργίας τους και ο χαρακτηρισμός τους. Ακόμα περιγράφεται η διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου, οι εφαρμογές τους καθώς και ο χαρακτηρισμός τους. Τέλος παρουσιάζονται οι εφαρμογές των λεπτών υμενίων, των πλήρως και μερικώς οξειδωμένων, οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και γίνεται ο χαρακτηρισμός τους.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Μικροηλεκτρονική

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: φυσική εναπόθεση από ατμό, λεπτά υμένα οξειδίων βολφραμίου, λεπτά υμένα οξειδίων μολυβδαινίου, οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός, οργανικά φωτοβολταϊκά

ABSTRACT

The present master thesis refers to metal oxides thin films. In this the deposition technologies in microelectronics are described and especially the Physical Vapor Deposition (PVD) and the Chemical Vapor Deposition (CVD). There is a review of thin films' characterization methods. It also follows description of organic optoelectronic devices, organic light emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaics (OPVs), their operation principals and their characterization. In addition the procedure of deposition thin films of tungsten and molybdenum oxides, their applications and their characterization are described. Finally the applications of tungsten and molybdenum, fully and partially oxidized, thin films oxides in optoelectronic devices and their characterization are presented.

SUBJECT AREA: Microelectronics

KEYWORDS: physical vapor deposition, tungsten oxides thin films, molybdenum oxides thin films, organic light emitting diodes, organic photovoltaics

Στη Νίκη
Πηγή έμπνευσης
και ιαρακίνησης μου.

«Κάνε άλμα πιο γρήγορο από τη φθορά.»
Οδυσσέας Ελύτης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	25
1. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	27
1.1 Τεχνολογίες εναπόθεσης	27
1.1.1 Εισαγωγή.....	27
1.1.2 Σημασία τεχνολογίας εναπόθεσης	28
1.1.3 Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών εναπόθεσης	28
1.1.4 Γενική επισκόπηση διαφόρων τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων	29
1.1.4.1 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό.....	30
1.1.4.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό.....	31
1.1.4.3 Χημικές διαδικασίες υγρής φάσης.....	34
1.2 Συστήματα εναπόθεσης	35
1.2.1 Μέρη ενός συστήματος εναπόθεσης	35
1.2.1.1 Θάλαμος εναπόθεσης.....	37
1.2.1.2 Σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων.....	38
1.2.1.3 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας, πίεσης	39
1.2.1.3.1 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας	39
1.2.1.3.2 Σύστημα ελέγχου πίεσης.....	40
1.2.2 Εξοπλισμός για την εναπόθεση λεπτών υμενίων.....	41
1.3 Τεχνολογικά χαρακτηριστικά λεπτών υμενίων	42
1.4 Λεπτα υμενία οξειδίων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου	43
1.4.1 Εφαρμογές των λεπτών υμενίων των οξειδίων	43
1.4.2 Εφαρμογή υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις.....	44
1.4.3 Εφαρμογή των υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου για χημική ανίχνευση.....	45
1.4.4 Χρήση υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου για τη βελτίωση έγχυσης και μεταφοράς ηλεκτρονίων από την κάθοδο, σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός.....	46
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	49
2.1 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία (SE)	49
2.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)	50
2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	52
2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	54
2.5 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)	55

2.6 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....	57
2.7 Προφιλόμετρο	57
2.8 Μέτρηση ειδικής αντίστασης με ακίδα τεσσάρων σημείων (Four-Point Probe)	58
3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ: ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ (OLEDs) - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ (OPVs)	61
3.1 Αγωγή πολυμερή	61
3.1.1 Εισαγωγή.....	61
3.1.2 Μηχανισμός της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών	61
3.1.3 Φωταύγεια οργανικών υλικών	64
3.2 Οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs).....	65
3.2.1 Εισαγωγή.....	65
3.2.3 Είδη των OLEDs.....	67
3.2.3.1 Διάκριση με βάση τη φύση των υλικών	67
3.2.3.1.1 OLEDs βασισμένες σε μικρομόρια.....	68
3.2.3.1.2 OLEDs βασισμένα σε συζευγμένα πολυμερή.....	69
3.2.3.2 Διάκριση με βάση τη δομή.....	70
3.2.3.2.1 OLEDs μονού στρώματος.....	70
3.2.3.2.2 OLEDs διπλού στρώματος.....	71
3.2.3.2.3 OLEDs πολλαπλών στρωμάτων	71
3.2.4 Προβλήματα και δυσλειτουργίες στις OLEDs.....	73
3.2.4.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως T_g	73
3.2.4.2 Περιορισμένη ανασύνδεση των οπών	73
3.2.4.3 Μείωση της απόδοσης ισχύος και αποκλίσεις των τιμών	73
3.2.4.4 Μεταβολή χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος-τάσης.....	74
3.3 Χαρακτηρισμός των OLEDs.....	75
3.3.1 Ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά	75
3.3.1.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά.....	75
3.3.1.2 Οπτικά χαρακτηριστικά.....	76
3.3.1.3 Φασματικά-Χρωματικά χαρακτηριστικά.....	76
3.3.1.4 Χαρακτηριστικά απόδοσης.....	77
3.3.2 Διάρκεια ζωής των OLEDs	79
3.4 Οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs).....	80
3.4.1 Εισαγωγή.....	80
3.4.2 Η σύνθεση και η λειτουργία των OPVs	80
3.4.3 Διαφορές οργανικών και ανόργανων φωτοβολταϊκών	82
3.4.4 Είδη των OPVs.....	83
3.4.4.1 Διάκριση με βάση τη δομή.....	83
3.4.4.2 Μονοστρωματικές διατάξεις.....	84
3.4.4.3 Διστρωματικές διατάξεις.....	85
3.4.4.4 Διατάξεις διεσπαρμένων ετεροεπαφών	86
3.4.4.5 Στρωματοειδείς - βαθμωτές διατάξεις.....	87

3.4.4.6 Υβριδικά φωτοβολταϊκά	88
3.4.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των OPVs.....	88
3.5 Χαρακτηρισμός των OPVs	89
3.5.1 Παράμετροι χαρακτηρισμού των OPVs	89
3.5.1.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά.....	90
3.5.1.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V	91
3.5.1.3 Συντελεστής πλήρωσης.....	92
3.5.1.4 Απόδοση μετατροπής ενέργειας.....	92
3.5.1.5 Φασματική απόκριση	92
3.5.1.6 Κβαντική απόδοση	92
 4. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΝΗΜΑΤΟΣ.....	95
4.1 Εισαγωγή	95
4.2 Διαδικασία εναπόθεσης υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου	95
4.3 Χαρακτηρισμός των εναποτιθέμενων υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου	97
4.3.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων των οξειδίων βολφραμίου.....	97
4.3.1.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με AFM	97
4.3.1.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με TEM	98
4.3.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων των οξειδίων μολυβδαινίου	98
4.3.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με AFM	98
4.3.2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με SEM	99
 5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ.....	105
5.1 Εισαγωγή	105
5.2 Διατάξεις OLEDs με χρήση οξειδίων του βολφραμίου $WO_{2,5}$ και WO_3 ως στρώματα αποδοτικότερης μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών	105
5.2.1 Χαρακτηρισμός ηλεκτρονικής δομής με XPS και UPS.....	107
5.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας το $WO_{2,5}$ ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων ..	108
5.2.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας το WO_3 ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς οπών	111
5.3 Διατάξεις OLEDs με χρήση οξειδίων του μολυβδαινίου MoO_{3-x} και MoO_3 ως στρώματα αποδοτικότερης μεταφοράς ηλεκτρονίων	112
5.3.1 Χαρακτηρισμός ηλεκτρονικής δομής με XPS και UPS.....	113
5.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας το MoO_{3-x} και το MoO_3 ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων	114
 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	119

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1-1: Σχηματικές αναπαραστάσεις διατάξεων ΦΕΑ.....	30
Εικόνα 1-2: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ΧΕΑ.	32
Εικόνα 1-3: Η ακολουθία των φαινομένων κατά τη διάρκεια μιας ΧΕΑ αντίδρασης.	32
Εικόνα 1-4: Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος ΦΕΑ.	36
Εικόνα 1-5: Φωτογραφία συστήματος εναπόθεσης.	36
Εικόνα 1-6: Ο θάλαμος εναπόθεσης.....	37
Εικόνα 1-7: Εσωτερικό θαλάμου εναπόθεσης.	38
Εικόνα 1-8: Το σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης.	38
Εικόνα 1-9: Παράθυρο παρακολούθησης του εσωτερικού του θαλάμου.	39
Εικόνα 1-10: Κονσόλα ελέγχου και καθορισμού της θερμοκρασίας.....	40
Εικόνα 1-11: Ηλεκτρονικό μανόμετρο καθορισμού και μέτρησης πίεσης.	40
Εικόνα 1-12: Μηχανική αντλία για την επίτευξη χαμηλών πιέσεων.....	40
Εικόνα 2-1: Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με μια μονοστρωματική ή πολυστρωματική επιφάνεια.	49
Εικόνα 2-2: α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εξαγωγής ενός φωτοηλεκτρονίου. β) Μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής ανελαστικής σκέδασης ηλεκτρονίου σε ένα στερεό.	51
Εικόνα 2-3: Σχηματικό διάγραμμα SEM.....	53
Εικόνα 2-4: Σχηματικό διάγραμμα TEM.....	54
Εικόνα 2-5: Σχηματικό διάγραμμα AFM.....	55
Εικόνα 2-6: Κύκλωμα ακίδας του AFM με το δείγμα προς μέτρηση.....	56
Εικόνα 2-7: Οπτική διαδρομή για φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)...	57

Εικόνα 2-8: Απεικόνιση μεθόδου αναπήδησης	58
Εικόνα 2-9: Απεικόνιση των εσωτερικών μερών προφιλόμετρου.....	58
Εικόνα 2-10: Σχηματικό της συσκευής ακίδας τεσσάρων σημείων.	59
Εικόνα 3-1: Μοριακή δομή μερικών χαρακτηριστικών αγώγιμων πολυμερών.	61
Εικόνα 3-2: Η δομή του trans πολυακετυλενίου.	62
Εικόνα 3-3: Δημιουργία μοριακών ζωνών σε οργανικό σύστημα.	62
Εικόνα 3-4: Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών.	63
Εικόνα 3-5: Δημιουργία εξιτονίου σε αγώγιμο πολυμερές.....	64
Εικόνα 3-6: Δομή και ενεργειακό διάγραμμα διόδου εκπομπής φωτός.....	65
Εικόνα 3-7: Τυπική δομή OLED.....	66
Εικόνα 3-8: Ενεργειακό διάγραμμα λειτουργίας OLED.	67
Εικόνα 3-9: Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροφωταύγειας σε OLED με έγχυση φορτίων, μεταφορά, ανασύνδεση, διάχυση εξιτονίων και αποσύνθεση.	67
Εικόνα 3-10: Τυπική δομή OLED βασισμένης σε μικρομόρια και μοριακή δομή των Alq ₃ και TPD.....	68
Εικόνα 3-11: Τυπική δομή OLED βασισμένης σε συζευγμένα πολυμερή και ένα από τα πιο διαδεδομένα συζευγμένα πολυμερή, το PPV.....	70
Εικόνα 3-12: Διαδικασία εκπομπής σε OLED μονού στρώματος.....	70
Εικόνα 3-13: Η οργανική επαφή p-n μέσα σε μια διάταξη με διπλή διαστρωμάτωση....	71
Εικόνα 3-14: Σχηματική δομή OLED πολλαπλών στρωμάτων.	72
Εικόνα 3-15: Μεταβολή των χαρακτηριστικών I-V ανάλογα με τη θερμοκρασία.	74
Εικόνα 3-16: Μεταβολές των χαρακτηριστικών I-V ανάλογα με το πάχος του οργανικού στρώματος.....	75

Εικόνα 3-17: Χαρακτηριστικές καμπύλες ορθής πόλωσης ρεύματος-τάσης, πυκνότητας ρεύματος-τάσης και σύνθετης αντίστασης-τάσης για μια OLED εμβαδού $0,1256 \text{ cm}^2$...	76
Εικόνα 3-18: Χαρακτηριστικές καμπύλες λαμπρότητας-τάσης και ισχύος ακτινοβολίας-τάσης.....	76
Εικόνα 3-19: Φάσμα εκπομπής μιας OLED μπλε χρώματος.	77
Εικόνα 3-20: Καμπύλες κυρίαρχου μήκους κύματος, καμπύλες των χρωματικών συντελεστών x , y συναρτήσει της τάσης τροφοδοσίας και η θέση του χρώματος εκπομπής της OLED στο χρωματικό τρίγωνο CIE.....	77
Εικόνα 3-21: Η εξωτερική κβαντική απόδοση, η απόδοση λαμπρότητας και η απόδοση φωτεινής ισχύος συναρτήσει της τάσης για την ίδια OLED.	78
Εικόνα 3-22: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού OLED.	78
Εικόνα 3-23: Τυπική δομή οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης.	81
Εικόνα 3-24: Αρχή λειτουργίας των OPVs.	82
Εικόνα 3-25: Σχηματικό διάγραμμα φωτοβολταϊκού επαφής p-n και οργανικού φωτοβολταϊκού διστρωματικής διάταξης και οι διαφορές στο τρόπο λειτουργίας τους. .	83
Εικόνα 3-26: α) Μονοστρωματική διάταξη. β) Διστρωματική διάταξη. γ) Διάταξη διεσπαρμένων ετεροεπαφών. δ) Στρωματοειδής διάταξη.....	84
Εικόνα 3-27: Ενεργειακό διάγραμμα μονοστρωματικής διάταξης.	85
Εικόνα 3-28: Ενεργειακό διάγραμμα διστρωματικής διάταξης.	86
Εικόνα 3-29: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης διεσπαρμένης ετεροεπαφής.	87
Εικόνα 3-30: Σχηματική αναπαράσταση στρωματοειδούς διάταξης.	88
Εικόνα 3-31: AM αέρια μάζα.	89
Εικόνα 3-32: Το ορατό και το εγγύς υπέρυθρο τμήμα του φάσματος της ακτινοβολίας.	90
Εικόνα 3-33: Απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.	90

Εικόνα 3-34: Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.	90
Εικόνα 3-35: Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V παρουσία και απουσία φωτός.	91
Εικόνα 3-36: Από την καμπύλη J-V προκύπτουν $J_{SC} = J_{(για V = 0)}$, $V_{OC} = V_{(για J = 0)}$	91
Εικόνα 4-1: Σύστημα εναπόθεσης οξειδίων θερμαινόμενου νήματος.	96
Εικόνα 4-2: Μορφολογία της επιφάνειας του WO_3 και του $WO_{2,5}$ όπως προκύπτει με χρήση AFM.	97
Εικόνα 4-3: Εικόνες υμενίων WO_3 και $WO_{2,5}$, με χρήση TEM.	98
Εικόνα 4-4: Μορφολογία της επιφάνειας του MoO_3 και του MoO_{3-x} όπως προκύπτει με χρήση AFM.	99
Εικόνα 4-5: Εικόνα υμενίου MoO_3 για 1 sec σε O_2 , με χρήση SEM.	99
Εικόνα 4-6: Εικόνα υμενίου MoO_3 για 2 sec σε O_2 , με χρήση SEM.	100
Εικόνα 4-7: Εικόνα υμενίου MoO_3 για 4 sec σε O_2 , με χρήση SEM.	100
Εικόνα 4-8: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 5 sec σε forming gas, με χρήση SEM.	101
Εικόνα 4-9: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 10 sec σε forming gas, με χρήση SEM.	101
Εικόνα 4-10: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 15 sec σε forming gas, με χρήση SEM.	102
Εικόνα 4-11: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 30 sec σε forming gas, με χρήση SEM.	102
Εικόνα 4-12: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 40 sec σε forming gas, με χρήση SEM.	103
Εικόνα 4-13: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 50 sec σε forming gas, με χρήση SEM.	103
Εικόνα 5-1: Αρχιτεκτονική της διάταξης με μερικώς οξειδωμένο οξείδιο του βολφραμίου ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων και πλήρως οξειδωμένο βολφραμίου ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς οπών.	106
Εικόνα 5-2: Το ενεργειακό διάγραμμα της διάταξης.	106
Εικόνα 5-3: Φάσμα XPS W 4f α) WO_3 β) WO_{3-x}	107
Εικόνα 5-4: Φάσμα UPS I) WO_3 II) WO_{3-x}	108

Εικόνα 5-5: Οι χαρακτηριστικές J-V των διατάξεων.	109
Εικόνα 5-6: Οι χαρακτηριστικές L-V των διατάξεων.	109
Εικόνα 5-7: Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) των διατάξεων.	110
Εικόνα 5-8: Η φωτεινή απόδοση ισχύος των διατάξεων.	111
Εικόνα 5-9: Αρχιτεκτονική της διάταξης με μερικώς οξειδωμένο οξείδιο του μολυβδαινίου ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων.	112
Εικόνα 5-10: Το ενεργειακό διάγραμμα της διάταξης.	113
Εικόνα 5-11: Φάσμα XPS Mo 3d α) MoO ₃ β) MoO _{2.5}	113
Εικόνα 5-12: Η ζώνη σθένους και η περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi για ITO, MoO ₃ και MoO _{2.5}	114
Εικόνα 5-13: Οι χαρακτηριστικές J-V των διατάξεων.	115
Εικόνα 5-14: Οι χαρακτηριστικές L-V των διατάξεων.	115
Εικόνα 5-15: Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) των διατάξεων.	116
Εικόνα 5-16: Η φωτεινή απόδοση ισχύος των διατάξεων.	116

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3-1: Χρώμα, απόδοση και χρόνος ζωής των διατάξεων OLEDs.....	79
--	----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της διπλωματικής εργασίας είναι ο δομικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μεταλλικών οξειδίων για εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται αναφορά στις τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων και τη σημασία τους στη μικροηλεκτρονική. Περιγράφεται η κατηγοριοποίηση τους και αναλύονται οι βασικές κατηγορίες Φυσικής Εναπόθεσης από Ατμό (ΦΕΑ) και Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (ΧΕΑ). Ακόμα γίνεται αναλυτική περιγραφή ενός συστήματος εναπόθεσης λεπτών υμενίων και των επιμέρους τμημάτων του.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναλυτική παρουσίαση των μεθόδων χαρακτηρισμού των λεπτών υμενίων.

Στο Κεφάλαιο 3 εξετάζονται οι οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Γίνεται αναφορά στα αγώγιμα πολυμερή και ποιος είναι ο μηχανισμός της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας τους. Οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις χωρίζονται στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) και στα οργανικά φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaics, OPVs) των οποίων περιγράφονται οι αρχές λειτουργίας, η κατηγοριοποίηση τους, τα προβλήματα και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν καθώς και το πώς γίνεται ο χαρακτηρισμός τους και ποιοι είναι οι συντελεστές που τα χαρακτηρίζουν.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες εφαρμογές των λεπτών υμενίων των οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου (ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές, αισθητήρες αερίων και για την ενίσχυση της έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων στις OLEDs). Γίνεται ειδική μελέτη της διαδικασίας εναπόθεσης υμενίων των οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου με τη μέθοδο θερμαινόμενου νήματος και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των εναποτιθέμενων υμενίων.

Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφονται ειδικά οι εφαρμογές των υμενίων των οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Υμένια οξειδίων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου, πλήρως αλλά και μερικώς οξειδωμένα, χρησιμοποιούνται, σαν στρώμα ενίσχυσης έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών σε διατάξεις OLEDs, και γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων της χρήσης των υμενίων των οξειδίων στις διατάξεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

1.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

1.1.1 Εισαγωγή

Η Μικρο-ηλεκτρονική είναι ο κλάδος της ηλεκτρονικής που γνώρισε τη μεγαλύτερη άνθηση κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες του εικοστού αιώνα. Όπως δείχνει και ο όρος, η μικροηλεκτρονική σχετίζεται με τη μελέτη και την κατασκευή (ή μικρο-κατασκευή) πολύ μικρών ηλεκτρονικών στοιχείων και διατάξεων που αποτελούνται από πολλά στοιχεία με διαστάσεις συνήθως, αν και όχι πάντοτε, της τάξεως του ενός μικρο-μέτρου. Τα μικροηλεκτρονικά κυκλώματα (αναφέρονται και σαν ολοκληρωμένα κυκλώματα επειδή είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε το καθένα να εκτελεί κάποια ορισμένη λειτουργία, π.χ. ενίσχυση, σύγκριση, κλπ) κατασκευάζονται από ημιαγωγούς και στο σχεδιασμό τους εκτός από τρανζίστορ επίσης περιλαμβάνουν διόδους, αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία, κλπ. Η κατασκευή βασίζεται στη λεγόμενη επίπεδη τεχνολογία (planar technology) που συνίσταται στη σχηματοποίηση (patterning) διαδοχικών λεπτών υμενίων (thin films) που δημιουργούνται πάνω σ' ένα υπόστρωμα.

Η έλευση της μικροηλεκτρονικής προώθησε θεαματικά την κατασκευή υπολογιστικών συστημάτων. Πριν την εμφάνιση των μικροκυκλωμάτων οι υπολογιστές βασιζόνταν σε λυχνίες κενού, ήταν ογκωδέστατοι, μη αξιόπιστοι και επικοινωνούσαν με το χρήστη μέσω διάτρητων καρτών. Μετά την εισαγωγή των ολοκληρωμένων μικροκυκλωμάτων οι υπολογιστές άρχισαν να γίνονται πιο εύχρηστοι και αξιόπιστοι. Σήμερα εκτός από τα κύρια κυκλώματα ενός υπολογιστή (επεξεργαστές, μνήμες, κλπ) ακόμα και τα περισσότερα περιφερειακά συστήματα (οθόνη, οπτικοί δίσκοι, κλπ) είναι προϊόντα της μικροηλεκτρονικής τεχνολογίας. Ειδικά η οθόνη, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η διαδραστική (interactive) επικοινωνία του υπολογιστικού συστήματος με το χρήστη είναι και αυτή ένα ολοκληρωμένο μικρο-ηλεκτρονικό στοιχείο (device).

Το 1965 ο Gordon Moore παρατήρησε ότι τα μικροκυκλώματα πυριτίου υφίσταντο διαρκή σμίκρυνση στις διαστάσεις τους ώστε τα ηλεκτρόνια που περνάνε μέσα απ' αυτά να διανύουν μικρότερες αποστάσεις και συνεπώς τα κυκλώματα να καθίστανται ταχύτερα. Η μικρότερη διάσταση υποδιπλασιάζεται κάθε περίπου τρία χρόνια και αυτός ονομάστηκε νόμος του Moore. Από τον καιρό που έγινε αυτή η παρατήρηση η ελάχιστη διάσταση στα τρανζίστορ πέρασε από τα 10 μm στα 28 με 22 nm (2011). Έφτασε λοιπόν η εποχή της λεγόμενης νανο-ηλεκτρονικής. Ωστόσο γρήγορα φάνηκε ότι η κατασκευή νανο-κυκλωμάτων δεν είναι απλά ένα θέμα λιθογραφίας. Για την εκμετάλλευση κατά το δυνατόν περισσότερο των δυνατοτήτων που παρουσιάζονται στη νανο-κλίμακα πολλά πρέπει να γίνουν τόσο σε θεωρητικό επίπεδο αφού το πρόβλημα της λεγόμενης κβαντικής μέτρησης δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητό, όσο και σε επίπεδο τεχνολογίας αφού πρέπει να μάθουμε να χειριζόμαστε τους δομικούς λίθους (building blocks) των νανο-στοιχείων με ακρίβεια της τάξεως του νανο-μέτρου. Οι δομικοί λίθοι είναι τώρα συσσωματώματα ατόμων ή μορίων ή μόνο ενός μορίου. Επιπλέον, οι αρχικές μελέτες έδειξαν ότι η ταχύτητα των γνωστών τρανζίστορ τύπου MOSFET που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τώρα στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, παρουσιάζει ένα πάνω όριο περίπου στα 12 nm. Επομένως, νέα στοιχεία που να μην παρουσιάζουν τέτοια όρια ταχύτητας πρέπει να ανακαλυφθούν.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η νανο-ηλεκτρονική δε μπορεί να αντιμετωπιστεί ξεχωριστά αλλά σαν ένα μέρος ενός ευρύτερου πεδίου, αυτού της νανο-τεχνολογίας. Η μελέτη σ' αυτό το επίπεδο εκτός από νέα τρανζίστορ θα δώσει και νέες διατάξεις, όπως

είναι οι οθόνες, οι αισθητήρες, κλπ καθώς και τεχνικές διαφόρων ειδών που θα ολοκληρωθούν στη συνέχεια μαζί με άλλα ηλεκτρονικά στοιχεία ώστε να κατασκευασθούν συστήματα που θα μπορούν εκτός από υπολογισμούς να εκτελούν και άλλες λειτουργίες που σχετίζονται με την υγεία, το περιβάλλον, την ενέργεια και θα ευκολύνουν με τον τρόπο αυτό την ανθρώπινη ζωή.

1.1.2 Σημασία τεχνολογίας εναπόθεσης

Τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται πλέον ευρύτατα κατά τη διαδικασία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Με τον όρο λεπτά υμένια (thin films) νοούνται τα διάφορα στρώματα από αγώγιμα, ημιαγώγιμα ή μονωτικά υλικά, των οποίων η επιφάνεια είναι της τάξης των mm^2 ενώ το πάχος τους είναι της τάξης των μερικών nm.

Η συνεχής χρήση των λεπτών υμενίων στην τεχνολογία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι εξυπηρετούν κατασκευαστικούς και λειτουργικούς σκοπούς.

Η τεχνολογία εναπόθεσης υμενίων μπορεί να θεωρηθεί ως το «κλειδί» για τη δημιουργία συσκευών όπως οι υπολογιστές, αφού τα μικροηλεκτρονικά στοιχεία στερεάς κατάστασης είναι βασισμένα σε υλικές δομές δημιουργημένες πάνω σε λεπτά υμένια από διάφορα υλικά. Οι σχεδιαστές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων έχουν διαρκώς απαιτήσεις για βελτιωμένης ποιότητας και εξελιγμένα υμένια για τα μικροηλεκτρονικά στοιχεία στερεάς κατάστασης, προϋποθέτοντας έτσι τη συνεχή ανάπτυξη της τεχνολογίας εναπόθεσης. Οι κατασκευαστές εξοπλισμού για την βιομηχανία ημιαγωγών έχουν κάνει και κάνουν διαρκώς προσπάθειες να εκπληρώσουν τις απαιτήσεις για βελτιωμένα και πιο οικονομικά συστήματα εναπόθεσης [1].

Άλλος σημαντικός λόγος για τη γρήγορη άνοδο της τεχνολογίας εναπόθεσης είναι η πρόοδος στην κατανόηση της φυσικής και της χημείας των υμενίων, των επιφανειών, των διεπιφανειών και των μικροδομών που έγιναν δυνατά χάρις στην εξέλιξη των συστημάτων ανάλυσης τα τελευταία 20 χρόνια. Μια καλύτερη θεμελιώδης κατανόηση των υλικών οδηγεί σε ευρείες εφαρμογές και νέους σχεδιασμούς των στοιχείων που βασίζονται σ' αυτά τα υλικά [2].

Τα τελευταία χρόνια, τα λεπτά υμένια τείνουν να μετατραπούν σε νανοσωλήνες, νανοκαλώδια ή και νανοκουκίδες. Οι νέες τάσεις που επικρατούν στην κατασκευή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων επιβάλλουν τη γενικότερη ελαχιστοποίηση ωφέλιμης επιφάνειας επί του υποστρώματος και επιπρόσθετα τη πυκνότερη τοποθέτηση στοιχείων στην επιφάνεια αυτή, σύμφωνα πάντα και με τον νόμο του Moore. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις νέες τεχνολογίες οδηγούν στην κατασκευή πολύπλοκων δομών όπου, όντας πιο εύκολο από την άποψη κατασκευής, αντί να επιστρώνονται στην επιφάνεια υποστρώματος ως λεπτά υμένια, να αναπτύσσονται κάθετα σε αυτήν ως καλώδια, σωλήνες ή κουκίδες.

1.1.3 Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών εναπόθεσης

Η διαδικασία ανάπτυξης ενός υμενίου σε μια επιφάνεια είναι ιδιαίτερα δύσκολη και πολύπλοκη και με πολλές απαιτήσεις για να επιτευχθεί ένα σωστό αποτέλεσμα. Θα πρέπει να υπάρχει προσοχή ώστε το πάχος του υμενίου να είναι ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια του δισκίου κάθε φορά, η δομή και η σύνθεση του υμενίου να είναι ελεγχόμενη και επαναλήψιμη, να είναι ήδη γνωστές οι φυσικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες καθώς και η σταθερότητά και ο χρόνος ζωής του.

Υπάρχουν πάρα πολλές τεχνικές εναπόθεσης παχιών (thick) και λεπτών (thin) υμενίων [1-4]. Επειδή στην μικρο- και νανο- τεχνολογία χρησιμοποιούνται μόνο λεπτά υμένια με πάχος από μερικά Άνγκστρομ μέχρι κάποια μικρόμετρα, ο αριθμός των τεχνολογιών εναπόθεσης περιορίζεται σημαντικά.

Βασικά, οι τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων είναι είτε καθαρώς φυσικές, όπως οι μέθοδοι εξάχνωσης ή θρυμματισμού (sputtering) όπου λαμβάνουν χώρα μόνο μετατροπές φάσης, ή καθαρά χημικές όπου λαμβάνει χώρα κάποια μορφής χημική αντίδραση, όπως π.χ. η χημική αντίδραση από ατμό. Εάν το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στο υπόστρωμα, τότε αναφερόμαστε στη Φυσική Εναπόθεση από Ατμό, τη ΦΕΑ (Physical Vapor Deposition, PVD). Αντιθέτως, εάν το πρόδρομο υλικό (precursor) που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι διαφορετικό από το τελικά εναποτιθέμενο υλικό, δηλαδή έγινε χημική αντίδραση, τότε αναφερόμαστε στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό, τη ΧΕΑ (Chemical Vapor Deposition, CVD) [5]. Στην κατηγορία των χημικών εναποθέσεων ανήκει και η χημική εναπόθεση από υγρή φάση, που χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα.

1.1.4 Γενική επισκόπηση διαφόρων τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των αρχών, των χαρακτηριστικών και των εφαρμογών καθώς και επιλεγμένες αναφορές βιβλιογραφίας των πιο σημαντικών τεχνολογιών εναπόθεσης και σχηματισμού λεπτών υμενίων. Η επιλογή για περιγραφή των συγκεκριμένων μεθόδων και τεχνικών που περιγράφονται παρακάτω έχει να κάνει με το ότι αποτελούν τις πιο χαρακτηριστικές από την κατηγορία που ανήκουν.

Προηγουμένως αναφέρθηκε ότι οι κυριώτεροι μέθοδοι εναπόθεσης λεπτών υμενίων συνήθως διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ), Physical Vapor Deposition (PVD)
- Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ), Chemical Vapor Deposition (CVD)

Σε κάθε περίπτωση το δισκίο τοποθετείται στο θάλαμο εναπόθεσης και τα υλικά που θα συνθέσουν το υμένιο μεταφέρονται σε αέρια μορφή στην επιφάνεια του υποστρώματος και εναποτίθενται. Στην περίπτωση της ΦΕΑ το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στην επιφάνεια καθώς χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι για να παραχθούν τα μόρια, που περνώντας από την αέρια φάση συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζεται το υμένιο. Στην περίπτωση της ΧΕΑ τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στο θάλαμο εναπόθεσης όπου λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων αερίων πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και σχηματίζεται το υμένιο. Η ΧΕΑ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων κυρίως για εναποθέσεις πυριτίου (Si) και διηλεκτρικών, πρωτίστως λόγω της καλής ποιότητας υμενίων που παράγονται αλλά και λόγω του καλού βήματος κάλυψης (step coverage). Η ΦΕΑ χρησιμοποιείται περισσότερο για εναπόθεση μετάλλων κυρίως λόγω της ευκολίας με την οποία εναποτίθεται ποικιλία μετάλλων και κραμάτων μετάλλων τα οποία δύσκολα εναποτίθενται με ΧΕΑ. Επιπλέον, η τεχνική ΦΕΑ είναι συνήθως εξώθερμη στο υπόστρωμα, ενώ η τεχνική ΧΕΑ είναι συνήθως ενδόθερμη.

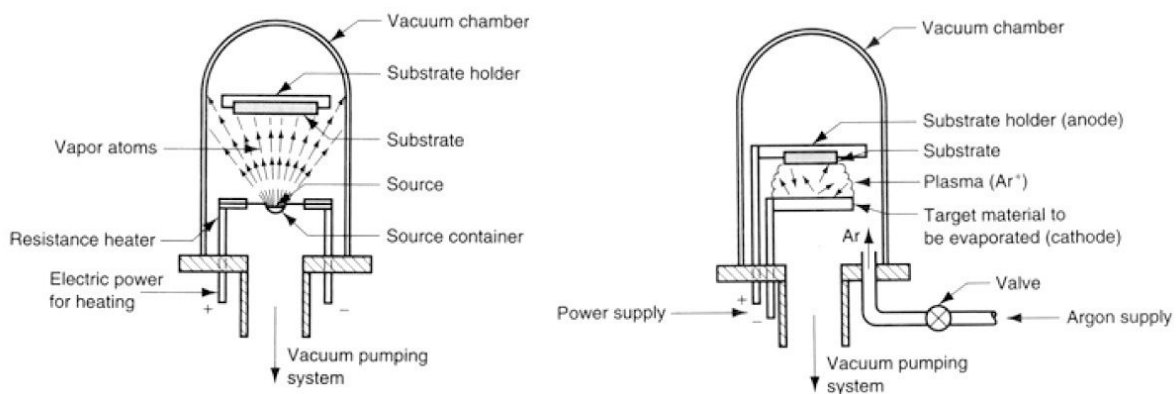
Σήμερα, παρατηρείται μια διεθνής τάση οι δύο αυτές διαφορετικές μέθοδοι εναπόθεσης να ενοποιηθούν. Για παράδειγμα η τεχνική ΧΕΑ κάνει εκτεταμένη χρήση τεχνολογίας πλάσματος, το οποίο είναι φυσικό φαινόμενο και αντίστροφα, εξάχνωση και θρυμματισμός εμφανίζονται σε χημικό περιβάλλον. Οι διατάξεις των δύο τεχνικών επίσης, με τους αντιδραστήρες και τον υπόλοιπο συνοδευτικό εξοπλισμό τους τείνουν

επίσης να συγχωνευτούν σε μία, στις διεργασίες ειδικά που σχετίζονται με τους ημιαγωγούς, οπότε και οι όποιες διαφορές μεταξύ των δύο τεχνικών καθίστανται πλέον δυσδιάκριτες.

1.1.4.1 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό

Η Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ) χωρίζεται σε δυο υποκατηγορίες ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται:

Εξάχνωση υπό κενό (vacuum evaporation): Η εξάχνωση υπό κενό είναι η πιο κοινή μέθοδος επιμετάλλωσης κατά την οποία θερμαίνεται το υλικό υπό συνθήκες υψηλού κενού [4][6][7]. Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό, δημιουργούν μεγάλη κινητικότητα στα μόρια και έτσι δημιουργείται ένας ατμός από το υπό εναπόθεση υλικό. Ο ατμός έχει την τάση να κατευθύνεται προς ψυχρότερες περιοχές. Ψύχοντας έτσι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο είναι να γίνει η εναπόθεση πετυχαίνεται η ανάπτυξη του υμενίου. Για την εναπόθεση υμενίου με καλές ιδιότητες απαιτείται χρήση υψηλού κενού ($>10^{-6}$ mTorr), για την αποφυγή της μόλυνσης (contamination) του εξαχνώμενου υλικού. Η εξάχνωση πραγματοποιείται είτε με θέρμανση του προς εξαχνωση υλικού, με διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, είτε με τον βομβαρδισμό του υλικού με ηλεκτρόνια, από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun).



Εικόνα 1-1: Σχηματικές αναπαραστάσεις διατάξεων ΦΕΑ.

Με εξάχνωση υπό κενό εναποτίθενται αγωγιμα υλικά με εύκολο τρόπο. Πιο δύσκολη είναι η εξάχνωση κραμάτων λόγω των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους.

Τα βασικά μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής, είναι ότι δεν εξασφαλίζει ικανοποιητική συγκόλληση του επικαλυπτικού στρώματος, καθώς και το γεγονός ότι δημιουργούνται δυσκολίες στην απόθεση στρωμάτων πολύπλοκων σχημάτων. Για το λόγο αυτό, η συγκεκριμένη μέθοδος τείνει να ξεπεραστεί από άλλες διαδικασίες παραγωγής λεπτών υμενίων, όπως ο θρυμματισμός. Δύο τεχνικές βέβαια, οι οποίες βασίζονται στην εξάχνωση, μπορεί να αντιστρέψουν την τάση να αντικατασταθεί τελείως η μέθοδος αυτή, στο άμεσο μέλλον.

Η πρώτη βασίζεται σε ένα παλμικό laser, το οποίο έχει τη δυνατότητα να εξαχνώνει υλικά με ευρείες διαφορές ως προς την τάση ατμών τους και με πολύπλοκες δομές, ώστε η αρχική σύνθεση να διατηρείται στο αποτιθέμενο στρώμα. Η άλλη τεχνική είναι η επιταξία μοριακής δέσμης, η οποία παράγει πολύ λεπτά στρώματα εξαιρετικής καθαρότητας. Χρησιμοποιείται σε ιδιαίτερα δαπανηρές διατάξεις μικροκυμάτων και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, πολύ μεγάλης ακρίβειας. Έχει το μειονέκτημα όμως, ότι οι

ρυθμοί εναπόθεσης των thin films είναι εξαιρετικά αργοί.

Θρυμματισμός (Sputtering): Ο θρυμματισμός έχει αναχθεί τα τελευταία 30 χρόνια περίπου σαν την κυρίαρχη τεχνική παραγωγής υμενίων, ειδικά σε βιομηχανική κλίμακα. Μπορεί να παράγει ένα μεγάλο εύρος λεπτών υμενίων με εξαιρετικό έλεγχο της δομής τους, χωρίς τις υψηλές θερμοκρασιακές απαιτήσεις της τεχνικής ΧΕΑ.

Η τεχνική αυτή συνίσταται και πάλι στην δημιουργία ενός ατμού από το υπό εναπόθεση υλικό και την ακόλουθη εναπόθεσή του σε ένα σχετικά ψυχρό υπόστρωμα [6-8]. Στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ ανόδου (υπόστρωμα) και στόχου (υλικό προς εναπόθεση) δημιουργείται πλάσμα αδρανούς αερίου (συνήθως αργό), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά τα άτομα ή τα μόρια του στόχου και τα οποία με τη σειρά τους κατευθύνονται προς το υπόστρωμα. Για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες από το σύστημα, απαιτείται και πολύ μικρή αρχική πίεση, της τάξεως των 10^{-7} Torr.

Στο DC-sputtering χρησιμοποιούμε DC τροφοδοσία υψηλής τάσης για τη δημιουργία της εκκένωσης και χρησιμοποιείται κυρίως για την εναπόθεση μετάλλων. Ο στόχος «ξύνεται» με εκκένωση αίγλης μεταξύ ανόδου και καθόδου σε θάλαμο κενού, παρουσία χημικά αδρανούς αερίου, λόγω της μεγάλης ορμής των ατόμων του τελευταίου.

Στο RF-sputtering γίνεται χρήση εναλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Το RF-sputtering χρησιμοποιείται για την εναπόθεση κυρίως διηλεκτρικών και μαγνητικών υλικών. Η υλοποίηση πραγματοποιείται μέσω πεδίου ραδιοσυχνοτήτων για τον περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου.

Τέλος, στο Magnetron-sputtering χρησιμοποιούνται ισχυρά μαγνητικά πεδία δημιουργούμενα από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό τον περιορισμό του πλάσματος σε συγκεκριμένο χώρο για αύξηση της ομοιομορφίας του και συνεπώς, αυτής του υμενίου. Το υφιστάμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό, με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος [9].

1.1.4.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό

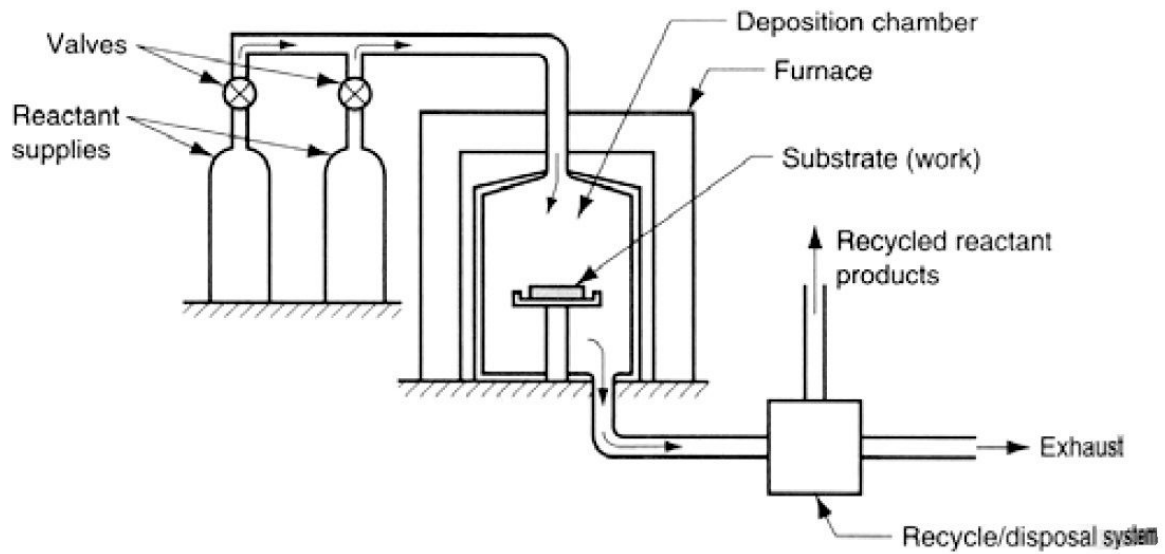
Οι μέθοδοι δημιουργίας υμενίων με καθαρά χημικές διαδικασίες σε αέρια φάση περιλαμβάνουν τη Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ) [1][3][10-12]. Είναι μια διαδικασία χημικής σύνθεσης υλικών στην οποία τα συστατικά της αέριας φάσης αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω σε μια θερμαινόμενη επιφάνεια υποστρώματος σχηματίζοντας ένα στερεό προϊόν.

Ο σχηματισμός αυτός καθορίζεται από συγκεκριμένες βασικές αρχές, που επιβάλλονται από τη χημεία, τη θερμοδυναμική, τη χημική κινητική και τα φαινόμενα μεταφοράς. Τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα ΧΕΑ είναι η πυρόλυση, η αναγωγή, η οξειδωση και η νιτρίδωση και χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα στη βιομηχανία των ημιαγωγών.

Η τεχνική ΧΕΑ περιγράφεται στην Εικόνα 1-3, στην οποία και φαίνονται τα πέντε βήματα που εξελίσσονται κατά τη διάρκεια της.

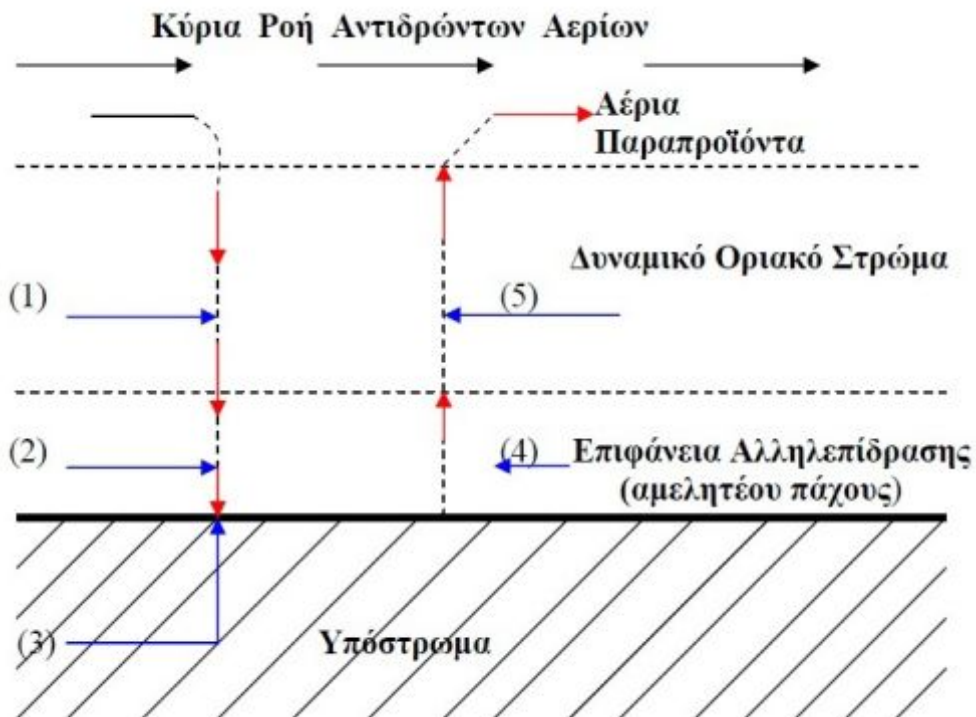
1. Τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και εν συνεχεία, διαχέονται μέσω ενός δυναμικού οριακού στρώματος (boundary layer).
2. Απορρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
3. Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής.

4. Εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης.
5. Διάχυση των αερίων παραπροϊόντων, μέσω του δυναμικού οριακού στρώματος.



Εικόνα 1-2: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ΧΕΑ.

Τα συγκεκριμένα βήματα της όλης διαδικασίας ακολουθούν τη σειρά με την οποία και αναγράφονται παραπάνω. Το αργότερο από αυτά καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Το παραπάνω μοντέλο, που περιλαμβάνει τη θεωρία του δυναμικού οριακού στρώματος, ισχύει στις περιπτώσεις εκείνες όπου η πίεση είναι σχετικά αυξημένη, ενώ δεν εφαρμόζεται στις περιπτώσεις που αυτή είναι υπερβολικά μικρή, της τάξεως των mTorr.



Εικόνα 1-3: Η ακολουθία των φαινομένων κατά τη διάρκεια μιας ΧΕΑ αντίδρασης.

Η ΧΕΑ έχει γίνει μια πολύ σημαντική τεχνολογική διαδικασία σε διάφορα βιομηχανικά πεδία. Οι εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική είναι εξέχουσας σημασίας. Λεπτά υμένια ΧΕΑ μονωτών, διηλεκτρικών (οξειδία, νιτρίδια κλπ), ημιαγωγών (πυρίτιο, αρσενικό γάλλιο κλπ) και αγωγών (βολφράμιο, μολυβδαίνιο, αλουμίνιο, χαλκός κλπ) χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή στοιχείων στερεάς κατάστασης. Σκληρά και ανθεκτικά επιστρώματα υλικών όπως νιτρίδιο του βορίου, άνθρακας δομής διαμαντιού, καρβίδια και νιτρίδια μετάλλων έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές στην τεχνολογία εργαλείων. Επιστρώματα ανθεκτικά στη διάβρωση, ειδικά οξειδία και νιτρίδια, χρησιμοποιούνται για την προστασία μετάλλων σε μεταλλουργικές εφαρμογές. Αρκετοί άλλοι τύποι υλικών, συμπεριλαμβανομένου του στιλπνού γραφίτη και των δύστηκτων μετάλλων, έχουν εναποτεθεί κυρίως ως μεγάλοι όγκου υλικά (bulk) ή ως παχιά επιστρώματα.

Τα υλικά λεπτών υμενίων που μπορούν να παρασκευαστούν με ΧΕΑ καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος στοιχείων και ενώσεων. Ως πρόδρομα αέρια χρησιμοποιούνται ανόργανα, οργανομεταλλικά και οργανικά μόρια. Ενώσεις που είναι στην αέρια φάση σε θερμοκρασία δωματίου προτιμούνται στις διαδικασίες ΧΕΑ επειδή ελέγχονται και κατανέμονται στον αντιδραστήρα πιο εύκολα. Οι υγροί και στερεοί πρόδρομοι πρέπει να εξατμιστούν σε κατάλληλες θερμοκρασίες, χωρίς να αποσυντεθούν, και να μεταφερθούν με ένα φέρον αέριο διαμέσου θερμαινόμενων σωλήνων στον αντιδραστήρα, γεγονός που περιπλέκει τη διαδικασία.

Ιστορικά, οι πρώτες διαδικασίες ΧΕΑ που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων χρησιμοποιούσαν ως προδρόμους απλά ανόργανα μόρια [2]. Πολύ διαδεδομένη ήταν, και είναι, η χρήση σιλάνης και χλωριδίου του πυριτίου για εναπόθεση πυριτίου, καθώς και διάφορες αλογονούχες ενώσεις (βασικά χλωρίδια και φθορίδια) για εναποθέσεις μετάλλων, οξειδίων και νιτρίδων μετάλλων κλπ.

Τα υλικά που εναποτίθενται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. για το πυρίτιο κάτω από 520 °C) είναι γενικά άμορφα. Υψηλότερες θερμοκρασίες τείνουν στο να οδηγήσουν σε πολυκρυσταλλικές φάσεις. Πολύ υψηλές θερμοκρασίες (για την περίπτωση του πυριτίου 900 °C ως 1100 °C) είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη μονοκρυσταλλικών υμενίων. Αυτά τα υμένια προσανατολίζονται σύμφωνα με τη δομή του υποστρώματος (επιταξία), γεγονός που είναι ζωτικής σημασίας για την τεχνολογία διατάξεων στερεάς κατάστασης.

