



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων
υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων
μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών**

ΙΩΑΝΝΗΣ Π. ΠΑΤΣΙΑΛΟΣ

**Επιβλέπουσα : Βασιλοπούλου Μαρία , Ερευνήτρια Β΄ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
Συνεπιβλέπουσα : Σουλτάτη Αναστασία, Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια ΕΚΕΦΕ
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2018

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένια έγχυσης/εξαγωγής οπών

ΙΩΑΝΝΗΣ Π. ΠΑΤΣΙΑΛΟΣ

A.M.:MM256

Επιβλέπουσα :Βασιλοπούλου Μαρία, Ερευνήτρια Β΄ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
Συνεπιβλέπουσα : Σουλτάτη Αναστασία, Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια ΕΚΕΦΕ
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ : Γαρδέλης Σπυρίδων, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα
Φυσικής, ΕΚΠΑ
Δαβάζογλου Δημήτριος, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διπλωματική αυτή εργασία αναφέρεται στην βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με την χρήση οξειδίων του μολυβδαινίου ως υμένια μεταφοράς και εξαγωγής οπών. Οι διατάξεις αυτές βασίζονται στα φωτοβολταϊκά κελιά μεικτής ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction, BHJ). Τα υμένια του οξειδίου του μολυβδαινίου εναποτίθενται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και στο ενεργό στρώμα της διάταξης, P3HT:PC₇₁BM, αντικαθιστώντας δηλαδή το ευρέως χρησιμοποιημένο υμένιο έγχυσης οπών PEDOT:PSS. Η διπλωματική εργασία περιλαμβάνει δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει 4 κεφάλαια και αρχικά γίνεται μια εισαγωγή στους οργανικούς ημιαγωγούς και παρουσιάζονται οι ιδιότητες και οι τεχνικές εναπόθεσης τους. Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή της αρχής λειτουργίας και τα είδη των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών. Στο τρίτο κεφάλαιο μελετάται η τροποποίηση διεπιφανειών ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στο οργανικό υμένιο της φωτοβολταϊκής διάταξης για την αποτελεσματικότερη μεταφορά και εξαγωγή των φορέων φορτίου. Στο τελευταίο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους περιγράφονται αναλυτικά οι τεχνικές εναπόθεσης και οι εφαρμογές των λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων.

Το δεύτερο μέρος αποτελεί και το πειραματικό μέρος της αναφερόμενης εργασίας. Αρχικά, περιγράφονται οι διεργασίες κατασκευής και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των οργανικών φωτοβολταϊκών, ενώ στη συνέχεια μελετώνται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου το οποίο έχει υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα ως στρώμα εξαγωγής οπών σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Συμπερασματικά, αποδεικνύεται πως η ανόπτηση με μικροκύματα προκαλεί μια ατομική αναδιάταξη και κρυστάλλωση του οξειδίου του μολυβδαινίου. Η χρήση του θερμαινόμενου με μικροκύματα οξειδίου του μολυβδαινίου ως υμένιο εξαγωγής οπών στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις οδήγησε σε αύξηση της απόδοσής τους. Τέλος, η ανόπτηση με μικροκύματα των οξειδίων βελτίωσε την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία του φωτοενεργού οργανικού υμενίου, το οποίο επιστρώνεται πάνω σε αυτά, ενισχύοντας τη μεταφορά και εξαγωγή των οπών, με αποτέλεσμα την αύξηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Λεπτά υμένια μετάλλων μετάπτωσης, μεικτή ετεροεπαφή, οξείδιο μολυβδαινίου, οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά, υμένιο μεταφοράς/εξαγωγής οπών.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the optimization of high efficiency photovoltaic devices using molybdenum oxide as hole extraction layer. These devices are based on Bulk Heterojunction (BHJ) photovoltaic cells. Molybdenum oxide films are deposited between the anode electrode and the active layer of the device, P3HT:PC₇₁BM, replacing the widely used PEDOT:PSS hole injection film.

The diploma thesis includes two parts, the theoretical and the experimental. The theoretical part includes 4 chapters and an introduction to organic semiconductors is initially introduced and their properties and deposition techniques are presented. The following is the description of the operating principle and the types of organic photovoltaic cells. In the third chapter we study the modification of interfaces between the electrodes and the organic film of the photovoltaic device efficient transport and extraction of charge carriers. The final chapter of the theoretical part presents the deposition techniques and applications of metal oxide thin films are described.

The second part is also the experimental part of the reported work. Initially, the manufacturing processes and methods for characterization of organic photovoltaics are described, and the results obtained from the use of microwave annealed molybdenum oxide films as a hole extraction layer in organic photovoltaic devices are then studied and analyzed.

In conclusion, microwave annealing induces an individual rearrangement and crystallization of molybdenum oxide films. The use of microwave heated molybdenum oxide as a hole extraction film in organic photovoltaic devices has led to an increase in their performance. Finally, microwave annealing of oxides improved the crystallinity and morphology of the photoactive film coated on them, enhancing the transfer and extraction of the holes, resulting in an increase in the electrical characteristics of the photovoltaic devices.

SUBJECT AREA: Organic photovoltaic cells

KEY WORDS: Transition metal thin films, molybdenum oxide, bulk heterojunction, organic photovoltaic cells, hole transport/extraction layer

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT	4
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	12
1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	13
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	13
1.3 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	14
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	19
1.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	20
2.ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ.....	23
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	23
2.2.ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ	25
2.3 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ	25
2.4 ΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ.....	29
2.4.1 Επίπεδες ή διπλοστρωματικές ετεροεπαφές (Planar Or Bilayer Heterojunction)	30
2.4.2 Μεικτές ετεροεπαφές (Bulk Heterojunction)	31
2.5 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΜΕΙΚΤΗΣ ΕΤΕΡΟΕΠΑΦΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ- ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ.....	32
2.5.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες μεικτής ετεροεπαφής.....	32
2.4.2 Μορφολογία υμενίου μεικτής ετεροεπαφής	34
3.ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ / ΦΩΤΟΕΝΕΡΓΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	37
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	37
3.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ/ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΓΙΑ OPVs ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	37
3.3 PEDOT: PSS ΩΣ ΥΜΕΝΙΟ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	38
3.4 ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΟΔΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ	41
4.ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ	45
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	45
4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	45
4.3 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	47
4.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ.....	49
4.4.1 Φυσική εναπόθεση από ατμό	49
4.4.1.1 Εξάχνωση υπό Κενό.....	49
4.4.1.2 Θρυμματισμός	50
4.4.2 Χημική εναπόθεση από ατμό	50
4.4.2.1 Χημική εναπόθεση από ατμό ατμοσφαιρικής πίεσης.....	51
4.4.2.2 Χημική εναπόθεση από ατμό χαμηλής πίεσης	52
4.4.2.3 Χημική εναπόθεση από ατμό ενισχυμένη με πλάσμα	52
4.4.3 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων με χημικές διαδικασίες υγρής φάσης.....	53
4.4.3.1 Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Electroplating)	53
4.4.3.2 Μη Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Electroless Plating).....	53
5.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ	54
5.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ	54
5.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ	56
5.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ.....	58
5.3.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR Spectroscopy)	59
5.3.2 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία (SE).....	59

5.3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (Uv-Vis Spectroscopy)	60
5.3.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- Χ (XPS)	61
5.3.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS).....	63
5.3.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	64
5.3.7 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	65
5.3.8 Περίθλαση ακτίνων –Χ (XRD)	66
5.3.9 Προφιλόμετρο	67
5.3.10 Μέτρηση γωνίας επαφής	68
6.ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΜΕ ΥΔΡΟΓΩΝΟΜΕΝΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΩΣ ΥΜΕΝΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ	70
6.1ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΜΕΝΙΩΝ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΩΝΟΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ.....	70
6.2 ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΑ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ M_oO_x ΩΣ ΥΜΕΝΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ...	75
6.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΗΣ ΑΝΟΠΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ M_oO_x ΣΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΦΩΤΟΕΝΕΡΓΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ	84
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	88
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	89
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Μοριακή δομή ημιαγωγίμων πολυμερών.....	13
Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακή δομή πολυακετυλενίου	14
Σχήμα 1.3: Δημιουργία των π και π* μοριακών τροχιακών του αιθυλενίου.....	15
Σχήμα 1.4: Δημιουργία μοριακών ζωνών αιθυλενίου.....	16
Σχήμα 1.5: Ενεργειακό διάγραμμα μετάλλου, ημιαγωγού και μονωτή	16
Σχήμα 1.6: Μεταβολή στην ηλεκτρονική δομή του πολυακετυλενίου κατά τη σταδιακή αναγωγή του.....	18
Σχήμα 1.7: Μέθοδος εναπόθεσης με μηχανική περιστροφή (Spin-coating).....	21
Σχήμα 1.8: Μέθοδος εναπόθεσης με βύθιση (Dip-coating).....	21
Σχήμα 1.9: Τεχνολογία εξάχνωσης πολυμερικών υλικών.....	21
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα δυναμικού Coulomb εξιτονίου με διηλεκτρική σταθερά $\epsilon=4$ (οργανικός ημιαγωγός) και $\epsilon=15$ (ανόργανος ημιαγωγός) και κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίου	23
Σχήμα 2.2: Αρχή λειτουργίας της ετεροεπαφής δότη-αποδέκτη	24
Σχήμα 2.3: Μηχανισμός μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική των πολυμερικών ηλιακών κελιών.....	25
Σχήμα 2.4: (α)Χαρακτηριστική καμπύλη $J - V$ φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός, και (β) ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκής διάταξης.....	26
Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακής διαφορά επιπέδου HOMO δότη και επιπέδου LUMO αποδέκτη.....	28
Σχήμα 2.6: Διάγραμμα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης συναρτήσει του μήκους κύματος ακτινοβολίας	29
Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση δομής διπλοστρωματικής ετεροεπαφής.....	30
Σχήμα 2.8: Ενεργειακό διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων μιας ετεροεπαφής δότη – αποδέκτη	30
Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση δομής μεικτής ετεροεπαφής.....	32
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση πολυστρωματικών OPVs συμβατικής δομής	38
Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικού φωτοβολταϊκού με υμένιο εξαγωγής οπών PEDOT:PSS	38
Σχήμα 3.3: Ενεργειακό διάγραμμα διεπιφάνειας PEDOT:PSS/οργανικού ημιαγωγού πριν και μετά την επαφή τους.....	40
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού χρησιμοποιώντας οξείδια μετάλλων μετάπτωσης ..	41

Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια μεταλλικού οξειδίου οργανικού ημιαγωγού.....	42
Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης.....	43
Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της φυσικής εναπόθεσης από ατμό	50
Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων της χημικής εναπόθεσης από ατμό	51
Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της χημικής εναπόθεσης από ατμό ατμοσφαιρικής πίεσης	52
Σχήμα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης από ατμό χαμηλής πίεσης.	52
Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης από ατμό ενισχυμένη με πλάσμα.....	53
Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικών φωτοβολταϊκών.....	54
Σχήμα 5.2: Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με επιφάνεια λεπτών υμενίων	60
Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας προφίλομετρου	68
Σχήμα 6.1: Φάσματα υπέρυθρου υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων μολυβδαινίου (α) πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.Φασματοσκοπία Raman υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων μολυβδαινίου (γ) πριν και (δ)μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.	71
Σχήμα 6.2: Περιθλασιογραφήματα XRD του υμενίου MoO _x (α) πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.....	72
Σχήμα 6.3: Φάσματα υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων μολυβδαινίου (α)πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.....	73
Σχήμα 6.4: (α)Διαγράμματα Tau για το καθορισμό του οπτικού ενεργειακού χάσματος E _g και (β)φάσματα διαπερατότητας των υμενίων MoO _x και MW-MoO _x	74
Σχήμα 6.5: Σχηματική αναπαράσταση τουμετασχηματισμού του μολυβδαινίου σε κρυσταλλικό με την απομάκρυνση μορίων νερού στο πλέγμα του	75
Σχήμα 6.6: (α) Σχηματική δομή πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων και χημική δομή οργανικών ημιαγωγών.(β) ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας FTO/MoO _x /P3HT	75
Σχήμα 6.7: Διάγραμμα χαρακτηριστικής καμπύλης πυκνότητας ρεύματος της τάσης (J-V) των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.....	76
Σχήμα 6.8: Διάγραμμα χαρακτηριστικής καμπύλης J-V των διατάξεων OPVs για διάφορες τιμές ισχύος των μικροκυμάτων	77

Σχήμα 6.9: Διάγραμμα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) συναρτήσει του μήκους κύματος των διατάξεων OPVs	77
Σχήμα 6.10: Μελέτη σταθερότητας των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων συναρτήσει του χρόνου. Διαγράμματα α) απόδοσης (PCE) , β) τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), γ) πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) και δ) παράγοντα πλήρωσης (FF) σε συνάρτηση με τον χρόνο των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων	79
Σχήμα 6.11: Διάγραμμα της $J_{ph} - V_{eff}$ των διατάξεων OPVs.....	79
Σχήμα 6.12: Διάγραμμα εσωτερικής κβαντική απόδοσης (IQE) συναρτήσει του μήκους κύματος των διατάξεων OPV	80
Σχήμα 6.13:Μετρήσεις C-V των διατάξεων PEDOT-PSS,MoOx,MW-MoOx.....	80
Σχήμα 6.14:Μετρήσεις ευκινησίας οπών των διατάξεων	80
Σχήμα 6.15: Πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης των υμενίων MoOx και MW-MoOx	81
Σχήμα 6.16: Φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης των υμενίων MoOx και MW-MoOx.....	82
Σχήμα 6.17: Κατανομή της κανονικοποιημένης οπτικής έντασης του προσπίπτοντος φωτός μέσα στις διατάξεις που βασίζονται στα υμένια MoOx και MW-MoOx.....	82
Σχήμα 6.18:Διαγράμματα XRD του υμενίου P3HT:PC71BM το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω στο PEDOT-PSS, MoOx και MW- MoOx.....	84
Σχήμα 6.19: Ένταση της φωτοφωταύγειας σε κάθε υπόστρωμα.....	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.1: (α)Σχηματική αναπαράσταση συστήματος χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα, (β) εικόνα του συστήματος HW-CVD και (γ) εικόνα του εσωτερικού του αντιδραστήρα.	57
Εικόνα 5.2: Θερμικός εξαχνωτής με τον οποίο γίνεται η εναπόθεση του Αλουμινίου. ...	58
Εικόνα 6.1: Δισδιάστατη τοπογραφία AFM (5X5 μm) της επιφάνειας του υμενίου MoO _x (α) πριν και (β)μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.	73
Εικόνα 6.2: Δισδιάστατη τοπογραφία AFM (5×5μm ²) των υμένων P3HT:PC71BM το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω στα α) PEDOT-PSS ,β) MoO _x και γ) MW- MoO _x	85
Εικόνα 6.3: Μετρήσεις γωνίας επαφής μεταξύ (α) μια σταγόνα νερού και (β) μιας σταγόνας διαλύματος P3HT-PC71BM και των υμενίων PEDOT:PSS, MoO _x και MW-MoO _x	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Εφαρμογές των ημιαγώγιμων πολυμερών με βάση την ηλεκτροενεργητικότητά τους	19
Πίνακας 1.2: Εφαρμογές των ημιαγώγιμων πολυμερών με βάση την αγωγιμότητά τους	20
Πίνακας 5.1: Τύποι ανόργανων υλικών	55
Πίνακας 5.2: Τύποι αέριων αντιδραστηρίων	56
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων	76
Πίνακας 6.2: : Μετρήσεις γωνίας επαφής και υπολογισμός επιφανειακής τάσης των υμενίων PEDOT:PSS, MoOx και MW- MoOx	86

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι παγκόσμιες ανάγκες για ενέργεια αυξάνονται διαρκώς και εκτιμάται ότι θα πολλαπλασιασθούν μέχρι τα τέλη του 21^{ου} αιώνα. Κατά συνέπεια, αποτελεί σήμερα άμεση προτεραιότητα η προώθηση των φιλικών προς το περιβάλλον ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Μεταξύ άλλων, ο ήλιος αποτελεί μία δωρεάν, ανεξάντλητη και καθαρή πηγή ενέργειας, με τα πλεονεκτήματα της χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας να είναι προφανή. Η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης φωτοβολταϊκών (Φ/Β) στοιχείων, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στη δημιουργία θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου μετά από απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας.

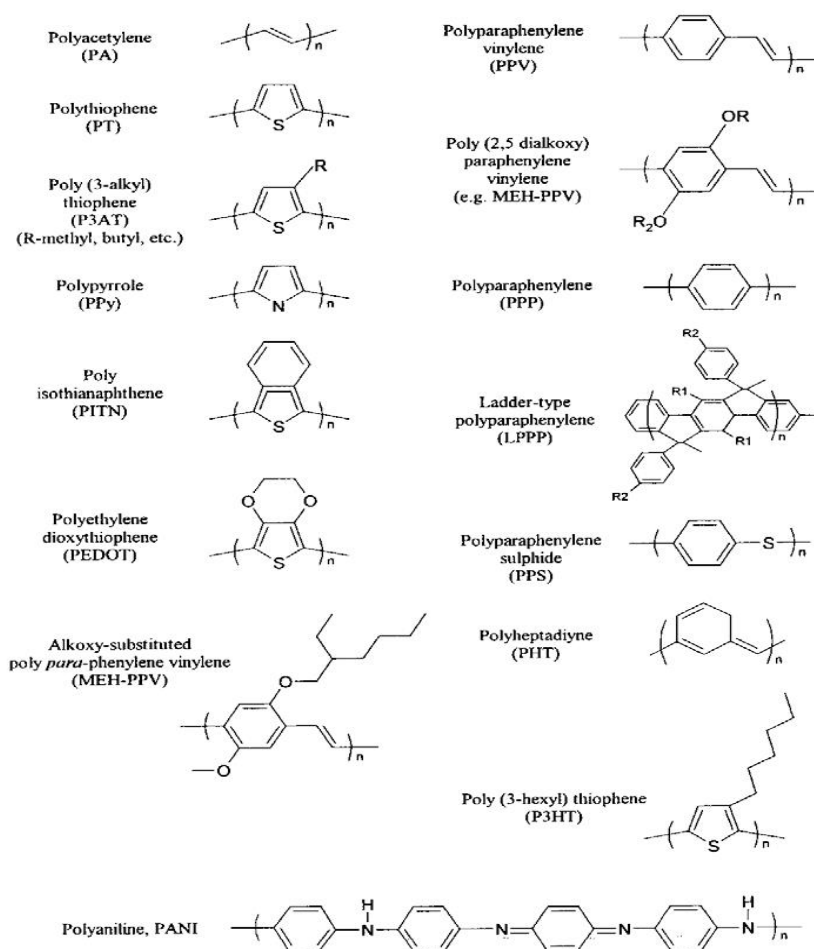
Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μια έκρηξη ενδιαφέροντος για την ανάπτυξη οργανικών (ή αλλιώς πλαστικών) φωτοβολταϊκών διατάξεων, που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς με εκτεταμένες συζυγίες απλών και διπλών δεσμών στο μόριό τους. Τέτοιες διατάξεις εμφανίζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις αντίστοιχες που βασίζονται σε πυρίτιο ή άλλους ανόργανους ημιαγωγούς, όπως το χαμηλό κόστος επεξεργασίας των οργανικών υλικών, η απλή διαδικασία παρασκευής τους, η ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες επιφάνειες, ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα, αλλά και η δυνατότητα επιλογής/τροποποίησης βασικών χαρακτηριστικών τους, όπως για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα αναφερθούμε στα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά με υψηλή απόδοση που εκπονήθηκε στο ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Μικροηλεκτρονική του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την πολύτιμη βήθεια που μου πρόσφεραν κατά την διάρκεια της ερευνητικής μου διατριβής.

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή

Μέσα από την βιβλιογραφική ανασκόπηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών προκύπτει ότι τα συγκεκριμένα υλικά είναι μονωτικά. Οι εφαρμογές τους στην καθημερινή ζωή είναι διάφορες λόγω των ιδιοτήτων της στρέψης, της ευκαμψίας και της ηλεκτρικής μόνωσης. Ωστόσο, υπάρχουν πολυμερικά υλικά που υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να συμπεριφερθούν ως ημιαγωγοί ή ακόμα ως μέταλλα. Τέτοια πολυμερή είναι όσα παρουσιάζουν εναλλασσόμενους μονούς ή διπλούς δεσμούς, Στο παρακάτω σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η μοριακή δομή των αγώγιμων/ημιαγώγιμων πολυμερών.



Σχήμα 1.1: Μοριακή δομή ημιαγώγιμων πολυμερών

1.2 Κατηγορίες ημιαγώγιμων πολυμερών

Στην παρακάτω ενότητα αναφέρονται οι τέσσερις κατηγορίες των ημιαγώγιμων πολυμερών οι οποίες είναι οι ακόλουθες[1]:

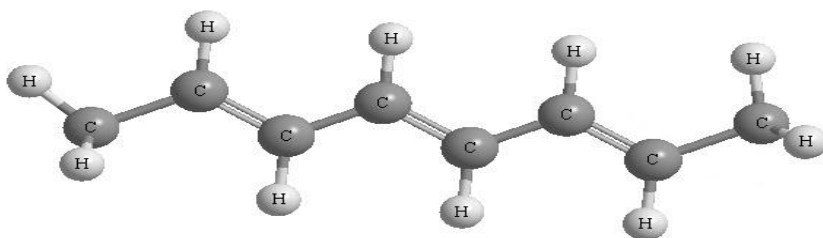
- **Πολυμερή ως Αγωγοί Ιόντων**

Τα πολυμερή ως αγωγοί ιόντων είναι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, των οποίων η αγωγιμότητά τους οφείλεται στη μεταφορά των ιόντων. Κάποια από τα πλεονεκτήματά

τους είναι η εύκολη διάθεση και η επεξεργασία τους. Παρουσιάζουν λοιπόν ένα ευρύ φάσμα εμπορικών ηλεκτρονικών εφαρμογών που περιλαμβάνουν τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, τα «έξυπνα» παράθυρα και τις συσκευές εκπομπής φωτός. Ωστόσο παρουσιάζουν χαμηλές τιμές αγωγιμότητας και είναι ευαίσθητα στην υγρασία.

▪ Συζευγμένα Πολυμερή

Τα συζευγμένα πολυμερή είναι οργανικά μακρομόρια και αποτελούνται από μία ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών. Το πιο απλό συζευγμένο πολυμερές είναι το πολυακετυλένιο, που αποτελείται από μία αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών (σχήμα 1.2). Η αγωγιμότητα των συζευγμένων πολυμερών μπορεί να αυξηθεί σε υψηλά επίπεδα χρησιμοποιώντας τη διαδικασία της νόθευσης (doping). Τα συζευγμένα πολυμερή παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών όπως για προστασία μετάλλων από τη διάβρωση, σε αισθητήρες και σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακή δομή πολυακετυλενίου

▪ Συμπληρωμένα Ημιαγώγιμα Πολυμερή

Τα συμπληρωμένα ημιαγώγιμα πολυμερή είναι πολυμερή τα οποία φορτίζονται με την προσθήκη ενός αγώγιμου συμπληρώματος, όπως είναι ο μαύρος άνθρακας, ο γραφίτης, τα μόρια μετάλλων ή μόρια των μεταλλικών οξειδίων. Τα μειονεκτήματά τους οφείλονται στο γεγονός πως είναι ετερογενή, δηλαδή αποτελούνται από τρία στοιχεία: το πολυμερές, το συμπλήρωμα και τη διασύνδεση, οδηγώντας σε δυσκολία στην αναπαραγωγή, σε δύσκολη επεξεργασία, σε απότομο κατώφλι διείσδυσης στην αγωγιμότητα και άρα σε μικρή διηλεκτρική σταθερά.

Λόγω των καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους τα συμπληρωμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε καλώδια υψηλής τάσης και σε ηλεκτρονικές συσκευές.

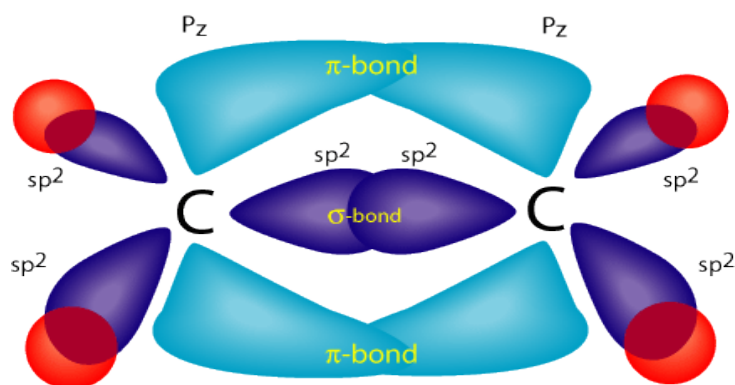
▪ Πολυμερή ως Μεταφορείς Φορτίου

Η αγωγιμότητα των πολυμερών σαν μεταφορείς φορτίου δημιουργείται με τη μεταφορά φορτίων λόγω του σχηματισμού συστοιχιών συσσωματωμάτων μορίων δότη και αποδέκτη ηλεκτρονίων. Τα περισσότερα πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι τύπου-p. Και χρησιμοποιούνται σε ξηρογραφικούς φωτοδέκτες.

1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα πολυμερών

Η γενική εντύπωση που υπάρχει για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών είναι ότι τα υλικά αυτά είναι μονωτικά. Πράγματι, οι εφαρμογές τους στην καθημερινή ζωή είναι ποικίλες λόγω των ιδιοτήτων της στρέψης, της ευκαμψίας και της ηλεκτρικής μόνωσης. Ωστόσο, υπάρχουν πολυμερικά υλικά που υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να συμπεριφερθούν ως ημιαγωγοί ή ακόμα και ως μέταλλα. Τέτοια πολυμερή είναι τα πολυμερή π-σύζευξης, τα οποία είναι οργανικά μακρομόρια (μόρια που

συνίστανται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, τα μονομερή) και αποτελούνται από μία ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών άνθρακα. Οι ισχυροί δεσμοί που σχηματίζουν την πολυμερική αλυσίδα προκύπτουν από τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών SP^2 γειτονικών ατόμων άνθρακα, τα οποία επικαλύπτονται, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο τα δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά σ και σ^* , αντίστοιχα. Τα ατομικά τροχιακά P_z επικαλύπτονται σε μικρότερο βαθμό, έτσι ώστε τα δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά π και π^* που προκύπτουν να έχουν μικρότερη ενέργεια σύνδεσης, σχηματίζοντας τα εξωτερικά τροχιακά του μορίου. Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η δημιουργία των σ , σ^* , π και π^* μοριακών τροχιακών για το αιθυλένιο. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας ενεργειακών ζωνών παρόμοιων με αυτές των ανόργανων συστημάτων.

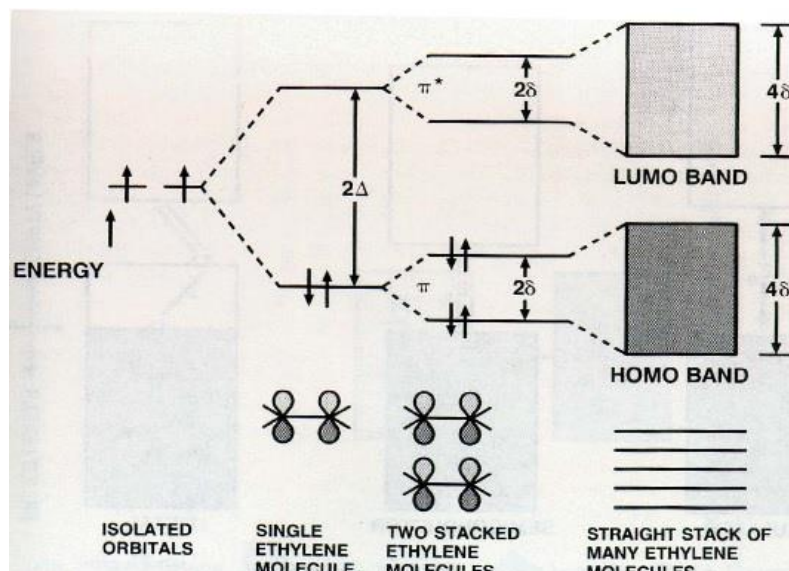


Σχήμα 1.3: Δημιουργία των π και π^* μοριακών τροχιακών του αιθυλενίου.

Θεωρώντας δύο μόρια αιθυλενίου, για παράδειγμα, τοποθετημένα πολύ κοντά το ένα με το άλλο, τότε η αλληλεπίδραση των αντίστοιχων τροχιακών οδηγεί στη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων.

Έτσι, όταν τοποθετούνται περισσότερα μόρια σε μικρή απόσταση, ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών τους, δημιουργούνται ενεργειακά επίπεδα πολύ κοντά το ένα στο άλλο με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δύο ζώνες, η μία από τα δεσμικά π τροχιακά και η άλλη από τα αντιδεσμικά π^* τροχιακά, που αποτελούν τη ζώνη του Υψηλότερου Κατειλημμένου Μοριακού Τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και τη ζώνη του Χαμηλότερου μη-Κατειλημμένου Μοριακού Τροχιακού (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), αντίστοιχα (σχήμα 1.4).

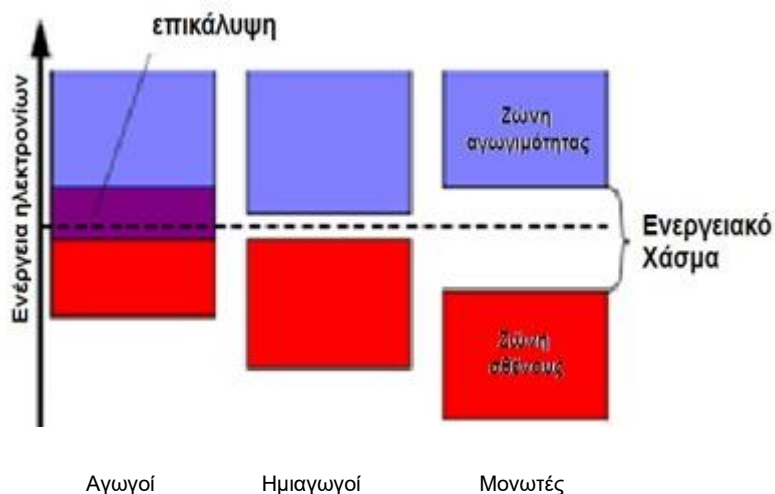
Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Σχήμα 1.4: Δημιουργία μοριακών ζωνών αιθυλενίου

Σε αυτό το σημείο, κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν μερικές πληροφορίες για την αγωγιμότητα των στερεών.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα για τις περιπτώσεις ενός μετάλλου, ενός ημιαγωγού και ενός μονωτή για την ίδια θερμοκρασία.



6

Σχήμα 1.5: Ενεργειακό διάγραμμα μετάλλου, ημιαγωγού και μονωτή

Από φυσική άποψη, ένα στερεό συμπεριφέρεται ως μονωτής, εάν έχει τέτοιο αριθμό ηλεκτρονίων που όλες οι επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες να είναι πλήρως κατειλημμένες ή εντελώς «άδειες» από ηλεκτρόνια οπότε, όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια για να κινηθούν. Αντιθέτως, ένα στερεό συμπεριφέρεται ως μέταλλο εάν μία ή περισσότερες ενεργειακές ζώνες είναι εν μέρει μόνο κατειλημμένες από ηλεκτρόνια, για παράδειγμα κατά 10 % έως 90 %. Τέλος, ένα στερεό συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός, εάν όλες οι ζώνες είναι σχεδόν πλήρως κατειλημμένες δηλαδή μία ή δύο ζώνες είναι ελάχιστα «κενές» από ηλεκτρόνια. Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ανώτερων επιπέδων είναι πολύ μεγάλο (π.χ. 5 – 10eV), ενώ στους ημιαγωγούς είναι πολύ μικρό έτσι ώστε να μπορεί να «υπερπηδηθεί» με θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων.

Η ταξινόμηση των στερεών σε μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς αντανάκλα τις συνθήκες στις ανώτατες κατειλημμένες ζώνες. Η ανώτατη ζώνη που μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), ενώ στην αμέσως κάτω από αυτή η ονομασία ζώνη σθένους (valence band).

Στην περίπτωση των πολυμερών, το κατώτερο μη κατειλημμένο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας αντιστοιχεί στο επίπεδο LUMO, ενώ η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους αντιστοιχεί στο επίπεδο HOMO.

Συνεπώς, στη βασική κατάσταση ενός μορίου, όλα τα δεσμικά τροχιακά μέχρι το επίπεδο HOMO είναι κατειλημμένα με δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο σπιν (spin), ενώ τα αντιδεσμικά τροχιακά από το επίπεδο LUMO και πάνω είναι κενά. Για παράδειγμα, ουδέτερες διεγερμένες καταστάσεις μπορεί να δημιουργηθούν μέσω απορρόφησης φωτός από το μόριο, μεταφέροντας έτσι ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο HOMO στο LUMO. Γενικά, οποιαδήποτε προσθήκη ηλεκτρονίου σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό ή η έλλειψη ηλεκτρονίου σε ένα δεσμικό τροχιακό, αντιστοιχεί σε μια ουδέτερη διεγερμένη κατάσταση. Λόγω της μικρής διηλεκτρικής σταθεράς των οργανικών ημιαγωγών, της τάξης του $\epsilon \approx 3-5$, η έλξη Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής είναι ισχυρή, με αποτέλεσμα η ενέργεια σύνδεσης (Binding Energy, BE) του εξιτονίου (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής) να κυμαίνεται από 0.5 eV έως 1 eV.

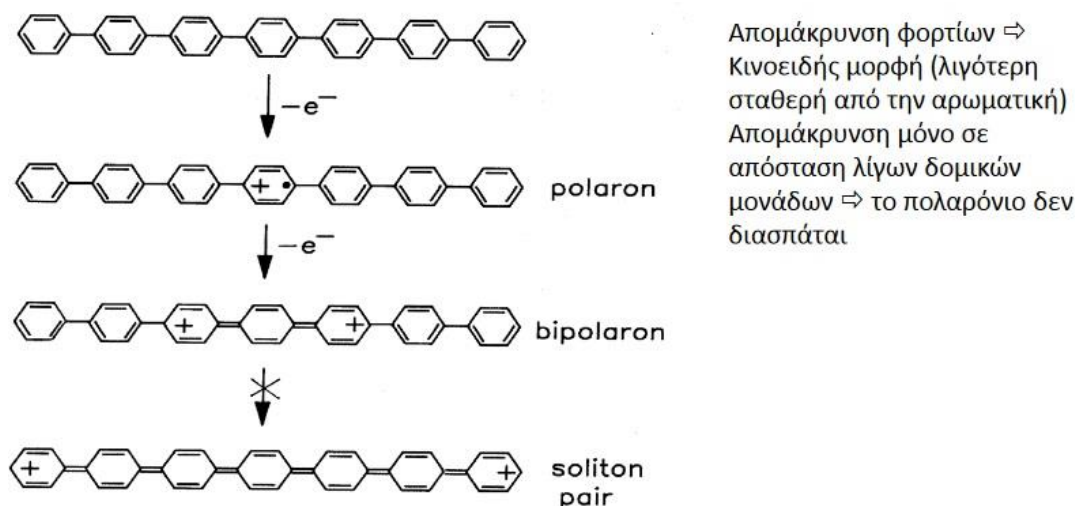
Η μεταφορά φορέων φορτίου σε έναν οργανικό ημιαγωγό επιτυγχάνεται με φόρτιση του μορίου, δηλαδή με την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό, ή την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από το δεσμικό μοριακό τροχιακό. Το μόριο δεν βρίσκεται στη βασική του κατάσταση, αλλά σε μια διεγερμένη. Η προσθήκη ή αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να συμβεί με διάφορους τρόπους:

- Με έγχυση ή εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από την διεπιφάνεια μεταλλικού ηλεκτροδίου/μορίου, όπως συμβαίνει στην περίπτωση λειτουργίας των διόδων εκπομπής φωτός και των οργανικών φωτοβολταϊκών, αντίστοιχα.
- Με αναγωγή ή οξειδωση του μορίου από ένα υλικό δότη. Άτομα ή μόρια με υψηλή ηλεκτροσυγγένεια μπορεί να οξειδώσουν έναν οργανικό ημιαγωγό, φορτίζοντάς τον θετικά. Η αναγωγή, δηλαδή η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου, μπορεί να επιτευχθεί με νόθευση με μέταλλα αλκαλίων.
- Με διαχωρισμό μιας ουδέτερης διεγερμένης κατάστασης του μορίου, μεταφέροντας ένα ηλεκτρόνιο σε γειτονικό μόριο. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής ως πρόδρομο ελεύθερων θετικών και αρνητικών φορτίων σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό.

