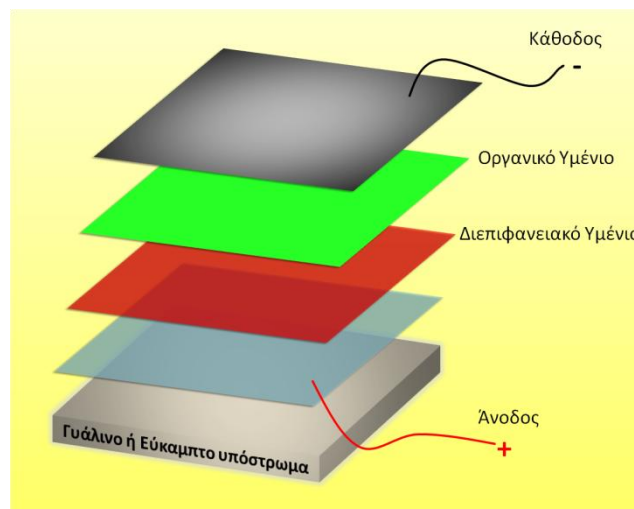




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**«ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ»**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ Ι. ΣΟΥΛΤΑΤΗ

ΦΥΣΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Δημοτίκαλη Δήμητρα, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Πολυμένης Στυλιανός, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ
Αργείτης Παναγιώτης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δημοτίκαλη Δήμητρα, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Πολυμένης Στυλιανός, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ
Αργείτης Παναγιώτης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
Θεοδώρου Θεόδωρος, Καθηγητής ΕΜΠ
Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Μοροπούλου Αντωνία, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Τσουκαλάς Δημήτριος, Καθηγητής ΕΜΠ

Η έκδοση της Διδακτορικής Διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

Ἐπιστήμη ποιητικῆ εὐδαιμονίας.

Πλάτων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το χρονικό διάστημα 2013 – 2016 και χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα «ΘΑΛΗΣ- Πανεπιστήμιο Πατρών – Φωτονικά Πολυμερικά Συστήματα για Εφαρμογές Τεχνολογιών της Πληροφορίας (ΦΩΤΟΠΟΛΥΣ)», το πρόγραμμα «Implementing Advanced Interfacial Engineering Strategies for Highly Efficient Hybrid Solar Cells – Προηγμένες Στρατηγικές Τροποποίησης Διεπιφανειών για Υβριδικές Ηλιακές Κυψελίδες Υψηλής Απόδοσης – IMAGINE-HYSOL» και το πρόγραμμα «Τεχνολογία Μοριακών Ηλεκτρονικών Μικροηλεκτρονικής».

Η πρώτη μου επαφή με τους Οργανικούς Ημιαγωγούς ήταν το 2011 κατά τη διάρκεια παρακολούθησης του μαθήματος «Οργανικά Ηλεκτρονικά» στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Μικροηλεκτρονική και στη συνέχεια στα πλαίσια εκπόνησης της Μεταπτυχιακής μου Εργασίας. Η γνωριμία με αυτά τα νέα για μένα υλικά και την τεχνολογία κατασκευής οργανικών διατάξεων, καθώς και ο συνδυασμός τους με το ήδη γνώριμο γνωστικό αντικείμενο της Φυσική Στερεάς Κατάστασης και τη Φυσική Ημιαγωγών έλκυσαν το ενδιαφέρον μου για την περαιτέρω ενασχόλησή μου με την έρευνα στο συγκεκριμένο τομέα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέως, πρωτίστως, την κα. Δημοτίκαλη Δήμητρα, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ανάθεση της Διδακτορικής Διατριβής και την επίβλεψή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της, καθώς επίσης για τη συμβολή της στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.

Κατόπιν, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Αργείτη Παναγιώτη, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την άψογη επιστημονική καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας και τη συμπαράστασή του σε κάθε σημείο της εκπόνησης αυτής της διατριβής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πολυμένη Στυλιανό, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για τη συμμετοχή του στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή και τη συνεργασία του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής κ. Θεοδώρου Θεόδωρο, Καθηγητή ΕΜΠ, κα. Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Μοροπούλου Αντωνία, Καθηγήτρια ΕΜΠ και Τσουκαλά Δημήτριο, Καθηγητή ΕΜΠ για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν με τις επιστημονικές και όχι μόνο συμβουλές τους, ώστε να ανταπεξέλθω στις δυσκολίες που αντιμετώπισα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής και να φέρω εισ' πέρας την εργασία που ανέλαβα.

Ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Βασιλοπούλου Μαρία για την μύησή μου στην τεχνολογία των Οργανικών Ηλεκτρονικών, την καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Εκτιμώ βαθύτατα την εμπιστοσύνη που έδειξε στις δυνατότητές μου και δεν θα ξεχάσω ποτέ την ηθική συμπαράσταση, το ενδιαφέρον και τη βοήθεια που μου παρείχε ώστε να ολοκληρωθεί με επιτυχία αυτή η διατριβή.

Ευχαριστώ το Δρ. Δαβάζογλου Δημήτριο, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τις γνώσεις που μου μετέδωσε όσον αφορά την τεχνολογία Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό, την επιστημονική του καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ώστε να χρησιμοποιώ το σύστημα εναπόθεσης οξειδίων μετάλλων του εργαστηρίου του.

Ακόμα θα ήθελα να πω ένα **μεγάλο ευχαριστώ**:

- στους Δρ. Κωστή Ιωάννη και Δρ. Παπαδημητρόπουλο Γεώργιο για τη βοήθειά τους και την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπαίδευσής μου στα συστήματα Χημικής Εναπόθεση από Ατμό,
- στον Δρ. Παλίλη Λεωνίδα και στη Δρ. Γεωργιάδου Δήμητρα για τις γνώσεις που μου παρείχαν στην τεχνολογία των Οργανικών Ηλεκτρονικών και τη πολύτιμη βοήθειά τους στη διεξαγωγή των ηλεκτρικών μετρήσεων,
- στον Δρ. Δούβα Αντώνιο για τη συνεργασία του στη σύνθεση διαλυτών μεταλλικών οξειδίων,
- στην κα. Κέννου Στέλλα, Καθηγήτρια του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους και Ακτίνων-Χ στο εργαστήριό της,
- στον Δρ. Σπηλιώτη Αθανάσιο για τη βοήθειά του στις μετρήσεις Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης και στον Δρ. Ψυχάρη Βασίλειο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Περίθλασης Ακτίνων-Χ, που έγιναν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»,
- στη κα. Σκουληκίδου Χριστίνα για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης, που έγιναν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»,
- στους Δρ. Γαρδέλη Σπύρο και Δρ. Φακή Μιχάλη για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας, στον Δρ. Στεργιόπουλο Θωμά για τη βοήθειά του στις μετρήσεις Εξωτερικής Κβαντικής Απόδοσης και στον Δρ. Βούρδα Νικόλαο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Φασματικής Ελλειψομετρίας,

- στους Υποψήφιους Διδάκτορες Πολυδώρου Ερμιόνη και Τούντα Μαρίνο της ομάδας «Υλικών για Νανολιθογραφία και Οργανικά Ηλεκτρονικά» του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την άριστη συνεργασία μας,
- καθώς και σε όλο το προσωπικό του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, στους ερευνητές, τεχνικούς και διοικητικούς υπαλλήλους για τη βοήθειά τους.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ στα άτομα του οικείου περιβάλλοντός μου και ιδιαίτερα στους γονείς μου, για την αμέριστη συμπαράσταση και τη στήριξη των επιλογών μου, καθώς και για τα πνευματικά και υλικά εφόδια που μου έδωσαν, ώστε να διεκπεραιώσω με επιτυχία τους στόχους μου. Ευχαριστώ τα αδέρφια μου, Κατερίνα και Θανάση, για την κατανόηση, τη στήριξη και τη βοήθεια που πάντα μου παρέχουν και όλους τους στενούς μου φίλους για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

Αθήνα, Μάιος 2016

Αναστασία Ι. Σουλτάτη

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΣΚΟΠΟΣ	16
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	18
ABSTRACT	20