Μεταλλο-Οργανική Χημική Εναπόθεση από Ατμό (Metallo-Organic CVD, MOCVD): Η τεχνική MOCVD [13-18] είναι μια ειδική περιοχή της ΧΕΑ που έχει πρωτοαναφερθεί στα τέλη της δεκαετίας του 1960, για την εναπόθεση φωσφοριδίου του ινδίου και αντιμονιδίου του ινδίου χρησιμοποιώντας ως προδρόμους σύνθετα οργανομεταλλικά μόρια. Αυτά τα πρώτα πειράματα δείχνανε ότι μπορεί να γίνει εναπόθεση κρίσιμων ημιαγώγιμων υλικών σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από ότι με τη χρήση ανόργανων πρόδρομων πράγμα που διευκολύνει την επιταξιακή ανάπτυξη υμενίων. Η ποικιλία και καθαρότητα των προδρόμων καθώς και η ποιότητα και η πολυπλοκότητα των συστημάτων εναπόθεσης, έχουν σταθερά βελτιωθεί από τότε και η MOCVD πλέον χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα, ιδίως στην τεχνολογία των ημιαγωγών και των οπτοηλεκτρονικών [19][20]. Τα μεταλλο-οργανικά μόρια είναι ενώσεις στις οποίες το άτομο κάποιου στοιχείου είναι ενωμένο με ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα μιας οργανικής ομάδας υδρογονανθράκων. Τα περισσότερα από τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στη MOCVD είναι μέταλλα των ομάδων IIa, IIb, IIIb, IVb, Vb, και VIb. Υπάρχουν μεταλλο-οργανικές ουσίες και με αλογονίδια και καρβονύλια, τα οποία αποτελούν τους προδρόμους για την εναπόθεση των μετάλλων μετάπτωσης (ομάδες IVa, Va, και VIa) και των ενώσεων τους. Ο όρος μεταλλο-οργανικά χρησιμοποιείται

κάπως αόριστα, δεδομένου ότι περιλαμβάνει και ενώσεις στοιχείων, όπως το πυρίτιο, φώσφορος, αρσενικό, σελήνιο και τελλούριο, τα οποία δεν είναι μέταλλα. Εμφανίζεται όμως να είναι μια καθιερωμένη παράδοση τέτοιες ενώσεις αμέταλλων να αναφέρονται επίσης ως μεταλλο-οργανικές.

Καταλυτική Χημική Εναπόθεση από Ατμό (Catalytic Chemical Vapor Deposition, Cat-CVD): Η καταλυτική χημική εναπόθεση από ατμό (Cat-CVD) που ονομάζεται και Θερμαινόμενου Νήματος ΧΕΑ, ΘΝΧΕΑ (hot-wire CVD, HWCVD), είναι μια νέα τεχνολογία για την εναπόθεση λεπτών υμενίων σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος χωρίς τη χρησιμοποίηση πλάσματος. Τα προς εναπόθεση υμένα εξαρτώνται τόσο από το υλικό που είναι φτιαγμένο το νήμα όσο και από τα αέρια που εισέρχονται στο θάλαμο αντίδρασης. Αυτή η τεχνική αποτελεί επίσης μια μέθοδο για εναπόθεση σε μεγάλες επιφάνειες (large area deposition), αφού η προς εναπόθεση περιοχή μπορεί να επεκταθεί διαμορφώνοντας κατάλληλα το νήμα του καταλύτη. Η ιδέα της χρησιμοποίησης καταλυτικών αντιδράσεων για την εναπόθεση λεπτών υμενίων δεν είναι τόσο καινούργια. Το 1968 η ερευνητική ομάδα Yamazaki et al. έδωσε το έναυσμα για την εισαγωγή αυτής της τεχνικής [21] και το 1970 ανέφερε ότι η εναπόθεση νιτριδίου του πυριτίου, που γίνεται πάνω από τους 800 °C, μπορεί να επιτευχθεί σε 100 °C λιγότερο προσθέτοντας καταλύτες [22]. Αργότερα κι άλλες ομάδες ανέφεραν παρόμοια αποτελέσματα [23-25] ωστόσο η δουλειά τους, εκείνη την εποχή, δεν είχε τραβήξει πολύ προσοχή. Περνώντας τα χρόνια η τεχνική βελτιωνόταν και όλο και περισσότερες ερευνητικές ομάδες άρχισαν να ασχολούνται. Αρχές τις δεκαετίας του 1990 η ομάδα Mahan et al. έδειξε την ανωτερότητα των υμενίων υδρογονομένου πυριτίου από καταλυτική ΧΕΑ συγκρίνοντας τις ιδιότητες αυτών των υμενίων με αυτές των υμενίων που προερχόντουσαν από ΧΕΑ με πλάσμα [26] και ονόμασε την μέθοδο ΧΕΑ θερμαινόμενου νήματος, ΘΝΧΕΑ (hot-wire CVD, HWCVD).

Χημική Εναπόθεση από Ατμό υποβοηθούμενη από Πλάσμα: Η εναπόθεση πλάσματος ανόργανων υμενίων [27-31] και ο πολυμερισμός πλάσματος οργανικών αντιδρώντων για την παραγωγή υμενίων οργανικών πολυμερών περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός πτητικού αντιδρώντος μέσα σε μια εκκένωση αίγλης η οποία συνήθως δημιουργείται από μια RF πηγή. Τα μόρια των πρόδρομων αερίων διασπώνται με την εκκένωση αίγλης αφήνοντας το επιθυμητό προϊόν της αντίδρασης ως ένα στερεό λεπτό υμένιο. Η εναπόθεση πλάσματος είναι ένας συνδυασμός μιας διαδικασίας εκκένωσης αίγλης και χημικής εναπόθεσης από ατμό χαμηλής πίεσης. Αφού το πλάσμα βοηθάει ή εμπλουτίζει την αντίδραση της χημικής εναπόθεσης από ατμό, η διαδικασία συνήθως υποδηλώνεται ως PACVD (plasma assisted CVD) ή PECVD (plasma enhanced CVD). Οι δυνατότητες παραγωγής υμενίων διαφόρων υλικών και η προσαρμογή των ιδιοτήτων τους εξαρτώνται από τις ροές των αντιδρώντων, της πίεσης, της θερμοκρασίας του υποστρώματος και από τις παραμέτρους της εκκένωσης αίγλης και είναι πολύ μεγάλες. Οι διαδικασίες εναπόθεσης πλάσματος χρησιμοποιούνται ευρέως για παραγωγή υμενίων σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό υμενίων αδρανισμού (passivation) νιτριδίου του πυριτίου, διαμεταλλικών μονωτικών στρωμάτων (SiO_2), σε ηλεκτρονικά στοιχεία και για την εναπόθεση υδρογονοποιημένων άμορφων στρωμάτων πυριτίου για λεπτά υμένα ηλιακών κυψελίδων.

1.1.4.3 Χημικές διαδικασίες υγρής φάσης

Η ανάπτυξη ανόργανων λεπτών υμενίων από υγρές φάσεις με χημικές αντιδράσεις επιτυγχάνεται με ηλεκτρολυτικές και μη ηλεκτρολυτικές διαδικασίες εναπόθεσης. Οι πρώτες περιλαμβάνουν την ανοδίσωση και την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και οι δεύτερες την επιμετάλλωση αναγωγής (reduction plating), την επίστρωση μετατροπής

(conversion coating), την εναπόθεση αντικατάστασης (displacement deposition) κλπ. Ένας αριθμός από εκτενείς ανασκοπήσεις [32][33] αυτών των διαδικασιών δημιουργίας υμενίων αναλύει τη θεωρία και την εφαρμογή τους.

Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Electroplating): Στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [34] ένα μεταλλικό στρώμα ηλεκτροεναποτίθεται στην κάθοδο μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, η οποία αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (που περιέχει μεταλλικά ιόντα) και διαμέσου του οποίου περνά ηλεκτρικό ρεύμα. Στην παραπάνω διαδικασία ισχύουν οι νόμοι του Faraday. Πολλά μέταλλα και κράματα μετάλλων έχουν πετυχημένα εναποτεθεί ηλεκτρολυτικά από υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, τα πιο χρήσιμα ηλεκτρολυτικά εναποτιθέμενα μέταλλα είναι το χρώμιο, ο χαλκός, το νικέλιο, ο άργυρος, ο χρυσός, το ρόδιο, ο ψευδάργυρος και ένα πλήθος από κράματα που περιλαμβάνουν συνθέσεις χρωμίου/νικελίου. Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία και μπορεί να παράγει από λεπτά έως πολύ παχιά υμένια.

Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Electroless Plating): Η αυτοκαταλυτική ή μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [35] είναι μια διαδικασία επιμετάλλωσης επιλεκτικής εναπόθεσης στην οποία μεταλλικά ιόντα ανάγονται σε ένα μεταλλικό ή μονωτικό υπόστρωμα με έναν αναγωγικό παράγοντα στο διάλυμα. Ο όρος αυτοκατάλυση προκύπτει διότι μετά την αρχική εναπόθεση ακολουθεί εναπόθεση πάνω στο ίδιο υλικό που εναποτέθηκε αρχικά. Η μη ηλεκτρολυτική (ή χωρίς ηλεκτρόδια) επιμετάλλωση προσφέρει έναν αριθμό πλεονεκτημάτων σε σχέση με την ηλεκτρολυτική εναπόθεση, όπως η εναπόθεση πάνω σε πλαστικά και η επιλεκτική εναπόθεση η οποία όμως περιορίζεται σε μερικά μέταλλα και ορισμένα κράματα. Το νικέλιο, τα κράματά του και ο χαλκός είναι τα πιο εμπορικά διαδεδομένα και χρησιμοποιούνται πάνω σε αγώγιμα και μονωτικά υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένων των πλαστικών πολυμερικών υλικών.

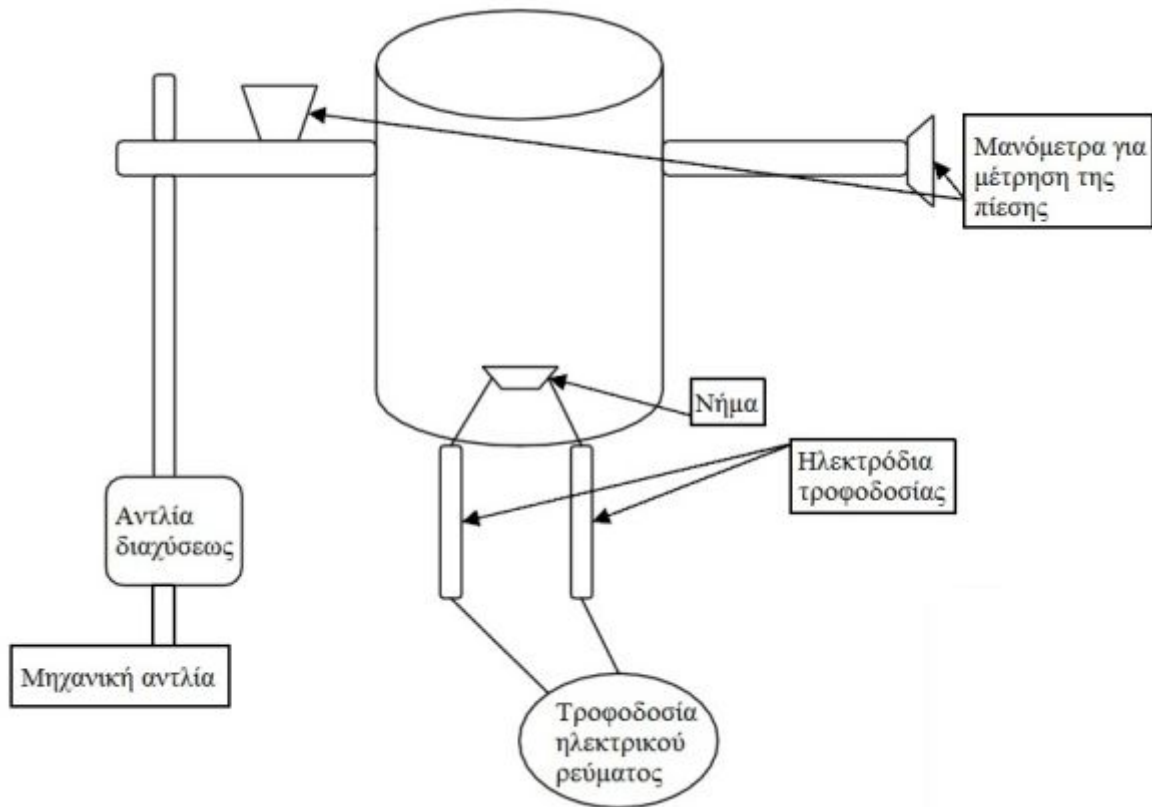
1.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

1.2.1 Μέρη ενός συστήματος εναπόθεσης

Τα συστήματα εναπόθεσης χαρακτηρίζονται από ποικιλία και πολυμορφία τόσο σε πειραματικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Η ποικιλία αυτή έχει να κάνει τόσο με τα υλικά κατασκευής υμενίων, όσο και με τον μηχανολογικό εξοπλισμό υποστήριξης και τις διαδικασίες που ακολουθούνται. Η διάρθρωση ενός συστήματος εναπόθεσης καθορίζεται από τα διαθέσιμα τεχνικά μέσα, τις πρώτες ύλες, τα επιστημονικά όργανα, τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία αλλά και από τις εκάστοτε απαιτήσεις και προδιαγραφές, ποσοτικές και ποιοτικές, που πρέπει να τηρηθούν τόσο για το υμένιο όσο και για τη διαδικασία ανάπτυξής του.

Μια βασική διάταξη ΦΕΑ αποτελείται:

- Από έναν κυλινδρικό θάλαμο, ο οποίος στην βάση του φέρει ηλεκτρόδια στα οποία προσαρμόζεται το νήμα προς εξάχνωση. Ο θάλαμος συνδέεται με δύο αντλίες για την επίτευξη κενού μέχρι $\sim 10^{-6}$ Torr.
- Το σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων.
- Το σύστημα ελέγχου (θερμοκρασίας, πίεσης) του συστήματος εναπόθεσης. Ο έλεγχος μπορεί να γίνει αυτόματα με τη βοήθεια υπολογιστή ή χειροκίνητα.



Εικόνα 1-4: Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος ΦΕΑ.



Εικόνα 1-5: Φωτογραφία συστήματος εναπόθεσης.

1.2.1.1 Θάλαμος εναπόθεσης

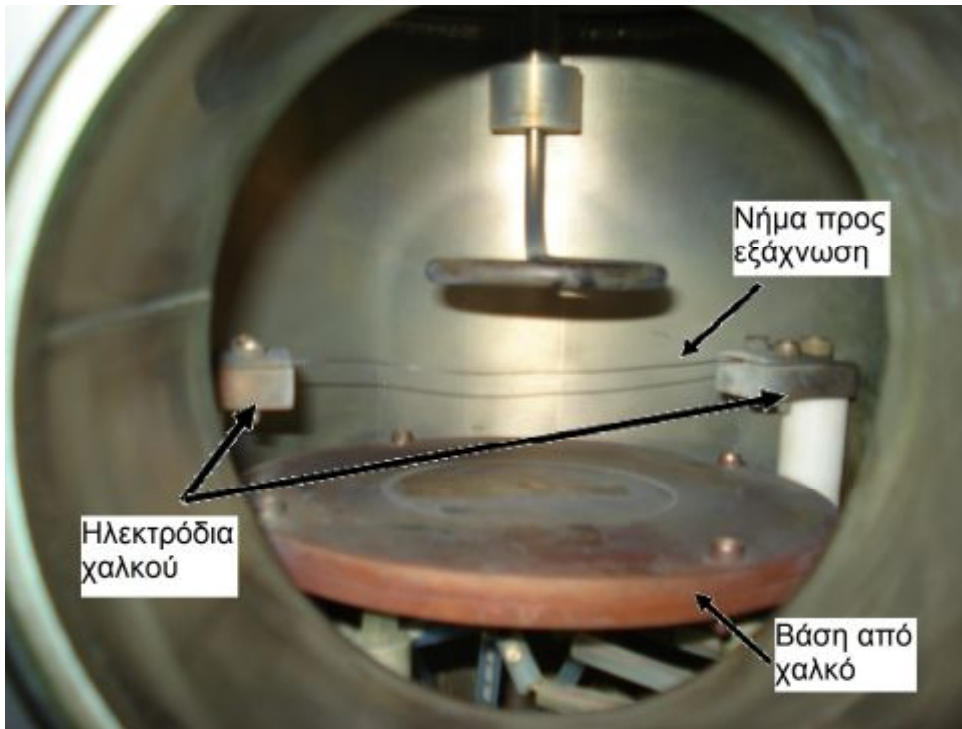
Ο θάλαμος είναι κατακόρυφου τύπου ψυχρών τοιχωμάτων και το υλικό κατασκευής του θαλάμου είναι ανοξειδωτο ατσάλι (Εικόνα 1-6). Το ανοξειδωτο ατσάλι παρουσιάζει υψηλή θερμική αντοχή οπότε κατά τη διαδικασία θέρμανσης του εσωτερικού του θαλάμου και των υποστρωμάτων δεν εκπέμπει ιόντα που θα μολύναν το αναπτυσσόμενο υμένιο. Ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη χρήση των χαμηλών πιέσεων που εφαρμόζονται.



Εικόνα 1-6: Ο θάλαμος εναπόθεσης.

Στο εσωτερικό μέρος του θαλάμου υπάρχει βάση από χαλκό όπου τοποθετούνται τα δείγματα στο κέντρο, μερικά εκατοστά κάτω από το νήμα προς εξαχνωση. Η τροφοδοσία του νήματος γίνεται μέσω δύο ηλεκτροδίων χαλκού που είναι μονωμένα με ένα λεπτό φύλλο τεφλόν και στα οποία εφαρμόζεται κάποια τάση μέσω ενός μετασχηματιστή που είναι συνδεδεμένος με ένα μεταβλητό μετασχηματιστή (variac). Τα υποστρώματα πάνω στα οποία αναπτύσσονται τα υμένια, είναι συνήθως δισκία πυριτίου, οξειδία του πυριτίου (fused silica) αλλά και πλακίδια χαλαζία (quartz).

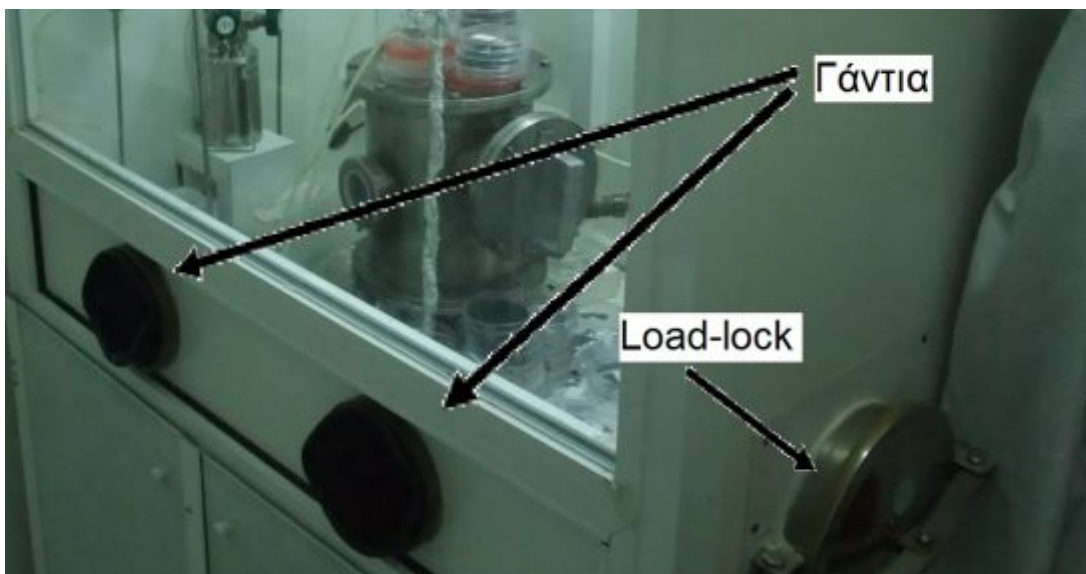
Οι ατμοί αφού εγχυθούν στο θάλαμο, καταλαμβάνουν τον εσωτερικό του χώρο και βρίσκονται πλέον πάνω από τα προς εναπόθεση δείγματα. Τα δείγματα θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να ευνοηθεί η εναπόθεση.



Εικόνα 1-7: Εσωτερικό θαλάμου εναπόθεσης.

1.2.1.2 Σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων

Ο θάλαμος στον οποίο γίνεται η εναπόθεση βρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο όπου υπάρχει η δυνατότητα εσωτερικού καθαρισμού του χώρου μέσω ροής αζώτου και εκροής του μέσω απαγωγού που βρίσκεται στην κορυφή. Ο θάλαμος είναι εξοπλισμένος με ένα χειροκίνητο σύστημα load-lock απ' όπου γίνεται η εισαγωγή των δειγμάτων στο εσωτερικό του. Εν συνεχεία, τα δείγματα εισέρχονται χειροκίνητα με την χρήση γαντιών μέσα στον αντιδραστήρα και τοποθετούνται πάνω στη χάλκινη βάση. Μεταξύ ανοξειδωτής πόρτας φόρτωσης και θαλάμου παρεμβάλλεται και ένας ελαστικός δακτύλιος φραγής (o-ring) για τη στεγανοποίηση του. Η όλη διαδικασία τοποθέτησης των δειγμάτων είναι ορατή μέσω ενός μικρού παραθύρου όπου υπάρχει οπτική επαφή με το εσωτερικό του χώρου. Η διαδικασία εκφόρτωσης είναι η αντίστροφη.



Εικόνα 1-8: Το σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης.



Εικόνα 1-9: Παράθυρο παρακολούθησης του εσωτερικού του θαλάμου.

1.2.1.3 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας, πίεσης

1.2.1.3.1 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας

Το σύστημα θέρμανσης του θαλάμου αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό τμήμα. Η θέρμανση των δειγμάτων επιτυγχάνεται μέσω μιας επίπεδης αντίστασης 200 Ω, 300 W που είναι τοποθετημένη μέσα στη χάλκινη βάση πάνω στην οποία τοποθετούνται. Η θέρμανση πρέπει να είναι ομοιόμορφη και γι' αυτό το σκοπό είναι απαραίτητη η σωστή κατασκευή της αντίστασης που πρέπει να έχει και το απαιτούμενο σχήμα. Η αντίσταση αυτή είναι τοποθετημένη μέσα στη βάση από χαλκό ενώ ένα θερμοζεύγος μετράει τη θερμοκρασία της βάσης ακριβώς κάτω από τα δείγματα. Αναμένεται λοιπόν μία απόκλιση ανάμεσα στη πραγματική θερμοκρασία πάνω στο υπόστρωμα και της ένδειξης του θερμοζεύγους που δεν είναι μεγάλη δεδομένης της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας τόσο του χαλκού όσο και του πυριτίου, που συνήθως χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, και της θερμικής μόνωσης (με κενό) του συστήματος χάλκινο υπόστρωμα-δείγμα.

Η τροφοδοσία της αντίστασης, για να μην καεί, γίνεται μέσω μετασχηματιστή 220/50 V. Ο έλεγχος και η επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας γίνεται με τη βοήθεια αυτόματου ελεγκτή θερμοκρασίας, ο οποίος μέσω της ανάδρασης που παίρνει από το θερμοζεύγος στη βάση, ελέγχει το ρεύμα που θα δώσει στην αντίσταση. Κατά την θέρμανση της βάσης μπορεί να ζεσταίνονται και υπόλοιπα εσωτερικά μέρη του συστήματος, γι' αυτό και είναι αναγκαία η κατάλληλη επιλογή υλικών κατασκευής τόσο για τη συνολική αξιόπιστη λειτουργία του συστήματος όσο και για λόγους ασφαλείας του χειριστή.

Ο έλεγχος και ο καθορισμός της θερμοκρασίας των γραμμών μεταφοράς γίνεται μέσω ηλεκτρονικής κονσόλας αποτελούμενης από τον αυτόματο ελεγκτή θερμοκρασίας (Εικόνα 1-10). Πάνω στις γραμμές είναι τοποθετημένο κατάλληλα ένα θερμοζεύγος το οποίο μέσω ανάδρασης ειδοποιεί τον ελεγκτή θερμοκρασίας να δράσει ανάλογα δίνοντας περισσότερο ή λιγότερο ρεύμα στην αντίσταση ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία.



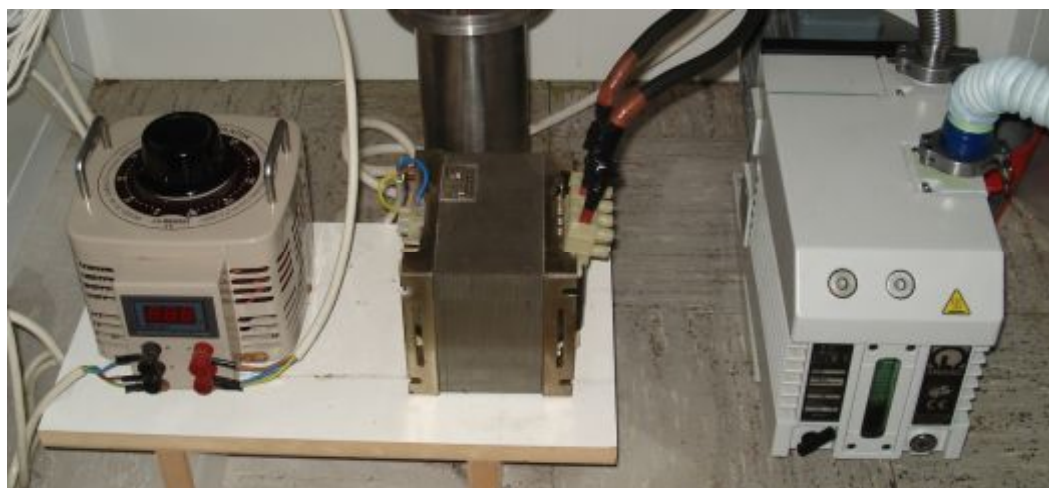
Εικόνα 1-10: Κονσόλα ελέγχου και καθορισμού της θερμοκρασίας.

1.2.1.3.2 Σύστημα ελέγχου πίεσης

Το σύστημα καθορισμού και ελέγχου πίεσης, ώστε να επιτευχθεί το κατάλληλο και απαραίτητο κενό μέσω της μηχανικής αντλίας μέσα στον αντιδραστήρα, αποτελείται από ένα μανόμετρο τύπου βάρatron και μία βάννα τύπου πεταλούδας που χρησιμοποιείται για τη εξισορρόπηση της πίεσης μέσα στον θάλαμο και την επίτευξη της επιθυμητής τιμής. Ο έλεγχός τους γίνεται μέσω μίας ηλεκτρονικής μονάδας ελέγχου πίεσης.



Εικόνα 1-11: Ηλεκτρονικό μανόμετρο καθορισμού και μέτρησης πίεσης.



Εικόνα 1-12: Μηχανική αντλία για την επίτευξη χαμηλών πιέσεων.

1.2.2 Εξοπλισμός για την εναπόθεση λεπτών υμενίων

Ο εξοπλισμός για την εναπόθεση λεπτών υμενίων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις βασικές κατηγορίες [36]:

- Εξοπλισμός εναπόθεσης λεπτών υμενίων για έρευνα και ανάπτυξη.
- Πρωτότυπος εξοπλισμός για μελέτη καινούριων ή/και καθιερωμένων διαδικασιών εναπόθεσης.
- Εξοπλισμός παραγωγής λεπτών υμενίων για μαζική παραγωγή διατάξεων.

Ο εξοπλισμός εναπόθεσης για έρευνα και ανάπτυξη καινούριων δομών έχει να αντιμετωπίσει αρκετές διαφορετικές απαιτήσεις από ότι ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στην μεγάλη κλίμακα παραγωγής διατάξεων. Ο εξοπλισμός έρευνας και ανάπτυξης απαιτεί υψηλού βαθμού ευελιξία στις παραμέτρους εναπόθεσης, στην προσαρμογή διαφόρων υποστρωμάτων και στον εξοπλισμό παρακολούθησης. Μεγάλη παραγωγή προϊόντων και υψηλού βαθμού αυτοματοποίηση εξοπλισμού συνήθως δεν απαιτείται.

Ο πρωτότυπος εξοπλισμός για την ανάπτυξη καινούριων διαδικασιών εναπόθεσης περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία από σχέδια και κατασκευαστικές λεπτομέρειες που εξαρτώνται από τις ανάγκες της διαδικασίας και τη φαντασία των κατασκευαστών (και φυσικά του προϋπολογισμού).

Εξοπλισμός εναπόθεσης λεπτών υμενίων που χρησιμοποιείται για μαζική παραγωγή έχει ως κύριο μέλημα την απόδοση σε σχέση με το κόστος του εξοπλισμού, που μπορεί να οριστεί ως ο λόγος κόστους ανά διάταξη διαιρεμένος με την προστιθέμενη αξία της διάταξης. Το κόστος του εξοπλισμού συμπεριλαμβανομένου και του κόστους απόκτησης, του κόστους απόσβεσης και διατήρησης είναι ένα μεγάλο θέμα για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος εναπόθεσης. Η παραγωγή του συστήματος, εκφρασμένη στον αριθμό των υποστρωμάτων που επεξεργάζονται ανά ώρα για ένα δοσμένο πάχος υμενίου, είναι ένα σημαντικό κριτήριο επιλογής. Η αξιοπιστία του εξοπλισμού που χαρακτηρίζεται από το χρόνο ομαλής λειτουργίας του, το μέσο χρόνο μεταξύ των αποτυχιών και το μέσο χρόνο επισκευής, αποτελεί όλο και πιο σημαντική προδιαγραφή και υπόκειται στα πρότυπα για τον εξοπλισμό κατασκευής.

Οι περισσότεροι εξοπλισμοί εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή στοιχείων είναι τύπου μαζικής παραγωγής. Ένας αριθμός υποστρωμάτων που πρόκειται να επιστρωθούν φορτώνεται μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης και επεξεργάζεται σαν μια μονάδα. Ο χρόνος που απαιτείται για το φόρτωμα του υποστρώματος, για την εκκένωση, για τον καθαρισμό, για τη θερμική ισορροπία και την ψύξη του συστήματος εξηγεί γιατί απαιτείται σημαντικό ποσοστό του συνολικού χρόνου μαζικής επεξεργασίας. Με τη διαθεσιμότητα συστημάτων load-lock, που επιτρέπουν την εισαγωγή των υποστρωμάτων μέσα στο θάλαμο του αντιδραστήρα χωρίς σημαντικές διαταραχές της πίεσης και του περιβάλλοντος του θαλάμου, μπορεί να αποκτηθεί μια σημαντική βελτίωση στην παραγωγή και στην ποιότητα των υμενίων. Γι' αυτό, αντιδραστήρες συνεχούς παραγωγής, συμπεριλαμβανομένων και αντιδραστήρες ενός δισκιδίου, έχουν ευρεία αποδοχή στην εναπόθεση υμενίων για την παραγωγή διατάξεων. Αυτοί οι αντιδραστήρες προσφέρουν επιπλέον πλεονεκτήματα όσον αφορά στον καθαρισμό των υποστρωμάτων πριν την εναπόθεση καθώς επίσης και για κατεργασίες μετά την εναπόθεση όπως η θερμική ανόπτηση.

Ο αυτοματισμός των εξοπλισμών εναπόθεσης έχει ραγδαία πρόοδο. Τα αυτοματοποιημένα συστήματα εναπόθεσης παρέχουν αυτόματο φόρτωμα και

ξεφόρτωση, αλληλουχία στη διαδικασία και έλεγχο των μεταβλητών όπως η πίεση του αντιδραστήρα, οι ροές των αερίων και η θερμοκρασία του υποστρώματος. Επιπλέον, διαγνωστικές ικανότητες για ανίχνευση και ανάλυση των αποτυχιών του εξοπλισμού, απαιτήσεις συντήρησης και ακεραιότητα της διαδικασίας περιλαμβάνονται. Άμεση παρακολούθηση (real time) των παραμέτρων της διαδικασίας, καταστάσεις αποτυχίας και κατάσταση προϊόντος με υπολογιστές καθώς επίσης και με συνταγές διαδικασίας είναι αυτονόητα σε μοντέρνους εξοπλισμούς εναπόθεσης.

1.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Μια ευρεία ποικιλία εμπορικά διαθέσιμων τύπων εξοπλισμού είναι διαθέσιμη για την εναπόθεση λεπτών υμενίων. Κάθε τύπος εξοπλισμού έχει αναπτυχθεί επειδή έχει τα δικά του μοναδικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων. Ωστόσο, καθένας έχει και τους περιορισμούς του. Για τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του επιθυμητού υμενίου, είναι απαραίτητη η κατανόηση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων που διέπουν το κάθε τύπο εξοπλισμού.

Η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα των διαδικασιών είναι μεγάλης σημασίας ειδικά στην κατασκευή διατάξεων ημιαγωγών [37]. Πολλοί διαφορετικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία εναπόθεσης και είναι σημαντική η κατανόηση και ο έλεγχος αυτών των παραμέτρων. Για να γίνει ένας τύπος εξοπλισμού εναπόθεσης υμενίων αποδεκτός για κατασκευή διατάξεων απαιτείται ένας εκτεταμένος και προσεκτικός χαρακτηρισμός του. Οποιοσδήποτε ασταθής και μη ελεγχόμενος παράμετροι της εναπόθεσης πρέπει να βρεθούν και να διορθωθούν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Η ομοιομορφία των εναποτιθέμενων υμενίων, τόσο σε πάχος όσο και σε σύνθεση, είναι υψηλής σημασίας για τις περισσότερες διαδικασίες εναπόθεσης. Στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, μικρές μεταβολές στην ομοιομορφία του υμενίου μπορούν να έχουν μεγάλη επιρροή στην ολική απόδοση (yield) κατασκευής. Στα ολοκληρωμένα κυκλώματα απαιτούνται μεταβολές της ομοιομορφίας του υμενίου μικρότερες από 5%. Αναμένεται ότι οι απαιτήσεις ομοιομορφίας θα γίνουν περισσότερο αυστηρές, μειώνοντας το ποσοστό ανομοιομορφίας στο 1 με 2%. Αυτές οι απαιτήσεις θέτουν αυστηρούς κανόνες στο σχεδιασμό των αντιδραστήρων εναπόθεσης, της μεταφοράς των προδρόμων αερίων και τον έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας.

Ακόμη, είναι σημαντικό τα εναποτιθέμενα υμένια να μην επηρεάζουν τις δομές που ήδη έχουν σχηματιστεί στη διάταξη μέχρι το στάδιο αυτό (π.χ. να μην προκαλούν stress). Γι' αυτό, για την ομαλή και επιτυχημένη εναπόθεση ενός υμενίου, πρέπει να ληφθούν υπόψη θερμικά φαινόμενα, χημική και μεταλλουργική συμβατότητα καθώς επίσης και μηχανική σταθερότητα.

Σε μια ακολουθία διαδικασιών κατασκευής διάταξης, συχνά κανείς πρέπει να εναποθέσει υμένια σε μη επίπεδες επιφάνειες. Για παράδειγμα, στις δομές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, οι οπές επαφής με διαστάσεις μm ή και μικρότερες πρέπει να γεμίζουν με μεταλλικά υμένια χωρίς να σχηματίζονται κοιλότητες (voids). Επίσης πρέπει να καλύπτονται ομοιόμορφα δομές με μεγάλο λόγο βάρους προς εύρος (aspect ratio). Αυτό αναφέρεται ως βήμα επικάλυψης (step coverage) ή ομοιομορφία (conformality) [37]. Οι διάφορες διαδικασίες εναπόθεσης παρουσιάζουν αρκετές διαφορές όσον αφορά στο βήμα επικάλυψης. Για το λόγο αυτό κυρίως στην τεχνολογία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων απαιτούνται μέθοδοι εναπόθεσης ικανές να δώσουν καλή βηματική επικάλυψη σε δομές με μεγάλο λόγο βάρους προς εύρος. Επειδή οι μέθοδοι ΦΕΑ συνήθως δεν έχουν αυτήν την ικανότητα, έχουν εξ ολοκλήρου εκτοπιστεί από τη σημερινή τεχνολογία από μεθόδους ΧΕΑ. Μια σημαντική απαίτηση στις διατάξεις

ολοκληρωμένων κυκλωμάτων υψηλής πυκνότητας είναι η επιπεδοποίηση (planarization) της τοπογραφίας του υποστρώματος μετά την εναπόθεση του υμενίου. Αυτό είναι απαραίτητο στις διαδικασίες κατασκευής διατάξεων πολλών επιπέδων όπου απαιτούνται πάρα πολύ μικρές γεωμετρικές διαδοχικών φωτολιθογραφικών σχεδίων ή όπου το εναποτιθέμενο υλικό για βήμα επικάλυψης είναι ουσιαστικής σημασίας. Η απεικόνιση του σχεδίου κατά μήκος ολόκληρου του οπτικού πεδίου απαιτεί κατά το δυνατόν επίπεδη τοπογραφία επιφάνειας.

Να σημειωθεί τέλος, ότι μεγάλος αριθμός των παραμέτρων της διαδικασίας που μπορούν να επηρεάσουν την ομοιομορφία και τη σύνθεση των εναποτιθέμενων υμενίων κάνει πάρα πολύ επιθυμητή την παρακολούθηση των παραμέτρων εναπόθεσης τη στιγμή που γίνεται η διαδικασία. Πάρα πολλές παράμετροι της διαδικασίας όπως η πίεση του αντιδραστήρα, η θερμοκρασία του υποστρώματος, η σύνθεση του αερίου και οι ρυθμοί εναπόθεσης μπορούν να ελεγχτούν σε πραγματικό χρόνο. Ωστόσο, σημαντικές βελτιώσεις στην παρακολούθηση των διαδικασιών, στα αναλυτικά όργανα πραγματικού χρόνου και την προσομοίωση της διαδικασίας αναμένεται να γίνουν στα επόμενα χρόνια μεγαλώνοντας με αυτό τον τρόπο την απόδοση παραγωγής για την κατασκευή διατάξεων με εναποθέσεις λεπτών υμενίων.

1.4 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

1.4.1 Εφαρμογές των λεπτών υμενίων των οξειδίων

Τα οξείδια των μετάλλων μεταπτώσεως με διαστάσεις που φτάνουν στην κλίμακα των νανομέτρων, είναι πολύ υποσχόμενα υλικά για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, ως καταλύτες, για ηλεκτροχρωμικά υλικά και για αισθητήρες [38-41]. Γι' αυτό έχει γίνει μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων τεχνικών για σύνθεση των υλικών αυτών καθώς και για την μελέτη της δομής τους και των ιδιοτήτων τους [42-45].

Τα οξείδια του βολφραμίου WO_x (με $x < 3$) είναι μεγάλου ενδιαφέροντος και έχουν μελετηθεί λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων [41][46-51]. Έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή επίπεδων οθονών, φωτοηλεκτροχρωμικών «έξυπνων» παραθύρων, για οπτικές διατάξεις εγγραφής και διαγραφής, για αισθητήρες αερίων, υγρασίας, θερμοκρασίας κ.α. [41][46-50]

Οι νανοδομές των οξειδίων του μολυβδαινίου έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή λόγω του χαμηλού κόστους κατασκευής τους με τεχνικές εναπόθεσης από ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες και λόγω των πολλά υποσχόμενων ιδιοτήτων σε εφαρμογές ηλεκτροχρωμισμού (όπως «έξυπνα» παράθυρα), σε χημικούς αισθητήρες και στον τομέα των καταλυτών [52]. Τα οξείδια του μολυβδαινίου έχουν αυξημένα χαρακτηριστικά ηλεκτροφωταύγειας στη χρήση τους σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs). Τα χαρακτηριστικά αυτά βελτιώνονται σημαντικά με τη βελτιστοποίηση του πάχους του στρώματος έγχυσης οπών (Hole Injection Layer, HIL) από οξείδια του μολυβδαινίου (MoO_3) και έτσι μπορεί να επιτευχθεί χαμηλότερη τάση οδήγησης και υψηλότερη απόδοση μετατροπής ισχύος στις OLEDs, αυξάνοντας και τη διάρκεια ζωής τους [53]. Τα οξείδια του μολυβδαινίου (MoO_3) επάγουν μεγάλα δίπολα διεπαφής τα οποία αυξάνουν σημαντικά το έργο εξόδου σε επιφάνειες Au και Al. Αυτή είναι η κύρια προέλευση της βελτίωσης της διάχυσης των φορέων στις οργανικές διατάξεις [54].

Ο κλασικότερος τρόπος παρασκευής των οξειδίων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου είναι η θερμική οξειδωση μεταλλικών υμενίων βολφραμίου και μολυβδαινίου, αντίστοιχα. Σημαντικά μειονεκτήματα αυτού του τρόπου δημιουργίας των οξειδίων είναι το υψηλό κόστος και κυρίως το γεγονός ότι απαιτούν σχετικά πολύωρη παρασκευή. Η μεγάλη σημασία και χρησιμότητα των υμενίων αυτών οδήγησε σε

επισταμένη μελέτη εύρεσης εναλλακτικών μεθόδων παρασκευής. Έτσι, για παράδειγμα, σχετικά πρόσφατα [55] θερμαίνοντας ένα νήμα βολφραμίου υπό κενό σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 1200 °C, επιτυγχάνονται υμένα WO_x αποτελούμενα από νανοκολώνες.

1.4.2 Εφαρμογή υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις

Ηλεκτροχρωμισμός ονομάζεται το φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών ενός υλικού που προκαλείται από την εισαγωγή-εξαγωγή ιόντων σε αυτό υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Εμφανίζεται σε αρκετά ανόργανα και οργανικά υλικά με τα πρώτα να είναι περισσότερο γνωστά λόγω των δυνατοτήτων που έχουν για πρακτικές εφαρμογές. Το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο εμφανίζεται ιδιαίτερα έντονο στα οξειδία των μετάλλων και κυρίως στα οξειδία βολφραμίου (WO_3), μολυβδαινίου (MoO_3) κ.α.

Υπάρχουν πολλές χρήσεις για υλικά, των οποίων οι οπτικές ιδιότητες μεταβάλλονται αντιστρεπτά, με την εφαρμογή χαμηλής τάσης. Οι βασικές εφαρμογές των ηλεκτροχρωμικών συσκευών είναι τέσσερις και είναι η απεικόνιση πληροφοριών (information display) σε συσκευές οπτικής απεικόνισης, σαν καθρέφτες μεταβαλλόμενης ανακλαστικότητας π.χ. για αντιθαμβωτικούς καθρέπτες (anti-glare mirrors) σε αυτοκίνητα, ως επιφάνεια με μεταβαλλόμενο συντελεστή εκπομπής π.χ. για έλεγχο θερμοκρασιών στα διαστημόπλοια, όπου υπάρχει κυρίως ανταλλαγή θερμότητας με ακτινοβολία και τέλος η σημαντικότερη εφαρμογή τους, που είναι τα «έξυπνα» παράθυρα [56].

Με εφαρμογή συνεχούς τάσης μερικών βολτ αυτά τα παράθυρα μεταβάλλουν τη διαπερατότητά τους και από διαφανή μετατρέπονται σε αδιαφανή και συνεπώς δίνουν τη δυνατότητα στο χρήστη να ελέγχει δυναμικά το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται στο εσωτερικό του κτηρίου. Τέτοια παράθυρα εξοικονομούν ενέργεια και δημιουργούν ευχάριστο κλίμα στο εσωτερικό των χώρων που τα χρησιμοποιούν.

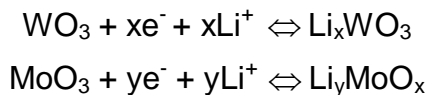
Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα είναι συσκευές ενεργού ελέγχου της ηλιακής ακτινοβολίας [57]. Εκμεταλλεύονται την ιδιότητα διαφόρων οξειδίων μετάλλων (WO_3 , MoO_3 , V_2O_5) να χρωματίζονται αντιστρεπτά με την εισαγωγή-εξαγωγή ευκίνητων ιόντων (H^+ , Li^+ , Na^+) [58] στο πλέγμα τους. Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα με την εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού (περί τα 3 - 5 V DC) μεταβάλλουν αντιστρεπτά τη διαπερατότητά τους στο ορατό και εγγύς υπέρυθρο.

Μια τυπική ηλεκτροχρωμική συσκευή έχει δομή 5 στρωμάτων:

- Διαφανές και ηλεκτρικά αγώγιμο υμένιο (συνήθως οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου, ITO), σε υπόστρωμα γυαλί.
- Ηλεκτροχρωμικό υμένιο, που είναι το οπτικά ενεργό τμήμα της συσκευής (συνήθως WO_3 , MoO_3).
- Ηλεκτρολύτη (πολυμερή ή στερεό) με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.
- Υμένιο αποθήκη ιόντων (V_2O_5 , NiO_2 κ.α.).
- Ένα δεύτερο διαφανές και αγώγιμο υμένιο.

Ο τρόπος λειτουργίας μιας τέτοιας συσκευής είναι ο ακόλουθος. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού μερικών βολτ, και πολώνοντας αρνητικά το ηλεκτροχρωμικό υμένιο (WO_3 , MoO_3), ιόντα Li^+ εξέρχονται από την αποθήκη ιόντων και μαζί με εκείνα που βρίσκονται στον ηλεκτρολύτη εισέρχονται στο υμένιο σχηματίζοντας αντίστοιχα τις

ενώσεις Li_xWO_3 και Li_yMoO_x , οι οποίες έχουν μπλε χρώμα. Επίσης για ισοστάθμιση φορτίου είναι απαραίτητη η ταυτόχρονη εισαγωγή ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα στο WO_3 και MoO_3 μέσω του διαφανούς αγωγού. Η διαδικασία αυτή είναι πλήρως αντιστρεπτή. Με την αντιστροφή της πολικότητας του εφαρμοζόμενου δυναμικού, αντιστρέφεται η φορά κίνησης των ιόντων με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό της συσκευής. Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να παρασταθεί με μια αντίδραση οξειδοαναγωγής [57][58]:



1.4.3 Εφαρμογή των υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου για χημική ανίχνευση

Οι αισθητήρες αποτελούν μέσα επικοινωνίας μεταξύ του πραγματικού ή αλλιώς αναλογικού κόσμου της φύσης και του ψηφιακού κόσμου των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των σύγχρονων συστημάτων μεταφοράς πληροφορίας. Με τους αισθητήρες δίνεται η δυνατότητα της λήψης πληροφορίας σε πραγματικό χρόνο για πράγματα που μπορούν να γίνουν αντιληπτά με τις αισθήσεις αλλά και για πράγματα που δεν μπορούν να ανιχνευθούν από τον άνθρωπο και τα οποία θα μπορούσαν να είναι επικίνδυνα ή ωφέλιμα γι' αυτόν.

Έτσι λοιπόν ως αισθητήρας (sensor) θεωρείται μια διάταξη που ανιχνεύει μία διέγερση και την μετατρέπει σε ένα μετρήσιμο σήμα. Αποτελείται από δύο μέρη, το μετατροπέα (transducer) που μετατρέπει τη διέγερση σε σήμα, και το κύκλωμα οδήγησης (driving circuit) που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε κάποιο σήμα τυποποιημένης μορφής [59].

Χημικός αισθητήρας είναι μια διάταξη που μετατρέπει μια χημική πληροφορία (διέγερση) σε αναλυτικά χρήσιμο σήμα. Ο μετατροπέας ενός χημικού αισθητήρα αποτελείται από δύο βασικά μέρη. Το πρώτο μέρος αποτελεί το στοιχείο αναγνώρισης ή ευαίσθητο στρώμα και καθορίζει την επιλεκτικότητα του αισθητήρα. Για τους χημικούς αισθητήρες το επιλεκτικό στρώμα είναι ένα κατάλληλα επιλεγμένο υλικό που έχει την ικανότητα είτε να αντιδρά είτε να προσροφά/απορροφά μόρια αναλύτη. Συνήθως τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι πολυμερή, μέταλλα ή οξείδια μετάλλων, μοριακοί κρύσταλλοι κ.α. Το δεύτερο μέρος του χημικού αισθητήρα είναι ο φυσικός μετατροπέας, δηλαδή μια διάταξη ικανή να ανιχνεύει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ευαίσθητου στρώματος και των υπό ανίχνευση μορίων (αναλύτες) και να την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα.

Μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά που προσδιορίζουν ένα χημικό αισθητήρα είναι η ευαισθησία (sensitivity), η αντιστρεψιμότητα (reversibility), ο χρόνος απόκρισης/ανάκαμψης (response/recovery time) και το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD). Η ευαισθησία δείχνει πώς ανταποκρίνεται ο αισθητήρας σε μια δεδομένη συγκέντρωση του αναλύτη. Δηλαδή αναφέρεται στη μεταβολή του σήματος για συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλύτη.

Η αντιστρεψιμότητα αναφέρεται στην εξάρτηση της απόκρισης του αισθητήρα από προηγούμενη έκθεσή του σε αναλύτες ή στον τρόπο που ο αισθητήρας επανέρχεται στην αρχική κατάσταση μετά την απομάκρυνση του αναλύτη. Ο χρόνος απόκρισης/ανάκαμψης αναφέρεται συνήθως στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας για να αποκτήσει το 90% της σταθερής τιμής του κατά την εμφάνιση/απομάκρυνση του αναλύτη. Το όριο ανίχνευσης σχετίζεται με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ενός αναλύτη που μπορεί να ανιχνευτεί. Οι τιμές συγκέντρωσης πάνω από το όριο ανίχνευσης ενός

αναλύτη δείχνουν την παρουσία του στο χώρο, ενώ για τιμές χαμηλότερες, η ουσία δεν είναι ανιχνεύσιμη [59].