Ηλεκτροχημικά, είναι γνωστό πως μετά την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από ένα μόριο, απαιτείται περισσότερη ενέργεια ώστε να αφαιρεθεί ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο, υποδηλώνοντας την αλλαγή των θέσεων των μοριακών τροχιακών σε σχέση με το επίπεδο κενού. Επιπλέον, όταν ένα ηλεκτρόνιο αφαιρείται από ένα δεσμικό π μοριακό τροχιακό ή προστίθεται σε ένα αντιδεσμικό π* μοριακό τροχιακό, τότε η χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων των σ τροχιακών μεταβάλλεται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών μηκών δεσμού στο μόριο. Η ενέργεια που σχετίζεται με την αλλαγή στη γεωμετρία του μορίου είναι γνωστή ως ενέργεια γεωμετρικής αναδιοργάνωσης και το φορτίο αναφέρεται ως πολารόνιο. Στο σχήμα 1.6, για παράδειγμα, φαίνεται πως η σταδιακή αναγωγή του πολυακετυλενίου μεταβάλλει την ηλεκτρονική του δομή. Το προστιθέμενο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακών επιπέδων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Ο εντοπισμός του ηλεκτρονίου σε ένα σημείο της αλυσίδας οδηγεί σε σχηματισμό μιας τοπικής παραμόρφωσης, το πολαρόνιο, που αντιστοιχεί στο σχηματισμό μιας ανιοντικής ρίζας. Στην ίδια περιοχή μπορεί να εντοπισθεί και δεύτερο

ηλεκτρόνιο και τότε σχηματίζεται το διπολαρόνιο. Ο εντοπισμός δύο αρνητικών φορτίων στην ίδια μικρή περιοχή δεν ευνοείται λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης των φορτίων αυτών. Η άπωση απομακρύνει τα δύο φορτία και στην περίπτωση του πολυακετυλενίου θεωρείται ότι το διπολαρόνιο δίνει τελικά τη θέση σε δυο σολιτόνια με αντίστοιχη αλλαγή των ηλεκτρονικών επιπέδων μέσα στο χάσμα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6.

Σε έναν ανόργανο ημιαγωγό, τα άτομα που αποτελούν τον κρύσταλλο είναι δεσμευμένα με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατομικών τροχιακών να είναι ισχυρές, οδηγώντας στη δημιουργία μιας ευρείας ζώνης, της τάξης των μερικών eV, που επιτρέπει την μεταφορά φορτίου μέσω ζώνης με υψηλή ευκινησία. Αντίθετα, οι οργανικοί κρύσταλλοι συνδέονται με ασθενείς δεσμούς van der Waals, με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μοριακών τροχιακών γειτονικών πλεγμάτων να είναι ασθενείς, οδηγώντας σε στενές ζώνες, της τάξης των 500 meV και κάτω, και έτσι οι φορείς φορτίου παρουσιάζουν χαμηλή ευκινησία. Η μεταφορά φορτίου μέσω ζώνης παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ενδομοριακές δονήσεις καταστρέφουν τη συνοχή μεταξύ των γειτονικών μορίων[4]. Έτσι, το φορτίο σκεδάζεται με μια μέση ελεύθερη διαδρομή που προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών μορίων. Συνεπώς, μεταφορά φορτίου μέσω ζώνης δεν μπορεί να επιτευχθεί και οι φορείς κινούνται μέσω αναπήδησης (hopping).



"Electronic and Photonic Applications of Polymers", M J Bowden, S R Turner eds, ACS Advances in Chemistry Series, 218, Washington DC, 1988.
Ειδικότερα, άρθρα των M. J. Bowden και G. L. Baker

Σχήμα 1.6: Μεταβολή στην ηλεκτρονική δομή του πολυακετυλενίου κατά τη σταδιακή αναγωγή του

Παρόλο που η μεταφορά φορτίου σε έναν οργανικό κρύσταλλο, επιτυγχάνεται με μεταφορά μέσω ζώνης, οπτικές μεταβάσεις μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας δεν μπορεί να συμβούν λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων Coulomb μεταξύ των φορτίων. Ενώ στους ανόργανους ημιαγωγούς, η υψηλή διηλεκτρική σταθερά υποδηλώνει την αποτελεσματική θωράκιση των δυνάμεων Coulomb, στους οργανικούς ημιαγωγούς αυτό δεν ισχύει λόγω της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Αυτό σημαίνει, πως όταν πρόκειται να πραγματοποιηθεί μια οπτική μετάβαση, προκειμένου ένα ηλεκτρόνιο να διαφύγει από τον δεσμό Coulomb του, πρέπει να ξεπεράσει την ακτίνα σύνδεσης Coulomb, που είναι περίπου 20 nm. Επομένως, μια μετάβαση όπου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται εκτός της ακτίνας σύνδεσης Coulomb δεν μπορεί να συμβεί. Αντιθέτως, η απορρόφηση και η εκπομπή σε έναν κρύσταλλο λαμβάνει χώρα μεταξύ

των τροχιακών ενός μορίου ή μεταξύ τροχιακών γειτονικών μορίων, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής ισχυρών δεσμών Coulomb, που ονομάζονται εξιτόνια Frenkel ή εξιτόνια μεταφοράς φορτίου, αντίστοιχα. Το εξιτόνιο μπορεί να κινείται μέσα σε μια ζώνη εξιτονίων, δηλαδή μια ζώνη που δημιουργείται από την ηλεκτρονική σύζευξη του εξιτονίου με την γειτονική του περιοχή.

Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερή π-σύζευξης χρησιμοποιούνται ευρέως σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπως είναι οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός και τα οργανικά φωτοβολταϊκά, λόγω των ημιαγωγίμων και οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους.

Η πλειοψηφία του αριθμού των ημιαγωγίμων πολυμερών έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 1 έως 10^5 S/cm. Η μεγάλη αυτή περιοχή των αγωγιμοτήτων στις οποίες κινείται το κάθε πολυμερές εξαρτάται και από την διαδικασία σύνθεσής του και το βαθμό οξείδωσης ή αναγωγής του .

Παρακάτω βλέπουμε τις τιμές αγωγιμότητας χαρακτηριστικών ημιαγωγίμων πολυμερών

- ❖ Το πολυμερές polyaniline έχει αγωγιμότητα 1 – 10 (S / cm)
- ❖ Το πολυμερές polythiophene έχει αγωγιμότητα 10 – 100 (S / cm)
- ❖ Το πολυμερές polypyrrole έχει αγωγιμότητα 10 – 200 (S / cm)

1.4 Ιδιότητες και εφαρμογές ημιαγωγίμων πολυμερών

Οι εφαρμογές για τα ημιαγωγιμα πολυμερή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση τις ιδιότητες των ημιαγωγίμων πολυμερών. Έτσι, η πρώτη κατηγορία εφαρμογών βασίζεται στην ηλεκτροενεργητικότητα και η δεύτερη στην αγωγιμότητα των πολυμερών.

Οι δύο κατηγορίες εφαρμογών είναι οι εξής:

➤ **Η Ηλεκτροενεργητικότητα (Electroactivity)**

Τα ημιαγωγιμα πολυμερή παρουσιάζουν έναν έντονο χρωματισμό, με αποτέλεσμα ένα λεπτό υμένιο να είναι αρκετό για την αναπαραγωγή της υψηλής αντίθεσης και της μεγάλης γωνίας θέασης μιας οθόνης σε σχέση με τις οθόνες των υγρών κρυστάλλων. Ο χρόνος της εναλλαγής σε τέτοια συστήματα είναι της τάξης των 100μs, ενώ ο κύκλος ζωής τους είναι περίπου 10 κύκλοι. Τα ημιαγωγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Εφαρμογές των ημιαγωγίμων πολυμερών με βάση την ηλεκτροενεργητικότητά τους

Ηλεκτροενεργητικότητα
OLEDs
Μοριακά ηλεκτρονικά
Ηλεκτρικές οθόνες
Βιοχημικοί και θερμοί αισθητήρες
Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες- Ηλεκτρολύτες
Οπτικοί υπολογιστές
Μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων
Έξυπνες κατασκευές

Χρησιμοποιούνται, για παράδειγμα, σε βιοχημικούς και θερμικούς αισθητήρες λόγω των χημικών ιδιοτήτων τους, εκμεταλλευόμενοι την αλλαγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων λόγω της αντίδρασης της οξειδοαναγωγής ή της οξείδωσης. Άλλες εφαρμογές των ημιαγωγίμων πολυμερών είναι οι έξυπνες κατασκευές. Για παράδειγμα, έχουν

αναπτυχθεί έξυπνα πέλδρα του σκι, τα οποία δεν τραντάζονται κατά τη χρήση τους, καθώς με τη χρήση των πολυμερών μπορεί να ελεγχθούν οι δονήσεις των υλικών. Άλλες εφαρμογές των έξυπνων κατασκευών είναι τα ενεργά συστήματα αναρτήσεων των αυτοκινήτων και των φορτηγών. Η σπουδαιότερη, όμως, εφαρμογή τους είναι οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs).

➤ **Η Αγωγιμότητα (Conductivity)**

Τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται συνήθως σαν ηλεκτροστατικά υλικά για την αποφυγή της δημιουργίας στατικού ηλεκτρισμού, ενσωματώνοντας τα ανάμεσα σε δύο αγώγιμες επιφάνειες. Το ενδιάμεσο αυτό υμένιο χρησιμεύει σαν κόλλα, η οποία συγκρατεί τις δύο αγώγιμες επιφάνειες. Επίσης, τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται και για ηλεκτρομαγνητική προστασία καλύπτοντας το εσωτερικό μέρος μιας πλαστικής θήκης με μία αγώγιμη επιφάνεια.

Πίνακας 1.2: Εφαρμογές των ημιαγώγιμων πολυμερών με βάση την αγωγιμότητά τους

Αγωγιμότητα
Ηλεκτροστατικά υλικά
Αγώγιμες κόλλες
Ηλεκτρομαγνητικά προστατευτικά καλύμματα
Τυπωμένα κυκλώματα
Τεχνητά νεύρα
Αντιστατικά ρούχα
Πιεζοκεραμικά
Ενεργά ηλεκτρονικά

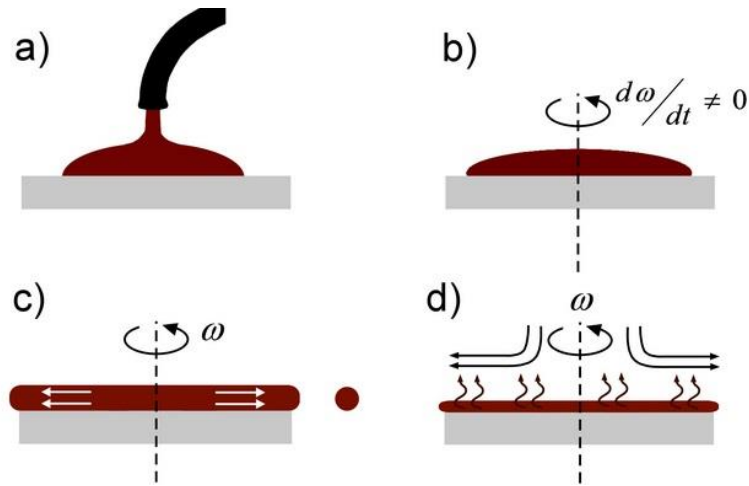
1.5 Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων των πολυμερικών ημιαγωγών

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι εναπόθεσης ενός υμενίου ημιαγωγίου πολυμερούς πάνω σε ένα υπόστρωμα, όπως με τη μέθοδο μηχανικής περιστροφής (Spin-coating), με εμβάπτιση από ένα διάλυμα (Dip-coating) και με τη τεχνολογία της εξαχνωσης μικρών μορίων (Polymer Vapor-Phase Deposition, PVPD).

Η μέθοδος μηχανικής περιστροφής (Spin-coating) πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το διάλυμα του πολυμερούς τοποθετείται σε μια περιστρεφόμενη πλάκα πάνω στην οποία βρίσκεται το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιόμορφου λεπτού υμενίου (σχήμα 1.7).

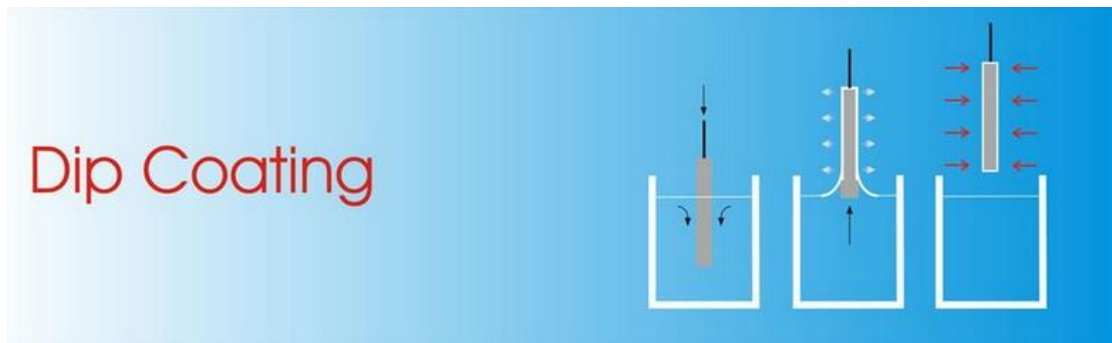
Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από τη σύνθεση του πολυμερούς, τη συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς, την ταχύτητα περιστροφής αλλά και το ρυθμό της εξατμίσης του διαλύτη. Κατά την τοποθέτηση του πολυμερούς υπάρχει η περίπτωση να δημιουργηθούν ανομοιόμορφες επιφάνειες με αποτέλεσμα να υπάρξει αποσύνθεση της διάταξης, λόγω των διαφορετικών αποστάσεων που έχουν μεταξύ τους τα ηλεκτρόδια. Αυτή η μέθοδος είναι σαφώς πιο απλή από την μέθοδο του κενού αέρος, αλλά παράλληλα παρουσιάζει δυσκολία στην εναπόθεση μεγάλης κλίμακας υμενίων. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου Spin-coating είναι ότι θα πρέπει να αφαιρούμε το νερό και το οξυγόνο από τα εναποτιθέμενα υμένια πριν από την απόθεση μετάλλων.

Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μεταπτώσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



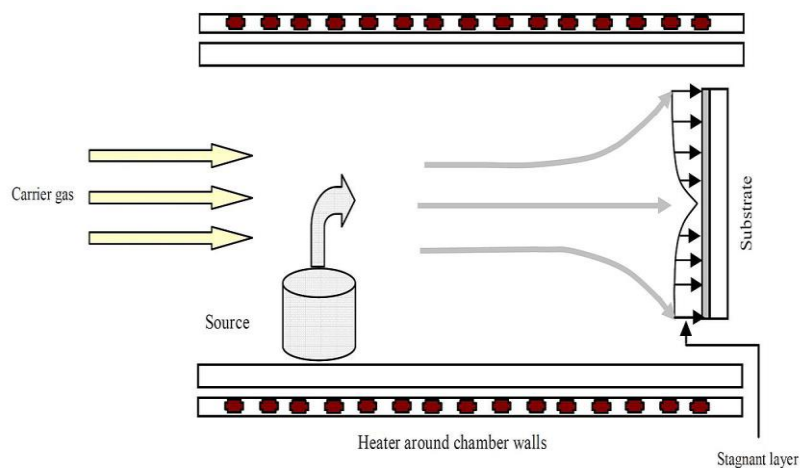
Σχήμα 1.7: Μέθοδος εναπόθεσης με μηχανική περιστροφή (Spin-coating)

Στην μέθοδο εμβάπτισης (Dip-coating)[2] το υπόστρωμα βυθίζεται με αργή ταχύτητα στο διάλυμα του πολυμερούς και ως αποτέλεσμα το υπόστρωμα να επικαλύπτεται και από τις δύο πλευρές, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 1.8.



Σχήμα 1.8: Μέθοδος εναπόθεσης με βύθιση (Dip-coating)

Στο σχήμα 1.9 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση της εξάχνωσης πολυμερικών υλικών.



Σχήμα 1.9: Τεχνολογία εξάχνωσης πολυμερικών υλικών

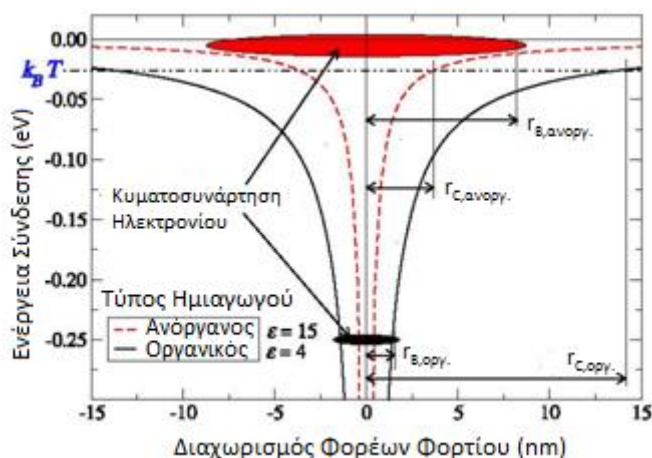
Αρχικά η πηγή θερμαίνεται για να δημιουργηθούν τα μόρια ατμού, τα οποία όμως στη συνέχεια μεταφέρονται από ένα θερμό αδρανές αέριο (αργό ή άζωτο) σε ένα ψυχρό υπόστρωμα. Μόλις αυτά τα μικρά μόρια φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος συμπυκνώνονται επιλεκτικά. Η παρασιτική αυτή συμπύκνωση του υλικού στο υπόστρωμα αποφεύγεται με την ψύξη του υποστρώματος και την θέρμανση των τοιχωμάτων του συστήματος. Για να αναπτυχθούν τα ενισχυμένα υμένα, αναμειγνύονται σε πολλές ροές υλικών καθ' οδόν προς το υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε μικρή πίεση, αυξάνοντας έτσι τη διάχυση του αερίου και βελτιώνοντας το ρυθμό μεταφοράς μάζας.

2.ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ

2.1 Εισαγωγή

Το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας που χρησιμοποιείται σήμερα, προέρχεται από τις μη-ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως είναι το πετρέλαιο, η βενζίνη και ο άνθρακας, οι οποίες είναι περιορισμένες, ενώ οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως είναι η ηλιακή και αιολική ενέργεια, θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. Παγκοσμίως, επιχειρείται να αυξηθεί η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρισμού και κυρίως εστιάζεται στη χρήση των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Παρόλα αυτά, για να εδραιωθεί η χρήση των φωτοβολταϊκών είναι απαραίτητο να μειωθεί το τεράστιο κόστος κατασκευής τους. Τα τελευταία χρόνια δίνεται έμφαση στις φωτοβολταϊκές διατάξεις που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς (Organic Photovoltaics, OPVs), λόγω του χαμηλού κόστους κατασκευής τους σε εύκαμπτα υποστρώματα[3].

Η μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική των οργανικών φωτοβολταϊκών, που έχει δημοσιευθεί μέχρι σήμερα, είναι περίπου 10 % και ο χρόνος ζωής τους είναι πάνω από 1000 ώρες[4] υπό συνεχή φωτισμό. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά σε αυτές που απαιτούνται ώστε να εισαχθούν στην αγορά και να γίνουν τα οργανικά φωτοβολταϊκά εμπορικά διαθέσιμα. Παρόλα αυτά, είναι αναγκαία η σημαντική αύξηση της απόδοσης και του χρόνου ζωής τους, έτσι ώστε να εισαχθούν ευρέως στην αγορά καθώς τα ανόργανα φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν αποδόσεις πάνω από 15 % και χρόνο ζωής 25 χρόνια. Υπάρχουν αρκετές διαφορές μεταξύ των μηχανισμών μετατροπής της ηλιακής ενέργεια σε ηλεκτρική στα ανόργανα φωτοβολταϊκά (Inorganic Photovoltaics, IPs) και στα οργανικά φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaics, OPVs).

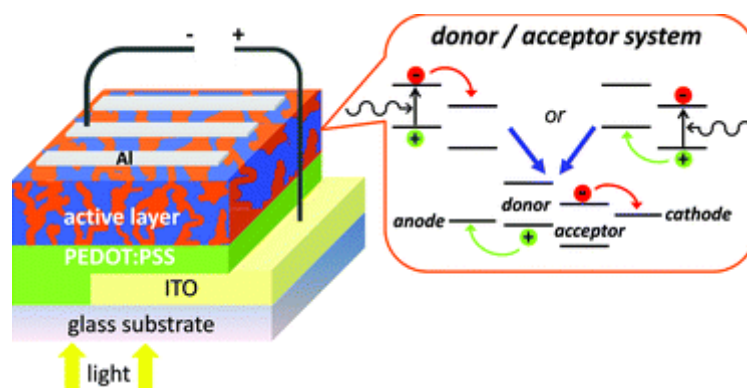


Σχήμα 2.1: Διάγραμμα δυναμικού Coulomb εξιτονίου με διηλεκτρική σταθερά $\epsilon=4$ (οργανικός ημιαγωγός) και $\epsilon=15$ (ανόργανος ημιαγωγός) και κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίου

Η κύρια διαφορά τους είναι πως η απορρόφηση φωτός στα ανόργανα φωτοβολταϊκά οδηγεί στην άμεση δημιουργία (ελεύθερων) ηλεκτρονίων και οπών, ενώ στα OPVs δημιουργούνται εξιτόνια (διεγερμένη κατάσταση). Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους (σχήμα 2.1): (1) επειδή η διηλεκτρική σταθερά των οργανικών υλικών είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τους ανόργανους ημιαγωγούς, με αποτέλεσμα το πηγάδι δυναμικού Coulomb γύρω από το εξιτόνιο (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής) να εκτείνεται περισσότερο στους οργανικούς ημιαγωγούς απ' ό,τι στα ανόργανα υλικά, και (2) επειδή οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οργανικών μορίων είναι ασθενείς (στενό εύρος ζώνης) σε σύγκριση με τις ισχυρές ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις των ομοιοπολικά συνδεδεμένων ανόργανων ημιαγωγών, όπως το πυρίτιο, με αποτέλεσμα η

κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου να είναι χωρικά περιορισμένη, επιτρέποντας του να εντοπίζεται μέσα στο πηγάδι δυναμικού της συζυγούς οπής του, και αντίστροφα. Ως εκ τούτου, ένα άρρηκτα συνδεδεμένο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (εξιτόνιο Frenkel ή εξιτόνιο μεταφοράς φορτίου) αποτελεί το σύνθηρες προϊόν της απορρόφησης του φωτός από τους οργανικούς ημιαγωγούς.

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά είχαν ήδη κατασκευαστεί και μελετηθεί πριν από το 1986, όμως το μεγάλο βήμα έγινε από τον Tang, ο οποίος δημοσίευσε τα αποτελέσματα της έρευνάς του εκείνη τη χρονιά[6]. Ο Tang παρουσίασε μια νέα προσέγγιση οργανικών φωτοβολταϊκών χρησιμοποιώντας δύο οργανικά υλικά με ανόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες, παρατηρώντας πως η ετεροεπιφάνεια μεταξύ των οργανικών υλικών επιτρέπει έναν εύκολο διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου εξιτονίου και συνεπώς μια βελτίωση των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων. Οι αποδόσεις των ηλιακών κελιών του έφτασαν το 1 %. Την ίδια εποχή, ο Tang και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν την πρώτη αποδοτική οργανική δίοδο εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED) και από τότε οι OLEDs παρουσίασαν μεγάλη πρόοδο και έγιναν εμπορικά διαθέσιμες. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά έχουν αναπτυχθεί αρκετά από το 1986, αλλά βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο συγκρινόμενα με τις OLEDs. Η διάταξη OPV που περιγράφηκε από τον Tang αποτελείται από δύο στρώματα οργανικών ημιαγωγών, του δότη και του αποδέκτη ηλεκτρονίων. Η ετεροεπαφή δότη-αποδέκτη (donor-acceptor heterojunction, D-A HJ) αποτελεί το κυριότερο μέρος των αποδοτικών οργανικών φωτοβολταϊκών. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο, τα εξιτόνια που δημιουργούνται από την απορρόφηση φωτός από τον δότη, πρέπει πρώτα να μεταφερθούν, συνήθως μέσω διάχυσης, στην ετεροεπαφή και στη συνέχεια να διαχωριστούν. Το σχήμα 2.2 παρουσιάζει η αρχή λειτουργίας της.



Σχήμα 2.2: Αρχή λειτουργίας της ετεροεπαφής δότη-αποδέκτη

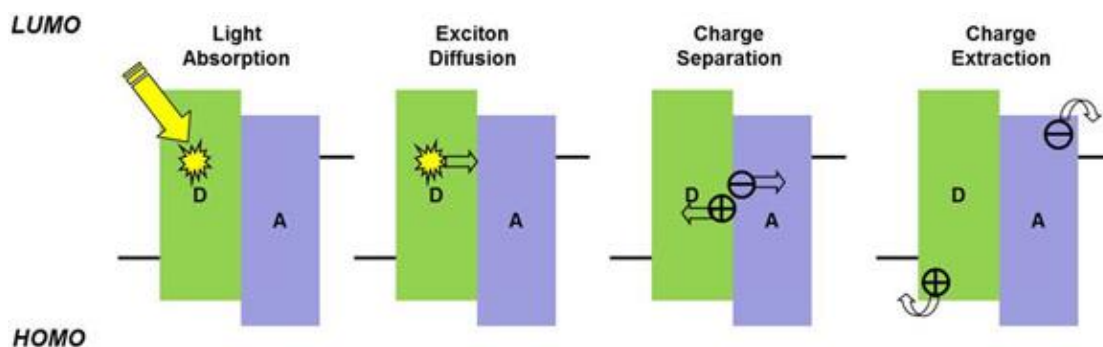
Τα ενεργειακά επίπεδα των οργανικών μορίων δίνονται από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) με ενέργεια E_{HOMO} και από το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) με ενέργεια E_{LUMO} [7].

Αν ένα εξιτόνιο μπορέσει να φτάσει στην ετεροεπαφή (heterojunction, HJ), μπορεί να διαχωριστεί σε ένα ηλεκτρόνιο στον αποδέκτη και σε μία οπή στον δότη αρκεί όμως η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων να είναι τουλάχιστον όσο η ενέργεια της σύνδεσης του εξιτονίου. Οι τελευταίες μελέτες έδειξαν πως ο διαχωρισμός του εξιτονίου είναι μια διαδικασία με πολλά βήματα που εξαρτάται από την ενέργεια, την θερμοκρασία και πολλούς άλλους παράγοντες. Η πιο σημαντική παράμετρος είναι η αναλογία μεταξύ των φορέων διαχωρισμού και της επανασύνδεσης.

2.2. Αρχή λειτουργίας πολυμερικών φωτοβολταϊκών

Οι θεμελιώδεις φυσικές διαδικασίες των οργανικών φωτοβολταϊκών, που αποτελούν τα βασικά βήματα της αρχής λειτουργίας τους, παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3 και είναι [8]:

1. Απορρόφηση του φωτός και δημιουργία των εξιτονίων
2. Διάχυση των εξιτονίων
3. Διαχωρισμός των εξιτονίων και παραγωγή των φορέων
4. Μεταφορά και συλλογή των φορέων



Σχήμα 2.3: Μηχανισμός μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική των πολυμερικών ηλιακών κελιών

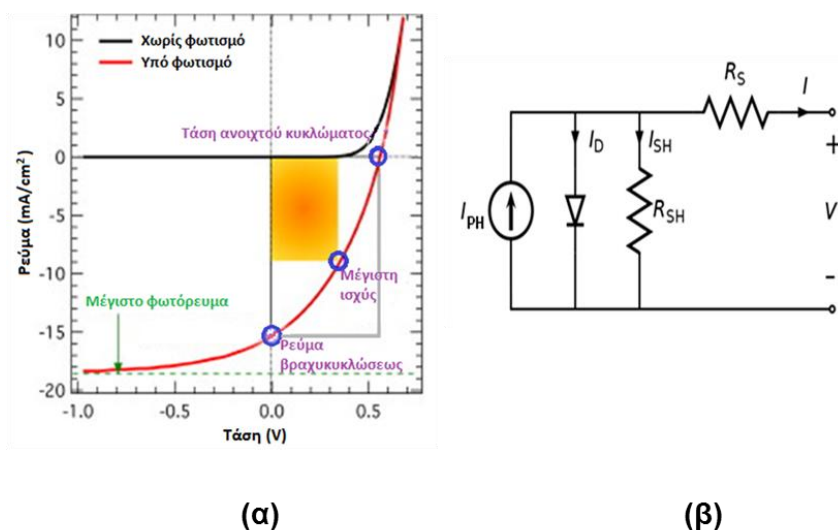
Η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη διέγερση του οργανικού ημιαγωγού-δότη της διάταξης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία εξιτονίων στο πολυμερές. Τα εξιτόνια που δημιουργήθηκαν διαχέονται μέσα στον δότη, και όταν συναντήσουν την διεπιφάνεια μεταξύ του δότη και αποδέκτη, τότε διαχωρίζονται και δημιουργούνται ελεύθεροι φορείς.

Τα σχεδόν ασταθή ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη συνδέονται με δυνάμεις Coulomb, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητο ένα ηλεκτρικό πεδίο ώστε να διαχωριστούν. Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οι ελεύθερες οπές μεταφέρονται, μέσω του ηλεκτρικού πεδίου που προκαλείται από τα ηλεκτρόδια με διαφορετικό έργο εξόδου, στην κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα, όπου συλλέγονται και οδηγούνται στο εξωτερικό κύκλωμα. Παρόλα αυτά, αν τα εξιτόνια δημιουργηθούν πολύ μακριά από την διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη, μπορεί να αποσυντεθούν, παράγοντας για παράδειγμα ηλεκτροφωταύγεια. Γι αυτό το λόγο, τα εξιτόνια πρέπει να δημιουργηθούν μέσα στο μήκος διάχυσης της διεπιφάνειας δότη-αποδέκτη το οποίο κυμαίνεται από 5 nm – 20 nm .

2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός πολυμερικών φωτοβολταϊκών

Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των οργανικών φωτοβολταϊκών, οι διατάξεις αυτές συμπεριφέρονται ηλεκτρικά σαν δίοδοι. Όταν λειτουργούν απουσία φωτός η χαρακτηριστική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος – τάσης ($J - V$) είναι της μορφής δίοδου, ενώ παρουσία φωτός μεταβάλλεται εξαιτίας της γένεσης φορέων. Στο σχήμα 2.4 (α) φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες $J - V$ παρουσία και απουσία φωτός. Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης ενός φωτοβολταϊκού υπό φωτισμό, γενικά χαρακτηρίζεται, από το ισοδύναμο κύκλωμα τους σχήματος 2.4 (β), και είναι η πιο σημαντική μέτρηση για τον υπολογισμό της απόδοσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης. Σύμφωνα με το σχήμα 2.4 (β), το ισοδύναμο κύκλωμα του φωτοβολταϊκού περιγράφεται από μια πηγή ρεύματος και μια δίοδο, συνδεδεμένη με δύο αντιστάσεις, μία παράλληλα και μία σε σειρά. Η παράλληλη αντίσταση, R_{sh} , αντιπροσωπεύει την αντίσταση

διακλάδωσης, που μπορεί να συμβεί σε ένα φωτοβολταϊκό κατά μήκος των επιφανειών, στην ετεροεπφή p-n, ή στα όρια της επιφάνειας διαφορετικών φάσεων. Η αντίσταση σε σειρά υπολογίζεται για όλες τις πτώσεις τάσης στα άκρα των αντιστάσεων μεταφοράς του φωτοβολταϊκού και στις συνδέσεις του με ένα φορτίο. Για μια φωτοβολταϊκή διάταξη, η παράλληλη αντίσταση προέρχεται από την επανασύνδεση φορέων φορτίου στην περιοχή διαχωρισμού, δηλαδή στην διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη, και μπορεί, επίσης, να περιλαμβάνει την επανασύνδεση φορέων μακρύτερα από την περιοχή διαχωρισμού, δηλαδή κοντά στα ηλεκτρόδια. Για τη σειριακή αντίσταση, R_s , λαμβάνεται υπόψη η αγωγιμότητα, δηλαδή η ευκινησία των φορέων φορτίου στο αντίστοιχο μέσο μεταφοράς, που επηρεάζεται από το φορτίο χώρου, τις παγίδες φορτίου ή από άλλους φραγμούς, όπως είναι η μεταφορά μέσω αναπήδησης.



Σχήμα 2.4: (α)Χαρακτηριστική καμπύλη J – V φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός, και (β) ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκής διάταξης

Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση Shockley:

$$I = I_o \cdot \left[\exp\left(e \frac{V - IR_s}{nKT} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_{PH} \quad (\text{εξίσωση 2.1})$$

όπου το I_o είναι το ρεύμα απουσία φωτός, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, n ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου, V η εφαρμοζόμενη τάση, και I_{PH} το φωτόρεύμα. Όπως προκύπτει από την σχέση 2.1, για την επίτευξη υψηλής τιμής ρεύματος απαιτείται χαμηλή τιμή για την R_s και υψηλή για την R_{sh} .

Ένας γρήγορος και απλός τρόπος υπολογισμού της παράλληλης και της σειριακής αντίστασης είναι ο υπολογισμός του αντιστρόφου της κλίσης της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V για $V=0$ και $V=2V_{oc}$, αντίστοιχα (σχέσεις 2.2 και 2.3).

$$R_{sh} = - \left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=0} \quad (\text{εξίσωση 2.2})$$

$$R_s = - \left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=2V_{oc}} \quad (\text{εξίσωση 2.3})$$

Η απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης χαρακτηρίζεται από την πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως (short – circuit current density, J_{sc}), από την τάση ανοιχτού κυκλώματος (open – circuit voltage, V_{oc}) και από τον συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF). Αυτές οι παράμετροι αντλούνται από το τέταρτο τεταρτημόριο του διαγράμματος $J - V$ (σχήμα 2.4 (α)).

