



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ**

ΤΟΥΝΤΑΣ ΜΑΡΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ:

ΑΡΓΕΙΤΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ,

ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ ΕΡΕΥΝΩΝ,
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ,

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ**

ΤΟΥΝΤΑΣ ΜΑΡΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: **ΑΡΓΕΙΤΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ,** **ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ ΕΡΕΥΝΩΝ,**

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ,

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν στην επιτυχή εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα, Παναγιώτη Αργεΐτη, Διευθυντή ερευνών ΙΜΗΛ, και ιδιαίτερα τη συνεπιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας, Δρ. Μαρία Βασιλοπούλου για την επιστημονική καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθειά καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και για την εμπιστοσύνη που έδειξαν στις δυνατότητές μου. Ευχαριστώ επίσης την Υπ. Διδ. Αναστασία Σουλτάτη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλες τις ερευνητικές και πειραματικές δραστηριότητες της διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστώ όλο το επιστημονικό και τεχνικό προσωπικό του Ινστιτούτου της Μικροηλεκτρονικής, και ιδιαιτέρως την Δρ. Δ. Γεωργιάδου και την Υπ. Διδ. Ε. Πολυδώρου για την συνεργασία και την πολύτιμη βοήθειά που μου προσέφεραν.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου πλάσματος και ιδιαίτερα τον Δρ. Ευαγ. Γογγολίδη, Διευθυντή ερευνών ΙΜΗΛ για το ενδιαφέρον και την καθοδήγηση κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας καθώς και τον Άγγελο Ζένιου, τεχνικό του εργαστηρίου πλάσματος, για την συνεργασία και την βοήθειά του με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα πλάσματος.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη που μου έδειξαν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την επίτευξη νανοδόμησης του οργανικού ημιαγωγού πολυθειοφαινίου (P3HT) μέσω διεργασιών πλάσματος, για χρήση σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Για τον σκοπό αυτό εναποτέθηκαν υμένια P3HT, πάνω σε υποστρώματα Si/SiO₂ και glass/ITO, τα οποία ακολούθως εγχαράχθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες πλάσματος (χρόνος, δυναμικό αυτοπόλωσης (bias), θερμοκρασία) και έπειτα έγινε χαρακτηρισμός της τοπογραφίας, της κρυσταλλικότητας, της φωτοφωταύγειας και της απορρόφησής τους, ενώ εξήχθησαν και οι ρυθμοί εγχάραξης. Κατόπιν δημιουργήθηκαν οργανικές διπλοστρωματικές φωτοβολταϊκές διατάξεις και έγινε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους.

Η διπλωματική αυτή εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει 4 κεφάλαια. Αρχικά, στο Κεφάλαιο 1 γίνεται αναφορά στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών, περιγράφεται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, παρουσιάζονται τα είδη των οργανικών φωτοβολταϊκών καθώς και οι παράμετροι χαρακτηρισμού τους και αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που τα χαρακτηρίζουν. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται τα αγώγιμα πολυμερή, τα είδη, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές τους και αναλύονται οι μέθοδοι ανάπτυξης υμενίων ημιαγώγιμων πολυμερών. Έπειτα, στο Κεφάλαιο 3 ορίζεται το πλάσμα, αναλύονται οι κατεργασίες πλάσματος και αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους και τέλος στο Κεφάλαιο 4 γίνεται βιβλιογραφική επισκόπηση για τις εφαρμογές του πλάσματος σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει 4 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι πειραματικές συσκευές και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 6 αναλύεται η πειραματική διαδικασία για την παρασκευή και την νανοδόμηση δειγμάτων P3HT και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της τοπογραφίας τους. Έπειτα, στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προκύπτουν κατά τον χαρακτηρισμό του P3HT, ενώ τέλος στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζεται η δημιουργία και ο χαρακτηρισμός οργανικών διπλοστρωματικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.

ABSTRACT

The aim of this master thesis is to achieve a nanostructured surface of the organic semiconductor Polythiophene (P3HT), through plasma processing, for use in organic photovoltaic devices. For this purpose thin P3HT films are coated onto Si/SiO₂ and glass/ITO substrates, which are etched in different plasma conditions (time, bias, temperature) and then their topography, crystallinity, photoluminescence and absorption are measured and characterized. Also, the etching rates are exported. Finally, bilayer organic photovoltaic devices are created and their electrical properties are characterized.

This thesis is divided into two parts, the theoretical and the experimental. The theoretical part contains 3 chapters. Firstly, Chapter 1 refers to photovoltaic technology. The photovoltaic effect, the types of fabricated organic photovoltaics, the parameters that characterize them and their advantages and disadvantages are presented. Then, Chapter 2 deals with conductive polymers, their types, their properties and their applications and the development methods of semiconducting polymer films are analyzed. Moreover, in Chapter 3 plasma is described, plasma treatments are analyzed and their advantages and disadvantages are listed and finally in Chapter 4 is presented a literature review on the applications of plasma in organic photovoltaic devices.

The experimental part includes four chapters. Chapter 5 presents the fabrication and characterization techniques used in this thesis. Then, in Chapter 6 the experimental procedure for the preparation of the P3HT samples and the plasma etching process are analyzed and the results of the study of the topography are presented. Chapter 7 presents the results of the characterization of P3HT films and finally Chapter 8 presents the creation and characterization of bilayer organic photovoltaic devices.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
1 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	1
1.1 Αγωγή Πολυμερή	1
1.2 Είδη Αγωγίμων Πολυμερών	2
1.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Πολυμερών	4
1.4 Εφαρμογές Ημιαγωγίμων Πολυμερών	8
1.5 Μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων Οργανικών Ημιαγωγών.....	9
1.5.1 Μηχανική Περιστροφή (Spin Coating).....	9
1.5.2 Τεχνική Ψεκασμού (Spray Coating)	10
1.5.3 Εναπόθεση με Εμβάπτιση (Dip Coating).....	11
1.5.4 Τεχνική Roll-to-Roll	11
1.5.5 Τεχνολογία Εξάχνωσης Οργανικών Μορίων (Organic Vapor Phase Deposition, OVPD)	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	13
2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ	13
2.1 Εισαγωγή	13
2.2 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	15
2.3 Ιστορική Αναδρομή στα Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	17
2.4 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών.....	18
2.5 Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών.....	22
2.5.1 Μονοστρωματικές Διατάξεις (Single Layer OPVs)	22
2.5.2 Διπλοστρωματικές ή Επίπεδες Ετεροεπαφές (Bilayer or Planar Heterojunctions)	23
2.5.3 Μεικτές ή Κυρίου Όγκου Ετεροδομές (Mixed or Bulk Heterojunction).....	26
2.5.4 Υβριδικές Διατάξεις.....	27
2.6 Παράμετροι Χαρακτηρισμού Φωτοβολταϊκών Κελιών	28
2.6.1 Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως I_{SC} (Short Circuit Current I_{SC}).....	30
2.6.2 Τάση Ανοικτού Κυκλώματος V_{OC} (Open Circuit Voltage V_{OC}).....	30
2.6.3 Παράγοντας Πλήρωσης (Fill Factor, FF).....	31
2.6.4 Απόδοση Μετατροπής Φωτός σε Ηλεκτρική Ενέργεια (Power Conversion Efficiency)	32
2.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Οργανικών Φωτοβολταϊκών	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	36
3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	36
3.1 Το Πλάσμα.....	36
3.2 Κατεργασίες Πλάσματος.....	39
3.2.1 Εγχάραξη.....	40
3.2.1.1 Φυσική Ιονοβολή (Sputtering).....	41
3.2.1.2 Χημική ή Θερμική Εγχάραξη.....	42
3.2.1.3 Εγχάραξη Υποβοηθούμενη από Ιόντα.....	42
3.2.2 Εναπόθεση.....	42
3.2.3 Τροποποίηση.....	43
3.2.4 Νανοδόμηση.....	43
3.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Κατεργασίας με Πλάσμα.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	45
4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ.....	45
4.1 Εφαρμογές του Πλάσματος Οξυγόνου.....	45
4.2 Νανοδόμηση του Πολυθειοφαινίου (P3HT) με Έμμεση Χρήση Πλάσματος.....	47
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	49
5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	49
5.1 Αντιδραστήρας Πλάσματος.....	49
5.2 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM).....	51
5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	52
5.4 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD).....	55
5.5 Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους - Ορατού (UV - Vis).....	57
5.6 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (SE).....	58
5.7 Προφιλόμετρο.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	61
6 ΝΑΝΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ P3HT	61

6.1	Εισαγωγή στο P3HT	61
6.2	Διαδικασία Παραγωγής Δειγμάτων P3HT	62
6.2.1	Παρασκευή Διαλύματος P3HT.....	62
6.2.2	Καθαρισμός των Υποστρώματων.....	63
6.2.3	Εναπόθεση του P3HT	63
6.2.4	Εγχάραξη με Πλάσμα	64
6.3	Νανοδόμηση του P3HT σε Υποστρώματα Si/SiO₂ με Εγχάραξη Πλάσματος 30 Δευτερολέπτων	64
6.4	Νανοδόμηση του P3HT σε Υποστρώματα Si/SiO₂ και Glass/ITO, με Εγχάραξη Πλάσματος 15 Δευτερολέπτων	65
6.5	Έλεγχος της Τοπογραφίας με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7		73
7	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΥ P3HT	73
7.1	Αλλαγή της Κρυσταλλικότητας του P3HT	73
7.2	Μετρήσεις Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence-PL)	76
7.3	Αποτελέσματα Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8		78
8	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ P3HT ΚΑΙ ΤΟ PCBM	78
8.1	Δημιουργία Διατάξεων Αποτελούμενων Μόνο από Στρώμα Δότη (Hole-Only Devices)	78
8.2	Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διπλοστρωματικής Ετεροεπαφής P3HT-PCBM	80
8.3	Διερεύνηση Διεπιφανειακής Αναμειξιμότητας	86
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		88

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

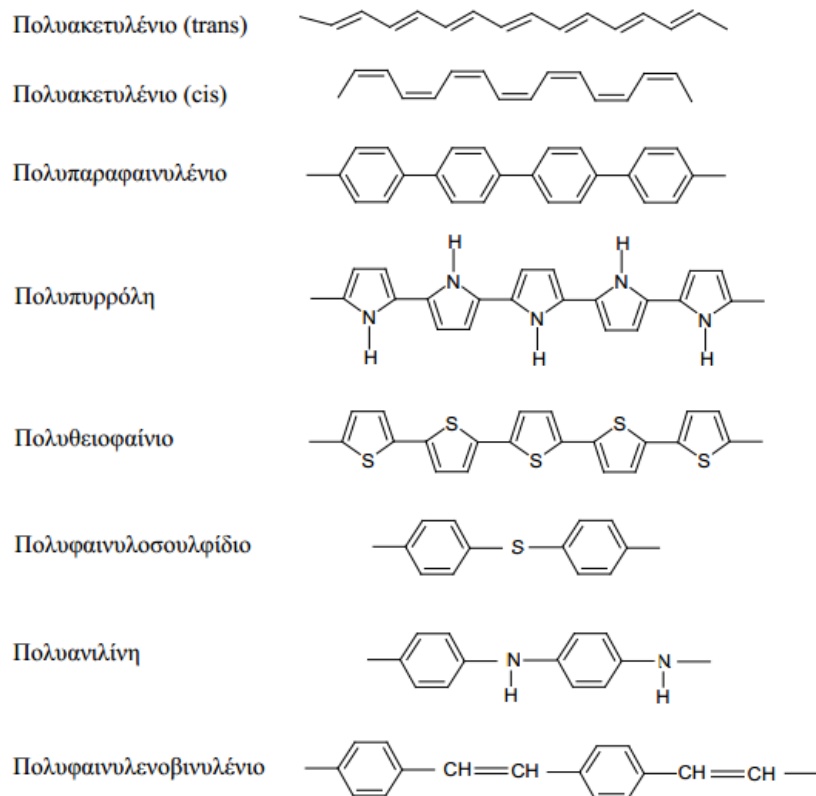
ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

1.1 Αγωγή Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μόρια που έχουν υψηλό μοριακό βάρος και αποτελούνται από πολλές επαναλαμβανόμενες μονάδες, τα μονομερή. Ένα ομοπολυμερές περιέχει μόνο ένα είδος επαναλαμβανόμενων μονάδων, όπου κάθε μονάδα συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό με δύο άλλες μονάδες, με εξαίρεση τις τελικές μονάδες της πολυμερικής αλυσίδας. Τα υλικά τα οποία αποτελούνται από ένα μόνο είδος επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, ονομάζονται ομοπολυμερή, ενώ εκείνα που αποτελούνται από δυο διαφορετικά είδη μονομερών ονομάζονται συμπολυμερή [1].

Επιπλέον έχουν ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και αυτό τα καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλα για τεχνολογικές εφαρμογές. Μερικά από τα σημαντικά τους πλεονεκτήματα είναι το χαμηλό κόστος, η εύκολη μορφοποίηση, η υψηλή αντοχή, η καλή και εύκολη βαφή, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, οι μεταβολές των ιδιοτήτων τους με την θερμοκρασία, η αντοχή τους στις μηχανικές καταπονήσεις κ.α. Κάποια από τα πιο γνωστά πολυμερή είναι τα πλαστικά, το DNA και οι πρωτεΐνες. Τα αγώγιμα πολυμερή αποτελούν μια νέα γενιά υλικών, τα οποία συνδυάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μετάλλων και των ημιαγωγών με τα πλεονεκτήματα των πλαστικών.

Ακόμη, έχουν βρεθεί αρκετά πολυμερή καθώς και παράγωγα πολυμερών, τα οποία καθίστανται αγώγιμα με την προσθήκη προσμίξεων. Όλα αποτελούνται βασικά από άτομα άνθρακα και υδρογόνου τοποθετημένα σε μονομερείς επαναλαμβανόμενες μονάδες, που συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας τα μακρομόρια. Μερικές επαναλαμβανόμενες μονάδες περιλαμβάνουν και άτομα αζώτου ή θείου μαζί με τον άνθρακα και το υδρογόνο [2].



Σχήμα 1.1: Δομές αγώγιμων οργανικών πολυμερών

1.2 Είδη Αγώγιμων Πολυμερών

Τα αγώγιμα πολυμερή, χωρίζονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, οι οποίες είναι οι εξής:

- **Τα Συμπληρωμένα Αγώγιμα Πολυμερή (Filled Polymers):**

Είναι πολυμερή που μπορούν να γίνουν αγωγοί με την άμεση προσθήκη αγώγιμων υλικών (αγώγιμο συμπλήρωμα) όπως μαύρο άνθρακα, γραφίτη, μόρια μετάλλων ή μόρια μεταλλικών οξειδίων. Αποτελούνται από τρία στοιχεία: το πολυμερές – το συμπλήρωμα – τη διασύνδεση. Αυτό οδηγεί σε έλλειψη δυνατότητας αναπαραγωγής, σε δύσκολη επεξεργασία, σε απότομο κατώφλι διεύθυνσης στην αγωγιμότητα και σε μικρή διηλεκτρική σταθερά. Τα συμπληρωμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικές συσκευές. Συνήθως τα πολυμερή αυτού του τύπου, λόγω της ανομοιογένειάς τους και της έλλειψης δυνατότητας αναπαραγωγής τους, καθίστανται αναξιόπιστα για χρήση σε πολύπλοκες εφαρμογές. Έτσι, απαιτείται αυστηρός έλεγχος στην ποσοτική και ποιοτική διασπορά τους για την ομοιογενή σύνθεσή τους [3].

- **Τα Πολυμερή ως Αγωγοί Ιόντων (Ionically Conducting Polymers):**

Ονομάζονται, επίσης, ιονομερή ή πολυμερικοί ηλεκτρολύτες και η αγωγιμότητά τους προκαλείται λόγω μεταφοράς ιόντων. Κάποια από τα πλεονεκτήματά τους είναι η εύκολη διάθεση και επεξεργασία τους. Εντούτοις, η αγωγιμότητά τους είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην υγρασία. Παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εμπορικών ηλεκτρονικών εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων και των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, των κελιών καυσίμων και των πολυμερικών συσκευών εκπομπής φωτός. Ο μηχανισμός λειτουργίας τους στηρίζεται στην απελευθέρωση, μεταφορά και δέσμευση ιόντων σε θέσεις που έχουν δημιουργηθεί από την αργή κίνηση τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας ή σε συνδυασμό με υλικά που το χαλαρό κρυσταλλικό τους πλέγμα επιτρέπει τέτοιες μετακινήσεις ιόντων [4].

- **Τα Συζευγμένα Πολυμερή (Conjugated Polymers):**

Είναι οργανικά μακρομόρια που αποτελούνται από μια ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών. Βασίζονται σε οργανικές συνθέσεις που έχουν εσωτερικές δομές μέσα στις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν πιο ελεύθερα. Η αγωγιμότητα των συζευγμένων πολυμερών μπορεί να αυξηθεί σε υψηλά επίπεδα χρησιμοποιώντας τη διαδικασία νόθευσης (doping). Λόγω της δομής τους, παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες. Οι εφαρμογές τους εντοπίζονται στις διόδους εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes, LEDs), τα πλαστικά ηλεκτρονικά και λόγω των ασυνήθιστων οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, στην προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση, σε αισθητήρες, σε μη γραμμικές οπτικές συσκευές κ.α. Ωστόσο, η ίδια η δομή τους που τους προσφέρει τόσες δυνατότητες, μπορεί να τα κάνει εύθραστα και ευαίσθητα στον αέρα [5].

- **Τα Πολυμερή ως Μεταφορείς Φορτίου (Charge Transport Polymers):**

Η αγωγιμότητά τους δημιουργείται με τη μεταφορά φορτίων. Τα περισσότερα πολυμερή αυτή της κατηγορίας είναι τύπου-p. Η αγωγιμότητα αυτή προκύπτει από το σχηματισμό συστοιχιών συσσωματωμάτων μορίων δότη και αποδέκτη ηλεκτρονίων και μερική μεταφορά φορτίου ανάμεσα στα συσσωματώματα. Συνεπώς, για την καλή αγωγιμότητα σε οργανικά μοριακά σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου είναι επιθυμητή μια κρυσταλλική δομή.

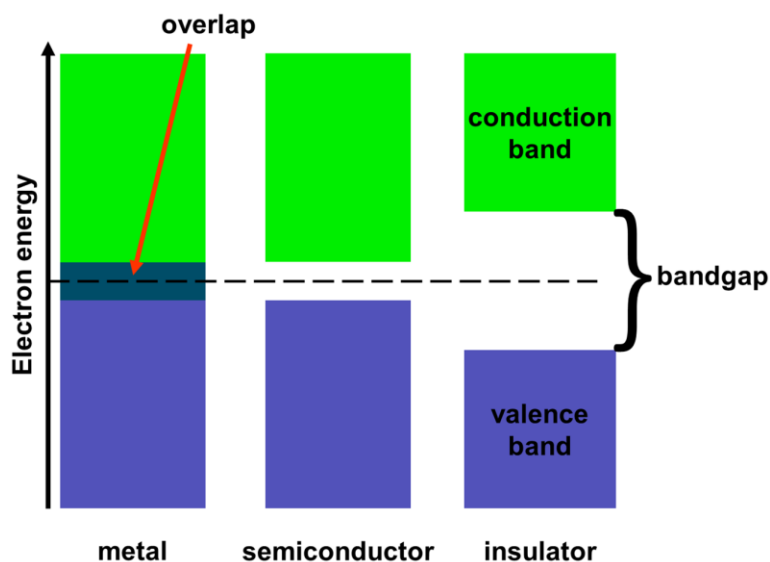
Ωστόσο, τα υλικά που προκύπτουν είναι συχνά εύθραστα και δύσκολα κατεργάζονται. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό έχουν γίνει προσπάθειες να προσαρτιστούν ομάδες δότη και αποδέκτη ηλεκτρονίων στη ραχοκοκαλιά (backbone) του πολυμερούς για την παραγωγή πολυμερών ως μεταφορείς φορτίου, εύκολα επεξεργάσιμα και με καλύτερες χημικές ιδιότητες. Έχουν καθιερωθεί περισσότερο από όλα τα άλλα πολυμερή λόγω της χρήσης τους σε ξηρογραφικούς φωτοδέκτες [6].

Τα πολυμερή ως μεταφορείς φορτίου και τα συζευγμένα πολυμερή αποτελούν τις δύο σημαντικότερες κατηγορίες ημιαγωγικών οργανικών ουσιών.

1.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Πολυμερών

Τα στερεά, ανάλογα με την ικανότητα τους να διαρρέονται ή όχι από ηλεκτρικό ρεύμα, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στους καλούς και στους κακούς αγωγούς (ή μονωτές). Οι καλοί αγωγοί χωρίζονται με τη σειρά τους στα μέταλλα (τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευκολία στο να άγουν το ρεύμα) και στους ημιαγωγούς.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό ενός υλικού και καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων, τα οποία είναι γνωστά και ως ηλεκτρόνια σθένους, καθορίζουν την ηλεκτρική, τη μαγνητική καθώς και την οπτική συμπεριφορά ενός υλικού, δηλαδή τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ στους ημιαγωγούς και τους μονωτές συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Η ταξινόμηση των στερεών σε μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς αντανακλά τις συνθήκες στις ανώτατες κατειλημμένες ζώνες. Στην ανώτατη ζώνη που κινούνται τα ηλεκτρόνια δίνεται η ονομασία ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), ενώ στην αμέσως κάτω από αυτή η ονομασία ζώνη σθένους (valence band) [7].

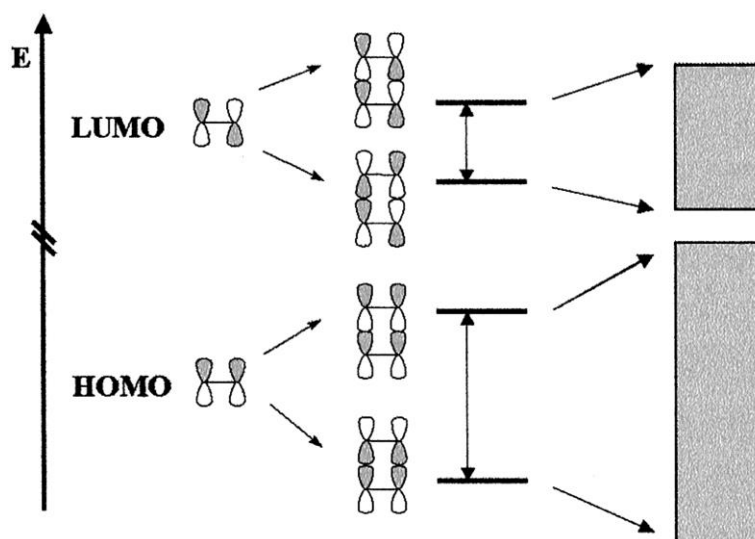


Σχήμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλο, ημιαγωγό και μονωτή

Πιο αναλυτικά, όπως βλέπουμε και στο σχήμα 1.2, ένα στερεό συμπεριφέρεται ως μονωτής, εάν έχει τέτοιο αριθμό ηλεκτρονίων που όλες οι (επιτρεπτές) ενεργειακές ζώνες 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 π.χ. 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 «άδειες» από ηλεκτρόνια. Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ανώτερων σταθμών είναι πολύ μεγάλο (π.χ. 5 – 10eV), ενώ στους ημιαγωγούς είναι πολύ μικρό έτσι ώστε να μπορεί να «υπερπηδηθεί» με θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων.

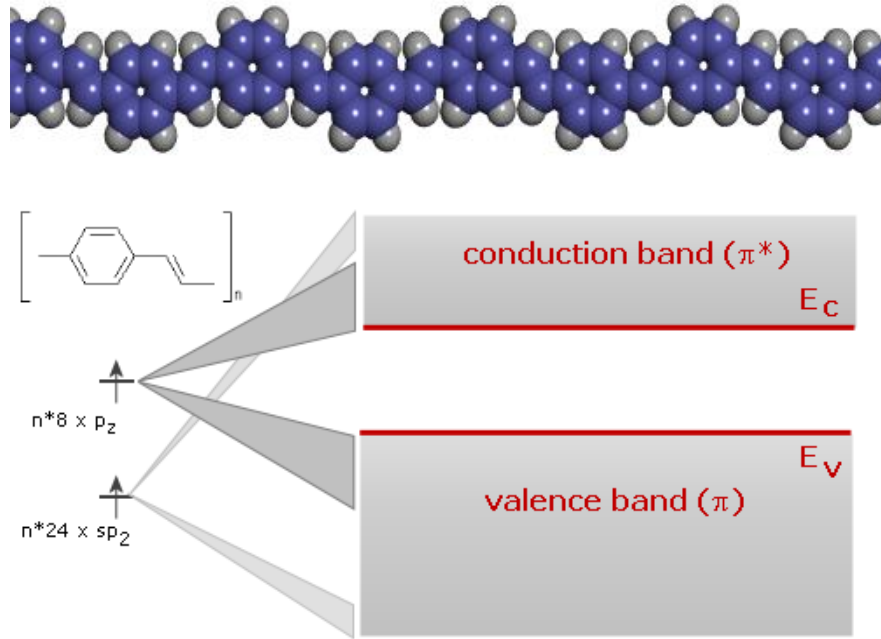
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας ενεργειακών ζωνών παρόμοιων με αυτές των ανόργανων συστημάτων. Δηλαδή, για να γίνει ένα πολυμερές ηλεκτρικά αγώγιμο, θα πρέπει τα ηλεκτρόνια του να κινούνται ελεύθερα, και να μην είναι δεσμευμένα στα άτομα. Απαραίτητη, αλλά όχι ικανή προϋπόθεση για αυτό είναι η ύπαρξη εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών (συζυγείς διπλοί δεσμοί). Η ηλεκτρονιακή δομή όλων των οργανικών ημιαγωγών περιγράφεται από συζυγιακά π-ηλεκτρόνια. Μια συζυγιακή οργανική δομή είναι βασισμένη σε μια εναλλαγή μεταξύ απλού και διπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Οι απλοί δεσμοί είναι γνωστοί σαν σ-δεσμοί και οι διπλοί δεσμοί περιέχουν τόσο σ-δεσμούς όσο και π-δεσμούς. Τα π-ηλεκτρόνια είναι πολύ πιο ευκίνητα από τα σ-ηλεκτρόνια και

μπορούν να πηδούν ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα χάρη στην αμοιβαία επικάλυψη των π -τροχιακών. Η επικάλυψη των p_z τροχιακών διαχωρίζει τον εκφυλισμό τους με αποτέλεσμα να παράγονται δυο «νέα» τροχιακά. Ένα δεσμικό τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας (π -τροχιακό) και ένα αντι-δεσμικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας (π^* -τροχιακό). Αντίστοιχα με τη Ζώνη Σθένους και τη Ζώνη Αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς, έτσι και στους οργανικούς παρατηρείται ότι η κατειλημμένη π -Ζώνη αντιστοιχεί στο Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital ή HOMO) και η Μη-Κατειλημμένη π^* -Ζώνη αντιστοιχεί στο Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ή LUMO) του πολυμερούς [8].



Σχήμα 1.3: Δημιουργία μοριακών ζωνών σε ένα οργανικό σύστημα.

Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των παρακείμενων τροχιακών p_z και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο π -σύστημα αυξάνουν, τα πλάτη των Ζωνών γίνονται ευρύτερα, και το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ τους μειώνεται. Τα συστήματα των π -ηλεκτρονίων έχουν όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά και ιδιότητες για φωτοβολταϊκές εφαρμογές όπως απορρόφηση φωτός, δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων και μεταφορά τους και την ικανότητα να άγουν και να απορροφούν φως τόσο στο ορατό, όσο και στο υπεριώδες φάσμα του ηλιακού φωτός.

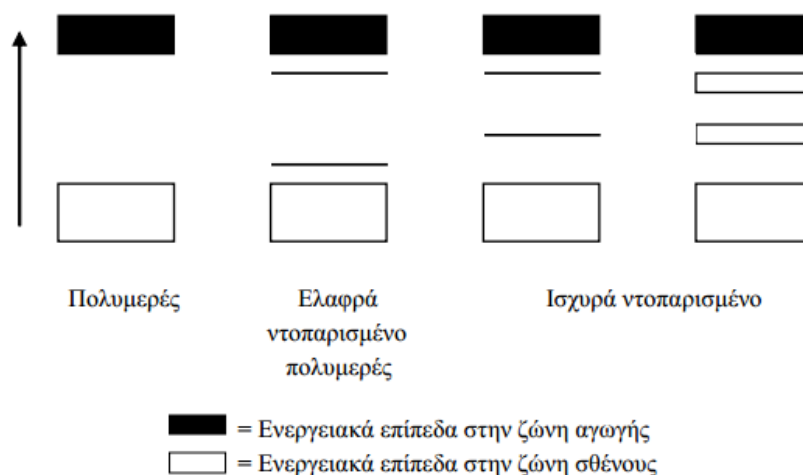


Σχήμα 1.4: Δημιουργία μοριακών τροχιακών π και π^* σε οργανικό πολυμερές

Βασικό κριτήριο για την επιλογή ενός πολυμερούς, το οποίο θα είναι δυνατό να καταστεί αγωγίμο, αποτελεί η ευκολία με την οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί η αλυσίδα του. Τα συζευγμένα πολυμερή γίνονται αγωγά λόγω της ύπαρξης ακόρεστων π -δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας τους. Αυτοί οι ακόρεστοι δεσμοί μπορούν εύκολα να χάσουν ή να κερδίσουν ένα ηλεκτρόνιο μετατρέποντας έτσι την αλυσίδα σε ένα πολυμερικό ιόν, χωρίς να επηρεάζονται σχεδόν καθόλου οι κορεσμένοι σ -δεσμοί, που συγκρατούν το πολυμερές και είναι υπεύθυνοι για τις μηχανικές του ιδιότητες. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των αγωγίμων πολυμερών είναι ότι η οξείδωση ή η αναγωγή μιας αλυσίδας τους, συνοδεύεται από διαταραχή των χημικών δεσμών, η οποία περιβάλλει την οπή ή το επιπλέον ηλεκτρόνιο που προσφέρθηκε από την πρόσμιξη. Αυτές οι διαταραχές προκαλούν την εμφάνιση επιπλέον ενεργειακών σταθμών μέσα στο ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες του πολυμερούς [9].

Επίσης, σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα των πολυμερών παίζει και η δυνατότητα αντιστρεπτής προσθήκης προσμίξεων, η οποία οφείλεται στο ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων είναι ασθενείς, γεγονός που επιτρέπει τη διάχυση των μορίων της πρόσμιξης ανάμεσά τους. Ταυτόχρονα, οι ισχυρές δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα διατηρούν την ακεραιότητα του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της διάχυσης και εξασφαλίζουν την αντιστρεπτότητα της προσθήκης προσμίξεων. Έτσι, είναι δυνατό να αυξήσουμε ή να μειώσουμε το

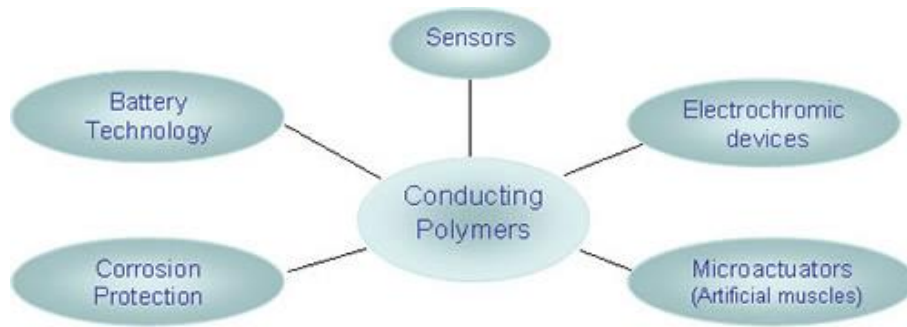
ποσοστό των προσμίξεων σε ένα δείγμα πολυμερούς με χημικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους, χωρίς να χρειαστεί ανασύνθεση του υλικού. Η πλειοψηφία των ημιαγωγικών πολυμερών έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 10^{-1} έως 10^5 S/cm. Η μεγάλη αυτή περιοχή αγωγιμοτήτων στις οποίες κινείται το κάθε πολυμερές εξαρτάται από την διαδικασία παραγωγής του και την βαθμό οξείδωσης ή αναγωγής του.



Σχήμα 1.5: Ενεργειακά επίπεδα για ντοπαρισμένα συζυγή πολυμερή

1.4 Εφαρμογές Ημιαγωγικών Πολυμερών

Οι ποικίλες ιδιότητες, καθώς και η εύκολη επεξεργασία των αγώγιμων πολυμερών, τα καθιστά κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Αποτελούν υποψήφια υλικά για πολλές ηλεκτρονικές, ηλεκτροπτικές και ηλεκτροχημικές εφαρμογές χάρη στη χαμηλή τους πυκνότητα και μηχανική ευκαμψία. Πιο συγκεκριμένα, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως αντιστατικά, για την απορρόφηση των υπεριωδών ακτινών στην μικροηλεκτρονική, καθώς και σε φθορίζουσες και ηλεκτροχρωμικές συσκευές στην περίπτωση που η οξειδοαναγωγική διαδικασία συνοδεύεται από απορρόφηση στο φάσμα. Χρησιμοποιούνται επίσης ως μεμβράνες λόγω του πορώδους τους και ως ιονανταλλάκτες λόγω της εκλεκτικότητά τους σε κάποια ιόντα. Ακόμα, μπορούν να αποτεθούν ως προστατευτικό επίστρωμα κατά της διάβρωσης αντικαθιστώντας τα παραδοσιακά επιστρώματα χρωμικών που είναι τοξικά με υλικά φιλικότερα προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Ακόμα συναντώνται σε αέριους, χημικούς, βιοχημικούς ή θερμικούς ανιχνευτές και αισθητήρες καθώς και στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.



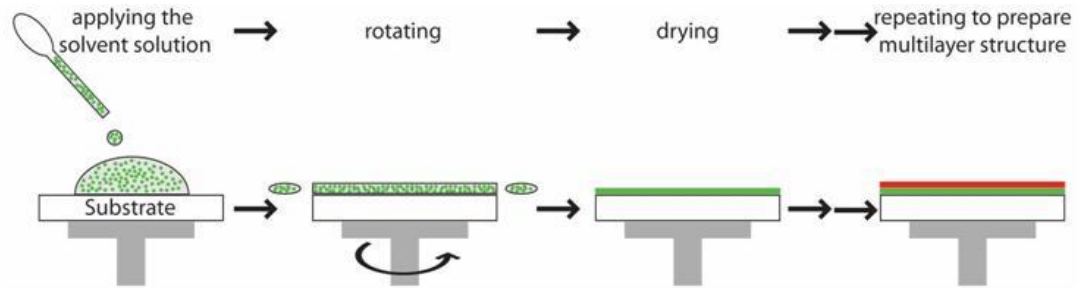
Σχήμα 1.6: Εφαρμογές Ημιαγώγιμων Πολυμερών

1.5 Μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων Οργανικών Ημιαγωγών

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι εναπόθεσης ενός υμενίου ημιαγώγιμου πολυμερούς πάνω σε μια επιφάνεια. Οι πιο διαδεδομένες από αυτές είναι η μηχανική περιστροφή (spin coating), η τεχνική ψεκασμού (spray coating), η εμφάνιση σε διάλυμα (dip coating), η τεχνική roll-to-roll και η τεχνολογία εξάχνωσης οργανικών μορίων (Organic Vapor Phase Deposition, OVPD).