Οι αισθητήρες με υμένια βολφραμίου και μολυβδαινίου παρουσιάζουν αρκετά σημαντικές μεταβολές της αντίστασής τους σε διάφορες συγκεντρώσεις υδρογόνου καθώς επίσης και για διάφορες θερμοκρασίες θέρμανσης. Σε θερμοκρασίες από 200 έως 500 °C τα επιφανειακά άτομα οξυγόνου του υμενίου αντιδρούν με το υδρογόνο της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα να χαλαρώνει ο αντίστοιχος δεσμός W-O ή Mo-O και τα ηλεκτρόνια του δεσμού αυτού να διατίθενται για την αγωγή του ρεύματος. Έτσι, μειώνεται η αντίσταση. Όταν το υδρογόνο απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα οι δεσμοί αυτοί επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια ξαναδεσμεύονται με αποτέλεσμα η αντίσταση να ξαναπαίρνει την αρχική της τιμή. Να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία προτείνονται μηχανισμοί που αναφέρονται σε πολυκρυσταλλικά μεταλλικά οξείδια [59]. Σύμφωνα με τους μηχανισμούς αυτούς τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας υπερβαίνουν ένα φράγμα δυναμικού για να μεταβούν από τον έναν κρυσταλλίτη στον άλλο. Το ύψος του φράγματος μειώνεται με την παρουσία αναγωγικών συνήθως αερίων στην ατμόσφαιρα.

Τα υμένια παρουσιάζουν ικανοποιητικά χαρακτηριστικά όσον αφορά την απόκριση, τη σταθερότητα και επαναληψιμότητα που έχουν. Η εναπόθεση ενός λεπτού μεταλλικού καταλυτικού στρώματος (συνήθως χρυσού ή πλατίνας) βελτιώνει τις αισθητήριες ιδιότητες των υμενίων αυτών.

1.4.4 Χρήση υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου για τη βελτίωση έγχυσης και μεταφοράς ηλεκτρονίων από την κάθοδο, σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός

Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών τεχνολογιών κατασκευής οθονών, όπως υψηλή φωτεινότητα και αντίθεση, υψηλή απόδοση εκπομπής, μικρό χρόνο απόκρισης, πλατιά γωνία θέασης και χαμηλή κατανάλωση ισχύος. Επιπλέον, προσφέρουν τη δυνατότητα για χαμηλό κόστος λόγω των φθηνών υλικών και μεθόδων κατασκευής που χρησιμοποιούν. Οι οθόνες OLED μπορούν να κατασκευαστούν πάνω σε διάφορα υποστρώματα (περιλαμβανομένων και των εύκαμπτων υποστρωμάτων) και προσφέρουν ουσιαστικά απεριόριστη επιλογή χρωμάτων. Η τεχνολογική υπόσχεση αυτών των μοναδικών χαρακτηριστικών τοποθετεί τις OLEDs στο προσκήνιο των ερευνητικών προσπαθειών των κυβερνήσεων, των βιομηχανιών και των πανεπιστημίων. Μεγάλοι βιομηχανικοί κολοσσοί και άλλοι μικρότεροι έχουν επενδύσει πάρα πολλά χρήματα στην έρευνα και ανάπτυξη των OLEDs.

Από την ανακάλυψη των οργανικών συσκευών εκπομπής φωτός, έχει υπάρξει τεράστιο ενδιαφέρον για την κατασκευή OLEDs με υψηλή αποδοτικότητα και μεγάλο χρόνο ζωής για οθόνες και εφαρμογές φωτισμού [60]. Με σκοπό να μειωθεί η τάση λειτουργίας τους, και χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος, είναι σημαντικό να βελτιωθεί η έγχυση φορέων από τα ηλεκτρόδια και να αυξηθεί η ευκινησία των φορτίων και η αγωγιμότητα του υλικού εκπομπής (active layer). Γενικά, στις OLEDs που βασίζονται σε πολυμερή (PLEDs), η έγχυση των ηλεκτρονίων είναι περισσότερο δύσκολη απ' ό,τι των οπών λόγω της παρουσίας υψηλού ενεργειακού φραγμού όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια καθόδου με υψηλό έργο εξόδου όπως το Al ή ο Ag. Γι' αυτό έχουν γίνει πολλές προσπάθειες να βελτιωθεί η έγχυση ηλεκτρονίων περιλαμβάνοντας τη χρήση μετάλλων χαμηλού έργου εξόδου όπως Ca και Mg [61][62] και την εισαγωγή λεπτών διηλεκτρικών στρωμάτων, όπως LiF, MgO και MgF₂ στην διεπιφάνεια καθόδου/πολυμερούς. Η χρήση

αυτών των υλικών έχει ως σκοπό την αύξηση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου και την αποδοτικότερη έγχυση ηλεκτρονίων από την κάθοδο στον ημιαγωγό εκπομπής μέσω του φαινομένου σήραγγας [63][64]. Από την άλλη μεριά, οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως όπως MoO_3 , WO_3 και V_2O_5 με υψηλό έργο εξόδου έχουν χρησιμοποιηθεί για να διευκολύνουν την έγχυση φορέων από το ηλεκτρόδιο της ανόδου [65][66]. Ειδικά το υψηλό έργο εξόδου του οξειδίου του βολφραμίου (WO_3) συντελεί στη δημιουργία μιας απλοποιημένης δομής OLED υψηλής απόδοσης, εξαιτίας επαρκούς έγχυσης οπών μέσα σε ένα ευρέος χάσματος οργανικό υλικό με χαμηλό επίπεδο υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) [65].

Με την εισαγωγή ενός πολύ λεπτού υμενίου WO_3 ή MoO_3 , μεταξύ της καθόδου και του στρώματος εκπομπής, υπάρχει παρουσία μιας πρόσθετης πυκνότητας καταστάσεων παρακάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, η οποία διευκολύνει την έγχυση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο αλουμινίου (κάθοδος) προς το στρώμα εκπομπής και συνεισφέρει στην αύξηση του ρυθμού έγχυσης ηλεκτρονίων οπότε συντελεί στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Αυτό συμβαίνει διότι το ανηγμένο υμένιο των οξειδίων παρουσιάζει κάποιες ενεργειακές καταστάσεις σε ενέργειες μεταξύ του έργου εξόδου του αλουμινίου και του κατώτερου σημείου μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (LUMO) του πολυμερούς. Έτσι, είναι πιο εύκολη η μετάβαση των ηλεκτρονίων από το αλουμίνιο διαμέσου αυτών των ενεργειακών καταστάσεων στο LUMO του στρώματος εκπομπής. Στο στρώμα εκπομπής γίνεται επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών με αποτέλεσμα να δημιουργούνται εξιτόνια τα οποία αποδιεγειρόμενα παράγουν φως. Αυξάνεται ο αριθμός των εξιτονίων άρα και η εκπομπή φωτός, ενώ παράλληλα μειώνει την τάση λειτουργίας. Ανόπτηση των διατάξεων PLEDs συντελεί σε σημαντική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (μέχρι έναν παράγοντα ίσο με 3) αφού συντελεί στην κρυσταλοποίηση των υμενίων διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την έγχυση ηλεκτρονίων.

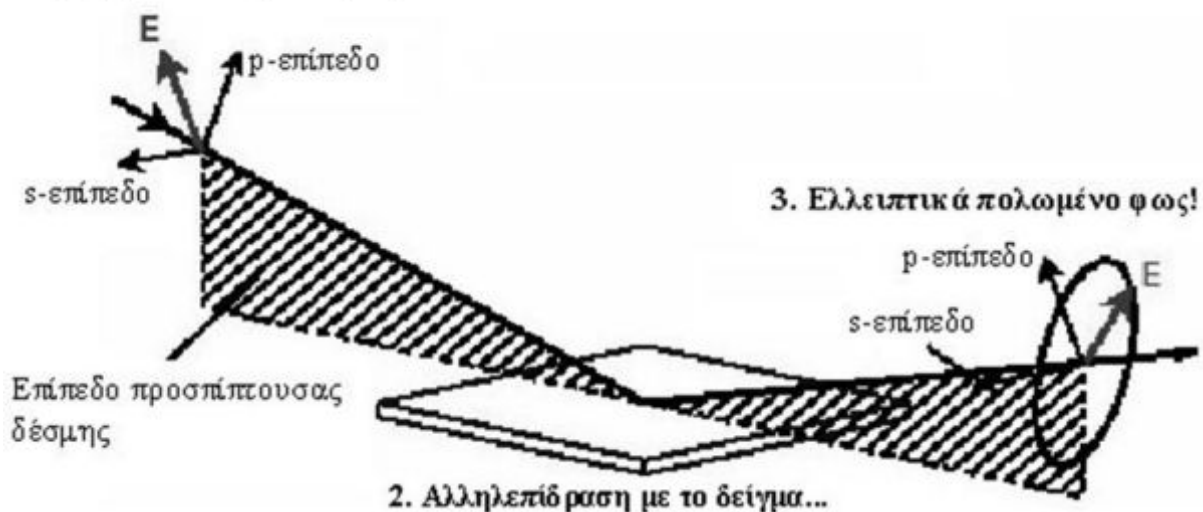
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΛΛΕΙΨΟΜΕΤΡΙΑ (SE)

Η φασματοσκοπική ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry, SE) [67-70] αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μέθοδο για τη μελέτη λεπτών υμενίων. Βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός η οποία αλληλεπιδρά με το προς ανάλυση υλικό και σε κάθε μήκος κύματος μετρά δυο μεγέθη: το Ψ και το Δ . Με εφαρμογή των εξισώσεων Fresnel και κατάλληλη μαθηματική ανάλυση των μεγεθών Ψ και Δ προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για το πάχος, τις οπτικές ιδιότητες και άλλα χαρακτηριστικά ενός μονοστρωματικού ή πολυστρωματικού δείγματος.

1. Γραμμικά πολωμένο φως...



Εικόνα 2-1: Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με μια μονοστρωματική ή πολυστρωματική επιφάνεια. Το αρχικά γραμμικά πολωμένο φως αλληλεπιδρά με το δείγμα και μετατρέπεται σε ελλειπτικά πολωμένο φως. Η αλλαγή της κατάστασης πόλωσης αναλύεται και από αυτήν εξάγονται τα αποτελέσματα.

Ο μαθηματικός φορμαλισμός της ελλειψομετρικής ανάλυσης βασίζεται στις εξισώσεις Fresnel, που περιγράφουν την ανάκλαση και διάθλαση μιας δέσμης πολωμένου φωτός σε ένα επίπεδο πολυστρωματικό υλικό. Αυτές οι εξισώσεις προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων Maxwell. Η ελλειψομετρική μέτρηση εκφράζεται μέσω δυο παραμέτρων, του Ψ και του Δ , οι οποίες καλούνται ελλειψομετρικές γωνίες. Συγκεκριμένα, το Δ ονομάζεται σχετική καθυστέρηση (relative retardation) και το Ψ ονομάζεται εξαρτώμενη από την πόλωση γωνία απωλειών (polarization dependent loss angle). Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$\tan(\Psi) e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s}$$

όπου τα r_p και r_s είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την p και s συνιστώσα του πολωμένου φωτός.

Με την SE η μέτρηση του πάχους και των οπτικών ιδιοτήτων ενός υμενίου δεν είναι άμεση. Με την ελλειψομετρική μέθοδο εξάγονται τιμές για το Ψ και το Δ , οι οποίες κατόπιν πρέπει να αναλυθούν ούτως ώστε να προσδιορισθούν οι τιμές παραμέτρων που ζητούνται.

Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής. Αρχικά, τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του SE έτσι ώστε η δέσμη φωτός να προσπίπτει μόνο στο δείγμα, του οποίου επιθυμείται η ανάλυση και πραγματοποιείται ευθυγράμμιση και μεγιστοποίηση σήματος που φθάνει στον ανιχνευτή. Ακολούθως πραγματοποιείται η μέτρηση (λαμβάνονται τα δεδομένα Ψ και Δ), η οποία δεν διαρκεί περισσότερο από 2 sec. Ο χρόνος αυτός αυξάνει αν επιλεχθεί να γίνουν περισσότερες επαναλήψεις (λήψεις Ψ και Δ) για τη μείωση του θορύβου. Κατόπιν επιλέγεται το μοντέλο για την προσομοίωση του δείγματος και πραγματοποιείται η διαδικασία προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ελέγχονται και εάν δεν συγκρίνονται επαρκώς με τα πειραματικά (Ψ και Δ), επαναλαμβάνεται η ανάλυση με νέες αρχικές τιμές ή επιλέγεται νέο μοντέλο.

Στη διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου απαιτείται να οριστούν τα υμένια του δείγματος (stacking sequence) καθώς και οι οπτικές τους ιδιότητες. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση δεδομένων από π.χ. τη βιβλιογραφία (tabulated), είτε με τη χρήση κατάλληλων συναρτήσεων για τη πρόρρηση των οπτικών ιδιοτήτων του κάθε υμενίου (dispersion functions), οι παράμετροι των οποίων μπορούν κατόπιν να προσαρμοστούν στα πειραματικά δεδομένα.

2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XPS)

Όταν φωτόνια με κατάλληλη ενέργεια απορροφηθούν από ένα στερεό, είναι πιθανό ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη στοιβάδα σθένους ή σε εσωτερική στοιβάδα, να απορροφήσει αρκετή ενέργεια για να εκπεμφθεί από το άτομο (Εικόνα 2-2α). Τα ηλεκτρόνια που παράγονται με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια. Η εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου, μπορεί να περιγραφεί από τα εξής στάδια [71][72]:

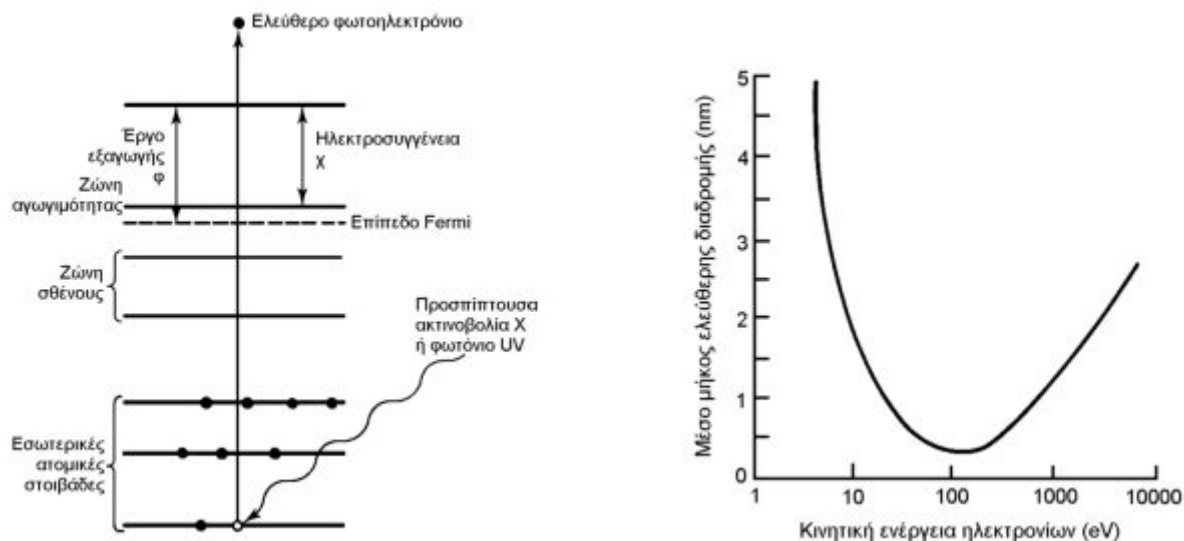
1. Απορρόφηση ενός φωτονίου από άτομο και εξαγωγή ενός φωτοηλεκτρονίου.
2. Πορεία του φωτοηλεκτρονίου προς την επιφάνεια του στερεού.
3. Διαφυγή του φωτοηλεκτρονίου από το στερεό.

Συνήθως χρησιμοποιούνται φωτόνια με ενέργειες στην περιοχή των ακτινών X για να διεγερθούν ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων, ενώ φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους χρησιμοποιούνται για να διεγερθούν φωτόνια της στοιβάδας σθένους.

Το βάθος διείσδυσης των ακτινών X είναι αρκετά μεγάλο (της τάξης των μικρών). Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια που τελικά εξέρχονται από την επιφάνεια και τελικά ανιχνεύονται, προέρχονται από μια πολύ μικρή περιοχή κοντά στην επιφάνεια. Τα φωτοηλεκτρόνια που διεγείρονται από μεγαλύτερα βάθη, σκεδάζονται ανελαστικά και τελικά χάνουν την ενέργειά τους χωρίς να καταφέρουν να διαφύγουν από το στερεό.

Στην Εικόνα 2-2β φαίνεται η μεταβολή του μέσου μήκους ελεύθερης διαδρομής για ανελαστική σκέδαση ως προς την αρχική κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων. Τέτοια διαγράμματα χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν την τεχνική μετρήσεων XPS, εκλέγοντας την κατάλληλη ενέργεια φωτονίων προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το μήκος ελεύθερης διαδρομής ανελαστικής σκέδασης. Η συσκευή που επιτρέπει τη συνεχή ρύθμιση της ενέργειας των φωτονίων από το υπεριώδες έως την περιοχή των ακτινών X και χρησιμοποιείται στην τεχνική XPS, είναι το σύγχροτρον. Επίσης, χρησιμοποιούνται συσκευές εκκένωσης αερίου He I και He II που δίνουν ενέργειες γύρω στα 21 eV και 41 eV στην περιοχή του υπεριώδους, ενώ για την περιοχή των ακτινών X

χρησιμοποιούνται πηγές που δίνουν τις γραμμές Κα του Mg (περίπου 1245 eV) και του Al (περίπου 1487 eV).



Εικόνα 2-2: α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εξαγωγής ενός φωτοηλεκτρονίου.

β) Μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής ανελαστικής σκέδασης ηλεκτρονίου σε ένα στερεό.

Το φάσμα των φωτοηλεκτρονίων σε γενικές γραμμές περιέχει πληροφορίες από την επιφάνεια καθώς και από μια περιοχή μικρού βάθους ($\approx 100 \text{ \AA}$) κοντά στην επιφάνεια. Επειδή η μέθοδος XPS είναι ικανή να ανιχνεύσει στοιχεία με πολύ μικρή συγκέντρωση (από 0,1% έως 1%), είναι δυνατόν να ανιχνευθούν προσμίξεις οι οποίες απορροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού από την ατμόσφαιρα. Για να αποφευχθεί κάτι τέτοιο, υπάρχουν διάφορες τεχνικές, μερικές από τις οποίες στηρίζονται στη διαφοροποίηση της επιφάνειας από την περιοχή που μελετάται (για παράδειγμα καθαρισμός με βομβαρδισμό ιόντων).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις XPS αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- Πηγή ακτίνων X: Η πηγή ακτίνων X μπορεί να είναι άνοδος αλουμινίου ή μαγνησίου. Επίσης η πηγή μπορεί να είναι επιταχυντής σύγχροτρον που παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ρύθμισης με συνεχή τρόπο της συχνότητας της ακτινοβολίας. Οποιαδήποτε κι αν είναι η πηγή, χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας που επιτρέπει τον αυστηρό καθορισμό της ενέργειας των ακτίνων X.
- Αναλυτής ηλεκτρονίων: Πρόκειται για επιταχυντή ηλεκτρονίων καθώς και σύστημα εστίασης ηλεκτρονικών φακών.
- Ανιχνευτής: Συσκευή με την οποία ανιχνεύονται τα φωτοηλεκτρόνια και ενισχύεται το πρωτογενές σήμα.
- Σύστημα δημιουργίας κενού: Το κενό είναι απολύτως απαραίτητο για την ανίχνευση των φωτοηλεκτρονίων. Χρησιμοποιούνται συστήματα δημιουργίας υπέρ υψηλού κενού (ultra high vacuum) που αποτελούνται από αντλίες διάχυσης, μοριακές (turbo), ιοντικές και κρυογενικές, κατάλληλα συνδυασμένες.
- Βοηθητικά περιφερειακά: Αυτά μπορεί να είναι συστήματα ελέγχου της θερμοκρασίας του δείγματος, πυροβόλο ιόντων για καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος ή για μετρήσεις κατανομής κατά βάθος. Σε γενικές γραμμές, ο βοηθητικός εξοπλισμός εξαρτάται από τη φύση των μετρήσεων. Για παράδειγμα,

μετρήσεις σε μονωτές, όπως οξείδια του πυριτίου, έχουν σαν συνέπεια την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών φορτίων που εμποδίζουν τα φωτοηλεκτρόνια να φτάσουν στον αναλυτή. Επομένως χρειάζεται κάποιος τρόπος αποφόρτισης του δείγματος.

Το φάσμα φωτοηλεκτρονίων ενός δείγματος δεν είναι άμεσα χρήσιμο για άντληση πληροφοριών, αλλά πρέπει να επεξεργαστεί. Τα κυριότερα στάδια επεξεργασίας είναι τα εξής:

- Αρχικά το σήμα περνάει από φίλτρα που αυξάνουν το λόγο σήματος προς θόρυβο και ομαλοποιούν την καμπύλη (smoothing). Η τεχνική της ομαλοποίησης στηρίζεται σε αριθμητικές μεθόδους που προσεγγίζουν τμήματα της καμπύλης με πολυώνυμα. Ο χειριστής μπορεί να καθορίσει το εύρος αυτών των τμημάτων καθώς και το βαθμό των πολυωνύμων.
- Το πρωτογενές σήμα βρίσκεται πάνω σε υπόβαθρο (background) που συνηθέστερα οφείλεται σε θόρυβο και ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Επίσης μπορεί να υπάρχουν κορυφές δορυφόροι δίπλα στις κύριες κορυφές του φάσματος, οι οποίες εμφανίζονται όταν οι ακτίνες X δεν είναι μονοχρωματικές. Όλα αυτά τα στοιχεία αφαιρούνται από το φάσμα με τη βοήθεια πολλών τεχνικών (πιο συχνά χρησιμοποιούμενη είναι η τεχνική Shirley).
- Μετά την αφαίρεση όλων των παρασιτικών στοιχείων γίνεται αποσυνέλιξη (deconvolution) του φάσματος. Η αποσυνέλιξη είναι μαθηματική τεχνική που εφαρμόζεται αν είναι γνωστά τα δεδομένα και η συνάρτηση απόκρισης που έδωσε αυτά τα δεδομένα. Συνηθέστερα για την αποσυνέλιξη χρησιμοποιείται ο ταχύς μετασχηματισμός Fourier (Fast Fourier Transform).
- Το σημαντικότερο στάδιο στην επεξεργασία των δεδομένων είναι η προσέγγισή τους από θεωρητική καμπύλη με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό παραμέτρων όπως το εύρος και η ενέργεια μιας κορυφής. Η πειραματική καμπύλη προσεγγίζεται από την υπέρθεση ανεξάρτητων κορυφών συνελιγμένων με Γκαουσιανή καμπύλη.

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση είναι δυνατή εάν η σχετική συγκέντρωση του στοιχείου που ανιχνεύεται είναι μεγαλύτερη από 1%.

2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

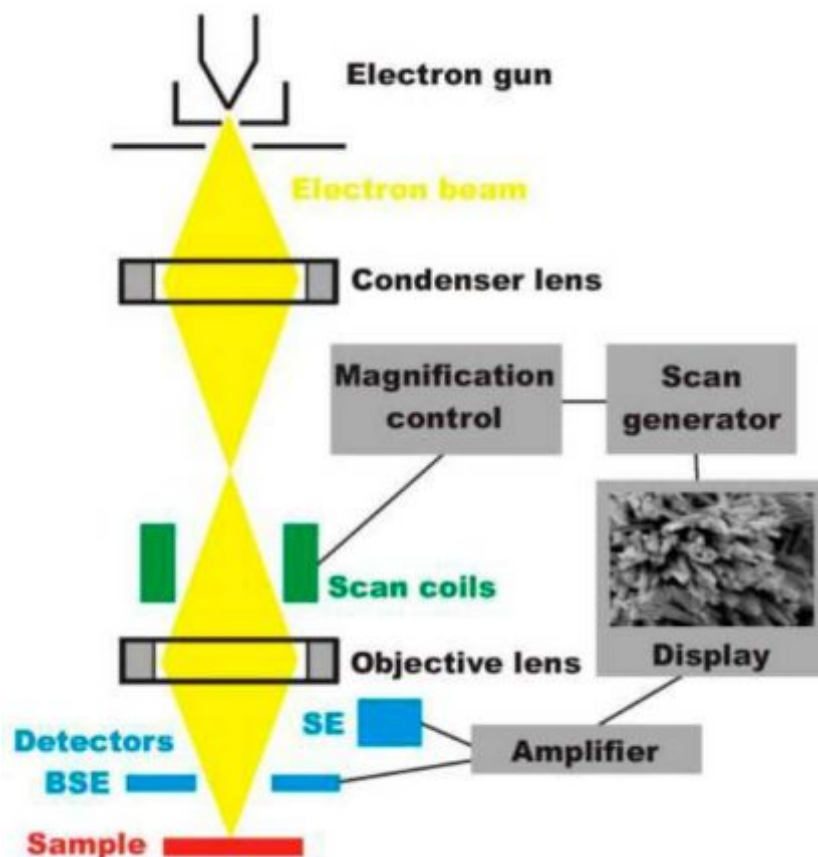
Σε αναλογία με το οπτικό μικροσκόπιο, με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να σχηματιστεί είδωλο μεγαλύτερο του αντικειμένου αλλά αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων και οι «φακοί», που ονομάζονται ηλεκτρομαγνητικοί, είναι πηνία [1][73]. Όπως και στα οπτικά μικροσκόπια ορίζονται τα μεγέθη: μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα, βάθος πεδίου και σφαιρική εκτροπή.

- Μεγέθυνση είναι ο λόγος των μεγεθών ειδώλου προς αντικείμενο.
- Διακριτική ικανότητα είναι η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο σημείων ώστε να διακρίνονται ως διαφορετικά σημεία.
- Βάθος πεδίου ονομάζεται το εύρος θέσεων του αντικειμένου γύρω από τη θέση ακριβούς εστίασης για τις οποίες δεν διακρίνεται μεταβολή της οξύτητας του ειδώλου.
- Σφαιρική εκτροπή είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δημιουργείται ένας δίσκος ελάχιστης θόλωσης ως αποτέλεσμα της διαφοράς των σημείων εστίασης για σημεία του αντικειμένου που βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον

οπτικό άξονα του φακού. Οι φακοί των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων παρουσιάζουν μεγαλύτερη σφαιρική εκτροπή από τους οπτικούς φακούς.

Γενικά, αυξάνοντας την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων, δηλαδή μειώνοντας το μήκος κύματος, αυξάνεται η διακριτική ικανότητα και το βάθος πεδίου. Η διακριτική ικανότητα αυξάνεται και όταν μεγαλώνει το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού αλλά ταυτόχρονα μειώνεται το βάθος πεδίου.

Η δέσμη ηλεκτρονίων συνήθως παράγεται από το ηλεκτρονικό κανόνι που βασίζεται στη θερμιοδική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί είναι πηνία τυλιγμένα γύρω από πυρήνα μαλακού σιδήρου και σε ένα μικρό διάκενο που υπάρχει παράγεται το μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης που εισέρχονται στο δείγμα ονομάζονται πρωτογενή και μπορούν να σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Στην πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τον πυρήνα ή τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και αλλάζουν κατεύθυνση αλλά όχι ενέργεια.



Εικόνα 2-3: Σχηματικό διάγραμμα SEM.

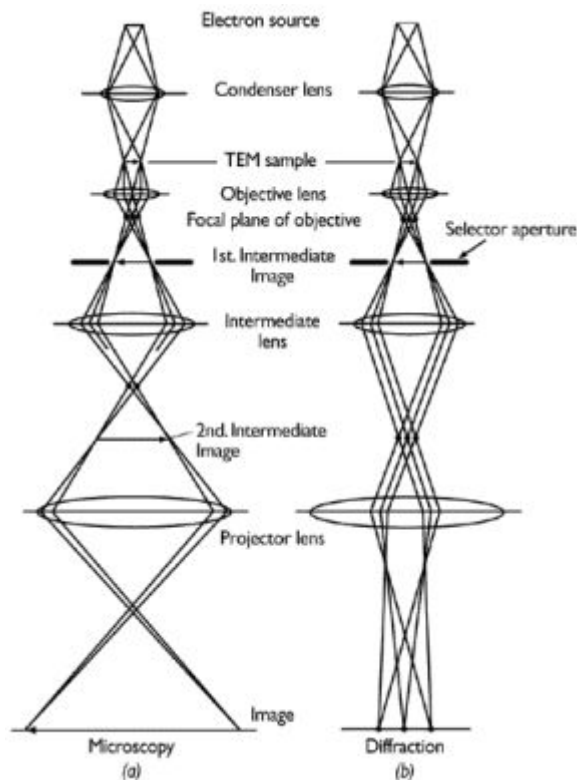
Η ελαστική σκέδαση κατά Bragg των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, δίνοντας πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος) ή πλασμόνια (ταλαντώσεις φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγώγιμα υλικά) ή ιονίζει άτομα του υλικού με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X από τις οποίες, με κατάλληλο ανιχνευτή, γίνεται ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία προήλθαν (EDAX).

Επίσης, υπάρχουν και τα λεγόμενα δευτερογενή φαινόμενα που σχετίζονται με ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (Secondary Electrons, SE) (<50 eV) προερχόμενα από το δείγμα μετά από ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος στο SEM.

Τέλος, τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια είναι αυτά που προέρχονται από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια, επομένως προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (Rutherford). Επειδή στη σκέδαση Rutherford η ενεργός διατομή σκέδασης είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης του ατομικού αριθμού (Z^4), τα πιο βαριά άτομα σκεδάζουν εντονότερα δίνοντας μια εκτίμηση της σύστασης του δείγματος.

Στην Εικόνα 2-3 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM). Διακρίνονται το κανόνι ηλεκτρονίων, οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί και οι ανιχνευτές δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE). Τυπικές ενέργειες της δέσμης ηλεκτρονίων είναι μεταξύ 1 και 40 keV και διακριτική ικανότητα 3 έως 5 nm.

2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM)



Εικόνα 2-4: Σχηματικό διάγραμμα TEM.

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) [1][73] παρουσιάζεται στην Εικόνα 2-4, όπου φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα τόσο για εικόνα περίθλασης όσο και για εικόνα φωτεινού πεδίου. Η διακριτική ικανότητα των σύγχρονων TEM είναι 0,15 - 0,35 nm. Αν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτραπεί η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα μπορούν να σχηματιστούν εικόνες των οποίων το κοντράστ οφείλεται στη διαφορετική φάση των κυματοσυναρτήσεων των

ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM). Από τις εικόνες αυτές με τη βοήθεια προσομοιώσεων μπορεί να γίνει ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων και κατά συνέπεια απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο των κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.

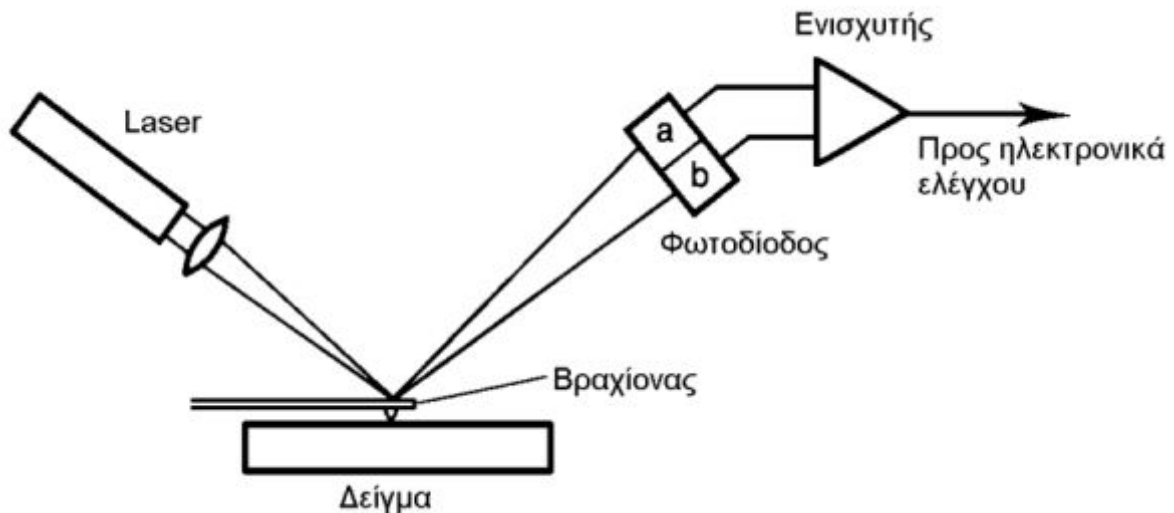
2.5 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscope, AFM) είναι ένα από τα γνωστότερα εργαλεία μέτρησης, απεικόνισης και διαχείρισης υψομετρικών διαφορών σε νανοκλίμακα [74]. Το AFM είναι ένα μικροσκόπιο σάρωσης υψηλής ανάλυσης με περιγραφόμενη ανάλυση κλασμάτων νανομέτρου, δηλαδή 1000 φορές καλύτερη από το όριο της οπτικής περίθλασης.

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων είναι μια απλή ως προς την ιδέα τεχνική [71][75]. Στην Εικόνα 2-5 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων. Η σάρωση πραγματοποιείται από βελόνα (tip) λειασμένη σε ατομικό επίπεδο η οποία είναι τοποθετημένη επάνω σε ένα πολύ ελαστικό βραχίονα (cantilever). Η μορφολογία της επιφάνειας προκαλεί τη μετατόπιση του βραχίονα, η οποία ανιχνεύεται από ακτίνα laser.

Κατά τη λειτουργία ενός AFM μικροσκοπίου μετρούνται διαφορές στις δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας. Οι δυνάμεις αυτές εμφανίζονται ανεξαρτήτως από το αν η μελετώμενη επιφάνεια είναι αγώγιμη ή μη. Η ακίδα βρίσκεται στο άκρο ενός ελάσματος. Από το νόμο του Hooke είναι γνωστή η σχέση μεταξύ δύναμης F και παραμόρφωσης Δx ενός ελατηρίου και είναι:

$$F = - K \cdot \Delta x$$

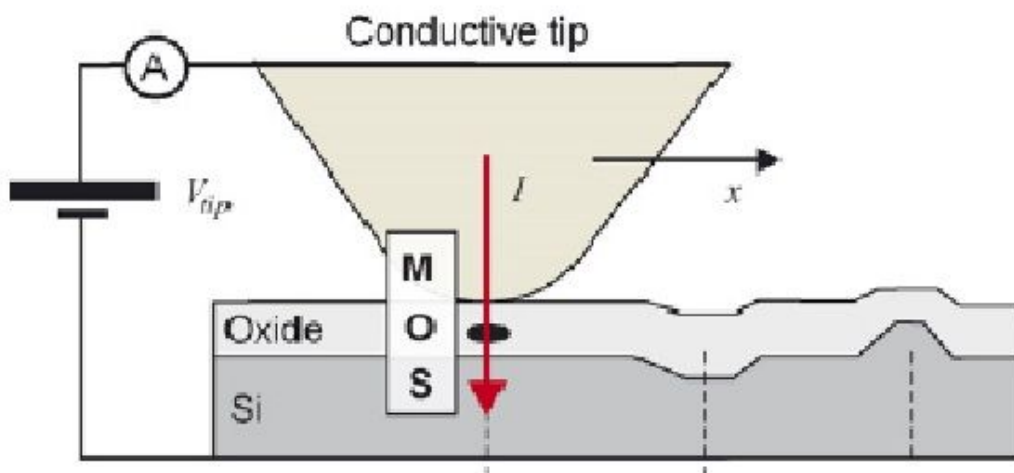


Εικόνα 2-5: Σχηματικό διάγραμμα AFM.

Πιο συγκεκριμένα, το άνω μέρος του βραχίονα είναι οπτικά γυαλισμένο, με αποτέλεσμα η ακτίνα laser που προσπίπτει στο βραχίονα να ανακλάται και να ανιχνεύεται από φωτοδίοδο. Όταν ο βραχίονας μετατοπιστεί επάνω ή κάτω, ανάλογα με τη μορφολογία της επιφάνειας, δεν ανιχνεύεται το laser από τη φωτοδίοδο. Ηλεκτρονικός υπολογιστής που ελέγχει τη διαδικασία σάρωσης, αναλαμβάνει τη μετατόπιση του δείγματος μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού συστήματος, μέχρι ο βραχίονας να έρθει σε οριζόντια θέση και

επομένως η ακτίνα laser να ανιχνεύεται και πάλι από τη φωτοδίοδο. Η τάση που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί αυτή η μετατόπιση είναι μέτρο της τοπικής τοπογραφίας. Ένα μικροσκόπιο AFM είναι ικανό να μετρήσει μετατοπίσεις της βελόνας έως και 0,01 nm [71].

Ένα AFM έχει διάφορους τρόπους λειτουργίας. Καταρχήν, με τη χρήση του μηχανισμού ανάδρασης μπορεί να διατηρηθεί η δύναμη σταθερή σε μία τιμή καθώς η παραμόρφωση του ελάσματος διατηρείται επίσης σταθερή λόγω της προηγούμενης σχέσης. Ο μηχανισμός ανάδρασης εξυπηρετεί στο να διατηρεί την τάση που δίνεται από τη φωτοδίοδο σταθερή με το να μετακινεί το έλασμα κατά τον κατακόρυφο άξονα με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου. Κατά αυτόν τον τρόπο, καθώς η ακίδα μετακινείται στο παράλληλο της επιφάνειας επίπεδο, αυτή ακολουθεί την τοπογραφία της επιφάνειας. Ο τρόπος λειτουργίας αυτός ονομάζεται λειτουργία σταθερής ανάκλασης (constant cantilever deflection mode) ή αλλιώς λειτουργία σταθερής δύναμης (constant force mode).



Εικόνα 2-6: Κύκλωμα ακίδας του AFM με το δείγμα προς μέτρηση.

Ένας άλλος τρόπος λειτουργίας είναι με τη διατήρηση σταθερής απόστασης της ακίδας από την επιφάνεια, ενώ μετρώνται οι αλλαγές στη δύναμη (ισοδύναμα, αλλαγές στην παραμόρφωση του ελάσματος) και ονομάζεται λειτουργία σταθερού ύψους (constant height mode).

Άλλος τρόπος είναι να τεθεί η ακίδα σε ταλάντωση καθώς αυτή σαρώνει την επιφάνεια. Κατά την κίνηση αυτή είναι πιθανό το πλάτος και η φάση της ταλάντωσης αυτής να μεταβληθεί. Παραδείγματος χάριν για την παρατήρηση της χημικής σύστασης ενός δείγματος, μπορεί να διατηρηθεί σταθερό το πλάτος με τη βοήθεια του μηχανισμού ανάδρασης, ενώ οι μεταβολές στη φάση δίνουν πληροφορίες για τα χημικά είδη τα οποία αποτελούν την επιφάνεια. Εξάλλου, η χημική σύσταση μπορεί να μελετηθεί και παρακολουθώντας την κίνηση της ακίδας καθώς αυτή βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια (contact mode). Τότε το έλασμα παραμορφώνεται ανάλογα με τη δύναμη τριβής η οποία αναπτύσσεται και είναι διαφορετική για κάθε χημικό είδος. Για αυτή τη λειτουργία, ωστόσο, απαιτείται η επιφάνεια να είναι επίπεδη. Στην τεχνική AFM, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην κατασκευή του ελάσματος αφού θα πρέπει να επιτρέπει ικανοποιητική παραμόρφωση για πάρα πολύ μικρές τιμές της ατομικής δύναμης (της τάξης των nN) κι επομένως η σταθερά ελατηρίου θα πρέπει να είναι όσο μικρότερη γίνεται. Ταυτόχρονα όμως θα πρέπει η συχνότητα συντονισμού ω_0 να είναι αρκετά υψηλή προς αποφυγή κραδασμών. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές απαιτήσεις και

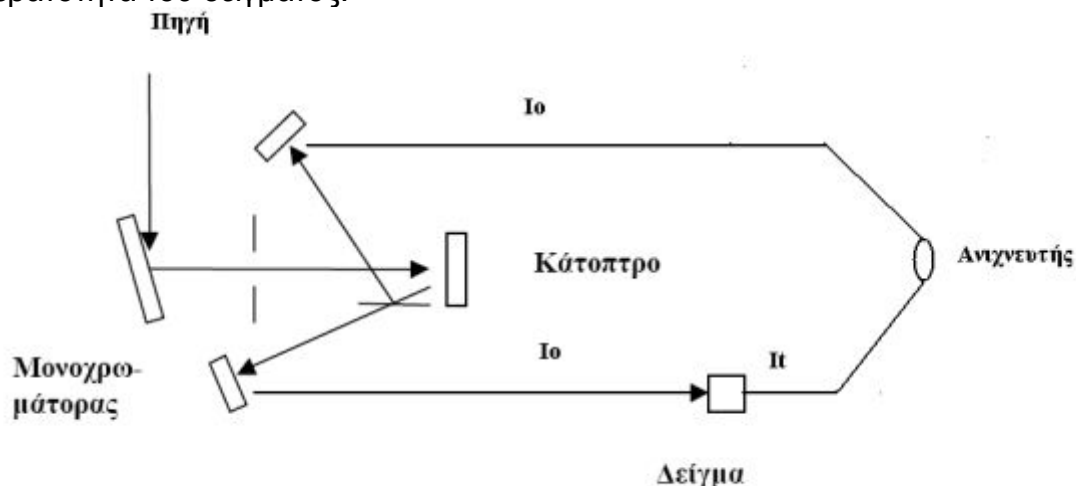
λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$, συμπεραίνεται ότι αυτές ικανοποιούνται για πολύ μικρή μάζα κι επομένως πολύ μικρές γεωμετρικές διαστάσεις.

2.6 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού διπλής δέσμης λειτουργεί στη φασματική περιοχή 190 - 1100 nm ενώ διαθέτει και ένα οπτικό σύστημα, που λειτουργεί αποκλειστικά με τη χρήση κατόπτρων (χωρίς φακούς) [76]. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από λυχνία δευτερίου (που καλύπτει την περιοχή του υπεριώδους) και λυχνία αλογόνου (η οποία εκπέμπει στην περιοχή του ορατού). Με κατάλληλο σύστημα από κάτοπτρα επιτρέπεται κάθε φορά να φτάνει στο μονοχρωμάτορα, και συνεπώς στο δείγμα, μόνο το ένα μήκος κύματος. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ολογραφικό κοίλο πλέγμα, το κέντρο του οποίου καλύπτεται από 1053 γραμμές ανά χιλιοστόμετρο.

Στην Εικόνα 2-7 φαίνεται η πορεία της δέσμης της ακτινοβολίας μετά από το πέρασμά της από το μονοχρωμάτορα, όπου παράγεται μία μονοχρωματική δέσμη που διαιρείται ώστε 50% να περάσει μέσα από το δείγμα και μετά τον ανιχνευτή ενώ το άλλο 50% πηγαίνει κατευθείαν στον ανιχνευτή. Τελικά, το όργανο δίνει το λόγο $T = \frac{I_t}{I_0}$, δηλαδή την

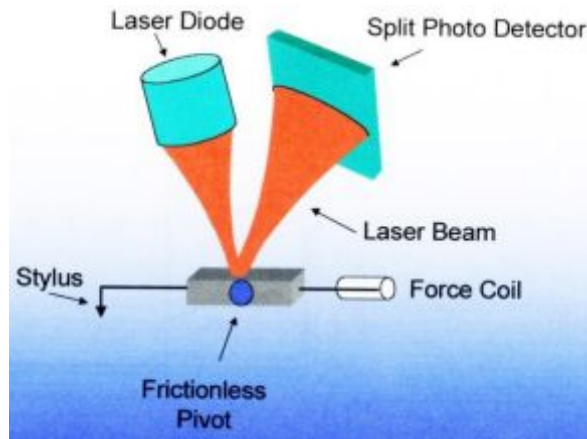
διαπερατότητα του δείγματος.



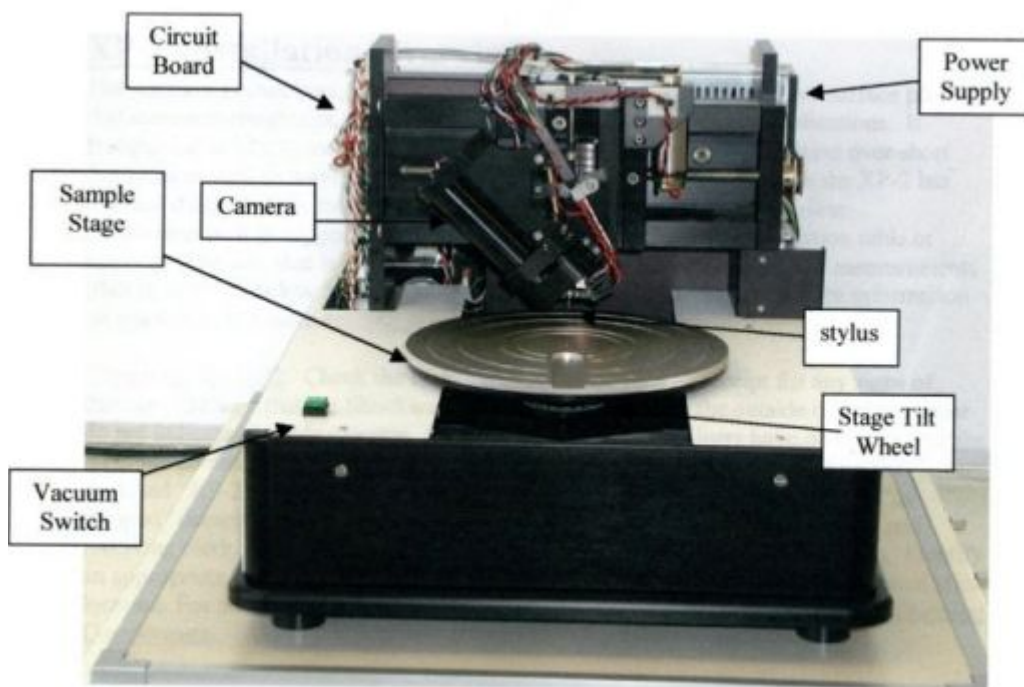
Εικόνα 2-7: Οπτική διαδρομή για το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (UV-Vis).

2.7 ΠΡΟΦΙΛΟΜΕΤΡΟ

Το προφιλόμετρο επιφανείας τύπου ακίδας προορίζεται για τοπογραφία επιφάνειας πολύ υψηλής ευκρίνειας σε μια ευρεία ποικιλία δειγμάτων. Το όργανο αυτό χρησιμοποιεί μια ακίδα διαμαντιού για εύκολη επαφή με την επιφάνεια [77]. Η βάση που τοποθετούνται τα δείγματα κινείται κάτω από την ακίδα επαφής ενώ η μετατόπιση ύψους μετρίεται χρησιμοποιώντας μια μέθοδο αναπήδησης ακτινών λέιζερ, όπως παρουσιάζεται παρακάτω. Η δύναμη που τίθεται καθορίζεται με τη ρύθμιση του ρεύματος στο πηνίο που ορίζει τη δύναμη που ασκείται από την ακίδα στο δείγμα. Μετά από τη μέτρηση του σχεδιαγράμματος, διάφοροι υπολογισμοί μπορούν να εκτελεσθούν στο σχεδιάγραμμα, τα δεδομένα μπορούν να σωθούν ή να εξαχθούν και προηγούμενα δεδομένα μπορούν να αναλυθούν.



Εικόνα 2-8: Απεικόνιση μεθόδου αναπήδησης



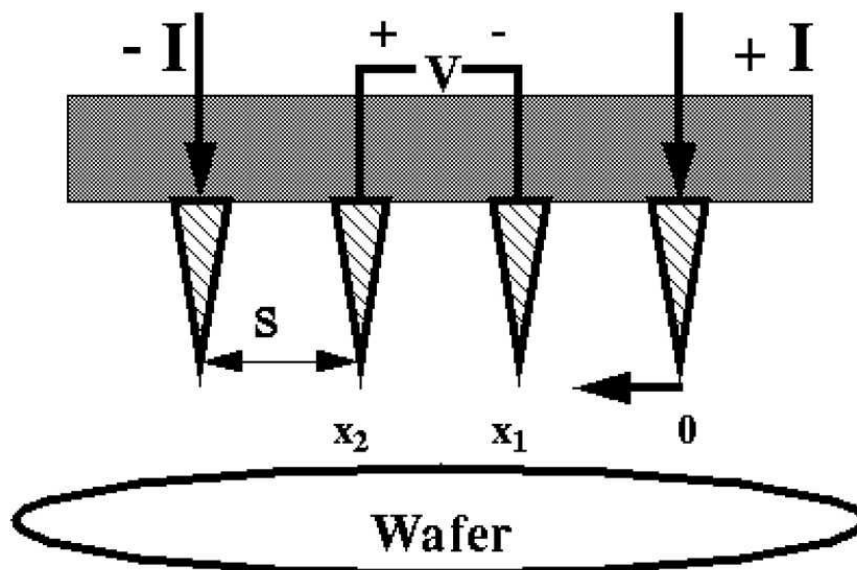
Εικόνα 2-9: Απεικόνιση των εσωτερικών μερών προφιλόμετρου.