Η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης προκύπτει για $V = 0$ Volt και εξαρτάται από την παραγωγή ελεύθερων φορέων και τη μεταφορά τους προς τα ηλεκτρόδια. Παρόλο που η παραγωγή των ελεύθερων φορέων μπορεί να είναι αποδοτική, οι ελεύθεροι φορείς που είναι διαθέσιμοι στο εξωτερικό κύκλωμα περιορίζονται από την απορρόφηση των φωτονίων και τις απώλειες από τη μεταφορά τους προς τα ηλεκτρόδια. Αύξηση του J_{sc} επιτυγχάνεται τροποποιώντας την μορφολογία και κρυσταλλικότητα του ενεργού στρώματος χρησιμοποιώντας ενδιάμεσα στρώματα, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από το ενεργό στρώμα της διάταξης, μειώνοντας τις απώλειες επανασύνδεσης των φορέων και ενισχύοντας την μεταφορά των φορέων.

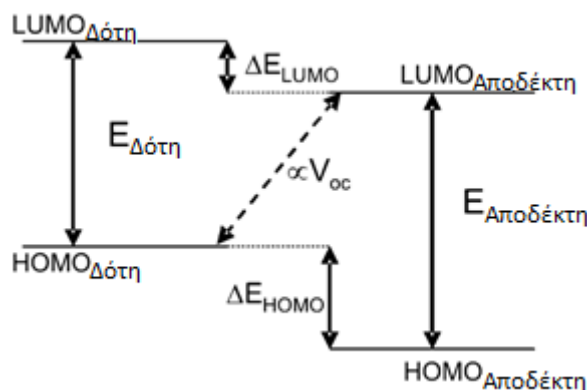
Η τάση ανοιχτού κυκλώματος προκύπτει για $I = 0$ Ampere και θεωρώντας $R_{sh} \gg R_s$:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (\text{εξίσωση 2.4})$$

Από τη σχέση 2.4 προκύπτει πως η V_{oc} είναι αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος κόρου, J_0 , επομένως μείωση του J_0 οδηγεί σε αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Η πυκνότητα ρεύματος κόρου εξαρτάται εκθετικά από τον ενεργειακό φραγμό των φορέων, επομένως προκύπτει:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} \right) + \frac{\Delta E_{DA}}{2q} \quad (\text{εξίσωση 2.5})$$

όπου ΔE_{DA} είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου HOMO του δότη και του επιπέδου LUMO του αποδέκτη, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5. Επομένως, προκύπτει πως η V_{oc} εξαρτάται γραμμικά από την ενεργειακή διαφορά στη διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη (ΔE_{DA}) και λογαριθμικά από την πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος και κόρου. Γενικά, η V_{oc} εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά στη διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη ή αλλιώς από το ενεργό ενεργειακό χάσμα $E_g = [E_{LUMO(A)} - E_{HOMO(D)}]$, η οποία όμως εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων, όπως είναι η ένταση φωτισμού, η θερμοκρασία, ο ρυθμός παραγωγής εξιτονίων, η ευκινησία και ο χρόνος ζωής των φορέων, και ο ρυθμός επανασύνδεσης. Επιπλέον, η καλύτερη απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών απαιτεί ωμικές επαφές και τροποποίηση του ρυθμού μεταφοράς φορέων στην διεπιφάνεια.



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακής διαφορά επιπέδου HOMO δότη και επιπέδου LUMO αποδέκτη

Ο συντελεστής πλήρωσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης ορίζεται από τον λόγο της μέγιστης ισχύος, P_{max} , (σχήμα 2.4) που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς το γινόμενο $I_{sc} \cdot V_{oc}$:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{εξίσωση 2.6})$$

Η τιμή του FF δεν μπορεί να ξεπεράσει τη μονάδα ($FF \leq 1$) και όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο καλύτερη απόδοση παρουσιάζει η διάταξη. Σχηματικά, είναι ο λόγος των ορθογωνίων παραλληλογράμμων του σχήματος 2.4 (α). Μια μεγάλη τιμή του FF προϋποθέτει ότι το φωτόρευμα αυξάνεται απότομα καθώς η εφαρμοζόμενη τάση V προσεγγίζει την V_{oc} . Αυτή η βέλτιστη συνθήκη παρατηρείται μόνο όταν οι φωτοπαραγόμενοι φορείς εξάγονται χωρίς να υπάρχει απώλεια φορέων λόγω επανασύνδεσης. Γι' αυτό και ο FF περιορίζεται από το μήκος μετατόπισης των φορέων, L_d :

$$L_d = \mu \tau E \quad (\text{εξίσωση 2.7})$$

όπου, μ είναι η ευκινησία των φορέων, τ ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων πριν επανασυνδεθούν και E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Το μήκος L_d πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το πάχος του ενεργού στρώματος, έτσι ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση των φορέων. Επομένως η υψηλή ευκινησία φορέων ή ένα λεπτό ενεργό στρώμα είναι απαραίτητα για την αποτελεσματική συλλογή φορέων.

Η απόδοση μετατροπής φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια, η , ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ισχύος, P_{max} , που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας, P_o , που την διέγειρε κατά τη διάρκεια της μέτρησης:

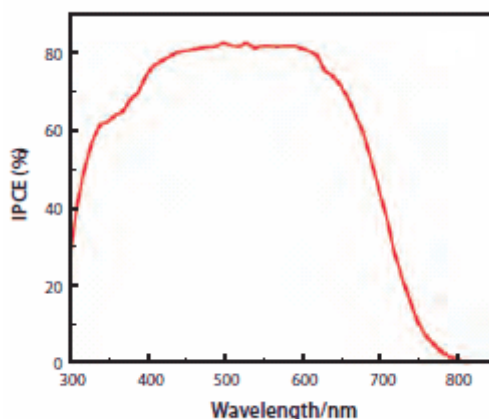
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_o} 100\% = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_o} 100\% \quad (\text{εξίσωση 2.8})$$

Η απόδοση της διάταξης αυξάνεται αν αυξηθούν οι παράμετροι J_{sc} , V_{oc} και FF . Συνεπώς η απόδοση μετατροπής ενέργειας μπορεί να βελτιωθεί μέσω διαδικασιών κατασκευής διατάξεων που επηρεάζουν την πυκνότητα ρεύματος, J_{sc} , την τάση ανοιχτού κυκλώματος, V_{oc} και τον παράγοντα πλήρωσης FF .

Τέλος, μια άλλη παράμετρος που είναι σημαντική στη βελτιστοποίηση της διάταξης είναι η φασματική απόκριση. Η διάταξη φωτίζεται από μια μονοχρωματική πηγή φωτός και το φωτόρευμα μετράται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, που στη συνέχεια συγκρίνεται με την ένταση της ακτινοβολίας. Η εξωτερική κβαντική απόδοση (External Quantum Efficiency, EQE), ή αλλιώς απόδοση μετατροπής των προσπίπτοντων φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια (Incident Photon Conversion Efficiency, IPCE) ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν ανά προσπίπτον φωτόνιο:

$$EQE = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{I_{sc}}{P_o} \frac{hc}{\lambda e} \quad (\text{εξίσωση 2.9})$$

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



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης συναρτήσει του μήκους κύματος ακτινοβολίας

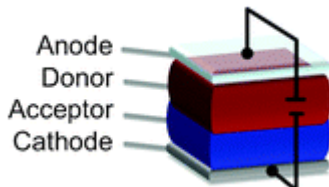
2.4 Είδη πολυμερικών φωτοβολταϊκών

Τα είδη των πολυμερικών φωτοβολταϊκών χωρίζονται με βάση τον τύπο των υλικών και των διεργασιών κατασκευής που απαιτούνται. Οι δύο κυριότερες κατηγορίες των δομών ετεροεπαφών που παρεμβάλλονται μεταξύ των ηλεκτροδίων των πολυμερικών ηλιακών κελιών είναι οι εξής[9]:

1. Επίπεδες ή διπλοστρωματικές ετεροεπαφές (planar or bilayer heterojunction)
2. Μεικτές ετεροεπαφές (bulk heterojunction, BHJ)

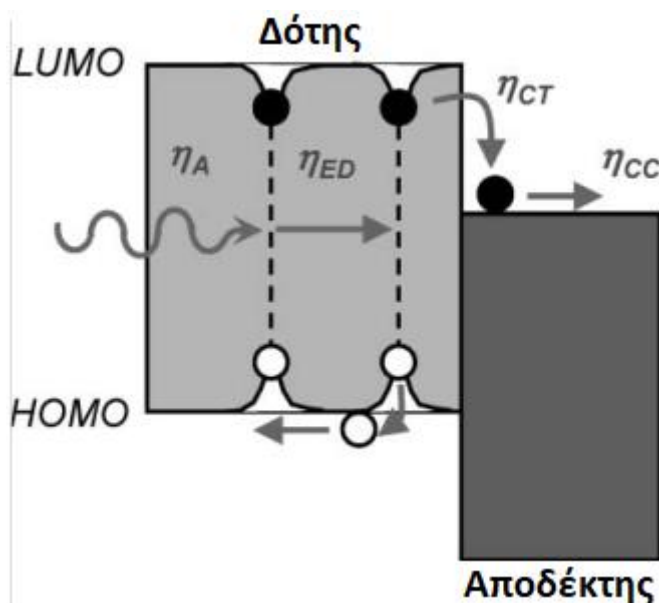
2.4.1 Επίπεδες ή διπλοστρωματικές ετεροεπαφές (Planar Or Bilayer Heterojunction)

Μια επίπεδη ετεροεπαφή δημιουργείται με τη διαδοχική εναπόθεση των υλικών δότη και αποδέκτη (σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση δομής διπλοστρωματικής ετεροεπαφής

Ο διαχωρισμός των εξιτονίων γίνεται στην διεπιφάνεια μεταξύ των υμενίων του δότη και του αποδέκτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8. Έτσι οι οπές καταλήγουν στο HOMO των μορίων του δότη και τα ηλεκτρόνια στο LUMO του αποδέκτη. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η επαρκώς μεγάλη διαφορά μεταξύ του HOMO (LUMO) του δότη αλλά και του HOMO (LUMO) του αποδέκτη έτσι για να υπερβαίνει την ενέργεια της δέσμευσης του εξιτονίου, η οποία είναι περίπου 0,1 έως 2eV[10]. Οι διαχωρισμένοι φορείς μεταφέρονται και στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια όπου συλλέγονται και παράγουν το φωτόρρευμα (photocurrent) ή τη φωτοτάση (photovoltage). Λόγω της μη ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στη επιφάνεια του δότη και του αποδέκτη, οι οπές περιορίζονται και μετακινούνται στο υλικό του δότη και τα ηλεκτρόνια στο υλικό του αποδέκτη.



Σχήμα 2.8: Ενεργειακό διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων μιας ετεροεπαφής δότη – αποδέκτη

Ο βασικότερος περιοριστικός παράγοντας των επίπεδων ετεροεπαφών είναι το μικρό μήκος της διάχυσης των εξιτονίων στα οργανικά υλικά, L_{ED} , δηλαδή η μέση απόσταση που μπορούν τα εξιτονία να διαχυθούν στα οργανικά υλικά πριν να επανασυνδεθούν. Το μήκος της διάχυσης των εξιτονίων είναι μικρό, της τάξης των μερικών νανομέτρων (~10nm)[11] λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ των οργανικών

μορίων. Σε αντίθεση το μήκος απορρόφησης του φωτός, L_A , είναι 50 – 100nm. Γι' αυτό, μόνο τα εξιτόνια που παράγονται πολύ κοντά στην διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη, δηλαδή εντός ενός μήκους διάχυσης εξιτονίου, μπορούν να διαχέονται στη διεπιφάνεια με μεγάλη πιθανότητα και να συνεισφέρουν στην παραγωγή ελεύθερων φορέων. Εξιτόνια που παράγονται μακριά από την διεπιφάνεια των δύο υλικών έχουν μεγάλη πιθανότητα να επανασυνδεθούν και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν στην φωτοβολταϊκή διαδικασία.

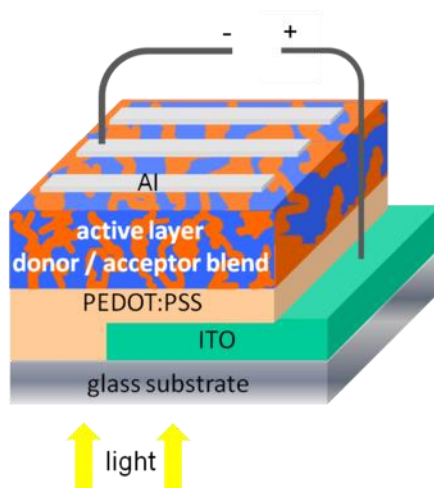
Για την αύξηση της απόδοσης της απορρόφησης φωτός, η_A , είναι απαραίτητα λεπτά οργανικά υμένα με πάχος τουλάχιστον ίσο με το μήκος απορρόφησης φωτός, L_A , ενώ για την αύξηση της εσωτερικής κβαντικής απόδοσης (internal quantum efficiency, ή IQE) προτιμώνται λεπτά υμένα πάχους της τάξης του μήκους διάχυσης εξιτονίων, L_{ED} , έτσι ώστε τα περισσότερα από τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια να διαχυθούν στη διεπιφάνεια και να συνεισφέρουν στο φωτόρευμα. Η εξωτερική κβαντική απόδοση (external quantum efficiency, η EQE) ορίζεται από τη σχέση:

$$n_{EQE} = n_A \times n_{IQE} \quad (\text{εξίσωση 2.10})$$

2.4.2 Μεικτές ετεροεπαφές (Bulk Heterojunction)

Μία μεικτή ετεροεπαφή σχηματίζεται αναμειγνύοντας τα υλικά του δότη και του αποδέκτη χρησιμοποιώντας διεργασίες διαλυμάτων (σχήμα 2.9). Ο έλεγχος του διαχωρισμού των φάσεων των δύο υλικών σε μερικά nm, δηλαδή της ίδιας κλίμακας με το μήκος της διάχυσης των εξιτονίων, αυξάνει την πιθανότητα περισσότερα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια να διαχυθούν κοντά στην διεπιφάνεια του δότη–αποδέκτη και να παραχθούν ελεύθεροι φορείς. Επίσης, κρίνεται απαραίτητος ο σχηματισμός διεισδυτικών μονοπατιών στη μεικτή ετεροεπαφή ώστε η συλλογή των ελεύθερων φορέων να είναι αποτελεσματική. Οι οποιεσδήποτε μορφολογικές νησίδες και στενώσεις στην ετεροεπαφή μπορεί να οδηγήσουν σε παγίδευση και τελικά σε επανασύνδεση των φορέων.

Η μορφολογία της μεικτής ετεροεπαφής εξαρτάται και από τις ιδιότητες των υλικών δότη και αποδέκτη και από τις συνθήκες που γίνεται η επεξεργασία του διαλύματος. Έτσι, μια μικρή τροποποίηση στη δομή του πολυμερούς ή μια φαινομενικά ασήμαντη αλλαγή στον διαλύτη μπορεί τελικά να οδηγήσει σε σημαντική αλλαγή της μορφολογίας της ετεροεπαφής και στην συνέχεια στην απόδοση της φωτοβολταϊκής διάταξης.



Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση δομής μεικτής ετεροεπαφής

Επιπλέον, δομές μεικτής ετεροεπαφής είναι δυνατόν να σχηματιστούν με εναποτιθέμενα μικρά μόρια, εξατμίζοντας υπό κενό ταυτόχρονα τα μόρια του δότη αλλά και του αποδέκτη, σχηματίζοντας ένα ανάμεικτο λεπτό υμένιο. Όπως και στις μεικτές ετεροεπαφές από διάλυμα, η μορφολογία των ετεροεπαφών με μικρά μόρια επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Ειδικότερα, ο ευνοϊκότερος βαθμός διαχωρισμού φάσεων μεταξύ των μορίων δότη και του αποδέκτη θα πρέπει να οδηγήσει στη δημιουργία περιοχών μεγέθους όμοιου με το μήκος της διάχυσης εξιτονίων, ενώ την ίδια στιγμή θα πρέπει να επιτυγχάνεται ένα διεισδυτικό δίκτυο για κάθε είδος μορίων.

2.5 Φωτοβολταϊκά μεικτής ετεροεπαφής πολυμερούς- φουλερενίου

2.5.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες μεικτής ετεροεπαφής

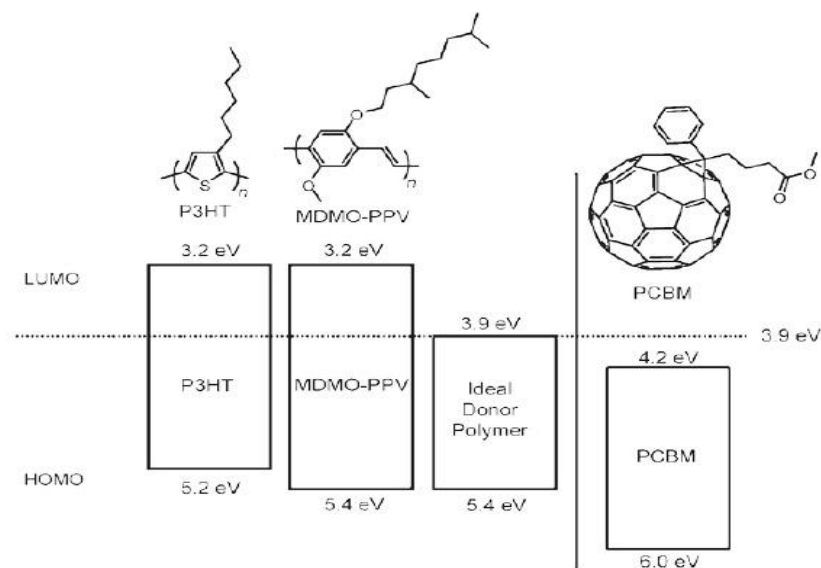
Όπως περιγράφηκε παραπάνω, μια μεικτή ετεροεπαφή βασίζεται στην ανάμειξη των υλικών δότη και αποδέκτη, δημιουργώντας το φωτοενεργό υμένιο της φωτοβολταϊκής διάταξης, το οποίο ενσωματώνεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Τα φωτοβολταϊκά BHJ πολυμερούς – φουλερενίου έχουν ως υλικό δότη ένα πολυμερές και σαν υλικό αποδέκτη ένα παράγωγο φουλερενίου.

Η βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών διατάξεων πολυμερούς – φουλερενίου (fullerene) βασίζεται στον πολύ καλό συντονισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων των δύο υλικών, ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της απορρόφησης φωτός και παραγωγής περισσότερων ελεύθερων φορέων, μειώνοντας τις απώλειες ενέργειας, και μεταφορά των φορέων με μέγιστο ρυθμό και μειωμένη την πιθανότητα επανασύνδεσης στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Επομένως, για τον σχεδιασμό των φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι απαραίτητη η κατανόηση και ο καθορισμός των ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών, όπως είναι ο συντελεστής απορρόφησης και η ευκινησία των φορέων, κάθε υλικού.

Τα δύο συστατικά που είναι απαραίτητα για την ηλεκτρονική βελτιστοποίηση αυτών των διατάξεων είναι ένα ευδιάλυτο φουλερένιο, και γενικώς παράγωγα του C₆₀, που θα παίζει το ρόλο του αποδέκτη και ένα πολυμερικό υλικό δότη. Τα φουλερένια θεωρούνται ιδανικοί αποδέκτες για τις πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις καθώς έχουν ένα ενεργειακά βαθύ LUMO, που έχει σαν αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά μια πολύ υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια συγκριτικά με τα δυναμικά των πολυμερικών υλικών δότη. Το τριπλά εκφυλισμένο LUMO του C₆₀ επιτρέπει επίσης στο μόριο να αναχθεί αντιστρεπτά

με το πολύ έξι ηλεκτρόνια, δίνοντάς τους τη δυνατότητα να σταθεροποιηθεί το αρνητικό φορτίο. Επίσης, ένας αριθμός μειγμάτων συζευγμένων πολυμερών – φουλερενίων παρουσιάζουν μια ταχύτατη και φωτοευαίσθητη μεταφορά φορέων, με μια μεταφορά φορέων προς τα πίσω που είναι τάξεις μεγέθους πιο αργή. Τέλος ο C₆₀ παρουσιάζει υψηλή ευκινησία ηλεκτρονίων έως 1cm²V⁻¹s⁻¹ σε εφαρμογές όπως σε τρανζίστορ ενεργού πεδίου.

Ο συνδυασμός των προαναφερθέντων ιδιοτήτων και της ικανότητας των παραγώγων φουλερενίου να δημιουργούν αποτελεσματικά κρυσταλλικές δομές που ευνοούν τη μεταφορά φορέων, καθιστούν τα φουλερένια τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά αποδέκτη στα φωτοβολταϊκά μεικτής ετεροεπαφής. Η ηλεκτρονική δομή των φουλερενίων θεωρείται σταθερή και δεν εξαρτάται από τη χημική διαδικασία διάλυσης τους. Επομένως, καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των απαιτήσεων και των περιορισμών της ηλεκτρονικής δομής των ενεργειακών ζωνών ενός ιδανικού πολυμερούς-δότη. Στο σχήμα 2.10 φαίνονται οι ενεργειακές ζώνες του ιδανικού πολυμερούς και των πολυμερών MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene]-alt-(vinylene)) και P3HT (poly(3-hexylthiophene)), που αποτελούν τα δύο πιο κοινά υλικά δότη, καθώς και του αποδέκτη PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester).



Σχήμα 2.10: Σύγκριση ενεργειακών επιπέδων ιδανικού πολυμερούς- δότη, P3HT και MDMO-PPV με ενεργειακά επίπεδα του αποδέκτη - PCBM.

Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, ο δότης πρέπει να είναι ικανός στο να μεταφέρει φορείς στο φουλερένιο μέσω της διέγερσης. Για αυτή τη διαδικασία είναι απαραίτητη μια ενέργεια η οποία πρέπει να υπερβαίνει την ενέργεια της δέσμευσης του εξιτονίου (binding energy), η οποία είναι η έλξη Coulomb του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής του δότη, με τις τυπικές τιμές 0,4 – 0,5eV. Αυτή η ενέργεια επηρεάζει το διαχωρισμό του εξιτονίου και την παραγωγή ελεύθερων φορέων. Εμπειρικά, η ενέργεια για την μεταφορά ηλεκτρονίου από το δότη στον αποδέκτη αντιπροσωπεύεται από τη διαφορά ενέργειας (offset) μεταξύ του LUMO του δότη και του LUMO του αποδέκτη. Επίσης η μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά των LUMOs δεν είναι επωφελής και οδηγεί σε απώλεια ενέργειας που δεν συνεισφέρει στην απόδοση των διατάξεων. Επομένως, το ενεργειακό επίπεδο LUMO του ιδανικού πολυμερούς βρίσκεται στα 3,9eV περίπου, αφού το LUMO του αποδέκτη PCBM, που

είναι το πιο κοινό και αποτελεσματικό παράγωγο φουλερενίου, είναι 4,2eV (σχήμα 2.10).

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού επιπέδου HOMO του ιδανικού πολυμερούς βασίζεται στο ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς, και ως εκ τούτου στην απορρόφηση του φωτός, καθώς και στην επίδραση της τάσης του ανοιχτού κυκλώματος, Voc. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η Voc εξαρτάται γραμμικά από τη διαφορά των επιπέδων LUMO και HOMO του αποδέκτη και δότη, αντίστοιχα. Επομένως, όσο πιο χαμηλά βρίσκεται το ενεργειακό επίπεδο HOMO του δότη, τόσο πιο μεγάλη είναι και η θεωρητική αναμενόμενη τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος.

Σε αυτή την περίπτωση όμως το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο, με αποτέλεσμα η φασματική επικάλυψη με την ροή των φωτονίων από τον Ήλιο, η οποία και έχει μέγιστη τιμή στα 1,8eV, να είναι ασθενή. Θεωρώντας λοιπόν πως το ενεργειακό χάσμα της τάξης των 1,5eV είναι μια βέλτιστη τιμή για ένα πολυμερές, συμπεραίνεται πως η ενέργεια HOMO είναι περίπου 5,4eV, που αντιστοιχεί σε μια μέγιστη τιμή της τάσης του ανοιχτού κυκλώματος ίση με 1,2Volts.

2.4.2 Μορφολογία υμενίου μεικτής ετεροεπαφής

Η απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων μεικτής ετεροεπαφής εξαρτάται εκτός από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών δότη και αποδέκτη, και από τη φυσική αλληλεπίδραση τους. Μια φωτοβολταϊκή διάταξη μεικτής ετεροεπαφής προσδιορίζεται ως μια ενιαία σύνθεση του δότη και αποδέκτη με τη μέγιστη περιοχή διεπιφάνειας για τον διαχωρισμό των εξιτονίων και μια μέση περιοχή φάσης ανάλογη του μήκους της διάχυσης των εξιτονίων (5 – 10nm). Τα δύο αυτά υλικά πρέπει να έχουν διαχωρισμό φάσεων με μήκος κατάλληλης κλίμακας για να επιτρέπεται η μέγιστη τάξη μέσα σε κάθε φάση και ως εκ τούτου η αποτελεσματική μεταφορά φορέων στα ηλεκτρόδια μέσω αμφισυνεχόμενων μονοπατιών ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα της επανασύνδεσης των ελεύθερων φορέων. Η ανάπτυξη μιας ευνοϊκής μορφολογίας της μεικτής ετεροεπαφής με τις ελάχιστες εξωτερικές διεργασίες και με μακροπρόθεσμη σταθερότητα απαιτεί μια σωστή ισορροπία της αναμειξιμότητας των δύο συστατικών.

Η μορφολογία του φωτοενεργού υμενίου των φωτοβολταϊκών διατάξεων εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των εγγενών και εξωγενών παραμέτρων. Οι εγγενείς ιδιότητες είναι οι έμφυτες ιδιότητες των δύο υλικών, του πολυμερούς και του φουλερενίου, όπως επίσης και οι θεμελιώδεις παράμετροι της αλληλεπίδρασης των δύο υλικών. Επίσης, η κρυσταλλικότητα των δύο υλικών καθώς και η αντίστοιχη αναμειξιμότητά τους συμπεριλαμβάνονται στις εγγενείς παραμέτρους. Αντίθετα, οι εξωγενείς παράγοντες που συμπεριλαμβάνουν όλες τις εξωτερικές επιρροές που σχετίζονται με την κατασκευή των διατάξεων, είναι η επιλογή του διαλύτη, η συνολική συγκέντρωση του μείγματος, η τεχνική της εναπόθεσης, ο ρυθμός της εξάτμισης του διαλύτη, και η θερμική ανόπτηση (annealing) του διαλύτη.

Η επιλογή του διαλύτη αποτελεί την πρώτη εξωγενή παράμετρο που πρέπει να ληφθεί υπόψη ώστε να αναπτυχθούν ομοιογενή διαλύματα. Το πιο κρίσιμο σημείο εδώ είναι η επίδραση που θα έχει ο διαλύτης στη μορφολογία του φωτοενεργού υμενίου της φωτοβολταϊκής διάταξης καθώς και στην απόδοσή της. Για παράδειγμα, η χρήση χλωροβενζολίου αυξάνει σημαντικά την απόδοση της διάταξης (2,5%) σε σχέση με τους άλλους διαλύτες όπως το τολουένιο (0,9%).

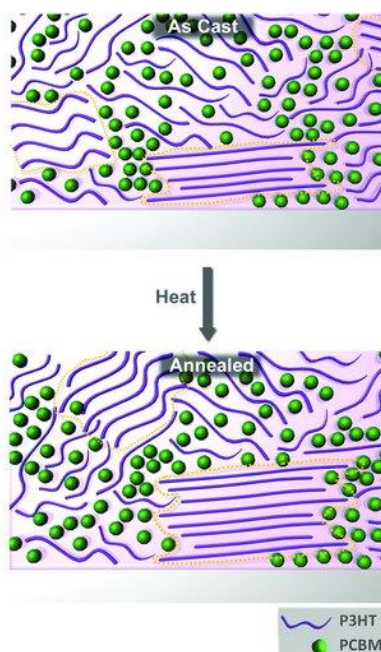
Η βελτίωση της απόδοσης αυτής χρησιμοποιώντας χλωροβενζόλιο οφείλεται στους παρακάτω παράγοντες:

- η κλίμακα του μήκους διαχωρισμού φάσεων είναι ίδια με του μήκους διάχυσης των εξιτονίων, και
- η μεταφορά των φορέων είναι πιο ευνοϊκή λόγω της αμφισυνεχόμενης φύσης των υμενίων. Η αιτία των διαφορών στη μορφολογία των υμενίων αποδίδεται στη μεγάλη διαλυτότητα του PCBM στο χλωροβενζόλιο από ότι το τολουένιο.

Μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει την μορφολογία του υμενίου είναι η έμφυτη αναμειξιμότητα των δύο υλικών δότη και αποδέκτη, με αποτέλεσμα η μορφολογία και κατ' επέκταση η απόδοση της διάταξης να εξαρτάται από την σύνθεση του διαλύματος. Η αναμειξιμότητα των υλικών δότη και αποδέκτη είναι η θερμοδυναμική όψη της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς και του φουλερενίου, όπου εξαρτάται επίσης από την επιλογή του διαλύτη. Η έλλειψη της αναμειξιμότητας μπορεί να αυξηθεί με θερμική ανόπτηση, όπου οδηγεί σε εκτεταμένο διαχωρισμό φάσεων των δύο υλικών ακόμη και σε σύντομο χρόνο ανόπτησης κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς.

Η πιο κοινή μέθοδος για την βελτιστοποίηση του φωτοενεργού υμενίου μιας φωτοβολταϊκής διάταξης που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσής της είναι η θερμική ανόπτηση, όπου αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Padinger. Η θέρμανση του φωτοενεργού υμενίου της διάταξης σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , του P3HT για παράδειγμα (η οποία θεωρείται πως είναι 110°C), οδηγεί στην αναδιοργάνωση της πολυμερικής αλυσίδας και στην ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου στη σύνθεση και την αναδιάταξή τους σε μια θερμοδυναμική ευνοϊκή μορφή (σχήμα 2.11). Ένα μορφολογικό αποτέλεσμα της θερμικής ανόπτησης είναι η ανάπτυξη λεπτών ινών του πολυμερούς P3HT. Οι ίνες αυτές αναπτύσσονται κατά τον π άξονα της αλυσίδας του πολυμερούς (edge-on orientation). Το πολυμερές P3HT κρυσταλλώνεται πιο γρήγορα και πιο εύκολα από τον αποδέκτη PCBM, οπότε η ανάπτυξη των κρυσταλλικών περιοχών του P3HT μέσω θερμικής ανόπτησης συνοδεύεται από την ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου μέσα στο υμένιο, που οδηγεί σε συσσώρευση του PCBM σε περιοχές που κρυσταλλώνονται πολύ πιο αργά. Έτσι δημιουργείται ένα αμφισυνεχές δίκτυο με τον διαχωρισμό φάσεων της τάξης των νανομέτρων, που η θερμοκρασία και ο χρόνος ανόπτησης ελέγχονται προσεκτικά.

Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Σχήμα 2.11: Θερμική ανόπτηση μείγματος P3HT: PCBM

Ο έλεγχος της κάθε φάσης μέσα σε λίγο χρόνο ανόπτησης αποδίδεται στη απαγόρευση της γρήγορης διάχυσης των μορίων του αποδέκτη PCBM από το γρήγορο σχηματισμό του δικτύου ινών του πολυμερούς P3HT. Η ανάπτυξη υψηλής ποιότητας αμφισυνεχούς δικτύου P3HT και PCBM, μέσω θερμικής ανόπτησης, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων μεικτής ετεροεπαφής σε 4–5%. Η θερμική ανόπτηση οδηγεί σε σημαντικές βελτιώσεις στη μετατροπή των συλλεγόμενων φωτονίων σε φορείς σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος της απορρόφησης του μείγματος των δύο υλικών

Η θερμική ανόπτηση, τέλος, αναδιοργανώνοντας την πολυμερική αλυσίδα, αυξάνει την ευκινησία των φορέων και ενισχύει την απορρόφηση των φωτονίων, οδηγώντας σε αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων μεικτής ετεροεπαφής.

3. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ / ΦΩΤΟΕΝΕΡΓΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1 Εισαγωγή

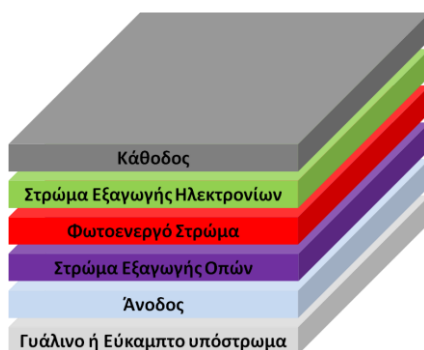
Όπως παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ένας αποτελεσματικός τρόπος αύξησης της απόδοσης των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων είναι η εισαγωγή ενός διεπιφανειακού στρώματος (Interfacial Layer, IL) μεταξύ του οργανικού ενεργού στρώματος και του μεταλλικού ηλεκτροδίου. Λαμβάνοντας υπόψιν την πρόσφατη πρόοδο στο τομέα των OLEDs, τα διεπιφανειακά στρώματα παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην αύξηση της απόδοσης των διατάξεων όσο και στον χρόνο ζωής τους. Παρόλο που τα διεπιφανειακά στρώματα δεν συμμετέχουν στη διαδικασία εκπομπής φωτός, καθώς δεν αποτελούν το ενεργό στρώμα της διάταξης, αυξάνουν την απόδοση ηλεκτροφωταύγειας των διατάξεων OLEDs. Τα διεπιφανειακά στρώματα έχουν παρόμοιες εφαρμογές και στα οργανικά φωτοβολταϊκά. Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική της τάξης του 10%. Η βελτίωση της απόδοσης εξαγωγής οπών και ηλεκτρονίων που δημιουργούνται στο ενεργό στρώμα των OPVs θα οδηγήσει στην εμπορευματοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών. Για αυτό το λόγο παρουσιάζεται μια συνεχής αύξηση δημοσιεύσεων με αντικείμενο την τροποποίηση των διεπιφανειών οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου. Κάποια διεπιφανειακά στρώματα στην κάθοδο των διατάξεων εξυπηρετούν τόσο στην αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων όσο και στον περιορισμό της κίνησης των οπών από το ενεργό στρώμα στην κάθοδο. Επιπλέον, τα ενδιάμεσα στρώματα, τροποποιώντας την άνοδο και την κάθοδο των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, επηρεάζουν σημαντικά την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων των διεπαφών οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου. Ακόμα, με τη χρήση διεπιφανειακού στρώματος μεταξύ του ενεργού στρώματος και του υποκείμενου ηλεκτροδίου μπορεί να ελεγχθεί η μορφολογία του πολυμερικού φωτοενεργού στρώματος των OPVs, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την εξαγωγή των οπών. Τέλος, ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ του ενεργού στρώματος και της καθόδου προστατεύουν το οργανικό στρώμα κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης της μεταλλικής καθόδου και παράλληλα περιορίζουν την αδρανοποίηση (quenching) των εξιτονίων στην διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/μετάλλου.

3.2 Τροποποίηση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/πολυμερικού ημιαγωγού για OPVs υψηλής απόδοσης

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας καθώς η κατασκευή τους είναι αρκετά φθηνή και από ανακυκλώσιμα υλικά, και μπορεί να γίνει εύκολα σε εύκαμπτες και μεγάλης κλίμακας επιφάνειες. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά με τις μεγαλύτερες αποδόσεις μέχρι σήμερα είναι τα πολυμερικά φωτοβολταϊκά όπου ένα μείγμα πολυμερικών ημιαγωγών εναποτίθεται μεταξύ μιας διαφανούς και αγώγιμης ανόδου και μιας μεταλλικής καθόδου.