1.5.1 Μηχανική Περιστροφή (Spin Coating)

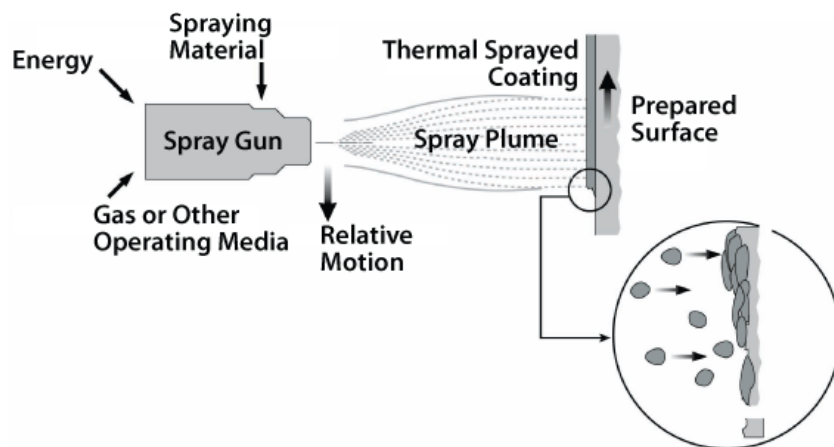
Η μέθοδος spin coating πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το διάλυμα του πολυμερούς τοποθετείται σε μια περιστρεφόμενη πλάκα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιόμορφου λεπτού υμενίου. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται τόσο από τη σύνθεση και τη συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς, όσο και από την ταχύτητα περιστροφής και το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Κατά την τοποθέτηση του πολυμερούς υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθούν μη λείες επιφάνειες και έτσι θα υπάρξει αποσύνθεση της διάταξης, λόγω της διαφορετικών αποστάσεων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα πρώτα δείγματα οργανικών φωτοβολταϊκών συσκευών παρασκευάστηκαν με την τεχνική Spin Coating. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή δειγμάτων στο εργαστήριο αλλά είναι ακατάλληλη και για μαζική παραγωγή. Η μέθοδος Spin Coating είναι αρκετά απλή, όμως είναι παράλληλα και μια πολύ χρονοβόρα διαδικασία, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν κατασκευάζουμε μεγάλες ποσότητες. Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου Spin Coating είναι ότι πρέπει να αφαιρούμε το νερό και το οξυγόνο πριν από την απόθεση των μετάλλων, ότι έχουμε απώλεια του 90% της πρώτης ύλης και τέλος η μη συμβατότητα με τη Roll-to-Roll παραγωγή [10].



Σχήμα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Spin Coating

1.5.2 Τεχνική Ψεκασμού (Spray Coating)

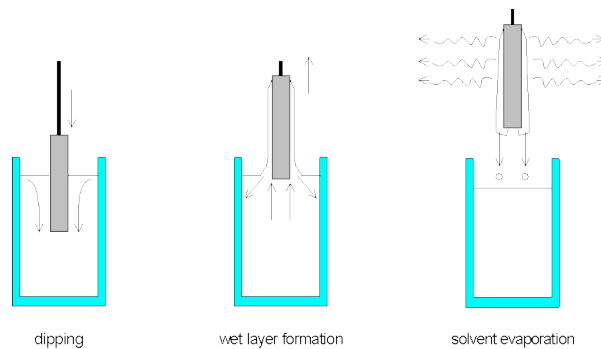
Μια σχετικά εύκολη και πιο γρήγορη τεχνική είναι η Spray Coating. Σε αυτήν την τεχνική το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα δημιουργηθεί το υμένιο ψεκάζεται από το επιθυμητό πολυμερές και επικαλύπτεται. Ο ψεκασμός, πραγματοποιείται, συνήθως, από ένα πιστόλι που περιέχει το διάλυμα. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή, είναι ότι λόγω της υψηλής πίεσης με την οποία ψεκάζει το πιστόλι το υπόστρωμα, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα κατά την εναπόθεση του πολυμερούς να παγιδευτεί αέρας στα σταγονίδια που σχηματίζουν το υμένιο, με αποτέλεσμα την κακή ποιότητα επίστρωσης. Το πρόβλημα αυτό όμως μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας ως αέριο οδηγό ψεκασμού αντί για αέρα, διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Επίσης σημαντική παράμετρο αποτελεί η ταχύτητα ψεκασμού του διαλύματος, η οποία μπορεί να καθορίσει την ποιότητα της εναπόθεσης των μορίων του διαλύματος, γι' αυτό και μερικές φορές, κρίνεται απαραίτητη η χρήση μάσκας [11].



Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου spray coating

1.5.3 Εναπόθεση με Εμβάπτιση (Dip Coating)

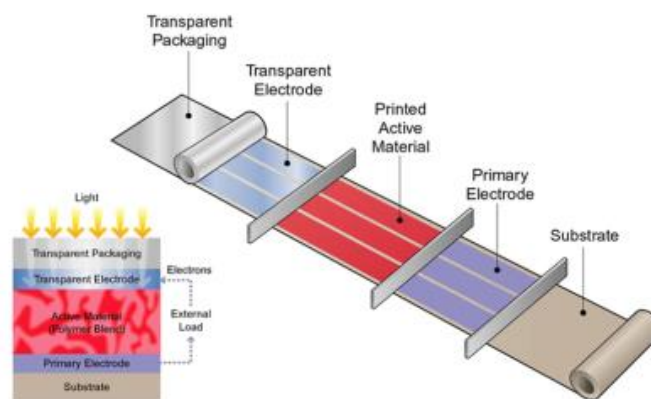
Στην μέθοδο Dip Coating, πραγματοποιείται βύθιση του υποστρώματος αργά, μέσα στο διάλυμα του πολυμερούς και σαν αποτέλεσμα έχουμε την επικάλυψη του πολυμερούς και από τις δύο πλευρές του υποστρώματος. Βασική παράμετρος στην τεχνική αυτή αποτελεί κυρίως η ταχύτητα με την οποία βυθίζεται και αποσύρεται από το διάλυμα το υπόστρωμα. Όπως και στην τεχνική Spin Coating, το πάχος του προς δημιουργία υμενίου, καθώς και η ποιότητά του, επηρεάζονται από τη φύση του διαλύματος όσον αφορά το ιξώδες, τον ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τις επιφανειακές τάσεις που δημιουργούνται [11].



Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου dip-coating

1.5.4 Τεχνική Roll-to-Roll

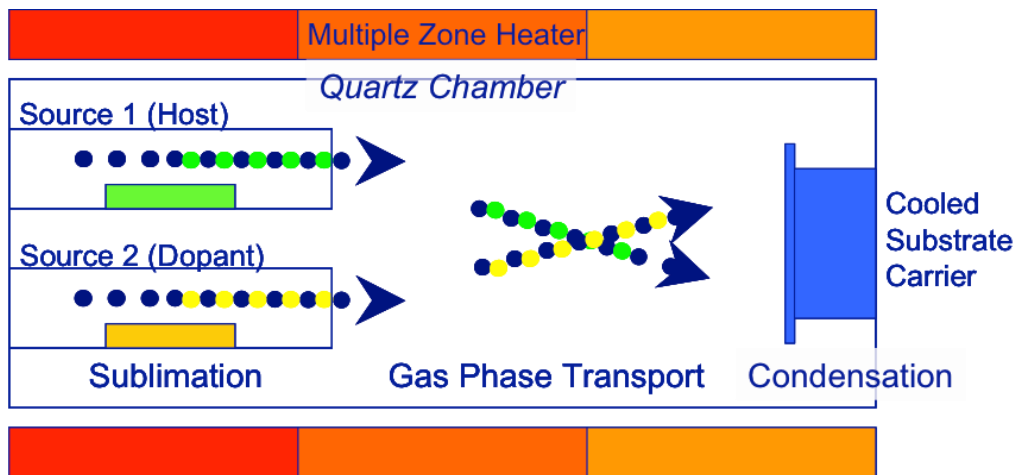
Η Roll-to-Roll παραγωγή οργανικών ημιαγωγικών διατάξεων, χρησιμοποιείται για μαζική βιομηχανική παραγωγή κελιών μεγάλου μεγέθους. Με τη χρήση της μεθόδου αυτής υπάρχει η δυνατότητα εναπόθεσης οργανικών φωτοβολταϊκών πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα με μικρό βάρος. Η μέθοδος αυτή προσφέρει επίσης στους κατασκευαστές τη δυνατότητα συνεχής παραγωγής με γρήγορους ρυθμούς σε μεγάλους όγκους και με χαμηλό κόστος [12].



Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Roll-to-Roll

1.5.5 Τεχνολογία Εξάχνωσης Οργανικών Μορίων (Organic Vapor Phase Deposition, OVPD)

Στην μέθοδο αυτή, αρχικά το υλικό (πηγή) θερμαίνεται έτσι ώστε να δημιουργηθούν μόρια ατμού, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται από ένα θερμό αδρανές αέριο προς ένα ψυχρό υπόστρωμα. Μόλις τα μικρά οργανικά μόρια φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος συμπυκνώνονται επιλεκτικά. Η παρασιτική συμπύκνωση του υλικού στο υπόστρωμα αποφεύγεται με ψύξη του υποστρώματος και θέρμανση των τοιχωμάτων του συστήματος. Για να αναπτυχθούν ενισχυμένα υμένα, αναμειγνύονται πολλές ροές υλικών καθ' οδόν προς το υπόστρωμα. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε μικρή πίεση, αυξάνοντας τη διάχυση του αερίου και συνεπώς βελτιώνοντας το ρυθμό μεταφοράς μάζας. Επομένως τα τρία βήματα της τεχνολογίας εξάχνωσης μικρών μορίων είναι η εξάχνωση του υλικού, η μεταφορά των μορίων και η εναπόθεση του υλικού στο υπόστρωμα [13].



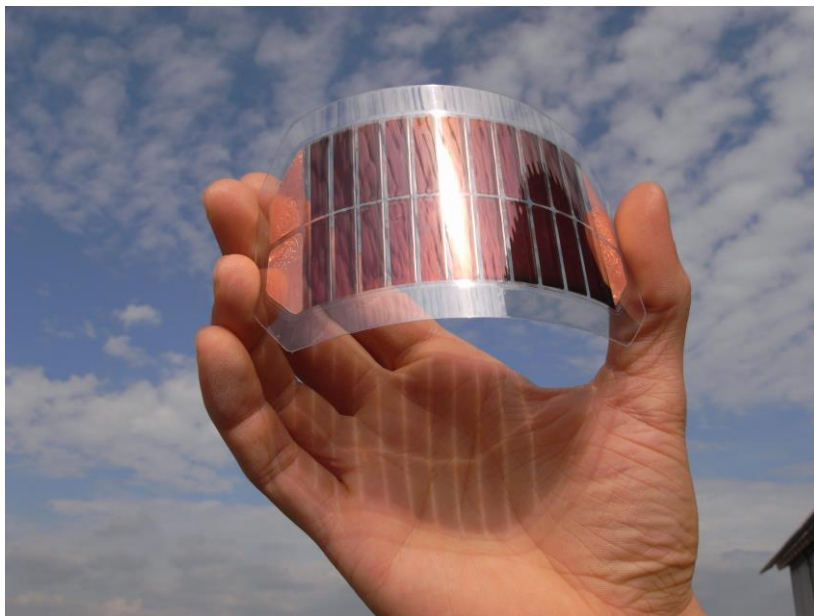
Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου OVPD

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ

2.1 Εισαγωγή

Οι περιορισμένες φυσικές πηγές ενέργειας και οι κλιματικές αλλαγές καθιστούν απαραίτητη την έρευνα και χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Παγκοσμίως, επιχειρείται να αυξηθεί η συμμετοχή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρισμού και κυρίως εστιάζεται η χρήση των ηλιακών κελιών. Παρόλα αυτά για να εδραιωθεί η χρήση των φωτοβολταϊκών είναι απαραίτητο να μειωθεί το τεράστιο κόστος τους. Επί του παρόντος, η κύρια τεχνολογία φωτοβολταϊκών στηρίζεται στο κρυσταλλικό πυρίτιο. Τα τελευταία χρόνια δίνεται έμφαση στα ηλιακά κελιά που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς (Organic Photovoltaics, OPVs), αφού έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής και μπορούν να δημιουργηθούν πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα [14].



Σχήμα 2.1: Εύκαμπτο οργανικό φωτοβολταϊκό κελί

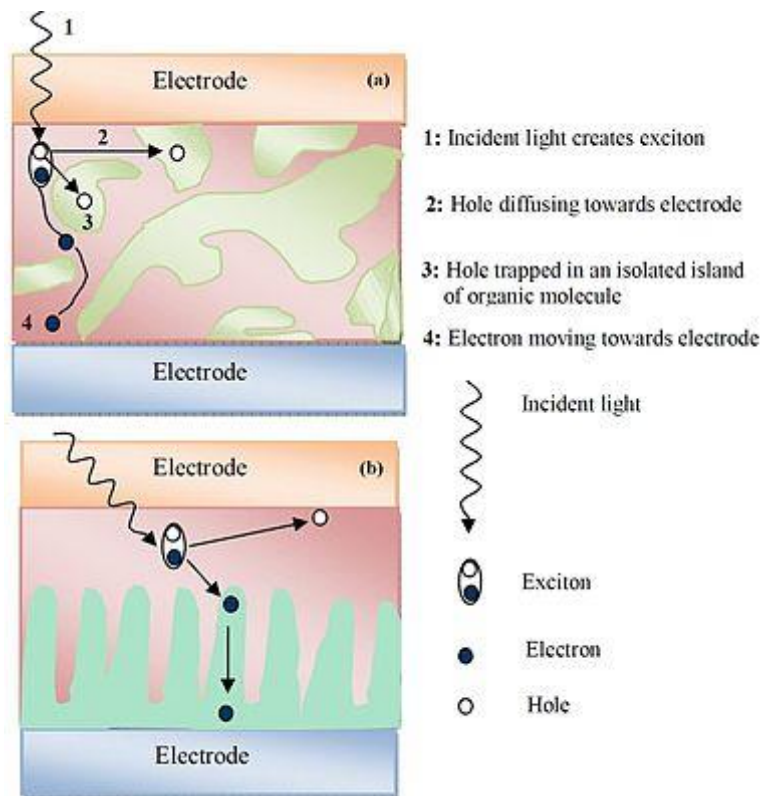
Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές ερευνητικές δραστηριότητες σχετικές με την ανάπτυξη και τη μελέτη καινοτόμων οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Σήμερα υπάρχουν τρεις τύποι οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων: οι ηλεκτροχημικές, οι οργανικές που βασίζονται σε μικρά οργανικά μόρια (κυρίως χρωστικές) και οι πολυμερικές. Οι μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις (11%) έχουν επιτευχθεί στις ηλεκτροχημικές διατάξεις (που είναι γνωστές ως Gratzel Cells), οι οποίες βασίζονται σε νανοκρυσταλλικό οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και οργανικές χρωστικές, και πολύ πρόσφατα σε υβριδικές διατάξεις που βασίζονται σε περοβσκίτες (12%) [15].

Γενικότερα, γίνεται προσπάθεια για κατασκευή ηλεκτρονικών υλικών νέας γενιάς, τα οποία βασίζονται στη μεταφορά του αρνητικού φορτίου μέσω νανοδομών. Μεχρι σήμερα έχουν διερευνηθεί διεξοδικά διατάξεις που βασίζονται σε συνδυασμό συζευγμένων πολυμερών με νανοσωλήνες άνθρακα και παράγωγα φουλερενίου. Οι προσπάθειες την περίοδο αυτή εστιάζονται στην ανάπτυξη νανοδομών οξειδίων διάφορων μετάλλων και γραφενίου και την ενσωμάτωσή τους σε διατάξεις ώστε να επιτευχθεί η κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων υψηλής απόδοσης [16].

Τα οργανικά/πολυμερικά φωτοβολταϊκά στοιχεία δείχνουν να είναι μια αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία προσιτή στο περιβάλλον, χαμηλού κόστους και μαζικής παραγωγής που αργότερα θα μπορούν να προσδώσουν ανεξαρτησία εκτός δικτύου και να ενσωματωθούν σε επίπεδες επιφάνειες κτισμάτων, εξοικονομώντας χώρο χωρίς να καταστρέφουν την αισθητική του χώρου που καταλαμβάνουν.

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στη δημιουργία ελεύθερων θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου μέσω της απορρόφησης της ενέργειας που μεταφέρει η ηλιακή ακτινοβολία. Η δημιουργία των φορτίων πραγματοποιείται μέσα σε ένα ημιαγώγιμο φωτοενεργό στρώμα που χαρακτηρίζεται από δύο περιοχές, μία p-τύπου (που είναι πλούσια σε θετικά φορτία) και μία n-τύπου (που είναι πλούσια σε αρνητικά φορτία), μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Η μορφολογία αυτής της διάταξης επιτρέπει την ανάπτυξη μιας διαφοράς δυναμικού, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα, όταν γίνει σύνδεση με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα αφενός την κίνηση των φορτίων, και αφετέρου φορείς με αντίθετο φορτίο να κινούνται προς αντίθετη κατεύθυνση. Δηλαδή, τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.



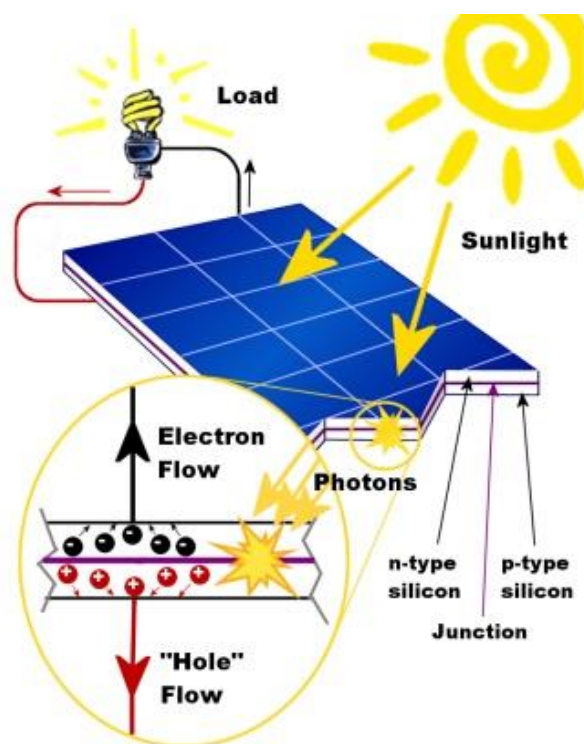
Σχήμα 2.2: Αρχή λειτουργίας οργανικής ετεροεπαφής

Όταν ένα προσπίπτον φωτόνιο χτυπά ένα ηλεκτρόνιο στη θεμελιώδη κατάσταση οι ανόργανοι ημιαγωγοί δημιουργούν ελεύθερα φορτία. Ωστόσο, στους οργανικούς ημιαγωγούς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια δημιουργούν εξιτόνια, ένα ζεύγος ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής. Για να γίνει ένα φωτοβολταϊκό κελί αποδοτικό, στοιχείο κλειδί αποτελεί η διάσπαση του εξιτονίου αφού η ενέργεια του δεσμού που συγκρατεί το διεγερμένο ηλεκτρόνιο με την οπή είναι μεγάλη στους οργανικούς ημιαγωγούς. Μόλις το εξιτόνιο διασπαστεί, σειρά παίρνει η διαδικασία μεταφοράς των ηλεκτρικών φορτίων στα ηλεκτρόδια και η διαδικασία συλλογής τους σε αυτά. Τελευταίες μελέτες έδειξαν πως ο διαχωρισμός του εξιτονίου είναι μια διαδικασία με πολλά βήματα που εξαρτάται από την ενέργεια, την θερμοκρασία αλλά και άλλους παράγοντες. Η πιο σημαντική παράμετρος είναι η αναλογία μεταξύ των φορέων διαχωρισμού και επανασύνδεσης [17].

2.2 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο περιγράφει την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Εκδηλώνεται μέσα από το φωτοβολταϊκό στοιχείο (ή φωτοβολταϊκό κελί) το οποίο αποτελείται από κατάλληλα επεξεργασμένο ημιαγωγό μικρού πάχους σε επίπεδη επιφάνεια.

Το προσπίπτον ηλιακό φως αποτελείται από πακέτα ενέργειας τα οποία αποκαλούνται φωτόνια των οποίων η ενέργεια εξαρτάται από τη συχνότητα εκπομπής του φωτός. Το ηλιακό φάσμα αποτελείται από τρεις περιοχές, την υπεριώδη ακτινοβολία, το ορατό φως και την υπέρυθη ακτινοβολία. Μόνο το 30% της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην ορατή περιοχή ενώ πάνω από 50% της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην υπέρυθη περιοχή. Τα φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους καθώς και του ορατού φάσματος έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρουν ηλεκτρόνια σε ημιαγωγικά υλικά και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε επαρκή παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων.



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση του φωτοβολταϊκού φαινομένου

Η φωτοβολταϊκή διαδικασία αποτελείται από τέσσερα στάδια: Από την απορρόφηση του φωτός και την δημιουργία, μεταφορά και συλλογή των ηλεκτρικών φορτίων. Βασική προϋπόθεση ώστε να υπάρξει απορρόφηση φωτός είναι η παρουσία ημιαγωγικών ιδιοτήτων στο υλικό. Τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης εξαρτώνται μεταξύ άλλων και από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγικού υλικού.

Η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην εμπρόσθια όψη του κελιού. Στην επιφάνεια αυτή είναι τοποθετημένο μεταλλικό πλέγμα το οποίο αποτελεί το ένα από τα δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια του κελιού. Το πλέγμα πρέπει να επιτρέπει στην ηλιακή ακτινοβολία να προσπίπτει στην διάταξη,

ώστε να απορροφηθεί και να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Μεταξύ των γραμμών του πλέγματος τοποθετείται μια αντιανακλαστική επίστρωση, η οποία αυξάνει την ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει και απορροφάται από το κελί. Έπειτα, βρίσκεται η ετεροεπαφή p - n, η οποία είναι υπεύθυνη για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τέλος, στην πίσω πλευρά του κελιού βρίσκεται το δεύτερο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, το οποίο σε συνδυασμό με το πρώτο, δημιουργούν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που μπορεί να δώσει ηλεκτρικό ρεύμα [18].

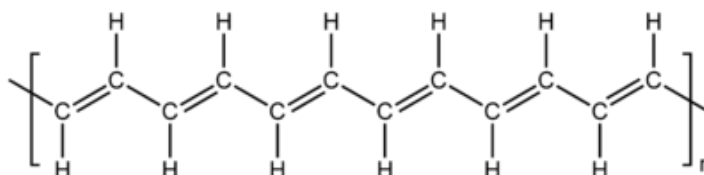
2.3 Ιστορική Αναδρομή στα Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Η αρχή για την ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών έγινε με την ανακάλυψη του φαινομένου αγωγιμότητας σε οργανικές ουσίες εμπλουτισμένες με αλογόνα το 1954. Στα επόμενα χρόνια πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη γύρω από τις ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων σε μικρά οργανικά μόρια. Πρωταγωνιστικός παράγοντας στην έρευνα των οργανικών ημιαγωγών, ήταν το πολυακετυλένιο, το οποίο προκύπτει από τον πολυμερισμό του ακετυλενίου. Οι δεσμοί στο μόριο του πολυακετυλενίου σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° και υπάρχει σε δύο μορφές, το cis-πολυακετυλένιο και το trans-πολυακετυλένιο [19].

Στις αρχές του 1970 ο Ιάπωνας χημικός Shirakawa ανακάλυψε ότι μπορούσε να συνθέσει πολυακετυλένιο, αλλάζοντας τις αναλογίες των cis και trans ισομερών σε μια μαύρη μεμβράνη πολυακετυλενίου. Έτσι, με την προσθήκη καταλυτών και την αλλαγή των συνθηκών θερμοκρασίας, η μεμβράνη πήρε ασημί χρώμα αποτελούμενη από καθαρό trans-πολυακετυλένιο, ενώ σε άλλη θερμοκρασία πήρε το χρώμα του χαλκού, αποτελούμενη από cis-πολυακετυλένιο [20]. Αυτή η ανακάλυψη ήταν αποφασιστικής σημασίας στο πείραμα του Shirakawa. Παράλληλα, ο χημικός MacDiarmid και ο φυσικός Alan Heeger πειραματίζονταν με μια μεμβράνη μεταλλικής όψης, η οποία αποτελούταν από το ανόργανο πολυμερές θειονιτρίδιο. Αργότερα ο MacDiarmid και ο Shirakawa, συναντήθηκαν τυχαία σε ένα συνέδριο, όπου ο Ιάπωνας μιλούσε για την ανακάλυψη του οργανικού πολυμερούς. Έτσι και οι τρεις μαζί πλέον στο πανεπιστήμιο της Πενσυλβάνια, άρχισαν να πειραματίζονται με την οξειδωση του πολυακετυλενίου με ιώδιο. Το αποτέλεσμα ήταν η αύξηση της αγωγιμότητας του πολυμερούς δέκα εκατομμύρια φορές. Η σπουδαία ανακάλυψή τους ήταν αποτέλεσμα εντυπωσιακής δουλειάς αλλά και κάποιων τυχαίων περιστάσεων. Οπότε το καλοκαίρι του 1977 οι τρεις επιστήμονες δημοσίευσαν την ανακάλυψή τους στην επιστημονική κοινότητα: “The Journal of Chemical Society, Chemical Communications”, η οποία και θεωρήθηκε

μεγάλο επιστημονικό επίτευγμα [21]. 23 χρόνια μετά τη δημοσίευση αυτή, οι τρεις επιστήμονες βραβεύθηκαν με το βραβείο Νόμπελ.

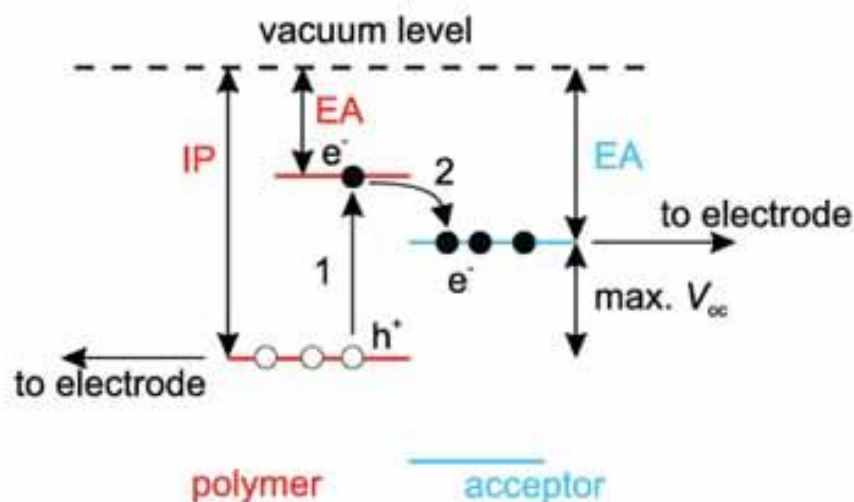
Στα μέσα περίπου της δεκαετίας του '80, έγινε η εισαγωγή ενός δεύτερου οργανικού ημιαγωγικού στρώματος από τον Tang και κατασκευάστηκε φωτοβολταϊκή διάταξη που έφτασε απόδοση 1%, παρόλο που λέγεται ότι τέτοιες συσκευές είχαν ήδη δημιουργηθεί από τα τέλη της δεκαετίας του '70. Στην αρχή της δεκαετίας του '90, μια καινούρια δομή διάταξης δημιουργήθηκε στον τομέα αυτόν, η δομή “bulk heterojunction”, η οποία είχε ως στόχο να μειώσει τα προβλήματα τα οποία σχετίζονταν με το μικρό μήκος διάχυσης των φορτίων κατά την επανασύνδεση τους, καθώς και το απαιτούμενο πάχος των στρωμάτων ώστε να απορροφούν μεγαλύτερο αριθμό φωτονίων.



Σχήμα 2.4: Μοριακή δομή του trans-πολυακετυλενίου

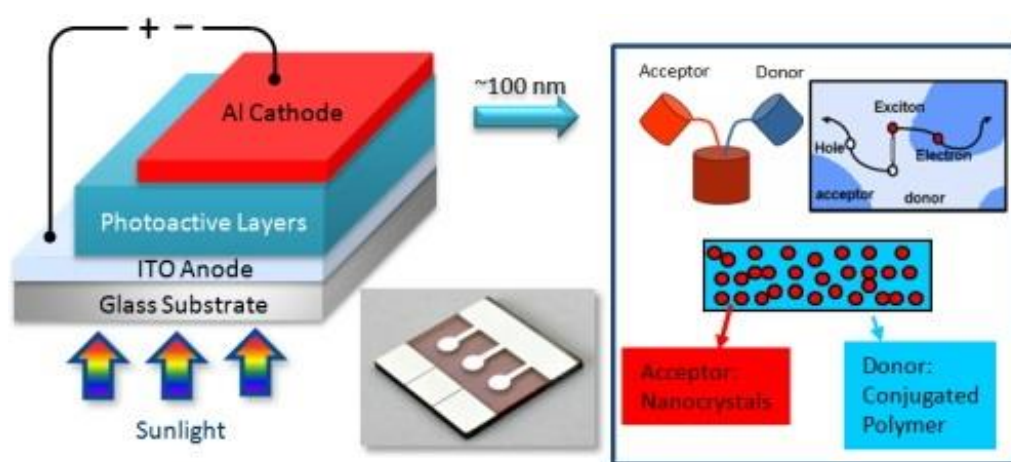
2.4 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Η κύρια διαφορά των οργανικών από τις ανόργανες διατάξεις είναι ότι η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου, αλλά δεσμευμένους, τα εξιτόνια. Το εξιτόνιο αποτελεί το ζεύγος μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου, ισχυρά συνδεδεμένα με δυνάμεις Coulomb [22].



Σχήμα 2.5: Ενεργειακό διάγραμμα οργανικού πολυμερούς, στο οποίο βλέπουμε την δημιουργία εξιτονίου (1) και την μεταφορά ηλεκτρονίου (2) από τον πολυμερικό δότη στον αποδέκτη.

Η τυπική δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού αποτελείται από το γυάλινο υπόστρωμα, ένα διαφανές ηλεκτρόδιο ανόδου, το φωτοενεργό στρώμα και το ηλεκτρόδιο καθόδου. Το ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ακτινοβολίας και είναι το σημείο στο οποίο συλλέγονται οι οπές. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου έχουν υψηλό έργο εξόδου και το ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό είναι το διαφανές αγωγίμο οξειδίο ITO (Indium Tin Oxide). Το φωτοενεργό στρώμα βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και αποτελεί το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Ένα πολυμερές λειτουργεί ως δότης και ένα άλλο οργανικό υλικό ως δέκτης ηλεκτρονίων.



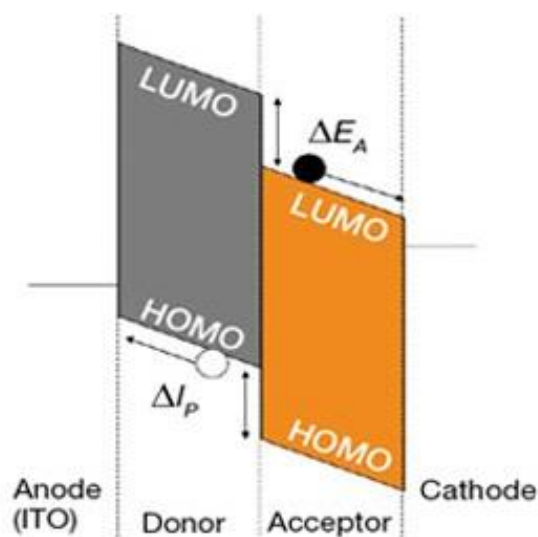
Σχήμα 2.6: Τυπική διάταξη οργανικής ηλιακής κυψελίδας.

Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από το υλικό, γίνεται διέγερση ενός ηλεκτρονίου, από την στοιβάδα HOMO στην στοιβάδα LUMO και έπειτα γίνεται μεταφορά του διεγερμένου ηλεκτρονίου από το συζυγιακό πολυμερές, το οποίο είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων. Η συγκεκριμένη διεργασία είναι επιτρεπτή μόνο στην περίπτωση που η στάθμη LUMO του δότη έχει υψηλότερη ενέργεια από την στάθμη LUMO του δέκτη ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή η μεταφορά του ηλεκτρονίου από τον δότη στον δέκτη. Τέλος έχουμε την συλλογή των ηλεκτρονίων και των οπών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια και την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος [23].

Σε πρώτη προσέγγιση, ο διαχωρισμός των εξιτονίων μπορεί να επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων. Όμως, τα «ελεύθερα» φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδεθούν μετά από μετακίνησή τους

κατά μερικές δεκάδες νανόμετρα (nm), απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός των εξιτονίων, αλλά και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, ενσωματώνεται μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον υλικό (συνήθως ανόργανο αλλά και μερικές φορές οργανικό), το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια.

Η ανάμειξη των δύο υλικών, του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται, προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές-δότης και ο αποδέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό εγγυάται μία αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση των φορέων φορτίου.