2.8 ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΑΚΙΔΑ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ (FOUR-POINT PROBE)

Η τεχνική της ακίδας τεσσάρων σημείων είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την μέτρηση ειδικής αντίστασης λεπτών υμενίων αλλά και μεγάλου πάχους υλικών [78][79], λόγω της ικανότητας να ελαχιστοποιεί τις παρασιτικές επιδράσεις της αντίστασης επαφής, R_c . Η κλασική διάταξη αποτελείται από τέσσερα ηλεκτρόδια σαν βελόνες γραμμικά διευθετημένα. Το ρεύμα εισέρχεται στο δείγμα από τα δύο εξωτερικά και η επακόλουθη κατανομή δυναμικού μετριέται από τα δύο εσωτερικά ηλεκτρόδια (Εικόνα 2-10).

Χρησιμοποιώντας ξέχωρα ηλεκτρόδια για την εισροή του ρεύματος και τη μέτρηση του ηλεκτρικού δυναμικού, η αντίσταση επαφής μεταξύ των μεταλλικών ηλεκτροδίων και του υλικού δεν εμφανίζεται στα μετρούμενα αποτελέσματα. Επειδή η αντίσταση επαφής μπορεί να είναι μεγάλη και να εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων [79], είναι

προτιμότερο τα δεδομένα της μέτρησης να εξάγονται με την τεχνική της ακίδας τεσσάρων σημείων παρά με δύο. Η τεχνική της ακίδας τεσσάρων σημείων πρωτοαναπτύχθηκε από τον Wenner το 1916 για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης της γης. Το 1954 ο Valdes υιοθέτησε την τεχνική αυτή για τη μέτρηση ειδικής αντίστασης δισκιδίων ημιαγωγών.



Εικόνα 2-10: Σχηματικό της συσκευής ακίδας τεσσάρων σημείων.

Με την τεχνική αυτή μπορούν να μετρηθούν ειδικές αντιστάσεις υλικών μεγάλου πάχους αλλά και λεπτών υμενίων. Για τα πρώτα, που το πάχος του δείγματος είναι πολύ μεγαλύτερο από την απόσταση μεταξύ των ακίδων s , θεωρείται σφαιρική κατανομή του ρεύματος και ισχύει ο ακόλουθος τύπος:

$$\rho = 2 \pi s \left(\frac{V}{I} \right)$$

ενώ για τα λεπτά υμένια όπου t είναι πολύ μικρότερο του s , υπάρχει κατανομή ρεύματος σε μορφή δακτυλιδιού αντί σφαίρας και έτσι προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right)$$

Από την παραπάνω έκφραση φαίνεται ότι η ειδική αντίσταση είναι ανεξάρτητη από την απόσταση s μεταξύ των ακίδων.

Από τη στιγμή που οι μετρήσεις έγιναν σε πεπερασμένες επιφάνειες, πρέπει να χρησιμοποιηθούν παράγοντες διόρθωσης βασισμένοι στη γεωμετρία του δείγματος. Ο παράγοντας διόρθωσης εξαρτάται από το πάχος του δείγματος, τις επιδράσεις των άκρων, τις επιδράσεις του πάχους και τη θέση της επαφής στο δείγμα.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει πάνω στον παράγοντα διόρθωσης, με τις απαραίτητες γενικές προσαρμογές. Για την ακρίβεια της μεθόδου των τεσσάρων σημείων πρέπει να ληφθούν υπόψη η θέση και οι διαστάσεις των επαφών και η επίδραση της θερμοκρασίας. Μικρές αλλαγές στη διάταξη των επαφών μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες μεταβολές στην τιμή της ειδικής αντίστασης στην επιφάνεια του δείγματος. Η ποιότητα του συστήματος θεωρείται υψηλή αν οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι συνεπείς και επαναλήψιμες. Όταν γίνονται μετρήσεις σε δείγματα με χαμηλή ειδική

Δομικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μεταλλικών οξειδίων για εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις

αντίσταση, απαιτούνται υψηλά ρεύματα για να υπάρχουν αξιοσημείωτες τιμές τάσης [80].

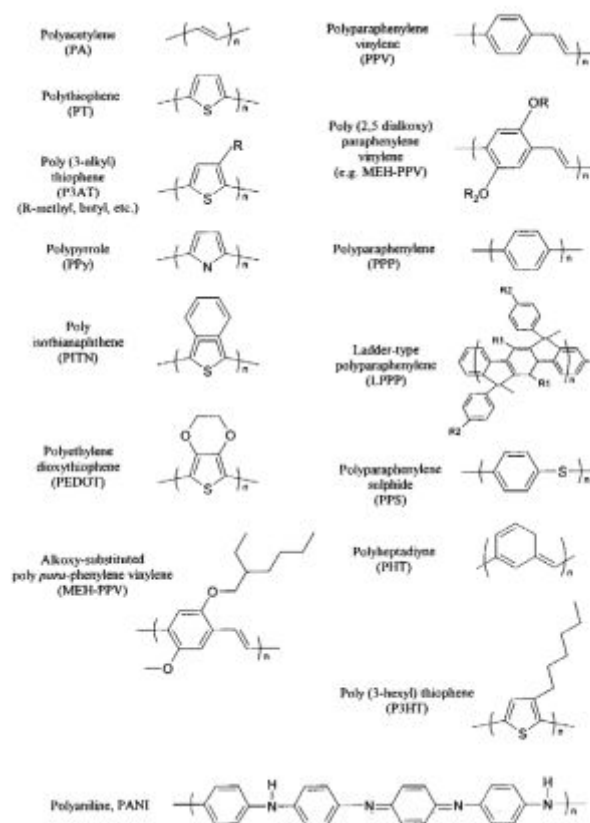
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ: ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ (OLEDs) - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ (OPVs)

3.1 ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

3.1.1 Εισαγωγή

Η γενική εντύπωση που υπάρχει για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών είναι ότι τα υλικά αυτά είναι κατ' εξοχήν μονωτικά [81]. Πράγματι τα περισσότερα κοινά πολυμερή είναι μονωτές και συχνά χρησιμοποιούνται γι' αυτόν ακριβώς το λόγο. Η ιδιότητα αυτή όμως δεν χαρακτηρίζει όλα τα πολυμερή και υπάρχουν σημαντικές κατηγορίες πολυμερών που παρουσιάζουν ιοντική ή ηλεκτρονική αγωγιμότητα μερικές από τις οποίες φαίνονται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 3-1: Μοριακή δομή μερικών χαρακτηριστικών αγώγιμων πολυμερών.

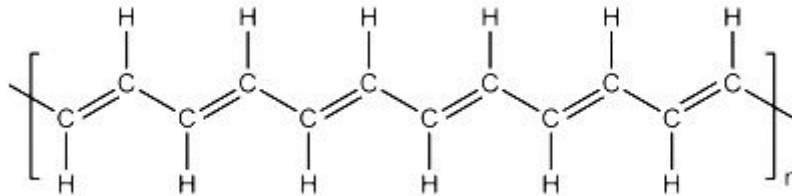
3.1.2 Μηχανισμός της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών

Για να γίνει ηλεκτρικά αγώγιμο ένα πολυμερές θα πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων εντός του υλικού. Προϋπόθεση για αυτό είναι η ύπαρξη εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών (συζυγείς διπλοί δεσμοί) κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Η ύπαρξη συζυγών διπλών δεσμών, είναι μια απαραίτητη αλλά όχι και ικανή συνθήκη για την ανάπτυξη αγωγιμότητας στα εν λόγω πολυμερή.

Η ροή ηλεκτρονίων υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (εφαρμογή τάσης) είναι δυνατή αν η πολυμερική αλυσίδα είναι ηλεκτρικά ασταθής. Ασταθής καθίσταται η πολυμερική αλυσίδα με τη διαδικασία της νόθευσης, η οποία στην

περίπτωση των πολυμερών επιτυγχάνεται μέσω της οξειδωσης (απομάκρυνση e^-) ή της αναγωγής (πρόσληψη e^-).

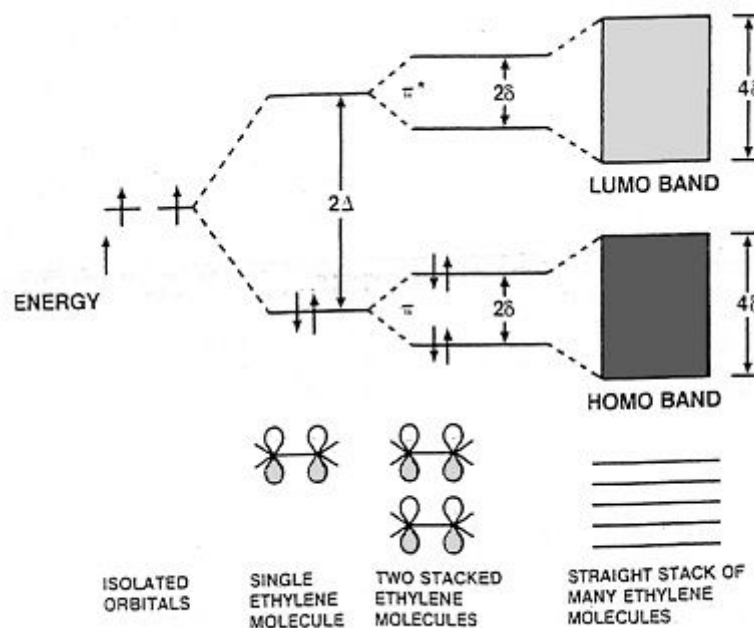
Παράδειγμα αγώγιμου πολυμερούς αποτελεί το πολυακετυλένιο (PE), το οποίο μάλιστα παρουσιάζει και την απλούστερη χημική δομή. Το πολυακετυλένιο είναι ένα εκτεταμένο πολυένιο με εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς. Η trans μορφή του πολυακετυλενίου φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 3-2: Η δομή του trans πολυακετυλενίου.

Το πολυακετυλένιο παρουσιάζει αντίστοιχη ηλεκτρονική δομή με το αιθυλένιο. Στην Εικόνα 3-3 παρουσιάζεται καταρχήν η δημιουργία των δύο μοριακών τροχιακών π και π^* του αιθυλενίου, που συνιστούν και το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) αντίστοιχα αυτού του μορίου, από δύο ατομικά τροχιακά p με παράλληλους άξονες.

Στη συνέχεια θεωρούνται δύο μόρια αιθυλενίου τοποθετημένα σε πολύ κοντινή απόσταση και φαίνεται ποιοτικά η αλληλεπίδραση των αντίστοιχων τροχιακών που οδηγεί στη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων. Αν θεωρηθεί ότι τοποθετούνται πολύ περισσότερα μόρια σε μικρή απόσταση, ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών τους, μπορεί να φανταστεί κανείς ότι θα δημιουργηθούν ενεργειακά επίπεδα πολύ κοντά το ένα στο άλλο και θα σχηματισθούν δύο ζώνες, μία από τα τροχιακά π και μία από τα τροχιακά π^* .



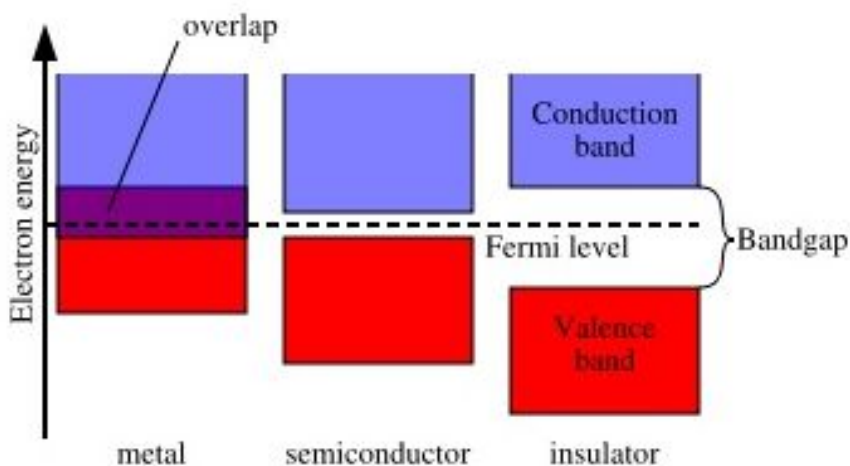
Εικόνα 3-3: Δημιουργία μοριακών ζωνών σε οργανικό σύστημα.

Η Εικόνα 3-3 δίνει έτσι μία ποιοτική εξήγηση για το πώς θα δημιουργηθούν ενεργειακές ζώνες σε ένα μοριακό σύστημα που μοιάζει με το πολυακετυλένιο.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να δοθούν ορισμένες πληροφορίες για την αγωγιμότητα των στερεών. Στην Εικόνα 3-4 δίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα για τις περιπτώσεις ενός μετάλλου, ενός ημιαγωγού και ενός μονωτή στην ίδια θερμοκρασία. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις ζώνες υψηλής ενέργειας (ζώνη αγωγιμότητας) είναι ελεύθερα και ως τέτοια συμβάλλουν στο φαινόμενο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αντίθετα, ηλεκτρόνια που η ενέργειά τους τα κατατάσσει στις ζώνες χαμηλής ενέργειας (ζώνη σθένους) είναι δεσμευμένα και δεν μπορούν να συμβάλλουν στο φαινόμενο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Στα μέταλλα, η ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτεται από την ζώνη σθένους, ενώ στους ημιαγωγούς και στους μονωτές είναι διαχωρισμένες. Έτσι, στα μέταλλα, κάποια από τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους (αυτά που βρίσκονται στην ζώνη επικάλυψης - overlap) ανήκουν και στην ζώνη αγωγιμότητας και επομένως δύνανται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου να μετακινηθούν. Άρα η αγωγιμότητα των μετάλλων είναι μεγάλη ακόμα και σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί συνήθως σε μείωση της αγωγιμότητας λόγω ανεπιθύμητων συγκρούσεων).

Αντίθετα, στους μονωτές και τους ημιαγωγούς, το ηλεκτρόνιο για να μπορεί να μετακινηθεί θα πρέπει να προσλάβει ποσότητα ενέργειας που θα του επιτρέψει να περάσει το όριο της ζώνης αγωγιμότητας. Η διαφορά στην ηλεκτρική συμπεριφορά μεταξύ μονωτών και ημιαγωγών, σύμφωνα με τα προηγούμενα, δεν είναι ποιοτική αλλά ποσοτική και σχετίζεται με το εύρος του ενεργειακού χάσματος (bandgap) ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας. Όσο μεγαλύτερο είναι αυτό, τόσο δυσκολότερη είναι η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, και αν αυτό είναι ιδιαίτερα μεγάλο, τότε το υλικό είναι μονωτής.

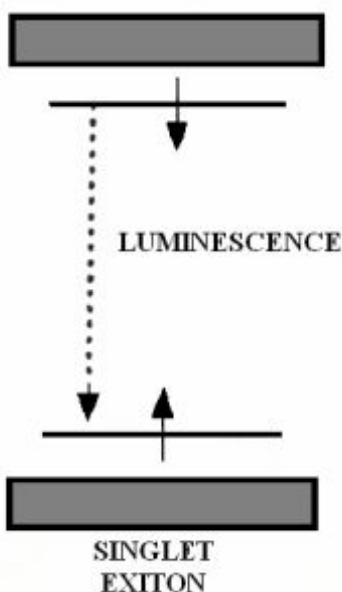


Εικόνα 3-4: Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών.

Στην περίπτωση των πολυμερών, η κατώτερη μη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας αντιστοιχεί στο LUMO, ενώ η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους αντιστοιχεί στο HOMO. Αν το πολυακετυλένιο έχει ενεργειακό διάγραμμα παρόμοιο αυτού του μοριακού συστήματος που συζητήθηκε, θα είναι ημιαγωγός ή μονωτής.

3.1.3 Φωταύγεια οργανικών υλικών

Η δημιουργία ενεργειακών επιπέδων εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς δίνει τη δυνατότητα για μια σειρά οπτικές μεταπτώσεις. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι σχετικά μικρής ενέργειας και συνήθως λαμβάνουν χώρα με απορρόφηση ορατού φωτός, γι' αυτό και τα συνήθη αγώγιμα πολυμερή είναι έγχρωμα. Γίνεται επίσης εύκολα αντιληπτό ότι μικρές αλλαγές στη δομή του πολυμερούς, όπως προσθήκες πλευρικών ομάδων αλλάζουν τις θέσεις των ενεργειακών επιπέδων και επομένως το μήκος κύματος των απορροφήσεων αυτών.



Εικόνα 3-5: Δημιουργία εξιτονίου σε αγώγιμο πολυμερές.

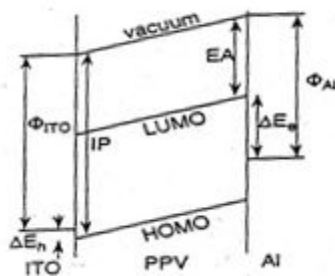
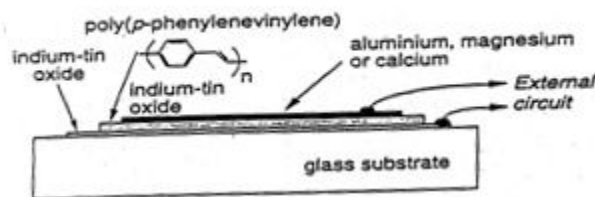
Η διέγερση ηλεκτρονίων στα εντός του ενεργειακού χάσματος επίπεδα δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις που ονομάζονται εξιτόνια, όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 3-5. Η εικονιζόμενη κατάσταση είναι απλή (singlet) και μπορεί να αποδιεγερθεί με εκπομπή φωτός. Αυτή η εκπομπή φωτός μπορεί να είναι φωτοφωταύγεια, αν η διέγερση έγινε με φως ή ηλεκτροφωταύγεια αν η διέγερση έγινε ηλεκτρικά.

Το φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας δίνει τη βάση για τη δημιουργία ηλεκτρονικών διατάξεων που ονομάζονται οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs). Η Εικόνα 3-6 απεικονίζει τη δομή μιας τέτοιας διόδου και το σχηματικό ενεργειακό της διάγραμμα. Το αγώγιμο πολυμερές στη διόδο αυτή είναι πολυ(φαινυλένο-βινυλένιο) [poly(phenylene vinylene), PPV] και βρίσκεται μεταξύ δυο ηλεκτροδίων, το ένα από τα οποία δίνει ηλεκτρόνια στο πολυμερές ενώ το άλλο του αφαιρεί ηλεκτρόνια (ή του δίνει θετικές οπές).

Από το ενεργειακό διάγραμμα φαίνεται ότι το ηλεκτρόδιο του Al που δίνει τα ηλεκτρόνια στο πολυμερές έχει μικρό έργο εξαγωγής Φ_{Al} και επομένως κάποια ηλεκτρόνια του Al προστίθενται στο LUMO του πολυμερούς, ενώ ταυτόχρονα φεύγει ένα ηλεκτρόνιο και άρα δημιουργείται μια θετική οπή στο HOMO του πολυμερούς. Επανασύνδεση των δυο αυτών φορέων (ηλεκτρονίου και οπής) δημιουργεί ένα εξιτόνιο που μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή φωτός.

Δίοδοι εκπομπής που περιέχουν πολυμερές ως ενεργό υλικό έχουν αναφερθεί σε πολλές ερευνητικές εργασίες τα τελευταία χρόνια και ο τομέας αυτός έρευνας

διευρύνεται συνεχώς. Θεωρείται ότι τέτοιες διατάξεις θα βρουν σύντομα ευρεία βιομηχανική εφαρμογή κυρίως στην περιοχή των οθονών (displays).



Εικόνα 3-6: Δομή και ενεργειακό διάγραμμα διόδου εκπομπής φωτός.

3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ (OLEDs)

3.2.1 Εισαγωγή

Οι διόδοι εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes, LEDs) που χρησιμοποιούν επαφές p-n ανόργανων ημιαγωγών βασίζονται σε καλά θεμελιωμένη τεχνολογία, αλλά το πυρίτιο στο οποίο στηρίζεται η βιομηχανία των ημιαγωγών δεν διαθέτει το άμεσο ενεργειακό χάσμα που απαιτείται για την εκπομπή φωτός. Αν και έγινε αρκετή προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί πορώδες πυρίτιο στην κατασκευή τέτοιων διατάξεων, η απόδοση τους παραμένει εξαιρετικά χαμηλή. Την τελευταία δεκαετία, μετά την επιτυχημένη επίδειξη εκπομπής φωτός από πολυμερή το 1990, αυξάνεται συνεχώς το ενδιαφέρον σχετικά με τη χρήση «ημιαγωγίμων» πολυμερών ως υλικών για την κατασκευή «πλαστικών ηλεκτρονικών». Εκατομμύρια δολάρια επενδύονται τα τελευταία χρόνια για έρευνα στον τομέα αυτό, ενώ το 2000 δόθηκε βραβείο Nobel για δραστηριότητα σχετική με τα αγώγιμα πολυμερή.

Τα αγώγιμα πολυμερή βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές τόσο στην επιστημονική έρευνα όσο και στην καθημερινή ζωή. Ειδικά οι οργανικές διόδοι εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) που βασίζονται σε αγώγιμα πολυμερή συγκεντρώνουν εξαιρετικό επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, λόγω της λεπτής επίπεδης δομής τους, της αποτελεσματικής μετατροπής της ηλεκτρικής ισχύος σε εκπεμπόμενο φως, του χαμηλού κόστους των υλικών κατασκευής, την εύκολη επεξεργασιμότητα, τη μεγάλη απόδοση, τη χαμηλή τάση λειτουργίας, τη δυνατότητα να αναπτυχθούν σε εύκαμπτες επιφάνειες και τη μεγάλη ποικιλία χρωμάτων που εκπέμπουν. Παράλληλα, όμως υπάρχουν κάποια προβλήματα και δυσλειτουργίες για τα οποία γίνονται έρευνες σε όλο τον κόσμο για την περαιτέρω βελτίωσή τους.

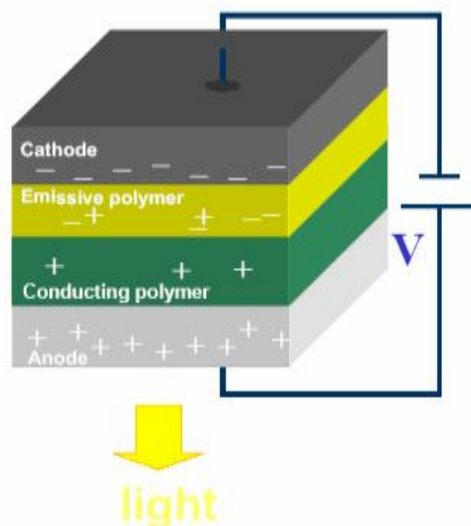
3.2.2 Η σύνθεση και η λειτουργία των OLEDs

Η ανάπτυξη φαινομένων ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminescence, EL) σε λεπτά

οργανικά φιλμ έγινε εφικτή για πρώτη φορά με την ερευνητική εργασία των Tang και Van Slyke, οι οποίοι απέδειξαν την ύπαρξη ηλεκτροφωταύγειας σε οργανικά υλικά [82]. Οι Tang και Van Slyke, κατασκεύασαν μία πλήρως λειτουργική OLED που λειτουργούσε με μια σχετικά μικρή τάση. Η τεχνική την οποία χρησιμοποίησαν για να επιτύχουν εκπομπή φωτός, ήταν η εναπόθεση μικρομορίων υπό συνθήκες κενού με εξάχνωση, ώστε να προκύψει μια δομή με επάλληλα στρώματα υλικών, την οποία τοποθέτησαν μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Το λεπτό οργανικό στρώμα (<1 μm) επέτρεψε τη δημιουργία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου εφαρμόζοντας σε αυτό χαμηλή τάση.

Η OLED συνήθως αποτελείται από 6 - 8 λειτουργικά στρώματα, με πάχος που κυμαίνεται από λιγότερο από 1 nm έως αρκετές δεκάδες nm, προσφέροντας μεγάλες δυνατότητες βελτιστοποίησης των διαφόρων παραμέτρων.

Το 1990 μία από τις ερευνητικές ομάδες των Cavendish Laboratories του Πανεπιστημίου του Cambridge παρουσίασε το πρώτο LED που χρησιμοποιούσε συζευγμένα πολυμερή ως ενεργό υλικό [83]. Σε αντίθεση με το πρώτο LED ημιαγωγού, η νέα ανακάλυψη φάνηκε να είναι πολύ πιο αποτελεσματική μιας και στη φύση τα οργανικά υλικά είναι δυνατόν, σε κάποιες περιπτώσεις, να αποδώσουν ακολουθώντας χημικές διαδικασίες, το 100% της ενεργειακής κατανάλωσης σε φως, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των πυγολαμπίδων. Παρόλα αυτά, θα ήταν ουτοπία να αναμένεται τέτοια απόδοση από διατάξεις σαν αυτές που περιγράφονται εδώ.

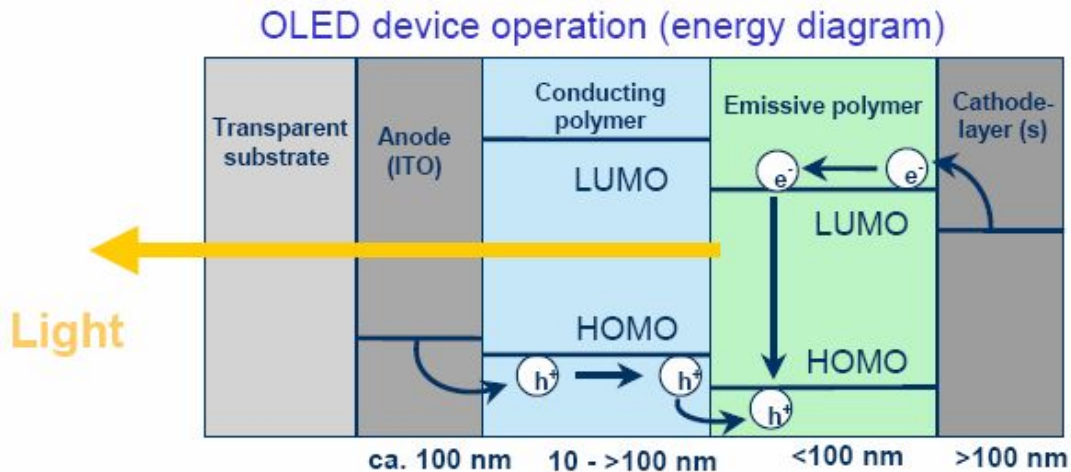


Εικόνα 3-7: Τυπική δομή OLED.

Έτσι διαμορφώθηκαν δυο μεγάλες κατηγορίες OLEDs. Αυτές που βασίζονται σε μικρομόρια (small molecules) και αυτές που βασίζονται σε συζευγμένα πολυμερή (conjugated polymers). Παρά το γεγονός ότι και οι δύο προσεγγίσεις, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διατάξεων με δυνατότητα εκπομπής ελάχιστου φωτός για μικρή μόνο χρονική διάρκεια, προκάλεσαν τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον στην ακαδημαϊκή κοινότητα αλλά και τη βιομηχανία. Όχι άδικα, μιας και η νέα τεχνολογία οργανικών οθονών μπορούσε εύκολα να ξεπεράσει προβλήματα που παρουσιάζουν οι τεχνολογίες του παρόντος, όπως για παράδειγμα η υψηλή κατανάλωση ισχύος και η μικρή γωνία θέασης.

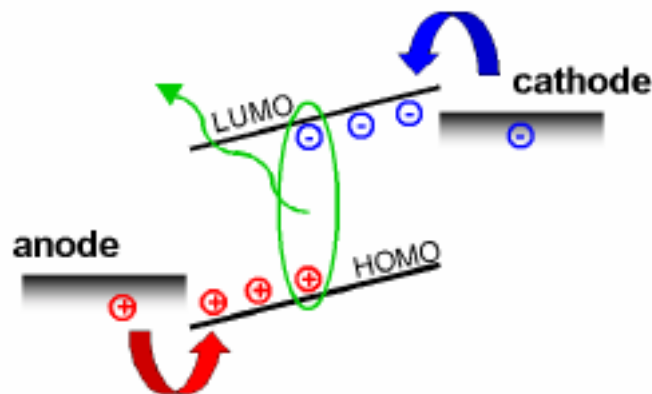
Και οι δύο μέθοδοι κατασκευής OLEDs, προϋποθέτουν την ύπαρξη ιδιοτήτων φωταύγειας και αγωγιμότητας, ενώ και στα πολυμερικά αλλά και στα «μικρομοριακά» συστήματα η λειτουργία τους βασίζεται στο ότι δέχονται φορτία αντίθετης πολικότητας, ηλεκτρόνια και οπές από την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα. Το αγωγίμο πολυμερές

βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, το ένα από τα οποία δίνει ηλεκτρόνια στο πολυμερές ενώ το άλλο του αφαιρεί ηλεκτρόνια (ή του δίνει θετικές οπές). Το ηλεκτρόδιο της καθόδου, που δίνει τα ηλεκτρόνια έχει μικρό έργο εξαγωγής και κάποια ηλεκτρόνια του μπορούν να προστεθούν στο LUMO τους πολυμερούς υπερπηδώντας το ενεργειακό φράγμα. Αντίστοιχα, το ηλεκτρόδιο ITO (Indium Tin Oxide, οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου), που αφαιρεί ηλεκτρόνια δίνοντας θετικές οπές, έχει μεγάλο έργο εξαγωγής και επομένως ηλεκτρόνια από το HOMO του πολυμερούς μπορούν να μεταπηδήσουν σε αυτό.



Εικόνα 3-8: Ενεργειακό διάγραμμα λειτουργίας OLED.

Με τις μετακινήσεις αυτές ένα ηλεκτρόνιο έχει προστεθεί στο LUMO του πολυμερούς και μια θετική οπή έχει δημιουργηθεί στο HOMO του. Ανασύνδεση των δύο αυτών φορέων (ηλεκτρονίου και οπής) δημιουργεί ένα εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή φωτός.



Εικόνα 3-9: Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροφωταύγειας σε OLED με έγχυση φορτίων, μεταφορά, ανασύνδεση, διάχυση εξιτονίων και αποσύνθεση.

3.2.3 Είδη των OLEDs

3.2.3.1 Διάκριση με βάση τη φύση των υλικών

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σαν συστατικά για την ανάπτυξη των OLEDs

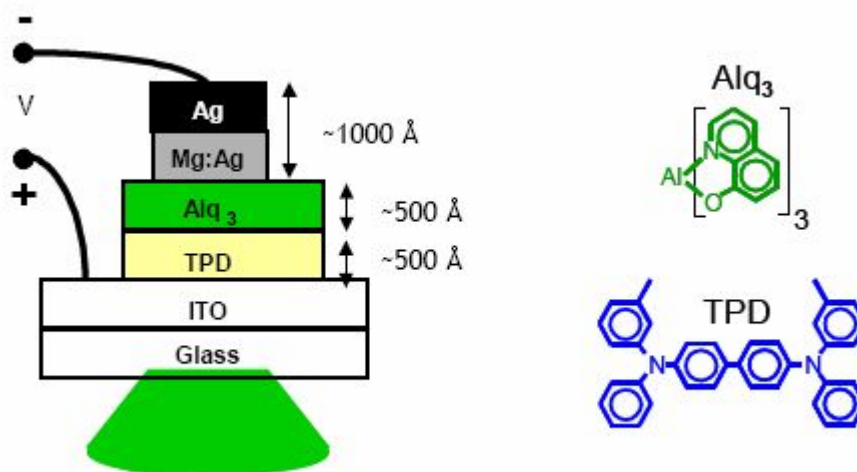
είναι δύο ειδών: Τα μικρομόρια και τα συζευγμένα πολυμερή. Η διαφορά ανάμεσα στα μικρομόρια και στα συζευγμένα πολυμερή είναι, κυρίως, η σχηματοποίηση και η διαδικασία κατασκευής τους. Η όλη διαδικασία χρειάζεται μία καθαρή εναπόθεση οργανικού υλικού σε ένα καθαρό υπόστρωμα. Η υγρασία και η UV ακτινοβολία ασκούν μεγάλη επίδραση στο μηχανισμό αποσύνθεσης της διάταξης κατά τη διάρκεια της κατασκευής.

3.2.3.1.1 OLEDs βασισμένες σε μικρομόρια

Τα στρώματα των μικρομορίων επιστρώνονται μέσω μίας διαδικασίας εξάχνωσης υπό κενό δημιουργώντας λεπτά φιλμ στο υπόστρωμα. Έτσι δημιουργούνται τα επάλληλα στρώματα που τελικά θα δομήσουν την διάταξη της OLED. Μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι δεν μπορεί να γίνει μαζική παραγωγή.

Στη μέθοδο που βασίζεται στη χρήση μικρομορίων (small molecules) τα διάφορα στρώματα που αποτελούν την OLED, εναποτίθενται σε γυάλινο υπόστρωμα επικαλυμμένο με ITO (Indium Tin Oxide, οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου) ή πολυανιλίνη (polyaniline). Το ITO αποτελεί την άνοδο της OLED. Στην επιφάνεια του ITO, εναποτίθεται ένα στρώμα που αναλαμβάνει την έγχυση των οπών (Hole Injection Layer, HIL) αποτελούμενο από φθαλοκυανίνη του χαλκού (copper phthalocyanine, CuPc). Έπειτα εναποτίθενται με τη σειρά :

1. Ένα στρώμα που αναλαμβάνει τη μεταφορά των οπών (Hole Transport Layer, HTL) από 4,4'δισ[N-(1-νάφθυλο)-N-φαινυλο-άμινο]διφαινύλιο {4,4'bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl), NPB}.
2. Ένα στρώμα που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer, ETL) που μπορεί να αποτελείται από 8-υδροξυκινολίνη του αλουμινίου (8-hydroxyquinoline aluminum, Alq₃) και μια διαμίνη, που συνήθως είναι η τριφαινυλο διαμίνη (triphenyl diamine, TPD).
3. Τέλος, η κάθοδος που αποτελείται από υλικό με χαμηλό έργο εξόδου ηλεκτρονίων (όπως είναι το ασβέστιο) ή ένα κράμα (όπως μαγνήσιο-άργυρος).



Εικόνα 3-10: Τυπική δομή OLED βασισμένης σε μικρομόρια και μοριακή δομή των Alq₃ και TPD.

Η ύπαρξη καθόδου με χαμηλό έργο εξόδου ηλεκτρονίων είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της σωστής έγχυσης των ηλεκτρονίων από την κάθοδο στο ETL. Η OLED

Λειτουργεί με ηλεκτρική τάση τουλάχιστον 5 V, που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Η «γένεση» του φωτός συντελείται στο ETL και στη συνέχεια τα φωτόνια διασχίζουν τη διάταξη μέχρι να εξέλθουν του υποστρώματος.

Για τη μεταβολή του χρώματος του φωτός που εκπέμπεται από μια OLED, πρέπει να μεταβληθεί η συχνότητα εκπομπής του και αυτό επιτυγχάνεται με την αλλαγή της σύστασης των διαφόρων στρωμάτων που την αποτελούν. Αν σαν ETL, χρησιμοποιηθεί Alq_3 στο οποίο υπάρχουν προσμίξεις ιριδιούχου φωσφόρου τότε η διάταξη θα εκπέμπει πράσινο, εναλλακτικά θα εκπέμπει μπλε φως αν σαν ETL χρησιμοποιηθεί BCP με προσμίξεις κατάλληλης χρωστικής (perylene).

Έτσι ανάλογα με το επιθυμητό χρώμα φωτός της διάταξης χρησιμοποιείται και η κατάλληλη χρωστική για εμπλουτισμό του εκάστοτε ETL.

3.2.3.1.2 OLEDs βασισμένα σε συζευγμένα πολυμερή

Τα συζευγμένα πολυμερή μπορούν να επιστρωθούν σε μία επιφάνεια μέσω επίστρωσης με εμβάπτιση (Dip-coating) ή επίστρωσης με περιστροφή (Spin-coating). Η επίστρωση με εμβάπτιση είναι μια μέθοδος, όπου το υπόστρωμα βυθίζεται αργά στο πολυμερές και έτσι γίνεται επικάλυψη των πολυμερών και στις δύο πλευρές. Η επίστρωση με περιστροφή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με το διάλυμα του πολυμερούς να πέφτει στο υπόστρωμα που έχει στηριχθεί σε μια περιστρεφόμενη πλάκα, δημιουργώντας ένα ομοιόμορφο φιλμ από το πολυμερές.

Το πάχος των στρωμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση του πολυμερούς, τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα και την ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος. Αυτή η μέθοδος είναι πιο απλή από την μέθοδο της εξάχνωσης, αλλά είναι χρονοβόρα διαδικασία κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν κατασκευάζονται μεγάλες ποσότητες. Επίσης, πρέπει πάντα να ακολουθούν διεργασίες απομάκρυνσης της υγρασίας, των υπολοίπων του διαλύτη και του οξυγόνου αν το επόμενο στάδιο ανάπτυξης απαιτεί την επιμετάλλωση για το σχηματισμό του ηλεκτροδίου της καθόδου.

Οι OLEDs που βασίζονται σε συζευγμένα πολυμερή (conjugated polymers) μπορούν να κατασκευάζονται πιο απλά από τις προηγούμενες. Μια τυπική πολυμερική OLED δομείται πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα με επίστρωση ITO στο οποίο εναποτίθενται διαδοχικά:

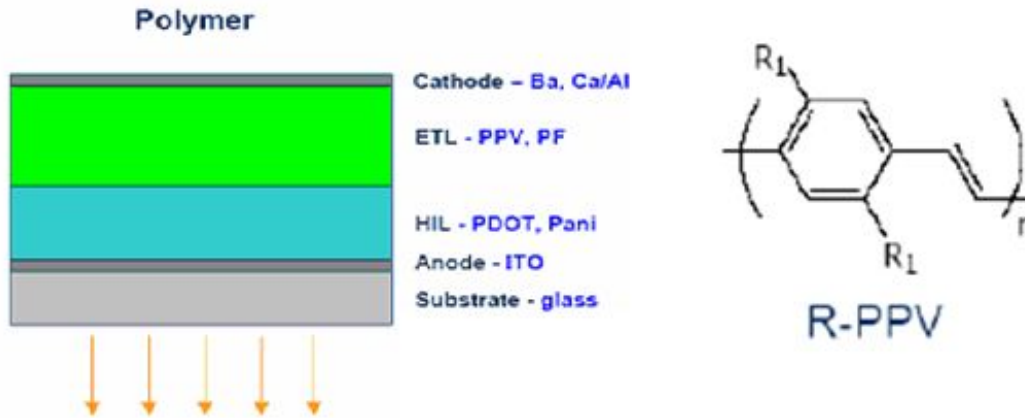
1. Ένα αγώγιμο πολυμερές.
2. Ένα πολυμερικό στρώμα από MEH-PPV {πολύ[2-μεθοξυ-5-(2'-αιθυλο-εξυλοξυ)-1,4-φαινυλένιο βινυλένιο], poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene], }
3. Μία κάθοδος που μπορεί να αποτελείται π.χ. από Ca.

Σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ένα μόνο στρώμα που αναλαμβάνει να εγχείει ή να άγει τους φορείς και ταυτόχρονα να εκπέμπει και το φως (Εικόνα 3-11).

Στις πολυμερικές OLEDs συνήθως το MEH-PPV είναι αυτό που αναλαμβάνει την εκπομπή του φωτός, ενώ μεταβολές στη σύσταση του συγκεκριμένου πολυμερούς έχουν προταθεί με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της OLED καθώς και για την αλλαγή του χρώματος του φωτός που εκπέμπει η διάταξη [83][84].

Επιπλέον έχουν γίνει προτάσεις για δημιουργία πολυμερικών OLEDs με δομή παρόμοια με αυτή των μικρομοριακών, δηλαδή διατάξεις που αποτελούνται από HTL και ETL. Το κίνητρο της χρησιμοποίησης πολλαπλών στρωμάτων είναι η ενίσχυση της ισορροπίας

των φορέων μέσα στη διάταξη, με αποτέλεσμα την καλύτερη απόδοση της OLED.



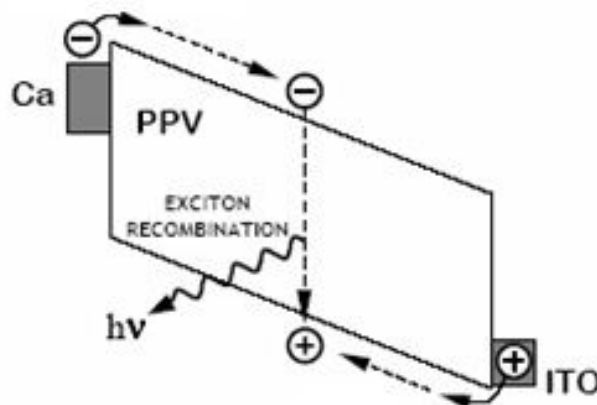
Εικόνα 3-11: Τυπική δομή OLED βασισμένης σε συζευγμένα πολυμερή και ένα από τα πιο διαδεδομένα συζευγμένα πολυμερή, το PPV.

Συγκριτικά με τα μικρομοριακά LEDs, τα πολυμερικά είναι δυνατόν να λειτουργήσουν καταναλώνοντας λιγότερη ισχύ από τα πρώτα. Αυτό συμβαίνει λόγω της εξαιρετικά μεγάλης αγωγιμότητας που εμφανίζουν οι διατάξεις που βασίζονται σε αγώγιμα πολυμερή και έτσι έχουν τάσεις λειτουργίας που κυμαίνονται από 2 με 5 V, δηλαδή 1 με 2 V λιγότερο από τα μικρομοριακά LEDs.

3.2.3.2 Διάκριση με βάση τη δομή

3.2.3.2.1 OLEDs μονού στρώματος

Η απλούστερη διάταξη OLED, είναι αυτή που αποτελείται μόνο από ένα λεπτό οργανικό στρώμα που τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Η λειτουργία της ανόδου έχει να κάνει με την παροχή θετικά φορτισμένων φορέων (οπών), ενώ συνήθως ως άνοδος χρησιμοποιείται το ITO εξαιτίας της διαφάνειας του. Η κάθοδος παρέχει ηλεκτρόνια στα οργανικά στρώματα. Έτσι προκαλείται έγχυση φορτισμένων φορέων στο λεπτό στρώμα εκπομπής, όπου δημιουργείται ένα εξιτόνιο. Η απλή και τριπλή κατάσταση των εξιτονίων περιορίζει την κβαντική απόδοση της διάταξης.

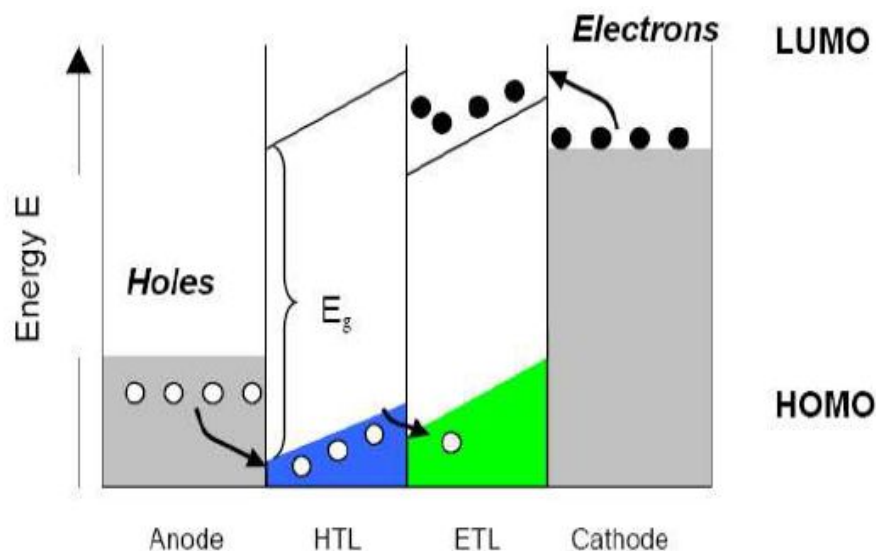


Εικόνα 3-12: Διαδικασία εκπομπής σε OLED μονού στρώματος.

Σε αυτές τις διατάξεις, είναι δύσκολο να κατευθυνθούν οι φορτισμένοι φορείς (ηλεκτρόνια και οπές) στη ζώνη εκπομπής, όπου δημιουργούνται τα εξιτόνια λόγω της διαταραχής στην δομή των οργανικών υλικών. Ένα άλλο πρόβλημα των διατάξεων μονού στρώματος είναι ότι οι φορτισμένοι φορείς τείνουν να παραμείνουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια και δημιουργούνται κενά φορτίου, τα οποία εμποδίζουν την αύξηση των οπών και την έγχυση ηλεκτρονίων. Επιπλέον αν το φορτίο δημιουργήσει εξιτόνιο κοντά σε μέταλλο, τότε το εξιτόνιο μπορεί να καταστραφεί.

3.2.3.2 OLEDs διπλού στρώματος

Αυξάνοντας τα οργανικά στρώματα που αποτελούν τη διάταξη, ελαχιστοποιείται ο ενεργειακός φραγμός που πριν υπήρχε μεταξύ των ηλεκτροδίων και του μονού οργανικού στρώματος αφού πλέον μέσω της διπλής διαστρωμάτωσης, δηλαδή του στρώματος ηλεκτρονίων και του στρώματος οπών (Electron Layer και Hole Layer), ενισχύεται η έγχυση των φορέων. Με σωστή επιλογή των ιδιοτήτων του υλικού (κινητικότητα των φορέων μέσα σε αυτό, ενεργειακό χάσμα κλπ) οι φορείς θα μπορούν να κινούνται πιο εύκολα μέσα στην περιοχή όπου συντελείται η εκπομπή του φωτός.



Εικόνα 3-13: Η οργανική επαφή p-n μέσα σε μια διάταξη με διπλή διαστρωμάτωση, όπου η επανασύνδεση των αντίθετα φορτισμένων φορέων στο ETL συντελεί στην εκπομπή φωτός.

Επιπλέον, μέσω της διπλής διαστρωμάτωσης, επιτυγχάνεται ισορροπία στις συγκεντρώσεις των οπών και των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια μείωση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στη διάταξη, με αποτέλεσμα την αύξηση της αποδοτικότητας καθώς και του χρόνου ζωής της διάταξης.

Η διαφορά των ενεργειακών σταθμών μεταξύ των δύο οργανικών στρωμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φράγματος δυναμικού στην επιφάνεια. Το φράγμα αυτό περιορίζει τις οπές και τα ηλεκτρόνια και συμβάλει στην αύξηση του ρυθμού (και της πιθανότητας) επανασύνδεσής τους (hole electron recombination).

3.2.3.2.3 OLEDs πολλαπλών στρωμάτων

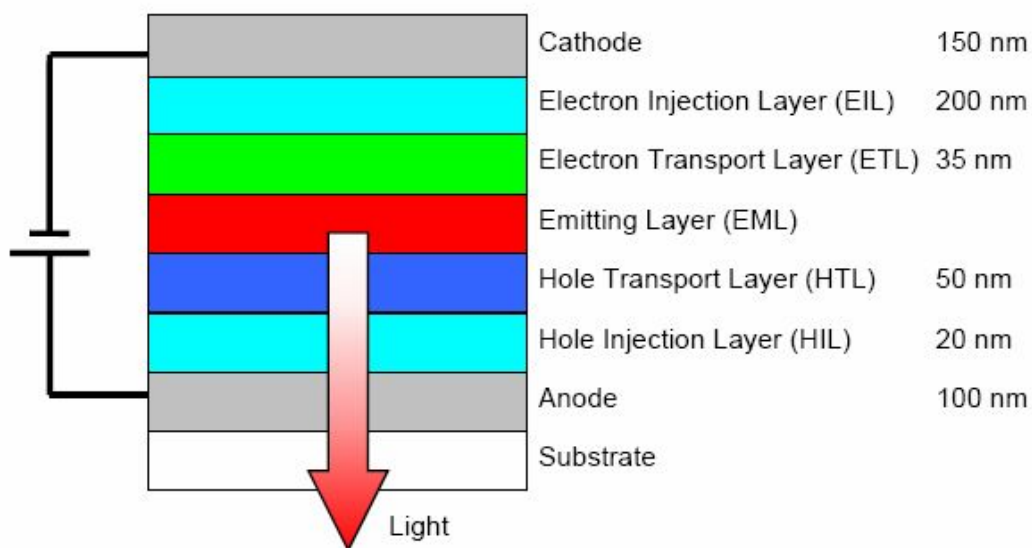
Με βάση τη διαφορά στην απόδοση που παρατηρήθηκε με την προσθήκη δεύτερου

στρώματος σε μονοστρωματική διάταξη θα μπορούσαν να κατασκευαστούν πολλαπλά στρώματα με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση του φράγματος δυναμικού.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα μιας διάταξης πολλαπλών στρωμάτων συγκριτικά με μια διπλού στρώματος, είναι ότι πλέον είναι δυνατός ο διαχωρισμός των στρωμάτων που αναλαμβάνουν τη μεταφορά των φορέων από εκείνο που αναλαμβάνει την εκπομπή του φωτός. Τέτοιες διατάξεις πετυχαίνουν καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων. Επιπλέον με κατάλληλη ρύθμιση της εφαρμοζόμενης τάσης στη διάταξη επιτυγχάνεται ακριβής ρύθμιση της ζώνης εκπομπής φωτός, πράγμα που μπορεί να βελτιώσει την αποδοτικότητα της διάταξης σε πολλές περιπτώσεις.

Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κατασκευάζεται η OLED πολλαπλών στρωμάτων αποτελείται από υλικό με άκαμπτη ή εύκαμπτη δομή, όπως γυαλί ή πλαστικό. Τα άκαμπτα υλικά, συγκρινόμενα με τα εύκαμπτα, έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα, λόγω της ικανότητας τους να προστατεύουν την διάταξη από την υγρασία, τον αέρα και τις μηχανικές καταπονήσεις της δομής. Η έκθεση στην υγρασία και τον αέρα μειώνει σημαντικά την απόδοση και το χρόνο ζωής της διάταξης.