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	25
1.1 Εισαγωγή	25
1.2 Εισαγωγή στους Οργανικούς Ημιαγωγούς	25
1.3 Οργανικοί Ημιαγωγοί π-Σύζευξης	26
1.4 Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (OLEDs)	31
1.4.1 Εισαγωγή	31
1.4.2 Αρχή Λειτουργίας και Μεγέθη Χαρακτηρισμού των OLEDs	33
1.4.3 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης των OLEDs	40
1.4.4 Είδη των OLEDs	40
1.5 Οργανικά Φωτοβολταϊκά (OPVs)	41
1.5.1 Εισαγωγή	41
1.5.2 Αρχή Λειτουργίας και Μεγέθη Χαρακτηρισμού των OPVs	44
1.5.3 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης των OPVs	54
1.5.4 Είδη των OPVs	55
1.5.4.1 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μεικτής Ετεροεπαφής Πολυμερούς – Φουλερενίου	57
Βιβλιογραφία	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ/ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	65
2.1 Εισαγωγή	65
2.2 Επίδραση των Ιδιοτήτων της Διεπαφής Οργανικού Ημιαγωγού/Ηλεκτροδίου στην Απόδοση των Οπτοηλεκτρονικών Διατάξεων	65
2.3 Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού για OLEDs Υψηλής Απόδοσης	70

2.4 Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού για OPVs	
Υψηλής Απόδοσης	71
2.5 Πολυμερικά Υλικά για την Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού σε Οργανικές Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις	72
2.6 Οξείδια των Μετάλλων Μετάπτωσης για την Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού σε Οργανικές Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις	77
2.6.1 Οξείδια των Μετάλλων Μετάπτωσης ως Υμένια Έγχυσης/Εξαγωγής Οπών	81
2.6.2 Οξείδια των Μετάλλων Μετάπτωσης ως Υμένια Έγχυσης/Εξαγωγής Ηλεκτρονίων	83
Βιβλιογραφία	85

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	90
3.1 Υλικά Κατασκευής Οργανικών Οπτοηλεκτρονικών Διατάξεων	90
3.2 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός (OLEDs)	97
3.3 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών (OPVs)	101
3.4 Τεχνικές Χαρακτηρισμού	102
3.4.1 Μέτρηση Πάχους Υμενίων	102
3.4.1.1 Φασματική Ελλειψομετρία	102
3.4.1.2 Προφιλόμετρο ακίδας	104
3.4.2 Τεχνικές Μικροσκοπίας	105
3.4.2.1 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	105
3.4.2.2 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM)	106
3.4.2.3 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Διέλευσης (TEM)	108
3.4.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)	109
3.4.4 Μέτρηση της Γωνίας Επαφής	110
3.4.5 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	112
3.4.5.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis Spectroscopy)	113
3.4.5.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence)	114
3.4.5.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR Spectroscopy)	115
3.4.5.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)	116
3.4.5.5 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS)	119
3.4.6 Μέτρηση Ειδικής Αντίστασης με Ακίδα Τεσσάρων Σημείων (Four-Point Probe)	121
3.4.7 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Διατάξεων	122
Βιβλιογραφία	123

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Mo ΚΑΙ W	127
4.1 Εισαγωγή	127
4.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	130
4.2.1 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός των Υμενίων των Οξειδίων του Μολυβδαινίου (MoO_x)	130
4.2.1.1 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός Υμενίων MoO_x μέσω Εξάχνωσης	130
4.2.1.2 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός Υμενίων MoO_x από Διάλυμα	143
4.2.2 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός των Υμενίων των Οξειδίων του Βολφραμίου (WO_x)	151
4.3 Συμπεράσματα	159
Βιβλιογραφία	160

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΡΗΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Mo ΚΑΙ W ΩΣ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΕΓΧΥΣΗΣ/ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	161
5.1 Εισαγωγή	161
5.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	162
5.2.1 Υμένια Οξειδίων του Mo και W ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs	162
5.2.1.1 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα MoO_x ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs	162
5.2.1.2 Υμένια s- MoO_x από Διάλυμα ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs	167
5.2.1.3 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα WO_x ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs	171
5.2.2 Υμένια Οξειδίων του Mo και W ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	174
5.2.2.1 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα MoO_x ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	174
5.2.2.2 Υμένια s- MoO_x από Διάλυμα ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	178
5.2.2.3 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα WO_x ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	186
5.3 Συμπεράσματα	194
Βιβλιογραφία	195

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΩΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Mo ΚΑΙ W ΜΕΣΩ ΑΝΟΠΤΗΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ ΩΣ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ	196
6.1 Εισαγωγή	196
6.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	197