Η ανάπτυξη οργανικών υλικών μικρού ενεργειακού χάσματος και υψηλής κινητικότητας ώστε να συλλέγεται ακτινοβολία μιας ευρύτερης περιοχής του ηλιακού φάσματος, νέες μέθοδοι ελέγχου της μορφολογίας του οργανικού ενεργού στρώματος με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς των φορέων και τη μείωση επανασύνδεσης τους, καθώς και οι νέες αρχιτεκτονικές κατασκευής που ακολουθούνται αποτελούν νέες στρατηγικές για την αύξηση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών. Επιπλέον ένας σημαντικός παράγοντας αύξησης της απόδοσης των διατάξεων αποτελεί η

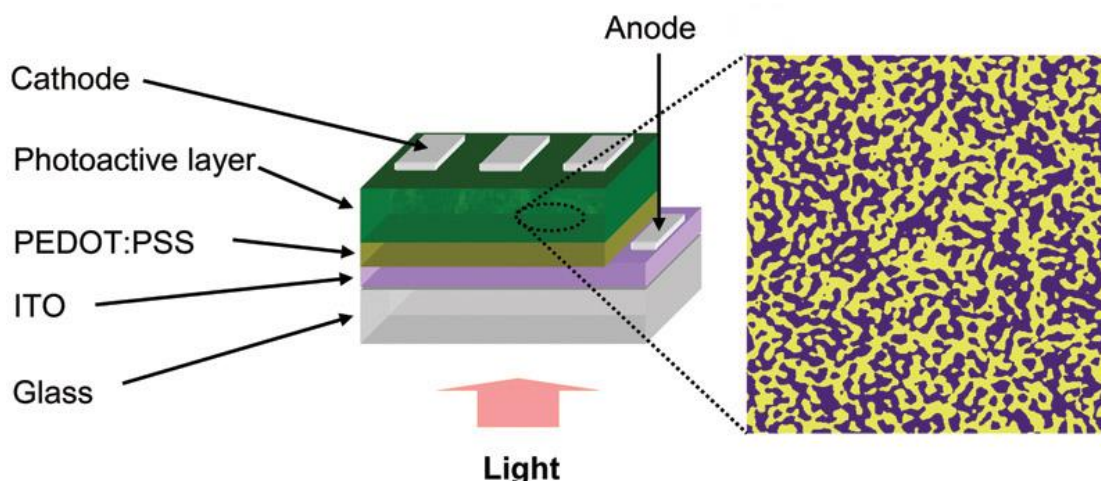
βελτιστοποίηση της απόδοσης συλλογής φορέων τροποποιώντας τις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται στρώματα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL) και ηλεκτρονίων (Electron Extraction Layer, EEL) τροποποιώντας την άνοδο και την κάθοδο της διάταξης, αντίστοιχα (σχήμα 3.1). Τα ενδιάμεσα αυτά στρώματα, επίσης, μειώνουν το φαινόμενο επανασύνδεσης των φορέων και επιμηκύνουν το χρόνο ζωής των διατάξεων. Συνήθως το HEL χρησιμεύει και ως EBL, παρεμποδίζοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στο επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού, ενώ το EEL, αντίστοιχα, μπορεί να χρησιμεύσει ως HBL, ώστε να εμποδίζεται η κίνηση των οπών μεταξύ του οργανικού στρώματος και της καθόδου της διάταξης.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση πολυστρωματικών OPVs συμβατικής δομής

3.3 PEDOT: PSS ως υμένο εξαγωγής οπών σε πολυμερικές φωτοβολταϊκές διατάξεις

Όπως περιγράφηκε προηγουμένως, η τροποποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οργανικού στρώματος πραγματοποιείται με σκοπό τη μείωση του φραγμού έγχυσης και εξαγωγής φορέων φορτίου στις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικού φωτοβολταϊκού με υμένο εξαγωγής οπών PEDOT:PSS

Το πολυμερές πολύ (3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολύ (σουλφονικό στυρόλιο) (poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) αποτελεί ένα ευρέως γνωστό αγώγιμο πολυμερές, το οποίο χρησιμοποιείται τόσο ως στρώμα

εξαγωγής οπών σε οργανικά φωτοβολταϊκά, όσο και ως στρώμα έγχυσης οπών σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η δομή μιας οργανικής οπτοηλεκτρονικής διάταξης χρησιμοποιώντας το υμένιο PEDOT:PSS ως στρώμα έγχυσης/εξαγωγής οπών.

Τα πλεονεκτήματα της ενσωμάτωσης του υμενίου PEDOT:PSS ως στρώματος έγχυσης/εξαγωγής οπών στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις είναι ιδιαίτερα σημαντικά και ενισχύουν τη λειτουργία των διατάξεων. Ένα πλεονέκτημα του PEDOT:PSS είναι ότι ομαλοποιεί την επιφάνεια του ITO, που είναι συνήθως η άνοδος της διάταξης, εξομαλύνοντας τις ατέλειες της επιφάνειας του ITO και μειώνοντας τη μέση ενεργό τραχύτητα (root-mean square roughness) από 10 nm για το σκέτο ITO στα 3 nm για το υμένιο PEDOT:PSS πάχους 50 nm που έχει εναποτεθεί πάνω στο ITO. Ειδικότερα, οι αιχμές στην επιφάνεια του ITO μεγέθους πολλών δεκάδων νανομέτρων, που προέρχονται από την εναπόθεση του ITO πάνω στο διαφανές υπόστρωμα και προκαλούν ηλεκτρικά βραχυκυκλώματα στις διατάξεις λεπτών υμενίων, καλύπτονται εν μέρει από το πολυμερές, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η λειτουργικότητα των διατάξεων, καθώς η πιθανότητα βραχυκυκλώματος μειώνεται σημαντικά. Επίσης, ένα άλλο πλεονέκτημα του υμενίου PEDOT:PSS είναι πως καθιστά την απόδοση των διατάξεων ανεξάρτητη από τις διεργασίες καθαρισμού του υμενίου ITO (για παράδειγμα, μέσω διεργασίας πλάσματος) και το έργο εξόδου του. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή πυκνότητα φορέων φορτίου του PEDOT:PSS που επιτρέπει την ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi. Ως εκ τούτου, η μείωση του φραγμού δυναμικού στην διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού καθορίζεται από τη διαφορά του έργου εξόδου του ITO και του PEDOT:PSS, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις UPS. Το έργο εξόδου του PEDOT:PSS, το οποίο κυμαίνεται από 5 eV έως 5.4 eV, παίζει επίσης ένα σημαντικό ρόλο στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, καθώς το έργο εξόδου του υμενίου PEDOT:PSS βρίσκεται ανάμεσα στο έργο εξόδου της ανόδου-ITO (4.8 eV) και στην ενέργεια ιοντισμού (Ionization Potential, IP) των πολυμερών – δοτών (5.2 – 5.5 eV), με αποτέλεσμα το PEDOT:PSS να διευκολύνει τη μεταφορά οπών από και προς το οργανικό στρώμα της διάταξης. Αξίζει να σημειωθεί πως οι διαφορετικές τιμές του έργου εξόδου του υμενίου PEDOT:PSS οφείλονται στις διεργασίες εναπόθεσης του PEDOT:PSS και στις διεργασίες τροποποίησης της επιφάνειας του υμενίου PEDOT:PSS.

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα της τροποποίησης της ανόδου των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων χρησιμοποιώντας το υμένιο PEDOT:PSS, υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα που επηρεάζουν τη λειτουργικότητα και σταθερότητα των διατάξεων. Το πιο σημαντικό, είναι η οξύτητα του PEDOT:PSS, η οποία κυμαίνεται από pH 1 έως 2 και θεωρείται υπεύθυνη για τη διάλυση των ιόντων ινδίου στο στρώμα ITO, με αποτέλεσμα να περνούν από την άνοδο μέσω του ενδιάμεσου στρώματος στο οργανικό στρώμα της διάταξης. Παρόλα αυτά, η οξύτητα του PEDOT:PSS θεωρείται επωφελής δεδομένου ότι καθιστά δυνατή τη δημιουργία καλών επαφών στη διεπιφάνεια εγχαράσσοντας τις μολύνσεις της επιφάνειας ITO κατά τη διάρκεια της εναπόθεσής του. Ένα άλλο μειονέκτημα του PEDOT:PSS είναι η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον. Αν τα υμένια PEDOT:PSS μείνουν απροστάτευτα στον αέρα, παρόλο που έχουν αποβάλλει την υγρασία με θέρμανση, θα απορροφήσουν και πάλι νερό. Η εισαγωγή νερού σε μια διάταξη υποβαθμίζει τη λειτουργικότητά της καθώς το νερό μπορεί να διαβρώσει τις μεταλλικές επαφές ή μπορεί να οξειδώσει το παρακείμενο ημιαγωγίμο οργανικό στρώμα. Ως εκ τούτου, τα υμένια PEDOT:PSS θερμαίνονται σε αδρανή ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να αφαιρεθεί το νερό. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα των OLEDs με ενσωματωμένα στρώματα PEDOT:PSS δείχνει ότι η διάβρωση της καθόδου είναι αμελητέα, εφόσον η διάταξη είναι ερμητικά σφραγισμένη. Για να αποφευχθεί το δαπανηρό «πακετάρισμα» των οργανικών

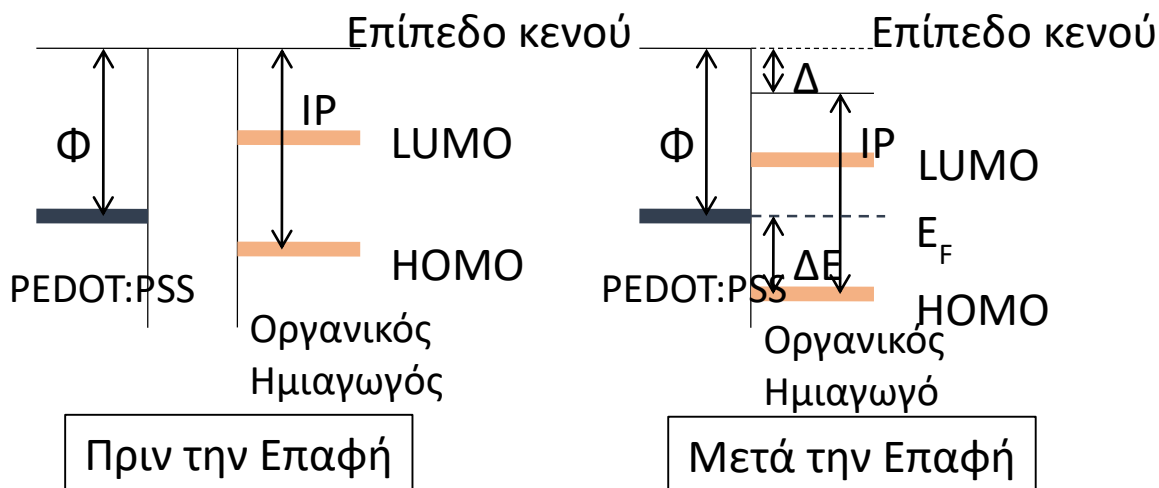
οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, χρησιμοποιούνται διαβρωτικά σταθερές κάθοδοι, όπως είναι το αλουμίνιο, Al.

Μεγάλη πρόοδος έχει, επίσης, σημειωθεί στο σχεδιασμό ημιαγωγικών υλικών για οργανικά φωτοβολταϊκά, που είναι λιγότερο ευαίσθητα στην οξείδωση. Έτσι, αυξάνεται η σταθερότητα της διάταξης χωρίς να έχει σημασία αν ίχνη οξυγόνου ή νερού έχουν διεισδύσει στο ενεργό στρώμα της διάταξης από το εξωτερικό περιβάλλον ή από το υμένιο PEDOT:PSS. Τέλος, το φαινόμενο της γήρανσης μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της διάταξης. Λόγω του μεγάλου ηλεκτρικού πεδίου σε πολύ λεπτά στρώματα, ακόμα και σε χαμηλές τάσεις, δημιουργούνται υπόνειες πως το PSS του PEDOT:PSS είναι ευαίσθητο στην αποσύνθεση από τα ηλεκτρόνια. Για να διατηρηθεί η αγωγιμότητα του στρώματος PEDOT:PSS λοιπόν με την πάροδο του χρόνου, πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση στο υπεριώδες φως ή οι υψηλές θερμοκρασίες πάνω από 70 °C σε συνδυασμό με το οξυγόνο.

Όπως έχει ήδη περιγραφεί, η επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης επαφής μεταξύ των υμενίων μιας διάταξης, οδηγεί σε αποδοτικότερη διάταξη, καθώς μειώνεται η αντίσταση της διάταξης και διευκολύνεται η μεταφορά των φορέων φορτίου. Επομένως, η απάντηση στο ερώτημα αν η επαφή μεταξύ του στρώματος PEDOT:PSS και του ενεργού στρώματος είναι ωμική ή όχι είναι ιδιαίτερης σημασίας.

Η διεπιφάνεια μεταξύ του υμενίου PEDOT:PSS και των οργανικών ημιαγωγών έχει μελετηθεί αρκετά και όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3, το ενεργειακό φράγμα για την έγχυση/εξαγωγή των οπών (ΔE) δεν καθορίζεται, απλώς, από τη διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου (Φ) του PEDOT:PSS και της ενέργειας ιοντισμού (IP) του οργανικού ημιαγωγού, όπως προβλέπεται στο μοντέλο Schottky – Mott, αλλά η δημιουργία διπόλου στη διεπιφάνεια οδηγεί σε μετατόπιση του επιπέδου κενού (Δ). Οπότε προκύπτει πως:

$$\Delta E = \Phi - I_p - \Delta \quad (\text{εξίσωση 3.1})$$

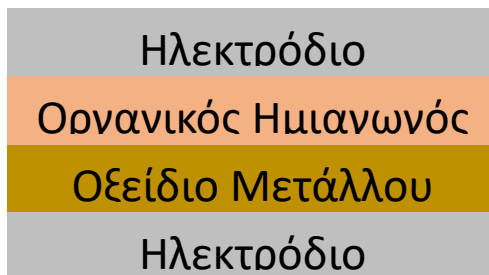


Σχήμα 3.3: Ενεργειακό διάγραμμα διεπιφάνειας PEDOT:PSS/οργανικού ημιαγωγού πριν και μετά την επαφή τους

Ο σχηματισμός του διπόλου στη διεπιφάνεια PEDOT:PSS/οργανικού ημιαγωγού θεωρείται πως οφείλεται στη σουλφονική ομάδα του PSS. Το δίπλολο εξαρτάται γραμμικά από το Φ και ως εκ τούτου, το ΔE είναι ανεξάρτητο του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου της ανόδου. Αυτό ορίζεται ως εξίσωση επιπέδου Fermi (Fermi level pinning).

3.4 Οξείδια μετάλλων μετάπτωσης για την τροποποίηση της ανόδου σε πολυμερικά φωτοβολταϊκά

Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης (Transition Metal Oxides, TMOs) χρησιμοποιούνται ευρέως στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις για αποδοτική έγχυση/συλλογή φορέων φορτίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στους οργανικούς ημιαγωγούς (σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού χρησιμοποιώντας οξείδια μετάλλων μετάπτωσης

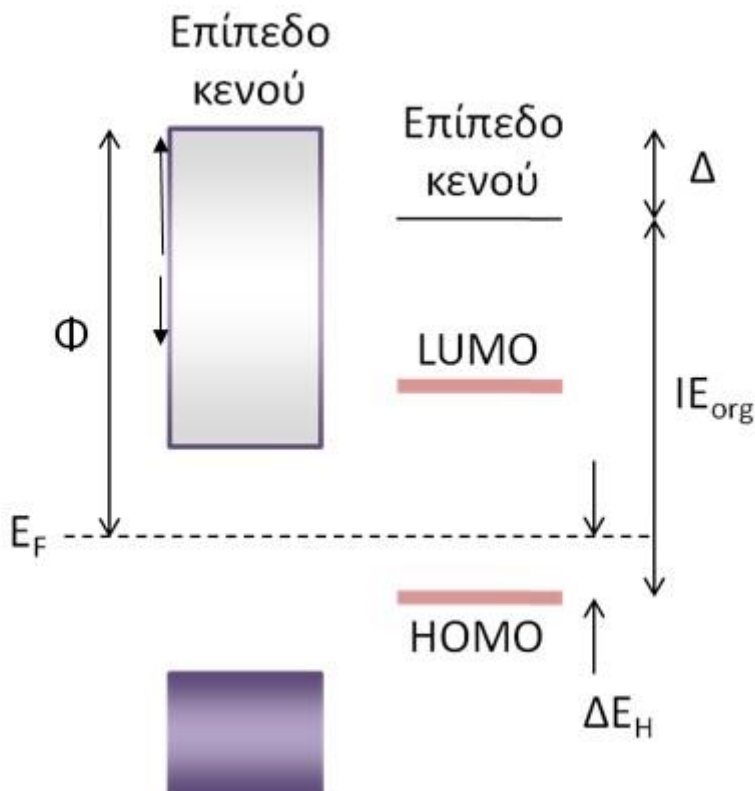
Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση μιας οργανικής οπτοηλεκτρονικής διάταξης είναι η έγχυση/εξαγωγή των φορέων από τα αγώγιμα ηλεκτρόδια στον οργανικό ημιαγωγό. Αποδοτική έγχυση/εξαγωγή φορέων επιτυγχάνεται είτε με μία είτε με περισσότερες από τις ακόλουθες μεθόδους:

- Ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων του έργου εξόδου της ανόδου και του έργου εξόδου της καθόδου με το επίπεδο HOMO και το επίπεδο LUMO, αντίστοιχα, του οργανικού ημιαγωγού.
- Δημιουργία διπόλου στη διεπιφάνεια μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού, που μεταβάλλει το επίπεδο κενού του οργανικού ημιαγωγού οδηγώντας σε μεταβολή των επιπέδων HOMO και LUMO του ημιαγωγού.
- Εξίσωση του επιπέδου Fermi μέσω κάμψης των ζωνών, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο φραγμός δυναμικού για τους φορείς.

Η ιδιότητα που κάνει τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης χρήσιμα στα οργανικά ηλεκτρονικά είναι η ικανότητά τους να ανταλλάσσουν φορείς με τα μόρια των οργανικών ημιαγωγών. Η ικανότητα των δύο υλικών να ανταλλάσσουν φορείς απαιτεί την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων του δότη και του αποδέκτη με τα ενεργειακά επίπεδα των οξειδίων. Τα οξείδια μετάλλων με υψηλό έργο εξόδου, όπως το οξείδιο του μολυβδαινίου και του βολφραμίου, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ του ηλεκτροδίου της ανόδου, καθώς το έργο εξόδου τους ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο HOMO των περισσότερων πολυμερών-δοτών, ενώ τα οξείδια μετάλλων με χαμηλό έργο εξόδου, όπως το οξείδιο του τιτανίου, αποτελούν κατάλληλα υλικά τροποποίησης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου της καθόδου/οργανικού ημιαγωγού, όπου το έργο εξόδου τους ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο LUMO του υλικού-αποδέκτη. Επιπλέον, τα υμένα των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης είναι χημικά σταθερά (δεν επηρεάζονται από το οξυγόνο και την υγρασία του περιβάλλοντος) και είναι διαφανή στο ορατό φως, με αποτέλεσμα να αποτελούν κατάλληλα υλικά τροποποίησης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας οξειδίου/οργανικού ημιαγωγού. Οι παράμετροι της ευθυγράμμισης των ενεργειακών

επιπέδων είναι το έργο εξόδου του οξειδίου (Φ), η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων HOMO (energy offset, ΔE_H) και η ενέργεια ιοντισμού του οργανικού ημιαγωγού (IE_{org}). Σημειώνεται πως και για τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης ισχύουν οι μηχανισμοί έγχυσης/εξαγωγής φορέων που περιγράφηκαν παραπάνω.



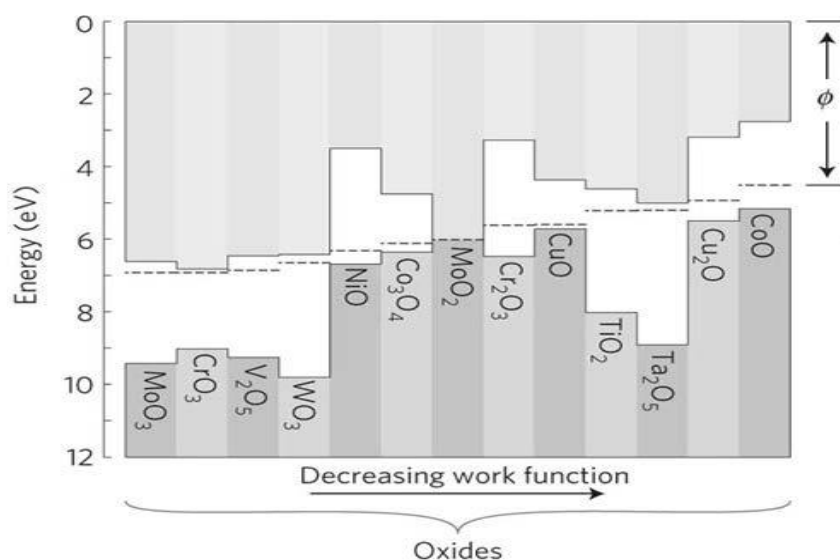
Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια μεταλλικού οξειδίου οργανικού ημιαγωγού

Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης μπορεί να είναι τύπου n ή p, ανάλογα με την θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Για ένα υλικό n-ημιαγωγιμότητας, η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται ανάμεσα στο επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού και στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Για ένα υλικό με p-ημιαγωγιμότητα, είναι απαραίτητη η ευθυγράμμιση του επιπέδου HOMO του οργανικού ημιαγωγού με τη ζώνη σθένους του οξειδίου. Επίσης, το ευρύ ενεργειακό χάσμα των οξειδίων χρησιμεύει ως φραγμός φορέων φορτίου του άλλου είδους, βελτιώνοντας έτσι την επιλεκτικότητα των φορέων στις επαφές.

Αρχικώς, τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιήθηκαν στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs), όταν παρατηρήθηκε πως ορισμένα οξείδια είχαν την ικανότητα να μειώνουν τον φραγμό έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε σε μείωση της αντίστασης επαφής των οργανικών διατάξεων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης. Η ιδιότητα αυτή είναι αποτέλεσμα της ικανότητας των οξειδίων να μειώνουν την ενέργεια δέσμευσης του οργανικού ημιαγωγού στο επίπεδο HOMO. Στη συνέχεια, διαπιστώθηκε πως ορισμένα οξείδια επιτυγχάνουν μια συμπεριφορά ακριβώς αντίθετη από αυτή των υλικών έγχυσης

οπών, αυξάνοντας την ενέργεια δέσμησης των ηλεκτρονίων, και μειώνοντας έτσι το επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού. Τα οξείδια αυτά χρησιμοποιούνται ως υλικά έγχυσης ηλεκτρονίων. Το οξείδιο του Μολυβδαινίου (MoO_3), του Βολφραμίου (WO_3), του Βαναδίου (V_2O_5), του Νικελίου (NiO) και του Χαλκού (CuO) κ.α. χρησιμοποιούνται συνήθως ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών, ενώ το οξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), του Ψευδαργύρου (ZnO) και του Ζιρκονίου (ZrO_2) κ.α. χρησιμοποιούνται ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων, τόσο στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός όσο και στα οργανικά φωτοβολταϊκά.

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζονται οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους διαφόρων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Τα οξείδια είναι τοποθετημένα κατά σειρά μείωσης του έργου εξόδου (Φ) από αριστερά προς τα δεξιά.



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις και χαμηλές τάσεις λειτουργίας στα οργανικά ηλεκτρονικά, η μείωση του ενεργειακού φραγμού έγχυσης, εξαγωγής και μεταφοράς φορέων φορτίου στις διεπιφάνειες των διατάξεων είναι σημαντική. Η μη ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου της ανόδου, συχνά, οδηγεί σε παρεμπόδιση της μεταφοράς των φορέων, που απαιτεί μεγαλύτερες τάσεις λειτουργίας ώστε να υπερνικηθεί ο φραγμός έγχυσης/εξαγωγής φορέων. Πολλά διαφορετικά στρώματα έγχυσης οπών έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, ως υμένα έγχυσης και εξαγωγής σε OLEDs και OPVs, αντίστοιχα, με πιο διαδεδομένα τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης, αντικαθιστώντας έτσι το πολυμερές PEDOT:PSS.

Το οξείδιο του μολυβδαινίου (MoO_3) εισήχθη για πρώτη φορά ανάμεσα στο διαφανές ηλεκτρόδιο ITO και το στρώμα μεταφοράς οπών από τον Tokito το 1996, οδηγώντας σε μείωση της τάσης λειτουργίας και σε αύξηση της απόδοσης της διάταξης. Θεωρήθηκε πως η αύξηση αυτή οφειλόταν στη μείωση του φραγμού δυναμικού για την έγχυση των οπών στη διεπιφάνεια μεταλλικού οξειδίου/στρώματος μεταφοράς οπών. Το 2006, ο Ikeda και οι συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν το MoO_3 ως στρώμα έγχυσης οπών σε OLEDs και διαπίστωσαν μείωση της τάσης λειτουργίας των διατάξεων και αύξηση της φωτεινότητας και της απόδοσής τους. Τα τελευταία χρόνια το MoO_3 χρησιμοποιείται ευρέως ως στρώμα έγχυσης και εξαγωγής οπών, τροποποιώντας την διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού σε συμβατικής και ανάστροφης δομής OLEDs και OPVs,

αντίστοιχα. Το οξείδιο του Μολυβδαινίου σχηματίζει ωμική επαφή με το διαφανές ΙΤΟ, ενισχύοντας την έγχυση/εξαγωγή των οπών από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στον οργανικό ημιαγωγό. Επιπλέον, το υποστοιχειομετρικό MoO_x έχει αποδειχθεί πως επιφέρει σημαντική αύξηση στα χαρακτηριστικά λειτουργίας τόσο των OLEDs, όσο και των OPVs, όταν χρησιμοποιείται ως στρώμα έγχυσης/εξαγωγής των οπών, λόγω της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια μεταλλικό οξείδιο/οργανικός ημιαγωγός και της αποδοτικότερης μεταφοράς φορέων φορτίου μέσω της δημιουργίας των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου. Επίσης, το οξείδιο του Μολυβδαινίου αυξάνει την σταθερότητα των διατάξεων, καθώς τις προστατεύει από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και παρατείνει το χρόνο ζωής τους.

Ομοίως, το οξείδιο του βολφραμίου (WO_3) και του βαναδίου (V_2O_5), αποτελούν κατάλληλα υλικά για την τροποποίηση της ανόδου σε OLEDs και OPVs, λόγω των κατάλληλων οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, το υψηλό έργο εξόδου, τη σταθερότητά τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και την ικανότητά τους να μειώνουν την αντίσταση στις διεπαφές. Το V_2O_5 , παρουσιάζει υψηλό έργο εξόδου (μεγαλύτερο από του MoO_3 και του WO_3), καθιστώντας το αποτελεσματικό στρώμα έγχυσης/εξαγωγής οπών σε διατάξεις με οργανικούς ημιαγωγούς μεγάλης ενέργειας ιοντισμού. Η αναγωγή του WO_3 και V_2O_5 , όπως και του MoO_3 , δημιουργεί ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, αυξάνοντας την αγωγιμότητά τους και το ρυθμό έγχυσης/εξαγωγής των οπών, άρα και την απόδοση των οργανικών διατάξεων.

Εκτός από τα οξείδια των μετάλλων με n-αγωγιμότητα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, οξείδια μετάλλων μετάπτωσης τύπου p ενσωματώνονται ανάμεσα στην άνοδο και τον οργανικό ημιαγωγό σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις για την τροποποίηση της διεπιφάνειας ανόδου/οργανικού ημιαγωγού. Τα οξείδια του νικελίου (NiO) και του χαλκού (CuO) είναι p-ημιαγωγοί και χρησιμοποιούνται ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών σε OLEDs και OPVs, αντίστοιχα. Η ζώνη σθένους των NiO και CuO ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο HOMO πολλών οργανικών ημιαγωγών, οδηγώντας στη δημιουργία ωμικών επαφών μεταξύ της ανόδου και του οργανικού στρώματος. Επιπλέον, η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων μεταξύ των υλικών μιας διάταξης, έχει σαν αποτέλεσμα την αποδοτικότερη έγχυση/εξαγωγή των οπών στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/ανόδου, άρα και αύξηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας και της απόδοσης της διάταξης.

4.ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Η Νανο-ηλεκτρονική είναι ο κλάδος της ηλεκτρονικής που γνωρίζει τη μεγαλύτερη άνθηση κατά την τελευταία δεκαετία. Όπως δείχνει και ο όρος η νανοηλεκτρονική σχετίζεται με τη μελέτη και κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων και διατάξεων στη νανοκλίμακα. Τα νάνο-ηλεκτρονικά 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 στον σχεδιασμό τους εκτός από τρανζίστορ επίσης περιλαμβάνουν διόδους, αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία, κλπ. Η κατασκευή βασίζεται στη λεγόμενη επίπεδη τεχνολογία (planar technology) που συνίσταται στην σχηματοποίηση (patterning) διαδοχικών λεπτών υμενίων (thin films) που δημιουργούνται πάνω σ' ένα υπόστρωμα.

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την νανοδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού και όπου η μια διάστασή του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένα, με πάχη της τάξης δεκάδων ή εκατοντάδων νανομέτρων, έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους, απευθείας σε στερεή φάση. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένα εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου bulk υλικού ενώ η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και ανοδομικών υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων, θα προσδώσει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές) που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση του αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών του και τη διάρκεια ζωής του.

4.2 Εφαρμογές λεπτών υμενίων

Η Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων έχει γίνει το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για τη παραγωγή νέων προηγμένων υλικών και συστημάτων που παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορά, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με τη σειρά τους, καθιστούν τα Λεπτά Υμένα ιδανικά για ένα πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα Λεπτά Υμένα είναι οι εξής:

- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- Επιστρώσεις Σκληρής Επιφάνειας (Hard Surface Coatings).
- Τηλεπικοινωνίες
- Αισθητήρες (sensors)
- Αντιστατικές επιστρώσεις (Antistatic Coatings).
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντί-μικροβιακές επικαλύψεις)

- Οπτοηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικά Στοιχεία (Electronic Devices)
- Οπτική (ανακλαστικές, οπτικές επιστρώσεις αντί-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ.).
- Ηλεκτρονικές οθόνες (Electronic Displays).
- Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών (surface engineering-materials protection)
- Μαγνητικά υμένα για αποθήκευση πληροφοριών (Magnetic Films for Data Storage).
- Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, corrosion resistant coatings, κτλ.)

Ενδεικτικά περιγράφονται μερικές από τις εφαρμογές όπως[13]:

- Ηλεκτρονικά Στοιχεία (Electronic Devices): Για την κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων, ειδικά διατάξεων στερεάς κατάστασης και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, απαιτείται η εφαρμογή λεπτών υμενίων. Αυτά τα υμένα αποτελούνται από υλικά ημιαγωγών, από διηλεκτρικά και μονωτικά υλικά, μέταλλα ή αγωγούς. Η εναπόθεση των λεπτών μεταλλικών υμενίων των μετάλλων και των κραμάτων τους ονομάζεται «επιμετάλλωση». Σκοπός της είναι η σύνδεση των διαφόρων στοιχείων των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων όπως το τρανζίστορ, οι αντιστάσεις κ.ά., ώστε να δημιουργηθεί το κύκλωμα. Η επιμετάλλωση βασίζεται στην εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνεια του πυριτίου. Στην μικροηλεκτρονική οι επιμεταλλώσεις έχουν σχέση με την κατασκευή αγωγών και αντιστάσεων στα ολοκληρωμένα κυκλώματα.
- Ηλεκτρονικές οθόνες (Electronic Displays): Οι ηλεκτρονικές οθόνες χρησιμοποιούνται για ανταλλαγή πληροφοριών των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων με τους χρήστες. Διάφορα συστατικά και δομές διατάξεων υπάρχουν σήμερα όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων (Liquid-crystal Displays), δίοδοι εκπομπής φωτός (Light-Emitting diodes, OLEDs), οθόνες ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminescent Displays), οθόνες πλάσματος και φθορισμού (Plasma and fluorescent Displays) και ηλεκτροχρωμικές οθόνες (Electrochromic displays). Η κατασκευή αυτών των οθονών περιλαμβάνει εναποθέσεις διάφανων και αγωγίμων υμενίων, φθοριζόντων ή φωτοβόλων στρωμάτων καθώς επίσης και διηλεκτρικών και μονωτικών στρωμάτων.
- Οπτικές Επιστρώσεις (Optical Coatings): Οι οπτικές επιστρώσεις εφαρμόζονται για αντανάκλαστικούς σκοπούς ως ενδιάμεσα φίλτρα των ηλιακών συστημάτων, ως γυάλινοι ηλιακοί ανακλαστήρες υπέρυθρου και για οπτική λείζερ. Στην κατασκευή των οπτικών φίλτρων, λεπτά υμένα, συνήθως δύο, με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης εναποτίθενται διαδοχικά ώστε να επιτυγχάνεται μηδενική ανάκλαση σε κάποια φασματική περιοχή. Η οπτική των λείζερ απαιτεί μεταλλικές ανακλαστικές επιστρώσεις οι οποίες μπορούν να αντέξουν υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας χωρίς υποβάθμιση των χαρακτηριστικών τους. Ανακλαστικά επιστρώματα υπέρυθρου εφαρμόζονται σε λαμπτήρες πυρακτώσεως για να αυξήσουν την ένταση της φωτεινής ροής.
- Μαγνητικά υμένα για αποθήκευση πληροφοριών (Magnetic Films for Data Storage): Λεπτά υμένα μαγνητικών υλικών έχουν βρει ευρείες εμπορικές εφαρμογές για αποθήκευση πληροφοριών σε υπολογιστές και συστήματα ελέγχου. Τα υποστρώματα μπορεί να είναι μέταλλα, γυάλινα ή πλαστικά πολυμερικά υλικά. Απαιτούνται διαδικασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων για μαγνητικά υλικά και για υλικά με υψηλό βαθμό σκληρότητας.
- Διατάξεις Αποθήκευσης Οπτικών δεδομένων (Optical Data Storage Devices): Τα λεπτά υμένα βρίσκουν αυξανόμενη εμπορική χρήση για διατάξεις αποθήκευσης οπτικών δεδομένων σε ψηφιακούς δίσκους και εφαρμογές σε μνήμες υπολογιστών.

Για αυτή την τεχνολογία απαιτούνται διαδικασίες για την εναπόθεση πάνω σε οργανικά πολυμερικά υποστρώματα (δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες).

- Αντιστατικές επιστρώσεις (Antistatic Coatings): Λεπτά υμένα από αγωγιμα ή ημιαγωγιμα υλικά εναποτίθενται για να παράγουν προστασία από ηλεκτροστατικές εκκενώσεις.
- Επιστρώσεις Σκληρής Επιφάνειας (Hard Surface Coatings): Επιστρώσεις λεπτών υμενίων καρβιδίων, πυριτιδίων και νιτριδίων βρίσκουν αυξημένες χρήσεις στη βελτίωση της ανθεκτικότητας των μεταλλικών επιφανειών για εργαλεία, επιστρώσεις και μηχανικά μέρη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υμένα του άνθρακα δομής διαμαντιού εξαιτίας των ιδιοτήτων έκλυσης θερμότητας αυτού του υλικού, της ηλεκτρικής μόνωσης, της σκληρότητας και της αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ακτινοβολία υψηλής ενέργειας.