Για την αύξηση της έγχυσης στην άνοδο, εισάγεται το στρώμα έγχυσης οπών (Hole Injection Layer, HIL) μέσα στο στρώμα μεταφοράς οπών (Hole Transport Layer, HTL). Ένα ενεργό HTL τύπου-p μεταφέρει αποτελεσματικά τις οπές στην ζώνη εκπομπής. Τα εξιόνια αναμένεται να δημιουργηθούν μέσα στο στρώμα εκπομπής (Emitting Layer, EML) και τελικά να εκπέμψουν φως. Η επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στα φορισμένα σωματίδια είναι δύσκολη. Έτσι, για τον περιορισμό των φορισμένων φορέων χρησιμοποιείται ένα επιπλέον στρώμα ώστε τελικά να πραγματοποιηθεί μέγιστη ανασύνδεση.



Εικόνα 3-14: Σχηματική δομή OLED πολλαπλών στρωμάτων.

Το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer, ETL) είναι τύπου-p και μεταφέρει τα ηλεκτρόνια στο EML και έτσι επιτυγχάνεται αύξηση της κινητικότητας των φορισμένων φορέων. Το στρώμα έχει επίσης μία λειτουργία μπλοκαρίσματος των οπών και είναι κατάλληλο για τον έλεγχο συγκεκριμένων φορισμένων φορέων. Το ETL μπορεί, όπως το HTL, να χρησιμοποιηθεί ως στρώμα εκπομπής. Όπως και για τις οπές, έτσι και το στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (Electron Injection Layer, EIL) χρησιμοποιείται για να βοηθήσει τα ηλεκτρόνια να διασχίσουν την περιοχή μεταξύ της καθόδου και του ETL. Λόγω της καλύτερης μεταφοράς των ηλεκτρονίων, που είναι κρίσιμης σημασίας, η

διάταξη πολλαπλών στρωμάτων απαιτεί ένα χαμηλότερο ηλεκτρικό πεδίο και οδηγεί σε OLED με μεγαλύτερη απόδοση ισχύος. Είναι επιπλέον πιθανό, να χρησιμοποιηθεί το ίδιο υλικό και για τα δύο ηλεκτρόδια, έχοντας σαν κόστος μειωμένη απόδοση.

3.2.4 Προβλήματα και δυσλειτουργίες στις OLEDs

3.2.4.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως T_g

Σημαντικό κριτήριο επιλογής κάποιου πολυμερούς για μία διάταξη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (Glass Transition Temperature, T_g) που έχει. Κάθε πολυμερές έχει μία T_g , όπου τα υλικά αλλάζουν κατάσταση. Όταν ένα υλικό χρησιμοποιείται κάτω από αυτή την θερμοκρασία η διάταξη γίνεται πιο σκληρή και εύθραυστη, όπως το γυαλί, ενώ αν ένα υλικό χρησιμοποιείται πάνω από την T_g , η διάταξη γίνεται πιο μαλακή και εύκαμπτη.

Τα συζευγμένα πολυμερή στις OLEDs έχουν μια πολύ υψηλή T_g περίπου 90 - 95 °C, που οδηγεί σε σκληρή και εύθραυστη δομή σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g δεν εξασφαλίζεται κανονική λειτουργία και ο χρόνος ζωής μειώνεται. Τα άνω όρια των επιπέδων θερμοκρασίας μπορούν να βελτιωθούν αναζητώντας πολυμερή με υψηλότερη T_g .

3.2.4.2 Περιορισμένη ανασύνδεση των οπών

Υπάρχει μεγάλη δυσκολία στη μεταφορά φορτισμένων φορέων στη ζώνη εκπομπής χωρίς να παρουσιαστεί πρόβλημα στην ισορροπία του αριθμού των οπών-πολαρονίων και ηλεκτρονίων-πολαρονίων. Οπότε, υπάρχει πάντα ένα κύριο φορτισμένο φέρον σωματίδιο που κινείται μέσα στο υλικό χωρίς να ανασυνδέεται με το αντίθετο φορτισμένο σωματίδιο. Στα τοπικά ακρότατα του δυναμικού τα φορτία θα συσσωρευτούν και πιθανώς θα καταστρέψουν το εξιτόνιο.

Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται απόσβεση (quenching) και προκαλεί την μείωση του εκπεμπόμενου φωτός. Έτσι η διάταξη θα έχει μειωμένη απόδοση στην εκπομπή φωτός, η οποία θα μπορούσε να ξεπεραστεί μέσω μιας ελαχιστοποίησης των αιχμών (π.χ. με χρήση δομής διπλών ή πολλαπλών στρωμάτων). Έτσι υπάρχει αύξηση της ισορροπίας των φορτισμένων φορέων και αύξηση της πιθανότητας ανασύνδεσης. Η κατάλληλη τοποθέτηση της ζώνης εκπομπής με ρύθμιση της τάσης είναι μια άλλη λύση για να μειωθεί η απόσβεση φθορισμού.

Η συμπεριφορά των φορτισμένων φορέων δεν είναι ίδια στα οργανικά υλικά και στο μέταλλο, λόγω του ότι βρίσκονται σε διαφορετικό σημείο του υλικού, ανάλογα αν είναι οπές-πολαρόνια ή ηλεκτρόνια-πολαρόνια. Αυτό το γεγονός εμποδίζει μια ανασύνδεση μειώνοντας την πιθανότητα εμφάνισής της.

3.2.4.3 Μείωση της απόδοσης ισχύος και αποκλίσεις των τιμών

Κατά τη συνεχή εφαρμογή σταθερού ρεύματος σε μια OLED, θα περίμενε κανείς η ένταση του φωτός να παραμένει ίδια, με την προϋπόθεση ότι η απόδοση ισχύος και τα χαρακτηριστικά I-V της διάταξης παραμένουν σταθερά. Ωστόσο, όπως ανέφερε ο Burrows το 1994, όταν μία OLED κατασκευαστεί με Alq_3 ως ενεργό στρώμα ηλεκτροφωταύγειας και λειτουργεί με ρεύμα 5 mA/cm², χάνει το 50% της αρχικής του έντασης σε 100 ώρες ακόμα και αν λειτουργεί σε ξηρό αργό (Ar). Αναφέρθηκε επίσης, ότι μια μπλε OLED παρουσίασε μείωση 90% της αρχικής της έντασης EL σε 130 ώρες, όταν λειτουργούσε σε ξηρό (dry) άζωτο (Nitrogen). Όταν οι OLEDs λειτουργούν στον

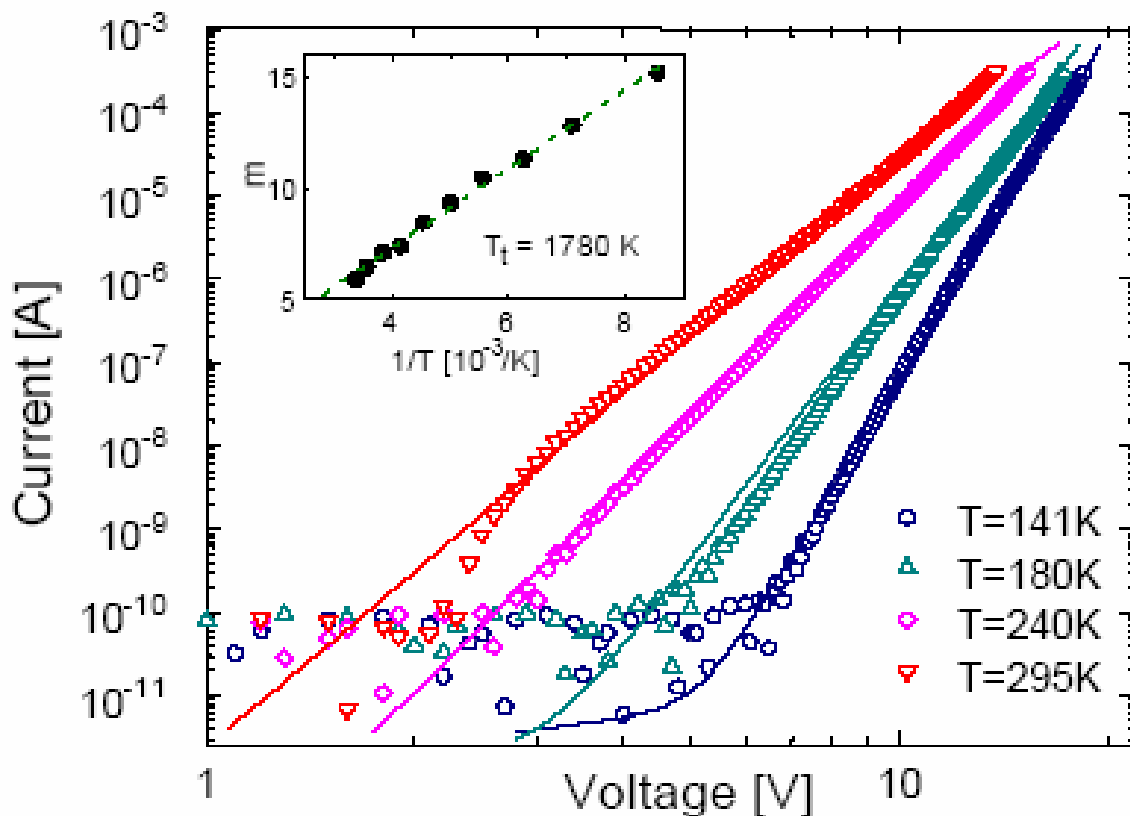
αέρα χάνουν το 99% της έντασης ηλεκτροφωταύγειας σε 150 λεπτά. Γίνεται έτσι φανερό, ότι τέτοιες μεγάλες αποκλίσεις κατά την διάρκεια του χρόνου ζωής της συσκευής καθιστούν τις OLEDs μη ικανές για εμπορικές εφαρμογές.

Σύμφωνα με τον Burrows [85], προτείνεται η χρήση ενός μηχανισμού συμπύκνωσης, που επιμηκύνει τον χρόνο ζωής των διατάξεων OLEDs δύο φορές. Ακόμα και έτσι, η απόδοση ισχύος δεν παραμένει σταθερή, παρόλο που έχει αποδεκτή φωτεινότητα. Επιπλέον, παρατηρείται μια μη ομαλή μεταβολή των χαρακτηριστικών ισχύος της εξόδου σε σχέση με το χρόνο και πρέπει να βρεθεί ένας πρόσθετος μηχανισμός ελέγχου της.

3.2.4.4 Μεταβολή χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος-τάσης

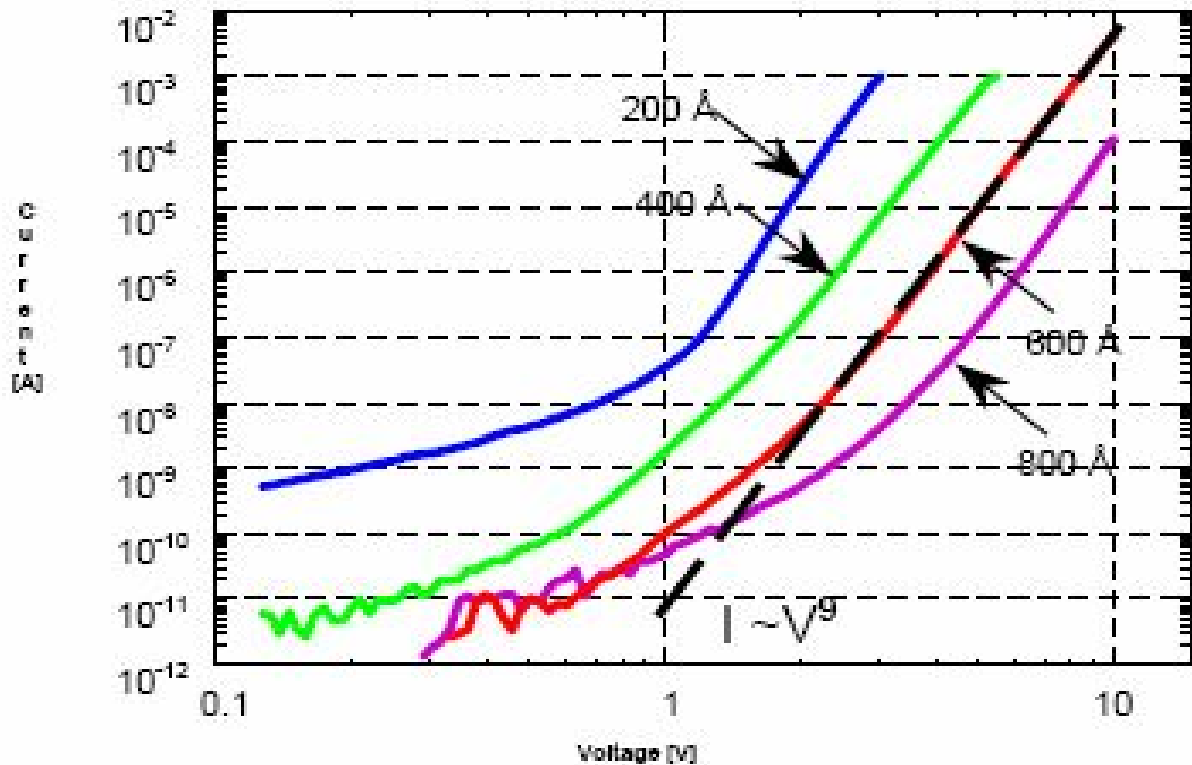
Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επιδρούν στην απόκλιση των χαρακτηριστικών I-V. Ο πρώτος και σπουδαιότερος είναι η θερμοκρασία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-15.

Όπως και η απόκλιση ισχύος, έτσι και η απόκλιση των I-V είναι βασικής σημασίας για τον έλεγχο των οθονών OLED, καθώς οι λειτουργικές τιμές I-V πρέπει να αλλάζουν ανάλογα με τη θερμοκρασία.



Εικόνα 3-15: Μεταβολή των χαρακτηριστικών I-V ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Ένας άλλος παράγοντας από τον οποίο εξαρτώνται τα χαρακτηριστικά I-V είναι ο τύπος της ανόδου/καθόδου, όπως επίσης και το πάχος του ενεργού οργανικού στρώματος ηλεκτροφωταύγειας. Στην Εικόνα 3-16 φαίνεται η απόκλιση των χαρακτηριστικών I-V ανάλογα με το πάχος του οργανικού στρώματος.



Εικόνα 3-16: Μεταβολές των χαρακτηριστικών I-V ανάλογα με το πάχος του οργανικού στρώματος.

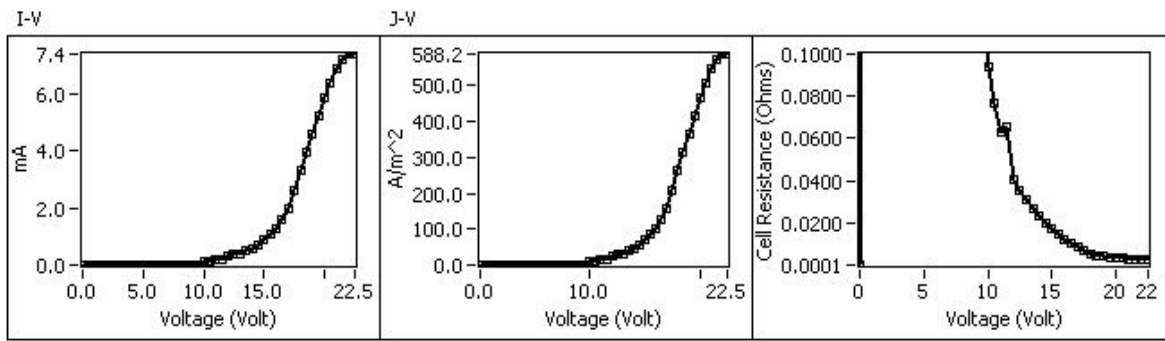
3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ OLEDs

3.3.1 Ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά

Ο όρος «ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά» περιλαμβάνει τα στοιχεία αυτά που συνθέτουν την μακροσκοπική εικόνα της λειτουργίας των οπτικοηλεκτρονικών διατάξεων όπως οι OLEDs. Αφορά δηλαδή μεγέθη που συνδέονται μεταξύ τους με σχέση αιτίας (ηλεκτρικά μεγέθη) - αποτελέσματος (οπτικά μεγέθη) διαχωρίζοντάς τα από αυτά που αποτελούν μέρος την οπτικοηλεκτρονικής και σχετίζονται με τα φαινόμενα που παρεμβάλλονται μεταξύ της αιτίας και του αποτελέσματος (Δημιουργία-έγχυση-επανασύνδεση φορέων, φαινόμενα μεταφοράς κλπ). Άλλωστε, ο τελικός χαρακτηρισμός των OLEDs ως προς τις επιδόσεις τους, βασίζεται στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά τους και με γνώμονα αυτά σχεδιάζεται η βελτιστοποίησή τους.

3.3.1.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά

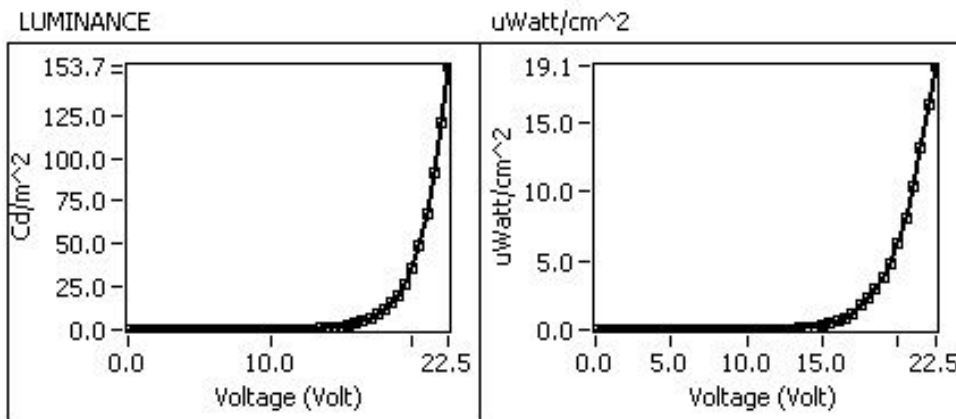
Οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός έχουν παρόμοια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά με τις ανόργανες δίοδους. Άγουν όταν πολωθούν με τάση ορθής πόλωσης και δεν άγουν για τάση ανάστροφης πόλωσης, ενώ η σύνθετη αντίσταση των OLEDs πέφτει εκθετικά με αύξηση της ορθής πόλωσης. Στην Εικόνα 3-17 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ορθής πόλωσης ρεύματος-τάσης, πυκνότητας ρεύματος-τάσης και σύνθετης αντίστασης-τάσης για μια OLED εμβαδού $0,1256 \text{ cm}^2$.



Εικόνα 3-17: Χαρακτηριστικές καμπύλες ορθής πόλωσης ρεύματος-τάσης, πυκνότητας ρεύματος-τάσης και σύνθετης αντίστασης-τάσης για μια OLED εμβαδού 0,1256 cm².

3.3.1.2 Οπτικά χαρακτηριστικά

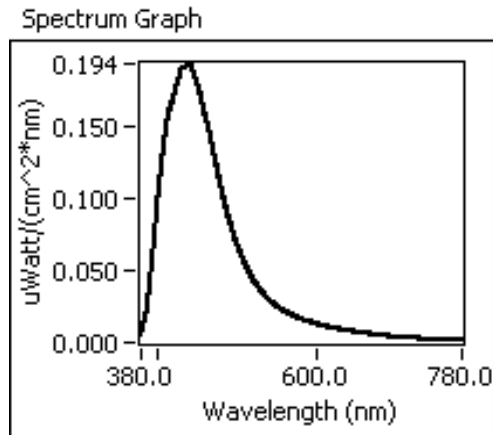
Η λαμπρότητα (Luminance) είναι ένα φωτομετρικό μέγεθος και γενικά είναι ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος. Δεν υπάρχει ουσιαστική καθυστέρηση μεταξύ της δημιουργίας της ροής ρεύματος και της αποκατάστασης σταθερής εκπομπής φωτός στην έξοδο και για τον λόγο αυτό οι OLEDs καθίστανται κατάλληλες για χρήση σε εφαρμογές κινούμενης εικόνας (βίντεο). Επιπλέον, με το μεγάλο εύρος τιμών λαμπρότητας που μπορούν να επιτύχουν, από 0,01 cd/m² έως πάνω από 100.000 cd/m², κάνουν δυνατή την επίτευξη εξαιρετικών χαρακτηριστικών αντίθεσης κάτω από πολλές διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας (σκοτεινούς και φωτεινούς χώρους λειτουργίας). Ενδιαφέρον μέγεθος είναι και η ισχύς της ακτινοβολίας που εκπέμπει η διάταξη, που είναι ραδιομετρικό μέγεθος και είναι χρήσιμο κυρίως για την αξιολόγηση της απόδοσης της OLED. Στην Εικόνα 3-18 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λαμπρότητας-τάσης και ισχύος ακτινοβολίας-τάσης.



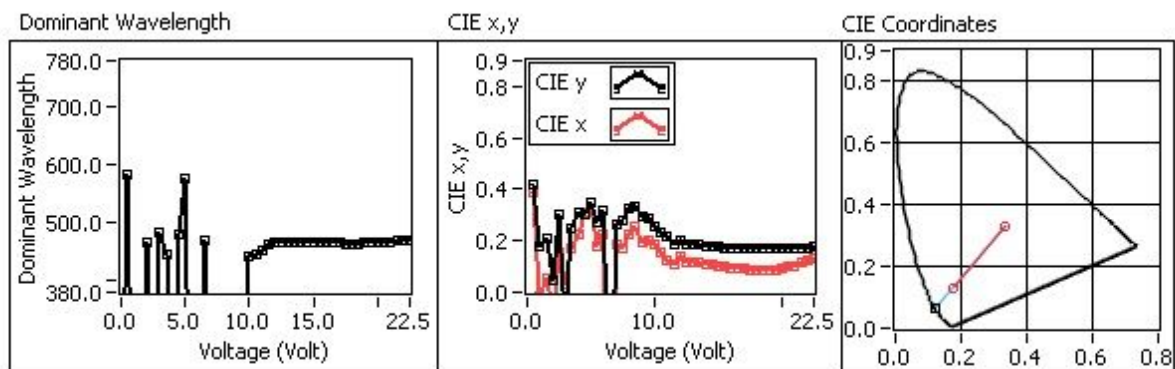
Εικόνα 3-18: Χαρακτηριστικές καμπύλες λαμπρότητας-τάσης και ισχύος ακτινοβολίας-τάσης.

3.3.1.3 Φασματικά-Χρωματικά χαρακτηριστικά

Πέρα από την ισχύ και την λαμπρότητα χρήσιμες πληροφορίες παρέχονται και από την μορφή του φάσματος εκπομπής ηλεκτροφωταύγειας της OLED. Στην Εικόνα 3-19 φαίνεται το φάσμα εκπομπής μιας OLED μπλε χρώματος με κορυφή του φάσματος στα 450 nm.



Εικόνα 3-19: Φάσμα εκπομπής μιας OLED μπλε χρώματος.



Εικόνα 3-20: Καμπύλες κυρίαρχου μήκους κύματος, καμπύλες των χρωματικών συντελεστών x , y συναρτήσει της τάσης τροφοδοσίας και η θέση του χρώματος εκπομπής της OLED στο χρωματικό τρίγωνο CIE.

Εκτός από το μήκος κύματος στο οποίο αντιστοιχεί η κορυφή του φάσματος, ενδιαφέρον μέγεθος είναι και το κυρίαρχο μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Επιπλέον χρήσιμος είναι και ο καθορισμός του χρώματος της OLED μέσω των χρωματικών συντελεστών x , y , ο υπολογισμός των οποίων βασίζεται στο φάσμα εκπομπής ηλεκτροφωταύγειας της OLED. Η Εικόνα 3-20 παρουσιάζει την καμπύλη του κυρίαρχου μήκους κύματος, τις καμπύλες των δύο χρωματικών συντελεστών x , y συναρτήσει της τάσης τροφοδοσίας και τη θέση του χρώματος εκπομπής στο χρωματικό τρίγωνο CIE.

3.3.1.4 Χαρακτηριστικά απόδοσης

Η απόδοση γενικά ορίζεται σαν το πηλίκο κάποιας ποσότητας εξόδου (φωτομετρική ή ραδιομετρική ποσότητα) προς κάποια ποσότητα εισόδου (ρεύμα ή ισχύς).

Το βασικό είδος απόδοσης είναι η εσωτερική κβαντική απόδοση που ορίζεται ως η ποσότητα των εκπεμπόμενων φωτονίων σε σύγκριση με το ποσό των φορτίων που εγχέονται στο στρώμα εκπομπής και εξαρτάται από την ανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών

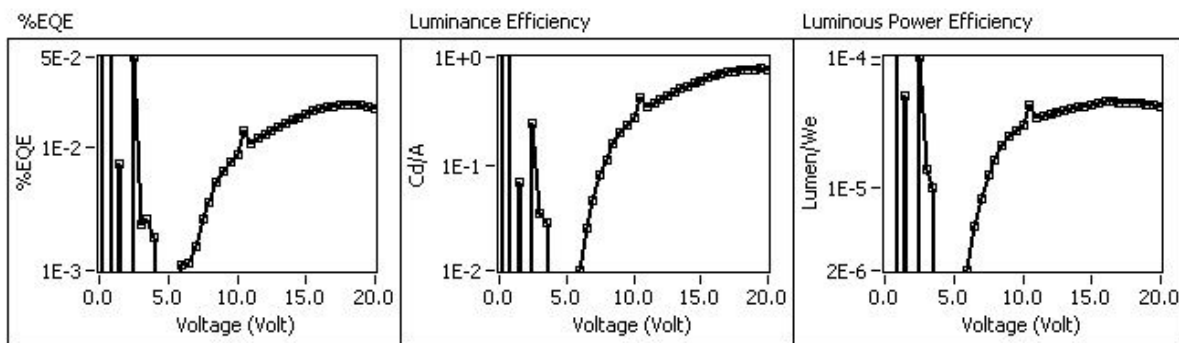
στο στρώμα εκπομπής.

Ο αριθμός των φωτονίων που τελικά θα μπορέσουν να διαφύγουν από την διάταξη στο περιβάλλον προς το ποσό των ηλεκτρονίων που πέρασαν στη διάταξη είναι η εξωτερική κβαντική απόδοση. Αυτή εκφράζεται επί τοις εκατό και είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους χαρακτηρισμού των OLEDs.

Η απόδοση λαμπρότητας (Luminance Efficiency) έχει μονάδες Cd/A και είναι το πηλίκο της λαμπρότητας προς την πυκνότητα ρεύματος της OLED. Είναι ένας φωτομετρικός βαθμός απόδοσης, όπως και η απόδοση φωτεινής ισχύος.

Η απόδοση φωτεινής ισχύος (Luminous Power Efficiency) έχει μονάδες Lumen/Watt και ορίζεται σαν το πηλίκο της οπτικής ισχύος σε Lumen προς την ηλεκτρική ισχύ τροφοδοσίας της OLED.

Η σχέση μεταξύ της απόδοσης λαμπρότητας και απόδοσης φωτεινής ισχύος με την κβαντική απόδοση είναι ισχυρά εξαρτημένη καταρχήν από το ορατό περιεχόμενο του φάσματος της OLED αλλά και από το χρώμα της, αφού το ανθρώπινο μάτι δεν είναι το ίδιο ευαίσθητο σε όλα τα χρώματα. Τα μεγέθη Cd και Lumen «λαμβάνουν υπόψη» αυτό το γεγονός, ενώ ο αριθμός των φωτονίων όχι. Στην Εικόνα 3-21 παρουσιάζονται οι καμπύλες των τριών παραπάνω ειδών απόδοσης για την OLED του παραδείγματος.



Εικόνα 3-21: Η εξωτερική κβαντική απόδοση, η απόδοση λαμπρότητας και η απόδοση φωτεινής ισχύος συναρτήσει της τάσης για την ίδια OLED.

Appendix: Main Results Phosphorescent PLED

In this measurement max. Luminance:

37938 cd/m² at 2903 A/m² and 13.0 V

Max.

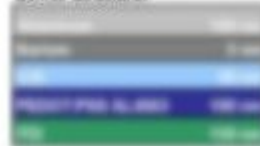
22.600 cd/A or 8.0 lm/W or 6.57 % @ 5907 cd/m²

Ext. QE

Onvoltage

3.7 Volts for 1 cd/m²

Device Structure:



CIE 1931 color coordinates:

x 0.32
y 0.59

Εικόνα 3-22: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού OLED.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι για να αναφερθεί η τιμή μιας οποιαδήποτε απόδοσης είναι απολύτως απαραίτητο να συνοδεύεται από τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος, της

τάσης και της λαμπρότητας που αντιστοιχούν σε αυτήν την απόδοση. Με τον τρόπο αυτό μπορεί κάποιος να έχει ολοκληρωμένη εικόνα για την απόδοση της διάταξης. Για παράδειγμα, γνωρίζοντας ότι η πιθανότερη εφαρμογή των OLEDs είναι η χρήση τους σε οθόνες, η αναφορά μιας πολύ υψηλής εξωτερικής κβαντικής απόδοσης σε ένα σημείο λειτουργίας όπου η λαμπρότητα έχει τιμή μόνο λίγων Cd/m^2 δείχνει ότι αυτή η διάταξη δε μπορεί να έχει πρακτική εφαρμογή σε οθόνες, παρά την καλή της απόδοση. Στην Εικόνα 3-22 φαίνεται ο σωστός τρόπος συνοπτικής παρουσίασης των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού μιας OLED από ένα εμπορικό σύστημα χαρακτηρισμού.

3.3.2 Διάρκεια ζωής των OLEDs

Ο χρόνος ζωής της οθόνης είναι ο χρόνος κατά τον οποίο, η οθόνη είναι λειτουργική. Όπως και οι οθόνες καθοδικού σωλήνα, έτσι και οι OLEDs είναι ευαίσθητες, λόγω της φύσης τους, γι' αυτό και καταλήγουν σε μειωμένη εκπομπή φωτός με το πέρασμα του χρόνου. Ο χρόνος ζωής μπορεί να χωριστεί σε χρόνο ζωής αποθήκευσης και χρόνο ζωής λειτουργικότητας.

Ο χρόνος ζωής αποθήκευσης είναι ο χρόνος, που μπορεί να αποθηκευτεί η οθόνη (χωρίς τροφοδοσία) για μεγάλη χρονική περίοδο, χωρίς να επιδράσει αρνητικά το πέρασμα του χρόνου. Αυτός ο χρόνος πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο ζωής της λειτουργικότητας, μέχρι και 7 χρόνια σε μερικές εφαρμογές.

Ο χρόνος ζωής λειτουργικότητας διακρίνεται σε δύο είδη, το διαφορικό γήρας και το χρήσιμο χρόνο ζωής.

Διαφορετικά εικονοστοιχεία (pixels) έχουν διαφορετικές τιμές φωτεινότητας στο ίδιο επίπεδο ελέγχου της κλίμακας του γκρι (grayscale) (π.χ. αν το ίδιο ρεύμα χρησιμοποιείται σε κάθε pixel). Μερικά pixel έρχονται σε κατάσταση υπολειτουργίας πολύ γρήγορα γιατί παρέμειναν ενεργά για μεγάλο χρονικό διάστημα με μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος, σε σχέση με άλλα pixel. Το διαφορικό γήρας φαίνεται σε οθόνες, όπου μία ίδια εικόνα παραμένει ενεργή για μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ. εικόνες ραντάρ) και μπορεί να μετρηθεί μέσω ενός τεστ σταθερότητας και ομοιομορφίας.

Πίνακας 3-1: Χρώμα, απόδοση και χρόνος ζωής των διατάξεων OLEDs.

Color	Polymers		Small Molecules	
	Efficiency (cd/A)	Half-Life* (hrs) @150 nits, RT	Efficiency (cd/A)	Half-Life* (hrs) @150 nits, RT
Red	1-2	>20,000	4-5	>40,000
Green	8-10	15,000	8-9	>40,000
Blue	4	3,000	3	10,000
Yellow	8-10	>30,000	8	>30,000
White	2-4	5,000	6-8	20,000

*Extrapolated Lifetime under constant current conditions

Ο χρήσιμος χρόνος ζωής είναι γνωστός και απλά ως χρόνος ζωής στις προδιαγραφές της συσκευής. Η υπολειτουργία μιας συσκευής OLED γίνεται αισθητή μέσω της μείωσης της έντασης του φωτός, ανάλογα με το χρόνο λειτουργίας. Ο χρόνος ζωής μια συσκευής αντιστοιχεί στο χρόνο σε ώρες, πριν μειωθεί η ολική φωτεινότητα της οθόνης, κάτω από μια συγκεκριμένη τιμή, συνήθως 50% της αρχικής τιμής (Πίνακας 3-1).

3.4 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ (OPVs)

3.4.1 Εισαγωγή

Στη φύση η εκμετάλλευση της φωτεινής ενέργειας για μετατροπή της σε άλλη μορφή (χημική ενέργεια) λαμβάνει χώρα παντού εδώ και εκατομμύρια χρόνια με την διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η ανακάλυψη του φωτοβολταϊκού φαινομένου αποδίδεται αρχικά στον γάλλο φυσικό Becquerel, όταν το 1839 παρατήρησε την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από την επίδραση του φωτός σε ένα ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το έναυσμα για την εκμετάλλευση του φωτοβολταϊκού φαινομένου, το έδωσε η ανακάλυψη και εξήγηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Albert Einstein, οποίος βραβεύτηκε γι' αυτή του την εργασία με το βραβείο Νόμπελ το 1905. Το 1954 μπορεί να θεωρηθεί ως η «Χρυσή Εποχή των Φωτοβολταϊκών». Ήταν τότε που οι Charin, Fuller και Pearson μπόρεσαν να κατασκευάσουν μια ηλιακή κυψελίδα πυριτίου απόδοσης 6%, μια τιμή που αυξήθηκε σε 14% μέχρι το 1958 και 28% μέχρι το 1988 (Verlinden). Η έρευνα και η τεχνολογία τα τελευταία χρόνια έχει να επιδείξει επιτυχημένες προσπάθειες μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική, με την ανάπτυξη των οργανικών φωτοβολταϊκών.

Η τεχνολογία των οργανικών φωτοβολταϊκών (Organic Photovoltaics, OPVs) βασίζεται στις ημιαγώγιμες ιδιότητες κάποιων οργανικών ενώσεων, όπως άλλωστε συμβαίνει και με τις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs). Συνεπώς και σε αυτή την περίπτωση, τα OPVs είναι διοδικές διατάξεις και όπως και στην περίπτωση των OLEDs, τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους είναι αντίστοιχα με αυτά των ανόργανων φωτοβολταϊκών που βασίζονται στην τεχνολογία του πυριτίου.

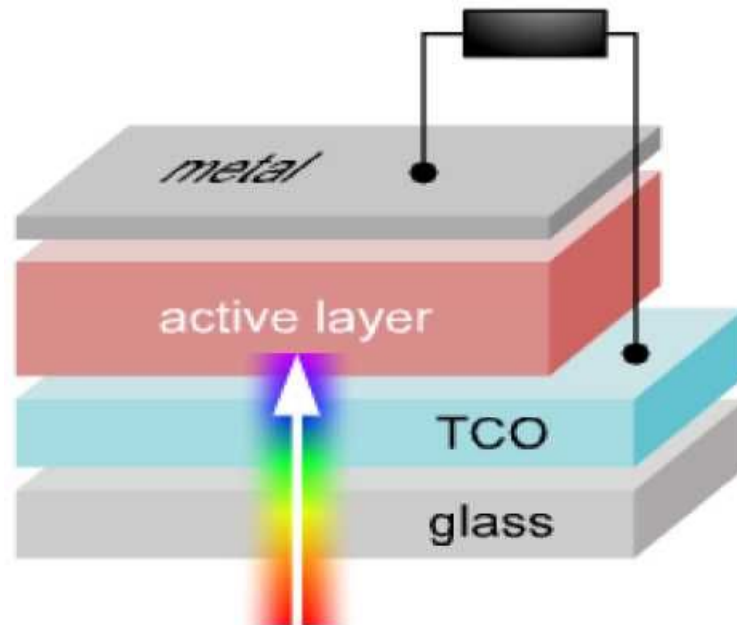
Τη στιγμή που οι επιδόσεις των OLEDs βελτιώνονταν σταθερά τα τελευταία 15 χρόνια, η απόδοση μετατροπής ενέργειας των OPVs παρέμενε σταθερά κάτω του 1%, αλλά αυτό μέχρι πρόσφατα. Σταδιακά, πριν από λίγα χρόνια οι επιδόσεις των OPVs άρχισαν να βελτιώνονται επιτυγχάνοντας απόδοση μετατροπής ενέργειας πάνω από 3% κάτω από λευκό φωτισμό για τις καλύτερες από τις μοριακές, πολυμερικές και υβριδικές διατάξεις που παρουσιάστηκαν. Αυτή η πρόοδος είναι ελπιδοφόρα, αν και πρέπει να σημειωθεί ότι βρίσκεται ακόμη αρκετά χαμηλά σε σχέση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά που φτάνουν το 24%.

3.4.2 Η σύνθεση και η λειτουργία των OPVs

Τα OPVs κατασκευάζονται από λεπτές ταινίες (thin films), συνήθως μεγέθους 100 nm, που αποτελούνται από οργανικά ημιαγωγικά στοιχεία όπως πολυμερή και ενώσεις μικρομορίων (π.χ. polyphenylene vinylene, copper phthalocyanine και carbon fullerenes). Η τυπική δομή ενός OPV περιγράφεται από τη διαδοχική εναπόθεση των παρακάτω στρώματων:

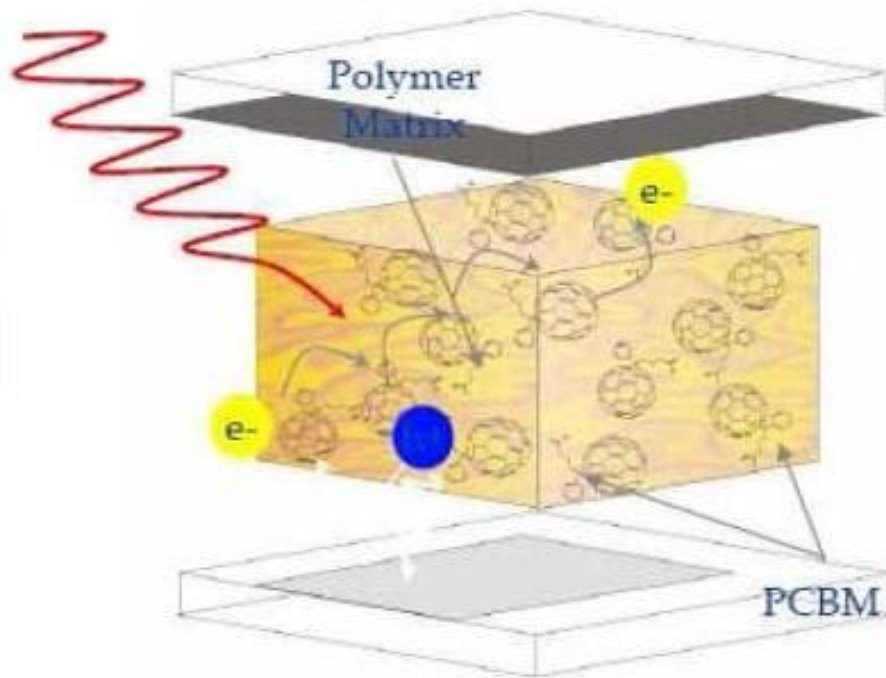
1. Διαφανές ηλεκτρόδιο καθόδου. Χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Το υλικό που χρησιμοποιείται πιο πολύ είναι το ITO και είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται οι οπές.

2. Οργανικό στρώμα. Βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και είναι το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Μερικά από τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σαν υπόστρωμα είναι τα P3OT, MEH-PPV, PFO.
3. Ηλεκτρόδιο ανόδου. Είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται τα ηλεκτρόνια. Συνήθως κατασκευάζεται από αλουμίνιο καθώς και από άλλα υλικά όπως Ca, Mg, Cu.



Εικόνα 3-23: Τυπική δομή οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

Η ενέργεια που παρέχεται στο σώμα και κατανέμεται στα άτομά του, προκαλεί την ελευθέρωση πολλών ηλεκτρονίων. Κατά τη διάρκεια του φωτισμού, το ενεργό υλικό απορροφά το φως έχοντας σαν αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να περνά από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO). Η διέγερση αυτή των ηλεκτρονίων έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία εξιτονίων, δηλαδή δέσμιων καταστάσεων ηλεκτρονίων-οπών. Ο διαχωρισμός των δέσμιων αυτών καταστάσεων ευνοείται από την ύπαρξη ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται λόγω των διαφορετικών ενεργειών ιονισμού/έργου εξόδου των ηλεκτροδίων και γι' αυτό το λόγο τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι και διαφορετικά. Αυτή η ασυμμετρία στα ηλεκτρόδια είναι και ο λόγος για τον οποίο υπάρχει μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο με το μικρότερο έργο εξόδου στο ηλεκτρόδιο με το μεγαλύτερο έργο εξόδου (ορθή πόλωση) [86]. Το ηλεκτρικό αυτό πεδίο δεν είναι πάντα τόσο αποτελεσματικό στη δημιουργία των φορέων [87], οπότε η ύπαρξη του περισσότερο διευκολύνει τη μεταφορά τους. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται από το ότι μπορούν να παρασκευαστούν διατάξεις στις οποίες τα ηλεκτρόδια είναι από το ίδιο υλικό [88]. Ο λόγος για τον οποίο επομένως υπάρχει διάσπαση των εξιτονίων είναι διαφορετικός. Ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η διάσπαση των εξιτονίων δεν έχει εξηγηθεί πλήρως [89]. Στη συνέχεια αφού οι δημιουργούμενοι φορείς μεταφερθούν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, συλλέγονται από αυτούς και προωθούνται στο εξωτερικό κύκλωμα. Η διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου.



Εικόνα 3-24: Αρχή λειτουργίας των OPVs.

Η απόδοση των συσκευών αυτών, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό, όχι μόνο από το πόσο αποτελεσματική είναι η απορρόφηση του φωτός από το ενεργό υλικό, αλλά και από το πόσο αποτελεσματική είναι η διάσπαση του εξιτονίου, πριν να γίνει επανασύνδεση. Είναι επιτακτική επομένως η ανάγκη της ύπαρξης ενός ηλεκτρικού πεδίου το οποίο θα αναλάβει την δημιουργία των ελεύθερων φορέων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι χρειάζεται ενέργεια της τάξης των 100 meV για να γίνει η διάσπαση των εξιτονίων. Απορρόφηση φωτός δε συνεπάγεται επομένως και δημιουργία φορέων. Η επανασύνδεση των φορέων μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός, αποτέλεσμα επιθυμητό σε άλλες διατάξεις όπως LEDs, αλλά ανεπιθύμητο τελείως στα OPVs.

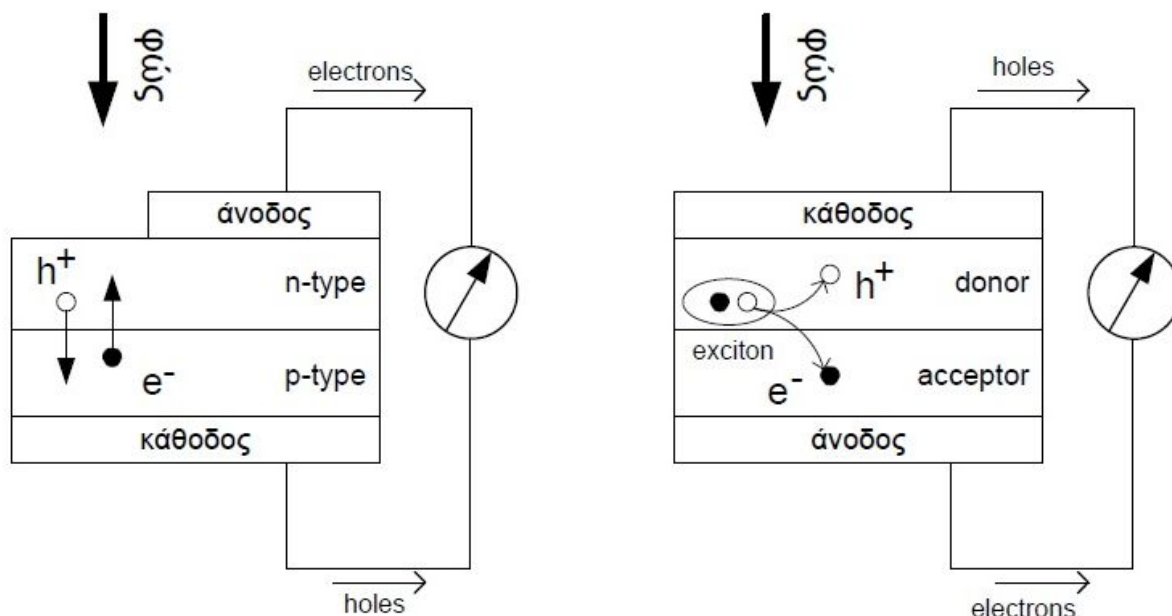
Είναι φανερό ότι το ενεργειακό διάκενο ανάμεσα στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) εκφράζει την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για τη δημιουργία εξιτονίων.

3.4.3 Διαφορές οργανικών και ανόργανων φωτοβολταϊκών

Η βασική διαφορά στην αρχή λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών σε σύγκριση με τα φωτοβολταϊκά πυριτίου είναι όχι μόνο ότι το αποτέλεσμα της απορρόφησης φωτός δεν είναι η δημιουργία ελεύθερων φορέων αλλά εξιτονίων, δηλαδή δέσμιων καταστάσεων αλλά και στο ρόλο που διαδραματίζει η δημιουργία του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τα ανόργανα φωτοβολταϊκά χαρακτηρίζονται και ως συσκευές μεταφοράς φορέων μειονότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι φορείς οι οποίοι δημιουργούνται από την απορρόφηση του φωτός στη συνέχεια μεταφέρονται τα μεν ηλεκτρόνια μέσα από τον ημιαγωγό τύπου-n, ενώ οι οπές μέσω του ημιαγωγού τύπου-p. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά χαρακτηρίζονται ως συσκευές μεταφοράς φορέων πλειονότητας [88].

Στα ανόργανα φωτοβολταϊκά ηλεκτρόνια και οπές δημιουργούνται στην ίδια φάση. Η διαφορά στο χημικό δυναμικό οδηγεί ηλεκτρόνια και οπές προς την ίδια κατεύθυνση, με το φαινόμενο να είναι πιο έντονο για τους φορείς μειονότητας. Επιπροσθέτως το

εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διαχωρίζει οπές και ηλεκτρόνια προς αντίθετες κατευθύνσεις. Στα οργανικά φωτοβολταϊκά όμως στην περίπτωση της ετεροεπαφής (heterojunction) η οπή δημιουργείται στη μια φάση (δότης), ενώ το ηλεκτρόνιο στην άλλη (δέκτης). Επειδή οι φορείς δημιουργούνται σε διαφορετικές φάσεις εξαιτίας του φωτοεπαγόμενου χημικού δυναμικού, μεταφέρονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Η ύπαρξη επομένως ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου διαδραματίζει μικρότερο ρόλο από ότι στα ανόργανα φωτοβολταϊκά [88]. Στην Εικόνα 3-25 φαίνονται οι διαφορές στην αρχή λειτουργίας ανόργανων και οργανικών φωτοβολταϊκών.



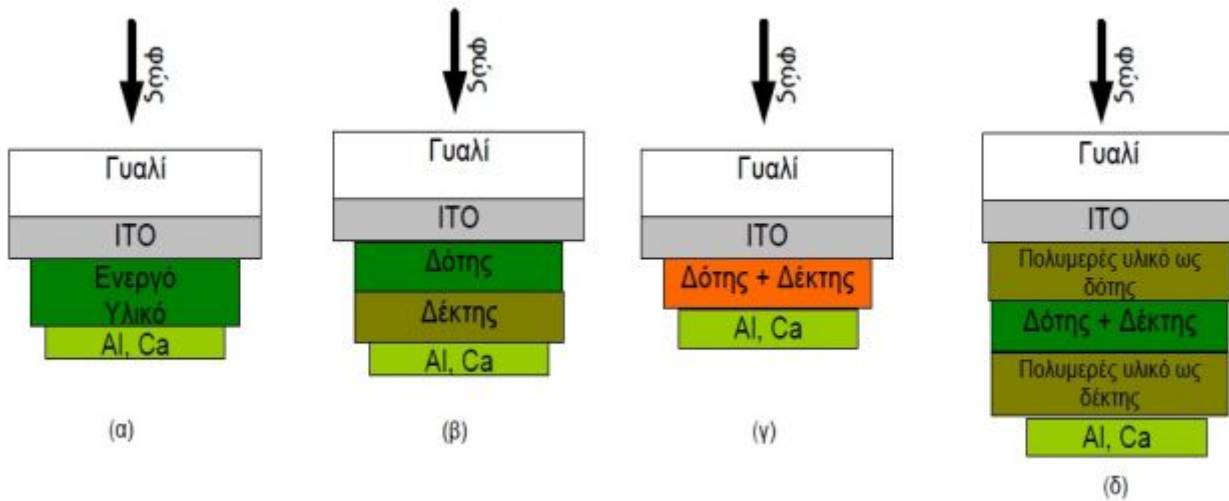
Εικόνα 3-25: Σχηματικό διάγραμμα φωτοβολταϊκού επαφής p-n και οργανικού φωτοβολταϊκού διστρωματικής διάταξης και οι διαφορές στο τρόπο λειτουργίας τους.