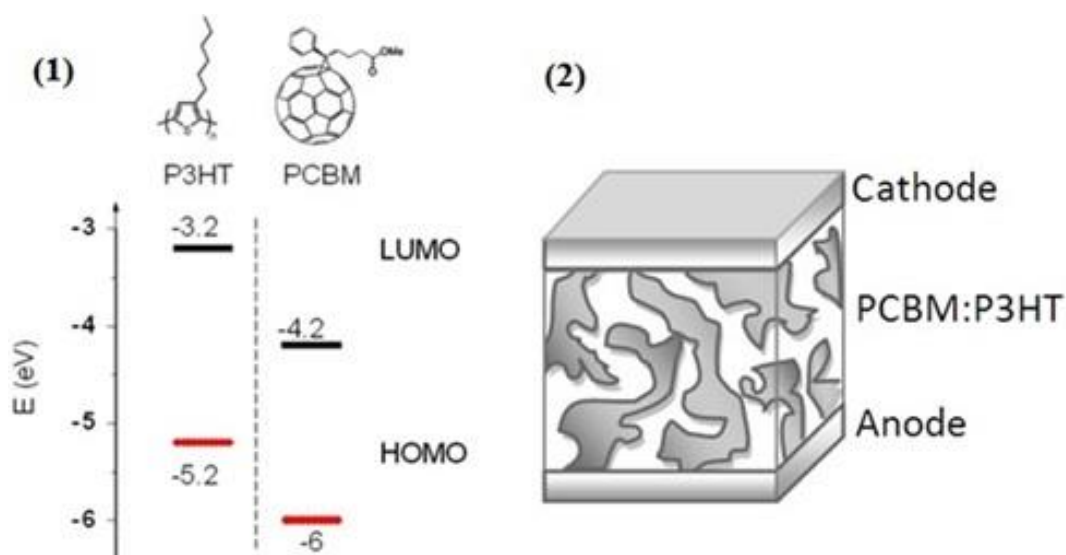
Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών HOMO και LUMO σε μία πολυμερική ηλιακή κυψελίδα.

Προφανώς το ενεργό στρώμα δότη-αποδέκτη ελέγχει όλα τα βήματα του μηχανισμού με εξαίρεση τη συλλογή των φορέων, η οποία βασίζεται στη διεπιφάνεια του ενεργού στρώματος και του αντίστοιχου ηλεκτροδίου. Επομένως, η επιλογή των συστατικών του ενεργού στρώματος, όπως και η μορφολογία του, που ελέγχουν τη φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ του δότη και του αποδέκτη είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των διατάξεων.

Αν και η διαδικασία αυτή είναι φαινομενικά απλή, στην πραγματικότητα η δημιουργία ενός συστήματος, το οποίο θα αποδίδει τα μέγιστα, δεν έχει ακόμα εφευρεθεί. Έτσι λοιπόν, η χρήση

πολυμερικών υλικών με μικρό ενεργειακό χάσμα (E_g) είναι επιτακτική, διότι με αυτόν τον τρόπο ο δότης απορροφάει μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας, άρα και περισσότερη ενέργεια για την φωτοβολταϊκή διάταξη. Ακόμη, το συζυγιακό πολυμερές, το οποίο και θα χαρακτηρίζεται ως δότης, θα πρέπει να έχει πολύ καλή κινητικότητα οπών, ώστε να γίνεται επιτυχής συλλογή τους στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Όσον αφορά τον δέκτη ηλεκτρονίων, στην περίπτωση αυτή, το βασικό χαρακτηριστικό που πρέπει να εμφανίζει είναι να έχει πολύ χαμηλότερο LUMO, για την επιτυχή μεταφορά του διεγερμένου ηλεκτρονίου, από τον δότη [24].

Εκτός από τα χαρακτηριστικά των δύο συζυγιακών πολυμερών, σημαντικό ρόλο στην απόδοση του φωτοβολταϊκού παίζει και η μορφολογία, καθώς και η αναμειξιμότητα των δύο πολυμερών. Η μορφολογία παίζει σημαντικό ρόλο διότι, όταν ο δότης βρίσκεται στην διεγερμένη κατάσταση, θα πρέπει να βρεθεί «κοντά του» ο δέκτης, δηλαδή να εμφανίζεται μικρού μήκους ετεροεπαφή, ώστε να μην έχουμε την αποδιέγερση του ηλεκτρονίου. Το μήκος λοιπόν, της ετεροεπαφής θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Αυτό, σε συστήματα, τα οποία δεν εμφανίζουν καλή ανάμειξη, μπορεί να επιτευχθεί, με την προσθήκη ενός επιπλέον πολυμερικού υλικού στο μείγμα, το οποίο θα παίζει τον ρόλο του συμβατοποιητή, επιτρέποντας την καλύτερη ανάμειξη των πολυμερών, αλλά και με την χρήση του κατάλληλου διαλύτη, μπορεί να εμφανιστεί η κατάλληλη μορφολογία. Ένα τυπικό οργανικό φωτοβολταϊκό κελί περιλαμβάνει ένα φωτοενεργό στρώμα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων διαφορετικού δυναμικού.



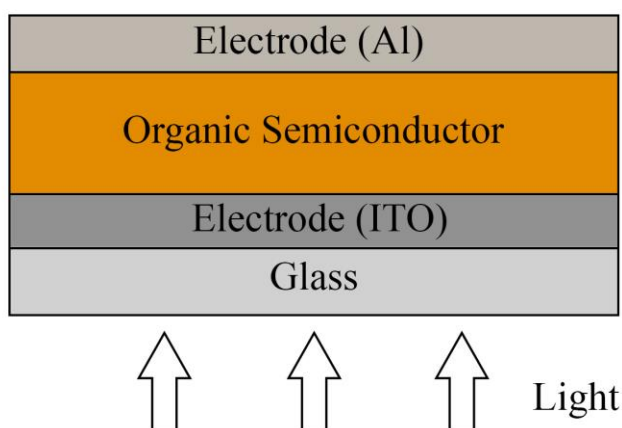
Σχήμα 2.8: (1) Τα ενεργειακά επίπεδα HOMO/LUMO και (2) η δομή του ενεργού μείγματος (active layer) του πολυθειοφαινίου (P3HT) και του φουλερενίου (PCBM).

Το φωτοενεργό υλικό είναι βασισμένο κυρίως σε μονοστρωματικές, διπλοστρωματικές και μεικτές δομές. Κατά την απορρόφηση φωτός δημιουργούνται ηλεκτρικά φορτία μέσα στο φωτοενεργό στρώμα και λόγω παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται λόγω των διαφορετικών δυναμικών των ηλεκτροδίων, τα φορτία αυτά μεταφέρονται και συλλέγονται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Τα υλικά αποδέκτες ηλεκτρονίων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα είναι τόσο οργανικές όσο και ανόργανες νανοδομές όπως φουλερένια, νανοδομές οξειδίων μετάλλων, νανοράβδοι κλπ.

2.5 Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών

2.5.1 Μονοστρωματικές Διατάξεις (Single Layer OPVs)

Την πρώτη προσπάθεια δημιουργίας και ανάπτυξης των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσαν οι μονοστρωματικές διατάξεις (Single Layer OPVs). Αποτελούνταν από ένα και μόνο στρώμα ενός φωτοενεργού υλικού (Homojunction) ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια διαφορετικού δυναμικού, το ένα εκ των οποίων ήταν διάφανο ώστε να μπορεί να περνά η ηλιακή ακτινοβολία και να φτάνει στο φωτοευαίσθητο στρώμα. Η πρόσπτωση φωτός στο φωτοενεργό υλικό οδηγεί στη δημιουργία ενός εξιτονίου. Η όλη λειτουργία στηρίζεται στο οργανικό υλικό της διάταξης αφού σ' αυτό γίνεται η απορρόφηση του φωτός, η δημιουργία των εξιτονίων, αλλά και η διάσπασή τους σε ξεχωριστούς φορείς. Μετ' έπειτα, οι φορείς που δημιουργούνται κατευθύνονται ο καθένας στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο εξαιτίας του δημιουργούμενου ηλεκτρικού πεδίου λόγω της διαφοράς δυναμικού των ηλεκτροδίων.



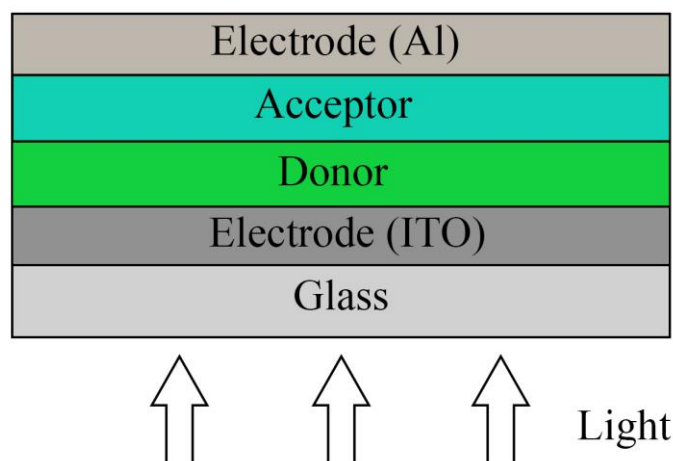
Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση μονοστρωματικής διάταξης.

Κατά τη μελέτη των διατάξεων αυτών παρατηρήθηκε ότι εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας σύζευξης των εξιτονίων, η διάσπαση τους σε ηλεκτρικά φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, δεν γίνεται αυθόρμητα. Κάποιες φορές το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διάσπαση των εξιτονίων, δεν είναι τόσο ισχυρό όσο απαιτείται, με συνέπεια η όλη διαδικασία να μην είναι αρκετά αποτελεσματική. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το σημαντικότερο μειονέκτημα της δομής αυτής, αφού η ελάχιστη διάσπαση στην διεπιφάνεια οργανικού (πολυμερές)/μετάλλου (καθόδου) δεν ήταν αρκετή. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι αυτές οι δομές χαρακτηρίζονταν από χαμηλή ταχύτητα κίνησης των ηλεκτρικών φορτίων μέσα στην ενεργή περιοχή, πράγμα που οδηγεί στην επανασύνδεση των εξιτονίων, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μεγάλες απώλειες άρα και πολύ χαμηλές αποδόσεις (μέχρι 0.1%) [25].

2.5.2 Διπλοστρωματικές ή Επίπεδες Ετεροεπαφές (Bilayer or Planar Heterojunctions)

Λόγω των προβλημάτων που παρουσιάστηκαν στις μονοστρωματικές διατάξεις, έγινε αναγκαία η παρασκευή νέων ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνται από μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο υλικών, όπου το ένα συμπεριφέρεται σαν δότης και το άλλο σαν δέκτης, δημιουργήθηκε δηλαδή μια ετεροεπαφή. Εμπνευστής της δομής αυτής ήταν ο C.W.Tang το 1985, ο οποίος δημιούργησε τις λεγόμενες διπλοστρωματικές ή επίπεδες ετεροεπαφές (Bilayer or Planar Heterojunctions).

Η πρώτη απόδοση η οποία μετρήθηκε έφτασε το 1% πράγμα που σημαίνει δέκα φορές μεγαλύτερη απόδοση από τα Single Layer OPVs. Η τεράστια αυτή αύξηση στην απόδοση προέκυψε λόγω της βελτίωσης της διάσπασης των εξιτονίων μέσω του καινούργιου στρώματος το οποίο προστέθηκε και λειτούργησε σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Το κοινό χαρακτηριστικό με τις μονοστρωματικές διατάξεις είναι ότι πάλι το ενεργό υλικό τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαφορά δυναμικού, λόγω των οποίων οι δημιουργούμενοι από τη διάσπαση των εξιτονίων φορείς συλλέγονται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Η διάσπαση όμως των εξιτονίων οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στη διεπιφάνεια των δύο υλικών λόγω διαφοράς στην ηλεκτρονική συγγένεια (χ) και το δυναμικό ιονισμού (IP) μεταξύ των δύο υλικών [26].



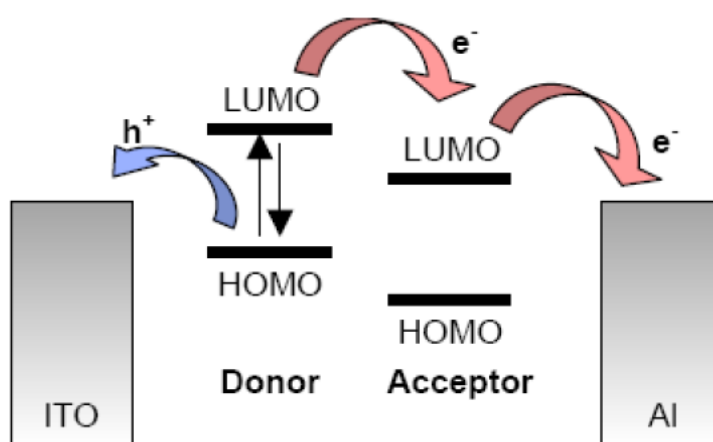
Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση διπλοστρωματικής ετεροεπαφής

Για τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου που θα ευνοεί το διαχωρισμό των φορτίων, θα πρέπει η ηλεκτρονική συγγένεια όσο και το δυναμικό ιονισμού να είναι μεγαλύτερα στο υλικό που λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων απ' ό τι στο άλλο που λειτουργεί ως δότης. Βασική προϋπόθεση είναι η διαφορά της δυναμικής ενέργειας να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου, η οποία είναι περίπου 0.1 – 2 eV [27].

Η απορρόφηση του φωτός γίνεται από τον δότη. Η διέγερση του δότη έχει σαν αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να μεταβεί από το τροχιακό HOMO στο τροχιακό LUMO αφήνοντας πίσω του μια οπή. Το ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν να επανασυνδεθούν, έχοντας έτσι σαν αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός. Μπορεί όμως και να διαχωριστούν. Ο διαχωρισμός αυτός ευνοείται αν υπάρχει διαφορά στα τροχιακά LUMO μεταξύ του δότη και του αποδέκτη, οπότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί. Βασικό πλεονέκτημα των διατάξεων αυτών είναι ότι η δημιουργία και η διάσπαση των εξιτονίων γίνεται στη διεπιφάνεια των δύο υλικών που συνθέτουν το ενεργό υλικό και στη συνέχεια οι φορείς που δημιουργούνται, μεταφέρονται σε διαφορετικά υλικά. Δηλαδή στη διαδικασία δημιουργίας των φορέων, δεν συμμετέχει όλος ο όγκος του ενεργού υλικού, αλλά μόνο η περιοχή που βρίσκεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια.

Ωστόσο και σε αυτές τις διατάξεις οι αποδόσεις παρέμειναν σημαντικά μικρότερες από αυτές των ανόργανων φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ένας από τους λόγους στον οποίο οφείλεται η χαμηλή απόδοση είναι το μικρό μήκος διάχυσης των εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς. Το μήκος διάχυσης των φορέων είναι της τάξης των 10 nm, με συνέπεια το πάχος του ενεργού υλικού να πρέπει να είναι και αυτό της ίδιας τάξης μεγέθους [28, 29]. Το πολύ λεπτό υμένιο όμως, έχει ως

αποτέλεσμα τη λιγότερη απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας, γι' αυτό για πολλούς οργανικούς ημιαγωγούς το πάχος του υμενίου θα πρέπει να είναι της τάξης των 50 - 100 nm. Η αύξηση στο πάχος του, θα έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη απορρόφηση του φωτός, αλλά μόνο ένα μικρό μέρος από τα εξιτόνια που δημιουργούνται θα μπορούν να φτάσουν στην διεπιφάνεια και να διαχωριστούν. Έτσι, για να αυξηθεί η εσωτερική κβαντική απόδοση (internal quantum efficiency) προτιμώνται λεπτά υμένια με πάχος αντίστοιχο της τάξης του μήκους διάχυσης των εξιτονιών. Έτσι τα περισσότερα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια μπορούν να διαχυθούν στη διεπιφάνεια και να συνεισφέρουν στο φωτόρευμα.

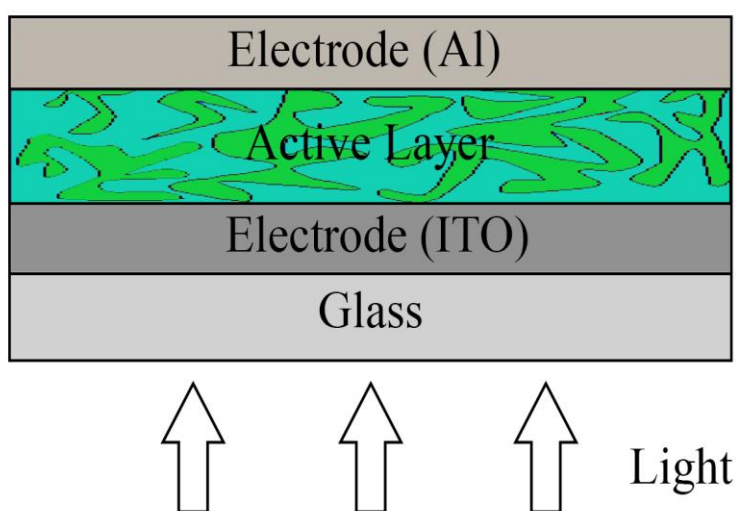


Σχήμα 2.11: Ενεργειακό διάγραμμα λειτουργίας διπλοστρωματικής ετεροεπαφής

Με σκοπό να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό οι ερευνητές χρησιμοποίησαν σαν δέκτη ηλεκτρονίων το buckminsterfullerene, C_{60} του οποίου το μήκος διάχυσης εξιτονίου φτάνει τα 20 nm. Ο P. Peumans et al. κατάφερε, χρησιμοποιώντας το C_{60} σαν δέκτη ηλεκτρονίων σε bilayer δομή, να φτάσει την απόδοση στο 3.5% [30, 31]. Ωστόσο, λόγω του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονιών, τα οργανικά στρώματα του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων σε bilayer δομές δεν μπορούσαν να ξεπεράσουν τα 40-60 nm σε σύνολο, και έτσι η απορρόφηση μεγάλης ποσότητας φωτονίων ήταν αδύνατη. Σημαντική παρατήρηση για την περαιτέρω πορεία των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσε το γεγονός ότι τα εξιτόνια τείνουν να διασπώνται στη διεπιφάνεια του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, πράγμα που προέτρεψε τους ερευνητές στην αναζήτηση μια διαφορετικής δομής της ενεργής περιοχής.

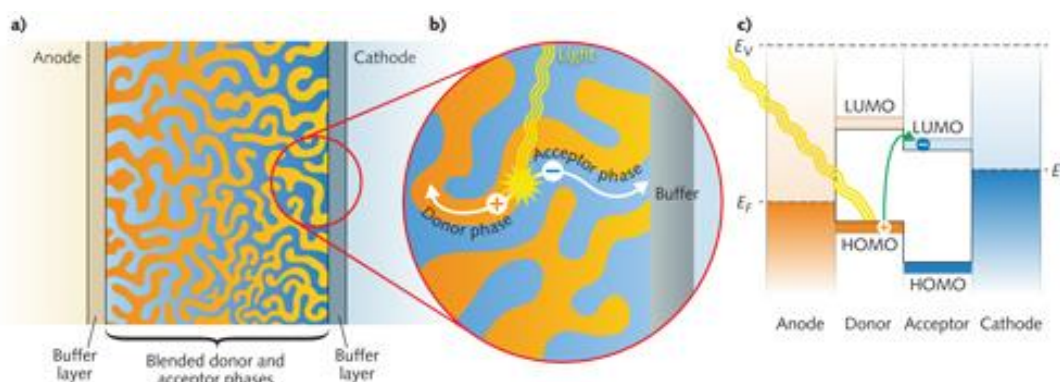
2.5.3 Μεικτές ή Κυρίου Όγκου Ετεροδομές (Mixed or Bulk Heterojunction)

Η παρατήρηση ότι μια σημαντική αύξηση της ποσότητας της διεπιφάνειας είναι επιθυμητή (διότι σε εκείνη δημιουργούνται και διασπώνται τα εξιτόνια), ενώ ταυτόχρονα το μήκος διάχυσης θα πρέπει να είναι μικρό, οδήγησε στην αναζήτηση νέων ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνται από διεπιφάνειες που εκτείνονται σε όλο τον όγκο του ενεργού υλικού. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μεικτών διατάξεων, τις Μεικτές ή Κυρίου Όγκου Ετεροδομές (Mixed or Bulk Heterojunctions). Στις διατάξεις αυτές συμμετέχει όλος ο όγκος του ενεργού υλικού στη φωτοβολταϊκή διαδικασία και όχι μόνο ένα μικρό μέρος του. Η έννοια αυτού του τύπου των οργανικών φωτοβολταϊκών πρωτοεμφανίστηκε το 1995 από τον Yu et al. και στόχο έχει να περιγράψει ένα μείγμα δότη-αποδέκτη [32]. Η ιδέα πίσω από μια τέτοια δομή είναι η χρήση δύο υλικών με διαφορετικές ηλεκτροσυγγένειες και δυναμικά ιονισμού. Στην διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη, τα δυναμικά που προκύπτουν είναι ισχυρά και ευνοούν τη διάσπαση των εξιτονίων. Το ηλεκτρόνιο έπειτα συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια και η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Όπως και στις Διπλοστρωματικές Διατάξεις έτσι και εδώ απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει αυτό είναι η διαφορά στα δυναμικά των δύο υλικών της δομής να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης του εξιτονίου ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί [33].



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση μεικτής ετεροεπαφής.

Παρατηρήθηκε, λοιπόν, ότι ενώ στις Διπλοστρωματικές Ετεροεπαφές συλλέγεται μια πολύ μικρή ποσότητα φωτονίων λόγω του περιορισμένου πάχους της ενεργής περιοχής, οι Μεικτές Ετεροεπαφές λόγω της ανάμιξης του δότη-αποδέκτη ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα έχουν μεγαλύτερες διεπιφάνειες διάσπασης εξιτονίων, πράγμα που συνεπάγεται τη δυνατότητα μεγαλύτερου πάχους της φωτοενεργής περιοχής και κατ' επέκταση μεγαλύτερη απορρόφηση φωτονίων.



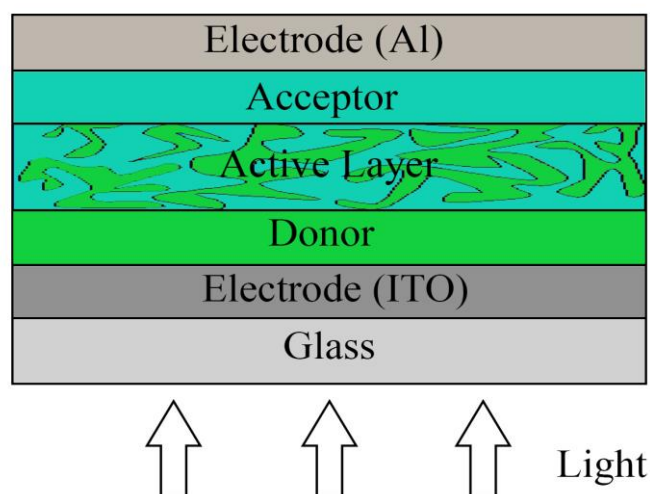
Σχήμα 2.13: Αρχή λειτουργίας μεικτής ετεροεπαφής.

Αρκετά συχνά σε διατάξεις χρησιμοποιείται ένα ακόμα στρώμα ανάμεσα από το οργανικό πολυμερές και το ηλεκτρόδιο ανόδου, το οποίο βοηθάει στην μεταφορά των οπών από τον δότη στην άνοδο. Αυτό το στρώμα είναι το PEDOT:PSS το οποίο σε στερεά κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως μέταλλο και επομένως ως ημι-ηλεκτρόδιο. Το PEDOT:PSS έχει μεγάλη χρησιμότητα στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις διότι ελαχιστοποιεί την τραχύτητα του ITO και βελτιώνει την ηλεκτρική επαφή με το οργανικό υπόστρωμα [34].

2.5.4 Υβριδικές Διατάξεις

Η εύρεση κατάλληλων υλικών τα οποία να μπορούν να αναμιχθούν, αυξάνοντας την διεπιφάνεια του ενεργού στρώματος και παράλληλα συντηρώντας την ύπαρξη συνεχόμενων αγωγικών διαδρομών, βελτίωσε σημαντικά την σχετικά μικρή συλλογή φορτίων που υπήρχε. Παρά το γεγονός ότι με τις μεικτές διατάξεις είχε επιτευχθεί μεγιστοποίηση της απορρόφησης των προσπιπτόντων φωτονίων (μέσω της αύξησης του πάχους του υμενίου) δεν επιτεύχθηκε όμως υψηλή απόδοση διάχυσης εξιτονίων διότι απαιτούνται λεπτά υμένια για αυτόν τον σκοπό. Έτσι, αναπτύχθηκε ένας άλλος τύπος διάταξης, η επίπεδη - μεικτή ετεροεπαφή (planar - mixed

heterojunction), η οποία συνδυάζει τα πλεονέκτηματα αυτών των τύπων ετεροεπαφών και μετριάζει τα προβλήματά τους [35]. Οι διατάξεις αυτές αποτελούνται από ένα στρώμα ανάμειξης δότη-αποδέκτη, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε ένα στρώμα δότη και σε ένα στρώμα αποδέκτη. Με σχετικά λεπτά υμένα, η συλλογή των φορέων στο μεικτό στρώμα και η διάχυση των εξιτονίων στα στρώματα του δότη και του αποδέκτη δεν περιορίζονται. Η χαμηλή απορρόφηση λόγω λεπτών στρωμάτων αντισταθμίζεται από το γεγονός πως και τα τρία στρώματα της ετεροεπαφής συνεισφέρουν στην απορρόφηση φωτός. Τέλος, η αύξηση του πάχους του μεικτού στρώματος οδηγεί σε μείωση της απόδοσης φωτοπαραγόμενων φορέων ενώ αντίστοιχα η αύξηση του πάχους του στρώματος του δότη ή του αποδέκτη οδηγεί σε χαμηλότερη απόδοση διάχυσης εξιτονίων [36].

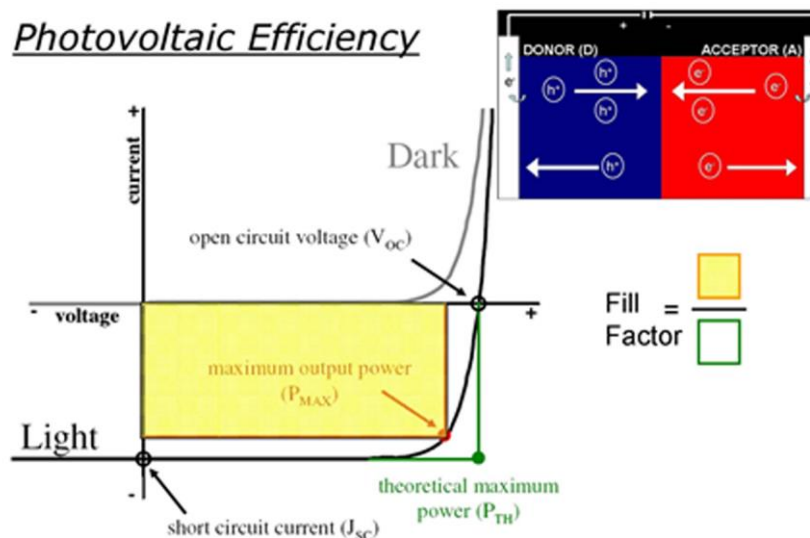


Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση υβριδικής ετεροεπαφής

2.6 Παράμετροι Χαρακτηρισμού Φωτοβολταϊκών Κελιών

Για την αξιολόγηση και τον χαρακτηρισμό ενός φωτοβολταϊκού κελιού θα πρέπει να μελετηθεί η συμπεριφορά του τόσο παρουσία, όσο και απουσία φωτός, μελετώντας κάποιες βασικές παραμέτρους. Όταν ένα κελί λειτουργεί απουσία φωτός, τότε η χαρακτηριστική καμπύλη $J - V$ θα είναι ίδια με αυτήν μιας διόδου. Όταν όμως λειτουργεί παρουσία φωτός, έχουμε γένεση φορέων και έτσι η καμπύλη μεταβάλλεται. Πιο συγκεκριμένα, η συμπεριφορά ενός φωτοβολταϊκού κελιού χαρακτηρίζεται από τρεις βασικές παραμέτρους: το ρεύμα βραχυκυκλώσεως (short - circuit current, I_{sc}), την τάση ανοιχτού κυκλώματος (open - circuit voltage, V_{oc}), και τον παράγοντα πλήρωσης (Fill Factor, FF), παράμετροι οι οποίες αντλούνται από το τέταρτο τεταρτημόριο της

χαρακτηριστικής καμπύλης πυκνότητας ρεύματος - τάσης (J - V) του κελιού [37]. Μία τέτοια καμπύλη φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



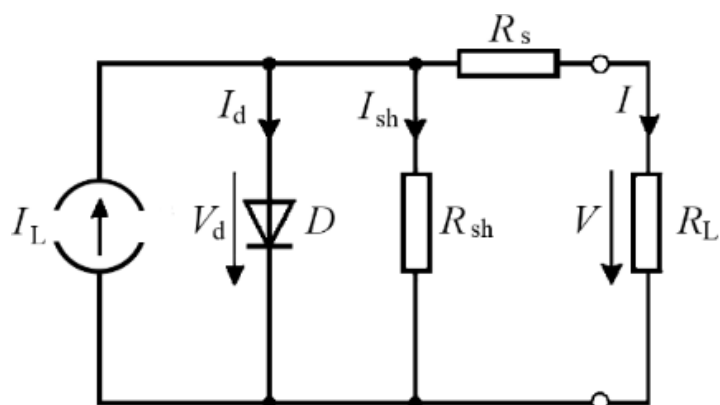
Σχήμα 2.15: Χαρακτηριστική καμπύλη J – V φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός.

Σε ένα πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο, η ισχύς χάνεται λόγω των αντιστάσεων των επαφών και λόγω ρευμάτων διαρροής. Αυτά τα φαινόμενα έχουν σαν ηλεκτρικό ισοδύναμο δυο παρασιτικούς αντιστάτες έναν συνδεδεμένο σε σειρά (R_s) και έναν παράλληλα (R_{sh}). Ο αντιστάτης σε σειρά προκύπτει από την αντίσταση που εμφανίζει το υλικό του κελιού, συγκεκριμένα με τις επαφές των ηλεκτροδίων. Ο παράλληλος αντιστάτης σχετίζεται με τα ρεύματα διαρροής μέσα στο κελί. Για την κατασκευή ενός αποδοτικού φωτοβολταϊκού κελιού επομένως απαιτείται μικρή σειριακή αντίσταση και μεγάλη παράλληλη καθώς επηρεάζουν τον παράγοντα πλήρωσης και κατά συνέπεια την απόδοση του φωτοβολταϊκού. Αν συμπεριληφθεί η επίδραση των αντιστάσεων R_s και R_{sh} στην εξίσωση Shockley θα έχουμε:

$$I = I_s \left[e^{q \left(\frac{V - IR_s}{nKT} \right)} - 1 \right] + \left[\frac{(V - IR_s)}{R_{SH}} \right] - I_L \quad \text{Εξ. (2.1)}$$

Η πηγή ρεύματος παράγει ένα ρεύμα I_L υπό φωτισμό. Το I_L μπορεί να περιγραφεί σαν ο αριθμός των ελεύθερων ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών (εξιτόνια) αμέσως μετά από την παραγωγή τους και πριν από οποιαδήποτε επανασύνδεση. Όταν δεν συνδέεται φορτίο στα άκρα του

κυκλώματος, το συνολικό ρεύμα που διαρρέει ένα φωτοβολταϊκό κελί είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι το φωτόρευμα I_L , προκαλεί τη δημιουργία μιας τάσης V_{oc} , τέτοια ώστε να προκαλέσει ρεύμα στη δίοδο $I_L = I_d$. Η σειριακή αντίσταση R_s εκφράζει τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Η παράλληλη αντίσταση R_{sh} εκφράζει τα ρεύματα διαρροής διαμέσου της διόδου λόγω κατασκευαστικών ατελειών και ιζημάτων των ξένων ακαθαρσιών στην περιοχή της επαφής [38].



Σχήμα 2.16: Ισοδύναμο Κύκλωμα Φωτοβολταϊκού Κελιού.

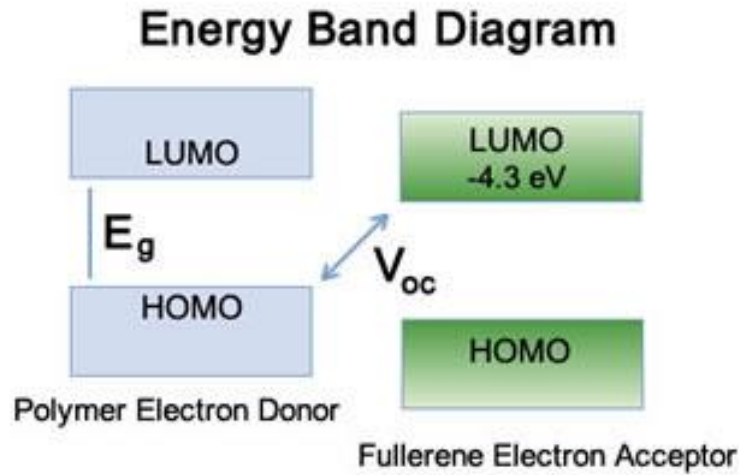
2.6.1 Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως I_{SC} (Short Circuit Current I_{SC})

Είναι το ρεύμα που παρατηρείται εάν το ηλιακό κελί βραχυκυκλωθεί, δηλαδή όταν η τάση κατά μήκος της ηλιακής κυψελίδας είναι μηδέν. Σε ένα ιδανικό ηλιακό κελί το ρεύμα βραχυκυκλώσεως και το φωτόρευμα θα είναι ίσα.

2.6.2 Τάση Ανοικτού Κυκλώματος V_{OC} (Open Circuit Voltage V_{OC})

Η τάση V_{OC} εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων του HOMO του υλικού του δότη και του LUMO του υλικού του αποδέκτη. Για υψηλές αποδόσεις, έχει σημειωθεί ότι η διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων LUMO του δότη και του αποδέκτη θα πρέπει να είναι $\Delta E_{LUMO} = 0.3 \text{ eV}$ και η διαφορά μεταξύ των επιπέδων του δότη με του αποδέκτη $1.2 - 1.7 \text{ eV}$, κάτι το οποίο επαληθεύεται εάν το HOMO του δότη κυμαίνεται στα -5.2 έως -5.7 eV , εφόσον ο αποδέκτης είναι PCBM, υλικό του οποίου το LUMO υπολογίζεται να είναι στα -4.3 eV . Η τάση ανοικτού κυκλώματος μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$V_{OC} = e^{-1} (|E_{HOMO_{DONOR}}| - |E_{LUMO_{ACCEPTOR}}| - 0.3V) \quad \text{Εξ. (2.2)}$$



Σχήμα 2.17: Σχηματική Αναπαράσταση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} στα ενεργειακά επίπεδα του δότη και του αποδέκτη.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τάση ανοιχτού κυκλώματος αποτελούν η παρουσία ανομοιογένειας στη σύνθεση κατά μήκος του ενεργού στρώματος και της διάταξης, τα διεπιφανειακά δίπολα μεταξύ του ενεργού στρώματος και των ηλεκτροδίων, και η μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών ημιαγωγών λόγω της αύξησης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της θερμικής ανόπτωσης [39].

2.6.3 Παράγοντας Πλήρωσης (Fill Factor, FF)

Ο παράγοντας πλήρωσης ενός φωτοβολταϊκού κελιού ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος P_{max} προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκυκλώσεως I_{sc} και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} .