4.3 Λεπτά υμένα στη μικροηλεκτρονική και Νανοτεχνολογία

Στη διαδικασία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (Ο.Κ) χρησιμοποιούνται ευρύτατα λεπτά υμένα. Η χρήση των λεπτών υμενίων στην τεχνολογία κατασκευής Ο.Κ. οφείλεται στο γεγονός ότι εξυπηρετούν:

1. Κατασκευαστικούς και
2. Λειτουργικούς σκοπούς.

Ανάμεσα στους κατασκευαστικούς ρόλους που εξυπηρετούν τα υμένα είναι ως μάσκες ιοντικής εμφύτευσης, μάσκες οξείδωσης, μάσκες διάχυσης (SiO_2), πηγές διάχυσης για αβαθείς επαφές (εμπλουτισμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο) και για καλύμματα για προ εναποτιθέμενα εμπλουτισμένα στρώματα. Τα παραπάνω λεπτά υμένα μετά την ολοκλήρωση του ρόλου τους απομακρύνονται από την επιφάνεια εναπόθεσης με χημικές ή μηχανικές διαδικασίες. Μερικοί από τους λειτουργικούς ρόλους των λεπτών υμενίων είναι η χρήση τους για κατασκευή αντιστάσεων ακριβείας, για την δημιουργία ηλεκτροδίων πύλης MOS (SiO_2 , poly-Si), για την μόνωση μεταξύ αγωγίμων ή και ημιαγωγίμων περιοχών, για ηλεκτρικές συνδέσεις πάνω στο ολοκληρωμένο κύκλωμα (Ο.Κ.), για την αδρανοποίηση του όλου κυκλώματος (SiO_2 -P, Si_3N_4), ως στοιχεία αίσθησης σε αισθητήρες και για αντιανακλαστικά στρώματα σε φωτοβολταϊκά στοιχεία. Τα υμένα που έχουν λειτουργικό ρόλο στην κατασκευή Ο.Κ. παραμένουν και μετά την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια, σε αντίθεση με τα άλλα που έχουν κατασκευαστικό ρόλο, μετά βέβαια από κατάλληλη μορφοποίηση (patterning) της γεωμετρίας τους.

Η χρήση λεπτών υμενίων στη Μικροηλεκτρονική είναι μεγάλης σημασίας αφού παρέχουν αγωγιμες περιοχές μέσα στο κύκλωμα, ηλεκτρική απομόνωση μεταξύ των μετάλλων και προστασία από το περιβάλλον. Η ανάπτυξη ενός υμενίου σε μια επιφάνεια είναι αρκετά δύσκολη και πολύπλοκη και με πολλές απαιτήσεις για να υπάρξει σωστό αποτέλεσμα. Δίνεται ιδιαίτερη σημασία ώστε:

- το πάχος του υμενίου να είναι ομοιόμορφο σε όλα τα δισκία που γίνεται η εναπόθεση 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 του και ο χρόνος ζωής του.

Για την επίτευξη των προαναφερθέντων σημαντικό ρόλο έχουν στα συστήματα εναπόθεσης των λεπτών υμενίων, οι λεγόμενοι αντιδραστήρες εναπόθεσης.

Μεγάλη ποικιλία 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 να

βελτιστοποιήσουμε τα χαρακτηριστικά του επιθυμητού υμενίου, είναι απαραίτητη η κατανόηση τόσο των πλεονεκτημάτων όσο και των μειονεκτημάτων που διέπουν το κάθε τύπο εξοπλισμού.

Η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα των διαδικασιών είναι μεγάλης σημασίας ειδικά στην κατασκευή διατάξεων ημιαγωγών. 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 ασταθείς και μη ελεγχόμενες 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 ακόμα 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. Επίσης, είναι σημαντικό τα εναποτιθέμενα υμένα να μην επηρεάζουν τις δομές που ήδη έχουν σχηματιστεί στη διάταξη μέχρι το στάδιο αυτό (π.χ. να μην προκαλούν stresses). 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 υμένα σε μη επίπεδες επιφάνειες. Για παράδειγμα, στις δομές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, οι οπές επαφής με διαστάσεις μη ή και μικρότερες πρέπει να γεμίζουν με μεταλλικά υμένα 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). 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 την 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 δημιουργεί έντονο ενδιαφέρον για την παρακολούθηση των παραμέτρων εναπόθεσης τη στιγμή που γίνεται η διαδικασία και είναι:

- η πίεση του αντιδραστήρα,
- η θερμοκρασία του υποστρώματος,
- η σύνθεση του αντιδρώντος αερίου και

- οι ρυθμοί εναπόθεσης

Αυτές οι παράμετροι 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.

Οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων μπορεί να είναι είτε καθαρά φυσικές όπως οι μέθοδοι της εξάχνωσης ή του θρυμματισμού (sputtering) που πραγματοποιούν μόνο μετατροπές φάσης είτε μόνο χημικές μέσω κάποιας μορφής χημικής αντίδρασης από ατμό. Σύμφωνα με τα ανωτέρω αν το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί ως πηγή εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που εναποτίθεται στο υπόστρωμα, τότε έχουμε Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (Physical Vapor Deposition, PVD), ενώ αν το πρόδρομο υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή εναπόθεσης δεν είναι ίδιο με το εναποτιθέμενο υλικό, δηλαδή έγινε μια χημική αντίδραση, τότε έχουμε Χημική Εναπόθεση από Ατμό (Chemical Vapor Deposition, CVD). Στην κατηγορία των χημικών εναποθέσεων συμπεριλαμβάνεται και η χημική εναπόθεση από την υγρή φάση, που χρησιμοποιείται ευρέως.

4.4 Κατηγορίες τεχνολογιών εναπόθεσης

Υπάρχουν πολλές τεχνικές εναπόθεσης παχιών (thick) και λεπτών (thin) υμενίων. Όμως στην μικρο-και νάνο-τεχνολογία χρησιμοποιούνται μόνο λεπτά υμένα με πάχος από μερικά Άνγκστρομ μέχρι κάποια μικρόμετρα. Έτσι ο αριθμός των τεχνολογιών εναπόθεσης περιορίζεται αρκετά και είναι:

1. Οι φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης όπου λαμβάνουν χώρα μόνο μετατροπές φάσης και
2. Οι χημικές μέθοδοι εναπόθεσης όπου λαμβάνει χώρα κάποιας 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). Στην κατηγορία των χημικών εναποθέσεων ανήκει και η χημική εναπόθεση από υγρή φάση, που χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα.

4.4.1 Φυσική εναπόθεση από ατμό

Η Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (PVD)[14] χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την εξάχνωση υπό κενό (vacuum evaporation) και το θρυμματισμό (sputtering).

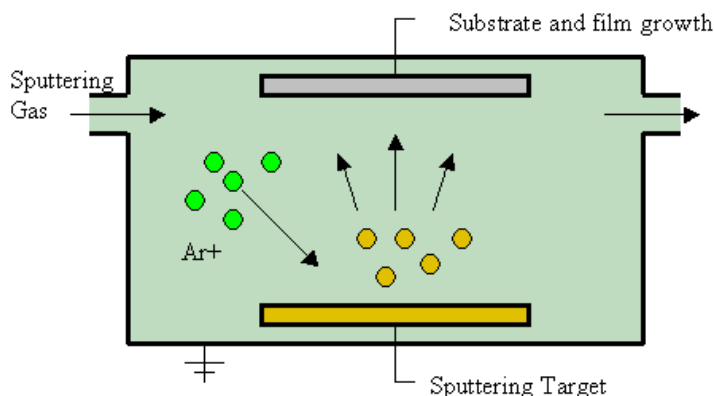
4.4.1.1 Εξάχνωση υπό Κενό

Η εξάχνωση υπό κενό[15] είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος ανάπτυξης λεπτών υμενίων μετάλλων κατά τον οποίο θερμαίνουμε το υλικό σε υψηλό κενό ($>10^{-6}$ mTorr). Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό δημιουργούν μεγάλη κινητικότητα στα μόρια με αποτέλεσμα να δημιουργείται ατμός από το υπό εναπόθεση υλικό. Ο ατμός έχει την τάση να κατευθύνεται προς τις ψυχρότερες περιοχές οπότε ψύχοντας το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση πετυχαίνουμε την ανάπτυξη του υμενίου. Η εξάχνωση αυτή πραγματοποιείται είτε με θέρμανση του προς εξάχνωση

υλικού με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, είτε με τον βομβαρδισμό του υλικού με ηλεκτρόνια, από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (electron gun).

4.4.1.2 Θρυμματισμός

Η τεχνική του θρυμματισμού[16] ενδείκνυται στη δημιουργία ατμού από το υπό εναπόθεση υλικό και την εναπόθεσή του στο ψυχρό υπόστρωμα. Στον χώρο μεταξύ ανόδου (υπόστρωμα) και στόχου (υλικό εναπόθεσης) δημιουργείται ένα πλάσμα αδρανούς αερίου, που είναι συνήθως αργό, και το οποίο μέσω των συγκρούσεων του με το στόχο αποκολλά τα άτομα ή τα μόρια του στόχου, και τα οποία με τη σειρά τους κατευθύνονται προς το υπόστρωμα (σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της φυσικής εναπόθεσης από ατμό

Στο dc-sputtering εφαρμόζεται υψηλής dc τάσης για τη δημιουργία της εκκένωσης και συνήθως χρησιμοποιείται και στην εναπόθεση μετάλλων, ενώ στο rf-sputtering εφαρμόζεται εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας για τον περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου και χρησιμοποιείται κυρίως στην εναπόθεση διηλεκτρικών.

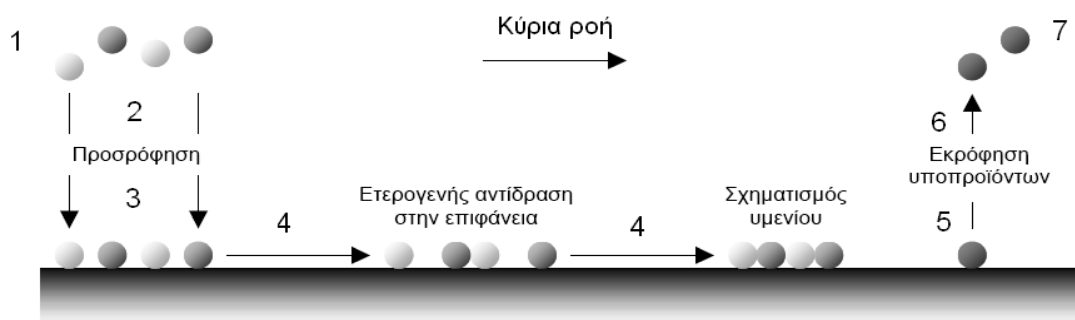
Στο magnetron-sputtering[17] αναπτύσσονται μαγνητικά πεδία από μόνιμους μαγνήτες που έχουν ως σκοπό τον περιορισμό του πλάσματος σε συγκεκριμένο χώρο για την αύξηση της ομοιομορφίας του υμενίου.

4.4.2 Χημική εναπόθεση από ατμό

Η Χημική Εναπόθεση από Ατμό (Chemical Vapor Deposition, CVD)[18] είναι η διαδικασία της χημικής σύνθεσης υλικών κατά την οποία τα συστατικά της αέριας φάσης αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος σχηματίζοντας ένα στερεό προϊόν. Τα βήματα που γίνονται κατά την διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμού είναι τα εξής (σχήμα 4.2):

- 1.Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων στην περιοχή της εναπόθεσης.
- 2.Μεταφορά των αντιδρώντων αερίων με την διάχυση από την κύρια ροή των αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω ενός οριακού στρώματος.
- 3.Προσρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- 4.Επιφανειακή διάχυση και η αντίδραση των αντιδρώντων με τη στερεά επιφάνεια και τον σχηματισμό του υμενίου.

5. Εκρόφηση από την επιφάνεια του υποστρώματος των υποπροϊόντων της αντίδρασης
6. Μεταφορά των υποπροϊόντων με την διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος στην κύρια ροή των αερίων.
7. Μεταφορά των υποπροϊόντων με την μεταγωγή μακριά από την περιοχή της εναπόθεσης.



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων της χημικής εναπόθεσης από ατμό

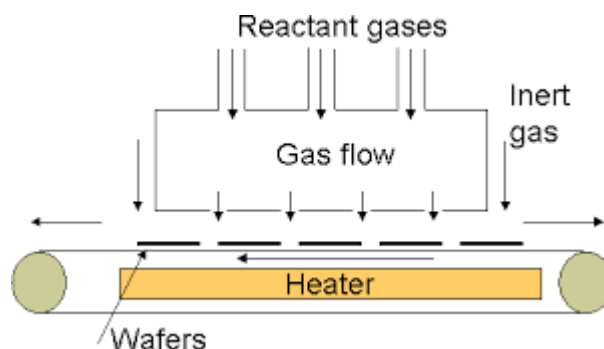
Οριακό στρώμα ορίζεται ως το στρώμα που δημιουργείται από την ιξώδη φύση των πραγματικών αερίων και έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνσή τους από τις σταθερές περιοχές του αντιδραστήρα, όπως είναι τα τοιχώματά του και τα υποστρώματα.

Η Χημική Εναπόθεση από τον Ατμό διαχωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, την Χημική Εναπόθεση από Ατμό Ατμοσφαιρικής Πίεσης (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, APCVD), την Χημική Εναπόθεση από Ατμό Χαμηλής Πίεσης (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) και την Χημική Εναπόθεση από Ατμό ενισχυμένη με πλάσμα (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD).

4.4.2.1 Χημική εναπόθεση από ατμό ατμοσφαιρικής πίεσης

Η Χημική Εναπόθεση από Ατμό Ατμοσφαιρικής Πίεσης είναι η πιο απλή διαδικασία χημικής εναπόθεσης στην οποία χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας ατμοσφαιρικής πίεσης (σχήμα 4.3). Πρόκειται ουσιαστικά για έναν αντιδραστήρα με ψυχρά τοιχώματα οποία δεν θερμαίνονται. Αντίθετα, τα υποστρώματα θερμαίνονται, θερμαίνοντας με αυτόν τον τρόπο τη βάση πάνω στην οποία είναι τοποθετημένα. Η διαδικασία της Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιείται κυρίως για την εναπόθεση επιταξιακού πυριτίου (epitaxial silicon) και διοξειδίου του πυριτίου (dioxide silicon).

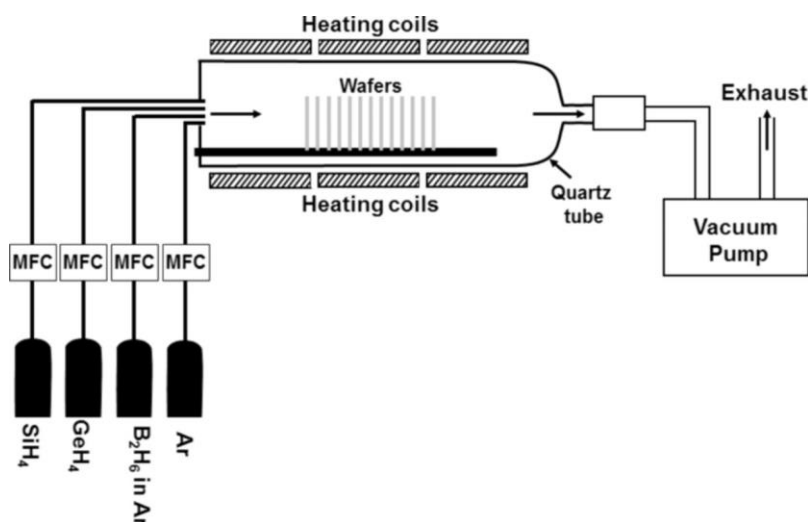
Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της χημικής εναπόθεσης από ατμό ατμοσφαιρικής πίεσης

4.4.2.2 Χημική εναπόθεση από ατμό χαμηλής πίεσης

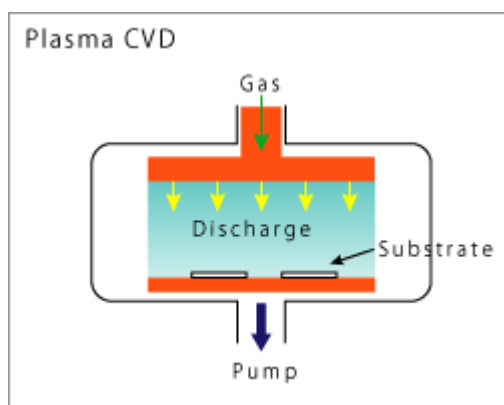
Στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό Χαμηλής Πίεσης χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας χαμηλής πίεσης (σχήμα 4.4). Μειώνοντας την συνολική πίεση της κύριας ροής των αερίων αυξάνεται η διάχυση των αερίων και επεκτείνεται το καθεστώς ελεγχόμενης αντίδρασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης από ατμό χαμηλής πίεσης.

4.4.2.3 Χημική εναπόθεση από ατμό ενισχυμένη με πλάσμα

Το σύστημα της Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό ενισχυμένης με πλάσμα αποτελείται από δύο παράλληλα ηλεκτρόδια, που ανάμεσά τους δημιουργείται το πλάσμα (ιονισμένο αέριο). Τα δισκία τοποθετούνται στο κάτω ηλεκτρόδιο το οποίο θερμαίνεται (σχήμα 4.5)[19].



Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης από ατμό ενισχυμένη με πλάσμα

Η εναπόθεση πραγματοποιείται από το βομβαρδισμό των δισκιδίων από τα ιόντα του πλάσματος .

4.4.3 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων με χημικές διαδικασίες υγρής φάσης

Η ανάπτυξη των ανόργανων λεπτών υμενίων από τις υγρές φάσεις με χημικές αντιδράσεις επιτυγχάνεται με διαδικασίες εναπόθεσης τόσο ηλεκτρολυτικές όσο και μη ηλεκτρολυτικές.

4.4.3.1 Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Electroplating)

Στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση[20] ένα μεταλλικό στρώμα εναποτίθεται στην κάθοδο μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, η οποία αποτελείται από ένα θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δηλαδή ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα, από τα περνά το ηλεκτρικό ρεύμα.

Τα πιο χρήσιμα ηλεκτρολυτικά εναποτιθέμενα μέταλλα είναι το ρόδιο (Rh) ο ψευδάργυρος (Zn) και το χρώμιο (Cr). Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι πολύ διαδεδομένη στη βιομηχανία και παράγει από λεπτά μέχρι πολύ παχιά υμένια.

4.4.3.2 Μη Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Electroless Plating)

Η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση[21] ή αυτοκαταλυτική επιμετάλλωση είναι η διαδικασία επιμετάλλωσης της επιλεκτικής εναπόθεσης στην οποία τα μεταλλικά ιόντα ανάγονται σε ένα μεταλλικό ή μονωτικό υπόστρωμα με έναν αναγωγικό παράγοντα στο διάλυμα. Τα πλεονεκτήματα της μη ηλεκτρολυτικής (χωρίς ηλεκτρόδια) επιμετάλλωσης είναι η εναπόθεση πάνω σε πλαστικά και η επιλεκτική εναπόθεση η οποία περιορίζεται σε μερικά μέταλλα και ορισμένα κράματα. Τα πιο διαδεδομένα είναι το νικέλιο (Ni) και τα κράματά του καθώς και ο χαλκός (Cu).

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων (PSCs), καθώς και οι διαδικασίες κατασκευής τους. Επίσης, περιγράφονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των λεπτών υμενίων και των πολυμερικών διατάξεων.

5.1 Υλικά κατασκευής πολυμερικών φωτοβολταϊκών

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκαν διατάξεις PSCs, η σχηματική αναπαράσταση των οποίων παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικών φωτοβολταϊκών

Για την κατασκευή των διατάξεων PSCs χρησιμοποιήθηκαν ένα διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο Οξειδίου του κασσιτέρου νοθευμένο με φθόριο (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), που είναι η άνοδος των διατάξεων, ένα στρώμα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL), το στρώμα του φωτοενεργού υμενίου που αποτελείται συνήθως από ένα μείγμα πολυμερικού δότη και φουλερενίου (μεικτή ετεροεπαφή, Bulk Heterojunction, BHJ), και μια μεταλλική κάθοδος (σχήμα 5.1). Στη συνέχεια, περιγράφονται αναλυτικά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή και τον χαρακτηρισμό των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Υποστρώματα

Η επιλογή των υποστρωμάτων εξαρτάται από την εκάστοτε εφαρμογή. Έτσι για την κατασκευή διατάξεων PSCs, χρησιμοποιήθηκαν *γυάλινα υποστρώματα* πάνω στα οποία είχε εναποτεθεί το ηλεκτρόδιο οξειδίου κασσιτέρου νοθευμένο με φθόριο (*Fluorine-doped Tin Oxide, FTO*), για να είναι εφικτή η διέλευση φωτός προς τη διάταξη.

Για τον χαρακτηρισμό των υμενίων μέσω της Φασματοσκοπίας Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM), της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Microscopy, UPS) ή Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Microscopy, XPS), της Περίθλασης Ακτίνων-X (X-ray Diffraction, XRD), της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (Infrared spectroscopy, IR), και της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε ένα *δισκίο πυριτίου (Si)*. Για τον χαρακτηρισμό των υμενίων μέσω της Φασματοσκοπίας Απορρόφησης, χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα ο *χαλαζίας (quartz)*, ο οποίος είναι διαφανής στην ορατή και υπεριώδη φασματική περιοχή.

Ηλεκτρόδια

Στις διατάξεις PSCs που βασίζονται στα οξειδία μολυβδαινίου τα οποία υπόκεινται σε ανόπτηση με μικροκύματα (βλ. Κεφάλαιο 6), ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε το διαφανές ηλεκτρόδιο οξειδίου κασσιτέρου νοθευμένο με φθόριο (*Fluorine-doped Tin Oxide, FTO*), το οποίο είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο όλων των διατάξεων ήταν ένα υμένιο *Αλουμινίου (Al)*, το οποίο είναι η κάθοδος των διατάξεων.

Στρώμα εξαγωγής οπών

Το πολυμερές πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολυ(σουλφονικό στυρόλιο) (*poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS*) χρησιμοποιήθηκε ως υμένιο εξαγωγής οπών στις διατάξεις αναφοράς PSCs, το οποίο επιστρώθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα/FTO, έτσι ώστε να μειωθεί το έργο εξόδου (PEDOT:PSS EF \approx 5.2 eV) και συνεπώς ο φραγμός δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και του επιπέδου HOMO του πολυμερούς που αποτελεί το φωτοενεργό στρώμα των διατάξεων, όπως επίσης και για να μειώσει την τραχύτητα της επιφάνειας του FTO, με αποτέλεσμα να μειωθεί το ρεύμα διαρροής. Το PEDOT:PSS είναι ένα αγώγιμο πολυμερές τύπου p, που αποτελείται από το συζευγμένο πολυμερές πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) (*poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*), PEDOT) παράγωγο του πολυθειοφαίνιου, νοθευμένο με το πολύ(στυρενοσουλφονικό ιόν (*poly(styrenesulfonate), PSS*)).

Επίσης, τα οξειδία του μολυβδαινίου (MoO_3) χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα εξαγωγής σε PSCs, αντικαθιστώντας το PEDOT:PSS. Τα οξειδία του μολυβδαινίου τροποποιούν την διεπιφάνεια FTO/Πολυμερικού ημιαγωγού, σχηματίζοντας ωμικές επαφές με το FTO και ενισχύοντας έτσι την εξαγωγή των οπών. Τα υμένια των οξειδίων μολυβδαινίου εναποτέθηκαν με ένα σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα, το οποίο περιγράφεται παρακάτω. Τα χαρακτηριστικά της εναπόθεσής τους και τα αέρια αντιδραστήρια της χημικής εναπόθεσης από ατμό παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1 και 5.2, αντίστοιχα.

Στρώμα μεικτής ετεροεπαφής (BHJ)

Ως φωτοενεργό στρώμα των διατάξεων PSCs χρησιμοποιήθηκε το μείγμα *P3HT:PC₇₁BM*. Το πολυμερές πολυ(3-εξυλ θειοφαίνιο) (*poly(3-hexylthiophene)*, P3HT) αποτελεί το δότη των οπών και το [6,6]-φαίνυλ-C70 μεθυλεστέρας βουτυρικού οξέος ([6,6]-phenyl-C71 butyric acid methyl ester, PC₇₁BM) τον αποδέκτη των ηλεκτρονίων.

Πίνακας 5.1: Τύποι ανόργανων υλικών

Ανόργανα Υλικά	Εφαρμογή	Χαρακτηριστικά	Προμηθευτής
Νήμα Μολυβδαινίου (Mo)	Χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα	Διάμετρος 0.5 mm	Strem Chemicals

Πίνακας 5.2: Τύποι αέριων αντιδραστηρίων

Αέρια αντιδραστήρια	Εφαρμογή	Προμηθευτής
Μείγμα αναγωγής Αζώτου : Υδρογόνου (Forming Gas 90 % N ₂ , 10 % H ₂)	Χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα	Air liquid

5.2 Διαδικασία κατασκευής πολυμερικής φωτοβολταϊκής διάταξης

Τα στάδια κατασκευής μιας πολυμερικής φωτοβολταϊκής διάταξης είναι τα εξής:

Καθαρισμός υποστρωμάτων FTO

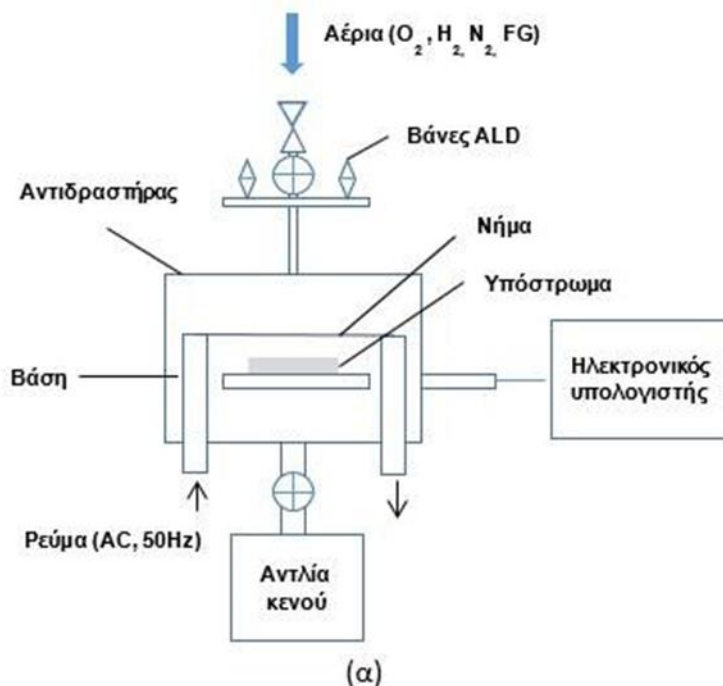
Ο καθαρισμός του υποστρώματος FTO αποτελεί σημαντικό παράγοντα της σταθερότητας και της καλής λειτουργίας της διάταξης, καθώς οργανικά υπολείμματα, ακαθαρσίες και η μεγάλη τραχύτητα της επιφάνειας του FTO μπορεί να οδηγήσουν σε κακή λειτουργία του PSC. Οι διεργασίες καθαρισμού του υποστρώματος FTO που ακολουθήθηκε για την κατασκευή πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι:

- Μηχανικός καθαρισμός με υπερήχους και τους ακόλουθους διαλύτες:
 - ✓ Διάλυμα απιονισμένου νερού: εμφανιστή (developer) AZ σε αναλογία 10:1 για 10'
 - ✓ Απιονισμένο νερό για 10'
 - ✓ Ακετόνη για 10'
 - ✓ Ισοπροπανόλη για 10'
- Στέγνωμα με ροή αζώτου

Εναπόθεση του στρώματος εξαγωγής οπών οξειδίου μολυβδαινίου ή PEDOT:PSS.

- **Εναπόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου μέσω εξάχνωσης:**
Υποστοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν πάνω στο FTO μέσω ενός συστήματος χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (Hot-Wire Chemical Vapor Deposition, HW-CVD). Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται το σύστημα HW-CVD. Το σύστημα HW-CVD αποτελείται από έναν αντιδραστήρα από ανοξείδωτο ασάλι, μέσα στον οποίο τοποθετείται το υπόστρωμα, 2 εκατοστά πιο κάτω από το μεταλλικό νήμα, το οποίο θερμαίνεται με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος.
Η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα ρυθμίζεται στα 80 mTorr και μια βαλβίδα καθοδηγούμενη από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή επιτρέπει την ροή του επιθυμητού αερίου, το οποίο στην παρούσα εργασία ήταν ένα μείγμα αναγωγής Αζώτου : Υδρογόνου (Forming gas, 90 % άζωτο και 10 % υδρογόνο), και αποτελεί το περιβάλλον της εναπόθεσης.
Τα οξείδια του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν ως στρώματα εξαγωγής οπών σε PSCs, θερμαίνοντας ένα νήμα μολυβδαινίου στους 650 °C.
Η στοιχειομετρία των οξειδίων εξαρτάται από το περιβάλλον της εναπόθεσης, ενώ το πάχος τους καθορίζεται από τη διάρκεια της εναπόθεσης. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης των μεταλλικών οξειδίων, τα υποστρώματα παρέμεναν σε θερμοκρασία δωματίου.

Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Εικόνα 5.1: (α) Σχηματική αναπαράσταση συστήματος χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα, (β) εικόνα του συστήματος HW-CVD και (γ) εικόνα του εσωτερικού του αντιδραστήρα

- **Εναπόθεση PEDOT:PSS:** Το υμένιο PEDOT:PSS, πάχους 40 nm, εναποτέθηκε πάνω από το FTO με περιστροφή στις 7000 στροφές/λεπτό (rpm) για 40 sec. Σημειώνεται πως το εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα του PEDOT:PSS διέρχεται από φίλτρο φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (Polyvinylidene fluoride, PVDF) διαμέτρου πόρων 0.45 μm πριν την επίστρωσή του, γιατί έχει την τάση να διαχωρίζεται σε δύο φάσεις (μία πλούσια σε PEDOT και μία πλούσια σε PSS) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα που οδηγούν σε κακής ποιότητας υμένα. Στη συνέχεια, το υμένιο PEDOT:PSS τοποθετήθηκε σε μια θερμαινόμενη πλάκα και θερμάνθηκε στους 140 °C για 30 λεπτά.

Εναπόθεση του φωτοενεργού στρώματος μεικτής ετεροεπαφής (BHJ)

Μετά την εναπόθεση του στρώματος εξαγωγής των οπών ακολουθεί η εναπόθεση του φωτοενεργού στρώματος BHJ των πολυμερικών φωτοβολταϊκών. Έτσι ένα ενεργό στρώμα πάχους 100 nm αποτελούμενο από ένα μείγμα P3HT:PC₇₁BM (1:0.8 wt %) εναποτέθηκε με περιστροφή από τα διάλυμά του σε χλωροφόρμιο συγκέντρωσης 10 mg/mL. Μετά την επίστρωση το φωτοενεργό στρώματα BHJ P3HT:PC₇₁BM θερμάνθηκε στους 135 °C για δέκα λεπτά.

Εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου

Η κατασκευή των PSCs ολοκληρώνεται με την εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου, η οποία γίνεται με θερμική εξάχνωση υπό κενό (εικόνα 5.2). Συγκεκριμένα, ένα πλακίδιο Αλουμινίου τοποθετείται σε ειδικό μεταλλικό καλαθάκι (αντίσταση βολφραμίου) και ο θάλαμος απομονώνεται από το περιβάλλον, ενώ δημιουργούνται συνθήκες κενού με χρήση μηχανικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως έως ότου η πίεση φτάσει περίπου στα $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Στη συνέχεια, το μεταλλικό καλαθάκι διαρρέεται από ρεύμα και θερμαίνεται με αποτέλεσμα το Αλουμίνιο να εξαχνωθεί και να εναποτεθεί στα δείγματα που είναι στερεωμένα ακριβώς πάνω από το καλαθάκι. Τα δείγματα καλύπτονται με κατάλληλες μάσκες (shadow masks), προκειμένου το Αλουμίνιο να εναποτεθεί σε συγκεκριμένες περιοχές. Έτσι, η ενεργός επιφάνεια της κάθε διόδου καθορίζεται στα 12.56 mm². Το πάχος του Αλουμινίου εξαρτάται από την απόσταση των δειγμάτων από το μεταλλικό καλαθάκι και από το ρυθμό εξάχνωσης, που εξαρτάται από το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εναποτέθηκε υμένιο Αλουμινίου πάχους 150 nm, περίπου.



Εικόνα 5.2: Θερμικός εξαχνωτής με τον οποίο γίνεται η εναπόθεση του Αλουμινίου

5.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων είναι η φασματοσκοπική ελλεισομετρία (spectroscopic ellipsometry, SE), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM), η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), η φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού φωτός (UV-Vis spectroscopy), η ανάλυση της τοπογραφίας της επιφάνειας με προφιλόμετρο, και η μέτρηση της ειδικής αντίστασης με ακίδα τεσσάρων σημείων (Four-Point Probe).

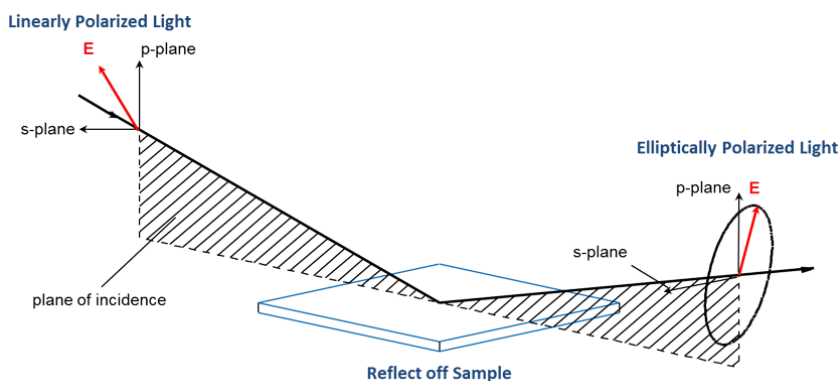
5.3.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR Spectroscopy)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR spectroscopy) είναι μια τεχνική ανάλυσης υλικών, όπου το υπέρυθρο φάσμα αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» ενός δείγματος με τις κορυφές απορρόφησης να αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων από τα οποία αποτελείται το δείγμα. Για κάθε υλικό υπάρχει ένας και μόνος συνδυασμός ατόμων, επομένως, δεν μπορεί να υπάρξουν δύο υλικά με το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Ως εκ τούτου, η υπέρυθρη φασματοσκοπία μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) του κάθε ενός υλικού. Επιπλέον, η ένταση των κορυφών ενός υπέρυθρου φάσματος αποτελεί μια άμεση ένδειξη της ποσότητας του υλικού.