Θα μπορούσε επομένως να ειπωθεί ότι τα οργανικά φωτοβολταϊκά έχουν αντίθετη πολικότητα από τα ανόργανα, με το φως να προσπίπτει από την πλευρά της καθόδου και όχι από την πλευρά της ανόδου.

3.4.4 Είδη των OPVs

3.4.4.1 Διάκριση με βάση τη δομή

Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους. Σε όλους όμως αυτούς τους τύπους κυρίαρχο ρόλο διαδραματίζουν τα υλικά που λειτουργούν σαν δότες και δέκτες ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα οι κυριότερες κατηγορίες είναι οι μονοστρωματικές διατάξεις, όπου το ενεργό στρώμα αποτελείται από ένα μόνο υλικό (homojunctions), οι διστρωματικές διατάξεις όπου το ενεργό στρώμα αποτελείται από δύο υλικά το ένα τοποθετημένο πάνω στο άλλο (heterojunctions), οι διατάξεις διεσπαρμένων ετεροεπαφών, όπου το ενεργό στρώμα αποτελείται από ένα μίγμα των δύο ή περισσότερων υλικών και τέλος οι στρωματοειδείς διατάξεις, όπου υπάρχουν περισσότερα από δύο στρώματα που απαρτίζουν το ενεργό υλικό. Η σχηματική αναπαράσταση των διατάξεων αυτών φαίνεται στην Εικόνα 3-26.

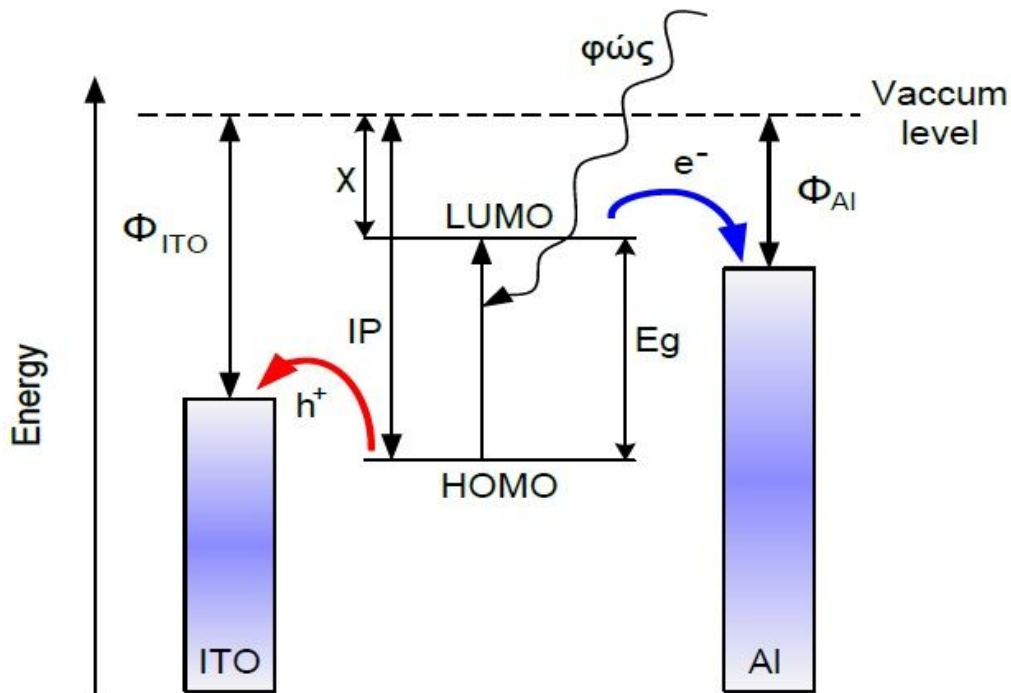


Εικόνα 3-26: α) Μονοστρωματική διάταξη. β) Διστρωματική διάταξη. γ) Διάταξη διεσπαρμένων ετεροεπαφών. δ) Στρωματοειδής διάταξη.

3.4.4.2 Μονοστρωματικές διατάξεις

Οι διατάξεις αυτές αποτέλεσαν την πρώτη προσπάθεια ανάπτυξης των OPVs. Όπως φανερώνει και το όνομα τους πρόκειται για διατάξεις στις οποίες το ενεργό υλικό αποτελείται από ένα μόνο οργανικό υλικό (homojunctions), το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαφορετικά έργα εξαγωγής. Στο οργανικό υλικό στηρίζεται πρακτικά η όλη λειτουργία της διάταξης μιας και σ' αυτό γίνεται τόσο η απορρόφηση του φωτός, η δημιουργία των εξιτονίων αλλά και η διάσπαση τους σε ξεχωριστούς φορείς. Στη συνέχεια οι δημιουργούμενοι φορείς κατευθύνονται ο καθένας σε ξεχωριστό ηλεκτρόδιο εξαιτίας του δημιουργούμενου ηλεκτρικού πεδίου λόγω των διαφορετικών έργων εξαγωγής των ηλεκτροδίων. Στην Εικόνα 3-27 φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα για την περίπτωση αυτή καθώς και η κίνηση των φορέων. Παρατηρήθηκε ότι η διάσπαση των εξιτονίων γινόταν πιο αποτελεσματικά στις επαφές με τα ηλεκτρόδια και λόγω του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονίων στο ενεργό υλικό η διαδικασία αυτή δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική, γιατί υπάρχει μεγάλη πιθανότητα επανασύνδεσης. Δηλαδή, με άλλα λόγια, δε συμμετέχει στη διαδικασία δημιουργίας των φορέων όλος ο όγκος του ενεργού υλικού αλλά μόνο η περιοχή που βρίσκεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το μήκος διάχυσης των φορέων είναι της τάξης των 10 nm, με αποτέλεσμα το πάχος του ενεργού υλικού να πρέπει να είναι και αυτό της ίδιας τάξης μεγέθους. Πολύ λεπτό φιλμ όμως έχει σαν συνέπεια απορρόφηση λιγότερης ηλιακής ακτινοβολίας, με όλες τις συνέπειες που αυτή συνεπάγεται. Για πολλούς οργανικούς ημιαγωγούς το πάχος του υμενίου θα πρέπει να είναι της τάξης των 100 nm, ώστε να απορροφούν ικανοποιητικά. Η αύξηση στο πάχος του υμενίου έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη απορρόφηση του φωτός, αλλά μόνο ένα μικρό μέρος από τα δημιουργούμενα εξιτόνια μπορεί να φθάσει στη διεπιφάνεια και να διαχωριστεί. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με την χρήση διστρωματικών διατάξεων.

Επίσης ένα ακόμα μειονέκτημα των διατάξεων αυτών είναι ότι μερικές φορές το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο είναι υπεύθυνο για την διάσπαση των εξιτονίων δεν είναι τόσο ισχυρό όσο πρέπει, με αποτέλεσμα η όλη διαδικασία να μην είναι πολύ αποτελεσματική.



Εικόνα 3-27: Ενεργειακό διάγραμμα μονοστρωματικής διάταξης.

IP: ενέργεια ιονισμού, Φ: έργο εξαγωγής, χ: ηλεκτρονική συγγένεια, E_g: ενεργειακό χάσμα.

3.4.4.3 Διστρωματικές διατάξεις

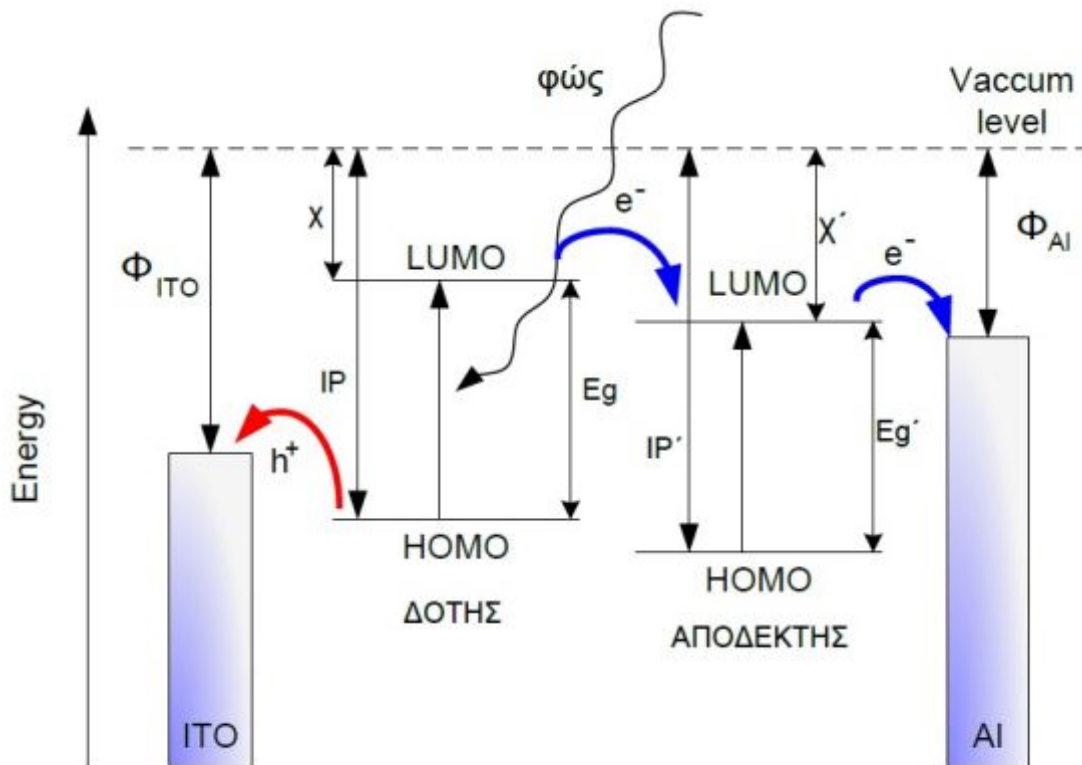
Για την αποφυγή των προβλημάτων των μονοστρωματικών διατάξεων παρασκευάστηκαν ενεργά υλικά τα οποία αποτελούνται από μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο υλικών (heterojunctions), με το ένα να συμπεριφέρεται σαν δότης ηλεκτρονίων και το άλλο σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Η χρήση των διατάξεων αυτών οφείλεται στον Tang [90], ο οποίος χρησιμοποίησε ενεργό υλικό αποτελούμενο από δύο διαφορετικές χρωστικές και είχε σαν αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση στην απόδοση.

Το κοινό χαρακτηριστικό με τις προηγούμενες διατάξεις είναι ότι πάλι το ενεργό υλικό τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαφορετικά έργα εξαγωγής, λόγω των οποίων οι δημιουργούμενοι από την διάσπαση των εξιτονίων φορείς συλλέγονται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Η διάσπαση όμως των εξιτονίων οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στην διεπιφάνεια των δύο υλικών λόγω διαφοράς στην ηλεκτρονική συγγένεια και το δυναμικό ιονισμού μεταξύ των δύο υλικών. Αν επομένως τόσο η ηλεκτρονική συγγένεια (χ) όσο και το δυναμικό ιονισμού (IP) είναι μεγαλύτερα στο ένα υλικό (δέκτης ηλεκτρονίων) από ότι στο άλλο (δότης ηλεκτρονίων), τότε το δημιουργούμενο ηλεκτρικό πεδίο ευνοεί τον διαχωρισμό των φορτίων, με την προϋπόθεση αυτή η διαφορά της δυναμικής ενέργειας να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου. Στην Εικόνα 3-28 φαίνεται η αρχή λειτουργίας αυτών των διατάξεων. Η απορρόφηση του φωτός γίνεται από το δότη. Η διέγερση του δότη έχει σαν αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να μεταβεί από το LUMO στο HOMO αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο με την οπή μπορούν να επανασυνδεθούν, έχοντας σαν αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός, ή μπορούν να διαχωριστούν. Ο διαχωρισμός αυτός ευνοείται αν υπάρχει διαφορά στα LUMO μεταξύ δότη και δέκτη, οπότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί [86].

Το πλεονέκτημα των διατάξεων αυτών σε σύγκριση με τις προηγούμενες είναι ότι τώρα η δημιουργία και η διάσπαση των εξιτονίων γίνεται στην διεπιφάνεια των δύο υλικών

που απαρτίζουν το ενεργό υλικό και στη συνέχεια οι δημιουργούμενοι φορείς μεταφέρονται σε διαφορετικά υλικά. Υπάρχει επομένως μικρότερη επανασύνδεση των φορέων σε σχέση με τις μονοστρωματικές διατάξεις. Ο έλεγχος επομένως της μορφολογίας της διεπιφάνειας των δύο υλικών που απαρτίζουν το ενεργό υλικό διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων. Τέλος χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς ημιαγωγούς μπορεί να ρυθμιστεί καλύτερα το ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα την βελτιστοποίηση της απορρόφησης του φωτός.

Τα υλικά τα οποία απαρτίζουν την διεπιφάνεια μπορεί να είναι κάποιο πολυμερές σε επαφή με φουλερένιο ή κάποιο παραγωγό του, πολυμερές σε επαφή με άλλο πολυμερές, πολυμερές σε επαφή με κάποιο μόριο, επαφή δύο χρωστικών κλπ. Στην πρώτη περίπτωση στο πολυμερές γίνεται η απορρόφηση του φωτός, η δημιουργία του εξιτονίου στην διεπιφάνεια και ο διαχωρισμός του με την εισαγωγή του ηλεκτρονίου στο φουλερένιο. Το φουλερένιο επομένως συμπεριφέρεται σαν δέκτης ηλεκτρονίων και το πολυμερές σαν δότης ηλεκτρονίων. Γενικά τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στις διατάξεις αυτές θα πρέπει να παρουσιάζουν καλή αγωγιμότητα στην μεταφορά οπών ή ηλεκτρονίων ανάλογα με το αν συμπεριφέρονται σαν δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων. Ακόμα ο καλός έλεγχος της διεπιφάνειας μεταξύ δότη και δέκτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων.



Εικόνα 3-28: Ενεργειακό διάγραμμα διστρωματικής διάταξης.

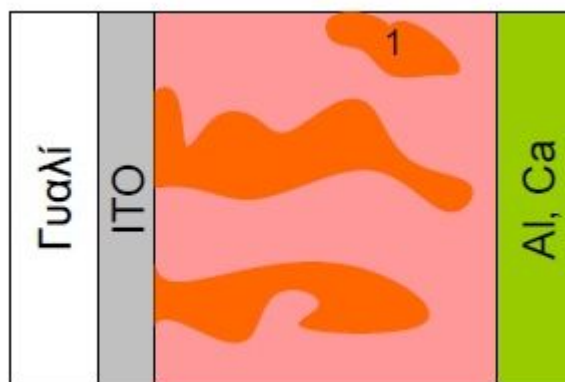
IP: ενέργεια ιονισμού, Φ: έργο εξαγωγής, χ: ηλεκτρονική συγγένεια, Eg: ενεργειακό χάσμα.

3.4.4.4 Διατάξεις δισπαρμένων ετεροεπαφών

Η επόμενη εξέλιξη στα OPVs για μεγαλύτερη ακόμα απόδοση ήρθε με την παρασκευή ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνται όχι από επίπεδες διεπιφάνειες μεταξύ των δύο υλικών, αλλά από διεπιφάνειες οι οποίες εκτείνονται σε όλο τον όγκο του ενεργού υλικού. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε μια σημαντική αύξηση στη διεπιφάνεια, γεγονός

το οποίο είναι επιθυμητό μιας και στη διεπιφάνεια δημιουργούνται και διασπώνται τα εξιτόνια, τα οποία έχουν μικρό μήκος διάχυσης. Άρα για να φθάσουν στα ηλεκτρόδια οι φορείς θα πρέπει η απόσταση μεταξύ του σημείου που τα εξιτόνια δημιουργούνται και διασπώνται να μην είναι πολύ μακριά από τα ηλεκτρόδια. Στις διατάξεις αυτές θα μπορούσε κανείς να πει ότι όλος ο όγκος του ενεργού υλικού συμμετέχει στην φωτοβολταϊκή διαδικασία και όχι μόνο ένα μικρό μέρος του, όπως συμβαίνει στις μονοστρωματικές διατάξεις για παράδειγμα, όπου μόνο στην διεπιφάνεια ενεργού υλικού και ηλεκτροδίου συμβαίνει η διάσπαση των εξιτονίων.

Η επιτυχής κατασκευή των ετεροεπαφών αυτών περιλαμβάνει όχι απλώς την εύρεση κατάλληλων υλικών τα οποία να μπορούν να αναμιχθούν, αλλά εξίσου σημαντικά θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη συνεχόμενων αγώγιμων διαδρομών ώστε οι φορείς να μπορούν να φθάσουν και να συλλεχθούν από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια [87].



Εικόνα 3-29: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης διεσπαρμένης ετεροεπαφής.

Για παράδειγμα, η περιοχή 1 στην παραπάνω εικόνα μπορεί να είναι οπτικά ενεργή, αλλά όχι ηλεκτρικά ενεργή από τη στιγμή που δεν συνδέεται με κάποιο ηλεκτρόδιο. Σήμερα υπάρχουν πολλές τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τέτοιων ετεροεπαφών (spin-coating, doctor-blade) αλλά και υλικά. Η δομή του ενεργού υλικού καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο παρασκευής του αλλά και από τους χρησιμοποιούμενους ηλεκτρολύτες.

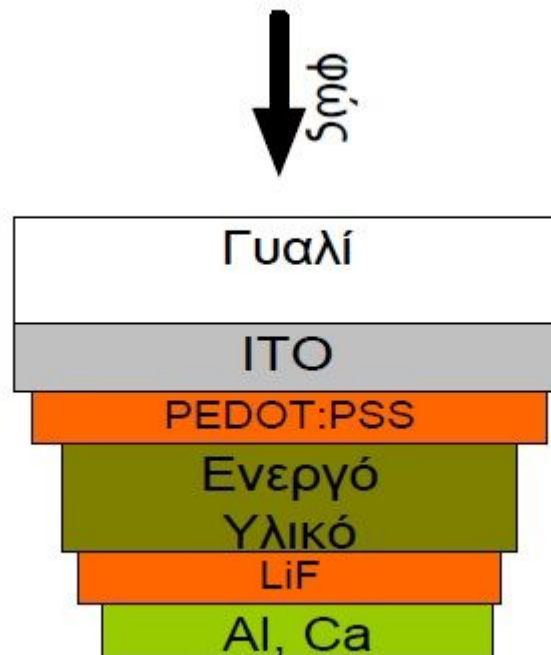
3.4.4.5 Στρωματοειδείς - βαθμωτές διατάξεις

Στις διατάξεις αυτές παρεμβάλλονται μεταξύ του ενεργού υλικού και των ηλεκτροδίων υμένα από τα ανάλογα υλικά δότη-δέκτη από τα οποία αποτελείται το ενεργό υλικό. Το ενεργό υλικό μπορεί να αποτελείται από μια διεσπαρμένη ετεροεπαφή ή όχι, απλώς δε βρίσκεται σε άμεση επαφή με τα ηλεκτρόδια. Ο ρόλος επομένως των υμενίων αυτών είναι να εμποδίζουν να συλλέγονται φορείς σε αντίθετα ηλεκτρόδια (π.χ. ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο των οπών), μειώνοντας την πιθανότητα επανασύνδεσης. Στην Εικόνα 3-30 τα στρώματα PEDOT:PSS και LiF χρησιμοποιούνται γι' αυτό ακριβώς το σκοπό [91].

Ο ρόλος βέβαια των ενδιάμεσων στρωμάτων δεν είναι μόνο αυτός. Το στρώμα π.χ. PEDOT:PSS χρησιμεύει για να κάνει πιο λεία την επιφάνεια του ITO, προστατεύει το ενεργό υλικό από την επαφή με τον οξυγόνο του αέρα και εμποδίζει επίσης την διάχυση του υλικού της καθόδου στο ενεργό υλικό, το οποίο θα είχε ανεπιθύμητες συνέπειες, όπως παγίδες για τους μεταφερόμενους φορείς [92][93].

Το στρώμα LiF και αυτό με τη σειρά του λειτουργεί σαν ένα προστατευτικό στρώμα μεταξύ μετάλλου και ενεργού υλικού [88]. Διάφορες έρευνες απέδειξαν ότι η χρήση ενός

λεπτού στρώματος LiF από 5 έως 10 Å έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της διάταξης λόγω του ότι το στρώμα αυτό χαμηλώνει το ενεργειακό φράγμα για την εισαγωγή των ηλεκτρονίων από το ενεργό υλικό στο ηλεκτρόδιο [94] αλλά και γενικότερα η χρήση ενός τέτοιου στρώματος αυξάνει το συντελεστή πλήρωσης (fill factor) και σταθεροποιεί την τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} [95].



Εικόνα 3-30: Σχηματική αναπαράσταση στρωματοειδούς διάταξης.

3.4.4.6 Υβριδικά φωτοβολταϊκά

Η ανάπτυξη υβριδικών δομών OPVs με ταυτόχρονη χρήση οργανικών και ανόργανων υλικών έχει στόχο τη βελτιστοποίηση των επιδόσεών τους μέσω της εκμετάλλευσης των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει το κάθε υλικό. Μια υποσχόμενη λύση υβριδικών OPVs προέρχεται από το συνδυασμό συζευγμένων πολυμερών με ημιαγωγίμους νανοκρυστάλλους, συμπεριλαμβανομένων των κβαντικών κουκίδων. Επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της υλοποίησης είναι η δυνατότητα κατασκευής με διεργασίες διαλυμάτων, κάτι που απλοποιεί την διαδικασία κατασκευής. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι άλλο ένα ανόργανο υλικό που χρησιμοποιείται σαν συστατικό για την ανάπτυξη υβριδικών OPVs προσφέροντας σε αυτά ενίσχυση στη διαδικασία γένεσης φορτίου υπό την επίδραση του φωτός.

3.4.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των OPVs

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τεχνολογία των OPVs επικεντρώνονται κυρίως στο χαμηλό τους κόστος αλλά και στον τρόπο παρασκευής τους, ο οποίος παρέχει την δυνατότητα της σχετικά εύκολης παρασκευής διατάξεων μεγάλης επιφάνειας, ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως screen-print και doctor-blade. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι με την πρώτη τεχνική θα μπορούσαν να παρασκευαστούν φωτοβολταϊκές διατάξεις $1000 \text{ m}^2/\text{h}$. Ένα άλλο πλεονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η υψηλή τάση ανοικτού κυκλώματος, η οποία δείχνει ότι ενεργειακά τουλάχιστον τα χρησιμοποιούμενα υλικά είναι κατάλληλα για χρήση.

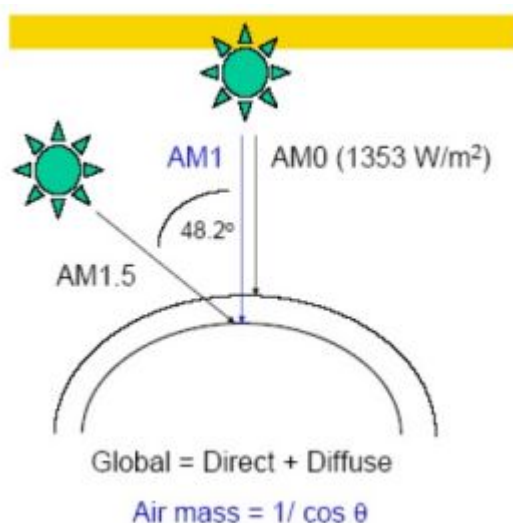
Από την άλλη μεριά τα προβλήματα που παρουσιάζουν οι διατάξεις αυτές είναι αρκετά και σύνθετα με σημαντικότερο ίσως αυτό της σταθερότητας. Τα OPVs δεν έχουν μεγάλο κύκλο ζωής, γεγονός το οποίο θα πρέπει να αντιμετωπιστεί προκειμένου αυτά να εισέλθουν στην αγορά και να αποτελέσουν οικονομικά βιώσιμη λύση. Ακόμα πολλά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ευαίσθητα στην παρουσία νερού και οξυγόνου.

Επίσης ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται μέχρι στιγμής δεν κατορθώνουν να απορροφήσουν μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας και κυρίως στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Για το λόγο αυτό γίνεται έρευνα ώστε να χρησιμοποιηθούν νέα υλικά με μεγαλύτερο εύρος απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης έχουν δοκιμαστεί διατάξεις στις οποίες μεταξύ του δότη και του δέκτη παρεμβάλλεται ένα στρώμα χρωστικής, η οποία αναλαμβάνει την απορρόφηση των φωτονίων. Τέλος μια διαφορετική προσέγγιση στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος αποτελεί η χρήση δομών οι οποίες λειτουργούν σαν παγίδες φωτός. Οι δομές αυτές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες σε περιπτώσεις ασθενούς απορρόφησης, επιτρέπουν τη χρήση λεπτότερων φωτοβολταϊκών και χρησιμοποιούνται ήδη στα φωτοβολταϊκά πυριτίου [87]. Από την άλλη μεριά οι συντελεστές απορρόφησης στην περιοχή όπου τα πολυμερή απορροφούν έντονα, είναι υψηλοί επιτρέποντας την χρήση υμενίων με πάχος της τάξης των 100 nm.

Στα OPVs το αποτέλεσμα της απορρόφησης του φωτός είναι, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν η δημιουργία εξιτονίων. Άρα είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου για την διάσπαση τους. Οι δημιουργούμενοι φορείς μεταφέρονται όχι σε κάποια ζώνη όπως στους ημιαγωγούς, αλλά μέσω εντοπισμένων καταστάσεων. Η κινητικότητα των φορέων επομένως είναι χαμηλή σε σύγκριση με την κινητικότητα στους ανόργανους ημιαγωγούς και αυτό αποτελεί ένα ακόμη μειονέκτημα των OPVs. Η λύση στο πρόβλημα αυτό έχει να κάνει με την παρασκευή πολυμερών με καλύτερη αγωγιμότητα αλλά και σε μερικές περιπτώσεις χρήση κάποιου ανόργανου υλικού, όπως TiO_2 , για την μεταφορά των φορέων στα ηλεκτρόδια. Επίσης έχουν μελετηθεί διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιούν κρυσταλλικές χρωστικές, νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και νανοσωλήνες CdSe [87]. Τέλος ο διαχωρισμός των φορτίων στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι πιο δύσκολος σε σύγκριση με τους ανόργανους ημιαγωγούς (π.χ. Si), λόγω μικρότερης διηλεκτρικής σταθεράς [96].

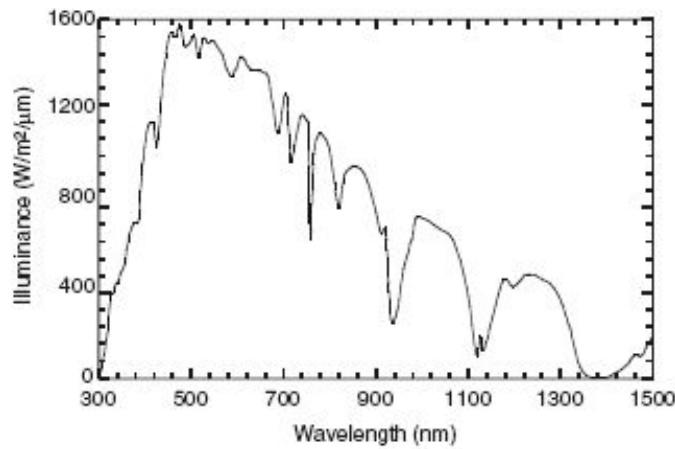
3.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ OPVs

3.5.1 Παράμετροι χαρακτηρισμού των OPVs



Εικόνα 3-31: AM αέρια μάζα.

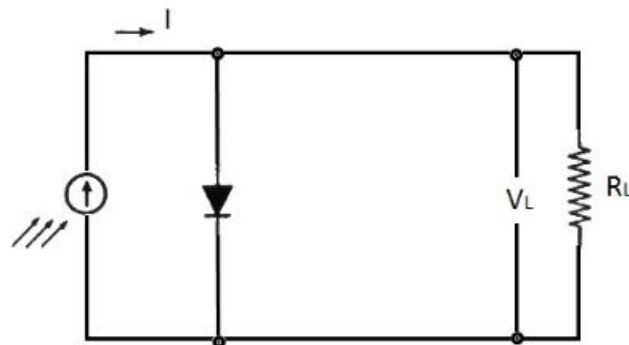
Για το χαρακτηρισμό των OPVs απαραίτητη είναι η χρήση μιας πρότυπης πηγής φωτός που να εξομοιώνει το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης. Το φάσμα αυτό ονομάζεται AM1.5 και ανταποκρίνεται σε ακτινοβολία έντασης περίπου 80 mW/cm^2 σε θέση $48,2^\circ$ από το ζενίθ.



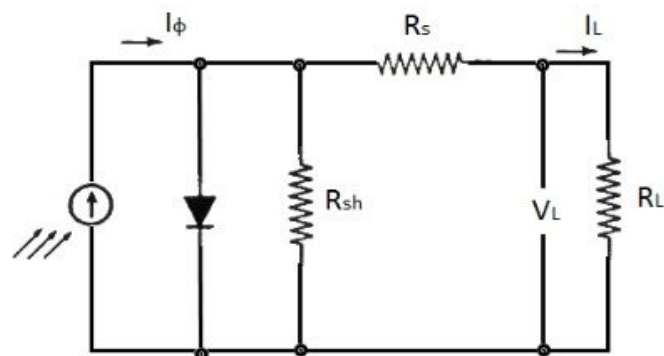
Εικόνα 3-32: Το ορατό και το εγγύς υπέρυθρο τμήμα του φάσματος της ακτινοβολίας.

3.5.1.1 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά

Για την απλούστερη εκτίμηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και της λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, αυτό μπορεί να περιγραφεί από το πολύ απλοποιημένο διάγραμμα που αποτελείται από μια πηγή ρεύματος που ελέγχεται από μία δίοδο.



Εικόνα 3-33: Απλοποιημένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

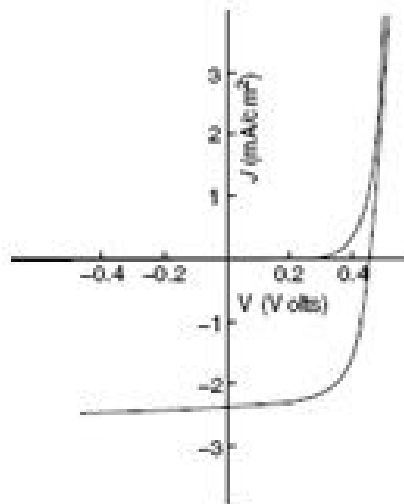


Εικόνα 3-34: Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

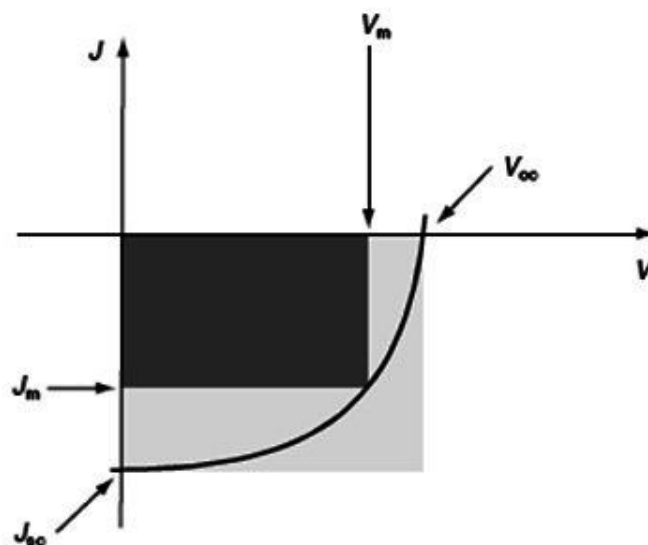
Μια σωστότερη προσέγγιση αποτελεί το ισοδύναμο κύκλωμα της Εικόνας 3-34, διότι περιέχει και τις αναπόφευκτες σειριακές αντιστάσεις R_s που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο εμπρός επιφανειακό στρώμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Ακόμα, επειδή η αντίσταση διαμέσου της διόδου δεν έχει άπειρη τιμή, αφού λόγω επίσης αναπόφευκτων κατασκευαστικών ελαττωμάτων γίνονται διαρροές ρεύματος, το ισοδύναμο κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση R_{sh} .

3.5.1.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V

Οι δομές των οργανικών φωτοβολταϊκών συμπεριφέρονται ηλεκτρικά σαν διοδικές διατάξεις. Όταν λειτουργούν απουσία φωτός η καμπύλη J-V, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος (current density) σε σχέση με την τάση (voltage), είναι μορφής διόδου, ενώ παρουσία φωτός αυτή μεταβάλλεται εξαιτίας της γένεσης φορέων. Στην Εικόνα 3-35 φαίνονται οι σχετικές καμπύλες παρουσία και απουσία φωτός.



Εικόνα 3-35: Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V παρουσία και απουσία φωτός.



Εικόνα 3-36: Από την καμπύλη J-V προκύπτουν $J_{SC} = J_{(για\ v = 0)}$, $V_{OC} = V_{(για\ J = 0)}$.

Από την καμπύλη J-V που αντιστοιχεί σε συνθήκες φωτισμού, εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την επίδοση του φωτοβολταϊκού. Πολλές πληροφορίες για την απόκρισή του στην φωτεινή ακτινοβολία, αντλούνται από το τέταρτο τεταρτημόριο του διαγράμματος της καμπύλης J-V. Αυτό το τμήμα της καμπύλης φαίνεται στην Εικόνα 3-36. Τα φωτοβολταϊκά γενικά χαρακτηρίζονται από το ρεύμα βραχυκυκλώσεως (J_{sc}), την τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) και το συντελεστή πλήρωσης (fill factor, ff).

3.5.1.3 Συντελεστής πλήρωσης

Η ισχύς που παράγεται στη διάταξη υπολογίζεται εύκολα από την καμπύλη I-V από το γινόμενο $P = I \cdot V$. Στα σημεία I_{sc} και V_{oc} η παραγόμενη ισχύς είναι μηδέν επομένως η μέγιστη τιμή της θα λαμβάνεται πάνω στην καμπύλη, ανάμεσα σ' αυτές τις τιμές.

Σαν συντελεστής πλήρωσης μιας διάταξης ορίζεται ο λόγος της μέγιστης ισχύος (P_m) που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκυκλώσεως και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος ($I_{sc} \cdot V_{oc}$).

$$ff = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$$

Οι τιμές του συντελεστή πλήρωσης, μπορούν μόνο να προσεγγίζουν την τιμή 1 και όσο μεγαλύτερες είναι τόσο καλύτερη επίδοση παρουσιάζει η διάταξη. Σχηματικά, είναι ο λόγος των εμβαδών των δύο σκιασμένων χωρίων της Εικόνας 3-36.

3.5.1.4 Απόδοση μετατροπής ενέργειας

Η απόδοση μετατροπής ενέργειας μιας διάταξης ορίζεται με τον λόγο της μέγιστης ισχύος (P_m) που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας (P_o) που τη διέγειρε στη διάρκεια της μέτρησης.

$$\eta_e = \frac{I_m V_m}{P_o}$$

3.5.1.5 Φασματική απόκριση

Η φασματική απόκριση των διατάξεων είναι ένα σημαντικό στοιχείο χαρακτηρισμού τους και βοηθά στην διαδικασία βελτιστοποίησής τους. Η διάταξη φωτίζεται από μια μονοχρωματική πηγή φωτός, η οποία συνήθως είναι ένας μονοχρωματικός διαχωριστής που παρεμβάλλεται ανάμεσα στην πρότυπη πηγή λευκού φωτός και του φωτοβολταϊκού. Το φωτορεύμα συνεπώς μετράται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και στη συνέχεια συγκρίνεται με την ένταση της ακτινοβολίας.

3.5.1.6 Κβαντική απόδοση

Η εξωτερική κβαντική απόδοση EQE (External Quantum Efficiency) είναι γνωστή και σαν ICPE (Incident Photon Conversion Efficiency) και δίνεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν ανά προσπίπτον φωτόνιο.

$$\text{ICPE} = \frac{n_e}{n_{\text{ph}}} = \frac{I_{\text{SC}}}{P_o} \frac{h c}{\lambda e}$$

Όπου P_o είναι η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας, h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός, λ το μήκος κύματος του φωτός και e το φορτίο του ηλεκτρονίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΝΗΜΑΤΟΣ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται ανάλυση και μελέτη των παραγόμενων υμενίων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου. Το σύστημα εναπόθεσης είναι εξοπλισμένο με ένα νήμα βολφραμίου ή μολυβδαινίου στην επιφάνεια του οποίου σχηματίζεται κάθε φορά λόγω της έκθεσης του στην ατμόσφαιρα ένα λεπτό στρώμα οξειδίων. Το νήμα αυτό αν θερμανθεί υπό κενό τότε εκπέμπονται μόρια αυτών των οξειδίων και μέσα στο περιβάλλον του θαλάμου σχηματίζονται υμένα WO_x ή MoO_x αντίστοιχα. Ο μεταλλικός χαρακτήρας των υμενίων αυτών ρυθμίζεται από τα αέρια που εισάγονται στο θαλάμο την ώρα της δημιουργίας τους. Έτσι, γίνεται παραγωγή υμενίων παρουσία οξυγόνου, που απέμεινε στο θάλαμο μετά από τη δημιουργία κενού 1 Torr (θερμαινόμενου νήματος υμένα WO_x και MoO_x , $\Theta N-WO_x$ και $\Theta N-MoO_x$), και παρουσία υδρογόνου (10% H_2 σε άζωτο, forming gas), ($\Theta NY-WO_x$ και $\Theta NY-MoO_x$). Τα παραγόμενα υμένα παρουσία εναπομείναντος οξυγόνου θαλάμου αποδεικνύεται ότι αποτελούνται από μεγάλο ποσοστό διάκενων (voids) μέσα στον όγκο τους με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν υψηλή οπτική διαπερατότητα, αντίθετα τα παραγόμενα παρουσία υδρογόνου παρουσιάζουν περισσότερο μεταλλικές ιδιότητες.

4.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

Η πειραματική διαδικασία για την εναπόθεση των $\Theta N-WO_x$ υμενίων από νήμα βολφραμίου είναι η ακόλουθη. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιούνται δείγματα Si με διαστάσεις $2 \times 2 \text{ cm}^2$ κομμένα από δισκία Si (100) και δείγματα χαλαζία (quartz) διαστάσεων $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

Πριν την εισαγωγή των δειγμάτων στο θάλαμο προηγείται καθαρισμός, με σκοπό την απομάκρυνση των προσμίξεων από την επιφάνεια των δισκίων, που προέρχονται από το περιβάλλον ή από προηγούμενες διαδικασίες.

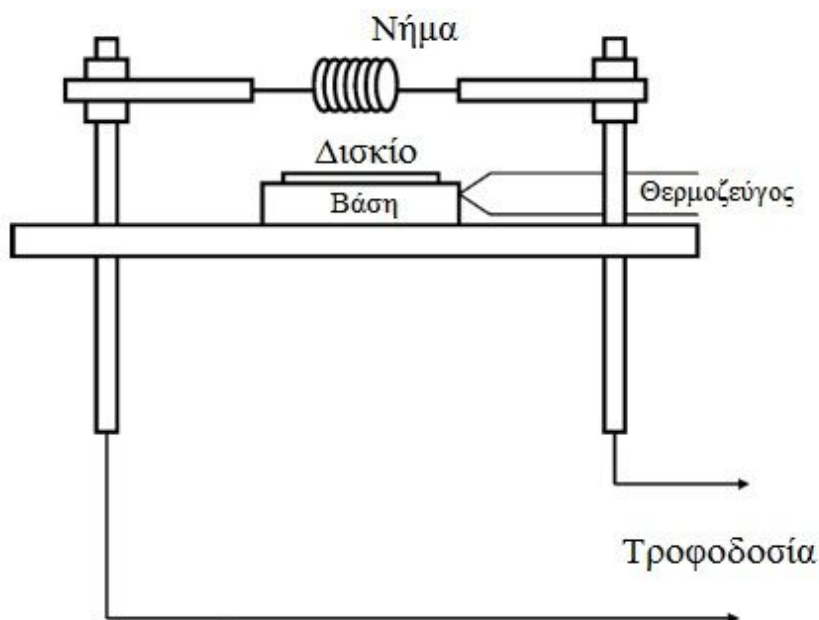
Οι επιφανειακές προσμίξεις, που πρέπει να απομακρυνθούν πριν την εναπόθεση, διακρίνονται στις ακόλουθες [97]:

- Σωματίδια, προέρχονται κυρίως από τον αέρα του εργαστηρίου.
- Οργανικές προσμίξεις, κυριότερη πηγή των οποίων είναι ο άνθρωπος. Επίσης μπορεί να προέρχονται από υπολείμματα φωτορητινών από προηγούμενα στάδια επεξεργασίας του δείγματος.
- Μεταλλικές προσμίξεις που προέρχονται κυρίως από τον εξοπλισμό του εργαστηρίου, π.χ. μεταλλικές λαβίδες.

Υπάρχουν αρκετοί μέθοδοι καθαρισμού στη Μικροηλεκτρονική. Οι κυριότερες είναι ο καθαρισμός piranha και ο καθαρισμός RCA [98]. Τόσο ο καθαρισμός piranha όσο και ο καθαρισμός RCA χρησιμοποιούν επικίνδυνα χημικά για την ανθρώπινη υγεία, γι' αυτό ο χειριστής πρέπει να λαμβάνει όλα τα μέτρα ασφαλείας που προβλέπει ο κανονισμός του εργαστηρίου. Οι διαδικασίες αυτές καθαρισμού χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται υψηλή καθαρότητα (κυρίως τότε γίνεται χρήση της RCA). Όπου οι απαιτήσεις καθαρότητας δεν είναι τόσο υψηλές μπορούν να χρησιμοποιηθούν πιο απλοϊκοί τρόποι όπως η

εμβάπτιση του δείγματος σε διάλυμα ακετόνης και χρήση υπερήχων για κάποια λεπτά. Αμέσως μετά ακολουθεί πλύσιμο με προπανόλη και απιονισμένο νερό.

Το δείγμα έπειτα από αυτήν τη διαδικασία καθαρισμού, στεγνώνεται με αέριο άζωτο, μεταφέρεται και φορτώνεται στο θάλαμο. Το υπόστρωμα τοποθετείται 2,5 cm κάτω από ένα νήμα βολφραμίου με διάμετρο 0,5 mm και 99,9% καθαρότητα, τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χαλκού μέσω των οποίων γίνεται η πύρωση του, περνώντας κατάλληλη ποσότητα ρεύματος.



Εικόνα 4-1: Σύστημα εναπόθεσης οξειδίων θερμαινόμενου νήματος.

Εν συνεχεία, ακολουθεί η διαδικασία του κενού που έχει ως σκοπό την απομάκρυνση από το θάλαμο των σωματιδίων που εκροφούνται από την επιφάνεια των δισκίων λόγω της χαμηλής πίεσης. Η ελάχιστη τιμή πίεσης (base pressure) εντός του θαλάμου, ακριβώς πριν την έναρξη της διαδικασίας εναπόθεσης, αποτελεί σημαντική παράμετρο όσον αφορά το ζήτημα καθαρότητας και της ποιότητας του υμενίου. Η ελάχιστη αυτή τιμή πίεσης είναι περίπου 10 mTorr με βάση τις δυνατότητες της μηχανικής αντλίας. Αν δεν επιτευχθεί αυτή η τιμή πίεσης πριν την έναρξη της εναπόθεσης τότε μέσω των γραμμών μεταφοράς περνά άζωτο στο σύστημά για κάποια λεπτά (10 - 15 min). Έπειτα διακόπτεται η παροχή αζώτου στο θάλαμο και μετράται η ελάχιστη τιμή πίεσης μέσα σε αυτόν. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή ελάχιστης πίεσης.

Όταν γίνει αυτό, τότε ακολουθεί το βήμα ελέγχου για τυχόν διαρροές. Σε λειτουργία ελάχιστης πίεσης το σύστημα απομονώνεται από την αντλία κλείνοντας τη βάνα τύπου πεταλούδας. Αν η πίεση μέσα σε ένα λεπτό δε μεταβληθεί μόνο ελάχιστα (μερικά mTorr) τότε η διαδικασία αρχίζει από την αρχή.

Μετά την φόρτωση των δειγμάτων μέσα στο θάλαμο η πίεση ρυθμίζεται στο 1 Torr σε περιβάλλον εναπομείναντος οξυγόνου ή παρουσία υδρογόνου (10% H₂ σε άζωτο). Μετά τη σταθεροποίηση της πίεσης το νήμα θερμαίνεται με την εφαρμογή τάσης στα ηλεκτρόδια χαλκού και τη δημιουργία ρεύματος. Ο χρόνος εναπόθεσης εξαρτάται από το πάχος του υμενίου που πρέπει να δημιουργηθεί και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο

του πάχους του. Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης το υπόστρωμα παραμένει σε θερμοκρασία κάτω των 40 °C, εξαρτώμενη από την διάρκεια της τελευταίας [70].

Τέλος, αφού ολοκληρωθεί η εναπόθεση επαναλαμβάνεται η διαδικασία καθαρισμού του θαλάμου με άζωτο μια-δυο φορές προτού «σπάσει» το κενό (γέμισμα του θαλάμου με άζωτο έως ότου φθάσει το εσωτερικό του σε ατμοσφαιρική πίεση) και το δείγμα είναι έτοιμο.

Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιείται και για την εναπόθεση υμενίων οξειδίων μολυβδαινίου.

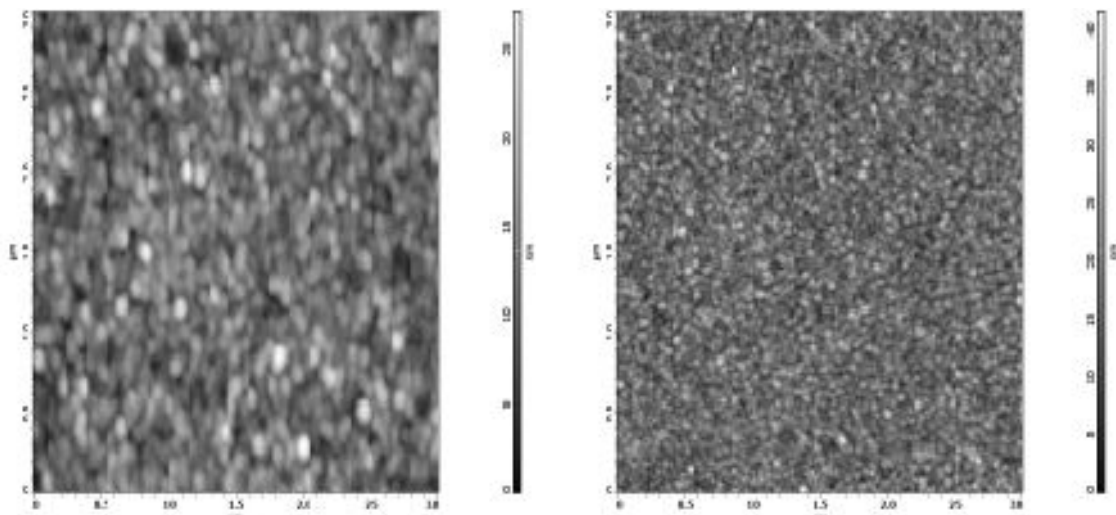
Ο χαρακτηρισμός των υμενίων γίνεται μέσω μετρήσεων μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης και ηλεκτρονικής διέλευσης καθώς και μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων για την μελέτη της μορφολογίας.

4.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΑΠΟΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

4.3.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων των οξειδίων βολφραμίου

4.3.1.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με AFM

Η μορφολογία επιφάνειας πάχους 30 nm, των WO_3 και $WO_{2,5}$, εξετάστηκε με μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscope, AFM). Στην Εικόνα 4-2 παρουσιάζεται ένα μέρος της μορφολογίας της επιφάνειας, διαστάσεων 3 x 3 μm^2 , του WO_3 (αριστερά) και του $WO_{2,5}$ (δεξιά), αντίστοιχα. Φαίνεται ότι η επιφάνεια του υμενίου του WO_3 είναι μη ομοιόμορφη και τραχύτερη με μέσο μέγεθος grain 75 nm και RMS τραχύτητα επιφάνειας 4,7 nm. Αντίστοιχα για το υμένιο του $WO_{2,5}$ οι αντίστοιχες τιμές ήταν 35 nm και 3,4 nm, αποκαλύπτοντας μια ομαλότερη επιφάνεια που μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τη καλύτερη κάλυψη του πολυμερούς στρώματος καθώς επίσης και τη βελτίωση της ενδιάμεσης επαφής με την κάθοδο Al.

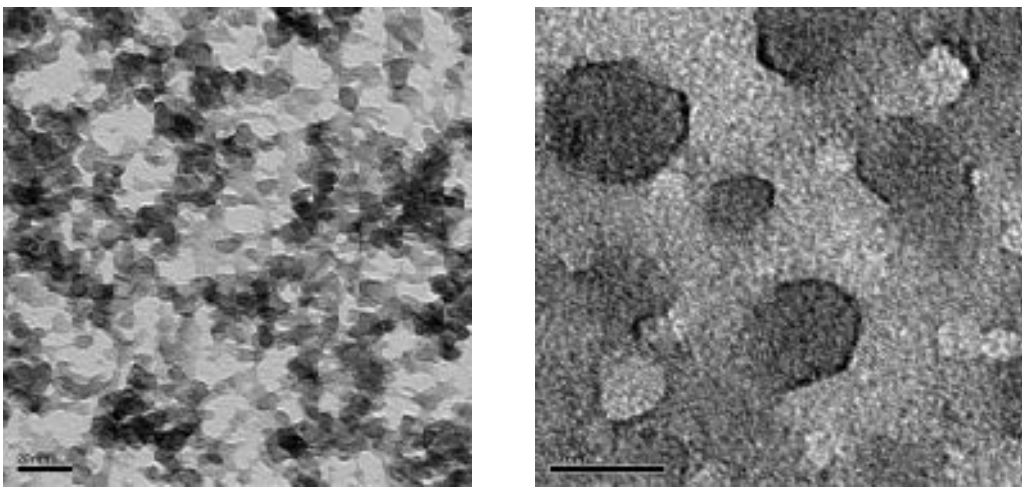


Εικόνα 4-2: Μορφολογία της επιφάνειας του WO_3 (αριστερά) και του $WO_{2,5}$ (δεξιά), όπως προκύπτει με χρήση AFM.