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Εξ. (2.3)}$$

Δίνεται από το εμβαδό του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στη χαρακτηριστική καμπύλη $I - V$ του φωτοβολταϊκού στοιχείου υπό φωτισμό, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές I_{sc} και V_{oc} και αποτελεί την εικόνα της απόδοσης του κελιού. Μια μεγάλη τιμή του παράγοντα πλήρωσης FF προϋποθέτει ότι το φωτόρρευμα αυξάνεται απότομα καθώς η εφαρμοζόμενη τάση V προσεγγίζει την τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} . Αυτή η βέλτιστη συνθήκη

παρατηρείται μόνο όταν οι φωτοπαραγόμενοι φορείς εξάγονται χωρίς απώλειες φορέων λόγω επανασύνδεσης. Σε μια ιδανική γεννήτρια σταθερού ρεύματος, η μέγιστη ισχύς που μπορεί να εξαχθεί είναι το προϊόν του V_{OC} και του I_{SC} , και $FF=1$.

Η αύξηση της σειριακής αντίστασης R_s μειώνει τον παράγοντα πλήρωσης FF και το ρεύμα βραχυκυκλώσεως I_{SC} , ενώ δεν επηρεάζει την τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} . Αντίστοιχα, η μείωση της παράλληλης αντίστασης R_{sh} μειώνει την τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} και τον παράγοντα πλήρωσης FF . Συνεπώς, ένα αποδοτικό φωτοβολταϊκό κελί θα πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη R_s και όσο το δυνατόν μεγαλύτερη R_{sh} .

2.6.4 Απόδοση Μετατροπής Φωτός σε Ηλεκτρική Ενέργεια (Power Conversion Efficiency)

Η απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική n_e ή PCE (Power Conversion Efficiency), ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος στο κύκλωμα (P_{max}), προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ που διεγείρει τη διάταξη κατά τη διάρκεια της μέτρησης (P_0):

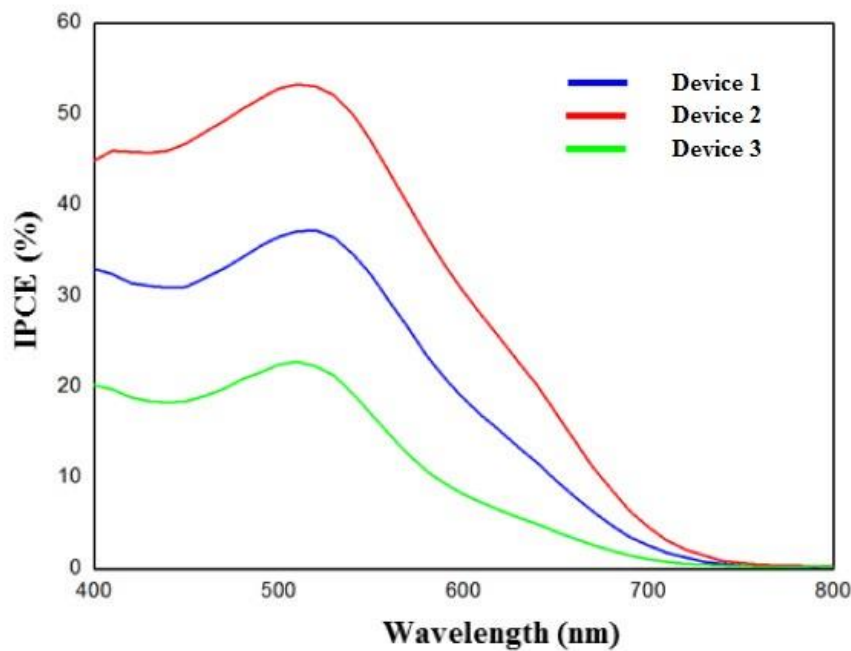
$$n_e = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_0} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_0} \quad \text{Εξ. (2.4)}$$

Η αύξηση του ρεύματος I_{SC} , της τάσης V_{OC} και του παράγοντα πλήρωσης FF , συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης της διάταξης. Επομένως, η απόδοση μετατροπής ενέργειας μπορεί να βελτιωθεί με κατασκευή διατάξεων που θα μεγιστοποιούν το ρεύμα βραχυκυκλώσεως I_{SC} και τον παράγοντα πλήρωσης FF .

Σημαντική παράμετρος για τη βελτιστοποίηση μιας διάταξης αποτελεί και η φασματική απόκριση. Σε αυτήν, η διάταξη φωτίζεται από μια μονοχρωματική πηγή φωτός και το φωτόρρευμα μετριέται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και κατόπιν συγκρίνεται με την ένταση της ακτινοβολίας. Τέλος, η κβαντική απόδοση EQE (External Quantum Efficiency), ή αλλιώς IPCE (Incident Photon Conversion Efficiency), ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν ανά προσπίπτον φωτόνιο:

$$IPCE = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{I_{SC}}{P_0} \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot e} \quad \text{Εξ. (2.5)}$$

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



Σχήμα 2.18: Διάγραμμα IPCE (%) συναρτήσει του μήκους κύματος ακτινοβολίας.

2.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Οργανικών Φωτοβολταϊκών

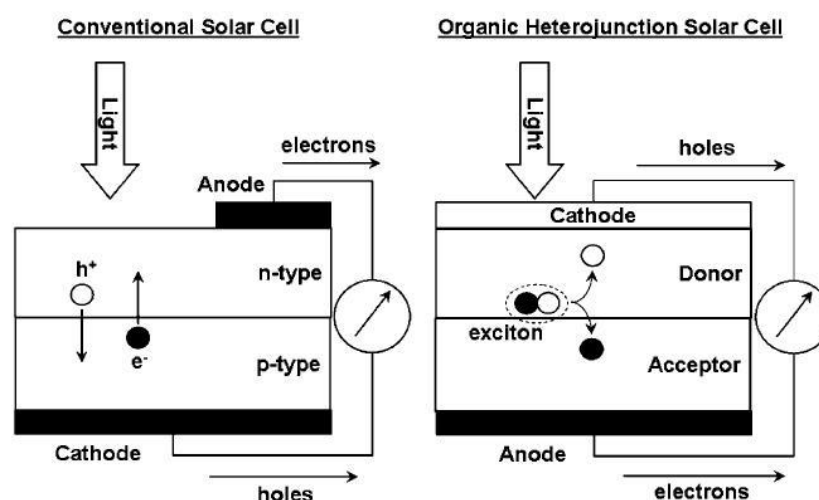
Τα οργανικά φωτοβολταϊκά χρησιμοποιούνται ως μια εναλλακτική πηγή ενέργειας, στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η παραδοσιακή τεχνολογία πυριτίου δεν μπορεί να δώσει λύσεις. Αν και οι επιδόσεις τους δείχνουν πως δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες, οι δυνατότητες που παρουσιάζουν τους δίνουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των ανόργανων φωτοβολταϊκών, ενώ τα μειονεκτήματά τους είναι εφικτό να αντιμετωπιστούν [40].

Αρχικά, ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι πως υπάρχει δυνατότητα επιλογής φάσματος απορρόφησης, αφού τα συζυγή πολυμερή έχουν μεγάλους συντελεστές απορρόφησης ($\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Χάρη στην ιδιότητά τους αυτή, αντισταθμίζεται το πρόβλημα της μικρής κινητικότητας φορέων

των οργανικών υλικών, εξασφαλίζοντας μεγάλη απορρόφηση φωτονίων ακόμα και σε πολύ λεπτά υλικά μερικών δεκάδων nm. Ένα άλλο βασικό πλεονέκτημά τους αποτελεί το γεγονός ότι οι διατάξεις αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν με χαμηλό κόστος, αφού αναπτύσσονται συνήθως από διαλύματα, με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης, οι οποίες πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες δωματίου. Κοινώς, τονίζεται ο απλός τρόπος παρασκευής τους. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η παρασκευή τους μπορεί να γίνει μέσω συνεχούς διαδικασίας, είτε με Roll-to-roll processing, το οποίο επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά είτε με επικάλυψη με ψεκασμό σε μορφή εκτύπωσης (Ink - jet Printing) όπου ειδικές κεφαλές που περιέχουν το πολυμερές το ψεκάζουν στην επιφάνεια της ανόδου, δύο μέθοδοι που επιτρέπουν μεγαλύτερη και μαζικότερη παραγωγή.

Επιπλέον, παρουσιάζουν αντοχή στην θραύση και την κρούση, έχουν την ικανότητα να μπορούν να αναπτυχθούν σε μεγάλες διαστάσεις και τέλος μπορούν και να ανακυκλωθούν. Επίσης αξίζει να σημειωθεί πως τα συζυγή πολυμερή παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα. Η αντικατάσταση των κλασικών γυάλινων υποστρωμάτων από εύκαμπτα πλαστικά, δηλαδή εύκαμπτα οργανικά φωτοβολταϊκά, αναμένεται να οδηγήσει τόσο στην ελάττωση του βάρους τους, όσο και στην ανάπτυξη πλήθους σχημάτων που θα επιτρέπουν την εξοικονόμηση χώρου.

Όπως έχει ήδη περιγραφεί, στα οργανικά φωτοβολταϊκά η αποσύνδεση των εξιτονίων γίνεται σχεδόν αποκλειστικά στην διεπιφάνεια μεταξύ των υλικών με διαφορετικό δυναμικό ιονισμού, τον δότη και τον αποδέκτη. Η διαφορά που έχουν οι οργανικές με τις ανόργανες φωτοβολταϊκές διατάξεις ως προς την δημιουργία ηλεκτρικών φορέων, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση ανόργανων και οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Το κύριο εμπόδιο μέχρι σήμερα για την εμπορική ανάπτυξη των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι οι φτωχές αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, σε σχέση με τις αντίστοιχες ανόργανες διατάξεις. Επίσης, δύο σημαντικά μειονεκτήματα τα οποία απασχολούν τους ερευνητές είναι ο μικρός χρόνος ζωής τους, ο οποίος είναι περίπου 1000 ώρες συνεχόμενης έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία και η ευαισθησία των διατάξεων στο οξυγόνο και την υγρασία.

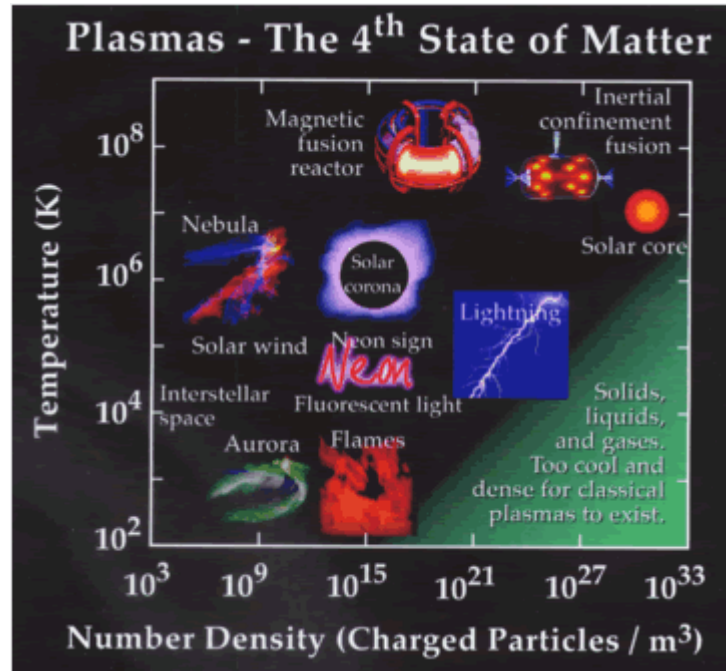
Συμπερασματικά, καταλήγουμε στο ότι τα οργανικά φωτοβολταϊκά, λόγω του συνδυασμού χαμηλού κόστους και ευκολίας παρασκευής τους σε χαμηλές θερμοκρασίες και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα πολυμερή, αποτελούν μια ιδιαίτερα υποσχόμενη προσέγγιση χάρη στη τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί και συνεχίζει να αναπτύσσεται για την εμπορική τους χρήση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

3.1 Το Πλάσμα

Σαν πλάσμα μπορούμε να ορίσουμε ένα ηλεκτρικά ουδέτερο αέριο, που αποτελείται από θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ιόντα, από ηλεκτρόνια και από ουδέτερα συστατικά. Ο Irving Langmuir, ήταν από τους πρώτους επιστήμονες που δούλεψε με το πλάσμα και ήταν ο πρώτος που έδωσε το ελληνικό όνομα πλάσμα στα ιονισμένα αέρια [41]. Το πλάσμα θεωρείται ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης, μετά την στερεά την υγρή και την αέρια. Το πλάσμα εμφανίζεται σε αφθονία στο σύμπαν, όμως στην γη, εμφανίζεται μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες, διότι δεν είναι συμβατό με την ανθρώπινη ζωή, αφού δημιουργείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Μερικά παραδείγματα καθημερινής επαφής με το πλάσμα είναι η αστραπή, οι πινακίδες Νέον, οι τηλεοράσεις πλάσματος κ.α.



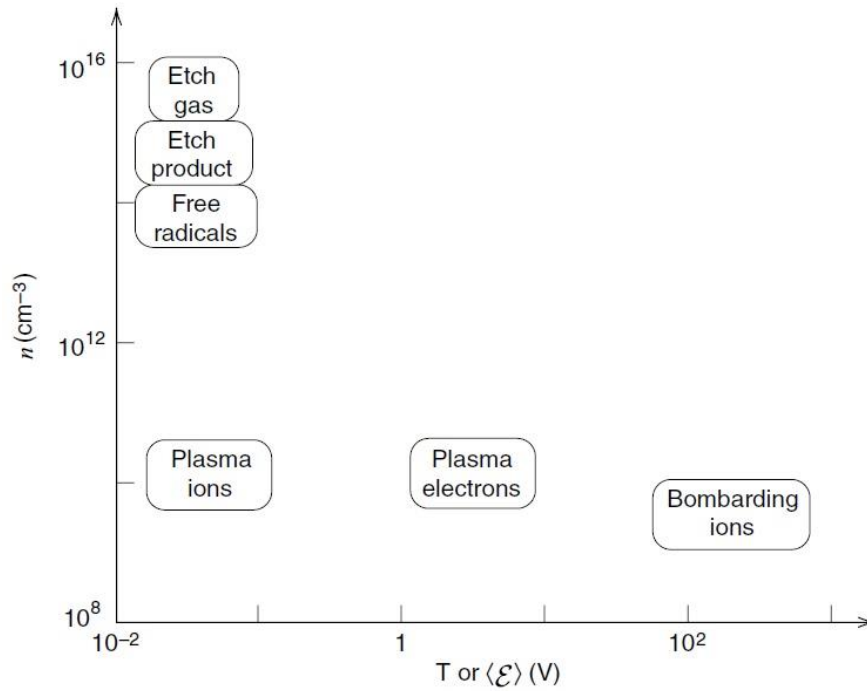
Σχήμα 3.1: Οι μορφές του πλάσματος.

Το πλάσμα διαχωρίζεται σε θερμό και σε ψυχρό. Το θερμό πλάσμα είναι ένα πλήρως ιονισμένο αέριο όπου τα ιόντα, τα ουδέτερα σωματίδια και τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε θερμική

ισορροπία, δηλαδή τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια έχουν ίσες θερμοκρασίες. Ένα παράδειγμα θερμού πλάσματος είναι ο ήλιος. Σε υψηλές θερμοκρασίες το πλάσμα δημιουργείται φυσικά και για τον λόγο αυτό θεωρείται και ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης. Το ψυχρό πλάσμα είναι ένα ασθενώς ιονισμένο αέριο, δηλαδή περίπου το 1% των ατόμων του αερίου είναι ιονισμένα. Στο αέριο αυτό τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή των ιόντων, η οποία κυμαίνεται στις μερικές δεκάδες χιλιάδες βαθμούς κελσίου. Στην μικροηλεκτρονική, η επεξεργασία και η μορφοποίηση των υλικών γίνεται με ψυχρό πλάσμα. Τα βασικότερα χαρακτηριστικά του είναι ότι προκαλείται ηλεκτρικά, οι συγκρούσεις μεταξύ φορτισμένων σωματιδίων και ουδέτερων μορίων των αερίων είναι σημαντικές, υπάρχουν σύνορα στα οποία οι επιφανειακές απώλειες είναι σημαντικές, ο ιονισμός των ουδέτερων μορίων συντηρεί το πλάσμα στη σταθερή κατάσταση, και τέλος τα ηλεκτρόνια δεν είναι σε θερμική ισορροπία με τα ιόντα [42].

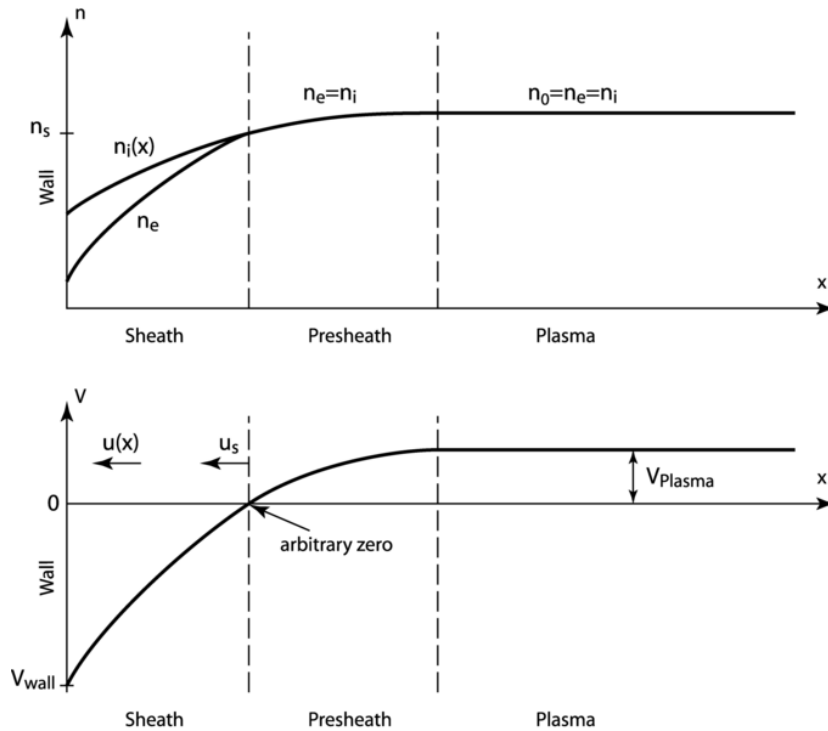
Δημιουργείται με ηλεκτρική εκκένωση, όταν εφαρμοσθεί υψηλή τάση στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF), σε κάποιο αέριο το οποίο βρίσκεται υπό κενό μέσα σε θάλαμο. Έτσι μέσα στο θάλαμο δημιουργείται ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μίγμα, με ταυτόχρονη εκπομπή λάμψης. Η διαδικασία του πλάσματος ξεκινάει από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία αποκτούν μεγάλη κινητική ενέργεια και επειδή είναι αρκετά ελαφριά, συγκρούονται συνεχώς με άλλα άτομα και μόρια. Έτσι αποκτούν υψηλή μέση ενέργεια και θερμοκρασία δεκάδων χιλιάδων βαθμών πάνω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος που επικρατεί στο αέριο.

Οι συγκρούσεις που πραγματοποιούνται μέσα στο πλάσμα είναι είτε ελαστικές είτε ανελαστικές. Στις ελαστικές συγκρούσεις, οι οποίες αποτελούν και την πλειοψηφία των συγκρούσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και ατόμων ή μορίων, τα σωματίδια ανταλλάσσουν ορμή και κινητική ενέργεια χωρίς να επηρεάζονται οι εσωτερικές τους καταστάσεις. Στις ανελαστικές συγκρούσεις όμως, αλλάζουν οι εσωτερικές καταστάσεις και τα σωματίδια που συμμετέχουν μεταπηδούν συνήθως σε κάποια διεγερμένη κατάσταση. Αν η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι μικρή και δεν μπορεί να προκαλέσει διέγερση, τότε οι περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και μορίων θα είναι ελαστικές. Αυτό συμβαίνει συνήθως με τα ευγενή αέρια. Στα μοριακά αέρια αντίθετα, ένα μεγαλύτερο μέρος των συγκρούσεων είναι ανελαστικές [43].



Σχήμα 3.2: Πυκνότητες και ενέργειες για τα διάφορα προϊόντα του πλάσματος

Στο πλάσμα, οι πυκνότητες των θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων στην αρχή είναι ίσες. Η διεπιφάνεια πλάσματος και τοιχωμάτων παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία, διότι εκεί αναπτύσσεται ένα λεπτό οριακό στρώμα το οποίο δεν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και ονομάζεται φράχτης δυναμικού (sheath). Το μήκος του φράγματος δυναμικού ισούται με μερικά μήκη Debye. Τα ηλεκτρόνια λόγω της υψηλής ενέργειάς τους, διαχέονται γρηγορότερα, με αποτέλεσμα να αφήνουν ένα θετικό δυναμικό πλάσματος. Κατά μήκος του φράχτη δυναμικού υπάρχει διαφορά δυναμικού η οποία επιταχύνει τα ιόντα προς τα τοιχώματα και προς το δείγμα, ενώ παράλληλα εμποδίζει την διαφυγή των ηλεκτρονίων από την περιοχή του πλάσματος. Το δυναμικό του πλάσματος αυξάνει επίσης λόγω της χαμηλής πίεσης του θαλάμου, και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας των ιόντων [44].



Σχήμα 3.3: Δημιουργία του φράγματος δυναμικού (sheath).

3.2 Κατεργασίες Πλάσματος

Οι βασικές κατεργασίες οι οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν με ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος είναι:

- α) **Εγχάραξη (plasma etching)**: Απομάκρυνση ποσότητας υλικού μέσω αντιδράσεων με ενεργά είδη.
- β) **Εναπόθεση (plasma deposition)**: Δημιουργία λεπτού υμενίου νέου υλικού, πάνω σε επιφάνεια άλλου υλικού.
- γ) **Τροποποίηση (plasma treatment)**: Αλλαγή στα επιφανειακά χαρακτηριστικά ενός υλικού, με αλλαγή της χημείας του μέσω έκθεσης στο πλάσμα.
- δ) **Νανοδόμηση (nanotexturing)**: Δημιουργία νανοδομών στην επιφάνεια ενός υλικού, μέσω εγχάραξης ή εναπόθεσης.

Το ποια κατεργασία θα πραγματοποιηθεί τελικά, εξαρτάται από την χημεία της αέριας φάσης, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της εκκένωσης και την κατάσταση του υλικού το οποίο κατεργαζόμαστε. Οι κατεργασίες αυτές μπορεί να γίνονται πάνω στο ίδιο υλικό

διαδοχικά ή και ταυτόχρονα και αυτό αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της κατηγορίας των κατεργασιών.

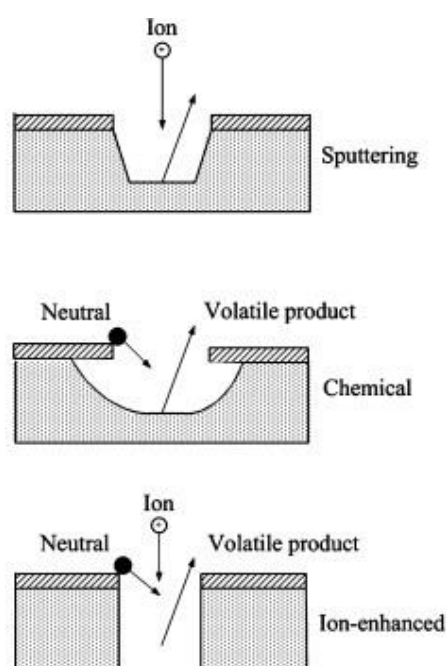
3.2.1 Εγχάραξη

Η εγχάραξη χωρίζεται σε υγρή και ξηρή. Η υγρή εγχάραξη πραγματοποιείται με χημικό τρόπο, δηλαδή με χρήση χημικών διαλυμάτων, ενώ η ξηρή εγχάραξη με πλάσμα αερίων. Η ξηρή εγχάραξη είναι ένα σημαντικό βήμα στην κατασκευή δομών στην μικροκλίμακα. Στην παραγωγική διαδικασία ενός κυκλώματος, οι διεργασίες πλάσματος αποτελούν περίπου το 1/3 των βημάτων. Ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την δημιουργία τραχύτητας πάνω σε επιφάνειες. Τέλος είναι απαραίτητο να γίνει επιλογή κατάλληλου αερίου ανάλογα με το υπόστρωμα που θέλουμε να εγχαράξουμε.

Η ποσότητα του αφαιρούμενου υλικού, σε συνάρτηση με τον χρόνο που γίνεται η εγχάραξη ονομάζεται ρυθμός εγχάραξης και αποτελεί το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος της εγχάραξης. Από περιοχή σε περιοχή ενός υποστρώματος, ο ρυθμός εγχάραξης παρουσιάζει διακυμάνσεις. Αυτό δείχνει ότι η εγχάραξη δε σταματά ταυτόχρονα σε όλη την επιφάνεια του υλικού, αλλά εξαρτάται από την ομοιομορφία της διαδικασίας. Η μακροσκοπική ομοιομορφία (macro loading) είναι το φαινόμενο όπου η ταυτόχρονη εγχάραξη πολλών δισκίων ή η έκθεση μεγαλύτερης περιοχής ενός δισκίου, οδηγεί σε πιο μικρό ρυθμό εγχάραξης. Αρκετά σημαντικό είναι να έχουμε επαναληψιμότητα μεταξύ των δειγμάτων, αλλά και μεταξύ διαφορετικών συστημάτων. Ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι αυτό της μικροσκοπικής ομοιομορφίας (micro loading), όπου έχουμε μεταβολή του ρυθμού εγχάραξης σε μικρές αποστάσεις στην επιφάνεια του δισκίου. Τέλος, μια βασική απαίτηση σε μια διαδικασία εγχάραξης είναι να υπάρχει υψηλή καθαρότητα.

Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν υψηλή κινητική ενέργεια, όλες οι επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το περιβάλλον του πλάσματος φορτίζονται αρνητικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα θετικά ιόντα να επιταχύνονται και να πέφτουν κάθετα στις επιφάνειες αυτές. Τα αρνητικά ιόντα, βρίσκονται σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία, οπότε διαχέονται δυσκολότερα. Αυτά είναι ανίκανα να διαφύγουν το πλάσμα, με αποτέλεσμα να χάνονται σε συγκρούσεις απόσπασης και επανασύνδεσης. Τα συστατικά της αέριας φάσης που οδηγούν στην εγχάραξη είναι τα ιόντα και τα ενεργά ουδέτερα συστατικά. Τα ιόντα είναι υπεύθυνα για τη φυσική συνιστώσα της εγχάραξης ενώ τα ενεργά ουδέτερα συστατικά είναι υπεύθυνα για τη χημική συνιστώσα της.

Μέσα στο πλάσμα παρατηρείται οπτική εκπομπή, η οποία είναι αποτέλεσμα των διεγερμένων ατόμων και μορίων, που σχηματίζονται καθώς χάνουν την επιπλέον ενέργειά τους. Το μήκος κύματος εκπομπής του φωτός είναι ικανό να σπάει τους χημικούς δεσμούς. Έτσι μπορεί να φανεί χρήσιμο στην τροποποίηση και την επεξεργασία πολυμερικών υλικών. Τα ιόντα και τα ενεργά ουδέτερα συστατικά, μπορούν και δρουν είτε ανεξάρτητα το ένα από το άλλο είτε μαζί. Όταν τα ιόντα δρουν μόνα τους, τότε η εγχάραξη καλείται φυσική εγχάραξη ή ιονοβολή (sputtering). Όταν τα ουδέτερα συστατικά δρουν μόνα τους καλείται χημική εγχάραξη και τέλος όταν τα ιόντα και τα ουδέτερα συστατικά δρουν μαζί, καλείται εγχάραξη υποβοηθούμενη από ιόντα [45].



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση φυσικής ιονοβολής, χημικής εγχάραξης και υποβοηθούμενης από ιόντα εγχάραξης.

3.2.1.1 Φυσική Ιονοβολή (Sputtering)

Οφείλεται στην κρούση ιόντων υψηλής ενέργειας με τα μόρια της επιφάνειας του υλικού που θέλουμε να εγχαράξουμε και έχει ως αποτέλεσμα την φυσική αποβολή υλικού. Τα ιόντα αποκτούν κινητική ενέργεια λόγω του δυναμικού που υπάρχει μεταξύ του πλάσματος και του ηλεκτροδίου πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένο το υλικό που κατεργαζόμαστε. Η φυσική ιονοβολή είναι μια ανισοτροπική διαδικασία, δηλαδή η κατεύθυνση της εγχάραξης είναι ίδια με την κατεύθυνση των ιόντων. Ο μηχανισμός αυτός έχει χαμηλή επιλεκτικότητα.

3.2.1.2 Χημική ή Θερμική Εγγάραξη

Οφείλεται στα ουδέτερα συστατικά της αέριας φάσης, όπου έχουμε δημιουργία πτητικών προϊόντων, λόγω χημικής αντίδρασης μεταξύ τους. Τα πτητικά προϊόντα αυτά είναι αρκετά χημικά δραστικά, με αποτέλεσμα να αντιδρούν εύκολα με τα μόρια της επιφάνειας του υλικού που κατεργαζόμαστε. Είναι μια ισοτροπική διαδικασία, η οποία χαρακτηρίζεται από αρκετά υψηλή επιλεκτικότητα και στην οποία έχουμε εξάρτηση της ταχύτητας, τόσο από την θερμοκρασία όσο και από την ευκολία ένωσης των ελευθέρων ριζών με τα μόρια του υλικού που κατεργαζόμαστε.

3.2.1.3 Εγγάραξη Υποβοηθούμενη από Ιόντα

Είναι το αποτέλεσμα του συνεργατικού συνδυασμού των δύο προηγούμενων μηχανισμών. Οδηγεί σε ρυθμό εγγάραξης, ο οποίος είναι υψηλότερος από αυτόν του αθροίσματος της φυσικής και της χημικής εγγάραξης. Ο βομβαρδισμός της επιφάνειας του υλικού με ιόντα, διευκολύνει την αντίδραση, την προσρόφηση των ουδέτερων συστατικών του πλάσματος και τέλος μέσω διάφορων διαδικασιών, την απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης. Αυτός ο μηχανισμός προκαλεί ανισοτροπική εγγάραξη στην κατεύθυνση των ιόντων. Η επιλεκτικότητα του μηχανισμού αυτού είναι μεγαλύτερη από αυτή της φυσικής αλλά μικρότερη από αυτήν της καθαρά χημικής εγγάραξης.

3.2.2 Εναπόθεση

Η εναπόθεση είναι η διεργασία κατά την οποία δημιουργείται ένα λεπτό υμένιο πάνω σε ένα υπόστρωμα. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει και ο υποβοηθούμενος από πλάσμα πολυμερισμός, δηλαδή πολυμερισμός με την βοήθεια ηλεκτρονίων, ιόντων και των ριζών της αέριας φάσης του πλάσματος. Ένα πολυμερές που αποτίθεται με την βοήθεια πλάσματος, παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές ενός πολυμερούς που έχει πολυμεριστεί με χημική ή ηλεκτροχημική διεργασία. Το σημαντικό πλεονέκτημα της εναπόθεσης με πλάσμα είναι η δυνατότητα ελεγχόμενης μεταβολή των ιδιοτήτων [46].

3.2.3 Τροποποίηση

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αύξηση στην χρήση διεργασιών πλάσματος για την τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων κυρίως πολυμερών. Κατά την επεξεργασία με πλάσμα, η σημαντικότερη διαδικασία τροποποίησης της επιφάνειας των πολυμερών είναι οι αντιδράσεις με ενεργές ρίζες και ιόντα. Αέρια όπως το οξυγόνο ενεργοποιούνται από το πλάσμα και αλληλεπιδρούν με τις πολυμερικές επιφάνειες. Η τεχνολογία πλάσματος είναι πολύ χρήσιμη σε μεγάλο φάσμα ερευνητικών και τεχνολογικών εφαρμογών, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του και κυρίως λόγω της χημείας της αέριας φάσης και των χαμηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται. Η διαφορά της τροποποίησης από την εγχάραξη και την εναπόθεση είναι ότι δεν υφίσταται κάποια αλλαγή στην μάζα του υποστρώματος, αλλά γίνεται μόνο φυσική ή χημική τροποποίηση της επιφάνειας. Ένα πλεονέκτημα της τροποποίησης με πλάσμα είναι ότι επιτυγχάνεται ομοιομορφία στην επιφάνεια, χωρίς να επηρεάζονται οι ιδιότητες της υπόλοιπης μάζας του υλικού.

3.2.4 Νανοδόμηση

Σε αυτήν την κατηγορία έχουμε την ανάπτυξη επιφανειακών χαρακτηριστικών με ελεγχόμενο τρόπο, χωρίς τη χρήση λιθογραφίας. Η νανοδόμηση γίνεται απευθείας από την αλληλεπίδραση της πολυμερικής επιφάνειας με το πλάσμα. Ενώ στις εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής θεωρείται μειονέκτημα, αντίθετα στην κατεργασία πολυμερών βρίσκει πολυάριθμες και σημαντικές εφαρμογές που σχετίζονται με την ρύθμιση των επιφανειακών χαρακτηριστικών τους. Η διαφορά της νανοδόμησης από την εγχάραξη είναι ότι δεν έχει ως στόχο την αφαίρεση υλικού και η διαφορά της από την τροποποίηση είναι ότι δεν έχει ως στόχο την μεταβολή της χημείας της επιφάνειας του πολυμερούς. Η πιο χαρακτηριστική μορφή νανοδόμησης είναι η δημιουργία επιφανειακής τραχύτητας.

Η τραχύτητα μπορεί να οριστεί ως μια επιφάνεια της οποίας η διακύμανση ύψους είναι μη μηδενική. Το ύψος αναφοράς θα δίνεται από τον μέσο όρο του ύψους όλων των σημείων της επιφάνειας. Αυτό συνεπάγεται ότι καμία επιφάνεια δεν μπορεί να είναι λεία τουλάχιστον σε ατομική κλίμακα. Η τραχύτητα εκφράζει την αλλοίωση της επιφάνειας μέσα στο πλάσμα και διαχωρίζεται στην επιφανειακή τραχύτητα που σχετίζεται με την ποιότητα της επιφάνειας και στην πλευρική τραχύτητα που σχετίζεται με το πόσο τραχύ είναι το προφίλ των δομών. Η επιφάνεια που εκτίθεται στο πλάσμα σιγά σιγά μειώνεται, γίνεται πιο τραχιά και αρχίζει να παρουσιάζει κοιλάδες και κορυφές. Η απόσταση μεταξύ

μιας κοιλάδας και μιας κορυφής για κάθε χρονική στιγμή t , περιγράφεται από τη μέση τετραγωνική τιμή της τραχύτητας (rms). Η απόσταση αυτή τείνει να γίνει μεγαλύτερη, όσο πιο έντονες γίνονται οι συνθήκες του πλάσματος και όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος κατεργασίας.