6.2.1 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένων σε Μικροκύματα Υμενίων των Υδρογονωμένων Οξειδίων του Mo και W	197
6.2.1.1 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένων σε Μικροκύματα Υμενίων των Υδρογονωμένων Οξειδίων του Mo	197
6.2.1.2 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένων σε Μικροκύματα Υμενίων των Υδρογονωμένων Οξειδίων του W	205
6.2.2 Εκτεθειμένα σε Μικροκύματα Υμένα Υδρογονωμένων Οξειδίων του Mo και W ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	209
6.2.2.1 Υμένα mW-H _γ MoO _{3-x} ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	210
6.2.2.2 Υμένα mW-H _γ WO _{3-x} ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs	224
6.3 Συμπεράσματα	233
Βιβλιογραφία	234

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

A. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	235
B. ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	240

V. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

A. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	242
B. ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	244
Γ. ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	246

VI. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	247
-------------------------	------------

ΣΚΟΠΟΣ

Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας για τη θέρμανση κτιρίων, τα μέσα μεταφοράς, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και για τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων. Με την πρόοδο της οικονομίας και την αύξηση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση αυξάνεται ολοένα. Σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας, όπως είναι το πετρέλαιο, η βενζίνη και ο άνθρακας. Πρόκειται για μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που αργά ή γρήγορα θα εξαντληθούν. Επίσης, η παραγωγή και χρήση της ενέργειας που προέρχεται από αυτές τις πηγές δημιουργούν μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα (φαινόμενο του θερμοκηπίου). Από την άλλη πλευρά, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως είναι η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, ανανεώνονται μέσω του κύκλου της φύσης και θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. Τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζεται ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς και για την ανάπτυξη τεχνολογιών που θα βασίζονται σε αυτές. Οι Οργανικές Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία και αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία ηλεκτρονικών διατάξεων. Οι διατάξεις αυτές βασίζονται στους οργανικούς ημιαγωγούς, οι οποίοι μπορεί να είναι οργανικά μικρά μόρια ή συζευγμένα πολυμερή και αποτελούν το ενεργό στρώμα των διατάξεων, το οποίο εναποτίθεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Στην κατηγορία των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων ανήκουν οι Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) και τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaic Cells, OPVs). Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτών των διατάξεων είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής τους πάνω σε μεγάλες και εύκαμπτες επιφάνειες.

Η απόδοση των διατάξεων OLEDs και OPVs εξαρτάται κυρίως από την έγχυση και εξαγωγή των φορέων φορτίου και τη μεταφορά τους από και προς το ηλεκτρόδιο, αντίστοιχα. Ένας τρόπος αύξησης της απόδοσης των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων είναι η εισαγωγή ενός διεπιφανειακού υμενίου (Interfacial Layer) μεταξύ του ενεργού στρώματος και του μεταλλικού ηλεκτροδίου. Τα διεπιφανειακά υμένα τροποποιούν την άνοδο και την κάθοδο των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, επηρεάζουν σημαντικά την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων των διεπαφών ηλεκτροδίου/ενεργού στρώματος και μειώνουν το φραγμό έγχυσης/εξαγωγής των φορέων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης των διατάξεων.

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η μελέτη της επίδρασης της τροποποίησης της διεπιφάνειας ενεργών υμενίων/ανόδου σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις και Δίοδους Εκπομπής Φωτός, χρησιμοποιώντας οξειδία μετάλλων μετάπτωσης ως διεπιφανειακά υμένα, στα ηλεκτρικά