Συνεπώς, υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από μια πηγή μέλανος σώματος (black-body), η δέσμη της οποίας διέρχεται από μια σχισμή ελέγχοντας την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα. Στη συνέχεια, η δέσμη εισέρχεται στο συμβολόμετρο όπου και «κωδικοποιείται». Πιο συγκεκριμένα, η εισερχόμενη στο συμβολόμετρο δέσμη διαιρείται σε δύο οπτικές δέσμες. Η μία δέσμη ανακλάται από ένα επίπεδο κάτοπτρο, το οποίο είναι τοποθετημένο σε μια συγκεκριμένη θέση, ενώ η άλλη δέσμη ανακλάται από ένα άλλο επίπεδο κάτοπτρο, το οποίο είναι τοποθετημένο πάνω σε ένα μηχανισμό που μετακινεί το κάτοπτρο μερικά χιλιοστά μακριά από το διαχωριστή της δέσμης. Επειδή το μήκος της διαδρομής που διανύει η μία δέσμη είναι σταθερό, ενώ το άλλο μεταβάλλεται καθώς το κάτοπτρο μετακινείται, το σήμα που εξέρχεται από το συμβολόμετρο είναι το αποτέλεσμα της παρεμβολής των δύο δεσμών. Έπειτα, η δέσμη εισέρχεται στο θάλαμο που βρίσκεται το δείγμα και το διαπερνά ή ανακλάται από την επιφάνειά του, ανάλογα με την ανάλυση. Οι απορροφούμενες από το δείγμα συχνότητες της δέσμης αποτελούν μοναδικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Η δέσμη τελικά φτάνει στον ανιχνευτή για την τελική μέτρηση. Τέλος, το μετρούμενο σήμα ψηφοποιείται και αποστέλλεται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier, οπότε και προκύπτει το υπέρυθρο φάσμα.

5.3.2 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία (SE)

Η φασματική ελλειψομετρία αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μέθοδο μελέτης λεπτών υμενίων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός η οποία αλληλοεπιδρά με το προς ανάλυσης υλικό και σε κάθε μήκος κύματος μετρά δύο μεγέθη, το Ψ και το Δ , που καλούνται ελλειψομετρικές γωνίες. Με εφαρμογή των εξισώσεων Fresnel και κατάλληλη μαθηματική ανάλυση των μεγεθών Ψ και Δ προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για το πάχος και τις οπτικές ιδιότητες ενός μονοστρωματικού ή ενός πολυστρωματικού δείγματος (σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2: Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με επιφάνεια λεπτών υμένων

Ειδικότερα, οι εξισώσεις Fresnel, περιγράφουν την ανάκλαση και διάθλαση μιας δέσμης πολωμένου φωτός σε ένα πολυστρωματικό υλικό και προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων Maxwell. Η ελλειψομετρική μέτρηση εκφράζεται μέσω των παραμέτρων Δ και Ψ που ονομάζονται σχετική καθυστέρηση και εξαρτώμενη από την πόλωση γωνία απωλειών, αντίστοιχα. Οι παράμετροι αυτές εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{εξίσωση 5.1})$$

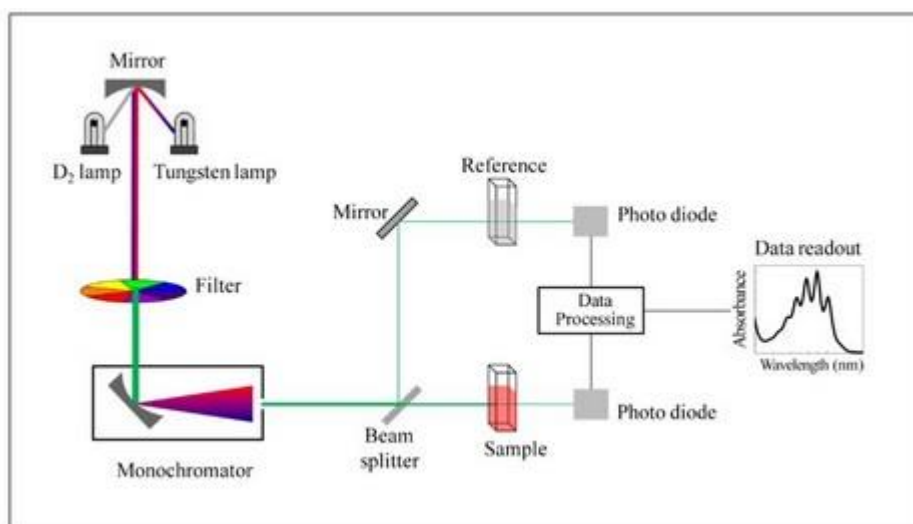
όπου τα r_p και r_s είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την p- και s- συνιστώσα του πολωμένου φωτός, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2.

Με την φασματοσκοπική ελλειψομετρία η μέτρηση του πάχους και των οπτικών ιδιοτήτων ενός υμενίου δεν είναι άμεση. Αρχικά εξάγονται οι τιμές για το Ψ και το Δ , οι οποίες κατόπιν πρέπει να αναλυθούν έτσι ώστε να προσδιορισθούν οι τιμές των ζητούμενων παραμέτρων.

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 2sec. 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.

5.3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (Uv-Vis Spectroscopy)

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού φωτός διπλής δέσμης^[25] λειτουργεί στη φασματική περιοχή 190 – 1100nm. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από μια λυχνία δευτερίου, που καλύπτει την περιοχή του υπεριώδους, και μια λυχνία αλογόνου, που καλύπτει την περιοχή του ορατού. Με ένα κατάλληλο σύστημα από κάτοπτρα επιτρέπεται κάθε φορά να φθάνει στο μονοχρωμάτορα, και επομένως και στο δείγμα, μόνο ένα μήκος κύματος. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ολογραφικό κοίλο πλέγμα, το κέντρο του οποίου καλύπτεται από 1053 γραμμές ανά χιλιοστόμετρο.



Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση οπτική διαδρομή του φασματοφωτομέτρου υπεριώδους – ορατού

Στο σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η πορεία της δέσμης ακτινοβολίας μετά από το πέρασμά της από το μονοχρωμάτορα, όπου παράγεται μια μονοχρωματική δέσμη που διαιρείται ώστε το 50% να πάει κατευθείαν στον ανιχνευτή και το άλλο 50% να περάσει μέσα από το δείγμα και μετά να φτάσει στον ανιχνευτή. Τελικά το όργανο δίνει την διαπερατότητα του δείγματος, δηλαδή το λόγο:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{εξίσωση 5.2})$$

5.3.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- 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. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια. Η εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου μπορεί να περιγραφεί ως εξής^[22]:

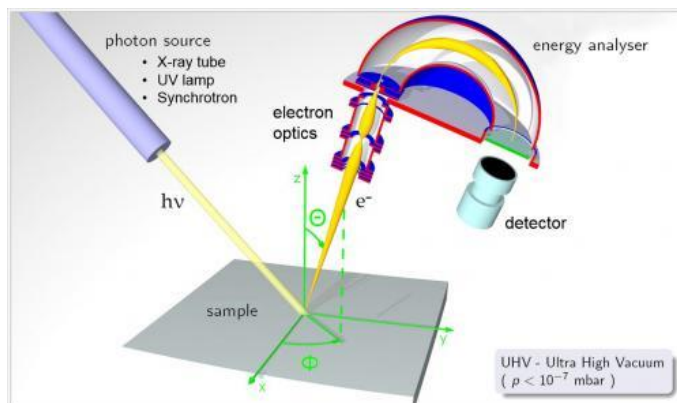
1. Απορρόφηση ενός φωτονίου από άτομο και εξαγωγή ενός φωτοηλεκτρονίου.
2. Πορεία του φωτοηλεκτρονίου προς την επιφάνεια του στερεού.
3. Διαφυγή του φωτοηλεκτρονίου από το στερεό.

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

Το βάθος διείσδυσης των ακτίνων X είναι αρκετά μεγάλο (της τάξης των μικρομέτρων, μm). Ωστόσο τα ηλεκτρόνια που τελικά εξέρχονται από την επιφάνεια και 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.

Το φάσμα των φωτοηλεκτρονίων περιέχει πληροφορίες από την επιφάνεια καθώς και από μια περιοχή μικρού βάθους ($\sim 10\text{nm}$) κοντά στην επιφάνεια. Επειδή η μέθοδος XPS ανιχνεύει στοιχεία με πολύ μικρή συγκέντρωση (από 0,1% έως 1%), είναι δυνατόν να

ανιχνευθούν προσμίξεις που απορροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού από την ατμόσφαιρα. Για την αποφυγή κάτι τέτοιου, υπάρχουν διάφορες τεχνικές που στηρίζονται στη διαφοροποίηση της επιφάνειας από την μελετώμενη περιοχή (για παράδειγμα καθαρισμός με βομβαρδισμό ιόντων).



Σχήμα 5.4: Πειραματική διάταξη μετρήσεων φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρικών ακτίνων-X

Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις XPS αποτελείται από την πηγή ακτίνων X που είναι άνοδος αλουμινίου ή μαγνησίου, από τον αναλυτή ηλεκτρονίων, δηλαδή από τον επιταχυντή ηλεκτρονίων και το σύστημα εστίασης ηλεκτρονικών φακών, από τον ανιχνευτή φωτοηλεκτρονίων, από το σύστημα δημιουργίας κενού και από άλλα βοηθητικά περιφερειακά όπως το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας του δείγματος.

Αρχικά το σήμα περνά από φίλτρα που αυξάνουν το λόγο σήματος προς θόρυβο και ομαλοποιούν την καμπύλη (smoothing). Η τεχνική ομαλοποίησης στηρίζεται σε αριθμητικές μεθόδους που προσεγγίζουν τμήματα της καμπύλης με πολυώνυμα. Ο χειριστής έχει την δυνατότητα να καθορίσει το εύρος αυτών των τμημάτων καθώς και το βαθμό των πολυωνύμων.

Το πρωτογενές σήμα βρίσκεται πάνω σε ένα υπόβαθρο (background) που συνήθως οφείλεται σε θόρυβο και στα 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 πολλές τεχνικές, όπως η τεχνική Shirley.

Μετά την αφαίρεση όλων των παρασιτικών στοιχείων γίνεται αποσυνέλιξη (deconvolution) του φάσματος. Η αποσυνέλιξη είναι μια μαθηματική τεχνική που εφαρμόζεται όταν γνωρίζουμε τα δεδομένα και τη 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.

5.3.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για τη μελέτη διεπιφανειών, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή των ανελαστικών φωτοηλεκτρονίων είναι μικρότερη από 10° Å. Η βασική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την ερμηνεία των φασμάτων UPS είναι:

$$BE = h\nu - E_{\text{κιν}} - \Phi_{\text{SP}} \quad (\text{εξίσωση 5.3})$$

όπου BE είναι η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου, $h\nu$ η ενέργεια του φωτονίου, $E_{\text{κιν}}$ η κινητική ενέργεια και Φ_{SP} η σταθερά του φασματόμετρου (το έργο εξόδου του φασματόμετρου).

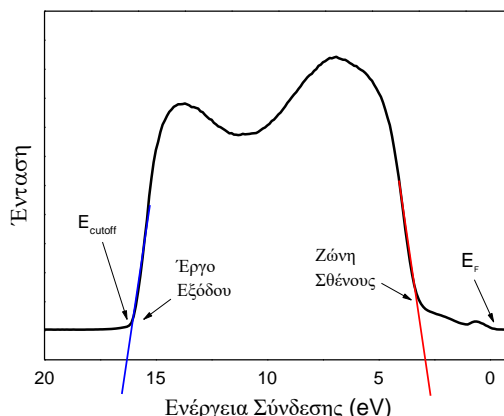
Στη μέθοδο UPS, ως πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται μια λάμπα εκκένωσης Ηλίου (He) ή Νέου (Ne).

Πίνακας 5.3: Πηγές παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας

Πηγή	Ενέργεια (eV)
He I	21.2
He II	40.8
Ne I	16.6
Ne II	26.8

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου η διέγερση του στερεού δείγματος με υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος. Η ενέργεια των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας είναι της τάξης των 10 eV έως 40 eV, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα να έχουν χαμηλή ενέργεια σύνδεσης, και άρα προέρχονται από τη ζώνη σθένους του δείγματος. Ως εκ τούτου, με τη μέθοδο UPS, μελετάται λεπτομερώς η δομή της ζώνης σθένους μιας επιφάνειας, καθώς και οι μεταβολές της, και προσδιορίζεται η θέση του επιπέδου κενού και οι μετατοπίσεις του, που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού.

Στο σχήμα 5.5, ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων και ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στο πλήθος των εξερχόμενων ηλεκτρονίων. Ο οριζόντιος άξονας έχει κανονικοποιηθεί ώστε η τιμή $BE=0$ να αντιστοιχεί στο επίπεδο Fermi, E_F , του υλικού, το οποίο χωρίζει τις πλήρεις από τις άδειες ενεργειακές καταστάσεις. Επομένως, στις χαμηλές τιμές ενέργειας σύνδεσης υπολογίζεται η ζώνη σθένους του υλικού, όπου στο παράδειγμα του σχήματος 5.5 η ζώνη σθένους του στερεού βρίσκεται 3.2 eV κάτω από το επίπεδο Fermi ($EB=0$). Η κορυφή στα 1.1 eV αντιστοιχεί στην παρουσία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού.



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους

Επίσης με την μέθοδο UPS, υπολογίζεται το έργο εξόδου του υλικού. Μόνο τα φωτοηλεκτρόνια με κινητική ενέργεια υψηλότερη από το έργο εξόδου (Work Function, WF) του δείγματος, μπορούν να διαφύγουν από την επιφάνειά του, κατά συνέπεια το έργο εξόδου καθορίζεται από τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας των φωτονίων και το πλάτος του φάσματος, το οποίο δίνεται από το κατώφλι των υψηλών ενεργειών σύνδεσης (E_{cutoff}). Στο κατώφλι των υψηλών ενεργειών σύνδεσης η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι μηδέν, επομένως σύμφωνα με τη σχέση 5.3 προκύπτει:

$$\Phi_{SP} = h\nu - E_{cutoff} \quad (\text{εξίσωση 5.4})$$

5.3.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

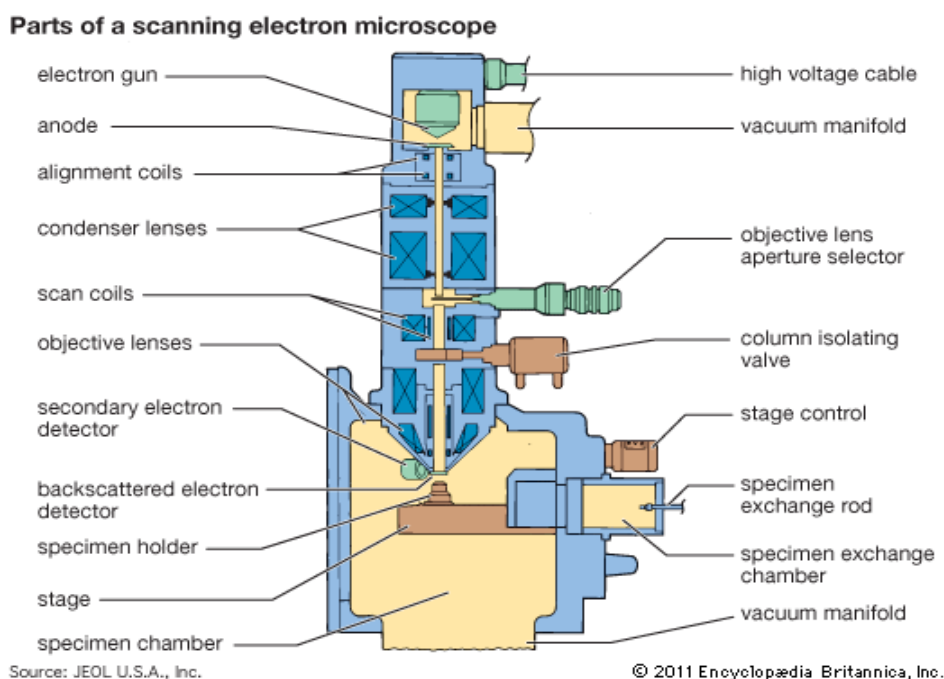
Όπως και το αναλογικό μικροσκόπιο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [23] μπορεί να σχηματίσει είδωλο μεγαλύτερο του αντικειμένου με τη διαφορά πως αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων και οι φακοί του, που ονομάζονται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί είναι πηνία. Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, όπου διακρίνονται το «κανόνι» ηλεκτρονίων, οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, και οι ανιχνευτές δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

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

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται συνήθως από το «κανόνι» ηλεκτρονίων που βασίζεται στη θερμιονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Τα πηνία, δηλαδή οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, είναι τυλιγμένα γύρω από τον πυρήνα μαλακού σιδήρου.

Τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης ονομάζονται πρωτογενή και μπορεί να σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Στην ελαστική σκέδαση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τον πυρήνα ή τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και αλλάζουν κατεύθυνση, όχι όμως ενέργεια. 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 ανελαστική σκέδαση το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος) ή πλάσμονια (ταλαντώσεις φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγώγιμα υλικά) ή ιονίζει τα άτομα του υλικού με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X από τις οποίες, με κατάλληλο ανιχνευτή, γίνεται ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία προήλθαν.



Σχήμα 5.6: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

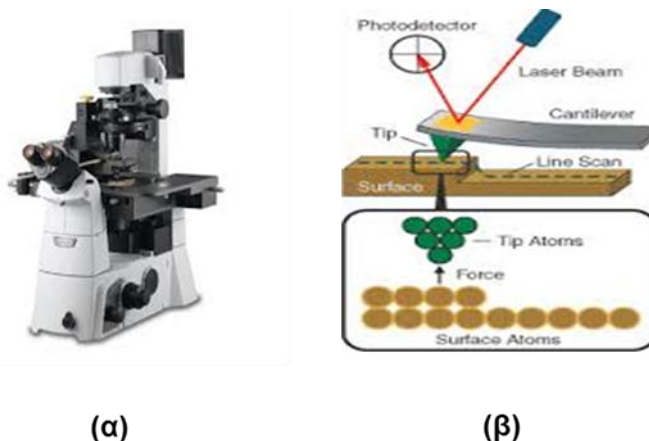
Εκτός από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια, υπάρχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, δηλαδή ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας, που προέρχονται από το δείγμα μετά την ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αυτά που προέρχονται από της 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 (σκέδαση Rutherford), με αποτέλεσμα να δίνουν μια εκτίμηση της σύστασης του δείγματος.

Τυπικές τιμές ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων είναι 1 – 40keV και διακριτικής ικανότητας 3 – 5nm.

5.3.7 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων είναι μια απλή ως προς την ιδέα τεχνική. Στο Σχήμα 5.7 βλέπουμε το σχηματικό διάγραμμα ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων. Μια βελόνα λειασμένη σε ατομικό επίπεδο η οποία είναι τοποθετημένη επάνω σε ένα πολύ ελαστικό βραχίονα σαρώνει την επιφάνεια. Η μορφολογία της επιφάνειας προκαλεί τη μετατόπιση του βραχίονα μέσω ατομικών δυνάμεων, η οποία ανιχνεύεται από την ανάκλαση μιας ακτίνας λέιζερ.

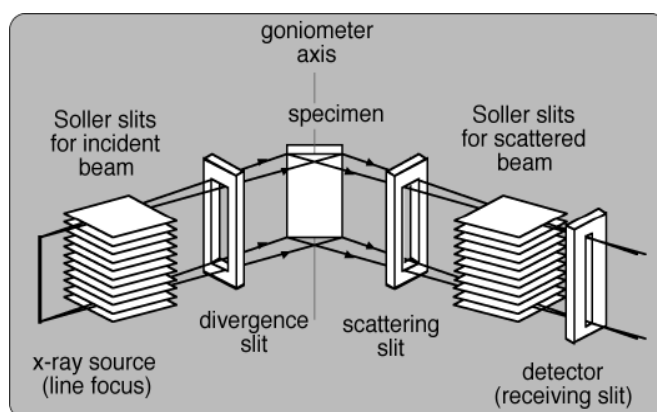


Σχήμα 5.7: (α) Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης και (β) σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM)

Πιο συγκεκριμένα, το άνω μέρος του βραχίονα είναι οπτικά γυαλισμένο, με αποτέλεσμα η ακτίνα λέιζερ που προσπίπτει στο βραχίονα να ανακλάται και να ανιχνεύεται από μία φωτοδίοδο. Όταν ο βραχίονας μετατοπιστεί επάνω ή κάτω, ανάλογα με τη μορφολογία της επιφάνειας, δεν ανιχνεύεται το λέιζερ από τη φωτοδίοδο. Ο 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 .

5.3.8 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD)

Στο σχήμα 5.7 απεικονίζεται ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X[24], τα κύρια μέρη του οποίου είναι η πηγή ακτίνων X, ο δειγματοφορέας, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής.



Σχήμα 5.8: Σχηματικό διάγραμμα περιθλασιμέτρου ακτίνων-X (XRD)

Το κάθε δείγμα τοποθετείται στον επίπεδο δειγματοφορέα. Μια αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων X από την πηγή, περνά από κατάλληλα διαφράγματα (divergence slit) και περιθλάται από το δείγμα. Στη συνέχεια συγκλίνει και περνά από άλλο διάφραγμα (antiscatter slit), ευθυγραμμίζεται και προσπίπτει στο μονοχρωμάτορα (κρύσταλλος

γραφίτη) όπου αφαιρείται η συνεισφορά της ακτινοβολίας Κβ και στη συνέχεια ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή.

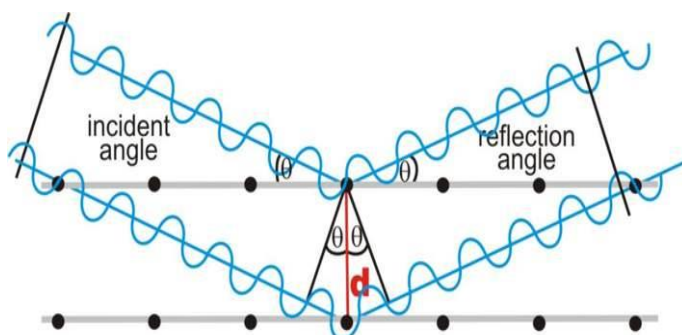
Η σχισμή του ανιχνευτή, όπως και ο ίδιος ο ανιχνευτής, κινείται πάνω στον κύκλο μέτρησης έτσι ώστε να σαρώνει το επιθυμητό εύρος γωνιών 2θ η σάρωση είναι τύπου $\theta/2\theta$ δηλαδή αν η επιφάνεια του δειγματοφορέα σχηματίζει γωνία θ με τη διεύθυνση διάδοσης της αρχικής δέσμης, ο ανιχνευτής βρίσκεται πάνω στον κύκλο μέτρησης σε γωνία 2θ ως προς την αρχική δέσμη. Για να έχουν η επιφάνεια του δείγματος και ο ανιχνευτής σε κάθε χρονική στιγμή αυτή τη γωνιακή σχέση θα πρέπει ο ανιχνευτής να στρέφεται με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα από το δειγματοφορέα.

Επομένως με τον τύπο σάρωσης $\theta/2\theta$ η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου - ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα σαν κάτοπτρο. Η σχετική κίνηση δειγματοφορέα και ανιχνευτή προέρχεται από το νόμο του Bragg.

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg δύο δέσμες ακτίνων Χ σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά πλεγματικά επίπεδα, αν η συνολική διαφορά διαδρομής των δύο κυμάτων είναι ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, $\Delta = n\lambda$, όπου $n=1,2,3,\dots$ (σχήμα 5.9). Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

(εξίσωση 5.5)

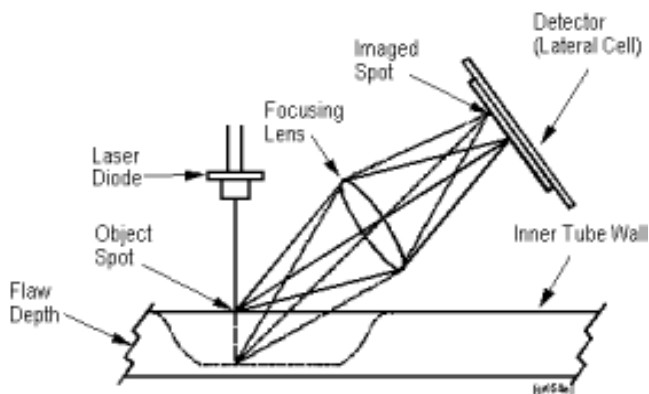


Σχήμα 5.9: Νόμος Bragg, $2d\sin\theta = n\lambda$

Στην παραπάνω σχέση οφείλουν την ονομασία τους, οι «ανακλάσεις Bragg», χαρακτηριστικές κορυφές ενός περιθλασιγράμματος ακτίνων Χ από κρυσταλλικά δείγματα.

5.3.9 Προφιλόμετρο

Το προφιλόμετρο επιφάνειας τύπου ακίδας[26] 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. Η βάση στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα κινείται κάτω από την ακίδα επαφής, ενώ η μετατόπιση ύψους μετριέται χρησιμοποιώντας μια μέθοδο αναπήδησης ακτινών laser, σχήμα 5.10.



Σχήμα 5.10: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας προφιλόμετρου

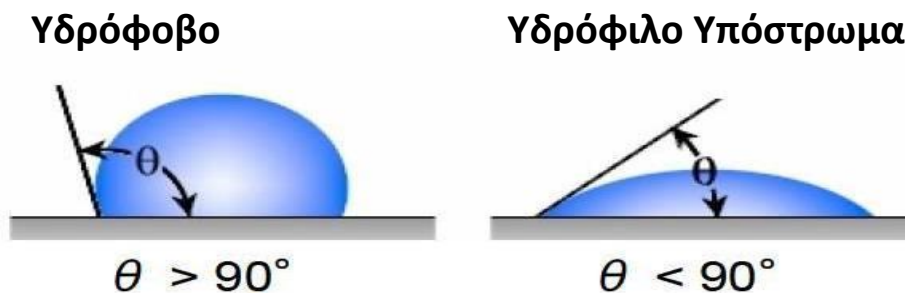
5.3.10 Μέτρηση γωνίας επαφής

Η μέτρηση της γωνίας επαφής (contact angle measurement) είναι μια απλή μέθοδος υπολογισμού της διαβροχής ενός στερεού. Η διαβροχή ενός στερεού αναφέρεται στο αν η επιφάνεια του στερεού είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη. Ως γωνία επαφής αναφέρεται η γωνία μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού όταν έρθουν σε επαφή. Η μελέτη διαβροχής περιλαμβάνει συνήθως τη μέτρηση της γωνίας επαφής ως πρωτογενές δεδομένο, που δείχνει το βαθμό διαβροχής όταν ένα υγρό και ένα στερεό αλληλεπιδρούν. Η γωνία επαφής προσδιορίζεται από τις ιδιότητες και των δύο υλικών, υγρού και στερεού, καθώς και από τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης και απώθησης μεταξύ του υγρού και του στερεού, που καθορίζονται από τις ιδιότητες αλληλεπίδρασης των τριών φάσεων (υγρό, αέριο, στερεό). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, που οφείλονται σε διαμοριακές δυνάμεις, αναφέρονται ως συνοχή και πρόσφυση. Η ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων συνοχής όμοιων μορίων, όπως οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων ενός υγρού (δηλαδή οι δεσμοί Υδρογόνου και οι δυνάμεις Van der Waals), και των δυνάμεων πρόσφυσης ανόμοιων μορίων, όπως είναι οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων ενός υγρού και ενός στερεού (δηλαδή μηχανικές και ηλεκτροστατικές δυνάμεις) καθορίζουν τη γωνία επαφής στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού. Σύμφωνα με τη εξίσωση του Young, η οποία περιγράφει θεωρητικά τη θερμοδυναμική ισορροπία των τριών φάσεων: υγρή (L), αέρια (G) και στερεή (S), η γωνία επαφής ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0 \quad (\text{εξίσωση 5.5})$$

όπου γ_{SG} είναι η διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-αερίου, γ_{SL} η διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-υγρού και γ_{LG} η διεπιφανειακή ενέργεια υγρού-αερίου.

Μικρές γωνίες επαφής ($< 90^\circ$) αντιστοιχούν σε υψηλή διαβροχή, ενώ υψηλές γωνίες επαφής ($> 90^\circ$) αντιστοιχούν σε χαμηλή διαβροχή (σχήμα 5.11).



Σχήμα 5.11: Γωνίες επαφής για υδρόφοβη και υδρόφιλη επιφάνεια στερεού

Οι γωνίες επαφής καθορίζουν μια σημαντική παράμετρο για τα στερεά, την επιφανειακή τάση ή επιφανειακή ενέργεια, η οποία ποσοτικοποιεί τα χαρακτηριστικά διαβροχής ενός στερεού υλικού. Στον πίνακα 5.2, παρουσιάζονται οι ιδιότητες μιας υδρόφιλης και υδρόφοβης επιφάνειας στερεού.

Πίνακας 5.4: Ιδιότητες υδρόφιλης και μιας υδρόφοβης επιφάνειας στερεού.

Ιδιότητες	Υδρόφιλη επιφάνεια	Υδρόφοβη επιφάνεια
Γωνία επαφής	Χαμηλή	Υψηλή
Πρόσφυση	Καλή	Ασθενή
Διαβροχή	Καλή	Ασθενή
Επιφανειακή τάση	Υψηλή	Χαμηλή

Για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης και τον προσδιορισμό της υδροφιλικότητας των επιφανειών των μεταλλικών οξειδίων και των οργανικών υμενίων της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος «Πρότυπη Μέθοδος για μετρήσεις επιφανειακής τάσης στερεών υποστρωμάτων και χρωστικών χρησιμοποιώντας μετρήσεις της γωνίας επαφής» (Standard Test Method for Measurements of the Surface Tension of Solid Coating, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements)^[7], με την οποία υπολογίστηκε η επιφανειακή τάση των υμενίων μέσω των γωνιών επαφής. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή περιγράφει τη διαδικασία μετρήσεων των γωνιών επαφής δύο υγρών, ενός πολικού (απιονισμένο νερό, deionized water) και ενός μη-πολικού (διιωδομεθάνιο, diiodomethane), γνωστής επιφανειακής τάσης, με σκοπό να υπολογιστούν οι επιφανειακές ιδιότητες των υμενίων. Χρησιμοποιώντας τη σχέση Owens-Wendt-Kaelble:

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta)}{2} = [(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2}] \quad (\text{εξίσωση 5.6})$$

όπου θ είναι η γωνία επαφής μεταξύ του υγρού και του υμενίου, γ_l η επιφανειακή τάση του υγρού, και γ^d και γ^p οι συντελεστές διασποράς και πολικότητας της επιφανειακής τάσης, αντίστοιχα, υπολογίστηκαν οι γ_s^d και γ_s^p , για κάθε υγρό, το άθροισμα των οποίων αποτελεί την επιφανειακή τάση του στερεού υμενίου, γ .

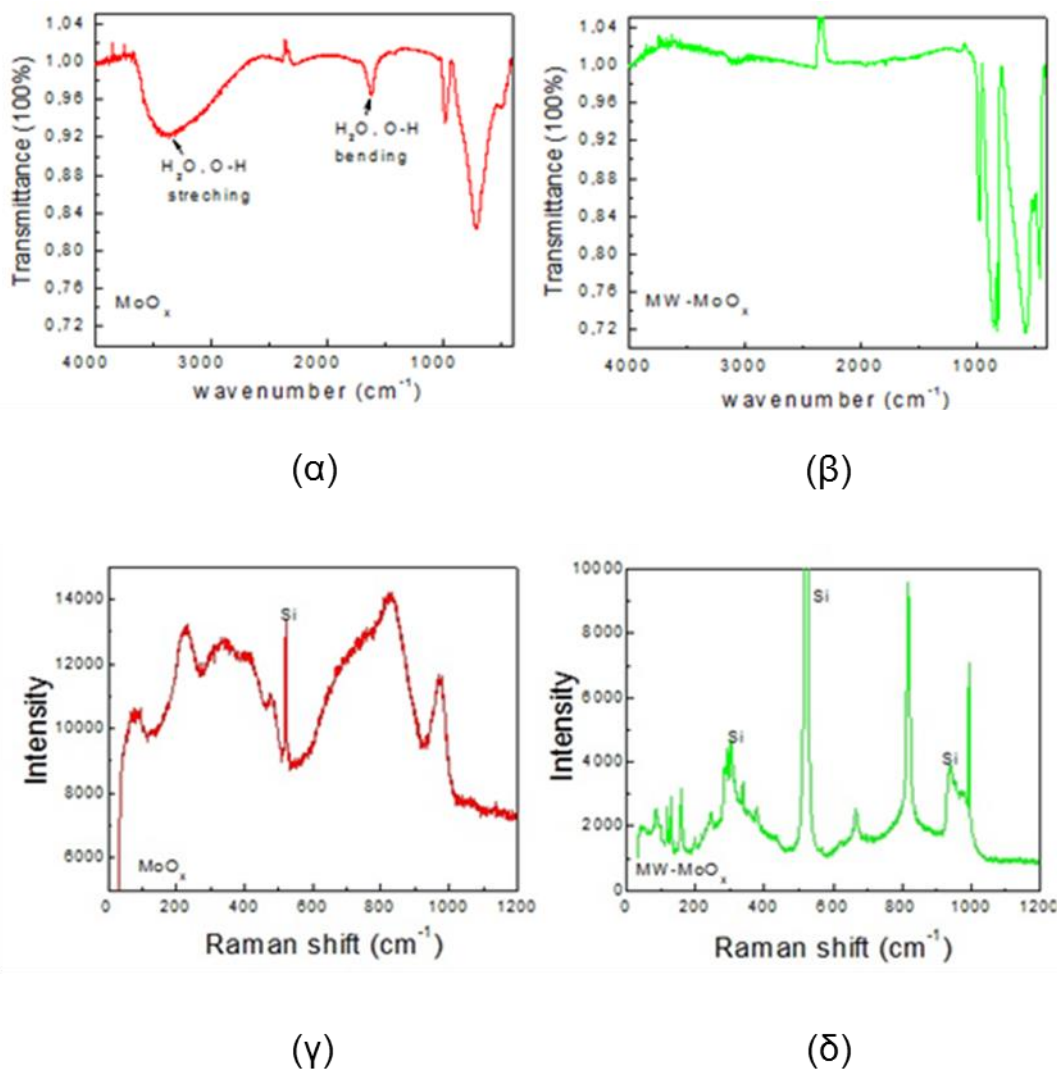
6.ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΜΕ ΥΔΡΟΓΩΝΟΜΕΝΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΩΣ ΥΜΕΝΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ

Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων χρησιμοποιώντας υμένια υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου ως στρώματα εξαγωγής οπών, τα οποία πρώτα έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα. Αν και η θερμική ανόπτηση είναι μια παραδοσιακή μέθοδος θέρμανσης διαφόρων υμενίων, η διάρκεια και η θερμοκρασία ανόπτησης μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα κατά τη διάρκεια κατασκευής μιας διάταξης PSC. Η ανόπτηση με μικροκύματα είναι μια εναλλακτική μέθοδος θέρμανσης, η οποία προσφέρει γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης, προκαλώντας δονήσεις, άρα και θέρμανση μόνο των δεσμών O-H, χωρίς να θερμαίνεται το υπόλοιπο πλέγμα του υλικού. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανόπτηση με μικροκύματα υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου μολυβδαινίου (MoOx) ως μια αποτελεσματική μέθοδος αφύγρανσης, η οποία επηρέασε την κρυστάλλωση και προκάλεσε ατομική αναδιάταξη του πλέγματος του υμενίου MoOx, όπως αποδείχθηκαν από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), φασματοσκοπίας υπέρυθρου (IR) και φασματοσκοπίας Raman. Αποδεικνύεται πως, μια μικρή έκθεση σε μικροκύματα (μερικών λεπτών) των υμενίων δεν επηρεάζει τη χημική σύσταση των οξειδίων. Παρόλα αυτά, σημαντική διαφορά παρατηρείται στη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των υμενίων των οξειδίων, σύμφωνα με τις μετρήσεις της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM), και Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) καθώς τα άμορφα υμένια των οξειδίων μετατρέπονται σε κρυσταλλικά μετά την ανόπτηση με μικροκύματα. Επιπλέον, η ανόπτηση των υμενίων των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo με μικροκύματα, μετατοπίζει το έργο εξόδου τους σε υψηλότερη ενέργεια, βελτιώνοντας τη μεταφορά των οπών, άρα και την απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Τέλος, η έκθεση των υμενίων των οξειδίων σε μικροκύματα, επηρεάζει τη νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα του φωτοενεργού υμενίου (P3HT:PC₇₁BM) που εναποτίθεται πάνω σε αυτά, βελτιώνοντας τη μεταφορά των φορέων, και επομένως τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων PSCs.