3.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Κατεργασίας με Πλάσμα

Η κατεργασία υλικών με εκκενώσεις πλάσματος αερίων εδώ και πολλά χρόνια βρίσκει πρακτική εφαρμογή τόσο στην έρευνα όσο και στην βιομηχανία. Μερικά από τα πλεονεκτήματα των διεργασιών πλάσματος έναντι των υπόλοιπων ξηρών επιφανειακών διεργασιών, είναι τα εξής:

- Η επίδραση του πλάσματος περιορίζεται στην επιφάνεια του υλικού, αφήνοντας τις ιδιότητες της κύριας μάζας του υλικού ανέπαφες, ενώ παράλληλα υπάρχει η δυνατότητα κατεργασίας πολύ μικρού μέρους της επιφάνειας, όπως στην περίπτωση της λιθογραφίας.
- Αλλάζοντας τα χαρακτηριστικά και τις συνθήκες του πλάσματος, μπορεί να πραγματοποιηθεί διαφορετική διεργασία, όπως εγχάραξη, εναπόθεση, τροποποίηση και νανοδόμηση και επίσης είναι δυνατή η επεξεργασία πολυμερών, ανεξάρτητα από την χημική τους σύσταση.
- Είναι μια διεργασία φιλική προς το περιβάλλον, αφού δεν παράγονται υγρά απόβλητα ούτε χρησιμοποιούνται διαλύτες και προσφέρει την δυνατότητα κατεργασίας υλικών που είναι ευαίσθητα στην παρουσία υγρών χημικών και διαλυτών.
- Στις πιέσεις χαμηλής εκκένωσης δεν αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες.
- Δεν απαιτείται η χρήση ραδιενεργών πηγών.

Μερικά από τα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- Είναι απαραίτητη η ύπαρξη συστήματος υψηλού κενού, πράγμα που αυξάνει πολύ το κόστος.
- Οι συνθήκες του πλάσματος εξαρτώνται άμεσα από τον αντιδραστήρα (γεωμετρία, είδος, χρήση) κάτι που έχει άμεση συνέπεια και στο τελικό αποτέλεσμα.
- Η δημιουργία ενός βιομηχανικής κλίμακας αντιδραστήρα, βασισμένο σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία.

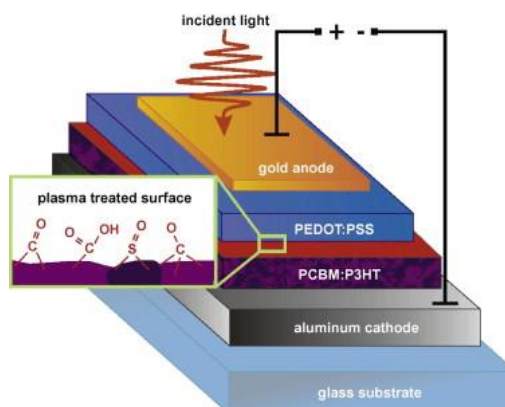
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ

4.1 Εφαρμογές του Πλάσματος Οξυγόνου

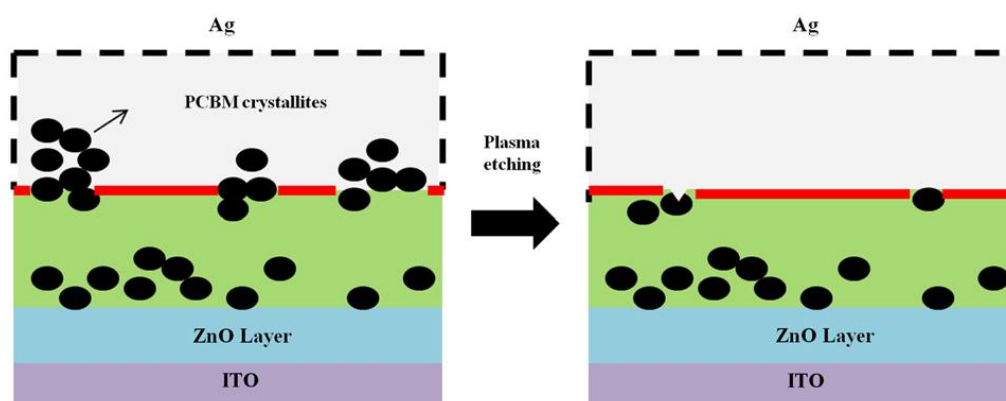
Η πιο γνωστή εφαρμογή της χρήσης πλάσματος οξυγόνου στα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι η χρήση του για τον καθαρισμό του ηλεκτροδίου ΙΤΟ. Η έγχυση των φορέων από τον δότη και τον αποδέκτη προς τα ηλεκτρόδια εξαρτάται άμεσα από το ύψος του φράγματος δυναμικού που αναπτύσσεται στις διεπιφάνειες μεταξύ του ενεργού στρώματος και των ηλεκτροδίων [47, 48]. Μετά την κατεργασία με πλάσμα, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των οργανικών προσμίξεων και η οξείδωση της επιφάνειας, οδηγώντας έτσι στην αλλαγή του έργου εξόδου [49-51] και επομένως σε καλύτερη συλλογή των οπών αυξάνοντας έτσι την απόδοση των διατάξεων [52-55]. Μεγάλη βελτίωση παρουσιάζεται και στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά [56], καθώς η απόδοση μπορεί να φτάσει σε αρκετά μεγαλύτερα επίπεδα [57, 58].

Οι Hsiao et al. ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν το πλάσμα οξυγόνου για να επεξεργαστούν την επιφάνεια μιας ανάστροφης δομής φωτοβολταϊκού [59]. Η μελέτη τους όμως δεν εμπεριείχε έρευνα σχετικά με το πώς αλλάζει η διαβροχή των επιφανειών στις οποίες έγινε κατεργασία με πλάσμα. Αργότερα οι Baierl et al. [60] έδειξαν ότι η ήπια εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου δεν καταστρέφει το φωτοενεργό στρώμα P3HT:PCBM, αλλά αλλάζει την διαβροχή του, λόγω σχηματισμού πολικών ενώσεων του οξυγόνου, πάνω στην επιφάνειά του (βλ. εικόνα 4.1). Τα οξείδια που σχηματίζονται, επηρεάζουν την μεταφορά των φορτίων λόγω του περιορισμένου ρεύματος των φορτίων χώρου, οδηγώντας έτσι σε μειωμένο φωτόρευμα.



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της ανάστροφης δομής. Η μεγέθυνση δείχνει την οξείδωση της επιφάνειας του ενεργού στρώματος P3HT:PCBM λόγω της κατεργασίας με πλάσμα [60].

Επίσης οι Voigt et al. κατάφεραν να επιτύχουν καλή διαβροχή της υδρόφοβης επιφάνειας του P3HT:PCBM με το υδρόφιλο PEDOT:PSS με την προσθήκη επιφανειοδραστικού/αλκοόλης και την κατεργασία του ενεργού στρώματος με πλάσμα οξυγόνου, επιτυγχάνοντας βελτιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας [61]. Οι Wang et al. χρησιμοποιώντας πλάσμα οξυγόνου για να εγχυράζουν το ενεργό μίγμα P3HT:PCBM, έδειξαν ότι η εγχάραξη οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης των ανάστροφων φωτοβολταϊκών δομών [62]. Με την τροποποίηση της επιφάνειας με πλάσμα οξυγόνου, απομακρύνονται τα συσσωματώματα του PCBM χωρίς να καταστραφούν οι κρυσταλλίτες του P3HT, δημιουργώντας έτσι μια επιφάνεια πλούσια σε P3HT που έχει σαν αποτέλεσμα να γίνεται καλύτερα η συλλογή των φορέων στην άνοδο. Έτσι η απομάκρυνση του PCBM από την πάνω επιφάνεια με χρήση πλάσματος οξυγόνου, οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της διάταξης καθώς και σε ενίσχυση του παράγοντα πλήρωσης (βλ. εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των κρυσταλλιτών του PCBM, στην επαφή με την άνοδο πριν και μετά την κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου [62].

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για την αλλαγή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του πολυθειοφαινίου, μετά την επεξεργασία διαφόρων υποστρωμάτων με πλάσμα οξυγόνου. Σε υπόστρωμα από πυρίτιο/οξείδιο του πυριτίου, με την κατεργασία πλάσματος οξυγόνου πριν την επίστρωση του P3HT, για χρόνους μεγαλύτερους των 30 δευτερολέπτων, επιτυγχάνεται αύξηση στα αρνητικά επιφανειακά φορτία μεταξύ των δύο στρωμάτων, με αποτέλεσμα την μείωση της κινητικότητας των φορέων [63, 64].

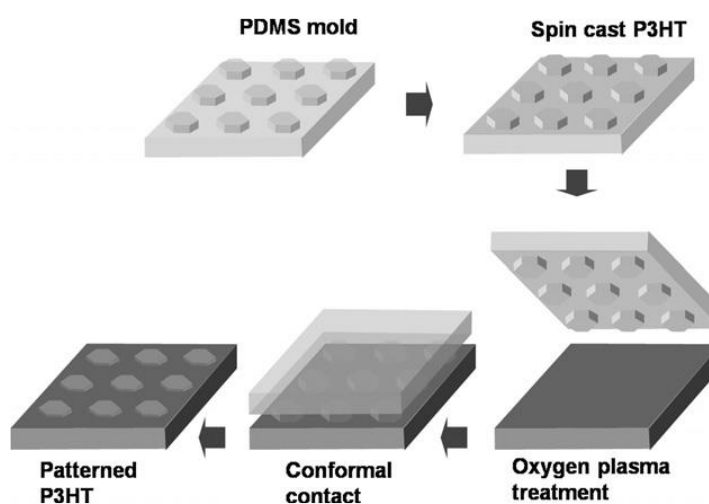
Μια άλλη εφαρμογή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πλάσμα, είναι για την οξείδωση μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως στρώματα έγχυσης οπών. Οι Park et al. [65] χρησιμοποίησαν το πλάσμα οξυγόνου για να οξειδώσουν νικέλιο σε διαφορετικά πάχη, το οποίο χρησιμοποιήθηκε

ως στρώμα εξαγωγής οπών ανάμεσα στην άνοδο και το ενεργό στρώμα, επιτυγχάνοντας έτσι μεγάλη αύξηση στην απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

4.2 Νανοδόμηση του Πολυθειοφαινίου (P3HT) με Έμμεση Χρήση Πλάσματος

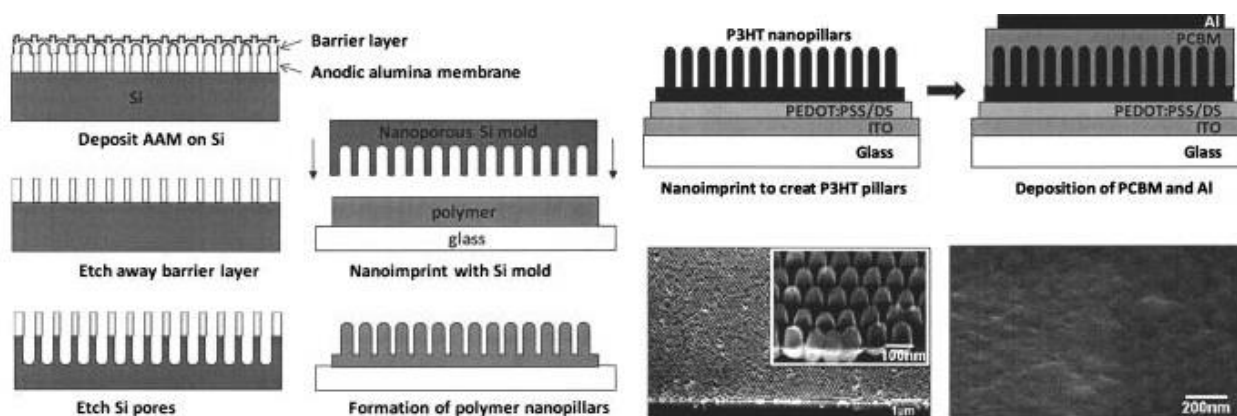
Η λιθογραφία σε συνδυασμό με υγρή ή ξηρή εγχάραξη, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως σε όλες τις διεργασίες ημιαγωγικών υλικών, είναι αρκετά δύσκολο να εφαρμοστεί με επιτυχία στην νανοδόμηση του P3HT, διότι το πολυμερές είτε καταστρέφεται, είτε επηρεάζονται αρκετά οι εγγενείς του ιδιότητες. Γι' αυτό έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για μη καταστροφική νανοδόμηση του P3HT με εναλλακτικές μεθόδους όπως είναι η φωτολιθογραφία με χρήση προστατευτικών στρωμάτων [66, 67] και η εκτύπωση ψεκασμού [68, 69]. Τα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβανομένου και του πολυθειοφαινίου, έχουν μικροδομηθεί αρκετές φορές στο παρελθόν, με χρήση διαφόρων μεθόδων μεταφοράς στερεάς κατάστασης, όπως είναι η θερμική απεικόνιση με λέιζερ (laser thermal imaging) [70, 71] και η αποκόλληση και μεταφορά τους (detachment) [72, 73].

Οι Park et al. [74] χρησιμοποιώντας την μέθοδο PEPTP (Plasma Enhanced Polymer Transfer Printing) δημιούργησαν ένα νανοδομημένο καλούπι από πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) και πάνω του επίστρωσαν ένα υμένιο P3HT (βλ. εικόνα 4.3). Η εκτύπωση επιτεύχθηκε με την εφαρμογή πλάσματος οξυγόνου στο υμένιο του P3HT και στο υπόστρωμα ώστε να τροποποιηθεί η επιφανειακή ενέργειά τους.



Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου PEPTP για την δημιουργία νανοδομημένου P3HT [74].

Η νανοδόμηση του οργανικού πολυμερούς μπορεί να επιτευχθεί και με άλλες μεθόδους, όπως για παράδειγμα με nanoimprint lithography, που χρησιμοποιείται για σχηματοποίηση φωτοβολταϊκών διατάξεων, όμως απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και υψηλούς χρόνους για την επαρκή θέρμανση και ψύξη [75-78]. Οι Hu et al. δημιούργησαν σφραγίδα πυριτίου με την οποία έπειτα νανοδόμησαν διάφορα στρώματα συμπεριλαμβανομένου και των P3HT και PCBM (βλ. εικόνα 4.4) [79]. Έδειξαν ότι με αυτόν τον τρόπο νανοδόμησης μπορεί να επιτευχθεί έλεγχος της δομής και της ευθυγράμμισης των αλυσίδων του πολυθειοφαινίου [80].



Εικόνα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας σφραγίδας πυριτίου (αριστερά) και της δημιουργίας οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης (δεξιά) [79].

Τέλος ένας εναλλακτικός τρόπος νανοδόμησης όπου δεν υπάρχει η απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες είναι η εκτύπωση. Οι Choi et al. με την μέθοδο PTP (Polymer Transfer Printing) δημιούργησαν νανοδομημένα οργανικά φωτοβολταϊκά διπλοστρωματικής ετεροεπαφής, αποτελούμενα από το οργανικό πολυμερές P3HT και το φουλερένιο PCBM. Με την χρήση πολυμερικής στάμπας και τους κατάλληλους διαλύτες πέτυχαν νανοδόμηση της τάξεως των 100nm [81].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

5.1 Αντιδραστήρας Πλάσματος

Ο αντιδραστήρας πλάσματος που βρίσκεται στο εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» είναι ο αντιδραστήρας MET (Micromachining Etch Tool) της Alcatel. Είναι σχεδιασμένος για εφαρμογές μικρομηχανικής και είναι κατάλληλος για την επεξεργασία δισκίων πυριτίου, για την εγχάραξη πολυμερών και για διεργασίες εναπόθεσης.

Το σύστημα αποτελείται από έναν προθάλαμο, τον κυρίως θάλαμο και από διάφορες επιμέρους μονάδες που χρησιμεύουν για την λειτουργία του αντιδραστήρα. Αυτές είναι:

- η κεντρική μονάδα που διαχειρίζεται τις βασικές λειτουργίες του συστήματος (φόρτωση-εκφόρτωση δισκίων),
- το σύστημα ρύθμισης δυναμικού (bias),
- το σύστημα ελέγχου της πίεσης,
- η μονάδα ελέγχου ισχύος,
- το σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας,
- οι ρυθμιστές ροής των αερίων,
- οι ενδείξεις πίεσης του προθαλάμου και του κυρίως θαλάμου και τέλος
- η μονάδα ενημέρωσης της κατάστασης της τούρμπο-μοριακής αντλίας και των μηχανικών αντλιών.

Ο αντιδραστήρας αυτός επιτρέπει την χρήση διαφόρων αερίων και μεγάλο πλήθος συνθηκών ανάλογα με τη διεργασία που εκτελούμε. Μπορούν να πραγματοποιηθούν διεργασίες οι οποίες θα έχουν μεγάλο ρυθμό εγχάραξης και μεγάλη επιλεκτικότητα. Επίσης υπάρχει η

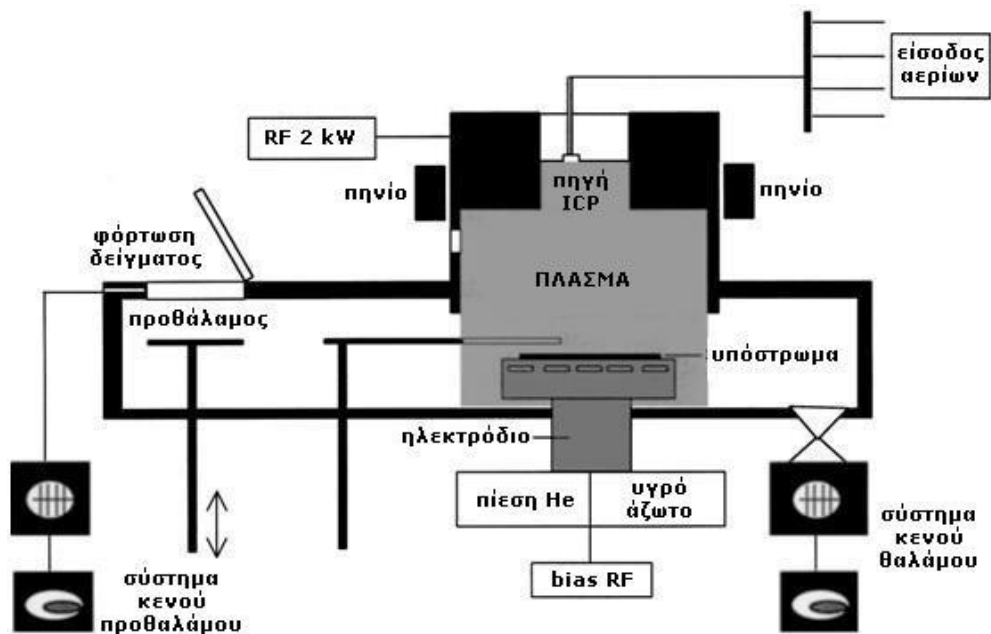
δυνατότητα το υποστρώμα να τροφοδοτείται με διαφορετική ισχύ από αυτή της πηγής, έτσι η ισχύς της πηγής μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, με αποτέλεσμα ο αριθμός των σωματιδίων που προκαλούν την εγχάραξη να αυξάνεται ή να μειώνεται, χωρίς να χρειάζεται να αυξήσουμε την τάση του υποστρώματος. Τέλος ο αντιδραστήρας αυτός μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες πυκνότητες και σε χαμηλότερες πιέσεις από τα συμβατικά εργαλεία πλάσματος.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη του αντιδραστήρα πλάσματος

Μέγεθος δισκίων	Μέχρι 4 ίντσες
Πάχος δειγμάτων	Μέχρι 3 χιλιοστά
Ισχύς	0 – 2000 Watt (13.56 MHz)
Ρυθμιζόμενη βάνα για πίεση	Μέχρι 15 Pascal (ανάλογα το αέριο)
Ρυθμιστές ροής	0 – 300 sccm
Θερμοκρασία	-180°C - 100°C
Ισχύς δυναμικού αυτοπόλωσης	0 - 300 Watt (13.56 MHz)



Εικόνα 5.1: Ο αντιδραστήρας MET της Alcatel, στο εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα MET της Alcatel.

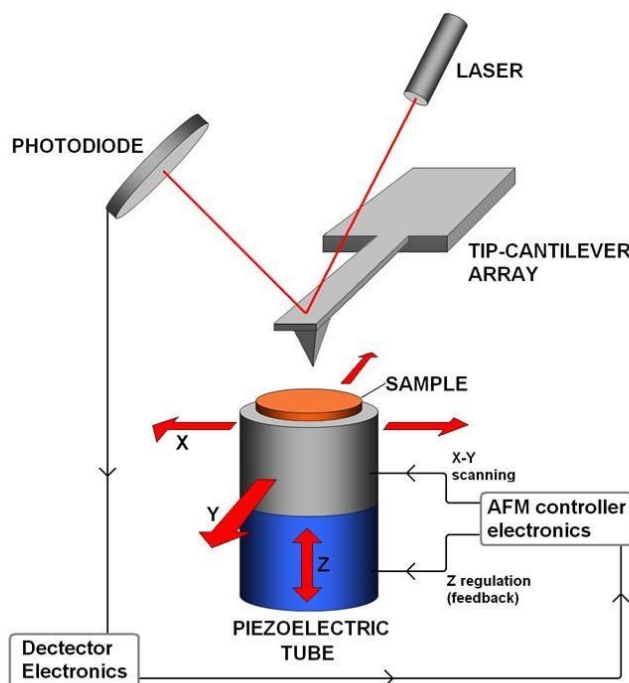
5.2 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy) εφευρέθηκε από τους G. Binnig et al. το 1986 για τη μελέτη επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Σε αυτήν μια ακίδα λειασμένη σε ατομικό επίπεδο προσεγγίζει την υπό εξέταση επιφάνεια μέχρι να έρθει σε επαφή με αυτήν και να δημιουργηθεί μια δύναμη στο σημείο επαφής. Η ακίδα (tip) είναι τοποθετημένη σταθερά σε ένα βραχίονα (cantilever). Ανάλογα με τη δύναμη που δέχεται η ακίδα, ο βραχίονας υφίσταται αντίστοιχη κάμψη. Η μορφολογία της επιφάνειας προκαλεί τη μετατόπιση του βραχίονα, η οποία ανιχνεύεται από μια ακτίνα laser. Η ακμή του διερευνητή (probe) έχει μια ακτίνα καμπυλότητας μικρότερη από 10 nm και μήκος από 3 έως 15 μm. Μείωση της ακτίνας καμπυλότητας οδηγεί σε αύξηση της λαμβανόμενης ανάλυσης. Οι βραχίονες είναι συνήθως φτιαγμένοι από πυρίτιο και νιτρίδιο του πυριτίου. Στη διαδικασία μέτρησης με AFM, το δείγμα μελετάται με τέτοιο τρόπο ώστε οποιαδήποτε μετακίνηση του βραχίονα να μην προκαλεί δονήσεις. Το AFM μπορεί να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών με πολύ υψηλή ανάλυση.

Το AFM μπορεί να λειτουργήσει σε δύο modes, contact και non-contact. Η διαφορά μεταξύ τους είναι ότι στο πρώτο η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος που μετράμε, ενώ στο δεύτερο η ακίδα απλά πλησιάζει την επιφάνεια και την σαρώνει,

παραμένοντας όμως σε μια σταθερή απόσταση από αυτή. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις η μέτρηση γίνεται τόσο κατακόρυφα (άξονας Z) όσο και οριζόντια (άξονες X, Y).

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 πάλι από τη φωτοδίοδο. Η τάση που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί αυτή η μετατόπιση είναι το μέτρο της τοπικής τοπογραφίας. Μετά το τέλος της σάρωσης η επιφάνεια μπορεί να παρασταθεί σε εικόνα δύο ή τριών διαστάσεων, από την οποία μπορούμε να εξάγουμε επίσης και την μέση τετραγωνική τιμή της τραχύτητας (root mean square roughness, rms). Ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης είναι ικανό να μετρήσει μετατοπίσεις της βελόνας έως και 0.01nm [82].



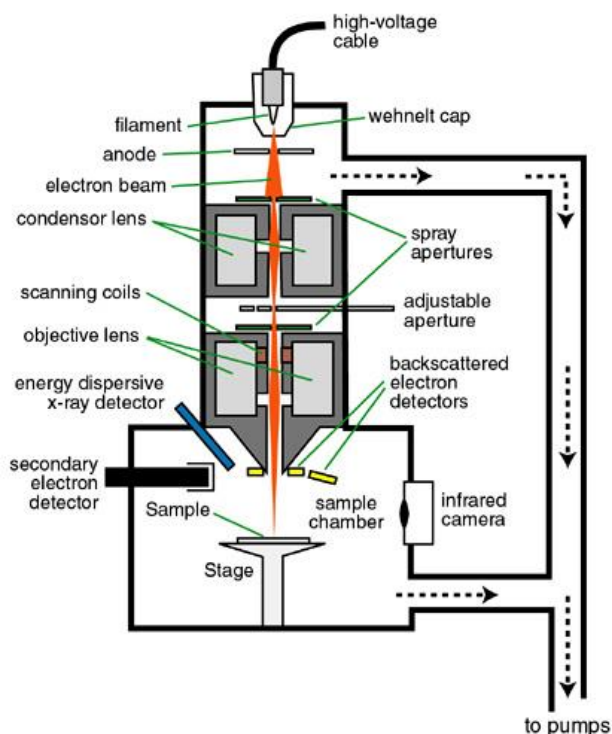
Σχήμα 5.2: Αρχή λειτουργίας της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM).

5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope) μας δίνει πληροφορίες για την μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας ενός δείγματος. Δεν χρησιμοποιεί δέσμη φωτός, αλλά δέσμη ηλεκτρονίων η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, δημιουργώντας μία ανάγλυφη αναπαράσταση της επιφάνειας. Έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε σε μεγέθυνση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Όπως και στα οπτικά μικροσκόπια,

έτσι και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ορίζονται τα μεγέθη: μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα, βάθος πεδίου και σφαιρική εκτροπή. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι: το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από το «κανόνι» ηλεκτρονίων που βασίζεται στη θερμιονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Έπειτα τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται υπό την επίδραση υψηλής τάσης, ενώ παράλληλα εστιάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών και κατευθύνονται σε μία λεπτή τομή του δείγματος. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί είναι πηνία, τα οποία είναι τυλιγμένα γύρω από πυρήνα μαλακού σιδήρου. Αυξάνοντας την ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων, αυξάνεται η διακριτική ικανότητα και το βάθος πεδίου. Όταν μεγαλώνει το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού, τότε έχουμε αύξηση της διακριτικής ικανότητας, όμως ταυτόχρονα οδηγεί στην μείωση του βάθους πεδίου.



Σχήμα 5.3: Αρχή Λειτουργίας Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Η αρχή λειτουργίας του SEM βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μία επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας.

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 αλλά όχι ενέργεια. Στην ανελαστική σκέδαση, το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος) ή πλασμόνια (ταλαντώσεις φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγώγιμα υλικά) ή ιονίζει άτομα. 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.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας, που προέρχονται από το δείγμα μετά την ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια και χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του ειδώλου στην επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από την πλευρά εισόδου της δέσμης και είναι ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Επομένως προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος του δείγματος και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (σκέδαση Rutherford), με αποτέλεσμα να δίνουν εκτίμηση της σύστασης του δείγματος. Τυπικές τιμές ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων είναι 1 - 40keV και διακριτικής ικανότητας 3 - 5nm [83].

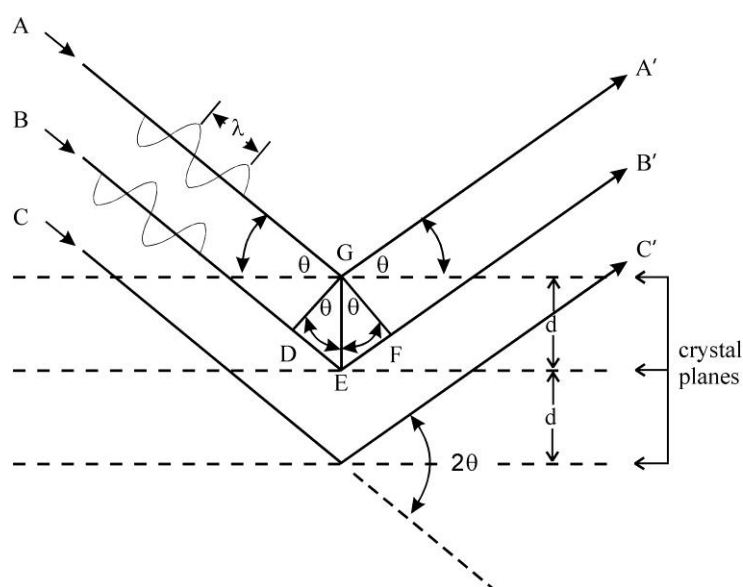


Εικόνα 5.2: Το SEM του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής.

5.4 Περίθλαση Ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)

Η Περίθλαση Ακτίνων X είναι μια μη καταστρεπτική πειραματική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής στερεών υλικών όπως μέταλλα, ορυκτά κεραμικά, ανόργανες ή οργανικές ενώσεις κ.α. Επίσης είναι δυνατή η ακριβής μέτρηση των αποστάσεων των ατομικών επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής πολυπλοκότητας.

Ένα περιθλασίμετρο αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτίνων X, δύο φράγματα με μεταβαλλόμενη γεωμετρία, το σύστημα τοποθέτησης του δείγματος, ένα γωνιόμετρο, τον ανιχνευτή ακτίνων X και το σύστημα συλλογής δεδομένων. Το κάθε δείγμα τοποθετείται στον επίπεδο δειγματοφορέα. Από την πηγή δημιουργείται μια αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων X, η οποία περνά από κατάλληλο διαφράγμα (divergence slit) και περιθλάται από το δείγμα. Στη συνέχεια συγκλίνει και περνά από άλλο διάφραγμα (antiscatter slit), ευθυγραμμίζεται, προσπίπτει στον μονοχρωμάτορα και τέλος 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. Έτσι η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου - ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα σαν κάτοπτρο.



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ανάκλασης του νόμου του Bragg.

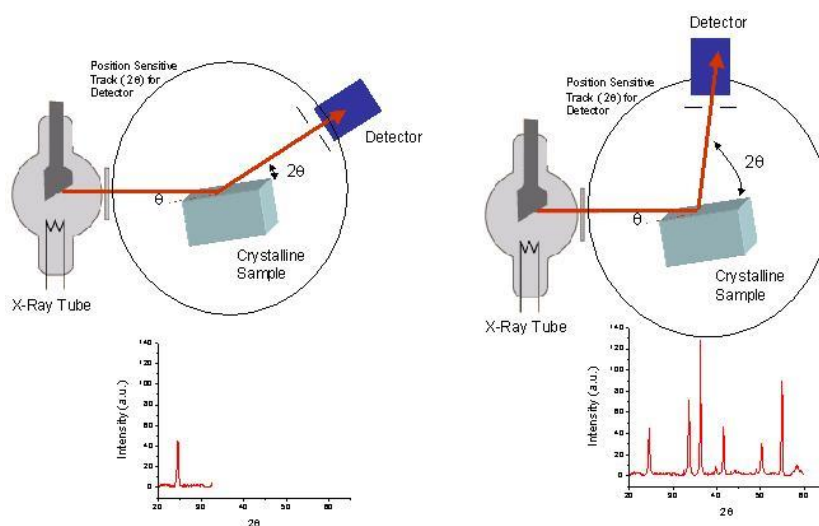
Η σχετική κίνηση δειγματοφορέα και ανιχνευτή προέρχεται από το νόμο του Bragg, σύμφωνα με τον οποίο δύο δέσμες ακτίνων X σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά πλεγματικά επίπεδα, αν η συνολική διαφορά διαδρομής των δύο κυμάτων είναι ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

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

Εξ. (5.1)

όπου n ακέραιος αριθμός με τιμές 0, 1, 2, 3, 4, ο οποίος εκφράζει τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία παράγουν όλα ενισχυτική συμβολή, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια, d η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας.

Οι κορυφές ενός φάσματος XRD χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση στο φάσμα, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα με τη φάση του υλικού και διαφορετικό πλάτος. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με τη διεύθυνση των κρυσταλλικών επιπέδων στον κρύσταλλο και μπορούν να ποσοτικοποιηθούν και να δώσουν ακριβείς πληροφορίες για το υλικό [84].



Σχήμα 5.5: Αρχή λειτουργίας πειραματικής διάταξης περιθλασίμετρου.

5.5 Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους - Ορατού (UV - Vis)

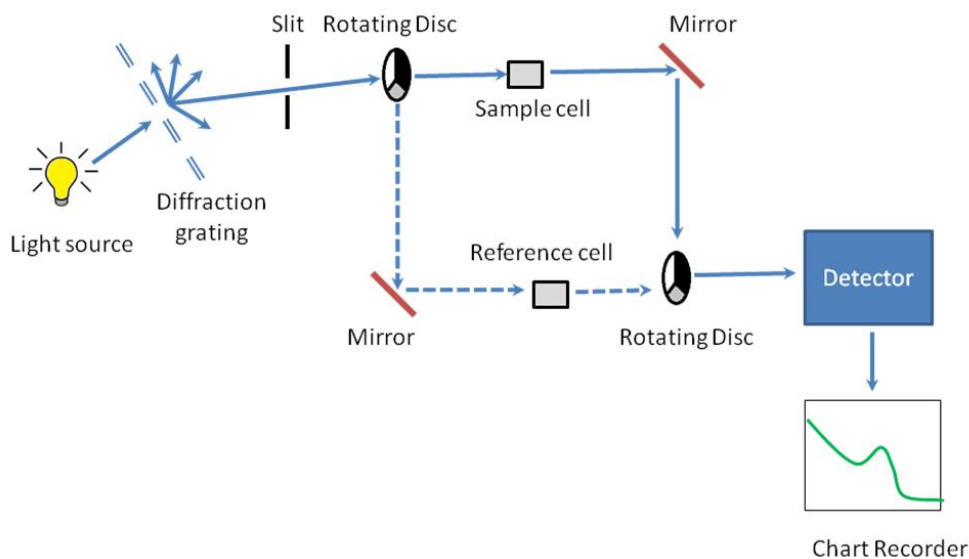
Χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, μετρώντας την ένταση της απορροφούμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Λειτουργεί στη φασματική περιοχή 190-1100nm. Το πρώτο τμήμα του φασματοφωτόμετρου αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από μια λυχνία δευτερίου, που καλύπτει την περιοχή του υπεριώδους και από μια λυχνία αλογόνου, που καλύπτει την περιοχή του ορατού. Το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος από τα υπόλοιπα που παράγει η πηγή, παρέχοντας στο τρίτο μέρος μονοχρωματική ακτινοβολία. Έτσι η δέσμη ακτινοβολίας περνά μέσα από τον μονοχρωμάτορα, όπου παράγεται η μονοχρωματική δέσμη, η οποία διαιρείται ώστε το 50% να πάει κατευθείαν στον ανιχνευτή και το άλλο 50% να περάσει πρώτα μέσα από το δείγμα και μετά να φτάσει στον ανιχνευτή. Τέλος το τρίτο μέρος είναι αυτό που τοποθετείται το δείγμα, ενώ πίσω του βρίσκεται ο ανιχνευτής [85].