χαρακτηριστικά των διατάξεων. Η τροποποίηση της εν λόγω διεπιφάνειας αναμένεται να επιφέρει σημαντική βελτίωση τόσο στην απόδοση, όσο και στη σταθερότητα των διατάξεων OPVs και OLEDs. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η χρήση των οξειδίων του Μολυβδαινίου (Mo) και Βολφραμίου (W) ως στρωμάτων έγχυσης και εξαγωγής οπών σε διατάξεις OLEDs και OPVs, αντίστοιχα. Τα οξείδια του Μολυβδαινίου και του Βολφραμίου παρουσιάζουν υψηλό έργο εξόδου και το επίπεδο Fermi τους ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο HOMO των περισσότερων πολυμερών και γι' αυτό το λόγο επιλέχθηκαν ως διεπιφανειακά υμένα τροποποίησης της ανόδου των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Αρχικώς, διερευνάται σε βάθος η εναπόθεση των υμενίων οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου σε διαφορετικές συνθήκες, με στόχο την κατανόηση των παραμέτρων που καθορίζουν τη στοιχειομετρία και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των οξειδίων. Το περιβάλλον της εναπόθεσης θεωρείται κρίσιμο για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των οξειδίων. Στη συνέχεια, μελετάται η δυνατότητα χρήσης των οξειδίων του Mo και W ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής οπών στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων OLEDs και OPVs, αντίστοιχα, τροποποιώντας τη διεπιφάνεια ανόδου/ενεργού υμενίου. Εκτός από το περιβάλλον της εναπόθεσης μελετάται επίσης η τυχόν αλλαγή των ιδιοτήτων των οξειδίων του Mo και W ύστερα από την ανόπτυσή τους με μικροκύματα και η χρήση τους ως στρώματα εξαγωγής οπών σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις. Τέλος, διερευνάται η επίδραση της ανόπτυσης με μικροκύματα των μεταλλικών οξειδίων στη μορφολογία και στην κρυσταλλικότητα του ενεργού υμενίου της διάταξης, το οποίο εναποτίθεται πάνω σε αυτά.

Το αντικείμενο, λοιπόν, της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής περιλαμβάνει τη μελέτη:

1. Εναπόθεσης οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου σε διαφορετικές συνθήκες (πχ. διαφορετικό περιβάλλον εναπόθεσης),
2. Επίδρασης των οξειδίων του Mo και W στην απόδοση και στη σταθερότητα των διατάξεων OLEDs και OPVs, όταν χρησιμοποιηθούν ως υμένα έγχυσης και εξαγωγής οπών, αντίστοιχα,
3. Επιφανειακής τροποποίησης των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W, μετά την ανόπτυσή τους με μικροκύματα, και
4. Επίδρασης των υποκείμενων εκτεθειμένων σε μικροκύματα οξειδίων τόσο στη νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα του ενεργού υμενίου των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, όσο και στην απόδοση των διατάξεων.

Η συστηματική μελέτη της τροποποίησης διεπιφανειών ενεργών υμενίων/ηλεκτροδίων σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές Κυψελίδες και Διατάξεις Εκπομπής Φωτός θα οδηγήσει στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που καθορίζουν τις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/οργανικού υλικού, καθώς και στον καθορισμό συγκεκριμένων κριτηρίων σχεδιασμού και κατασκευής οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων υψηλής απόδοσης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπως είναι οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) και τα οργανικά φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaics, OPVs) αποτελούνται από ένα ή περισσότερα οργανικά υμένια (πολυμερικά ή μη), τα οποία εναποτίθενται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ένα διαφανές που είναι η άνοδος της διάταξης και μια μεταλλική κάθοδος. Την τελευταία δεκαετία, η τεχνολογία κατασκευής οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων έχει κάνει τεράστια άλματα προόδου, με αποτέλεσμα να είναι εμπορικά διαθέσιμες. Οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός βρίσκουν σήμερα εφαρμογή μεταξύ άλλων, σε οθόνες κινητών τηλεφώνων και τηλεοράσεων, ενώ οργανικά φωτοβολταϊκά είναι επίσης διαθέσιμα από αρκετές εταιρίες. Ωστόσο, η απόδοση και η σταθερότητα των οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των ενεργών υλικών όσο και από τις διεπιφάνειές τους με τα ηλεκτρόδια. Παρά τη ραγδαία εξέλιξη στο σχεδιασμό οργανικών υλικών και στη κατασκευή αποδοτικών διατάξεων, δεν έχει επιτευχθεί ακόμη αντίστοιχη βελτίωση στην τροποποίηση των διεπιφανειών ηλεκτροδίου/οργανικού υμενίου, με τα κριτήρια σχεδιασμού και τροποποίησης διεπιφανειών για την κατασκευή των διατάξεων να μην είναι σαφή.