Για μεγαλύτερη λεπτομέρεια στη μελέτη της νανοδομής των οξειδίων βολφραμίου χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). Στην Εικόνα 4-3 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες TEM του WO_3 (αριστερά) και του $WO_{2,5}$ (δεξιά) με πάχος 30 nm.

4.3.1.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με TEM

Το υμένιο του στοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου WO_3 είναι απολύτως άμορφο, όπως αναμενόταν σύμφωνα με τα στοιχεία από τη βιβλιογραφία [99][100], αλλά οι εικόνες από το TEM για το $WO_{2,5}$ αποκαλύπτουν μια πολυκρυσταλλική δομή με grains διαμέτρου περίπου 5 έως 10 nm. Αυτή η δομή αναμένεται να ενισχύσει την ηλεκτρονική αγωγιμότητα και να διευκολύνει τη μεταφορά φορτίων γεγονός που καθιστά πλεονεκτική τη χρήση υποστοιχειομετρικών υμενίων οξειδίου του βολφραμίου σε ηλεκτρονικές/οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.



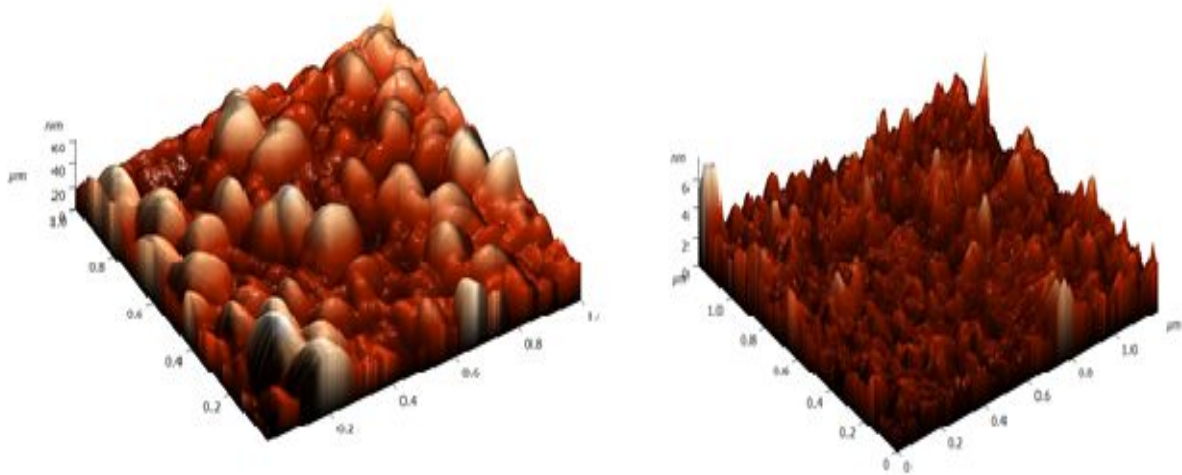
Εικόνα 4-3: Εικόνες υμενίων WO_3 (αριστερά) και $WO_{2,5}$ (δεξιά), με χρήση TEM.

4.3.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων των οξειδίων μολυβδαινίου

4.3.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με AFM

Η μορφολογία επιφάνειας των MoO_3 και MoO_{3-x} , εξετάσθηκε με μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM) και φαίνεται στην Εικόνα 4-4. Αριστερά εμφανίζεται η μορφολογία που παρουσιάζει το MoO_3 και δεξιά η μορφολογία του MoO_{3-x} αντίστοιχα.

Μια μη ομοιόμορφη και τραχύτερη επιφάνεια πάχους 30 nm, βρέθηκε για το υμένιο του πλήρως οξειδωμένου οξειδίου MoO_3 που σε κάποιες κορυφές της ξεπερνούσε και τα 60 nm σε ύψος, ενώ η RMS τραχύτητα επιφάνειας μετρήθηκε στα 10 nm. Για το υμένιο του μερικώς οξειδωμένου οξειδίου MoO_{3-x} , αντίστοιχα πάχους 30 nm, φαίνεται μια grain-τύπου νανοδομή, με ελάχιστα nm ύψος κορυφών, και με RMS τραχύτητα 0,7 nm, αποκαλύπτοντας μια ομαλότερη επιφάνεια που μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει καλύτερη κάλυψη του πολυμερούς στρώματος καθώς επίσης και βελτίωση της ενδιάμεσης επαφής με την κάθοδο Al.

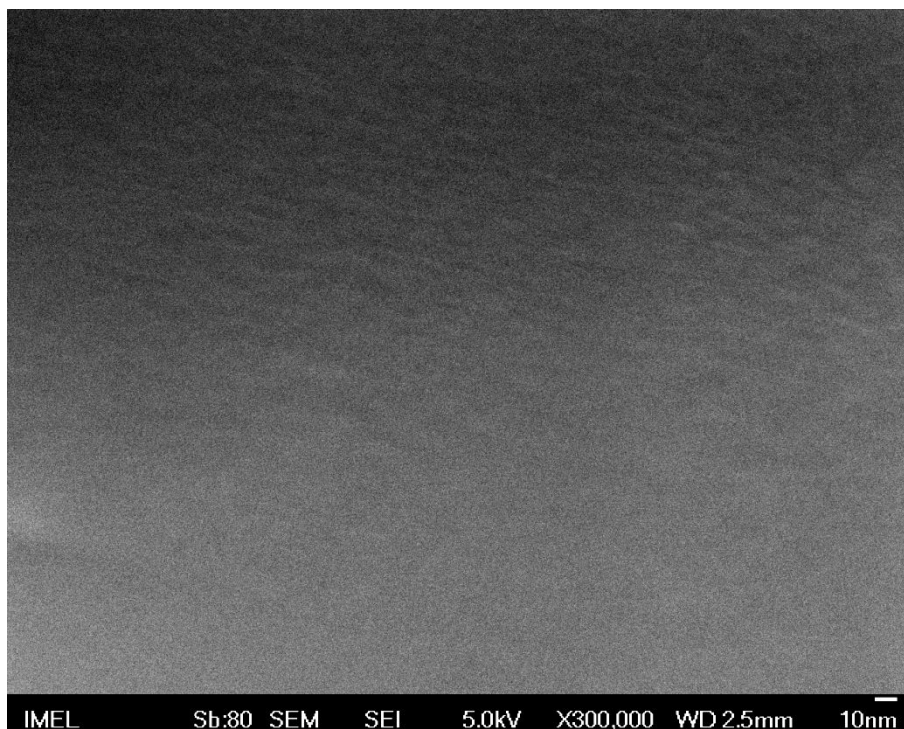


Εικόνα 4-4: Μορφολογία της επιφάνειας του MoO_3 (αριστερά) και του MoO_{3-x} (δεξιά), όπως προκύπτει με χρήση AFM.

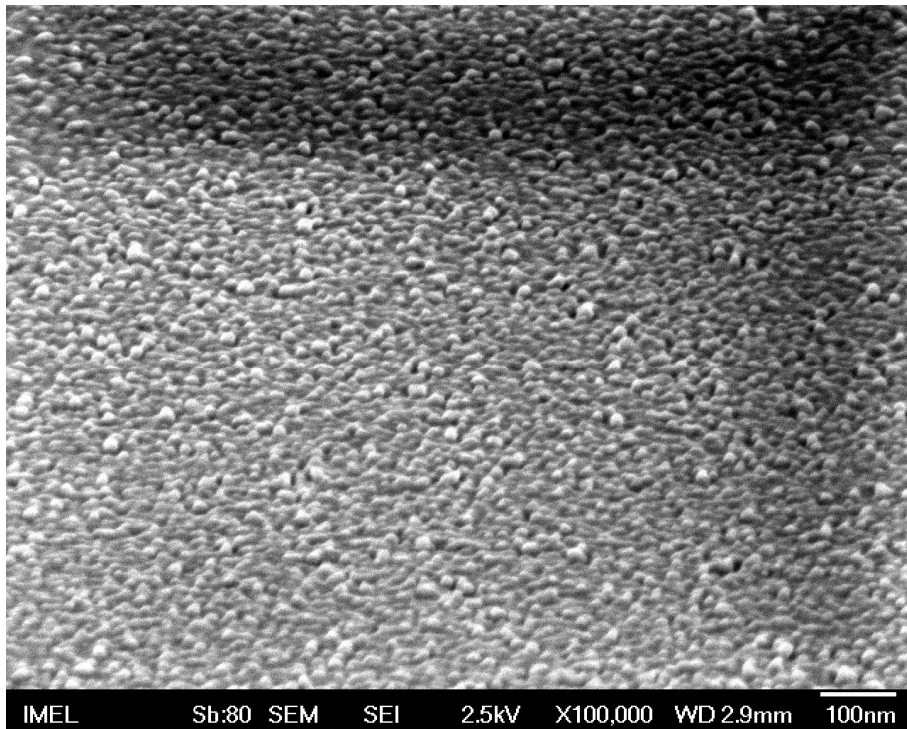
4.3.2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με SEM

Η μορφολογία που εμφανίζει η επιφάνεια των υμενίων MoO_3 και MoO_{3-x} , εξετάσθηκε και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης σχηματίζονται τα υμένια των πλήρως και μερικώς οξειδωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου και στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η επιφάνεια τους.

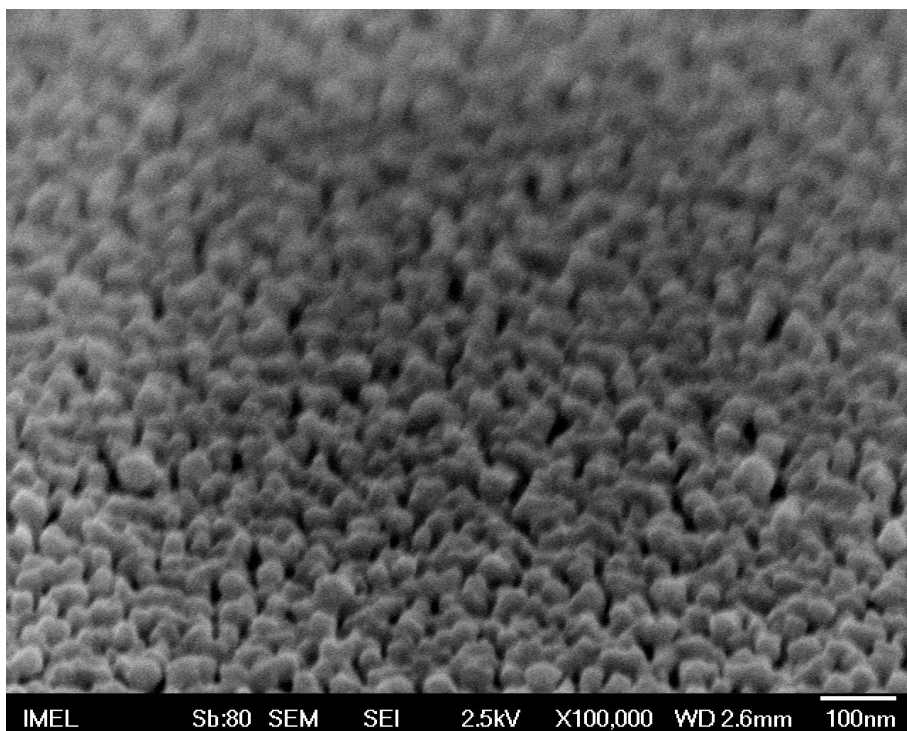
Στις Εικόνες 4-5 έως 4-7 φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του πλήρως οξειδωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου (MoO_3) για εναπόθεση σε περιβάλλον οξυγόνου για χρόνο 1, 2 και 4 δευτερόλεπτα αντίστοιχα.



Εικόνα 4-5: Εικόνα υμενίου MoO_3 για 1 sec σε O_2 , με χρήση SEM..

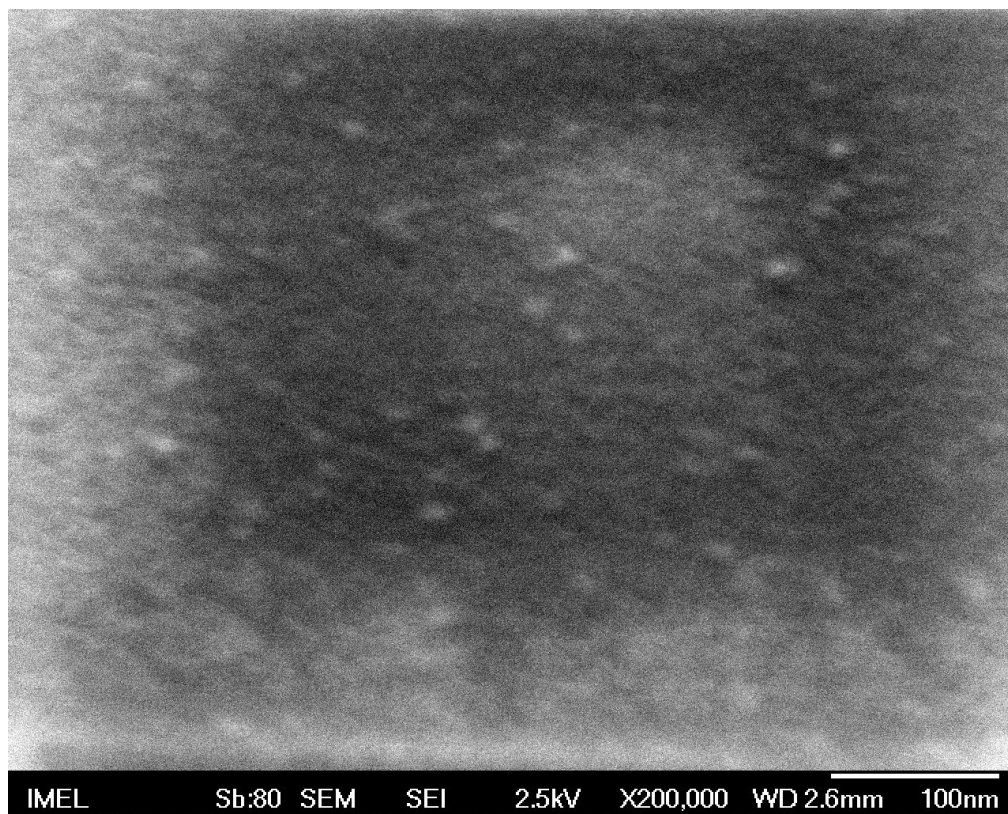


Εικόνα 4-6: Εικόνα υμενίου MoO₃ για 2 sec σε O₂, με χρήση SEM.

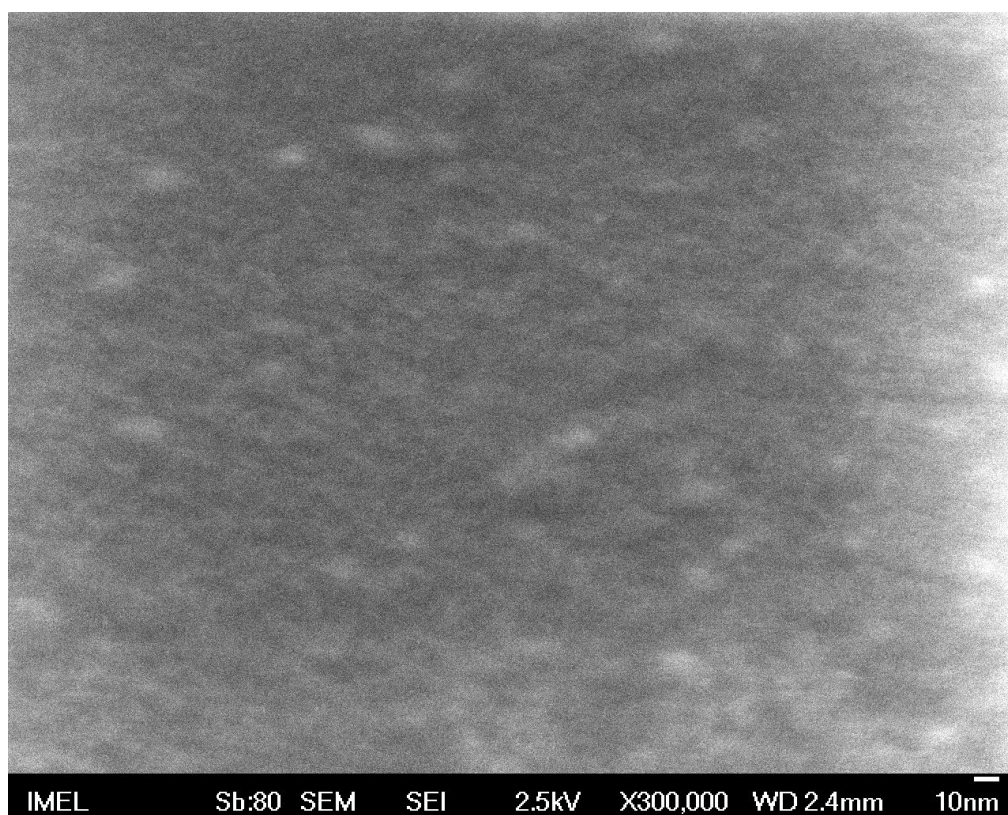


Εικόνα 4-7: Εικόνα υμενίου MoO₃ για 4 sec σε O₂, με χρήση SEM.

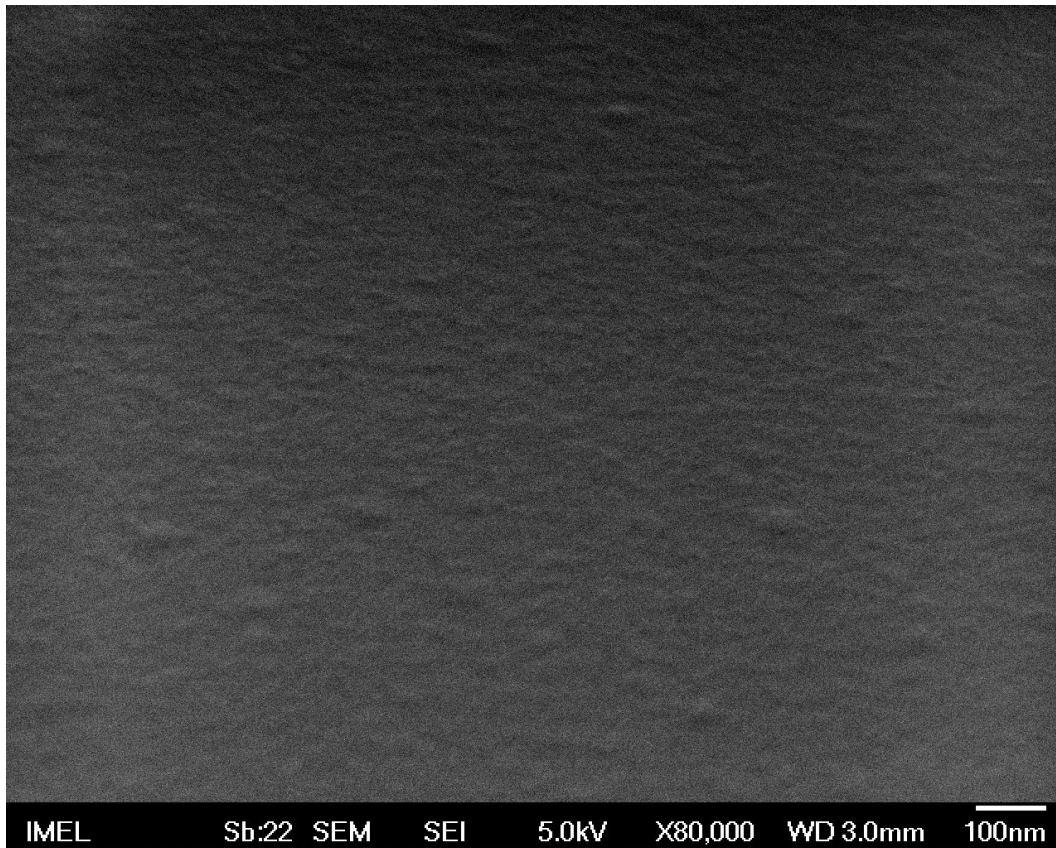
Στις Εικόνες 4-8 έως 4-13 φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του μερικώς οξειδωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου (MoO_{3-x}) για εναπόθεση σε περιβάλλον forming gas (90% άζωτο - 10% οξυγόνο) για χρόνο 5, 10, 15, 30, 40, και 50 δευτερόλεπτα αντίστοιχα.



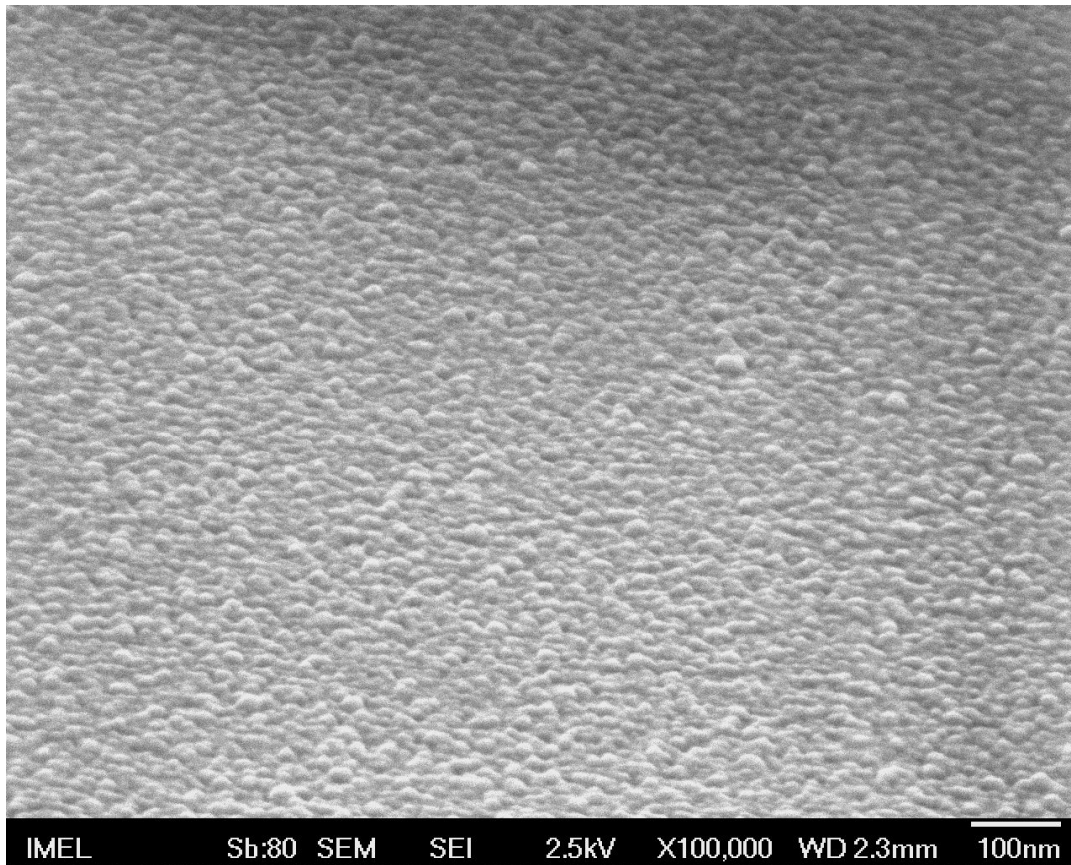
Εικόνα 4-8: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 5 sec σε forming gas, με χρήση SEM.



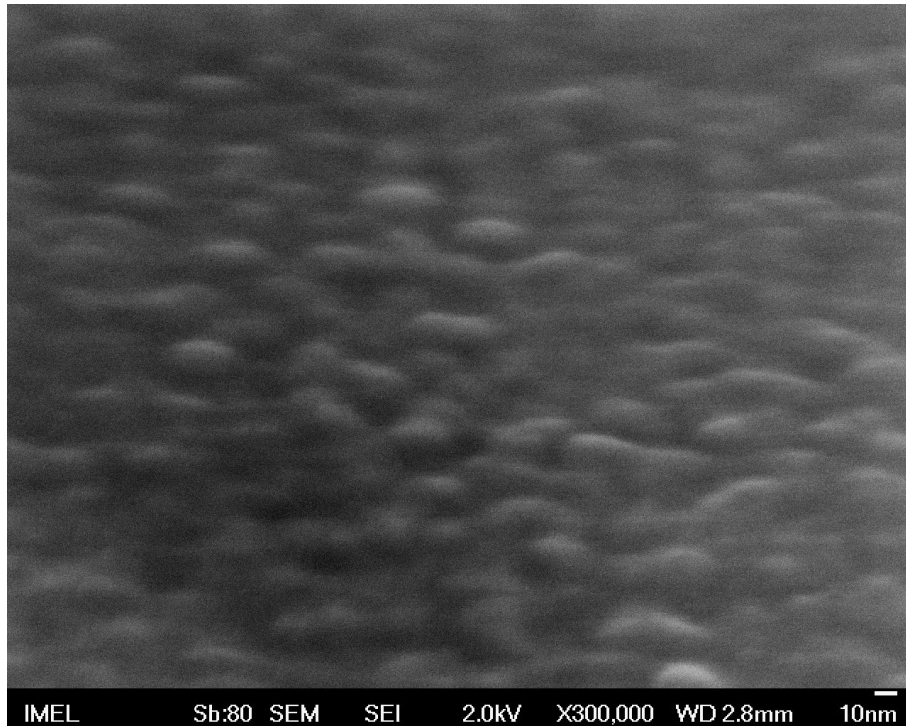
Εικόνα 4-9: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 10 sec σε forming gas, με χρήση SEM.



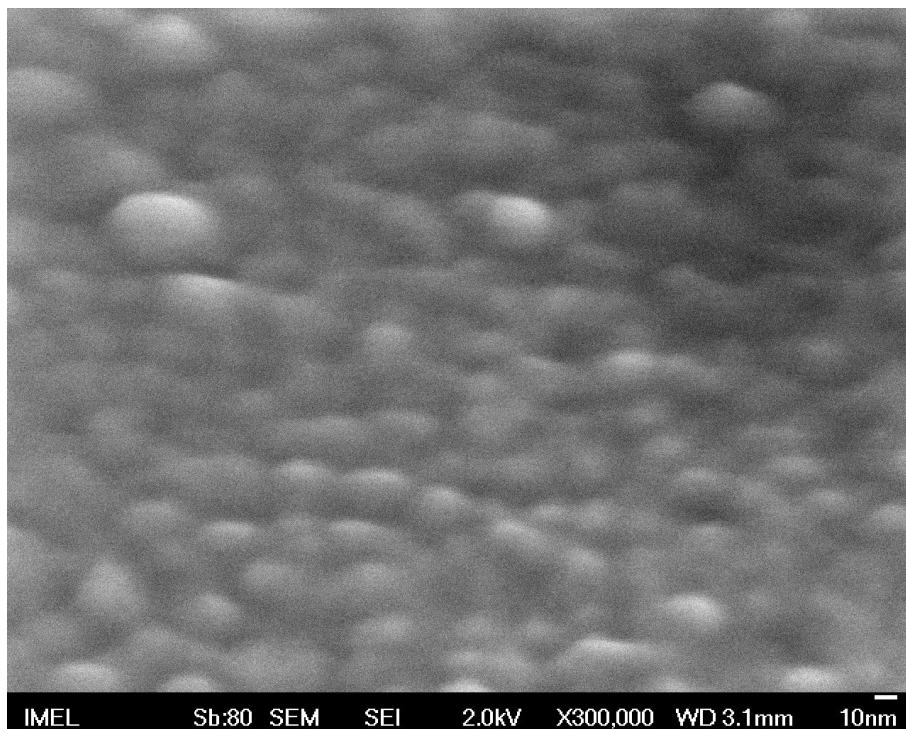
Εικόνα 4-10: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 15 sec σε forming gas, με χρήση SEM.



Εικόνα 4-11: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 30 sec σε forming gas, με χρήση SEM.



Εικόνα 4-12: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 40 sec σε forming gas, με χρήση SEM.



Εικόνα 4-13: Εικόνα υμενίου MoO_{3-x} για 50 sec σε forming gas, με χρήση SEM.

Είναι φανερό ότι η μορφή της επιφάνειας των υμενίων είναι τραχύτερη και παχύτερη ακόμα και για μικρότερους χρόνους εναπόθεσης σε περιβάλλον οξυγόνου. Τα υμένια του MoO_3 που σχηματίστηκαν σε περιβάλλον οξυγόνου σε 1 και 2 δευτερόλεπτα είναι λεπτά αλλά με την αύξηση του χρόνου της εναπόθεσης αυξάνει πολύ γρήγορα το πάχος

και η τραχύτητα της επιφάνειας τους. Τα υμένια του MoO_{3-x} που σχηματίστηκαν σε περιβάλλον forming gas είναι λεπτότερα, για μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης, και η επιφάνεια τους είναι πολύ λειότερη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΣΕ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

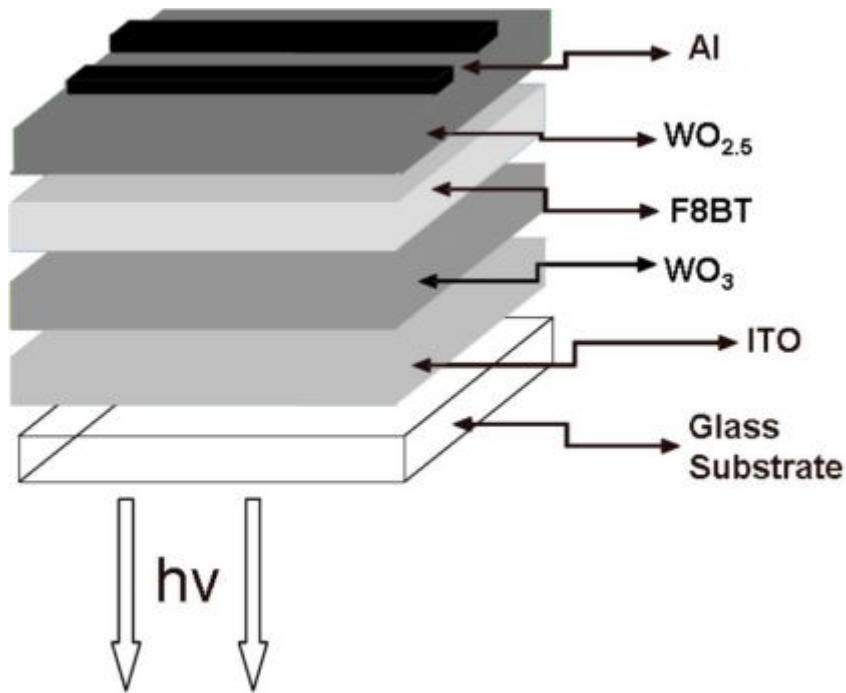
Από την ανακάλυψη των OLEDs, υπάρχει τεράστιο ενδιαφέρον για τη δημιουργία διατάξεων υψηλής αποδοτικότητας και μεγάλης διάρκειας ζωής για εφαρμογές σε οθόνες και φωτισμό [82][83][101-103]. Ο μέτριος έλεγχος της έγχυσης και της μεταφοράς φορέων για την επίτευξη ισορροπίας φορτίου για την αποδοτική επανασύνδεση φορέων στο στρώμα εκπομπής (Emitting Layer, EML) είναι απαραίτητος για τη κατασκευή υψηλής απόδοσης OLEDs. Επειδή η κινητικότητα των οπών στα οργανικά υλικά είναι χαρακτηριστικά υψηλότερη από την κινητικότητα των ηλεκτρονίων τους, είναι απαραίτητη η αύξηση της έγχυσης των ηλεκτρονίων ώστε να ενισχυθεί η απόδοση της φωτεινότητας τους. Έχουν αναφερθεί διάφορες προσεγγίσεις στη βιβλιογραφία για την ενίσχυση της έγχυσης των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια της αποδοτικότητας των OLEDs. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η χρήση οξειδίων μετάλλων μεταπτώσεως (π.χ. WO_3 , MoO_3 , V_2O_5) για τη διευκόλυνση της διάχυσης των οπών, ειδικά από μια άνοδο ITO [104-114]. Ο συνδυασμός κατάλληλων μεταλλικών οξειδίων ως ενδιάμεσα στρώματα στην άνοδο και κάθοδο για την ταυτόχρονη ενίσχυση της εγχύσεως των οπών και των ηλεκτρονίων στις υβριδικές OLEDs, οδήγησε πρόσφατα σε τεράστιες προόδους την εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) των OLEDs που φθάνει σε 7,3% σε βελτιστοποιημένες δομές (που προσεγγίζουν ή ακόμα και υπερβαίνουν το 1 μm στρώμα ενεργού πάχους). [115]

5.2 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ OLEDs ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ $WO_{2,5}$ ΚΑΙ WO_3 ΩΣ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΕΡΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΟΠΩΝ

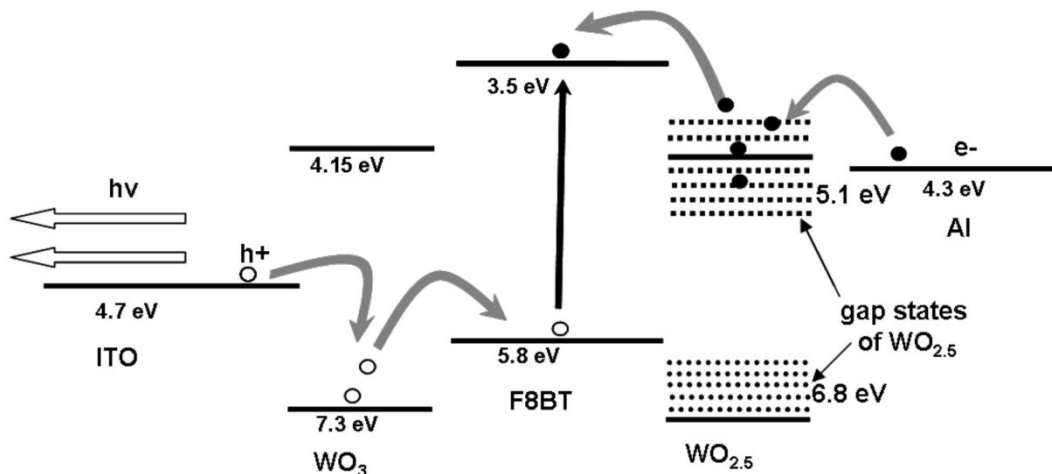
Ένα πολύ λεπτό υμένιο μερικώς οξειδωμένου οξειδίου του βολφραμίου ($WO_{2,5}$) παρεμβάλλεται στη διεπαφή καθόδου πολυμερούς/αλουμινίου και χρησιμοποιείται ως στρώμα εγχύσεως και μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Επιπλέον, ένα λεπτό υμένιο οξειδίου βολφραμίου στην πλήρως οξειδωμένη κατάσταση (WO_3) παρεμβάλλεται στη διεπαφή ανόδου ITO/πολυμερούς, για να χρησιμοποιηθεί ως στρώμα έγχυσης και μεταφοράς οπών με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της διάταξης.

Οι OLEDs προετοιμάστηκαν με τη διαδικασία spin-coating ενός στρώματος poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (F8BT) πάχους περίπου 70 nm. Τα υποστρώματα γυαλιού ITO καλύφθηκαν προηγουμένως με ένα παχύ στρώμα 70 nm poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) το οποίο χρησιμεύει ως στρώμα εγχύσεως οπών. Μετά την εναπόθεση, το στρώμα του F8BT θερμαίνεται στους 80 °C, για δέκα λεπτά στον αέρα. Μερικές διατάξεις με F8BT χρησιμοποιήθηκαν σαν αναφορά, ενώ σε μερικές άλλες εναποτέθηκε ένα πολύ λεπτό στρώμα μερικώς οξειδωμένου οξειδίου του βολφραμίου $WO_{2,5}$ (πάχους ~5 nm) πάνω από το ενεργό πολυμερές στρώμα για να χρησιμεύσει ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Injection/Transport Layer, EIL/ETL).



Εικόνα 5-1: Αρχιτεκτονική της διάταξης με μερικώς οξειδωμένο οξείδιο του βολφραμίου ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων και πλήρως οξειδωμένο βολφραμίου ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς οπών.



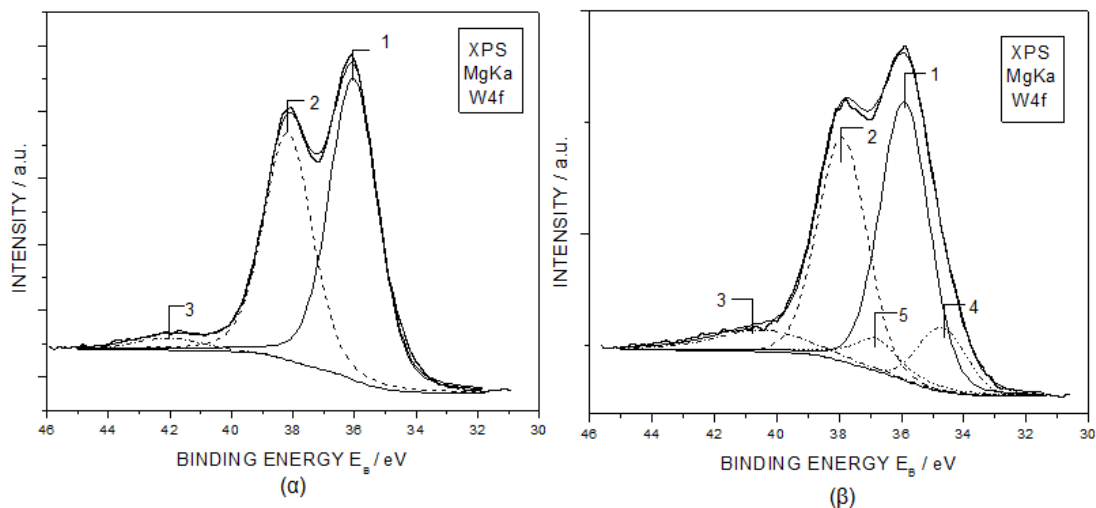
Εικόνα 5-2: Το ενεργειακό διάγραμμα της διάταξης.

Τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν 2,5 εκατοστά κάτω από το νήμα. Η εναπόθεση και των δύο, τόσο του WO_3 όσο και του $WO_{2.5}$ έχει γίνει στον ίδιο θάλαμο κενού με τη μέθοδο του θερμαινόμενου νήματος. Και τα δύο είδη υμενίων εναποτέθηκαν με πίεση 0,1 Torr με χρησιμοποιούμενο αέριο άζωτο, για την περίπτωση του WO_3 ενώ για την περίπτωση του $WO_{2.5}$ χρησιμοποιήθηκε forming gas (μείγμα 10% υδρογόνο - 90%

άζωτο). Το ποσοστό εναπόθεσης ποικίλλει, μεταξύ 0,2 και 0,5 nm/sec για το WO_3 και το $WO_{2,5}$ αντίστοιχα.

5.2.1 Χαρακτηρισμός ηλεκτρονικής δομής με XPS και UPS

Η χημική σύνθεση και η ηλεκτρονική δομή της ζώνης σθένους για τα στοιχειομετρικά και τα μερικώς οξειδωμένα υμένια μελετώνται με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X (XPS) και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριωδών (UPS), αντίστοιχα. Στην Εικόνα 5-3 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS των W 4f για τα πλήρως και μερικώς οξειδωμένα υμένια οξειδίων. Στην Εικόνα 5-3(α) η ανάλυση της κορυφής φωτοεκπομπής του W 4f έγινε χρησιμοποιώντας δύο ίσα μέγιστα πλάτη (1 και 2) με ενέργεια δεσμού του W 4f_{7/2} με κέντρο τα $36,0 \pm 0,1$ eV. Η θέση και η μορφή αυτών των κορυφών είναι αντιπροσωπευτικές των ατόμων W με οξειδωτική κατάσταση +6, όπως αναμενόταν για το WO_3 . Για τα μερικώς οξειδωμένα υμένια, η κορυφή του W 4f γίνεται ευρύτερη δείχνοντας ότι εμφανίζονται νέα φασματικά χαρακτηριστικά. Ανάλυση αυτού του φάσματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 5-3(β). Ένα νέο ζεύγος προστέθηκε (4 και 5) με όλα τα μέγιστα πλάτη ίσα με το μέγιστο πλάτος του W 4f_{7/2} στην Εικόνα 5-3(α). Η ενέργεια δεσμού του W 4f_{7/2} του νέου ζεύγους είναι 34,8 eV και αποδίδεται στην παρουσία ατόμων W⁺⁵ σε WO_{3-x} .

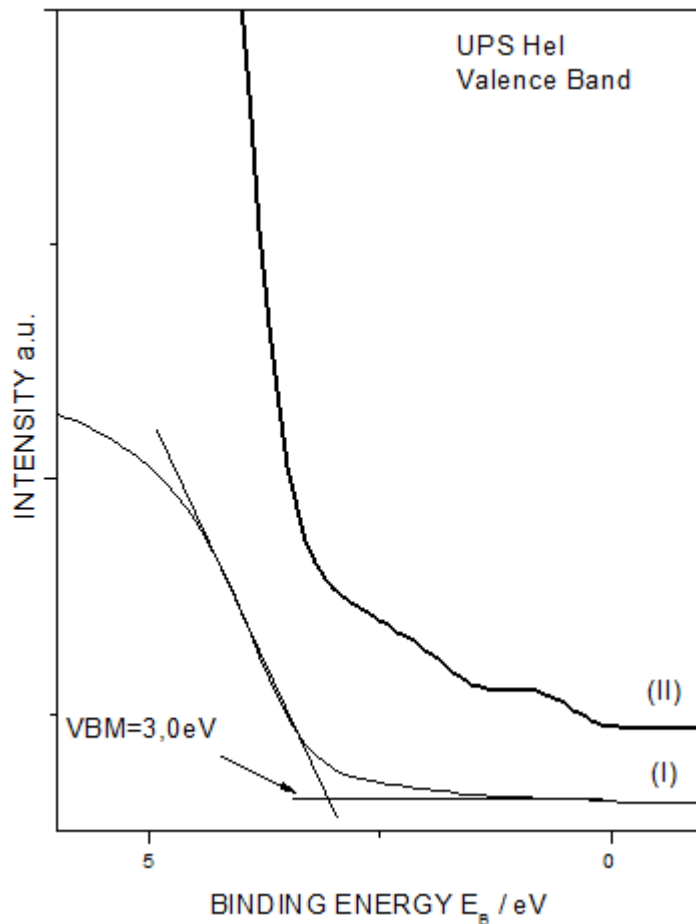


Εικόνα 5-3: Φάσμα XPS W 4f α) WO_3 β) WO_{3-x} .

Η ατομική σύνθεση της επιφάνειας των πλήρως οξειδωμένων υμενίων όπως προέρχεται από τις μετρήσεις XPS είναι W: 1, O: 3,1 ($\pm 0,1$) και των μερικώς οξειδωμένων υμενίων W: 1, O: 2,5 ($\pm 0,1$). Πρέπει να αναφερθεί ότι παρόμοια αποτελέσματα για τη σύνθεση μερικώς οξειδωμένων υμενίων ελήφθησαν με ροή είτε υδρογόνου είτε forming gas (90 % άζωτο - 10% υδρογόνο) μέσα στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

Η Εικόνα 5-4 παρουσιάζει την περιοχή χαμηλής ενέργειας δεσμών των φασμάτων UPS των πλήρως και μερικώς οξειδωμένων υμενίων (καμπύλες I και II, αντίστοιχα). Στην καμπύλη I, το μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM) βρίσκεται στα $-3,0 \pm -0,1$ eV σχετικά με το επίπεδο Fermi του Al (που βρίσκεται περίπου στα 4,3 eV). Αυτό αντιστοιχεί σε μια ενέργεια VBM 7,3 eV (υποθέτοντας ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi στη θερμοδυναμική ισορροπία). Χρησιμοποιώντας την ενέργεια οπτικού ενεργειακού χάσματος όπως υπολογίζεται από τις οπτικές μετρήσεις, υπολογίζεται το άκρο της ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας στα 4,15 eV, για το στοιχειομετρικό WO_3 . Ο

συνδυασμός των ενεργητικών θέσεων των άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους του WO_3 , σε σχέση με το επίπεδο Fermi, φανερώνει ότι είναι μεταλλικό οξείδιο τύπου-n. Πρέπει να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για υμένια WO_3 , η ζώνη σθένους αποτελείται από οξυγόνο 2p στάθμεων και η ζώνη αγωγιμότητας πρέπει να αποτελείται από κενές στάθμες βολφραμίου 5d. Μετά τη μείωση, μια νέα διαμορφωμένη πυκνότητα κατειλημμένων στάθμεων χάσματος εμφανίζεται, αφού η προσθήκη ηλεκτρονίων αναμένεται να οδηγήσει στην κατάληψη μερικών από αυτά τα κενά των 5d στάθμεων. Πράγματι, στην καμπύλη II μια νέα κορυφή εμφανίζεται περίπου 0,8 eV κάτω από το επίπεδο Fermi, που σαφώς δείχνει ότι οι μεταλλικές στάθμες W 5d που βρίσκονται ακριβώς κάτω από το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας μέσα στο χάσμα, είναι κατειλημμένες. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα άτομα οξυγόνου λείπουν, τα ηλεκτρόνια που συμβάλλουν στο σχηματισμό των αντίστοιχων δεσμών W-O είναι αδύναμα συνδεδεμένα στα ιόντα W, που βρίσκονται στις χαμηλότερες στάθμες αλλά πολύ κοντά στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας μέσα στο ενεργειακό χάσμα, και επομένως μπορούν να διεγερθούν εύκολα στη ζώνη αγωγιμότητας, από όπου μπορούν εύκολα να εγχυθούν στο LUMO του F8BT.

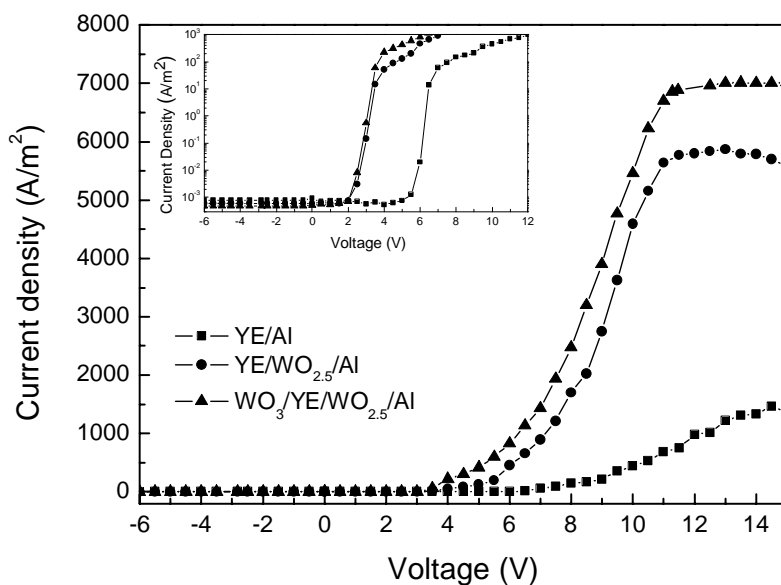


Εικόνα 5-4: Φάσμα UPS I) WO_3 II) WO_{3-x} .

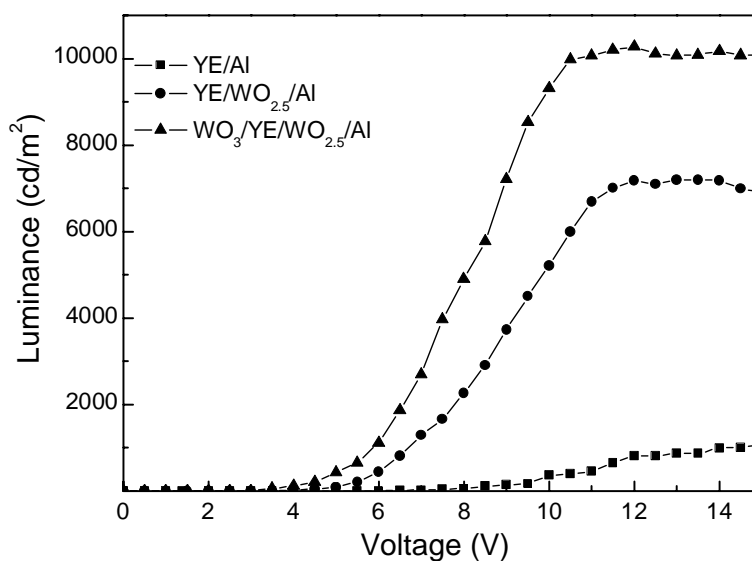
5.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας το $WO_{2.5}$ ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων

Η χρήση υμενίου υποστοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου $WO_{2.5}$ ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων επηρεάζει τη λειτουργία της διάταξης. Η επιρροή αυτή απεικονίζεται στις χαρακτηριστικές J-V, δηλαδή στη πυκνότητα ρεύματος (current density) σε σχέση με την τάση (voltage) και στις L-V, δηλαδή στη φωτεινότητα

(luminance) σε σχέση με την τάση τροφοδοσίας (voltage) των OLEDs και παρουσιάζονται στην Εικόνας 5-3 και 5-4 αντίστοιχα.