Τα βασικά μεγέθη του φασματοφωτόμετρου είναι η διαπερατότητα T και η απορρόφηση A . Διαπερατότητα T ονομάζεται ο λόγος P_0/P , όπου P_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και P η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας, ο οποίος παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1.

$$T = \frac{P_0}{P} \quad \text{Εξ. (5.2)}$$

Απορρόφηση A ονομάζεται ο λογάριθμος του λόγου P_0/P και είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T \quad \text{Εξ. (5.3)}$$



Σχήμα 5.6: Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου.

5.6 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (SE)

Η ελλειψομετρία είναι μία από τις βασικές φασματοσκοπικές μεθόδους οπτικού χαρακτηρισμού. Βασίζεται στην αλλαγή που προκαλείται στην κατάσταση πόλωσης του φωτός μετά από την αλληλεπίδραση του με το υλικό. Γενικά οι μέθοδοι οπτικού χαρακτηρισμού επηρεάζουν ελάχιστα το δείγμα και μπορούν να εφαρμοστούν με υψηλή φασματική, χρονική και χωρική διακριτική ικανότητα, είτε σε μικρά είτε σε μεγάλα δείγματα. Λόγω της υψηλής ευαισθησίας που παρουσιάζει σε μικρές αλλαγές του πάχους και του δείκτη διάθλασης, είναι μέθοδος αρκετά ακριβής και με μεγάλη επαναληψιμότητα, ενώ δεν απαιτεί μετρήσεις αναφοράς σε αντίθεση με άλλες συμβατικές τεχνικές ανάκλασης. Η μέθοδος είναι επίσης κατάλληλη για το χαρακτηρισμό πολυστρωματικών υλικών. Η διηλεκτρική συνάρτηση σχετίζεται άμεσα με το δείκτη διάθλασης και τον συντελεστή απορρόφησης και εμπεριέχει πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή, για το πάχος και τη μορφολογία της επιφάνειας. Η βασική ελλειψομετρική διάταξη περιλαμβάνει: πηγή φωτός, πολωτή, δείγμα, αντισταθμιστή, αναλυτή και ανιχνευτή.

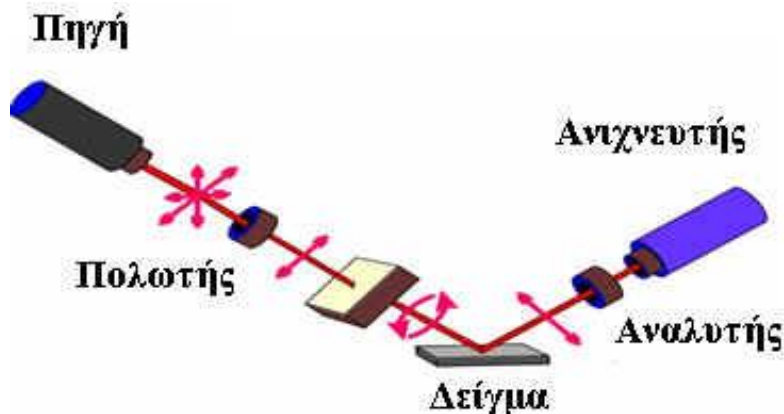
Οι εξισώσεις Fresnel, που περιγράφουν την ανάκλαση και διάθλαση μιας δέσμης πολωμένου φωτός σε ένα πολυστρωματικό υλικό, προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων Maxwell και η ελλειψομετρική μέτρηση εκφράζεται μέσω των παραμέτρων Δ και Ψ που ονομάζονται σχετική καθυστέρηση (relative retardation) και εξαρτώμενη από την πόλωση γωνία απωλειών (polarization dependent loss angle), αντίστοιχα. Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad \text{Εξ. (5.4)}$$

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

Σε μια ελλειψομετρική διάταξη, η πηγή φωτός παράγει μη πολωμένο φως το οποίο διέρχεται από έναν πολωτή και στη συνέχεια από έναν αντισταθμιστή, ώστε να μπορεί να ελεγχθεί η πόλωση. Το δείγμα, πάνω στο οποίο προσπίπτει η δέσμη φωτός, τροποποιεί την κατάσταση της πόλωσης της προσπίπτουσας φωτεινής δέσμης, έτσι η τροποποιημένη κατάσταση πόλωσης εξέρχεται από το οπτικό σύστημα και κατευθύνεται προς τον αναλυτή και το φωτοανιχνευτή του ελλειψόμετρου. Ο φωτοανιχνευτής μετράει την ένταση της φωτεινής δέσμης αφού αυτή έχει διέλθει διαδοχικά μέσα από τον πολωτή, τον αντισταθμιστή, το δείγμα και τον αναλυτή. Έτσι, οι πληροφορίες για το οπτικό σύστημα θα περιέχονται στο σήμα που ανιχνεύεται από τον φωτοανιχνευτή.

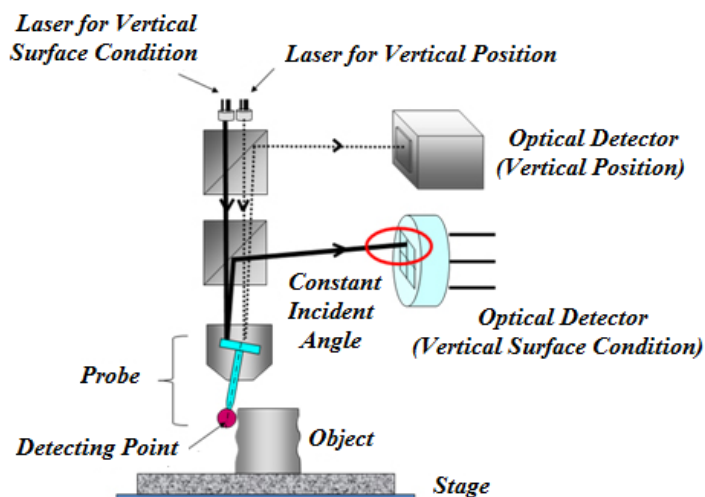
Από μια ελλειψομετρική μέτρηση προσδιορίζεται ο μιγαδικός λόγος ανάκλασης, δηλαδή το σχετικό πλάτος των δύο συντελεστών Fresnel και η σχετική τους φάση Δ . Με τον τρόπο αυτό μπορούν να προσδιοριστούν αυτές οι δύο ποσότητες με μια μέτρηση και να εξαχθούν οι οπτικές σταθερές του υλικού. Στη διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου απαιτείται ο ορισμός των υμενίων του δείγματος καθώς και οι οπτικές τους ιδιότητες. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση δεδομένων από τη βιβλιογραφία (tabulated) είτε με τη χρήση κατάλληλων συναρτήσεων, οι παράμετροι των οποίων μπορούν κατόπιν να προσαρμοστούν στα πειραματικά δεδομένα [86].



Σχήμα 5.7: Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας.

5.7 Προφιλόμετρο

Το προφιλόμετρο αποτελεί μια τεχνική ανάλυσης της τοπογραφίας μιας επιφάνειας με αρκετά υψηλή ευκρίνεια σε μια ευρεία ποικιλία δειγμάτων. Μετράει μικρές διακυμάνσεις της επιφάνειας σαν συνάρτηση της θέσης. Το όργανο αυτό χρησιμοποιεί μια ακίδα διαμαντιού για εύκολη επαφή με την επιφάνεια, η οποία τοποθετημένη κάθετα σε αυτήν, την σαρώνει και δίνει πληροφορίες για την τοπογραφία του δείγματος. Το ύψος της ακίδας καταγράφεται σύμφωνα με τη μεταπήδηση μιας δέσμης laser, η οποία προσπίπτει στη βάση της ακίδας. Ακόμα καταγράφεται η διαφορετική γωνία πρόσπτωσης της δέσμης από έναν φωτοανιχνευτή, κάθε φορά που μετακινείται η ακίδα σε διαφορετική θέση. Η βάση στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα κινείται κάτω από την ακίδα. Η δύναμη που εφαρμόζεται καθορίζεται με τη ρύθμιση του ρεύματος σ' ένα πηνίο που ορίζει τη δύναμη που ασκείται από την ακίδα στο δείγμα [87].



Σχήμα 5.8: Αρχή λειτουργίας προφιλόμετρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΝΑΝΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ P3HT

6.1 Εισαγωγή στο P3HT

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το ημιαγώγιμο πολυμερές Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) P3HT της Sigma-Aldrich. Είναι ένας οργανικός ημιαγωγός, ο οποίος είναι επεξεργάσιμος σε μορφή διαλύματος (solution-processable). Είναι ένα από τα πρώτα ημιαγώγιμα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για οργανικά ηλεκτρονικά και ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως ως δότης σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Οι κύριοι διαλύτες του P3HT που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα είναι:

- Χλωροφόρμιο
- Χλωροβενζόλιο
- Τολουόλιο
- Τετραχλωροαιθυλένιο
- Παραξυλόλιο

Στα οργανικά ηλεκτρονικά, η μορφολογία του πολυμερούς και ο προσανατολισμός των αλυσίδων του έχουν μεγάλη επίδραση στην ευκινησία των φορέων και στην απόδοσή του [88]. Ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιούμε θα πάρουμε και διαφορετική ευκινησία φορέων του P3HT. Η τιμή της ευκινησίας εξαρτάται όμως και από τις παραμέτρους του πειράματος, όπως εναπόθεση, υπόστρωμα κλπ. Από τους παραπάνω διαλύτες το χλωροφόρμιο είναι αυτό που δίνει την μεγαλύτερη ευκινησία φορέων στο P3HT, το οποίο χαρακτηρίζεται ήδη από υψηλές τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του P3HT έχει μετρηθεί σε διάφορες μελέτες, με διαφορετικές μεθόδους και συνθήκες, και έχουν αποδοθεί διαφορετικές τιμές, όπως $9,3^\circ\text{C}$ [89] και 12°C [90]. Η κρίσιμη θερμοκρασία του (T_c) κυμαίνεται από 80 έως 128°C , ανάλογα τον χρόνο και τον ρυθμό θέρμανσης [91]. Το σημείο τήξεως (melting point) του P3HT από την εταιρεία αγοράς του, δίνεται στους 238°C . Στα ημιαγώγιμα πολυμερή η μεταφορά φορτίου είναι ανισοτροπική, λόγω των μετατοπίσεων των ηλεκτρονίων πάνω στην

«ραχοκοκαλιά» (backbone) του πολυμερούς και την επικάλυψη των π-τροχιακών. Στο P3HT η κινητικότητα του φορτίου στην διεύθυνση της «ραχοκοκαλιάς» μπορεί να είναι μεγαλύτερη από $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ενώ είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη κατά μήκος των πλευρικών μονωτικών αλυσίδων. [92] Στις περισσότερες περιπτώσεις ο προσανατολισμός των αλυσίδων και η μορφολογία του πολυμερούς είναι αλληλένδετα με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να ελεγχθούν και οι δύο παράγοντες ταυτόχρονα. [80]

6.2 Διαδικασία Παραγωγής Δειγμάτων P3HT

Στα πειράματα που εκτελέστηκαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας για την μελέτη της νανοδόμησης του P3HT, κατασκευάστηκαν σειρές δειγμάτων σε υποστρώματα από πυρίτιο/οξείδιο του πυριτίου (Si/SiO_2) και από γυαλί/διαφανές αγώγιμο οξείδιο ΙΤΟ (Indium Tin Oxide), πάνω στα οποία επιστρώθηκε ένα υμένιο P3HT με spin coating. Τα πάχη των υμενίων P3HT κυμαίνονται από 250-330nm και δημιουργήθηκαν από διαλύματα συγκέντρωσης 20mg/mL σε χλωροφόρμιο(CF). Για την κατασκευή των δειγμάτων, τα στάδια που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής:

- Παρασκευή διαλύματος 20mg/mL P3HT σε χλωροφόρμιο (CF)
- Καθαρισμός των υποστρωμάτων
- Επίστρωση του υμενίου P3HT
- Εγχάραξη με πλάσμα

6.2.1 Παρασκευή Διαλύματος P3HT

Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την προετοιμασία του διαλύματος του P3HT που θα χρησιμοποιηθεί για εναπόθεση στο εκάστοτε υπόστρωμα. Ως διαλύτης του P3HT χρησιμοποιήθηκε το χλωροφόρμιο και δημιουργήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 20mg/mL. Το διάλυμα τοποθετείται σε μπουκαλάκι το οποίο περιέχει μαγνητάκι ανάδευσης και ύστερα σφραγίζεται με παραφίλμ και τυλίγεται με αλουμινόχαρτο (ώστε να μην είναι εκτεθειμένο στο φως). Τέλος τοποθετείται στην ανάδευση για τουλάχιστον μια ώρα.

6.2.2 Καθαρισμός των Υποστρωμάτων

Ο καθαρισμός των υποστρωμάτων είναι πολύ σημαντικός και απαραίτητος για την καθαρότητα των δειγμάτων. Γίνεται με οργανικούς διαλύτες, όπως η ακετόνη και η ισοπροπανόλη και τέλος τα δείγματα στεγνώνονται με ροή αζώτου. Στα δείγματα από γυαλί, βρίσκουμε την πλευρά που έχει το υμένιο ITO, μετρώντας με ένα πολύμετρο ποια πλευρά παρουσιάζει αγωγιμότητα.

6.2.3 Εναπόθεση του P3HT

Η εναπόθεση του διαλύματος P3HT έγινε με την τεχνική περιστροφής Spin Coating στις 600 στροφές ανά λεπτό για 40 δευτερόλεπτα. Η επίστρωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με το διάλυμα να τοποθετείται με πιπέτα πάνω στο υπόστρωμα, το οποίο συγκρατείται με πίεση πάνω σε μια μεταλλική πλάκα. Όταν η πλάκα αυτή ξεκινάει να περιστρέφεται, λόγω της κεντρομόλου επιτάχυνσης το διάλυμα απλώνεται και σχηματίζει ένα ομογενές υμένιο πάνω στην επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, αλλά και μετά, ο διαλύτης εξατμίζεται και το διάλυμα στερεοποιείται. Μετά την επίστρωση, τα υμένια τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα (hot plate) και θερμαίνονται στους 130°C για 15 λεπτά. Αυτό βοηθάει να εξατμιστεί τελείως ο διαλύτης και να ευθυγραμμιστούν οι πολυμερικές αλυσίδες έτσι ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν πιο λεία και ομογενή υμένια. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την εναπόθεση και το πάχος του προς δημιουργία υμενίου είναι η περιστροφική ταχύτητα, η επιτάχυνση και η διάρκεια της περιστροφής.



Εικόνα 6.1: Αριστερά spin coater, δεξιά πιπέτα

6.2.4 Εγχάραξη με Πλάσμα

Έπειτα τα δείγματα τοποθετούνται στον αντιδραστήρα πλάσματος, όπου και εγχαράσσονται σε πλάσμα οξυγόνου. Οι συνθήκες του πλάσματος οι οποίες παραμένουν σταθερές είναι:

- Ροή αερίου O₂: 100 sccm
- Ισχύς: 1900 Watt
- Πίεση: 0.75 Pascal

Η θερμοκρασία, ο χρόνος εγχάραξης καθώς και η τάση bias, αλλάζουν ανάλογα με τις συνθήκες που θέλουμε να εφαρμόσουμε στην κάθε σειρά δειγμάτων που πραγματοποιείται.

6.3 Νανοδόμηση του P3HT σε Υποστρώματα Si/SiO₂ με Εγχάραξη Πλάσματος 30 Δευτερολέπτων

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε αυτήν την σειρά πειραμάτων είναι 9. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι πυρίτιο/οξειδίο του πυριτίου (Si/SiO₂) με το πάχος του οξειδίου να είναι 3.5 nm. Κρίθηκε απαραίτητο να υπάρχει ένα λεπτό υμένιο οξειδίου για καλύτερη πρόσφυση κατά την επίστρωση του οργανικού πολυμερούς. Στην συνέχεια από πάνω επιστρώθηκε το P3HT με αρχικό πάχος τα 245 nm. Το δείγμα S1 είναι δείγμα αναφοράς, το οποίο δεν εγχαράσσεται στο πλάσμα. Η εγχάραξη έγινε με πλάσμα οξυγόνου σε τάση από 0 έως 100V bias για θερμοκρασίες 20 και 65 βαθμούς Κελσίου και ο χρόνος εγχάραξης ήταν για όλα τα δείγματα 30 δευτερόλεπτα. Οι συνθήκες για το κάθε δείγμα φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. Μετά το πέρας της εγχάραξης υπολογίζεται ο ρυθμός εγχάραξης, ο οποίος προσδιορίζεται με μέτρηση του πάχους του υμενίου του P3HT πριν και μετά την εγχάραξη με τη χρήση προφιλόμετρου.

Πίνακας 6.1: Συνθήκες δειγμάτων σε υποστρώματα Si/SiO₂ με εγχάραξη πλάσματος 30 δευτερολέπτων.

Δείγμα	Θερμοκρασία	Τάση bias	Τελικό πάχος P3HT	Ρυθμός Εγχάραξης
S2	20°C	0V	245nm	ER _{S2} : 0.3 nm/sec
S3	20°C	40V	-	-
S4	20°C	50V	85 nm	ER _{S4} : 5.3 nm/sec
S5	20°C	60V	-	-
S6	20°C	75V	55 nm	ER _{S6} : 6.3 nm/sec
S7	20°C	100V	10 nm	ER _{S7} : 7.8 nm/sec
S8	65°C	0V	175 nm	ER _{S8} : 2.3 nm/sec
S9	65°C	50V	80 nm	ER _{S9} : 5.5 nm/sec

6.4 Νανοδόμηση του P3HT σε Υποστρώματα Si/SiO₂ και Glass/ITO, με Εγχάραξη Πλάσματος 15 Δευτερολέπτων

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε αυτήν την σειρά πειραμάτων είναι 10. Χρησιμοποιήθηκαν 5 υποστρώματα Si/SiO₂ και 5 υποστρώματα από γυαλί, τα οποία έχουν ένα λεπτό υμένιο διαφανούς ηλεκτροδίου ITO. Να σημειωθεί ότι το πάχος του υμενίου ITO είναι 100 nm. Στην συνέχεια τα υποστρώματα επιστρώθηκαν με P3HT, με το αρχικό πάχος να είναι 320 nm. Τα δείγματα S1 είναι δείγματα αναφοράς, τα οποία δεν εγχαρασσονται στο πλάσμα. Έπειτα τα δείγματα τοποθετούνται ανά δύο στον αντιδραστήρα πλάσματος, ένα δείγμα με υπόστρωμα Si/SiO₂ και ένα με υπόστρωμα glass/ITO. Η εγχάραξη έγινε με πλάσμα οξυγόνου σε τάσεις 0V, 30V, 50V και 75V bias σε θερμοκρασία 20 βαθμούς Κελσίου και ο χρόνος εγχάραξης ήταν για όλα τα δείγματα 15 δευτερόλεπτα. Οι συνθήκες για το κάθε σετ δειγμάτων φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. Μετά το πέρας της εγχάραξης υπολογίζεται ο ρυθμός εγχάραξης, ο οποίος προσδιορίζεται με μέτρηση του πάχους του υμενίου του P3HT πριν και μετά την εγχάραξη με τη χρήση προφιλόμετρου.

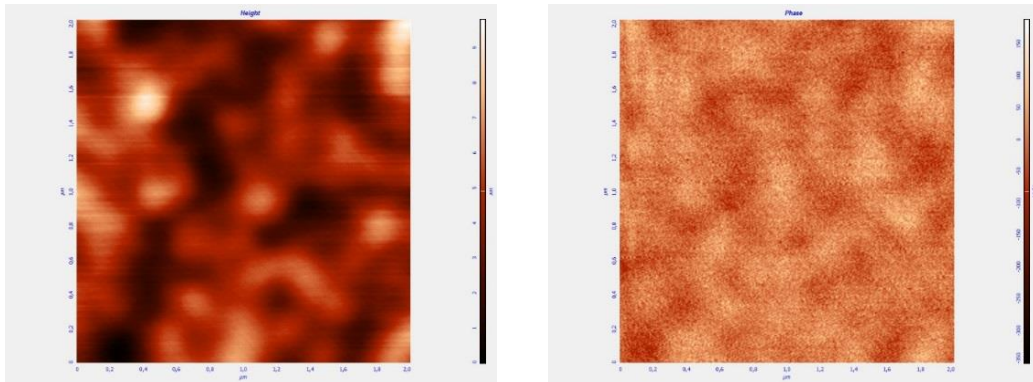
Πίνακας 6.2: Συνθήκες δειγμάτων σε υποστρώματα Si/SiO₂ και Glass/ITO, με εγχάραξη πλάσματος 15 δευτερολέπτων.

Δείγμα	Τάση bias	Τελικό πάχος P3HT σε Si/SiO ₂	Ρυθμός Εγχάραξης Si/SiO ₂	Τελικό πάχος P3HT σε ITO	Ρυθμός Εγχάραξης ITO
S2	0V	285 nm	ER _{S2} : 2.3 nm/sec	230 nm	ER _{S2} : 6 nm/sec
S3	30V	225 nm	ER _{S3} : 6.3 nm/sec	185 nm	ER _{S3} : 9 nm/sec
S4	50V	210 nm	ER _{S4} : 7.3 nm/sec	130 nm	ER _{S4} : 12.6 nm/sec
S5	75V	190 nm	ER _{S5} : 8.6 nm/sec	110 nm	ER _{S5} : 14 nm/sec

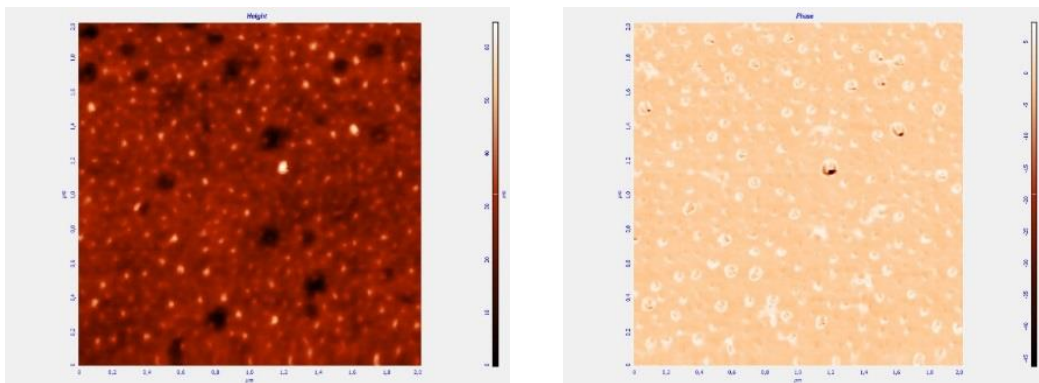
6.5 Έλεγχος της Τοπογραφίας με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Τα παραπάνω δείγματα μελετήθηκαν στο μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) ώστε να αναλυθεί η τοπογραφία του κάθε δείγματος και το πως αυτή αλλάζει ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες που εφαρμόζουμε στο πλάσμα. Από το πρώτο σετ πειραμάτων ακολουθούν εικόνες διαστάσεων 2x2μm για τα 8 από τα 9 δείγματα που δημιουργήθηκαν. Οι εικόνες αυτές αποτελούνται από μια εικόνα ύψους (height) και μια εικόνα φάσης (phase). Από το δεύτερο σετ πειραμάτων ακολουθούν επίσης εικόνες διαστάσεων 2x2μm. Οι εικόνες αυτές αποτελούνται από μία εικόνα ύψους (height) για το υπόστρωμα Si/SiO₂ και μία εικόνα ύψους (height) για το υπόστρωμα glass/ITO, ώστε να μελετηθεί το πώς επηρεάζει το εκάστοτε υπόστρωμα την νανοδόμηση του οργανικού πολυμερούς. Οι πιο φωτεινές περιοχές αντιπροσωπεύουν τις κορυφές που σχηματίζονται μετά την νανοδόμηση του P3HT.

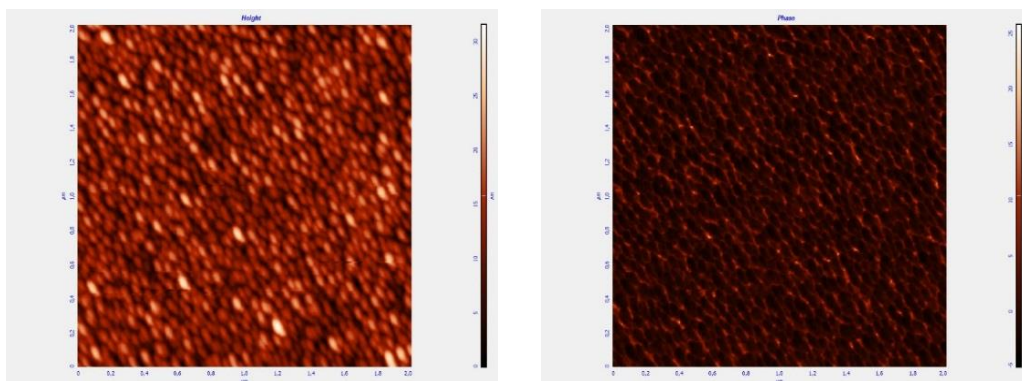
Τέλος, από το μικροσκόπιο AFM μπορούμε να εξάγουμε την μέση τιμή της τραχύτητας για κάθε μια από τις παρακάτω εικόνες. Τις τιμές της τραχύτητας από την κάθε εικόνα για τα δείγματα που μελετήθηκαν μπορούμε να τις δούμε στους πίνακες που ακολουθούν τις εικόνες.



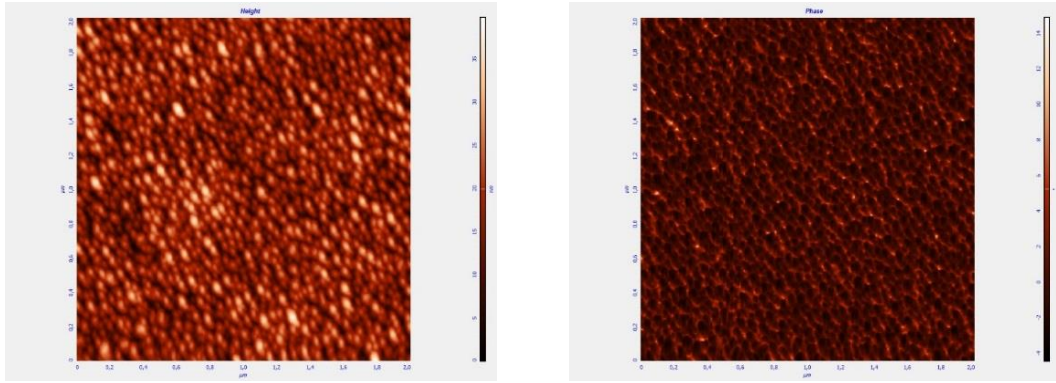
Εικόνα 6.2: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα αναφοράς S1, με πάχος 245 nm. Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



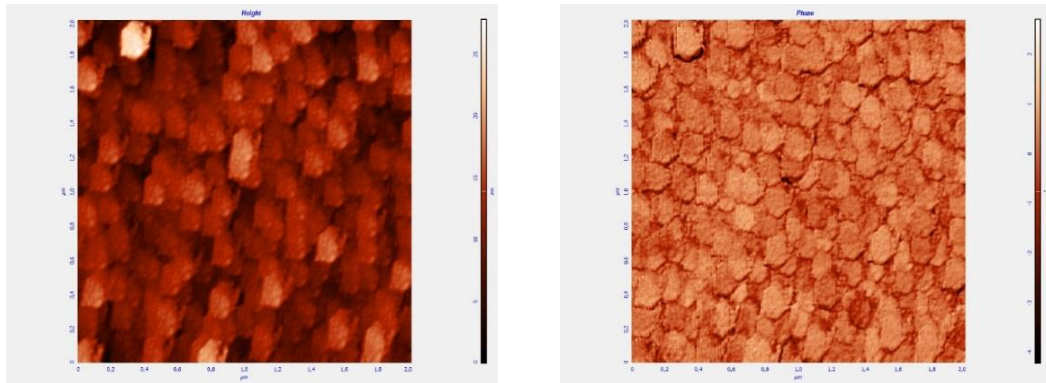
Εικόνα 6.3: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S2 (20°C, 0V, 30sec). Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



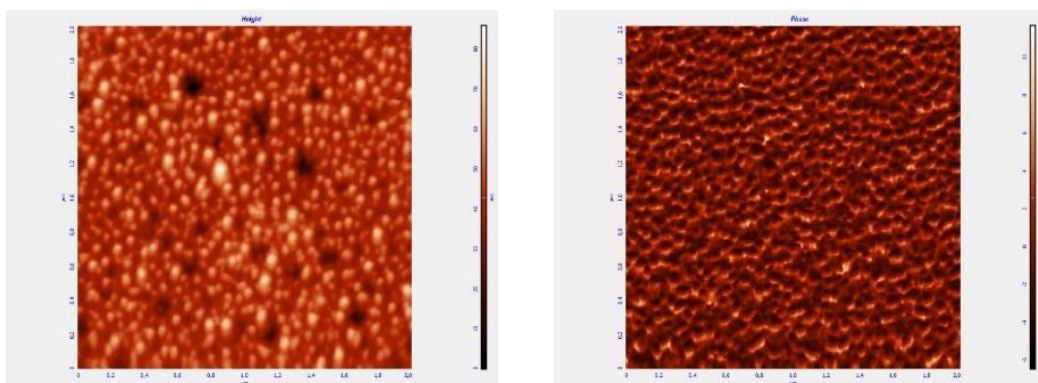
Εικόνα 6.4: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S3 (20°C, 40V, 30sec). Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



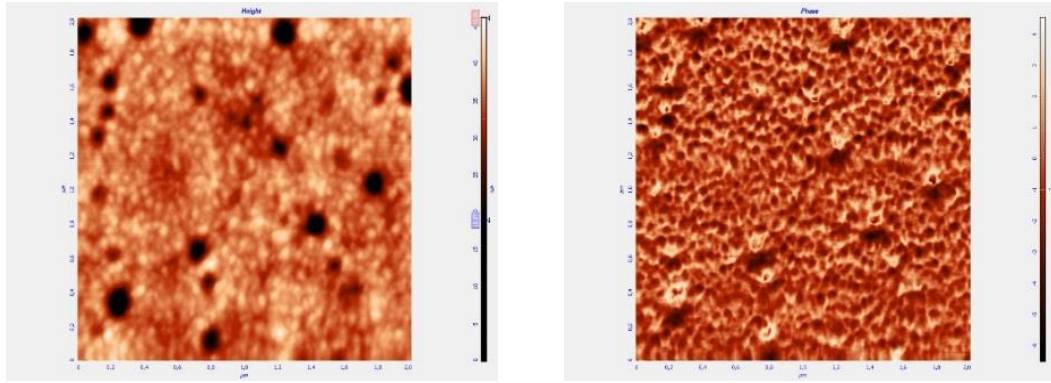
Εικόνα 6.5: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S4 (20°C, 50V, 30sec). Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



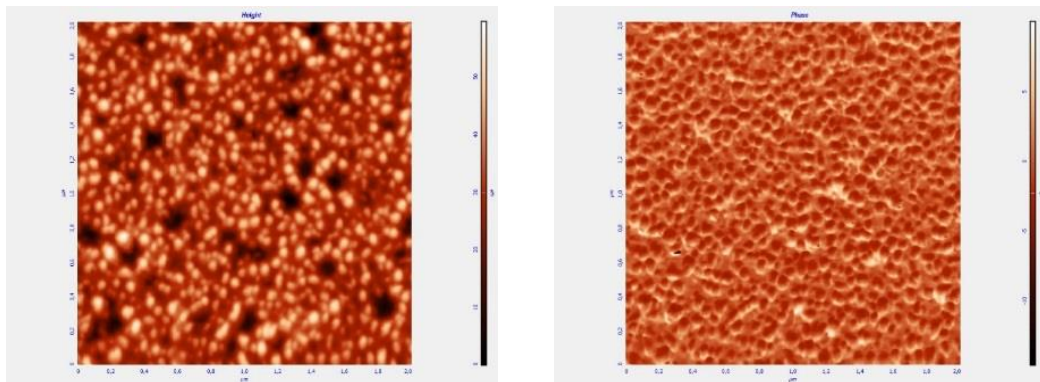
Εικόνα 6.6: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S5 (20°C, 60V, 30sec). Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



Εικόνα 6.7: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S6 (20°C, 75V, 30sec). Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



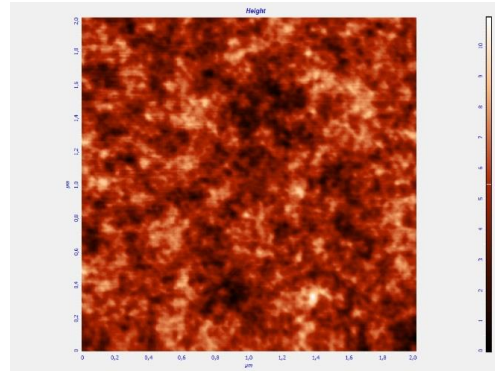
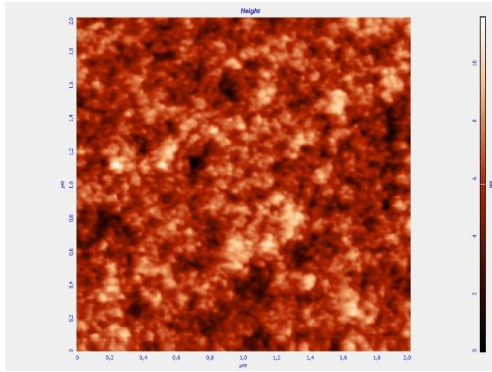
Εικόνα 6.8: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S8 (65°C, 0V, 30sec). Αριστερά το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).