6.1 Χαρακτηρισμός υμενίων εκτεθειμένων σε μικροκύματα υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου

Η μικροκυματική ανόπτηση (microwave annealing) των υμενίων των υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου πραγματοποιείται μέσω έκθεσής τους σε μικροκύματα ισχύος 600 watt για 60 δευτερόλεπτα. Σε αυτή την παράγραφο εξετάζεται η επίδραση της μικροκυματικής ανόπτησης των υμενίων στην μορφολογία, την δομή και την χημική σύστασή τους.

Στα σχήματα 6.1α και β βλέπουμε τα φάσματα υπέρυθρου που έχουν ληφθεί κατά την εναπόθεση των οξειδίων και μετά την διαδικασία μικροκυματικής ανόπτησης (MW-MoOx) αντίστοιχα.



Σχήμα 6.1: Φάσματα υπέρυθρου υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων μολυβδαινίου (α) πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα. Φασματοσκοπία Raman υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων μολυβδαινίου (γ) πριν και (δ) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Οι κορυφές στα 1620 cm^{-1} και στα 3370 cm^{-1} , που εμφανίζονται στο φάσμα υπέρυθρου του MoO_x , αποδίδονται στους δεσμούς του οξυγόνου με το υδρογόνο (O-H). Από την ένταση των κορυφών παρατηρείται ότι μεγάλος αριθμός μορίων νερού ενσωματώνονται στο πλέγμα εναποτιθέμενων οξειδίων MoO_x και θεωρούνται πλέον ένυδρα.

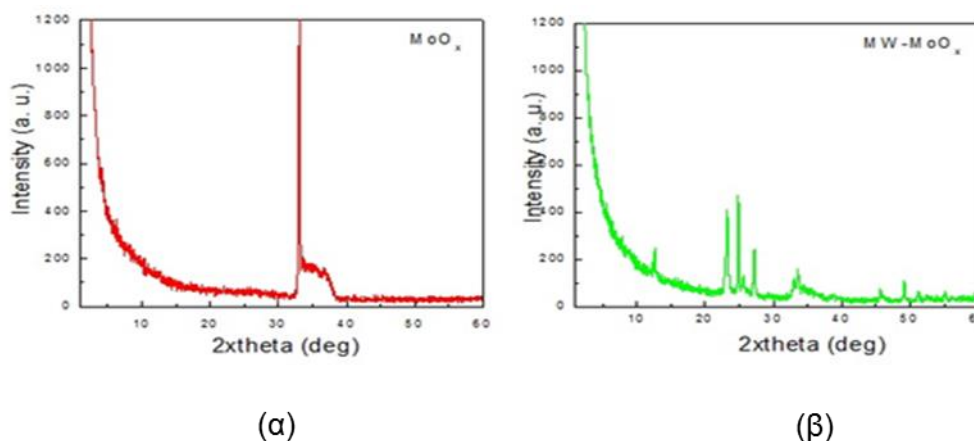
Ωστόσο στην εικόνα 6.1 β βλέπουμε ότι οι παραπάνω κορυφές εξαφανίζονται στο φάσμα των δειγμάτων MW-MoO_x μετά την ανόπτηση με μικροκύματα, αποδεικνύοντας ότι τα μόρια του νερού αφαιρούνται από το πλέγμα του οξειδίου. Η κορυφή που παρατηρείται στα 724 cm^{-1} και στα $812\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις δονήσεις των αλυσίδων Mo-O-Mo και η μικρότερη κορυφή στα 978 cm^{-1} αντιστοιχεί στους δεσμούς του οξυγόνου. Η μικροκυματική ανόπτηση προκάλεσε μια μικρή μετατόπιση από τα 724 στα 583 cm^{-1} και δυο καινούριες κορυφές στα 812 και 850 cm^{-1} όπως εμφανίζονται στο φάσμα. Το μέγεθος των αλλαγών δείχνει ότι έχουν συμβεί σημαντικές ατομικές αλλαγές. Η οξύτητα των διαφόρων κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα των δειγμάτων MW-MO_x συμφωνεί με την ενίσχυση της κρυσταλλικότητάς τους, όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις στο XRD.

Η κορυφή στα 978cm^{-1} είναι ορατή στο φάσμα μετά την μικροκυματική ανόπτηση φανερώνοντας ότι η δεσμοί οξυγόνου παραμένουν στα δείγματα κάτι το οποίο φαίνεται και από την δομή του MoO_x .

Με την φασματοσκοπία Raman εξετάστηκαν πιθανές αλλαγές στην δομή του οξειδίου κατά την διάρκεια της θερμικής ανόπτησης. Το φάσμα του υμενίου MoO_x που έχει εναποτεθεί σε πυρίτιο (Σχήμα 6.1γ) παρουσιάζει χαρακτηριστικές ζώνες της φάσης του άμορφου MoO_x .

Στην περιοχή πάνω από τα 600cm^{-1} , παρατηρούνται τρεις μεγάλες κορυφές στα $710, 836$ και 971cm^{-1} , έχοντας πλάτος $178, 126$ και 42cm^{-1} αντίστοιχα. Το πλάτος μας δείχνει την ενσωμάτωση των μορίων νερού μεταξύ των διπλών στρωμάτων του οκταεδρικού MoO_6 . Διαπιστώθηκε ότι με την αφύγρανση σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι 120°C , οι δεσμοί έγιναν περισσότερο ισχυροί. Μεταξύ των $200-500\text{cm}^{-1}$ μια ομάδα τεσσάρων ζωνών παρατηρούνται στα $227, 333, 412$ και 481cm^{-1} που αντιστοιχούν στους δεσμούς Mo-O. Κατά την διάρκεια της μικροκυματικής ανόπτησης το φάσμα του υμενίου MW- MoO_x δείχνει τον μετασχηματισμό όλων των ευρειών ζωνών σε ομάδες στενότερων ζωνών, καλύπτοντας και τις τρεις φασματικές περιοχές. Κάποιες χαρακτηριστικές έντονες ζώνες παρατηρούνται στα $83, 128, 158\text{cm}^{-1}$ (lattice modes) $284, 292, 337, 379\text{cm}^{-1}$ (bending modes) και $665, 819$ και 996cm^{-1} (stretching modes). Το βασικό συμπέρασμα που προέρχεται από την φασματοσκοπία Raman είναι ότι η μικροκυματική ανόπτηση επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του αρχικά άμορφου υμενίου MoO_x .

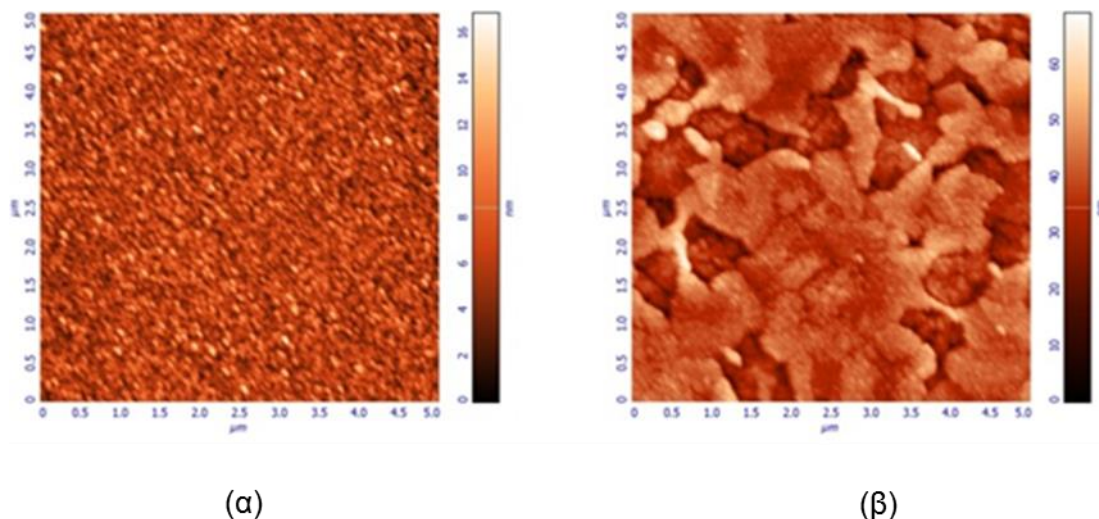
Στο σχήμα 6.2α και β απεικονίζονται τα περιθλασιογραφήματα XRD των δειγμάτων MoO_x . Όπως παρατηρείται στην εικόνα 6.2α το υμένιο του MoO_x είναι άμορφο. Η μικροκυματική ανόπτηση (σχήμα 6.2β) προκαλεί την εμφάνιση κορυφών στο διάγραμμα XRD του υμενίου MW- MoO_x , υποδεικνύοντας μια βελτίωση τόσο στην ατομική διάταξη όσο και στη κρυσταλλικότητα του υμενίου.



Σχήμα 6.2: Περιθλασιογραφήματα XRD του υμενίου MoO_x (α) πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Η εικόνα 6.1 απεικονίζει δισδιάστατες τοπογραφίες AFM ($5 \times 5\ \mu\text{m}$) που έχουν ληφθεί στην επιφάνεια ενός εναποθετημένου υμενίου MoO_x και ενός υμενίου MoO_x που έχει υποστεί μικροκυματική ανόπτηση.

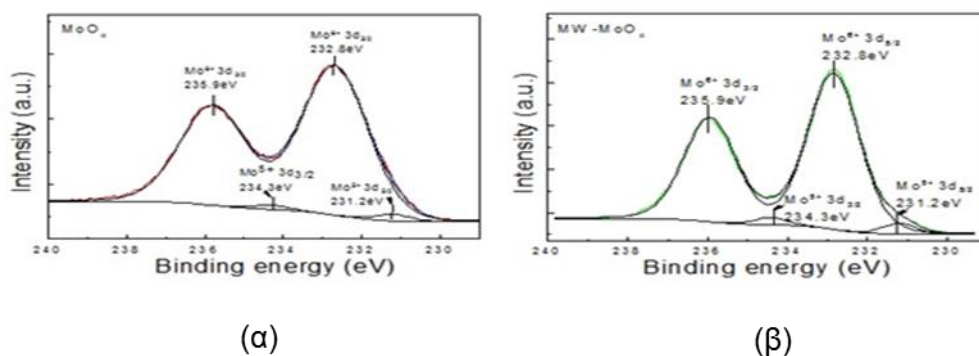
Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένια έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Εικόνα 6.1: Δισδιάστατη τοπογραφία AFM (5X5 μm) της επιφάνειας του υμενίου MoO_x (α) πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Παρατηρείται ότι ενώ το εναποθετημένο υμένιο MoO_x είναι λείο με δομές κάτω από 100nm στην επιφάνεια του, η θέρμανση προκάλεσε το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλικών δομών διαστάσεων του 1 μm όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα XRD. Ο σχηματισμός τέτοιων μεγάλων κρυσταλλικών δομών που αποδεικνύονται και από τις μετρήσεις Raman αντιστοιχούν στην αφαίρεση των μορίων νερού που γεμίζουν τα κενά μεταξύ των στρωμάτων των οξειδίων του πλέγματος προκαλώντας σημαντικές δομικές αλλαγές και ενίσχυση της κρυσταλλικότητας του οξειδίου.

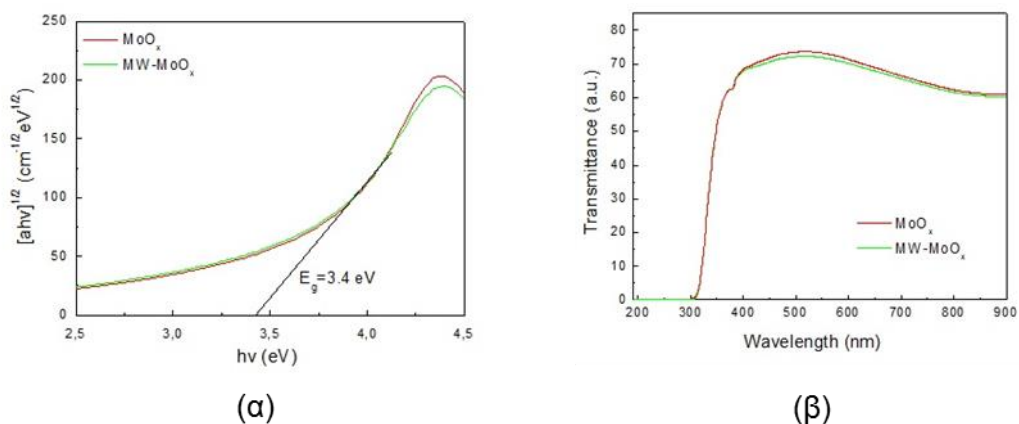
Παρόλες τις δομικές αλλαγές του MW- MoO_x η μικροκυματική ανόπτηση δεν επηρέασε τη χημική σύστασή τους. Η επίδραση της μικροκυματικής ανόπτησης των υμενίων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία XPS (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Φάσματα υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων μολυβδαινίου (α) πριν και (β) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Παρατηρείται ότι στο εναποθετημένο υμένιο εκτός των ιόντων του μολυβδαινίου με σθένος 6+ περιέχει μια μικρή συνεισφορά ιόντων Mo 5+ όπως αναμένεται από τις προηγούμενες μετρήσεις που δικαιολογεί την χρήση του όρου υποστοιχειομετρικό και του τύπου του MoO_x ($X < 3$) προκειμένου να περιγράψει την χημική σύνθεση των δειγμάτων μας. Μετά την μικροκυματική ανόπτηση η κορυφή του Mo3d στενεύει και η διπλέτα είναι πιο έντονα διαχωρισμένη που συνεπάγεται βελτίωση στην κρυσταλλικότητα του υμενίου. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XPS η χημική σύνθεση των δειγμάτων είναι παρόμοια με αυτά μετά την μικροκυματική ανόπτηση, επομένως η ανόπτηση προκαλεί αφαίρεση των μορίων νερού, ενώ το

υπόλοιπο πλέγμα του οξειδίου παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο. Συνεπώς παρατηρούμε πως τα φάσματα απορρόφησης και διαπερατότητας είναι όμοια για τα υμένια MoO_x και MW-MoO_x όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4.

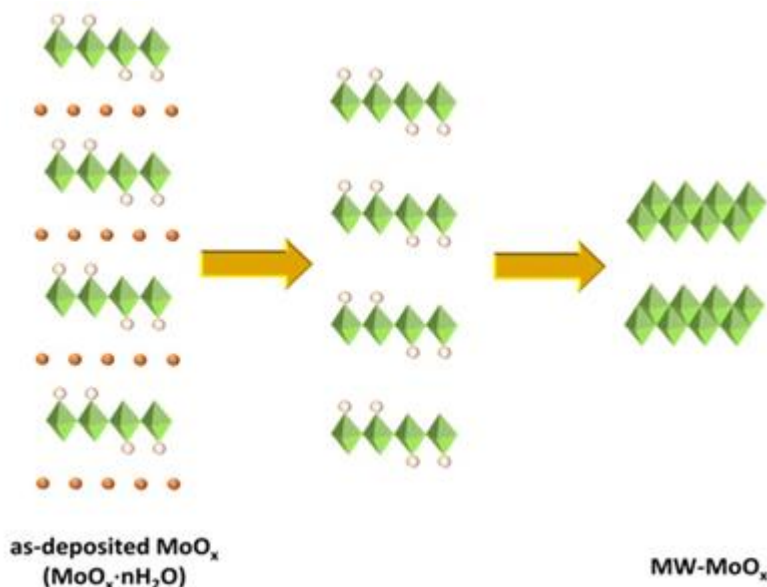


Σχήμα 6.4: (α) Διαγράμματα Ταυ για το καθορισμό του οπτικού ενεργειακού χάσματος E_g και (β) φάσματα διαπερατότητας των υμενίων MoO_x και MW-MoO_x .

Η σημαντική δομική αλλαγή/κρυσταλλικότητα του MoO_x μετά την μικροκυματική ανόπτηση, η οποία προκαλεί αφύγρανση του υμενίου αποτυπώνεται στο σχήμα 6.5 και μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής:

Το τριοξείδιο του μολυβδαινίου προκαλεί μια δισδιάστατη δομή που αποτελείται από διπλά στρώματα τα οποία σχηματίζονται από την σύνδεση με δυνάμεις Van der Waals των MoO_6 οκτάεδρων. Η κρυσταλλική δομή του ένυδρου υμενίου (MoO_x) έχει σχηματιστεί από ελαφρώς παραμορφωμένα στρώματα αποτελούμενα από έντονα διαταραγμένα οκτάεδρα $\text{MoO}_5/\text{H}_2\text{O}$. Ανάμεσα σε αυτά τα στρώματα βρίσκονται στρώματα μορίων νερού, τα οποία συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου του MoO_5 . Η δομή αυτή υποδεικνύει το σχηματισμό ενός άμορφου υλικού που αποτελείται από μόρια μικρών διαστάσεων λόγω της αύξησης της απόστασης μεταξύ των διπλών στρωμάτων. Με την μικροκυματική ανόπτηση αφαιρούνται τα εγκλωβισμένα μόρια νερού, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόστασης μεταξύ των διπλών στρωμάτων ευνοώντας τον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού υλικού (Σχήμα 6.5). Σημειώνεται πως η παραπάνω περιγραφή αφαίρεσης μορίων νερού από ένα άμορφο υμένιο και ο σχηματισμός ενός κρυσταλλικού υμενίου αποτελεί μια πρόταση αφύγρανσης υμενίου που στηρίζεται στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με αυτό τον προτεινόμενο μηχανισμό αναπτύχθηκαν οι μεγάλες κρυσταλλικές δομές στην επιφάνεια του υμενίου MW-MoO_x όπως φάνηκαν στις εικόνες AFM.

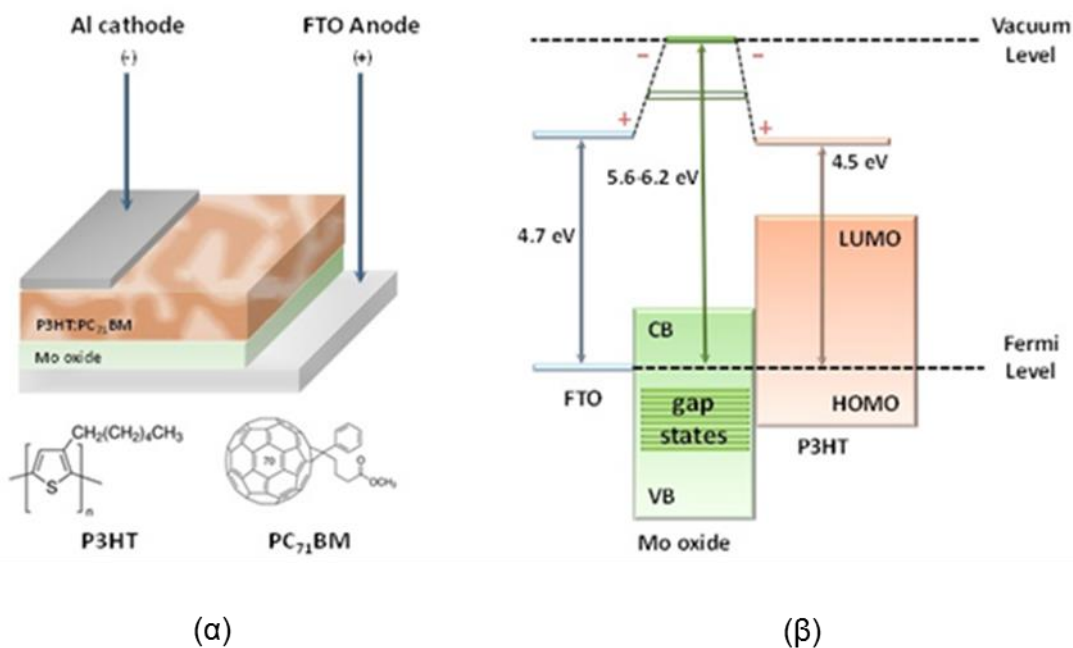
Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Σχήμα 6.5: Σχηματική αναπαράσταση του μετασχηματισμού του μολυβδαινίου σε κρυσταλλικό με την απομάκρυνση μορίων νερού στο πλέγμα του

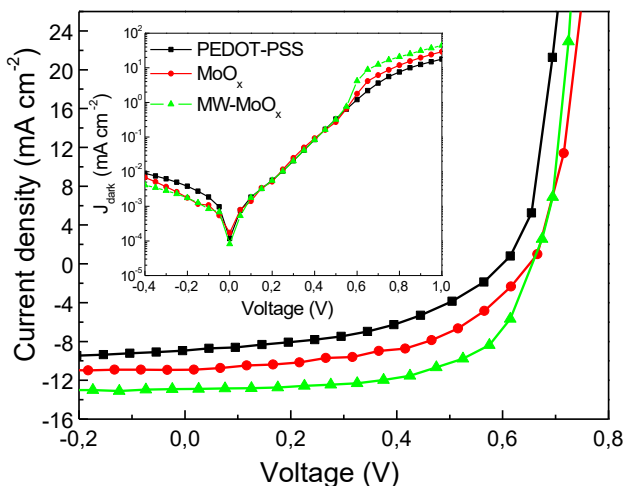
6.2 Εκτεθειμένα σε μικροκύματα MoO_x ως υμένα εξαγωγής οπών σε πολυμερικά φωτοβολταϊκά

Έχοντας διαπιστώσει ότι η μικροκυματική ανόπτηση προκαλεί ατομική αναδιάταξη του πλέγματος του υμενίου MoO_x και κρυστάλλωση των υμενίων του MoO_x ερευνήσαμε την επίδραση της στην απόδοση των οργανικών διατάξεων (OPVs). Η δομή της συσκευής ήταν είτε FTO/PEDOT-PSS (40nm) ή MoO_x/MW-MoO_x (20nm)/P3HT:PC₇₁BM (100nm)/Al το οποίο φαίνεται στο σχήμα 6.6 που παρουσιάζεται και η δομή των οργανικών ημιαγωγών.



Σχήμα 6.6: (α) Σχηματική δομή πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων και χημική δομή οργανικών ημιαγωγών. (β) ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας FTO/MoO_x/P3HT

Το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας FTO/MoO_x φαίνεται στο σχήμα 6β. Το διεπιφανειακό δίπολο ευνοεί τη μεταφορά οπών μέσω των καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα του MoO_x. Το μέγεθος του δίπολου είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση του MW- MoO_x το οποίο παρουσιάζει υψηλό έργο εξόδου, που πιθανώς προέρχεται από την εκρόφηση των μορίων νερού. Η χαρακτηριστική ρεύματος τάσης (J-V) των OPV διατάξεων χρησιμοποιώντας είτε MW- MoO_x είτε MoO_x ή PEDOT-PSS σαν στρώματα μεταφοράς οπών παρουσιάζονται στο σχήμα 6.7.



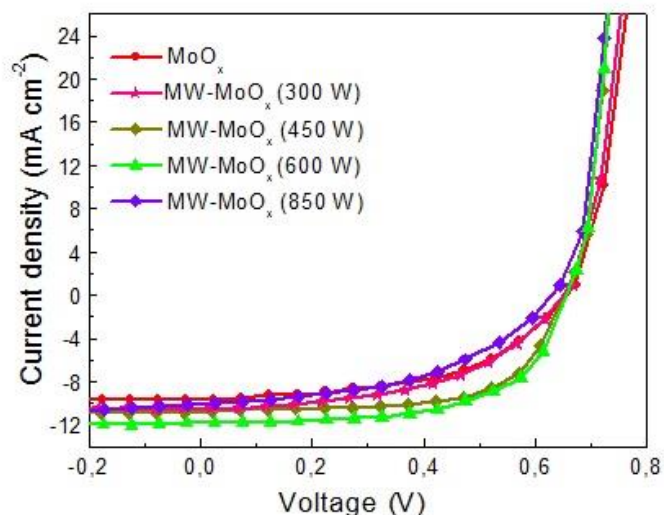
Σχήμα 6.7: Διάγραμμα χαρακτηριστικής καμπύλης πυκνότητας ρεύματος της τάσης (J-V) των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων

Στο εσωτερικό του διαγράμματος απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές J-V των ίδιων διατάξεων χωρίς φωτισμό. Οι OPV διατάξεις που βασίζονται σε υμένα PEDOT:PSS χρησιμοποιούνται για λόγους σύγκρισης. Η χαρακτηριστική J-V στο σκοτάδι παρουσιάζεται στο εσωτερικό του σχήματος 6.7 ενώ ο πίνακας 6.1 περιέχει τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διατάξεων.

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων

HEL	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ωcm ²)	R_{sh} (Ωcm ²)
PEDOT:PSS	-8.72(±0.27)	0.62(±0.01)	0.53(±0.02)	2.9(±0.20)	15.1	225
MoO _x	-10.86(±0.22)	0.66(±0.01)	0.56(±0.02)	4.0(±0.20)	9.7	805
MW-MoO _x	-12.72(±0.20)	0.65(±0.01)	0.61(±0.02)	5.0(±0.20)	6.1	1300

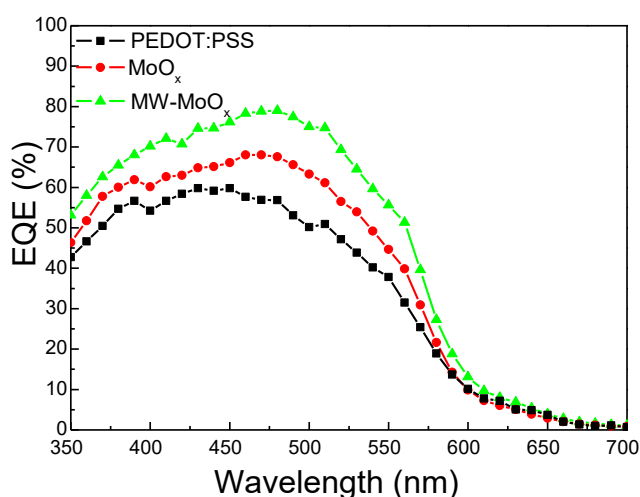
Η διάταξη με το PEDOT-PSS υπόστρωμα παρουσιάζει το χαμηλότερο PCE 2,9% με πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) της τάξης των 8,72 mA/cm² και τάση ανοιχτοκυκλώματος (V_{oc}) στα 0,62V και παράγοντας πλήρωσης (FF) στα 0,53 ενώ η διάταξη που βασίζεται σε οξείδιο του μολυβδαινίου έχει PCE 4%, J_{sc} 10.86 mA/cm², V_{oc} 0,66V και FF στα 0,56. Παρατηρούμε ότι μια ξεκάθαρη βελτίωση του J_{sc} , FF και PCE επιτυγχάνεται όταν το υπόστρωμα του οξειδίου του μολυβδαινίου υπέστη μικροκυματική ανόπτηση στα 600 W για ένα λεπτό. Η επιλογή των 600W έγινε επειδή εκεί διαπιστώσαμε την καλύτερη λειτουργία της διάταξης το οποίο φαίνεται στο σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα χαρακτηριστικής καμπύλης J-V των διατάξεων OPVs για διάφορες τιμές ισχύος των μικροκυμάτων

Συγκεκριμένα, η μικροκυματική απόπτωση του οξειδίου του μολυβδαινίου στα 600W μας δίνει ένα πολύ υψηλό PCE 5% (J_{sc} 12,72mA/cm², V_{oc} =0,65V και FF= 0,61), παρουσιάζοντας μια βελτίωση 25% σε σχέση με την διάταξη του εναποθετημένου οξειδίου του μολυβδαινίου. Σε αντίθεση μια σημαντική μείωση της αντίστασης R_s και του ρεύματος διαρροής καθώς και μια σημαντική αύξηση της αντίστασης R_{sh} (πίνακας 6.1), παρατηρείται για την συσκευή της οποίας το οξείδιο του μολυβδαινίου έχει υποστεί μικροκυματική απόπτωση. Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε μια βελτιωμένη επαφή ανόδου που συγκρίνεται με τις διατάξεις που χρησιμοποιούν PEDOT:PSS και οξείδιο του μολυβδαινίου που οδηγεί στην ενίσχυση του FF και του J_{sc} .

Για την μελέτη των μηχανισμών βελτίωσης της απόδοσης των διατάξεων που βασίζονται στο MW- MoO_x, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 6.9.



Σχήμα 6.9: Διάγραμμα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) συναρτήσει του μήκους κύματος των διατάξεων OPVs

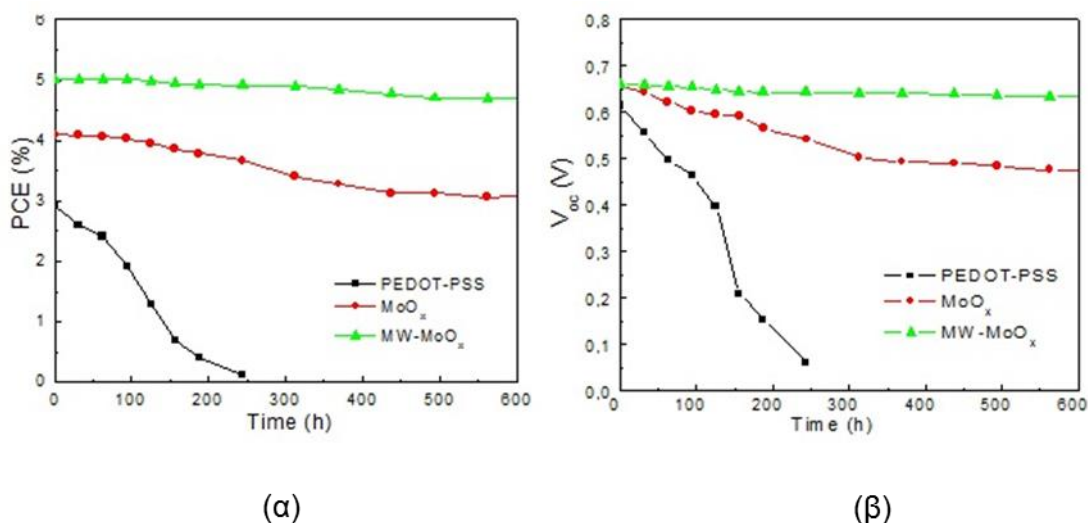
Η χαρακτηριστική EQE ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με την απόδοση των διατάξεων. Συμπερασματικά, οι υψηλότερες τιμές EQE που παρατηρούνται στα θερμικά ανοπτημένα οξείδια του μολυβδαινίου, που έχουν μετρηθεί στο 77% αποδεικνύουν ότι η μετατροπή φωτονίου σε ηλεκτρόνιο είναι αρκετά αποτελεσματική. Η διάταξη αναφοράς με το οξείδιο του μολυβδαινίου παρουσιάζει μια χαμηλότερη τιμή του EQE στο 67%, ενώ τα σχήματα των χαρακτηριστικών EQE των διαφορετικών διατάξεων είναι

παρόμοια με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης του P3HT:PC₇₁BM υμενίων που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα FTO (σχήμα 6.10). Παρατηρούμε τρεις κορυφές στα 512,555 και 600nm που οφείλονται στην απορρόφηση του P3HT.

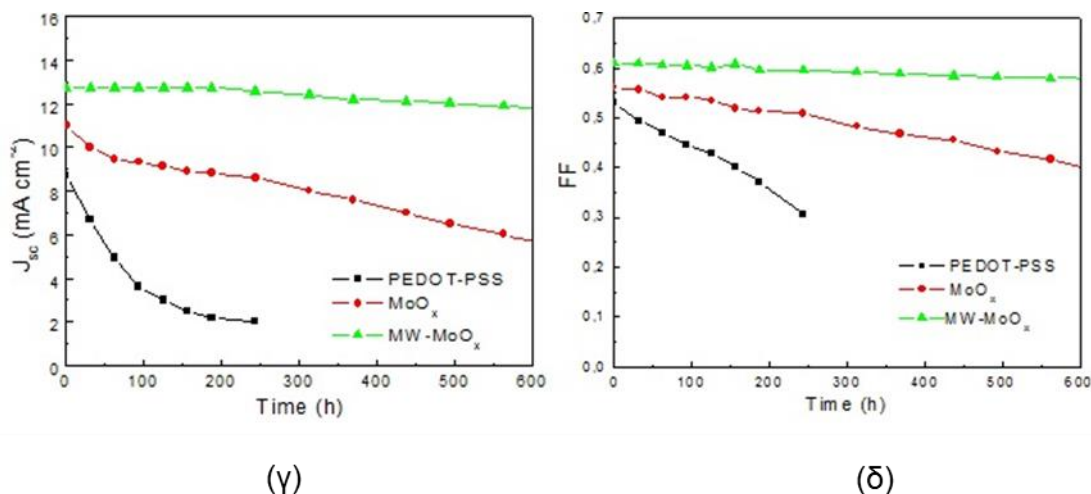
Το EQE της διάταξης που βασίζεται στο PEDOT-PSS είναι χαμηλότερο περίπου στα 60% ενώ παρουσιάζει διαφορετικό σχήμα όταν συγκρίνεται με τις υπόλοιπες διατάξεις. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια αύξηση του J_{sc} στην διάταξη που έχει μικροκυματικά ανοπτηθεί και μπορεί να προέρχονται από αυξημένη παραγωγή φορέων ή μειωμένη επανασύνδεση ή συνδιαμό και των δύο. Αξίζει να σημειωθεί πως αν ολοκληρώσουμε τις τιμές της EQE από τα 350-750nm μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος J_{sc}^{EQE} που μπορεί να επιτευχθεί από τις διατάξεις. Οι τιμές αυτές είναι 9,96 mA/cm² για το PEDOT-PSS, 11,51 mA/cm² για το οξείδιο του μολυβδαινίου και 13,52mA/cm² για το μικροκυματικά ανοπτημένο οξείδιο του μολυβδαινίου. Από τον πίνακα 6.1 γίνεται αντιληπτό ότι οι μετρούμενες τιμές J_{sc} των διατάξεων με το PEDOT-PSS ,του οξειδίου του μολυβδαινίου και του μικροκυματικά ανοπτημένου οξειδίου του μολυβδαινίου παρουσιάζουν το 87,6% ,94,4% και 94,1% της J_{sc}^{EQE} .

Εκτός από τις βελτιωμένες επιδόσεις, παρατηρείται επίσης μεγάλη διάρκεια ζωής (σταθερό περιβάλλον) των διατάξεων του MW- MoO_x συγκρινόμενη άμεσα με την διάταξη που έχει εναποτεθεί το οξείδιο του μολυβδαινίου και ειδικά με το PEDOT-PSS.