Ένα από τα βασικά ζητήματα για το σχεδιασμό των ηλεκτρικών επαφών στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις είναι η κατανόηση της ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού. Για την επίτευξη αποτελεσματικής και ισορροπημένης έγχυσης και εξαγωγής φορέων φορτίου είναι απαραίτητη η ευθυγράμμιση του επιπέδου Fermi του ηλεκτροδίου με τις καταστάσεις μεταφοράς φορέων φορτίου του οργανικού ημιαγωγού. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαία η ενσωμάτωση ενδιάμεσων υμενίων, που τροποποιούν τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού υμενίου και επιτυγχάνουν αποτελεσματικότερη ανταλλαγή φορέων μεταξύ των ηλεκτροδίων και των οργανικών μορίων.

Αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η μελέτη τροποποίησης διεπιφανειών οργανικών δίοδων εκπομπής φωτός και οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, με χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, και συγκεκριμένα οξειδίων του μολυβδαινίου (Mo) και βολφραμίου (W). Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης έχουν βρει χρήση τα τελευταία χρόνια ως υμένια έγχυσης/εξαγωγής φορέων φορτίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στους οργανικούς ημιαγωγούς. Επιπλέον, λόγω του ανόργανου χαρακτήρα τους, είναι πιο σταθερά από τα οργανικά υμένια που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η σταθερότητα των διατάξεων.

Αρχικά, μελετάται η εναπόθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου σε διάφορες συνθήκες (πχ. διαφορετικό περιβάλλον εναπόθεσης). Η εναπόθεση σε υποστοιχειομετρικό περιβάλλον επηρεάζει

τόσο τη στοιχειομετρία και την ηλεκτρονική δομή τους, όσο και τις μορφολογικές και οπτοηλεκτρικές ιδιότητές τους. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή υδρογόνου στο πλέγμα των οξειδίων του Mo και W οδηγεί στην εμφάνιση νέων κατελιημένων καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό τους χάσμα κοντά στο επίπεδο Fermi και στη μείωση του έργου εξόδου τους. Επιπλέον, παρατηρείται μείωση της αντίστασης και της τραχύτητας των υδρογονωμένων υμενίων.

Κατόπιν, κατασκευάστηκαν διατάξεις OLEDs και OPVs, χρησιμοποιώντας τα υμένα στοιχειομετρικών και υποστοιχειομετρικών οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών, αντίστοιχα. Η ενσωμάτωση υποστοιχειομετρικών οξειδίων του Mo και W στις διατάξεις OLEDs και OPVs οδηγεί σε αύξηση της απόδοσής τους, σε σύγκριση με αυτήν των διατάξεων με τα στοιχειομετρικά οξείδια. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια μεταξύ της ανόδου και του οργανικού υμενίου, λόγω των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, μειώνοντας το φραγμό έγχυσης/εξαγωγής των οπών.

Τέλος, υμένα υποστοιχειομετρικών οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου χρησιμοποιούνται ως στρώματα εξαγωγής οπών σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, αφού πρώτα έχουν υποβληθεί σε ανόπτηση με μικροκύματα. Η έκθεση των οξειδίων σε μικροκύματα μετατοπίζει περαιτέρω το έργο εξόδου τους σε υψηλότερες ενέργειες, με αποτέλεσμα την ευνοϊκότερη εξαγωγή των οπών και την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων. Επίσης, η ανόπτηση των οξειδίων του Mo και W με μικροκύματα επηρεάζει τη νανομορφολογία και την κρυσταλλικότητα του οργανικού υμενίου, το οποίο επιστρώνεται πάνω σε αυτά, ενισχύοντας τη μεταφορά των οπών προς την άνοδο και ενισχύοντας τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων OPVs.

Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν τις τεράστιες δυνατότητες των υποστοιχειομετρικών οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου για χρήση ως υμένα διεπιφανειακής τροποποίησης ενεργού υμενίου/ανόδου σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Η παρούσα μελέτη δημιουργεί μια νέα κατηγορία υλικών που βασίζονται στο οξείδια μετάλλων μετάπτωσης με ελεγχόμενες ηλεκτρονικές και φυσικές ιδιότητες, ανοίγοντας το δρόμο για τη σύνθεση νέων οξειδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο ως αποτελεσματικά διεπιφανειακά υμένα σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, αλλά και σε ποικίλες εφαρμογές, όπως είναι η φωτοκατάλυση.