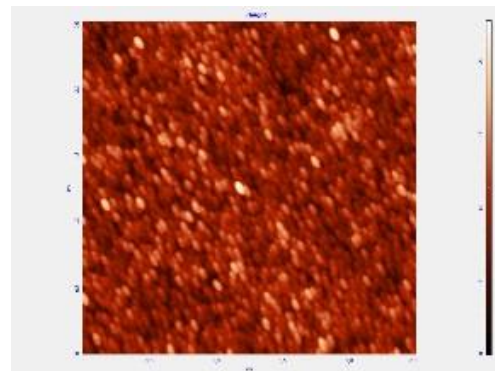
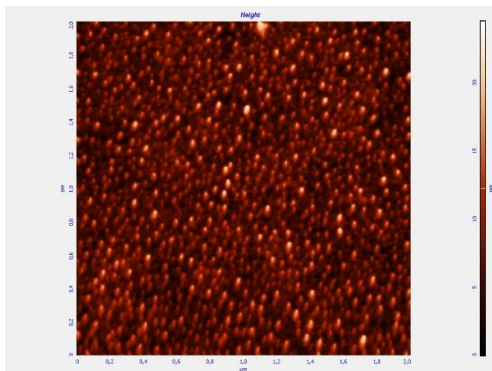
Εικόνα 6.9: Εικόνες AFM 2x2μm για το δείγμα S9 (65°C, 50V, 30sec). Αριστερά φέεται το ύψος (height) και δεξιά η φάση (phase).

Πίνακας 6.3: Υπολογισμός της τραχύτητας των δειγμάτων σε υποστρώματα Si/SiO₂ με εγχάραξη πλάσματος 30 δευτερολέπτων..

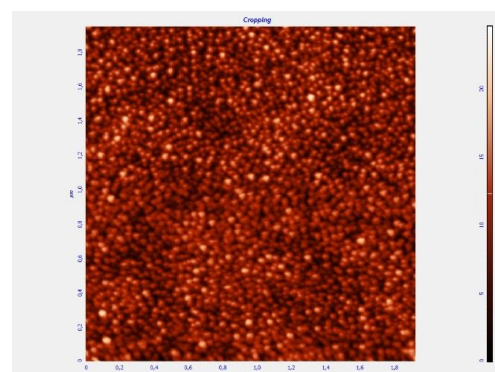
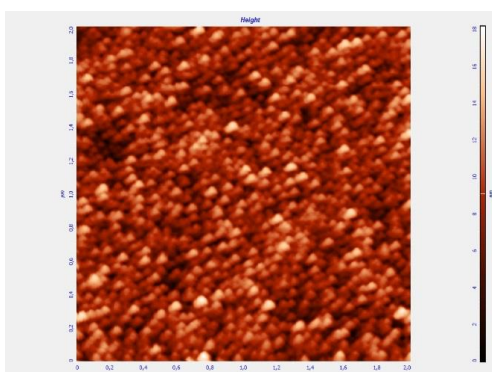
Δείγμα	Τραχύτητα	Δείγμα	Τραχύτητα
S1	$R_{rms} = 1.42 \text{ nm}$	S5	$R_{rms} = 3.2 \text{ nm}$
S2	$R_{rms} = 4.62 \text{ nm}$	S6	$R_{rms} = 10.57 \text{ nm}$
S3	$R_{rms} = 5.21 \text{ nm}$	S8	$R_{rms} = 4.06 \text{ nm}$
S4	$R_{rms} = 5.38 \text{ nm}$	S9	$R_{rms} = 7.89 \text{ nm}$



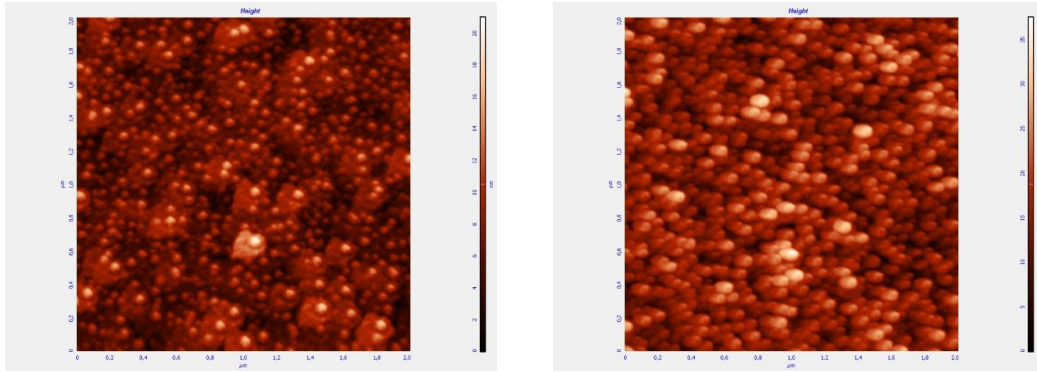
Εικόνα 6.10: Εικόνες AFM 2x2μm για τα δείγματα αναφοράς S1, με πάχος 320 nm. Αριστερά είναι το υπόστρωμα Si/SiO₂ και δεξιά είναι το υπόστρωμα glass/ITO.



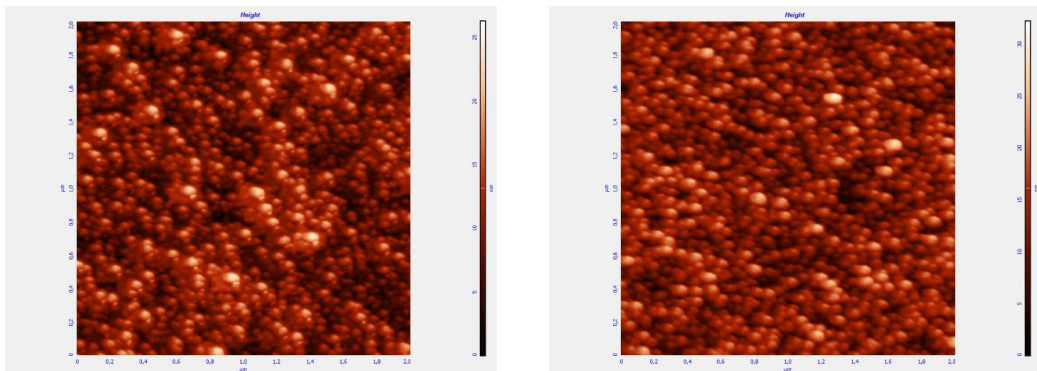
Εικόνα 6.11: Εικόνες AFM 2x2μm για τα δείγματα S2 (20°C, 0V, 15sec). Αριστερά είναι το υπόστρωμα Si/SiO₂ και δεξιά είναι το υπόστρωμα glass/ITO.



Εικόνα 6.12: Εικόνες AFM 2x2μm για τα δείγματα S3 (20°C, 30V, 15sec). Αριστερά είναι το υπόστρωμα Si/SiO₂ και δεξιά είναι το υπόστρωμα glass/ITO.



Εικόνα 6.13: Εικόνες AFM 2x2μm για τα δείγματα S4 (20°C, 50V, 15sec). Αριστερά είναι το υπόστρωμα Si/SiO₂ και δεξιά είναι το υπόστρωμα glass/ITO.



Εικόνα 6.14: Εικόνες AFM 2x2μm για τα δείγματα S5 (20°C, 75V, 15sec). Αριστερά είναι το υπόστρωμα Si/SiO₂ και δεξιά είναι το υπόστρωμα glass/ITO.

Πίνακας 6.4: Υπολογισμός της τραχύτητας των δειγμάτων σε υποστρώματα Si/SiO₂ και Glass/ITO, με εγχάραξη πλάσματος 15 δευτερολέπτων.

Δείγμα	Τραχύτητα Si/SiO ₂	Τραχύτητα glass/ITO
S1	R _{rms} = 1.48 nm	R _{rms} = 1.41 nm
S2	R _{rms} = 2.96 nm	R _{rms} = 2.38 nm
S3	R _{rms} = 2.4 nm	R _{rms} = 3.11 nm
S4	R _{rms} = 2.39 nm	R _{rms} = 4.66 nm
S5	R _{rms} = 3.48 nm	R _{rms} = 3.9 nm

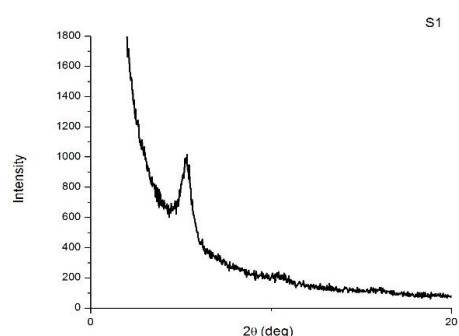
Από τις εικόνες του AFM και από τους αντίστοιχους ρυθμούς εγχάραξης, παρατηρούμε ότι τα δείγματα που είχαν ως υπόστρωμα glass/ITO εγχάρασσονται πιο γρήγορα από τα αντίστοιχα σε Si/SiO₂ και η νανοδόμηση που παρουσιάζουν είναι πιο έντονη. Αυτό συμβαίνει διότι το γυαλί θερμαίνεται περισσότερο από το πυρίτιο, λόγω του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται κατά την εγχάραξη στο πλάσμα [93].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

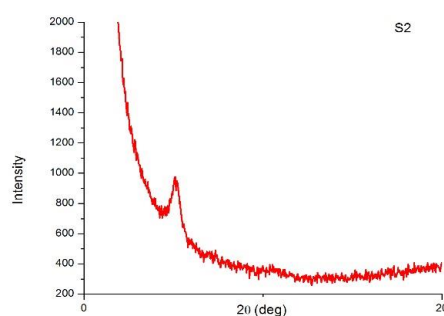
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΥ P3HT

7.1 Αλλαγή της Κρυσταλλικότητας του P3HT

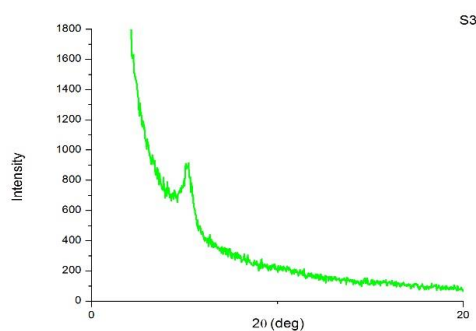
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD, από τα υποστρώματα πυριτίου, από τα οποία μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τις αλλαγές στην κρυσταλλικότητα του P3HT. Οι μετρήσεις έγιναν στο XRD του Ινστιτούτου Υλικών στον Δημόκριτο. Από τα διαγράμματα που φαίνονται παρακάτω, παρατηρούμε ότι η κορυφή του P3HT μειώνεται, γεγονός που υποδεικνύει μείωση της κρυσταλλικότητας όσο πηγαίνουμε σε πιο έντονες συνθήκες του πλάσματος. Παρατηρούμε ότι η κορυφή σε γωνία $2\theta=5.6^\circ$ που αντιστοιχεί σε κρυστάλλωση των πολυμερικών αλυσίδων σε διεύθυνση κάθετη στο υπόστρωμα μειώνεται, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή θέρμανση των υμενίων κατά τη διάρκεια της εγχάραξης ή/και σε αλλαγή τύπου κρυσταλλικότητας του οργανικού ημιαγωγού.



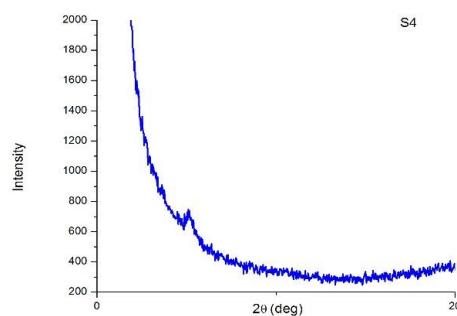
S1



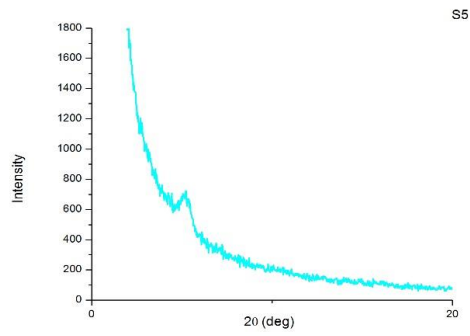
S2) plasma O₂ (20°C, 0V, 30sec)



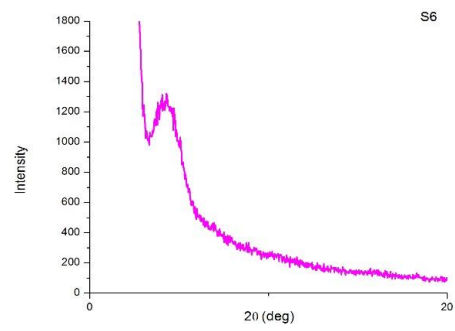
S3) plasma O₂ (20°C, 40V, 30sec)



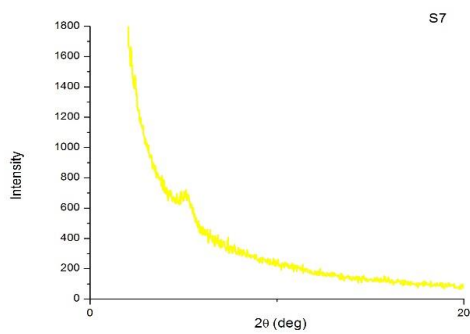
S4) plasma O₂ (20°C, 50V, 30sec)



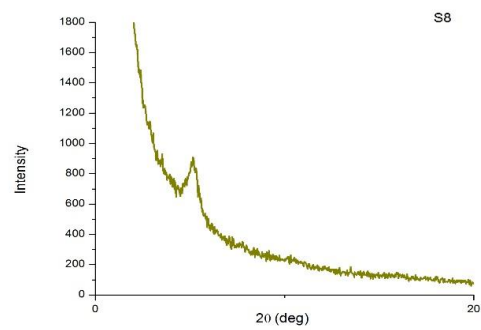
S5) plasma O₂ (20°C, 60V, 30sec)



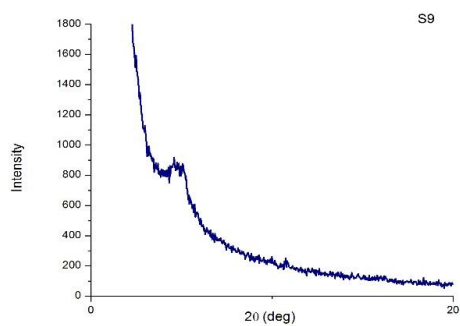
S6) plasma O₂ (20°C, 75V, 30sec)



S7) plasma O₂ (20°C, 100V, 30sec)

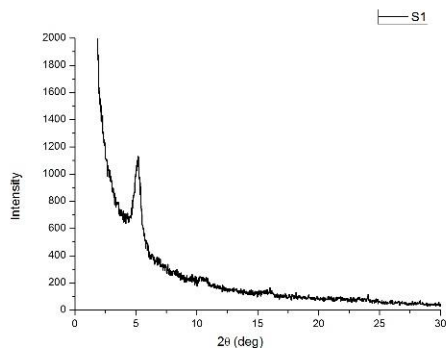


S8) plasma O₂ (65°C, 0V, 30sec)

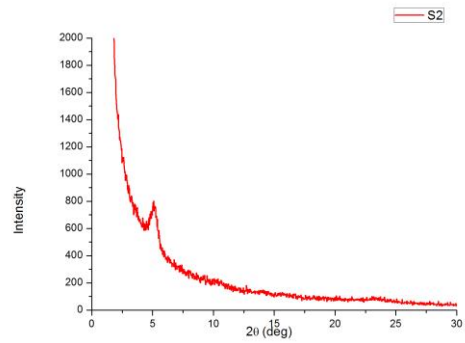


S9) plasma O₂ (65°C, 50V, 30sec)

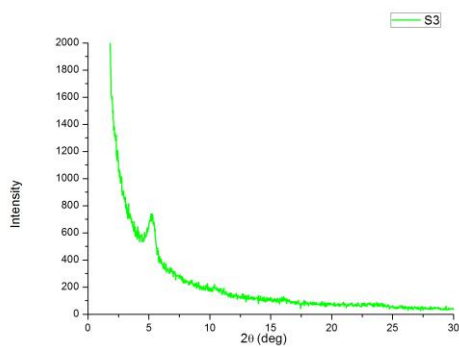
Εικόνα 7.1: Διαγράμματα XRD από τα πρώτα 9 δείγματα P3HT σε υποστρώματα Si/SiO₂, με εγχάραξη πλάσματος 30 δευτερολέπτων.



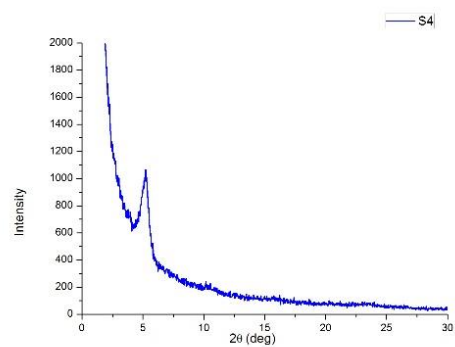
S1



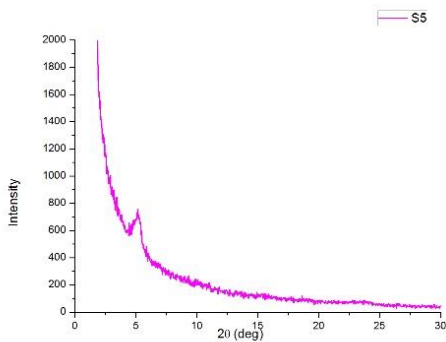
S2) plasma O₂ (20°C, 0V, 15sec)



S3) plasma O₂ (20°C, 30V, 15sec)



S4) plasma O₂ (20°C, 50V, 15sec)

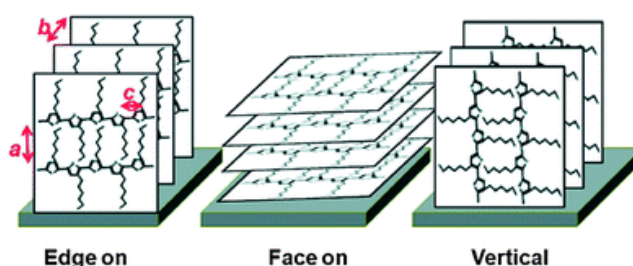


S5) plasma O₂ (20°C, 75V, 15sec)

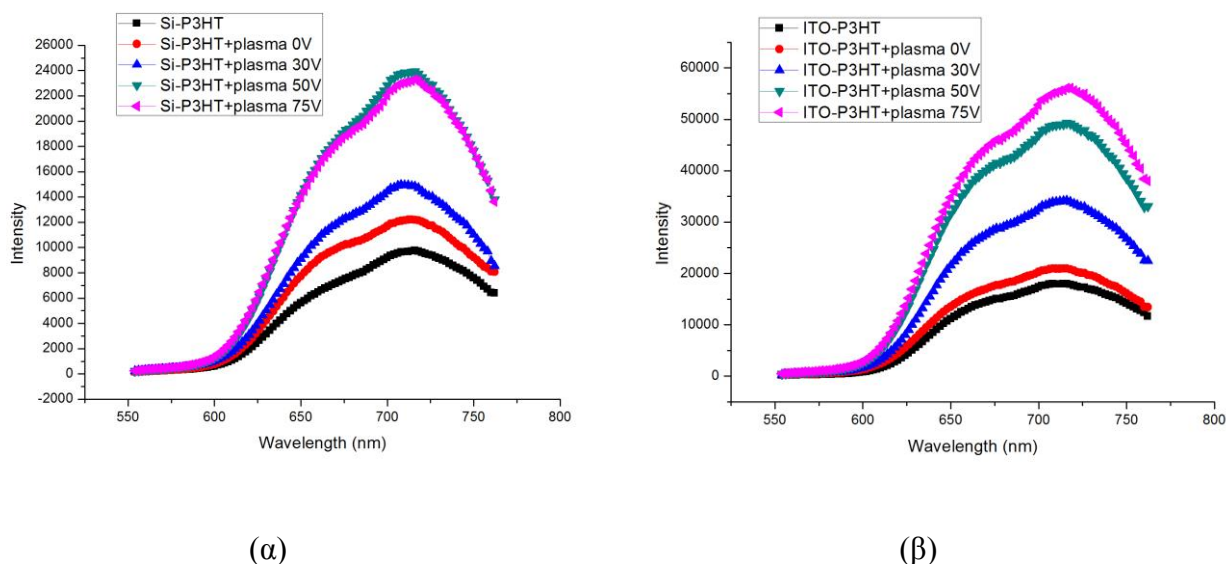
Εικόνα 7.2: Διαγράμματα XRD από τα επόμενα 5 δείγματα P3HT σε υποστρώματα Si/SiO₂, με εγχάραξη πλάσματος 15 δευτερολέπτων.

7.2 Μετρήσεις Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence-PL)

Ακολουθούν τα φάσματα φωτοφωταύγειας (photoluminescence-PL) που καταγράφηκαν για τα δείγματα που έχουμε δημιουργήσει σε υποστρώματα Si/SiO₂ (α) και σε glass/ITO (β), κανονικοποιημένα ως προς το πάχος στα 100nm. Παρατηρούμε ότι για μήκος κύματος λίγο μεγαλύτερο από τα 700nm εμφανίζεται μεγάλη αύξηση της φωτοεκπομπής του οργανικού ημιαγωγού και μάλιστα όσο πηγαίνουμε σε εντονότερες συνθήκες πλάσματος αυτή αυξάνεται σε ορισμένες συνθήκες. Αυτό υποδηλώνει ότι πιθανόν η εγχάραξη με το πλάσμα να οδηγεί και σε αλλαγή της οργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων (σχήμα 6.1).



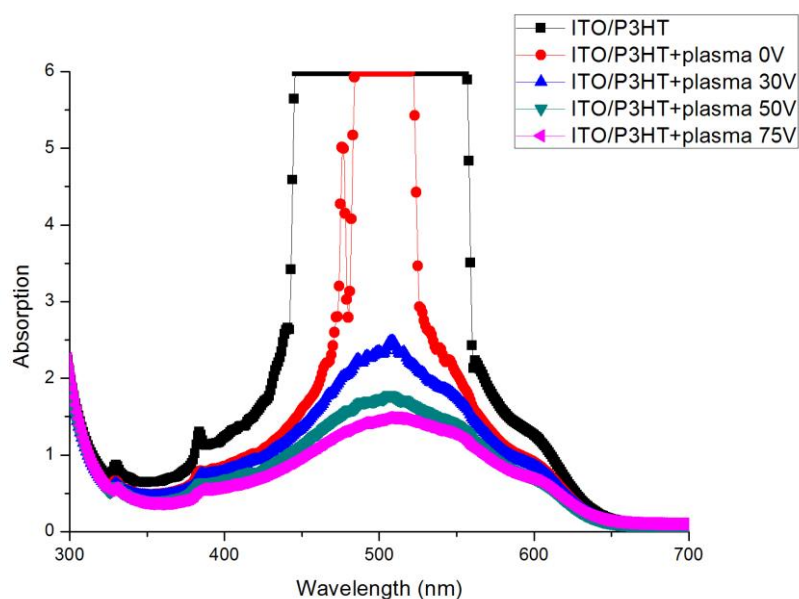
Σχήμα 7.1: Σχηματική απεικόνιση των edge on, face on και vertical προσανατολισμών των αλυσίδων του P3HT.



Εικόνα 7.3: Διαγράμματα φωτοφωταύγειας (photoluminescence) συναρτήσει του μήκους κύματος, κανονικοποιημένα ως προς το πάχος στα 100nm. (α) υπόστρωμα Si/SiO₂ και (β) υπόστρωμα glass/ITO.

7.3 Αποτελέσματα Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού φωτός των υμενίων P3HT, συναρτήσει του μήκους κύματος στο υπεριώδες και το ορατό φως, για τα δείγματα σε υποστρώματα glass/ITO. Τα φάσματα απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lamda 40 UV-Vis. Από τα παρακάτω φάσματα παρατηρούμε ότι όσο πιο έντονες γίνονται οι συνθήκες του πλάσματος, μειώνεται η απορρόφηση του P3HT στην ορατή περιοχή 400-600nm και κυρίως στην κορυφή απορρόφησης του P3HT στα 510nm. Αυτό μας δείχνει ότι έχουμε μείωση του πάχους του υμενίου, κάτι που είναι σύμφωνο και με τα προηγούμενα αποτελέσματα. Στα δύο πρώτα δείγματα, η απορρόφηση φτάνει στον κόρο του φασματοφωτόμετρου.



Εικόνα 7.4: Φάσματα απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

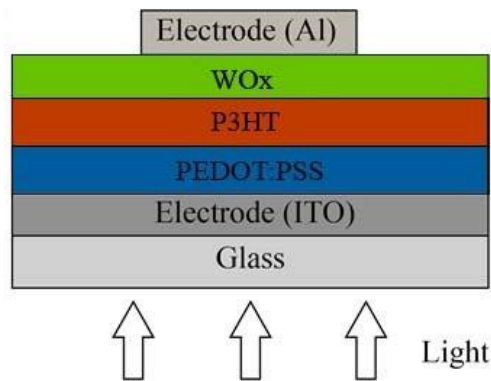
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ P3HT ΚΑΙ ΤΟ PCBM

8.1 Δημιουργία Διατάξεων Αποτελούμενων Μόνο από Στρώμα Δότη (Hole-Only Devices)

Στο κεφάλαιο αυτό δημιουργήθηκαν hole-only devices, δηλαδή διατάξεις οι οποίες αποτελούνται μόνο από το οργανικό πολυμερές P3HT που είναι δότης, χωρίς την χρήση κάποιου στρώματος αποδέκτη ηλεκτρονίων, ώστε να μετρηθούν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του P3HT και να δούμε πως αυτά επηρεάζονται μετά από την εγχάραξη στο πλάσμα. Οι διατάξεις αποτελούνται από υποστρώματα glass/ITO, πάνω στα οποία επιστρώνεται ένα λεπτό υμένιο PEDOT:PSS, το οποίο δρα σαν υμένιο εξαγωγής οπών, τροποποιώντας την άνοδο-ITO. Η εναπόθεσή του γίνεται με την μέθοδο spin coating στις 7000 στροφές για 40 δευτερόλεπτα και μας δίνει ένα υμένιο πάχους 40nm, αφού πρώτα το φιλτράρουμε με φίλτρο 0,45μm. Τα υποστρώματα θερμαίνονται στους 140 βαθμούς Κελσίου για 35 λεπτά, έπειτα επιστρώνουμε το οργανικό πολυμερές P3HT στις 600 στροφές για 40 δευτερόλεπτα και κατόπιν το εγχαράσσουμε στο πλάσμα. Έπειτα εναποθέτουμε οξείδιο του Βολφραμίου (Tungsten Oxide – WO_x) με θερμική εξάχνωση, σε περιβάλλον που περιέχει υδρογόνο (forming gas 10% H₂, 90% N₂) με πάχος τα 25-30nm. Τέλος τα υποστρώματα τοποθετούνται στη συσκευή εξάχνωσης, όπου εναποτίθεται το υμένιο αλουμινίου με πάχος τα 150nm. Ο σκοπός αυτής της πειραματικής διάταξης είναι να κάνουμε έγχυση μόνο οπών. Το οξείδιο του Βολφραμίου δημιουργεί ένα φράγμα στα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να έχουμε κίνηση μόνο των οπών, ώστε να ελέγξουμε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του τύπου p πολυμερούς. Το δείγμα S1 όπως και πριν είναι δείγμα αναφοράς, το οποίο δεν εγχαράσσεται στο πλάσμα. Το αρχικό πάχος του πολυμερούς είναι 685nm. Η εγχάραξη έγινε με πλάσμα οξυγόνου σε τάση 0 και 50V bias για θερμοκρασία 20 βαθμών Κελσίου και ο χρόνος εγχάραξης ήταν για όλα τα δείγματα 30 δευτερόλεπτα. Οι υπόλοιπες συνθήκες του πλάσματος παραμένουν ίδιες με τα προηγούμενα πειράματα. Οι συνθήκες για το κάθε δείγμα φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. Μετά το πέρας της εγχάραξης υπολογίζεται ο ρυθμός εγχάραξης, ο οποίος προσδιορίζεται με μέτρηση του πάχους του υμενίου του P3HT πριν και μετά την εγχάραξη με τη χρήση προφίλόμετρου.

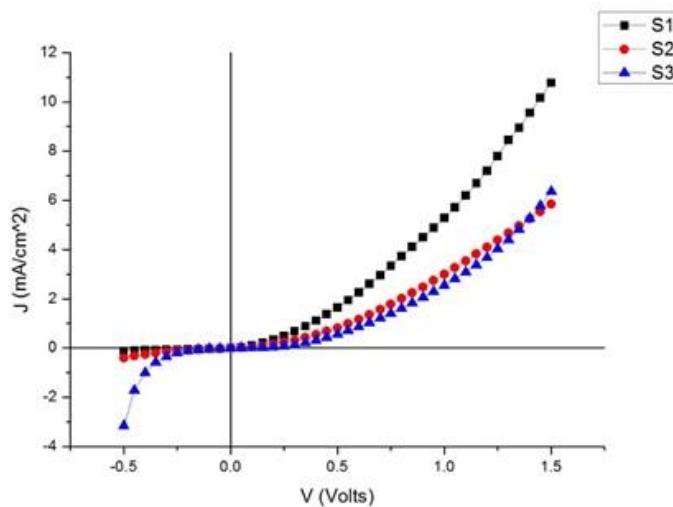
Πίνακας 8.1: Συνθήκες hole-only διατάξεων.

Δείγμα	Θερμοκρασία	Τάση bias	Τελικό πάχος	Ρυθμός Εγχάραξης
S2	20°C	0V	435nm	ER _{S2} : 8.3 nm/sec
S3	20°C	50V	365nm	ER _{S3} : 10.6 nm/sec



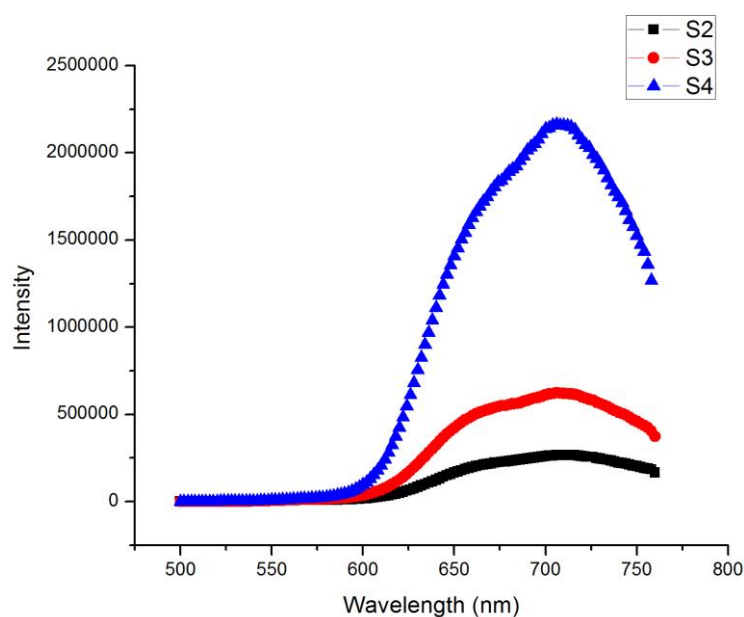
Σχήμα 8.1: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων αυτών, πραγματοποιήθηκαν αφού πρώτα οι διατάξεις υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους 140°C για 10 λεπτά. Η χαρακτηριστική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J-V), παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 8.1: Χαρακτηριστική καμπύλη J-V διατάξεων hole-only.

Από το παραπάνω διάγραμμα και τις ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται το πάχος του οργανικού πολυμερούς P3HT, έχουμε και μείωση της αγωγιμότητας, η οποία είναι σύμφωνη και με την μείωση της κρυσταλλικότητας που είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο από τις μετρήσεις XRD. Παρόλα αυτά, όπως βλέπουμε και από το παρακάτω διάγραμμα φωτοφωταύγειας (photoluminescence) έχουμε και πάλι αύξηση της φωτοφωταύγειας και μάλιστα πολύ περισσότερο από πριν.



Εικόνα 8.2: Διάγραμμα φωτοφωταύγειας (photoluminescence) συναρτήσει του μήκους κύματος, για τις hole-only διατάξεις.

8.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διπλοστρωματικής Ετεροεπαφής P3HT-PCBM

Στο κεφάλαιο αυτό δημιουργήθηκαν διπλοστρωματικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, αποτελούμενες από το οργανικό πολυμερές P3HT και το φουλερένιο PCBM. Το PCBM είναι η συνήθης συντομογραφία για το παράγωγο φουλερενίου (6,6)-phenyl-C61-butyrac methylester. Το υλικό αυτό είναι δέκτης ηλεκτρονίων και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις και γενικότερα σε οργανικά ηλεκτρονικά, σε συνδυασμό με κάποιο υλικό που δρα ως δότης, όπως στην περίπτωσή μας το P3HT.