Στο σχήμα 6.10 παρουσιάζεται η μεταβολή των PCE, V_{oc} , J_{sc} και FF των διατάξεων χρησιμοποιώντας διαφορετικά στρώματα ανόδου συναρτήσει του χρόνου φύλαξης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Μια γρήγορη πτώση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της διάταξης με το PEDOT-PSS παρατηρείται, ενώ η διάταξη με το εναποθετημένο υπόστρωμα του οξειδίου του μολυβδαινίου έχει μεγαλύτερη σταθερότητα καθώς μετά από 600 ώρες παραμονής σε ελεύθερο περιβάλλον χάνει μόνο το 25% της πραγματικής PCE. Η συσκευή με τη μικροκυματική ανόπτηση του οξειδίου, παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερότητα καθώς για την ίδια παραμονή (600 ώρες) χάνει μόνο το 5% της πραγματικής PCE, κάτι που οφείλεται στην πολύ καλή ποιότητα της επαφής ανόδου και στην εκρόφηση των μορίων νερού λόγω της θερμικής ανόπτησης.



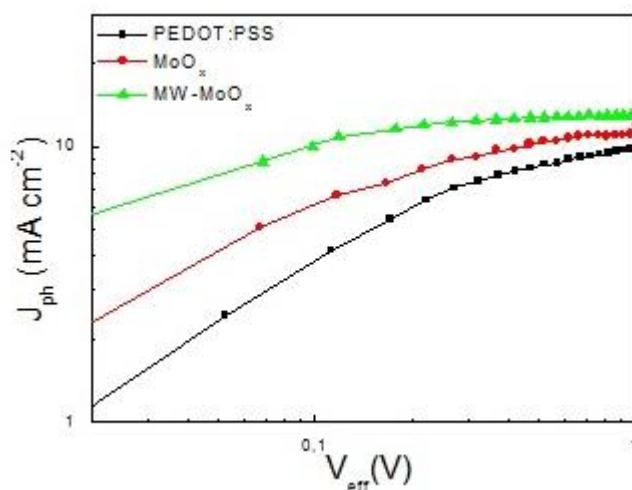
Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Σχήμα 6.10: Μελέτη σταθερότητας των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων συναρτήσει του χρόνου. Διαγράμματα α) απόδοσης (PCE), β) τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), γ) πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) και δ) παράγοντα πλήρωσης (FF) σε συνάρτηση με τον χρόνο των πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων

Το πιο σημαντικό αλλά και ταυτόχρονα δύσκολο βήμα κατά την κατασκευή των OPVs είναι η διάρκεια ζωής τους καθώς από τα ανωτέρω παρατηρείται ότι επιτυγχάνεται μόνο με την μικροκυματική ανόπτηση του οξειδίου του μολυβδαινίου και παραμένει ως η πιο επιθυμητή μέθοδος για την βελτίωση της σταθερότητας των διατάξεων.

Για να αντιληφθούμε καλύτερα την επίδραση της μικροκυματικής ανόπτησης στην απόδοση των διατάξεων, ερευνήσαμε την πυκνότητα φωτορεύματος J_{ph} συναρτήσει της ενεργού τάσης V_{eff} . Η J_{ph} είναι ίση με την $J_L - J_D$ όπου J_L και J_D είναι οι πυκνότητες ρεύματος υπό φωτισμό και στο σκοτάδι αντίστοιχα. Σε αντίθεση η V_{eff} είναι ίση με την $V_0 - V_{appl}$ όπου η V_0 είναι η τάση στο $J_{ph}=0$ και V_{appl} είναι η εφαρμοζόμενη τάση. Τα διαγράμματα της J_{ph} προς την V_{eff} παρουσιάζονται στο σχήμα 6.11.



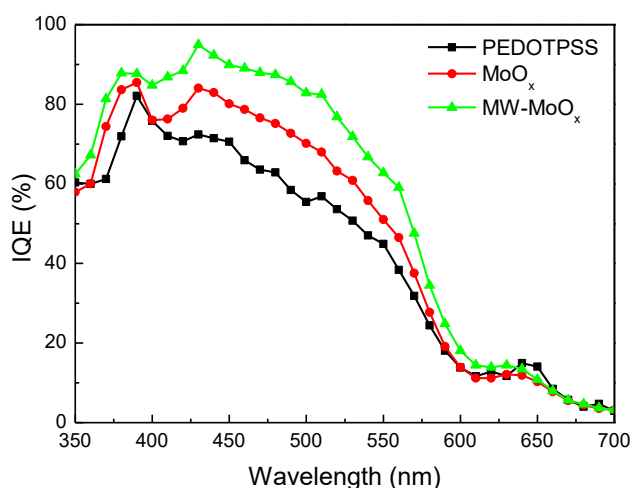
Σχήμα 6.11: Διάγραμμα της $J_{ph} - V_{eff}$ των διατάξεων OPVs

Ιδιαίτερα, η J_{ph} είναι πάντα υψηλότερη και φτάνει στο σημείο κορεσμού σε μικρότερη ανάστροφη τάση για τη διάταξη με το θερμικά ανοπτημένο οξείδιο του Mo σε αντίθεση με τη διάταξη με το εναποθετημένο οξείδιο, και ειδικά με το υπόστρωμα του PEDOT-PSS. Τα ανωτέρω υποδηλώνουν ότι στη διάταξη οι φωτοενεργοποιητές διασπώνται σε ελεύθερους φορείς σε χαμηλές ανάστροφες τάσεις και αυτοί οι φορείς συγκεντρώνονται

από τα ηλεκτρόδια με χαμηλές απώλειες. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι η διάταξη με το μικροκυματικά ανοπτημένο υπόστρωμα έχει μεγαλύτερους ρυθμούς διαχωρισμού εξιτονίων και μεγαλύτερες τάσεις φόρτισης.

Για να αξιολογήσουμε περαιτέρω τα αποτελέσματα του μικροκυματικά ανοπτημένου οξειδίου στο διαχωρισμό φορέων και στις μειωμένες απώλειες στις διατάξεις, μετρήσαμε την εσωτερική κβαντική απόδοση (IQE) της κάθε διάταξη που είναι ο λόγος του πλήθους των φορέων φορτίου που παράγονται προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται από το ενεργό υπόστρωμα.

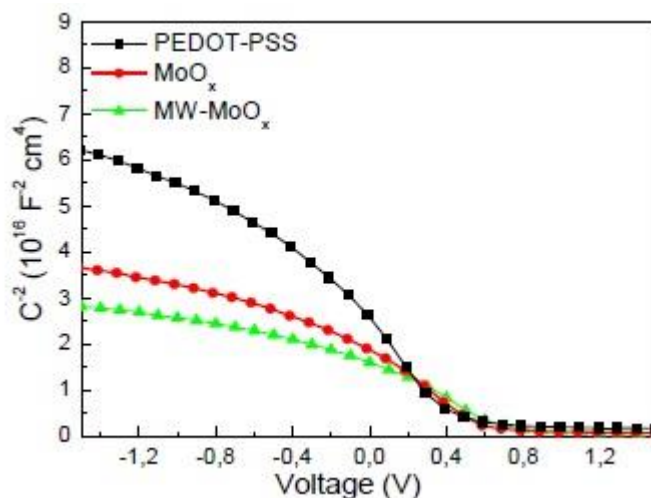
Οι μετρήσεις της IQE, διαχωρίζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες από τις οπτικές ιδιότητες και εξάγουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των διατάξεων, κάτι που οι μετρήσεις της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης δεν μπορούν να μας παράσχουν. Το μέγεθος της IQE είναι αντιστρόφως ανάλογο με το ποσό επανασύνδεσης των φορέων στη διάταξη, ενώ το σχήμα της καμπύλης μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα της συλλογής εξιτονίων ή την παραγωγή φορτίου. Οι καμπύλες IQE, που παρουσιάζονται στο σχήμα 6.12 υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις EQE (σχήμα 6.10β).



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα εσωτερικής κβαντική απόδοσης (IQE) συναρτήσει του μήκους κύματος των διατάξεων OPV

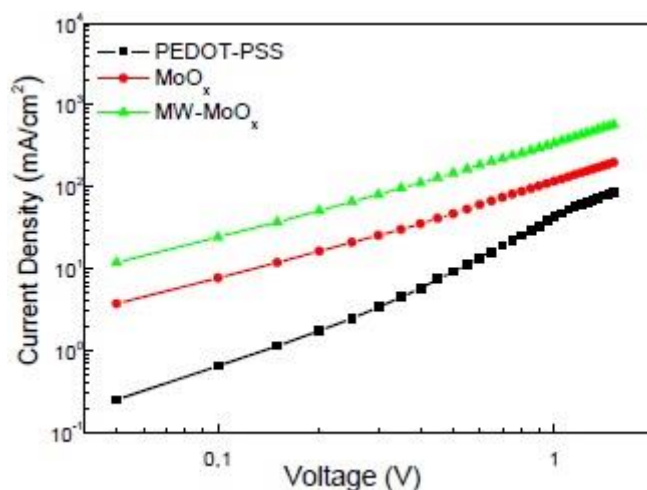
Χρησιμοποιήσαμε τις μετρήσεις IQE σαν βοήθεια για να ερευνήσουμε την αποτελεσματική συλλογή εξιτονίων στην ετεροεπαφή των διατάξεων και βρέθηκε ότι ενισχύονται σημαντικά οι διατάξεις με το MoO_x ειδικά σε αυτές τις διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε το μικροκυματικά ανοπτημένο οξείδιο όπου επιτεύχθηκε υψηλή τιμή στο 95% ακολουθούμενο από το 84% στη διάταξη με το εναποτιθέμενο οξείδιο και 73% στη διάταξη αναφοράς με το PEDOT-PSS. Τα παραπάνω αποτελέσματα ενισχύουν την άποψη μας για μειωμένες απώλειες επανασύνδεσης στη διάταξη με το μικροκυματικά ανοπτημένο οξείδιο. Σε αντίθεση παρατηρούμε μια αύξηση της καμπύλης IQE της διάταξης που χρησιμοποιεί το οξείδιο που είναι ένδειξη της αποτελεσματικής συλλογής εξιτονίων. Υψηλότερη τάση V_{bi} μετρήθηκε για την διάταξη με το MW-MoO_x χρησιμοποιώντας την χαρακτηριστική C-V στο σκοτάδι. Στην εικόνα 6.13 τα χαρακτηριστικά Mott-Schottky των διατάξεων συμπληρώνονται με τις μετρήσεις C-V, $C^{-2} = (2/q\epsilon N) (V_{bi} - V)$, όπου $\epsilon \approx \epsilon_0$ είναι η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, και q το στοιχειώδες φορτίο. Η τάση V_{bi} βρίσκεται στο σημείο τομής της καμπύλης c^{-2} με τον οριζόντιο άξονα. Για τις διατάξεις με το PEDOT-PSS και το εναποθετημένο οξείδιο

λάβαμε V_{bi} της τιμής 0,45 και 0,54 αντίστοιχα, ενώ με τη χρήση του μικροκυματικά ανοπτημένου λάβαμε μια σταδιακή αύξηση μέχρι τα 0,60V.



Σχήμα 6.13:Μετρήσεις C-V των διατάξεων PEDOT-PSS,MoOx,MW-MoOx

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η χρήση του μικροκυματικά ανοπτημένου υποστρώματος προκαλεί σημαντική ενίσχυση του πεδίου της συσκευής που γενικά διευκολύνει το φορτίο και μπορεί να εξηγήσει την υψηλότερη J_{ph} που παρατηρείται στην μικροκυματικά ανοπτημένη διάταξη. Επιπρόσθετα οι μετρήσεις ευκινησίας οπών φαίνονται στο σχήμα 6.14.



Σχήμα 6.14:Μετρήσεις ευκινησίας οπών των διατάξεων

Χρησιμοποιώντας τον νόμο Mott-Gurney ή πυκνότητα ρεύματος J_{SCL} δίνεται από την σχέση

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V_{in}^2}{L^3} \quad (\text{εξίσωση 6.1})$$

Όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του ενεργού υποστρώματος (μεταξύ των τιμών 3 και 4), μ ευκινησία φορτίου, L το πάχος της διάταξης και V_{in} η τάση εντός του δείγματος που δίνεται από την σχέση

$$V_{in} = V - V_{bi} - V_{rs} \quad (\text{εξίσωση 6.2})$$

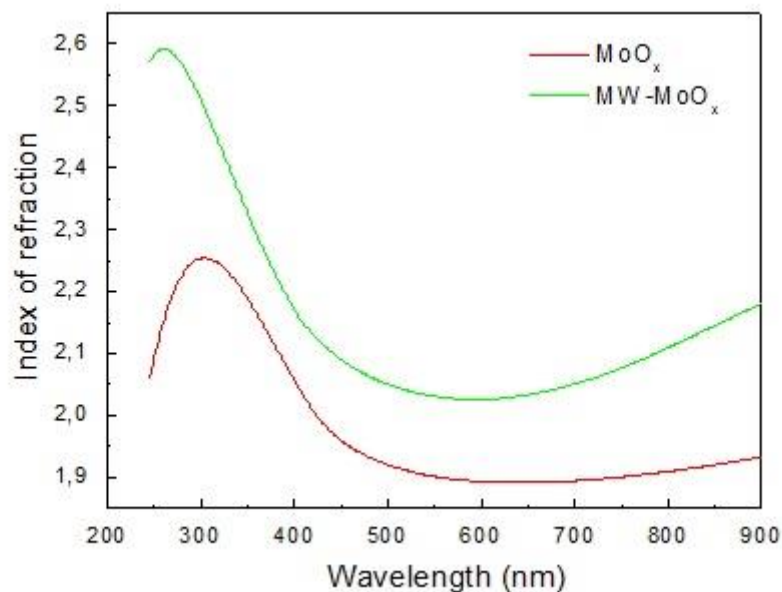
όπου V η εφαρμοζόμενη τάση, V_{bi} η εσωτερική τάση και V_{rs} είναι η τάση των επαφών που σχετίζεται με την εν σειρά αντίσταση τους. Στην περίπτωση που η ευκινησία εξατράται από το πεδίο, η πυκνότητα ρεύματος περιγράφεται από το φαινόμενο Poole-Frenkel και η πυκνότητα ρεύματος SCL δίνεται από την σχέση του Mott-Gurney

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V_{in}^2}{L^3} \exp\left(\frac{0.89\beta}{\sqrt{L}} \sqrt{V}\right) \quad (\text{εξίσωση 6.3})$$

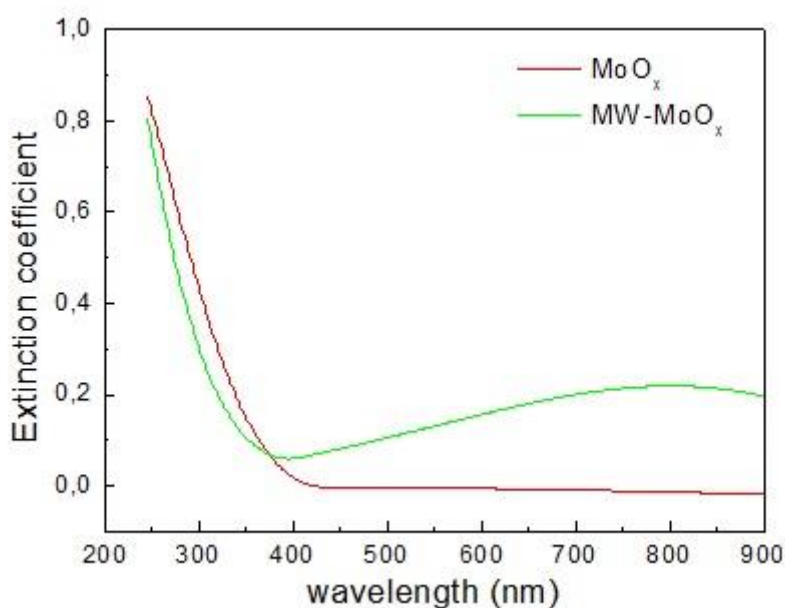
όπου β είναι ο παράγοντας ενεργοποίησης ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο αντιπροσωπεύει το βαθμό διαταραχής. Για παράδειγμα ένα μικρότερο β φανερώνει χαμηλότερο βαθμό ενεργειακής διαταραχής.

Γίνεται αντιληπτό ότι η διάταξη με το μικροκυματικά ανοπτημένο οξείδιο παρουσιάζει ενισχυμένο ρεύμα οπών, ενώ η μετρούμενη ευκινησία οπών στην διάταξη ήταν $4,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ που συγκρίνεται με τα $2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για την συσκευή με το εναποτιθέμενο οξείδιο και $3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για την διάταξη με το υπόστρωμα του PEDOT-PSS. Συνολικά επιτυγχάνεται ισορροπημένη μεταφορά φορτίου για το υπόστρωμα με την μικροκυματική ανόπτηση. Αυτό αυξάνει το FF περιορίζοντας το χώρο φορτίου και μειώνοντας το φορτίο που προκύπτει από την ενισχυμένη J_{sc} . Σημειώνεται ότι έχουμε επιβεβαιώσει το ότι η βελτίωση της J_{sc} της διάταξης με το μικροκυματικά ανοπτημένο υπόστρωμα δεν είναι απλά μια οπτική επίδραση καθώς μετρήσαμε το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης στα σχήματα 6.15 και 6.16.

Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



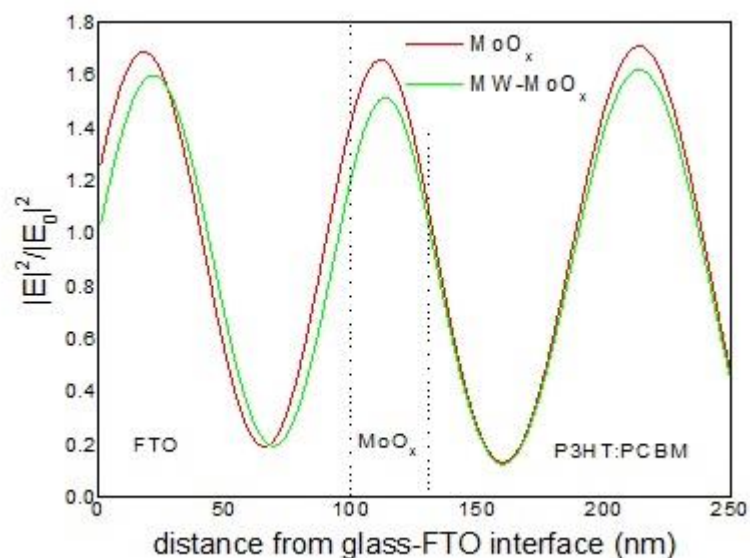
Σχήμα 6.15: Πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης των υμενίων MoO_x και MW- MoO_x



Σχήμα 6.16: Φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης των υμενίων MoO_x και MW- MoO_x

Για να υπολογίσουμε την κανονικοποιημένη κατανομή της οπτικής πυκνότητας του προσπίπτοντος φωτός, κάναμε προσομοιώσεις με την κυματομορφή των 530nm όπου είναι και η μέγιστη απορρόφηση του φωτοενεργού μείγματος στις διατάξεις διαφορετικών οξειδίων μολυβδαινίου που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.17.

Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



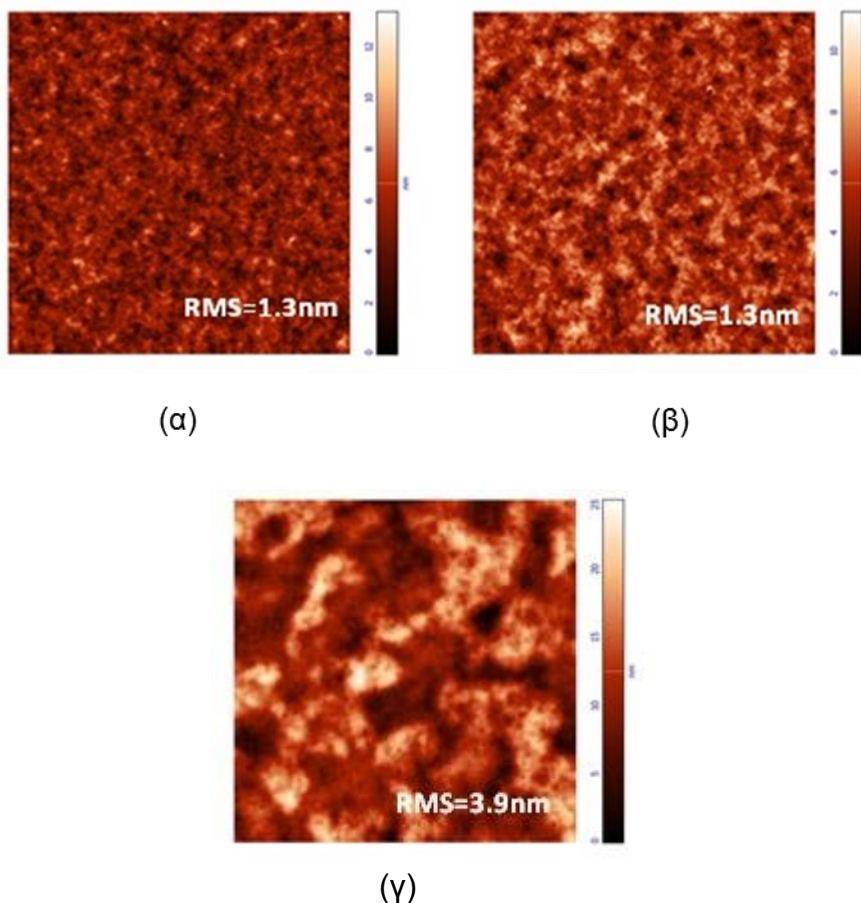
Σχήμα 6.17: Κατανομή της κανονικοποιημένης οπτικής έντασης του προσπίπτοντος φωτός μέσα στις διατάξεις που βασίζονται στα υμένα MoO_x και MW-MoO_x

Από τα εξαγόμενα δεδομένα, μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι τα οπτικά φαινόμενα δεν είναι τόσο σημαντικά στις διατάξεις.

6.3 Επίδραση της μικροκυματικής ανόπτωσης του υμενίου MoO_x στη μορφολογία του φωτοενεργού υμενίου

Ερευνήσαμε την επιρροή της μικροκυματικής ανόπτωσης του οξειδίου στην επιφάνεια του $\text{P3HT:PC}_{71}\text{BM}$. Οι εικόνες δείχνουν τις ομοιότητες στην επιφάνεια του $\text{P3HT-PC}_{71}\text{BM}$ όταν το υλικό έχει επικαθηθεί σε PEDOT-PSS και σε οξείδιο του μολυβδαινίου, αντίστοιχα που είναι πιο λεπτά και του ίδιου είδους με πολύ μικρή τραχύτητα RMS στο 1,3 nm.

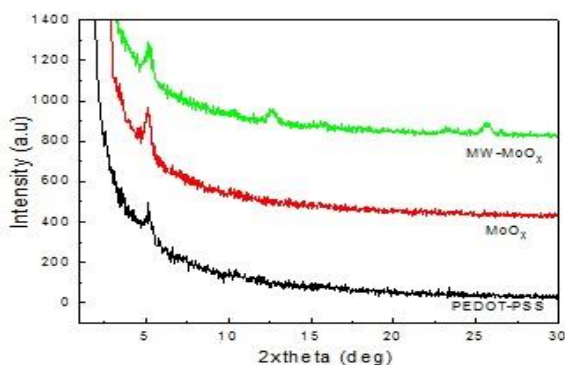
Βελτιστοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Εικόνα 6.2: Δισδιάστατη τοπογραφία AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) των υμένων P3HT:PC71BM το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω στα α) PEDOT-PSS ,β) MoO_x και γ) MW- MoO_x

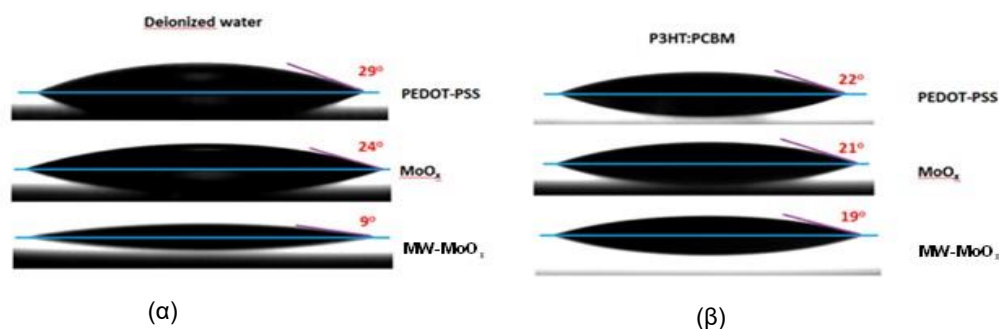
Η τοπογραφία του P3HT:PC₇₁BM που επιστρώνεται στο ανοπτημένο οξύδιο παρουσιάζει μια αύξηση στη φάση διαχωρισμού εμφανίζοντας μια αύξηση στο μέγεθος του κρυστάλλου και της επιφανειακής τραχύτητας.

Σημειώνεται ότι η μικροκυματική ανόπτηση επηρεάζει την νανομορφολογία των στρωμάτων P3HT:PC₇₁BM και βελτιστοποιεί την κρυσταλλικότητα ενισχύοντας την μεταφορά φορτίου. Το σχήμα 6.18 δείχνει το φάσμα XRD για την μεμβράνη P3HT-PC₇₁BM που έχουν επιστρωθεί πάνω στο PEDOT-PSS, στο οξύδιο του μολυβδαινίου και στο μικροκυματικά ανοπτημένο οξύδιο.



Σχήμα 6.18: Διαγράμματα XRD του υμενίου P3HT:PC71BM το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω στο PEDOT-PSS, MoO_x και MW- MoO_x

Όταν το P3HT-PC₇₁BM επιστρώνεται στο PEDOT-PSS παρατηρούνται ασθενείς κορυφές στις γωνίες περίθλασης $2\theta=5.3^\circ$ και $2\theta=10.4^\circ$ και άλλη μια εμφανίζεται στην γωνία $2\theta=15.7^\circ$ για τον προσανατολισμό σε μορφή 3-0-0, που αντιστοιχεί στον ο προσανατολισμό των αλυσίδων P3HT καθέτως με το υπόστρωμα. Σε αντίθεση με τις γωνίες περίθλασης που αντιστοιχούν σε γωνία $2\theta=23.2^\circ$ για κορυφή 0-1-0 που αντιστοιχεί στο γεγονός ότι οι αλυσίδες P3HT στο P3HT-PC₇₁BM κρυσταλλοποιούνται με τις συζευγμένες αλυσίδες παράλληλα με το υπόστρωμα. Επιπλέον το μέγεθος του κρυσταλλίτη P3HT 1-0-0 εφαρμόζοντας την φόρμουλα Scherrer's, αυξάνεται σταδιακά μετά την μικροκυματική έκθεση από τα 11,05 nm για το εναποθετημένο οξείδιο, στα 19,1 nm για το μικροκυματικά ανοπτημένο, που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση του P3HT-PC₇₁BM πάνω στο ανοπτημένο οξείδιο, ενισχύει την νανομορφολογία και την κρυσταλλικότητα των αλυσίδων P3HT και τις βελτιστοποιεί προκαλώντας ενίσχυση της απόδοσης παραγωγής φορτίου και της μεταφοράς οπών προς την άνοδο. Οι αναφερόμενες αλλαγές στην νανομορφολογία του φωτοενεργου μείγματος μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής υδροφιλικότητας των στρωμάτων. Μετά την μικροκυματική απόπτηση, η επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου γίνεται περισσότερο υδρόφιλη, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις επαφής γωνίας που φαίνονται στην εικόνα 6.4 και στο πίνακα 6.2



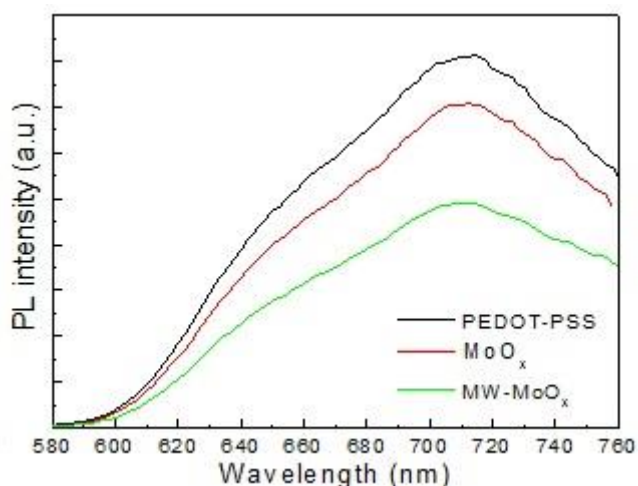
Εικόνα 6.3: Μετρήσεις γωνίας επαφής μεταξύ (α) μια σταγόνα νερού και (β) μιας σταγόνας

Πίνακας 6.2: : Μετρήσεις γωνίας επαφής και υπολογισμός επιφανειακής τάσης των υμενίων PEDOT:PSS, MoO_x και MW- MoO_x

Substrate	θ_w ($^\circ$)	θ_i ($^\circ$)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)
PEDOT:PSS	29.0	35.4	34.5	31.4	65.9
MoO _x	24.0	14.2	32.5	38.3	70.8
MW-MoO _x	9.0	12	37.5	37.9	75.4

διαλύματος P3HT-PC₇₁BM και των υμενίων PEDOT:PSS, MoO_x και MW- MoO_x

Ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα των αλυσίδων P3HT επηρεάζει την μεταφορά φορέων και μπορούν να εξηγήσουν την διαφορά στην ευκινησία οπών που υπολογίζεται από τις μετρήσεις SCLC. Επιπλέον ευνοικός διαχωρισμός εξιτονίων και εύκολη μεταφορά φορέων αναμένεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας του φωτοενεργού υλικού. Η φωτοφωταύγεια PL του ενεργού στρώματος πάνω σε διαφορετικό στρώμα ανόδου όπως φαίνεται στο σχήμα 6.19 μειώνεται σημαντικά στην περίπτωση του μικροκυματικά ανοπτημένου υποστρώματος του οξειδίου.



Σχήμα 6.19: Ένταση της φωτοφωταύγειας σε κάθε υπόστρωμα

Βάσει των αποτελεσμάτων εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η μικροκυματική ανόπτηση είναι ένας αποτελεσματικός και εύκολος τρόπος να αφαιρέσουμε τα ανεπιθύμητα μόρια νερού και να ενισχύσουμε σημαντικά την απόδοση των διατάξεων όχι μόνο επαναφέροντας το υψηλό έργο του οξειδίου αλλά επίσης αυξάνοντας την απόδοση παραγωγής φορτίου και την διάσπαση εξιτονίων ισορροπώντας την μεταφορά φορτίων και έχουν ως σκοπό να μειώσουν στο ελάχιστο τις απώλειες που προκύπτουν.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά καταλήγουμε ότι μια σύντομου χρόνου μικροκυματική θέρμανση σε περιβαλλοντικές συνθήκες εφαρμόστηκε σε υποστοιχειομετρικό οξείδιο του μολυβδαινίου που χρησιμοποιήθηκε σαν στρώμα εξαγωγής οπών στα πολυμερικά φωτοβολταϊκά βελτιώνοντας την απόδοση και τον χρόνο ζωής τους. Οι υψηλές απόδοσης προέκυψαν από την βελτίωση του J_{sc} και FF κυρίως λόγω της μειωμένης αντίστασης σε συνδυασμό με την μείωση του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου της ανόδου. Επιπρόσθετα ο χρόνος ζωής αυξήθηκε σημαντικά από την αφαίρεση των συσσωρευμένων μορίων νερού από την επιφάνεια του οξειδίου. Επίσης διαπιστώθηκε η αύξηση της παραγωγής φορέων, η μείωση των απωλειών επανασύνδεσης και η ισορροπημένη ευκινησία φορέων. Η μικροκυματική ανόπτηση του οξειδίου επηρέασε ακόμα την κρυσταλλικότητα-μορφολογία του φωτοενεργού μείγματος. Τα παραπάνω ευρήματα έδειξαν ότι η ανόπτηση μέσω μικροκυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τεχνική χαμηλού κόστους προκειμένου να βελτιώσει τις ιδιότητες των μεταλλικών οξειδίων ανοίγοντας έναν καινοτόμο και αποτελεσματικό δρόμο ανάπτυξης πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων υψηλής απόδοσης.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

IL	Interfacial Layer
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
eV	Electron volt
OLED	Organic light emitting diode
OPV	Organic photovoltaic
P3HT	poly(3-hexylthiophene)
PCBM	([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)
FF	Fill Factor
XRD	X-RAY Diffraction
SEM	Scanning electron microscope
XPS	X-RAY Photoelectron Spectroscopy
SE	Spectroscopic Ellipsometry
AFM	Atomic Force Microscopy

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Franky So, ORGANIC ELECTRONICS: Materials, Processing, Devices and Applications, CRC Press, 2010.
- [2] D. B. Mitzi, Solution processing of inorganic materials, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [3] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, K. Leo, 2008, Nanotechnology, 19, 424001.
- [4] Green M. A., Emery K., King D. L. Hisikawa Y., Werta W., 2007, Solar cell efficiency tables (version 29), Prog. Photovolt. 15, 35-40
- [5] Gledhill S. E., Scott B., Gregg B. A., 2005, J. Mater. Res., 20, 3167-3179
- [6] Tang C. W., 1986, Appl. Phys. Lett., 48, 183-185
- [7] Blom P. W. M., Mihailetschi V. D., Koster L. J. A., Marker D. E., 2007, Adv. Mater., 19, 1551-1566
- [8] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, 2001, Adv. Funct. Mater., 11, 15-26.
- [9] Y. Zheng, J. Xue, 2010, Polymer Reviews, 50, 4, 420-453
- [10] Hill I. G., Kahn A, Soos z. G., Pascal R. A., 2000, Chem, Phys. Lett., 327, 181-188
- [11] Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R., 2003, J. Appl. Phys., 93, 3693-3723
- [12] S. K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles, John Wiley & Sons, New York, Ch. 11, 1983, pp. 567-637
- [13] Γ. Παπαδημητρόπουλος, «Εναπόθεση υμενίων Cu και WO_x με θερμική και θερμαινόμενου νήματος Χημική Εναπόθεση από Ατμό. Χαρακτηρισμός τους και εφαρμογή τους στη μικροηλεκτρονική», Διδακτορική διατριβή, 2009
- [14] G. C. Schwartz, K. V. Srikrishnan, (eds.), Handbook of Semiconductor Interconnection Technology, Taylor & Francis, New York, 2006.
- [15] S. Harsha, (ed.), Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films, Elsevier, 2006
- [16] D. M. Mattox, (ed.), Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, New Jersey, 1998
- [17] K. Wasa, S. Hayakawa, Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications, Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- [18] H. O. Pierson, (ed.), Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technologies and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1999.
- [19] J. D. Plummer, M. D. Deal, P. B. Griffin, Silicon VSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling, Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- [20] N. Kanani, (ed.), Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier, 2005.
- [21] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, 2006, p. 139.
- [22] T. E. Jenkins, ed., in "Semiconductor Science: Growth and Characterization Techniques", Prentice Hall International Ltd 1995.
- [23] Ray F. Egerton, ed., Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer, 2005.
- [24] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley, 1978, pp. 88-90.
- [25] C. N. R. Rao, ed., Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, Butterworths Co, 1961.
- [26] Zygomatologysolutions Division, Profilometer
- [27] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown and W. J. Geerts, A laboratory on the four-point probe technique, 2004, Am. J. Phys., 72-2, pp. 205-207.
- [28] Dehydration of Molybdenum Oxide Hole Extraction Layers via Microwave Annealing for Efficiency and Lifetime Improvement in Organic Solar Cells