Εικόνα 5-5: Οι χαρακτηριστικές J-V των διατάξεων.



Εικόνα 5-6: Οι χαρακτηριστικές L-V των διατάξεων.

Οι διατάξεις με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων $WO_{2.5}$ πάχους ~ 5 nm εμφανίζουν μια σημαντική αύξηση και στην πυκνότητα ρεύματος και στη φωτεινότητα σε σχέση με τις διατάξεις αναφοράς.

Οι μέγιστες τιμές που έλαβαν οι διατάξεις με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων $WO_{2.5}$ είναι $J = 5400 \text{ A/m}^2$ και $L = 7200 \text{ cd/m}^2$ στα 12 V, έναντι των τιμών της διάταξης αναφοράς $J = 1500 \text{ A/m}^2$ και $L = 1200 \text{ cd/m}^2$ στα 18 V. Άρα παρουσιάζεται μια τριπλάσια αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος και μια εξαπλάσια αύξηση στη φωτεινότητα.

Επίσης, οι διατάξεις με το στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων παρουσίασαν σημαντική μείωση στην τάση διέγερσής τους (από 6,5 V σε 3 V για $L \approx 10 \text{ Cd/m}^2$), γεγονός που δείχνει ότι οι OLEDs με το ενδιάμεσο στρώμα $\text{WO}_{2.5}$ έχουν χαμηλότερο φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων έναντι των συσκευών αναφοράς.

Η ζώνη αγωγιμότητας του $\text{WO}_{2.5}$ που είναι περίπου 4,15 eV, μεταξύ του LUMO του F8BT ($\approx 3,5 \text{ eV}$) και του Fermi επιπέδου του Al ($\approx 4,3 \text{ eV}$). Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να ενεργήσει ως μεσοδιάστημα υποβοήθησης ενέργειας για τη διευκόλυνση της έγχυσης ηλεκτρονίων με τη μείωση του αρχικά μεγάλου φράγματος εγχύσεως ηλεκτρονίων.

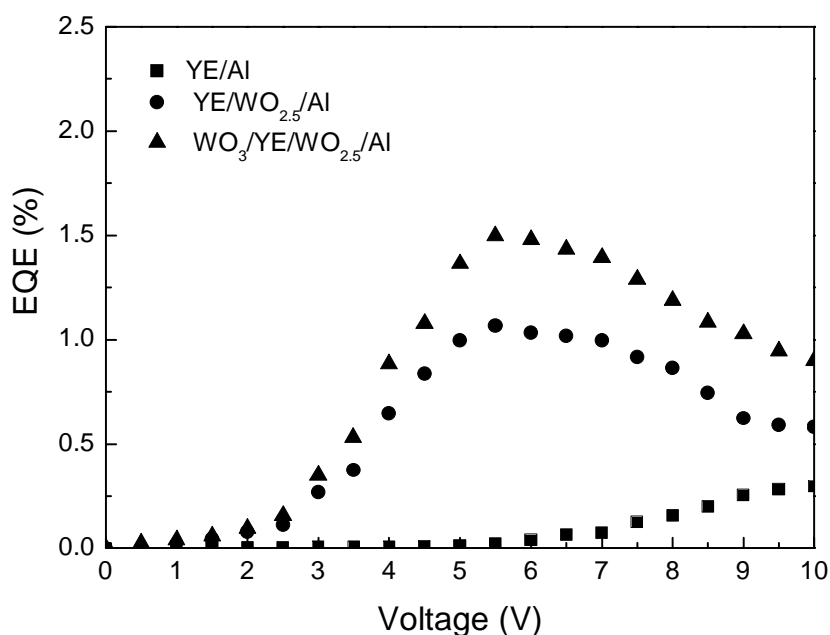
Η υψηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων του $\text{WO}_{2.5}$, λόγω του έντονου τύπου-n χαρακτήρα του καθώς και της ενισχυμένης κρυσταλλικής του διαύγειας, μπορεί επίσης να συμβάλει στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των OLEDs.

Η αποδοτικότερη έγχυση ηλεκτρονίων που συνδυάζεται με την καλύτερη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο LUMO του πολυμερούς, οδηγεί σε μια αυξανόμενη ροή ρεύματος καθώς και σε γρηγορότερη επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, η ζώνη σθένους του στρώματος $\text{WO}_{2.5}$, που βρίσκεται περίπου στα 7,3 eV, είναι τοποθετημένη χαμηλότερα από το HOMO του F8BT (5,8 eV), παρέχοντας έτσι αποτελεσματικότερη επίδραση στο φραγμό των οπών.

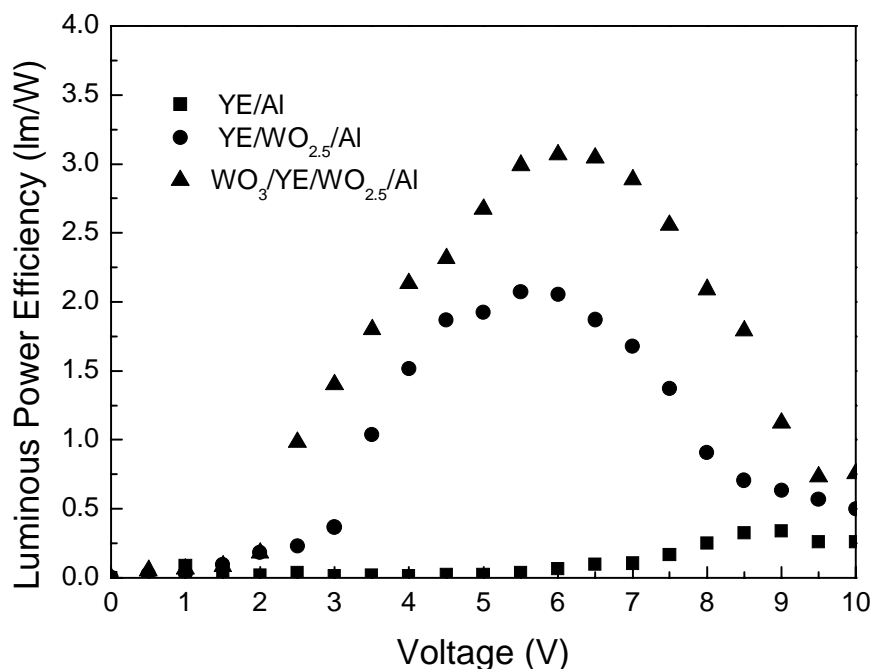
Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου ρεύμα διαρροής ούτε για τη διάταξη αναφοράς ούτε για την OLED, κατά την ανάστροφη ή και την ορθή πόλωση όπως απεικονίζεται και στο εσωτερικό διάγραμμα στην Εικόνα 5-5.

Η εξωτερική κβαντική απόδοση (External Quantum Efficiency, EQE) και η φωτεινή απόδοση ισχύος (Luminous Power Efficiency) παρουσιάζονται αντίστοιχα στις Εικόνες 5-5 και 5-6.

Παρατηρείται μεγάλη αύξηση της EQE από 0,02% στα 5,5 V για τη συσκευή αναφοράς (ανώτατη EQE 0,3% στα $\sim 9,5 \text{ V}$) σε 1,06% για τη διάταξη με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων $\text{WO}_{2.5}$. Ομοίως, παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη φωτεινή απόδοση ισχύος, για τη διάταξη αναφοράς, από 0,036 lm/W στα 5,5 V σε 2,1 lm/W για τη διάταξη με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων $\text{WO}_{2.5}$.



Εικόνα 5-7: Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) των διατάξεων.



Εικόνα 5-8: Η φωτεινή απόδοση ισχύος των διατάξεων.

Αυτή η ενισχυμένη απόδοση της διάταξης δείχνει ότι επιτυγχάνεται βελτιωμένη έγχυση/μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω της τροποποίησης της διεπαφής F8BT/Al με ένα πολύ λεπτό αποδοτικό στρώμα WO_{2.5} που οδηγεί σε βελτιωμένη ισορροπία φορτίων και σε αποδοτικότερη επανασύνδεση. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι, με την εισαγωγή του WO_{2.5} ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων, δεν υπήρξε καμία αλλαγή στο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminescence, EL) της διάταξης. Και τα δύο φάσματα ηλεκτροφωταύγειας, αυτά των διατάξεων αναφοράς και αυτά με το WO_{2.5} ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων εκθέτουν μια αιχμή στα 540 nm, κάτι που είναι χαρακτηριστικό της εκπομπής από F8BT συμπολυμερές, πράγμα που δείχνει ότι η επανασύνδεση και η εκπομπή πραγματοποιούνται μέσα στο ενεργό στρώμα.

5.2.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας το WO₃ ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς οπών

Προκειμένου να βελτιωθούν περαιτέρω η έγχυση των οπών και η ισορροπία φορτίων, και κατά συνέπεια να ενισχυθούν τα χαρακτηριστικά της διάταξης, παρεμβλήθηκε στην πλευρά της ανόδου, μεταξύ ITO και F8BT ένα στρώμα 10 nm πλήρως οξειδωμένου WO₃, που χρησιμεύει ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς οπών (αντί του PEDOT:PSS).

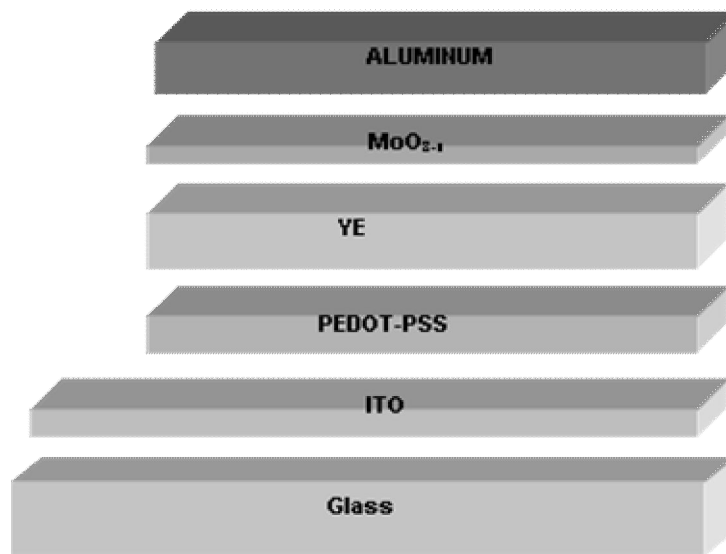
Αυτή η ενσωμάτωση οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος και ειδικά της φωτεινότητας. Οι Εικόνες 5-3 και 5-4 απεικονίζουν αντίστοιχα αυτές τις χαρακτηριστικές καμπύλες, στις οποίες φαίνονται ότι οι μέγιστες τιμές φτάνουν κοντά στο $J = 7000 \text{ A/m}^2$ και $L = 10000 \text{ cd/m}^2$ αντίστοιχα στα ~10 V.

Στις Εικόνα 5-7 και 5-8 παρατηρείται μια περαιτέρω αύξηση της EQE και της φωτεινής απόδοσης ισχύος για τάση 5,5 V, στο 1,49% και στα 3 lm/W, αντίστοιχα, για τη διάταξη με στοιχειομετρικό οξείδιο βολφραμίου WO₃ ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς οπών και υποστοιχειομετρικό οξείδιο βολφραμίου WO_{2.5} ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς

ηλεκτρονίων. Από αυτό φαίνεται ότι αντικαθιστώντας το PEDOT:PSS στρώμα με ένα στρώμα WO_3 βελτιώνεται η ενεργειακή μεταφορά στη διεπαφή ITO/F8BT, αυξάνοντας κατά συνέπεια το ποσοστό εγχύσεως και επανασύνδεσης οπών με αποτέλεσμα την ενίσχυση της απόδοσης της διάταξης.

5.3 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ OLEDs ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ MoO_{3-x} ΚΑΙ MoO_3 ΩΣ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΕΡΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Ένα πολύ λεπτό υμένιο μερικώς μειωμένης οξειδωσης του οξειδίου του μολυβδαινίου (MoO_{3-x}) παρεμβάλλεται στη διεπαφή καθόδου πολυμερούς/αλουμινίου και χρησιμοποιείται ως στρώμα εγχύσεως και μεταφοράς ηλεκτρονίων.



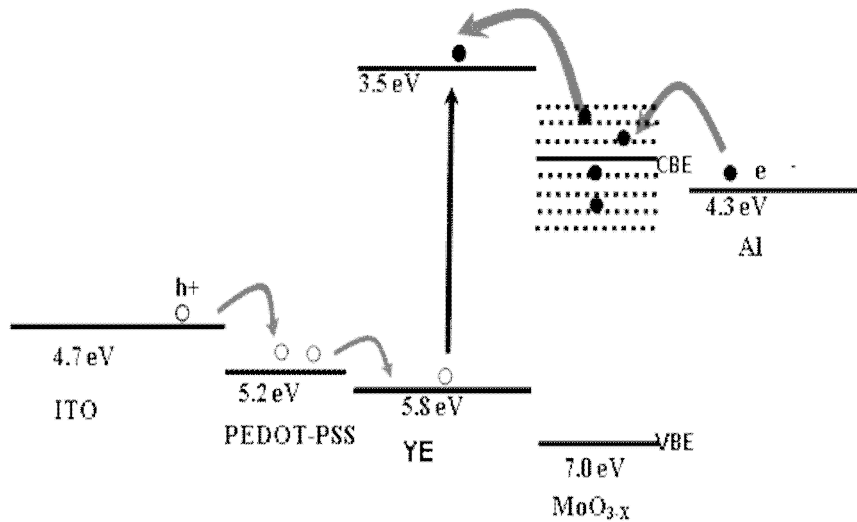
Εικόνα 5-9: Αρχιτεκτονική της διάταξης με μερικώς οξειδωμένο οξείδιο του μολυβδαινίου ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Οι OLEDs έχουν ένα στρώμα poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (YE) πάχους περίπου 70 nm. Το στρώμα αυτό, στις διατάξεις, χρησιμοποιείται ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα υποστρώματα γυαλιού ITO καλύφθηκαν προηγουμένως με ένα παχύ στρώμα 50 nm poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS).

Μερικές διατάξεις YE μεταφέρθηκαν σε θάλαμο κενού, όπου πολύ λεπτά στρώματα (πάχους ~5 nm) είτε MoO_3 είτε MoO_{3-x} εναποτέθηκαν πάνω από το ενεργό πολυμερές στρώμα για να χρησιμεύσουν ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν 2,5 εκατοστά κάτω από το νήμα. Η εναπόθεση και των δύο, τόσο του MoO_3 όσο και του MoO_{3-x} έγινε στον ίδιο θάλαμο κενού με τη μέθοδο του θερμαινόμενου νήματος. Και τα δύο είδη υμενίων εναποτέθηκαν με πίεση 0,1 Torr με χρησιμοποιούμενο αέριο άζωτο, για την περίπτωση του MoO_3 ενώ για την περίπτωση του MoO_{3-x} χρησιμοποιήθηκε forming gas (μείγμα 10% υδρογόνο - 90% άζωτο). Το ποσοστό εναπόθεσης ποικίλλει, μεταξύ 5 και 2 nm/sec για το MoO_3 και το MoO_{3-x} αντίστοιχα.

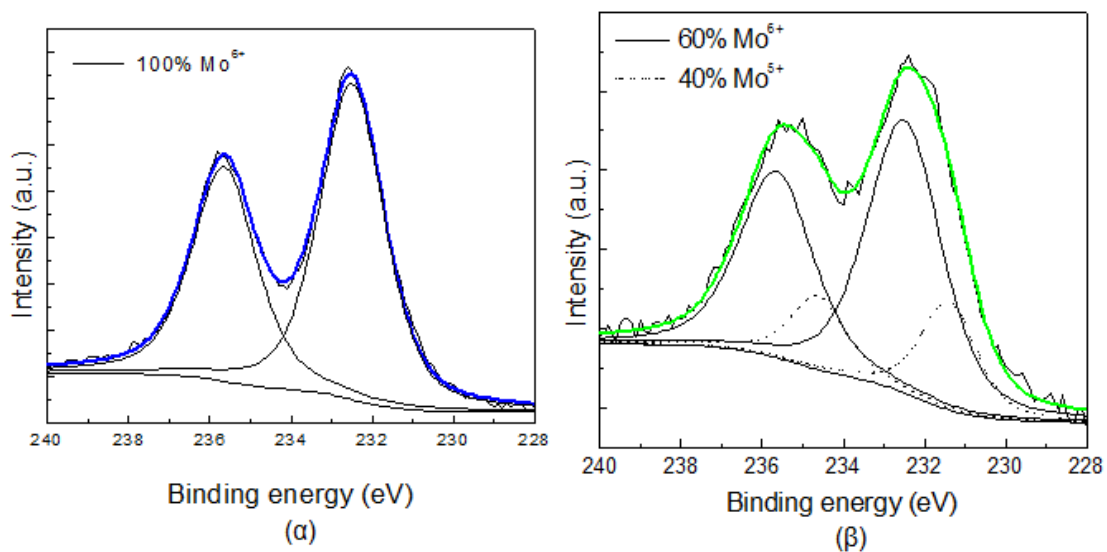
Τέλος η ολοκλήρωση της κατασκευής της διάταξης συμπληρώνεται με θερμική εξάχνωση αλουμινίου (της καθόδου) πάχους 150 nm.



Εικόνα 5-10: Το ενεργειακό διάγραμμα της διάταξης.

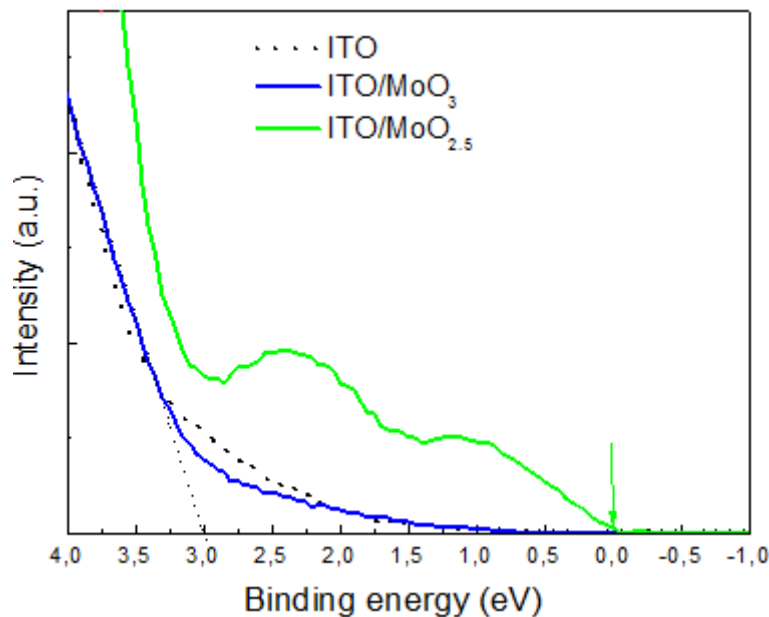
5.3.1 Χαρακτηρισμός ηλεκτρονικής δομής με XPS και UPS

Η χημική σύσταση των οξειδίων Mo εξετάστηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Στην Εικόνα 5-11 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS των Mo 3d για τα στοιχειομετρικά και τα μερικώς οξειδωμένα υμένια. Η ενέργεια του δεσμού των Mo 3d_{5/2} για το στοιχειομετρικό MoO₃ είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία, με την αντίστοιχη κορυφή Mo⁺⁶ στα 232,40 eV. Τα μερικώς οξειδωμένα οξείδια παρουσιάζουν ένα νέο είδος Mo, με ενέργεια δεσμού Mo 3d_{5/2} στα 231,40 eV, αντίστοιχα στη στάθμη Mo⁺⁵ μερικής οξειδωσης, που αποτελεί το 40% του MoO_{2.5} των συνολικών ειδών Mo. (Η στοιχειομετρία των οξειδίων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τα φάσματα των Mo 3d και O 1s. Οι περιοχές κάτω από τις κορυφές φωτοεκπομπής ολοκληρώθηκαν σχετίζοντας το φάσμα του O 1s με γκαουσιανές-Lorentz καμπύλες και το φάσμα Mo 3d χρησιμοποιώντας ασύμμετρες γκαουσιανές-Lorentz καμπύλες).



Εικόνα 5-11: Φάσμα XPS Mo 3d α) MoO₃ (100% Mo⁶⁺) β) MoO_{2.5} (60% Mo⁶⁺, 40% Mo⁵⁺).

Στην Εικόνα 5-12 φαίνονται τα φάσματα των ζωνών σθένους των πλήρως και μερικώς οξειδωμένων υμενίων μαζί με το φάσμα φωτοηλεκτρονίων υπεριωδών του ITO. Η ζώνη σθένους MoO_3 αποτελείται από τα τροχιακά O 2p και το άκρο της βρίσκεται 3 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Σε αντίθεση με το πλήρες οξειδωμένο MoO_3 , το φάσμα σθένους των μερικώς οξειδωμένων οξειδίων παρουσιάζει μεγάλη πυκνότητα των κατειλημμένων καταστάσεων υπό του ενεργειακού χάσματος, με κέντρο τα 2,2 eV και 1,1 eV κάτω από το επίπεδο Fermi που αποδίδονται, στα πλήρη με ηλεκτρόνια, O 2p και Mo 4d αντίστοιχα. Ειδικότερα, για το $\text{MoO}_{2,5}$ η κορυφή που αποδίδεται στα τροχιακά Mo 4d επεκτείνεται μέχρι το επίπεδο Fermi (το άκρο της ζώνης σθένους είναι σχεδόν 0 eV), υπονοώντας ότι αυτό το υλικό έχει ενεργειακό χάσμα κοντά στο μηδέν και έτσι δεν είναι πια ημιαγωγός αλλά περισσότερο μεταλλικό οξείδιο. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μετατροπή από το μονωτικό MoO_3 , με ευρύ ενεργειακό χάσμα σε $\text{MoO}_{2,5}$ μηδενικού ενεργειακού χάσματος μέσω ελεγχόμενης μείωσης υδρογόνου.



Εικόνα 5-12: Η ζώνη σθένους και η περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi για ITO, MoO_3 και $\text{MoO}_{2,5}$.

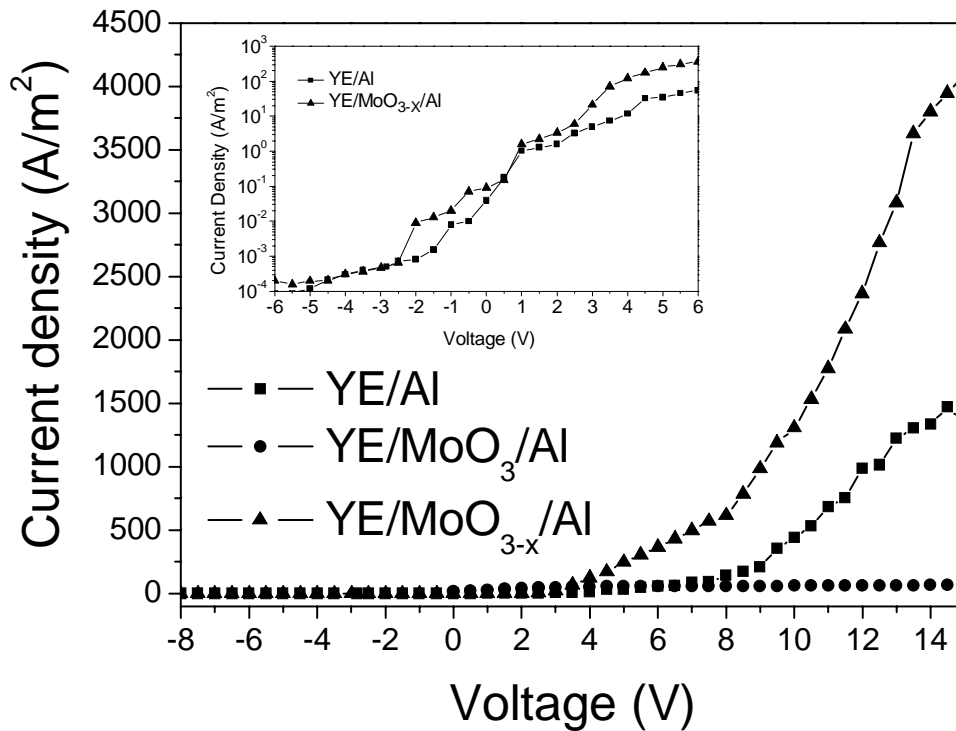
5.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας το MoO_{3-x} και το MoO_3 ως στρώμα εγχύσεως/μεταφοράς ηλεκτρονίων

Η χρήση υμενίου υποστοιχειομετρικού οξειδίου του μολυβδαινίου MoO_{3-x} ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων επηρεάζει τη λειτουργία της διάταξης. Η επιρροή αυτή απεικονίζεται στις χαρακτηριστικές J-V, δηλαδή στη πυκνότητα ρεύματος (current density) σε σχέση με την τάση (voltage) και στις L-V, δηλαδή στη φωτεινότητα (luminance) σε σχέση με την τάση τροφοδοσίας (voltage) των OLEDs και παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-9 και 5-10 αντίστοιχα.

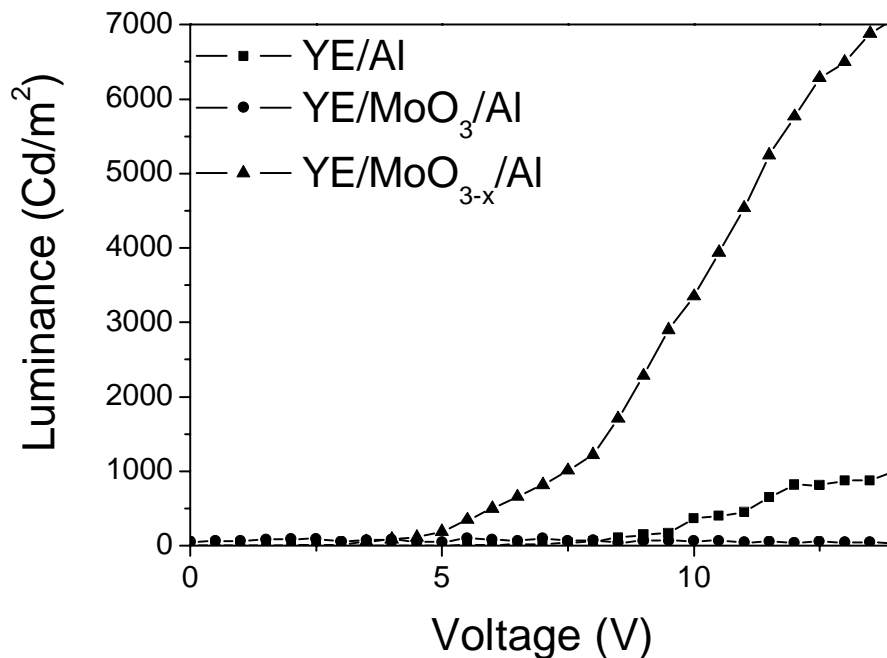
Οι διατάξεις με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων MoO_3 και MoO_{3-x} πάχους ~5 nm εμφανίζουν μια σημαντική αύξηση και στην πυκνότητα ρεύματος και στη φωτεινότητα σε σχέση με τις διατάξεις αναφοράς.

Οι μέγιστες τιμές που έλαβαν οι διατάξεις με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων MoO_{3-x} είναι $J = 4000 \text{ A/m}^2$ και $L = 7000 \text{ cd/m}^2$ στα 15 V, έναντι των τιμών της διάταξης αναφοράς $J = 1500 \text{ A/m}^2$ και $L = 1200 \text{ cd/m}^2$ στα 18 V. Άρα παρουσιάζεται μια τριπλάσια αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος και μια εξαπλάσια αύξηση στη φωτεινότητα.

Επίσης, οι διατάξεις με το οξείδιο του μολυβδαινίου ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων παρουσίασαν σημαντική μείωση στην τάση διέγερσής τους (από 6,5 V σε 3 V), γεγονός που δείχνει ότι οι OLEDs με το ενδιάμεσο στρώμα έχουν χαμηλότερο φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων έναντι των διατάξεων αναφοράς.

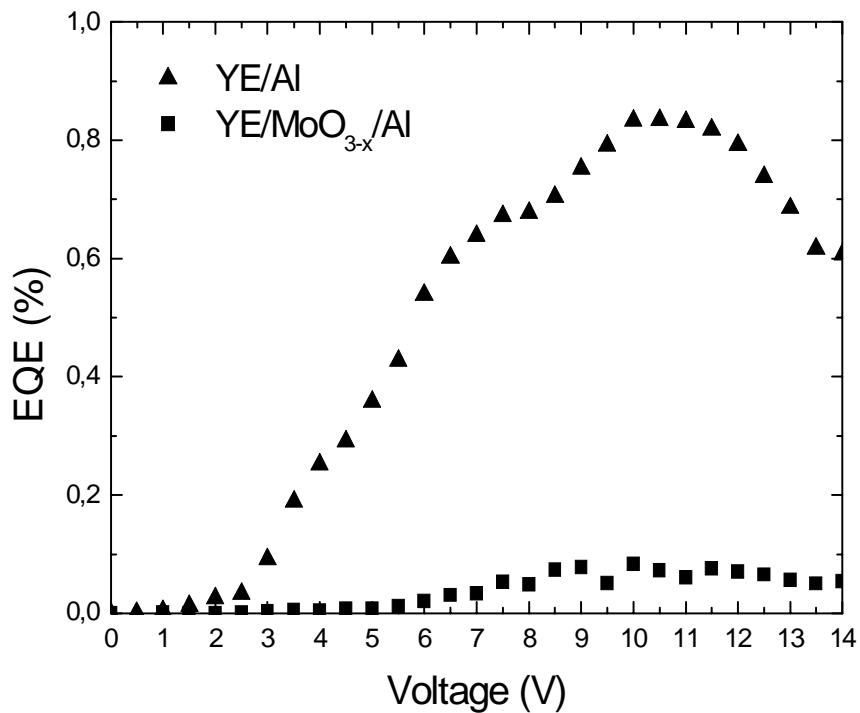


Εικόνα 5-13: Οι χαρακτηριστικές J-V των διατάξεων.

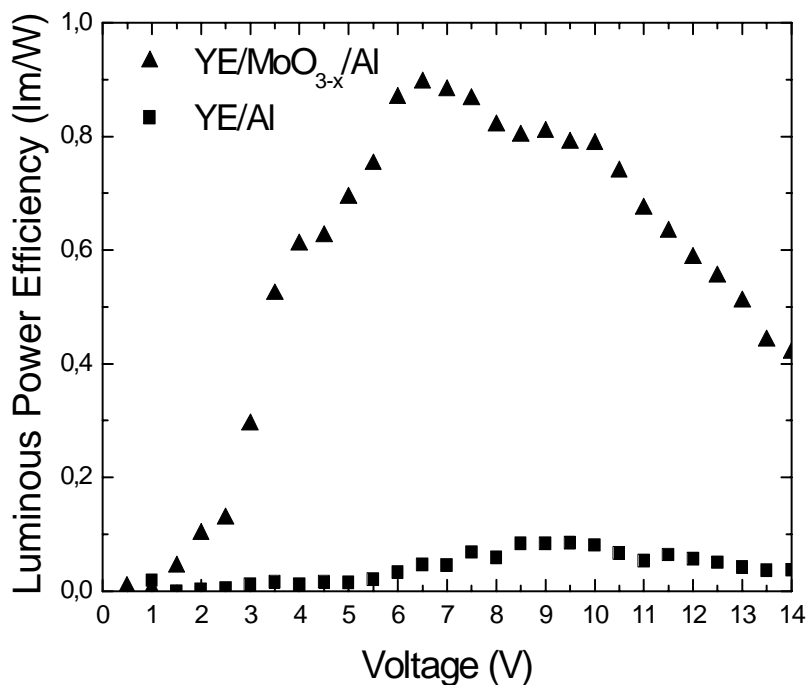


Εικόνα 5-14: Οι χαρακτηριστικές L-V των διατάξεων.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι, όπως και στην περίπτωση με το οξείδιο του βολφραμίου έτσι και με το μολυβδαίνιο, υπάρχει σημαντική διαφορά στην απόδοση της διάταξης σαν στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, μόνο στην περίπτωση της χρησιμοποίησης στρώματος υμενίων μερικών οξειδωμένων οξειδίων.



Εικόνα 5-15: Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) των διατάξεων.



Εικόνα 5-16: Η φωτεινή απόδοση ισχύος των διατάξεων.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου ρεύμα διαρροής ούτε για τη διάταξη αναφοράς ούτε για την OLED, κατά την ανάστροφη ή και την ορθή πόλωση όπως απεικονίζεται και στο εσωτερικό διάγραμμα στην Εικόνα 5-13.

Η εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) και η φωτεινή απόδοση ισχύος (Luminous Power Efficiency) παρουσιάζονται αντίστοιχα στις Εικόνες 5-15 και 5-16.

Παρατηρείται μεγάλη αύξηση της EQE από 0,08% στα 9,5 V για τη συσκευή αναφοράς σε 0,836% για τη διάταξη με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων MoO_{3-x} . Ομοίως, παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη φωτεινή απόδοση ισχύος, για τη διάταξη αναφοράς, από 0,04 lm/W στα 6 V σε 0,9 lm/W για τη διάταξη με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων MoO_{3-x} , πάνω από 20 φορές αύξηση.

Αυτή η ενισχυμένη απόδοση της διάταξης δείχνει ότι επιτυγχάνεται βελτιωμένη έγχυση/μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω της τροποποίησης της διεπαφής YF/Al με ένα πολύ λεπτό αποδοτικό στρώμα MoO_{3-x} που οδηγεί σε βελτιωμένη ισορροπία φορτίων και σε αποδοτικότερη επανασύνδεση.

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η διπλωματική αυτή έχει τις ακόλουθες προοπτικές εκτενέστερης μελέτης:

- των εναποθέσεων υμενίων οξειδίων μετάλλων σε διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας κ.α. με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μορφολογίας των παραγόμενων υμενίων.
- για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και των οργανικών φωτοβολταϊκών. Θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διάφορα ενδιάμεσα στρώματα από οξείδια μετάλλων, όπως βολφράμιο και μολυβδαίνιο, μεταξύ του ημιαγωγού εκπομπής και αντίστοιχα της ανόδου ή καθόδου, καθώς αυξάνουν κατά πολύ την απόδοση των διατάξεων.
- στη σχεδίαση των διατάξεων και στους τρόπους εναπόθεσης των υμενίων οξειδίων μεταπτώσεως καθώς έχουν πάρα πολλές και σημαντικές εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική.
- για ανεύρεση και άλλων στοιχείων με την εναπόθεση των οποίων θα παράγονται ενδεχομένως καλύτερα, ευκολότερα ή φθηνότερα υμένια με αποτέλεσμα την κατασκευή διατάξεων με καλύτερες επιδόσεις.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] R. F. Bunshah, (ed), Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1994.
- [2] K. Seshan, (ed), Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Noyes Publications, Norwich, NY, 2002.
- [3] M. Ohring, (ed), Material Science of Thin Films: Deposition and Structure, Academic Press, 2001.
- [4] S. Harsha, (ed.), Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films, Elsevier, 2006.
- [5] G. C. Schwartz, K. V. Srikrishnan, (eds.), Handbook of Semiconductor Interconnection Technology, Taylor & Francis, New York, 2006.
- [6] D. M. Mattox, (ed.), Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [7] R. Glang, Vacuum Evaporation, Handbook of Thin Film Technology, (L. I. Maissel and R. Glang, eds.), McGraw-Hill, 1970.
- [8] R. P. Powell, S. M. Rossnagel, (eds.), PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing, Academic Press, 1999.
- [9] K. Wasa, S. Hayakawa, Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications, Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- [10] H. O. Pierson, (ed.), Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technologies and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1999.
- [11] 9th Internat. Conf. on Chemical Vapor Deposition 1984, (M. Robinson, C. H. J. van den Brekel, G. W. Cullen and J. M. Blocher Jr., eds.), Vol. 84-6, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ, 1984.
- [12] D. M. Dobkin, M. K., Zuraw, (eds.), Principles of Chemical Vapor Deposition, Kluwer, 2003.

- [13] A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O'Kane, J. M. Gaskell and L. M. Smith, MOCVD and ALD of High- κ Dielectric Oxides Using Alkoxide Precursors, *Chem. Vap. Deposition*, 12, 2006, pp. 83 - 98.
- [14] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, J. F. M. Gillessen, D. M. de Leeuw, H. W. Zandbergen, Epitaxial PbTiO₃ thin films grown by organometallic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1991, pp. 2636 - 2638.
- [15] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, Chemical vapor deposition of electroceramic thin films, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 21, 1996, pp. 37 - 43.
- [16] A. C. Jones, MOCVD of Electroceramic Oxides: A Precursor Manufacturer's Perspective, *Chem. Vap. Deposition*, 4, 1998, 169 - 179.
- [17] I. M. Watson, Metal-Organic CVD of the High-T_c Superconductor YBa₂Cu₃O_{7- δ} , *Chem. Vap. Deposition* 3, 1997, pp. 9 - 26.
- [18] A. C. Jones, Molecular design of improved precursors for the MOCVD of electroceramic oxides, *J. Mater. Chem.* 12, 2002, pp. 2576 - 2590.
- [19] J. L. Zilko, Metallo-Organic CVD Technology and Equipment, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, (K. K. Shuegraf, ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1988.
- [20] P. Burgraaf, "The Status of MOCVD Technology" *Semiconductor International*, July 1993, pp. 80 - 83.
- [21] S. Yamazaki, Japanese Patent S47-13769, Appl. No. S43-41742, 1968.
- [22] S. Yamazaki, K. Wada, I. Taniguchi, Silicon Nitride Prepared by the SiH₄-NH₃ Reaction with Catalysts, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9, 1970, pp. 1467 - 1477.
- [23] H. Wiesmann, A. K. Ghosh, T. McMahon, M. Strongin, a-Si:H produced by high temperature thermal decomposition of silane, *J. Appl. Phys.* 50, 1979, pp. 3752 - 3754.
- [24] H. J. Wiesmann, US Patent 4,237,150, Appl. No. 30,974, 1979.
- [25] M. Strongin, A. K. Ghosh, H. J. Wiesmann, E. B. Rock, H. A. Lutz, III, US Patent 4,237,151, Appl. No. 52,278, 1979.

- [26] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, Deposition of device quality, low H content amorphous silicon, J. Appl. Phys., 69, 1991, pp. 6728 - 6730.
- [27] S. M., Ojha, Phys. of Thin Films, (G. Hass, M. H. Francome and J. L. Vossen, eds.), Plasma-Surface Interactions in Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Academic Press, New York, 12, 1982, pp. 237 - 296.
- [28] A. C. Adams, in VLSI Technology, (S. M. Sze, ed.), McGraw-Hill, New York, 1983, pp. 93 - 129
- [29] A. Sherman, Plasma-assisted chemical vapor deposition processes and their semiconductor applications, Thin Solid Films, 113, 1984, pp. 135 - 149.
- [30] 5th Symp. on Plasma Processing, (G. S. Mathad, G. C. Schwartz and G. Smolinsky, eds.), The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ, 85:1, 1985, pp. 317 - 344.
- [31] S. V. Nguyen, Plasma Assisted Chemical Vapor Deposited Thin Films for Microelectronic Applications J. Vac. Sci. Technol., B4(5), 1986, pp. 1159 - 1167.
- [32] J. I. Cuffy, (ed.), Electrodeposition Processes, Equipment & Compositions, (Chemical Tech. Rev. No. 206), Noyes Publishing Company, Park Ridge, NJ, 1982.
- [33] L. J. Durney, (ed.), Electroplating Engineering Handbook, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1984.
- [34] N. Kanani, (ed.), Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier, 2005.
- [35] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, 2006, p. 139.
- [36] K. Schuegraf, (ed.), Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Noyes Publications, 1988.
- [37] B. Bhushan, (ed.), Handbook of Nanotechnology, Springer, 2005.

- [38] P. Poizot, S. Grugeon, L. Dupont and J-M. Tarascon, *Nature*, 2000, pp. 476 - 479
- [39] M. Ponzi, C. Duschatzky, A. Carrascull and E. Ponzi, Obtaining benzaldehyde via promoted V₂O₅ catalysts, *Appl. Catal. A*, 169, 1998, pp. 373 - 379.
- [40] A. Talledo and C. G. Granqvist, Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties, *J. Appl. Phys.*, 77, 1995, pp. 4654 - 4666.
- [41] M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. A. Stathopoulos, A. A. Iliadis, N. Konofaos, D. Davazoglou, L. Sygellou, Tungsten oxides as interfacial layers for improved performance in hybrid optoelectronic devices, *Thin Solid Films*, 519, 2011, pp. 5748 - 5753.
- [42] Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G. -S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, Catalytic Growth of P-Ga₂O₃ Nanowires by Arc Discharge, *Adv. Mater.* 12, 2000, pp. 746 - 750.
- [43] A. M. Morales and C. M. Lieber, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires *Science*, 279, 1998, pp. 208 - 211.
- [44] P. Yang and C. M. Lieber, Nanorod-Superconductor Composites: A Pathway to Materials with High Critical Current Densities *Science*, 273, 1996, pp. 1836 - 1840
- [45] Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong, S. Q. Feng Nano-scale GeO₂ wires synthesized by physical evaporation *Chem. Phys. Lett.*, 303, 1999, pp. 311 - 314.
- [46] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization and Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2001, pp. 10639 - 10649.
- [47] C. G. Granqvist, Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60, 2000, pp. 201 - 262.
- [48] S. H. Baeck, K. S. Choi, T. F. Jaramillo, G. D. Stucky, E. W. McFarland, Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films, *Adv. Mater.* 15, 2003, pp. 1269 - 1273.
- [49] J. L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. G. Granqvist, V. Lantto, Semiconductor gas

- sensors based on nanostructured tungsten oxide, *Thin Solid Films* 391, 2001, pp. 255 - 260.
- [50] W. M. Qu, W. Wlodarski, A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature *Sens. Actuators B*, 64, 2000, pp. 42 - 48.
- [51] Y. B. Li, Y. S. Bando, D. Golberg, Quasi-Aligned Single-Crystalline W18O49 Nanotubes and Nanowires, *Adv. Mater.*, 15, 2003, pp. 1294 - 1296.
- [52] Yeonjin Yi, Pyung Eun Jeon, Hyunbok Lee, Kyul Han, Hyun Sung Kim, Kwangho Jeong and Sang Wan Cho, The interface state assisted charge transport at the MoO₃/metal interface, *Journal of Chemical Physics*, 130, 2009
- [53] Matsushima Toshinori, Jin Guang-He, Murata Hideyuki, Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide, *Journal of Applied Physics*, 104, 2009
- [54] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, V. Patthanasettakul, T. Lomas, Fabrication and Characterization of Carbon Doped Molybdenum Oxide Nanostructures, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, Number 2, February 2009, pp. 897 - 900
- [55] J. Liu, Y. Zhao and Z. Zhang, Low-temperature synthesis of large-scale arrays of aligned tungsten oxide nanorods, *J. Phys. Condens. Matter* 15, 2003, L453 - L461
- [56] C. M. Lampert, Chromogenic smart materials, 2004, *Materials Today*, Vol. 7, pp. 28-35.
- [57] C. G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, 1995.
- [58] S. F. Durrant, B. C. Trasferetti, J. Scarmínio, C. U. Davanzo, F. P.M. Rouxinol, R. V. Gelamo, M. A. Bica de Moraes, Developments in hot-filament metal oxide deposition (HFMOD), *Thin Solid Films*, 516, 2008, pp. 789 - 793.
- [59] P. Ripka, A. Tipek, eds, *Modern sensors handbook*, iSTE, 2007.
- [60] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1997, pp. 1762 - 1764.
- [61] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, Enhanced electron injection in organic

electroluminescence devices using an Al/LiF electrode, Appl. Phys., Lett. 70, 1997, pp. 152 - 154.

- [62] M. Matsumura, Y. Jinde, Analysis of current-voltage characteristics of organic light emitting diodes having a LiF/Al cathode and an Al-hydroxyquinoline/diamine junction, Appl. Phys., Lett. 73, 1998, pp. 2872 - 2874.
- [63] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, Effect of Al/LiF Cathodes on emission efficiency of organic EL devices, Thin Solid Films 331, 1998, pp. 96 - 100.
- [64] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices, Appl. Phys., Lett. 73, 1998, pp. 1185 - 1187.
- [65] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bulow, H. H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, Appl. Phys., Lett. 91, 2007, pp. 3506 - 3509.
- [66] P. A. Lane, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, Appl. Phys., Lett. 90, 2007, pp. 3511 - 3514.
- [67] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, eds., Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [68] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, eds, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- [69] H. G. Tompkins and E. A. Irene, eds, Handbook of Ellipsometry, William Andrew, New York, 2005.
- [70] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, John Wiley & Sons. 2007.
- [71] T. E. Jenkins, ed., in "Semiconductor Science: Growth and Characterization Techniques", Prentice Hall International Ltd 1995.
- [72] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, eds, Electron Microscopy Principles and Fundamentals, VCH, 1997.
- [73] Ray F. Egerton, ed., Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM and AEM, Springer, 2005.

- [74] Thin Film Surface Resistivity, Maria P. Gutierrez, Haiyong Li, Jeffrey Patton, R. F. M Lobo, M. A. Pereira-da-Silva, M. Raposo, R. M. Faria and O. N. Oliveira Jr.
- [75] L. A. Bottomley, E. D. Gadsby and M. A. Poggi, Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy, Microsc, Tech., 2005, pp. 143-151.
- [76] C. N. R. Rao, ed., Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, Butterworths Co, 1961.
- [77] Zygo metrology solutions Division, Profilometer.
www.zygo.com/?/met/profilers/profilers.htm
- [78] J. Chan, Four-Point Probe Manual modified by P. Friedberg in 2002, 1994.
- [79] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown and W. J. Geerts, A laboratory on the four-point probe technique, Am. J. Phys., 72-2, 2004, pp. 205-207.
- [80] Thin Film Surface Resistivity, Maria P. Gutierrez, Haiyong Li, Jeffrey Patton, 2002.
- [81] György Inzelt, Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry, Springer, 2008.
- [82] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Organic Electroluminescent Diodes, 1987, Appl. Phys., Lett. 51, 913 - 915.
- [83] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, 1990, Nature 347, pp. 539 - 541.
- [84] D. Moses, High Quantum Efficiency Luminescence from a Conducting Polymer in Solution: a Novel Laser Dye, 1993, Synth. Met., Vol. 22.
- [85] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty and M. E. Thompson, Reliability and degradation of organic light emitting devices, 1994, Appl. Phys. Lett. 65, Vol. 65.
- [86] H. Spanggaard and F. Krebs, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, Vol. 83, pp. 125 - 146.

- [87] J. Nelson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, Vol. 6, pp. 87 - 95.
- [88] T. Benanti and D. Venkatamaran, *Photosynthesis Research*, 2006, Vol. 87, pp. 73 - 81.
- [89] B. Gregg and M. Hana, *Journal of Applied Physics*, 2003, Vol. 93, 6, pp. 3605 - 3614.
- [90] C. Tang, *W. Appl. Phys., Lett.*, 1986, Vol. 48, p. 183.
- [91] *Plastic Photovoltaic Devices*, Sariciftci, September 2004, *Materials Today*.
- [92] A. R. Schlatmann and D. Wilms Floet, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, Vol. 69, 12, pp. 1764 - 1766.
- [93] S. A. Carter ed., *Appl. Phys. Lett.*, 1997, Vol. 70, pp. 2067 - 2069.
- [94] L. S. Hung, C. W. Tang and M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, Vol. 70, 2, pp. 152 - 154.
- [95] C. Brabec ed., *Appl. Phys. Lett.*, 2002, Vol. 80, 7, pp. 1288 - 1290.
- [96] Jahne Halme, Master's thesis, Helsinki: s.n., 2000.
- [97] C. Y. Chang and T. S. Chao in "ULSI Technology", edited by C. Y. Chang and S. M. Sze, Mc Graw, Hill International Editions, 1996.
- [98] W. Kern and D. A. Puotinen, 1970, *RCA Rev.*, Vol. 31, pp. 187 - 206.
- [99] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, *Thin Solid Films* 1998, 324, 44.
- [100] J. G. Allpress, R. J. D Tilley, M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.*, 1971, 3, 440.
- [101] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature*, 2000, 408, 541.
- [102] S. R. Forrest, *Nature*, 2004, 428, 911.
- [103] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, *Appl. Phys., Lett.* 1999, 75, 4.

- [104] J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwi, S. Schmale, H. H. Johannes, T. Weinmann, P. Hinze, W. Kowlasky, T. Riedl, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 3839.
- [105] J. Meyer, S. Hamwi, S. Schmale, T. Winkler, H.-H Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 702.
- [106] M. Kroger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, , W. Kowalsky, A. Kahn, *Org. Electr.*, 2009, 10, 932.
- [107] S. Hamwi, J. Meyer, M. Kroger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Kahn, W. Kowalsky, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 1.
- [108] C. C. Chang, M. T. Hsieh, J. F. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 253504.
- [109] M. J. Son, S. Kim, S. Kwon, J. W. Kim, *Org. Electr.*, 2009, 10, 637.
- [110] H. M. Zhang, W. C. H. Choy, *Org. Electr.* 2008, 9, 964.
- [111] T. Matsushima, Y. Kinoshita, H. Murata, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 253504.
- [112] H. You, Y. Dai, Z. Zhang, D. Ma, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101, 026105.
- [113] F. Guo, D. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 173510.
- [114] M. Bar, L. Weinhardt, B. Marsen, B. Cole, N. Gaillard, E. Miller, C. Heske, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, 032107.
- [115] D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, R. H. Friend, *Adv. Mater.* 2010, 22, 3194.