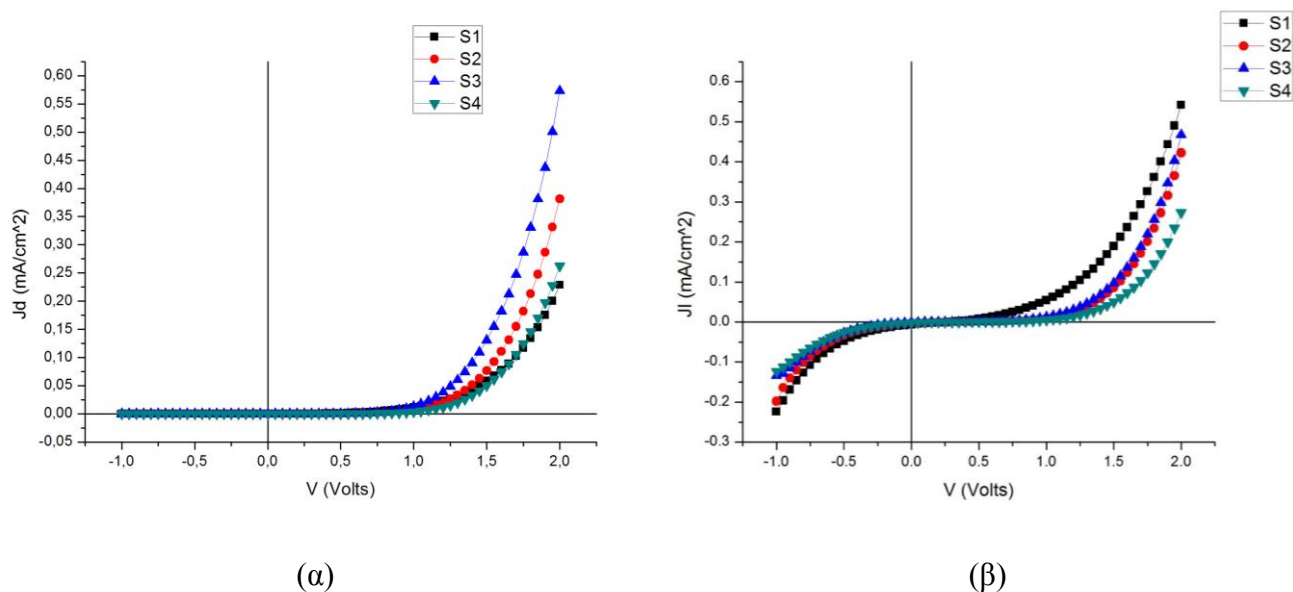
Οι διατάξεις που δημιουργήθηκαν αποτελούνται από υποστρώματα glass/ITO, πάνω στα οποία επιστρώνεται ένα λεπτό υμένιο PEDOT:PSS, το οποίο δρα σαν υμένιο εξαγωγής οπών. Η

εναπόθεσή του γίνεται με την μέθοδο spin coating στις 7000 στροφές για 40 δευτερόλεπτα και μας δίνει ένα υμένιο πάχους 40nm, αφού πρώτα το φιλτράρουμε με φίλτρο 0,45μm. Τα υποστρώματα θερμαίνονται στους 130 βαθμούς κελσίου για 15 λεπτά και έπειτα επιστρώνουμε το οργανικό πολυμερές P3HT στις 600 στροφές για 40 δευτερόλεπτα και θερμαίνουμε ξανά τα υποστρώματα στους 130 βαθμούς κελσίου για 15 λεπτά. Κατόπιν εγχαράσσουμε τα δείγματα στο πλάσμα. Έπειτα εναποθέτουμε το φουλερένιο PCBM από διάλυμα συγκέντρωσης 10mg/mL με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο με την μέθοδο spin coating στις 600 στροφές για 40 δευτερόλεπτα και ύστερα θερμαίνουμε ξανά τα δείγματα στους 130 βαθμούς κελσίου για 15 λεπτά. Τέλος τα υποστρώματα τοποθετούνται στη συσκευή εξάχνωσης, όπου εναποτίθεται το υμένιο αλουμινίου με πάχος τα 150nm. Το δείγμα S1 όπως και πριν είναι δείγμα αναφοράς, το οποίο δεν εγχαράσσεται στο πλάσμα. Η εγχάραξη έγινε με πλάσμα οξυγόνου σε τάσεις 30, 40 και 50V bias για θερμοκρασία 20 βαθμών Κελσίου και οι χρόνοι εγχάραξης ήταν 25, 18 και 6 δευτερόλεπτα. Οι υπόλοιπες συνθήκες του πλάσματος παραμένουν ίδιες με τα προηγούμενα πειράματα. Οι συνθήκες για το κάθε δείγμα φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.2: Συνθήκες δειγμάτων διπλοστρωματικής ετεροεπαφής.

Δείγμα	Θερμοκρασία	Τάση bias	Χρόνος εγχάραξης
S2	20°C	30V	25 sec
S3	20°C	40V	18 sec
S4	20°C	50V	6 sec

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν αφού πρώτα οι διατάξεις υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους 130°C για 15 λεπτά. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) των διατάξεων τόσο παρουσία όσο και απουσία φωτός παρουσιάζονται παρακάτω. Ακόμη, στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των φωτοβολταϊκών διατάξεων.



Εικόνα 8.3: Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V απουσία φωτός (α) και παρουσία φωτός (β) φωτοβολταϊκών διπλοστρωματικών διατάξεων.

Πίνακας 8.3: Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διπλοστρωματικών διατάξεων.

Δείγμα	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} (Ωcm^2)	$R_{sh-dark}$ (Ωcm^2)
S1	-0.0069	0.3	0.236	0.00065	4274	31351	14193541
S2	-0.0028	0.4	0.145	0.00022	8601	59121	24482335
S3	-0.0018	0.37	0.145	0.00013	7570	83501	45411575
S4	-0.0022	0.43	0.133	0.00017	15482	72314	51741843

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V απουσία φωτός είναι χρήσιμες στο να δείχθει αν η φωτοβολταϊκή διάταξη συμπεριφέρεται σαν δίοδος όταν δεν εκτίθεται στο φως, να βρεθεί σε ποια τάση άγει και να υπολογιστεί η παράλληλη αντίσταση της διάταξης η οποία αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή παρουσίας φωτός, αφού μόνο παρουσία φωτός λαμβάνει χώρα η γένεση φορέων.

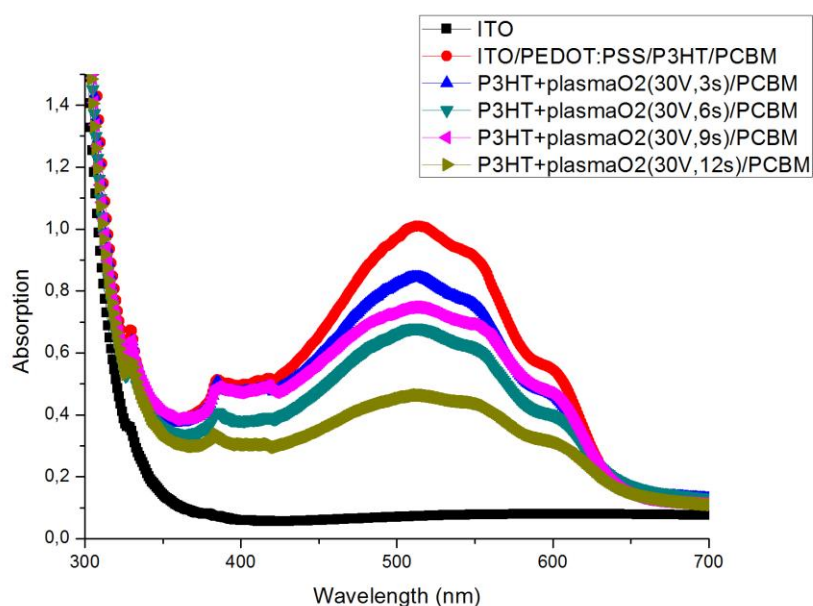
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων S2, S3 και S4, μετά την νανοδόμηση του P3HT με το πλάσμα μειώνονται. Ακόμα βλέπουμε ότι οι αποδόσεις είναι πάρα πολύ χαμηλές, πράγμα που οφείλεται στα πολύ χαμηλά ρεύματα και στους χαμηλούς συντελεστές πλήρωσης (FF).

Επειδή όμως ακόμα και το δείγμα αναφοράς παρουσιάζει πάρα πολύ μικρά ρεύματα και χαμηλές αποδόσεις, πραγματοποιήθηκε εκ νέου νέα σειρά πειραμάτων με τα χαρακτηριστικά που αναφέρονται στην έρευνα των Ayzner et al. [94] Οι διατάξεις που δημιουργήθηκαν αποτελούνται από υποστρώματα glass/ITO, πάνω στα οποία επιστρώνεται ένα λεπτό υμένιο PEDOT:PSS. Η εναπόθεσή του γίνεται με την μέθοδο spin coating στις 7000 στροφές για 40 δευτερόλεπτα δημιουργώντας ένα υμένιο πάχους 40nm, αφού πρώτα το φιλτράρουμε με φίλτρο 0,45μm. Τα υποστρώματα θερμαίνονται στους 130 βαθμούς Κελσίου για 20 λεπτά και έπειτα επιστρώνουμε το οργανικό πολυμερές P3HT στις 600 στροφές για 40 δευτερόλεπτα, δίνοντας ένα υμένιο πάχους 115nm. Το P3HT έπειτα εγχαράσσεται με πλάσμα. Μετά το πέρας της εγχάραξης εναποθέτουμε το φουλερένιο PCBM από διάλυμα συγκέντρωσης 10mg/mL με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο με την μέθοδο spin coating στις 4000 στροφές για 10 δευτερόλεπτα, δίνοντας ένα υμένιο πάχους 35nm και ύστερα θερμαίνουμε τα δείγματα στους 150 βαθμούς Κελσίου για 20 λεπτά. Τέλος τα υποστρώματα τοποθετούνται στη συσκευή εξάχνωσης, όπου εναποτίθεται το υμένιο αλουμινίου με πάχος 150nm. Το δείγμα S1 είναι δείγμα αναφοράς, το οποίο δεν εγχαράσσεται στο πλάσμα. Η εγχάραξη έγινε με πλάσμα οξυγόνου σε τάση 30V bias για θερμοκρασία 20 βαθμών Κελσίου και οι χρόνοι εγχάραξης ήταν 3, 6, 9 και 12 δευτερόλεπτα. Οι υπόλοιπες συνθήκες του πλάσματος παραμένουν ίδιες με τα προηγούμενα πειράματα. Οι συνθήκες για το κάθε δείγμα φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.4: Συνθήκες δειγμάτων διπλοστρωματικής ετεροεπαφής.

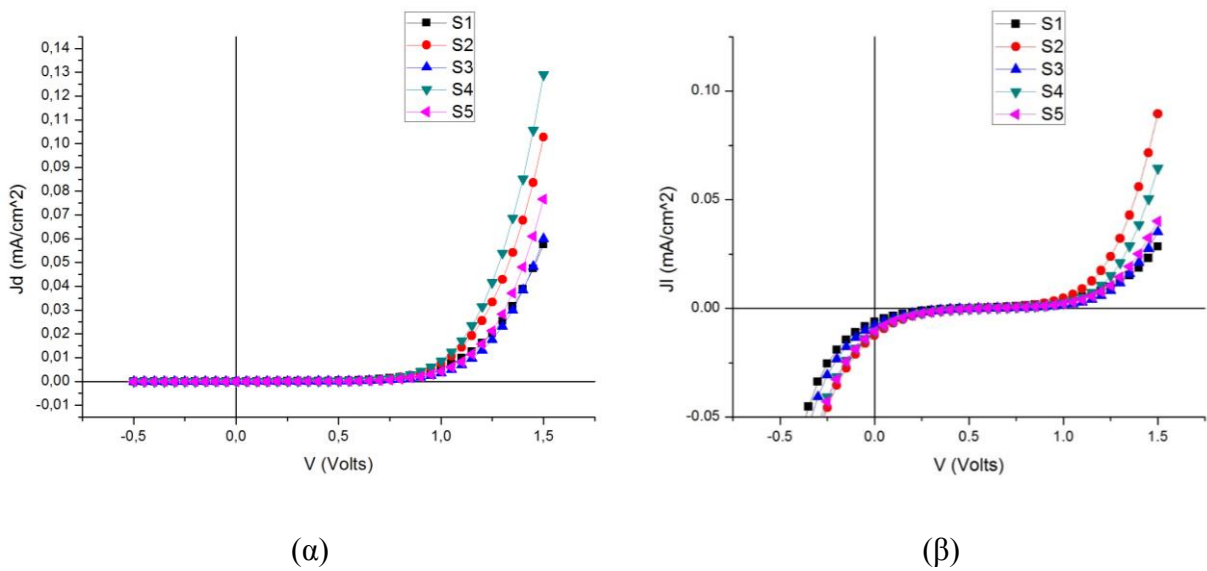
Δείγμα	Θερμοκρασία	Τάση bias	Χρόνος εγχάραξης
S2	20°C	30V	3 sec
S3	20°C	30V	6 sec
S4	20°C	30V	9 sec
S5	20°C	30V	12 sec

Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης των διπλοστρωματικών φωτοβολταϊκών διατάξεων που δημιουργήθηκαν μετά την εγχάραξη του P3HT με το πλάσμα καθώς και μετά την επίστρωση με το φουλερένιο PCBM. Τα φάσματα απορρόφησης των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lamda 40 UV-Vis.



Εικόνα 8.4: Διάγραμμα απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος, οργανικών διπλοστρωματικών διατάξεων.

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν αφού πρώτα οι διατάξεις υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους 130°C για 15 λεπτά. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) των διατάξεων τόσο παρουσία όσο και απουσία φωτός παρουσιάζονται παρακάτω. Ακόμη στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των φωτοβολταϊκών διατάξεων.



Εικόνα 8.5: Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V απουσία φωτός (α) και παρουσία φωτός (β) φωτοβολταϊκών διπλοστρωματικών διατάξεων.

Πίνακας 8.5: Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διπλοστρωματικών διατάξεων.

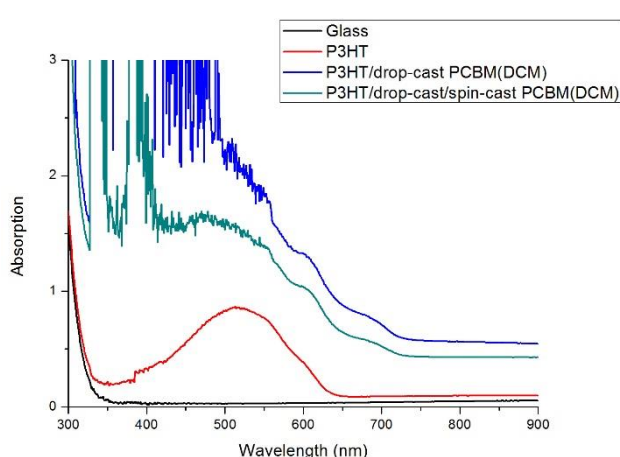
Δείγμα	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)	Rsh-dark (Ωcm ²)
S1	-0.0062	0.46	0.13	0.00049	10131	69921	20853866
S2	-0.0123	0.53	0.12	0.00100	5710	28337	15981748
S3	-0.0077	0.59	0.11	0.00065	9809	30008	9534454
S4	-0.0105	0.57	0.11	0.00085	4808	23909	13571584
S5	-0.0104	0.57	0.11	0.00087	8137	21422	7951536

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V απουσία φωτός είναι χρήσιμες στο να δειχθεί αν η φωτοβολταϊκή διάταξη συμπεριφέρεται σαν δίοδος όταν δεν εκτίθεται στο φως, να βρεθεί σε ποια τάση άγει και να υπολογιστεί η παράλληλη αντίσταση της διάταξης η οποία αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή παρουσίας φωτός, αφού μόνο παρουσία φωτός λαμβάνει χώρα η γένεση φορέων.

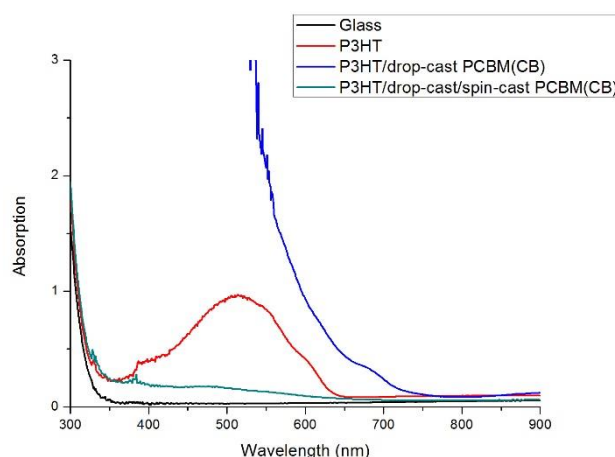
Από τα παραπάνω αποτελέσματα βλέπουμε ότι υπάρχει αρκετά μεγάλη αύξηση του ρεύματος αλλά και της απόδοσης των διατάξεων μετά την εγχάραξη μερικών δευτερολέπτων στο πλάσμα, όμως παρατηρούμε ότι το δείγμα αναφοράς δεν παρουσιάζει καμία ομοιότητα με αυτό της μελέτης των Ayzner et al. στην οποία το αντίστοιχο οργανικό φωτοβολταϊκό με τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτό που δημιουργήθηκε έφτανε απόδοση της τάξης του 3.5%.

8.3 Διερεύνηση Διεπιφανειακής Αναμειξιμότητας

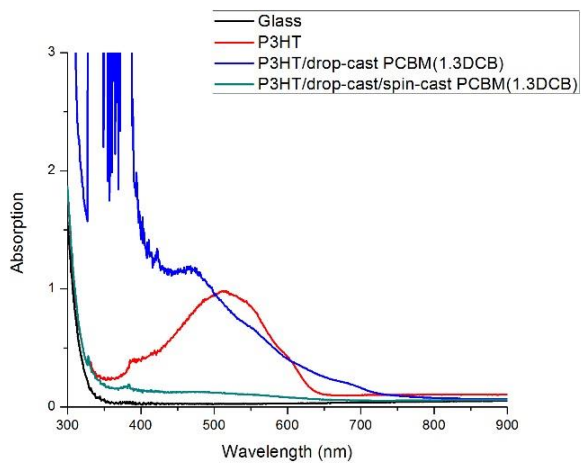
Μετά την παρατήρηση ότι οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν δεν λειτουργούσαν αποδεκτά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό την μελέτη των διεπιφανειών μεταξύ του οργανικού πολυμερούς P3HT και του φουλερενίου PCBM. Παρατηρήθηκε ότι υπάρχει πρόβλημα αναμειξιμότητας και διάλυσης στην διεπιφάνεια, διότι υπάρχουν αρνητικές συνέπειες από την χρήση διαλυτών που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα από την πλήρη ορθογωνιότητα μέχρι την πλήρη διάλυση των μορίων του δότη και του αποδέκτη [95]. Σε αυτά τα πειράματα πραγματοποιήθηκε μελέτη των διαλυτών διχλωρομεθάνιο (DCM - dichloromethane), χλωροβενζόλιο (CB - chlorobenzene) και 1,3 διχλωροβενζόλιο (1,3 DCB - dichlorobenzene). Επιστρώθηκε ένα λεπτό υμένιο P3HT πάνω σε υπόστρωμα από γυαλί και κατόπιν εναποτέθηκε αρχικά με drop-cast και έπειτα με spin-coating το φουλερένιο PCBM από διαλύματα με τους παραπάνω διαλύτες. Τα φάσματα απορρόφησης που λήφθηκαν από τα δείγματα παρουσιάζονται παρακάτω.



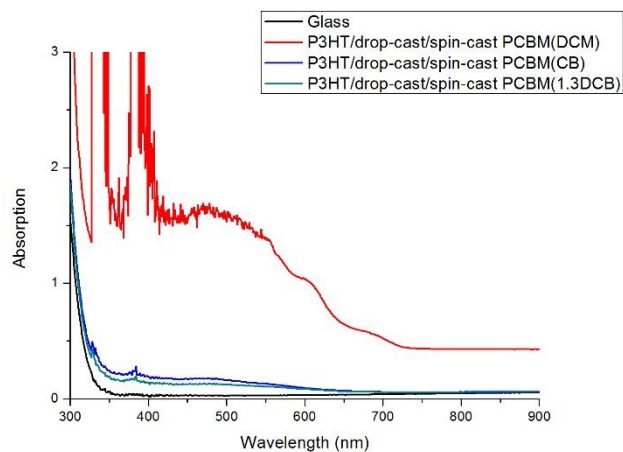
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 8.6: Φάσματα απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος για τους διαφορετικούς διαλύτες. (α) διχλωρομεθάνιο, (β) χλωροβενζόλιο, (γ) 1,3 διχλωροβενζόλιο και (δ) σύγκριση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια νανοδόμησης του οργανικού πολυμερούς πολυθειοφαινίου (P3HT) με χρήση διεργασιών πλάσματος, μεταβάλλοντας συνθήκες όπως το δυναμικό αυτοπόλωσης (bias), η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου και ο χρόνος. Η μελέτη του P3HT έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, αφού είναι ένας από τους πρώτους οργανικούς ημιαγωγούς που χρησιμοποιήθηκαν για οργανικά ηλεκτρονικά και ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως ως δότης σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, όμως εντούτοις οι ιδιότητές του δεν έχουν ακόμη ξεκαθαριστεί πλήρως.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκαν αλλαγές στη δομή και τις οπτικές ιδιότητες του υλικού. Τέτοιου είδους αλλαγές αναμένεται να έχουν σημαντική επίπτωση στη λειτουργία των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων που χρησιμοποιούν το πολυθειοφαίνιο ως υλικό δότη. Επιπλέον, η νανοδόμηση αναμένεται να επηρεάσει θετικά τη λειτουργία τέτοιων διατάξεων μέσω αύξησης της ενεργού επιφάνειας μεταξύ δότη-αποδέκτη.

Κατασκευάστηκαν δείγματα σε υποστρώματα Si/SiO₂ και glass/ITO, πάνω στα οποία επιστρώθηκε ένα υμένιο P3HT με την μέθοδο spin coating. Τα δείγματα αυτά εγχυράχθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες πλάσματος και έπειτα έγινε χαρακτηρισμός της τοπογραφίας, της κρυσταλλικότητας και της φωτοφωταύγειάς τους. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήσαμε ότι δημιουργείται διαφορετική επιφάνεια και προκαλείται διαφορετική νανοδόμηση του P3HT, ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες του πλάσματος.

Διαπιστώθηκαν κάποια προβλήματα όπως είναι η μείωση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, που έχει ως συνέπεια την μείωση στην απορρόφηση και στην αγωγιμότητα. Από τα διαγράμματα XRD παρατηρήσαμε ότι η κορυφή σε γωνία $2\theta=5.6^\circ$ που αντιστοιχεί σε κρυστάλλωση των πολυμερικών αλυσίδων σε διεύθυνση κάθετη στο υπόστρωμα μειώνεται, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή θέρμανση των υμενίων κατά τη διάρκεια της εγχύραξης ή/και σε αλλαγή τύπου κρυσταλλικότητας του οργανικού ημιαγωγού.

Ενδιαφέρον φαινόμενο αποτελεί και η αύξηση της φωτοφωταύγειας, η οποία σε κάποιες περιπτώσεις όπως είδαμε από τα φάσματα είναι πολύ σημαντική. Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της φωτοεκπομπής του οργανικού ημιαγωγού στα 700nm, γεγονός που υποδηλώνει ότι πιθανόν η εγχύραξη με το πλάσμα να οδηγεί και σε αλλαγή της οργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων.

Τέλος, δημιουργήθηκαν οργανικές διπλοστρωματικές φωτοβολταϊκές διατάξεις αποτελούμενες από το οργανικό πολυμερές P3HT και το φουλερένιο PCBM και πραγματοποιήθηκε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους. Παρατηρήθηκε ότι τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων αυτών, μετά την νανοδόμηση του P3HT με πλάσμα παρουσιάζουν κάποια αύξηση, όμως βλέπουμε ότι οι αποδόσεις είναι πάρα πολύ χαμηλές, πράγμα που οφείλεται στα πολύ χαμηλά ρεύματα και στους χαμηλούς συντελεστές πλήρωσης (FF). Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό την διερεύνηση της διεπιφανειακής αναμειξιμότητας μεταξύ του οργανικού πολυμερούς και του φουλερενίου, από την οποία παρατηρήθηκε ότι υπάρχει πρόβλημα αναμειξιμότητας και διάλυσης στην διεπιφάνειά τους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*. 2005: John Wiley & Sons.
2. Skotheim, T.A., *Handbook of conducting polymers*. 1997: CRC press.
3. Lipatov, I.U.r.S., *Physical chemistry of filled polymers*. 1979: Rubber and Plastics Research Association of Great Britain.
4. Przulski, J., *Ionicallly Conducting Polymers*. Solid State Phenomena, 1991. **13**: p. 208-262.
5. Strobl, G.R. and G.R. Strobl, *The physics of polymers*. Vol. 2. 1997: Springer.
6. Li, X.C., et al., *Charge transport polymers for light emitting diodes**. Advanced Materials, 1995. **7**(11): p. 898-900.
7. Nalwa, H.S., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 4, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications*. 1997.
8. Ishii, H., et al., *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*. Advanced Materials, 1999. **11**(8): p. 605-625.
9. György, I., *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. 2008, Springer-Verlag, Berlin.
10. Lawrence, C., *The mechanics of spin coating of polymer films*. Physics of Fluids (1958-1988), 1988. **31**(10): p. 2786-2795.
11. Wicks, Z.W., et al., *Application Methods*, in *Organic Coatings*. 2006, John Wiley & Sons, Inc. p. 473-489.
12. Søndergaard, R., et al., *Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells*. Materials Today, 2012. **15**(1–2): p. 36-49.
13. Baldo, M., et al., *Organic vapor phase deposition*. Advanced Materials, 1998. **10**(18): p. 1505-1514.
14. Brabec, C., U. Scherf, and V. Dyakonov, *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. 2011: John Wiley & Sons.
15. Lee, M.M., et al., *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites*. Science, 2012. **338**(6107): p. 643-647.
16. Eda, G., G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(5): p. 270-274.
17. Knupfer, M., *Exciton binding energies in organic semiconductors*. Applied Physics A, 2003. **77**(5): p. 623-626.
18. Copeland, A.W., O.D. Black, and A. Garrett, *The Photovoltaic Effect*. Chemical Reviews, 1942. **31**(1): p. 177-226.
19. Spanggaard, H. and F.C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **83**(2–3): p. 125-146.
20. Chiang, C., et al., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Physical Review Letters, 1977. **39**(17): p. 1098-1101.
21. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
22. Davydov, A.S., *Theory of molecular excitons*. 1971: Springer.
23. Kippelen, B. and J.-L. Bredas, *Organic photovoltaics*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(3): p. 251-261.
24. Brabec, C.J., *Organic photovoltaics: concepts and realization*. Vol. 60. 2003: Springer.

25. Marks, R., et al., *The photovoltaic response in poly (p-phenylene vinylene) thin-film devices*. Journal of Physics: condensed matter, 1994. **6**(7): p. 1379.
26. Tang, C.W., *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1986. **48**(2): p. 183-185.
27. Hill, I., et al., *Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules*. Chemical Physics Letters, 2000. **327**(3): p. 181-188.
28. Huijser, A., et al., *An experimental study on the molecular organization and exciton diffusion in a bilayer of a porphyrin and poly(3-hexylthiophene)*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(3): p. 034505-034505-10.
29. Shaw, P.E., A. Ruseckas, and I.D.W. Samuel, *Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene)*. Advanced Materials, 2008. **20**(18): p. 3516-3520.
30. Peumans, P., A. Yakimov, and S.R. Forrest, *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(7): p. 3693-3723.
31. Peumans, P., V. Bulović, and S. Forrest, *Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(19): p. 2650-2652.
32. Yu, G. and A.J. Heeger, *Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(7): p. 4510-4515.
33. Scharber, M.C., et al., *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency*. Advanced Materials, 2006. **18**(6): p. 789-794.
34. Ma, H., et al., *Interface engineering for organic electronics*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(9): p. 1371-1388.
35. Xue, J., et al., *Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(12): p. -.
36. Zheng, Y. and J. Xue, *Organic photovoltaic cells based on molecular donor-acceptor heterojunctions*. Polymer Reviews, 2010. **50**(4): p. 420-453.
37. Shrotriya, V., et al., *Accurate measurement and characterization of organic solar cells*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(15): p. 2016-2023.
38. Rauschenbach, H.S., *Solar cell array design handbook-The principles and technology of photovoltaic energy conversion*. NASA STI/Recon Technical Report A, 1980. **80**: p. 34847.
39. Chen, H.-Y., et al., *Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency*. Nature Photonics, 2009. **3**(11): p. 649-653.
40. Brabec, C.J., *Organic photovoltaics: technology and market*. Solar energy materials and solar cells, 2004. **83**(2): p. 273-292.
41. Langmuir, I., *Oscillations in ionized gases*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1928. **14**(8): p. 627.
42. Eliezer, S. and Y. Eliezer, *The fourth state of matter: an introduction to plasma science*. 2001: CRC Press.
43. Chen, F.F., *Plasma Physics*. 1974: Springer.
44. Lieberman, M.A. and A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. MRS Bulletin, 1994. **30**: p. 899-901.
45. Plummer, J.D., *Silicon VLSI technology: fundamentals, practice, and modeling*. 2000: Pearson Education India.
46. Inagaki, N., *Plasma surface modification and plasma polymerization*. 1996: CRC Press.
47. Davids, P.S., et al., *Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(15): p. 2270-2272.
48. Parker, I.D., *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(3): p. 1656-1666.

49. Lee, K.H., et al., *Mechanism for the increase of indium-tin-oxide work function by O₂ inductively coupled plasma treatment*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(2): p. 586-590.
50. Donley, C., et al., *Characterization of Indium–Tin Oxide Interfaces Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Redox Processes of a Chemisorbed Probe Molecule: Effect of Surface Pretreatment Conditions*. Langmuir, 2001. **18**(2): p. 450-457.
51. Schlaf, R., H. Murata, and Z.H. Kafafi, *Work function measurements on indium tin oxide films*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **120**(1–3): p. 149-154.
52. Wu, C.C., et al., *Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices*. Applied Physics Letters, 1997. **70**(11): p. 1348-1350.
53. Milliron, D.J., et al., *Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(1): p. 572-576.
54. Dong, W.J., G.H. Jung, and J.-L. Lee, *Solution-processed-MoO₃ hole extraction layer on oxygen plasma-treated indium tin oxide in organic photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. **116**(0): p. 94-101.
55. Thomas, J.W., et al., *Determination of energy levels at the interface between O₂ plasma treated ITO/P3HT : PCBM and PEDOT : PSS/P3HT : PCBM using angular-resolved x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(5): p. 055109.
56. Schäfer, S., et al., *Influence of the indium tin oxide/organic interface on open-circuit voltage, recombination, and cell degradation in organic small-molecule solar cells*. Physical Review B, 2011. **83**(16): p. 165311.
57. Oh, D.H., et al., *Effects of oxygen plasma treatment on the electrical properties of organic photovoltaic cells*. Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers, 2011. **60**(12): p. 2276-2280.
58. Yim, K.H., et al., *Controlling electrical properties of conjugated polymers via a solution-based p-type doping*. Advanced Materials, 2008. **20**(17): p. 3319-3324.
59. Hsiao, Y.-S., et al., *All-solution-processed inverted polymer solar cells on granular surface-nickelized polyimide*. Organic Electronics, 2009. **10**(4): p. 551-561.
60. Baierl, D., et al., *Solution-processable inverted organic photodetectors using oxygen plasma treatment*. Organic Electronics, 2010. **11**(7): p. 1199-1206.
61. Voigt, M.M., et al., *Gravure printing for three subsequent solar cell layers of inverted structures on flexible substrates*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(2): p. 731-734.
62. Wang, I.-J., et al., *Improvement of inverted-type organic solar cells by mild oxygen plasma etching on polymer thin film*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(10): p. 1681-1685.
63. Yang, Y.S., et al., *Electric characteristics of poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors fabricated on O₂ plasma-treated substrates*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(19): p. 3939-3941.
64. Zen, A., et al., *Improving the performance of organic field effect transistor by optimizing the gate insulator surface*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2005. **44**(6 A): p. 3721-3727.
65. Yi Wang, Z., et al., *Effect of NiOx thin layer fabricated by oxygen-plasma treatment on polymer photovoltaic cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(10): p. 1591-1596.

66. Jia, H., et al., *Patterning effects on poly(3-hexylthiophene) organic thin film transistors using photolithographic processes*. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 2007. **8**(1): p. 44-50.
67. Chan, J.R., X.Q. Huang, and A.M. Song, *Nondestructive photolithography of conducting polymer structures*. *Journal of Applied Physics*, 2006. **99**(2).
68. Ko, S.H., et al., *All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles*. *Nanotechnology*, 2007. **18**(34).
69. Speakman, S.P., et al., *High performance organic semiconducting thin films: Ink jet printed polythiophene [rr-P3HT]*. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 2001. **2**(2): p. 65-73.
70. Kim, D.H., et al., *Enhancement of field-effect mobility due to surface-mediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors*. *Advanced Functional Materials*, 2005. **15**(1): p. 77-82.
71. Wong, T.K.S., et al., *Patterning of poly(3-alkylthiophene) thin films by direct-write ultraviolet laser lithography*. *Materials Science and Engineering B*, 1998. **B55**(1-2): p. 71-78.
72. Kim, J.K., et al., *Low-pressure detachment nanolithography*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(4): p. 940-946.
73. Choi, J.H., et al., *Simple detachment patterning of organic layers and its application to organic light-emitting diodes*. *Advanced Materials*, 2005. **17**(2): p. 166-171.
74. Kim, H., et al., *Micropatterning of thin P3HT films via plasma enhanced polymer transfer printing*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. **18**(29): p. 3489-3495.
75. Kim, M.-S., et al., *Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography*. *Applied Physics Letters*, 2007. **90**(12)
76. Cheyons, D., et al., *Nanoimprinted semiconducting polymer films with 50nm features and their application to organic heterojunction solar cells*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(42): p. 424016.
77. Na, S.-I., et al., *Surface relief gratings on poly(3-hexylthiophene) and fullerene blends for efficient organic solar cells*. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(17): p. -.
78. Shih, C.F., et al., *Efficiency improvement of blended poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 solar cells by nanoimprinting*. *Applied Physics Letters*, 2009. **94**(14).
79. Aryal, M., et al., *Imprinted large-scale high density polymer nanopillars for organic solar cells*. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2008. **26**(6): p. 2562-2566.
80. Aryal, M., K. Trivedi, and W. Hu, *Nano-Confinement Induced Chain Alignment in Ordered P3HT Nanostructures Defined by Nanoimprint Lithography*. *ACS Nano*, 2009. **3**(10): p. 3085-3090.
81. Choi, D.-G., et al., *Sub-100nm scale polymer transfer printing process for organic photovoltaic devices*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013. **109**(0): p. 1-7.
82. Eaton, P.J. and P. West, *Atomic force microscopy*. Vol. 10. 2010: Oxford University Press Oxford.
83. McMullan, D., *Scanning electron microscopy 1928–1965*. *Scanning*, 1995. **17**(3): p. 175-185.
84. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. 2001: Prentice Hall.
85. Britton, G., *UV/visible spectroscopy*. *ChemInform*, 1995. **26**(32).
86. Tompkins, H. and E.A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. 2005: William Andrew.
87. Wyant, J.C., et al., *An optical profilometer for surface characterization of magnetic media*. *ASLE transactions*, 1984. **27**(2): p. 101-113.

88. Benanti, T. and D. Venkataraman, *Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology*. Photosynthesis Research, 2006. **87**(1): p. 73-81.
89. Trinh Tung, N., N. Duc Nghia, and N. Van Tuyen, *Glass transition of PCBM, P3HT and their blends in quenched state*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(4): p. 045001.
90. Zhao, Y., et al., *A calorimetric study of the phase transitions in poly(3-hexylthiophene)*. Polymer, 1995. **36**(11): p. 2211-2214.
91. Yazawa, K., et al., *Twist glass transition in regioregulated poly(3-alkylthiophene)*. Physical Review B, 2006. **74**(9): p. 094204.
92. Sirringhaus, H., et al., *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 1999. **401**(6754): p. 685-688.
93. Pons, M., et al., *Plasma etching of polymers: A reinvestigation of temperature effects*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(4): p. 2376-2379.
94. Ayzner, A.L., et al., *Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer–Fullerene Photovoltaics: The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT/PCBM Bilayer Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(46): p. 20050-20060.
95. Kim, D.H., et al., *Sequentially solution-processed, nanostructured polymer photovoltaics using selective solvents*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(3): p. 1103-1109.