ABSTRACT

Organic Optoelectronic devices, such as Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) and Organic Photovoltaic (OPVs), consist of one or more conjugated organic films (polymers or small-molecules), which are sandwiched between two electrodes, a transparent that is the anode of the device and a metallic cathode. In the last decade, dramatic progress has been achieved in organic optoelectronic devices manufacturing, which are currently in product. Organic Light Emitting Diodes have been already applied among other things in displays for cell phones and television sets and organic photovoltaic cells are also available from a number of companies. In organic electronic, however, device performance and lifetime depend critically on the properties of both the active materials and their interfaces. It is an unfortunate fact that the dramatic progress that has been recently achieved in materials design and manufacturing has not been matched by the equal improvement in the interface engineering and no reliable interface-design criteria are available to device manufacturers.

One of the key issues for the design of the electrical contacts of organic optoelectronic devices is the understanding of the energy-level alignment at metal contacts/organic semiconductors interfaces. Proper matching of the electrode Fermi level to the energy level of charge-transport states of the organic semiconductors is necessary to obtain efficient and balanced charge injection/extraction in organic electronic devices. This is why in highly efficient devices anode/cathode interfacial layers are necessary to enhance charge exchange between metal contacts and organic molecules.

The objective of this thesis is the investigation of interface engineering of Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Cells using Transition Metal Oxide films, in particular Molybdenum (Mo) and Tungsten (W) oxide films. Transition metal oxides have been recognized as one of the most promising class of materials for use as efficient charge injection/extraction interlayers in organic optoelectronic devices. Moreover, due to their inorganic character, these films are more stable than the organic ones used for this purpose thus improving the device stability in ambient air.

At first, the deposition of molybdenum and tungsten oxides in various conditions is investigated. It was found that not only does the reduction of metal oxides alter their stoichiometry and electronic structures, but it also influences their morphological, optical and electrical properties. Specifically, the introduction of under-stoichiometry in the lattice of the Mo and W oxides results in the appearance of new occupied gap states near the Fermi level, which act as favorable paths for charge transport. A significant reduced sheet resistance and surface roughness of the sub-stoichiometric oxide films are also observed.

Furthermore, OLEDs and OPVs have been fabricated using both stoichiometric and sub-stoichiometric molybdenum and tungsten oxide films as hole injection and extraction layers, respectively. The implementation of sub-stoichiometric Mo and W oxides as anode interfacial layers in OLEDs and OPVs leads to the improvement of the device performance, compared to devices with their stoichiometric counterparts. This increase may be attributed to a favorable energy-level alignment at the interface between the anode and the organic film, due to the formation of occupied gap states near the Fermi level, resulting in the reduction of the hole injection/extraction barrier.

Finally, under-stoichiometric molybdenum and tungsten oxide films are used as anode interfacial layers in OPVs after being subjected to microwave post-deposition annealing. It is demonstrated that a short exposure of under-stoichiometric Mo and W oxides leads to a shift of the work function towards higher values resulting in the enhancement of hole extraction and the improvement of the device performance. The microwave annealing of the oxide layer can also benefit the nanomorphology and crystallization of the photoactive layer, deposited on top of them, leading to enhanced hole transport properties, and thus increasing the electrical characteristics of the OPVs.

These findings demonstrate the tremendous potential of under-stoichiometric Mo and W oxides with well controlled stoichiometry, which creates an advanced class of transition metal oxide-based functional materials with tailored electronic and physical properties. In addition, they may pave the way for finding new oxide formulations that can be used not only as highly efficient charge exchange/electrode modification layers in a wide range of optoelectronic devices, but also in other diverse applications, such as in photocatalysis.

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

1.1 Εισαγωγή

Οι **Οργανικές Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις (Organic Optoelectronic Devices)** αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία και ανήκουν στην κατηγορία των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Οι διατάξεις αυτές βασίζονται στους οργανικούς ημιαγωγούς, οι οποίοι μπορεί να είναι οργανικά μικρά μόρια ή συζευγμένα πολυμερή, και προσφέρουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους κατασκευής τους πάνω σε μεγάλες και εύκαμπτες επιφάνειες. Στην κατηγορία των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων ανήκουν οι Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) και τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaic Cells, OPVs), που περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω.

1.2 Εισαγωγή στους Οργανικούς Ημιαγωγούς

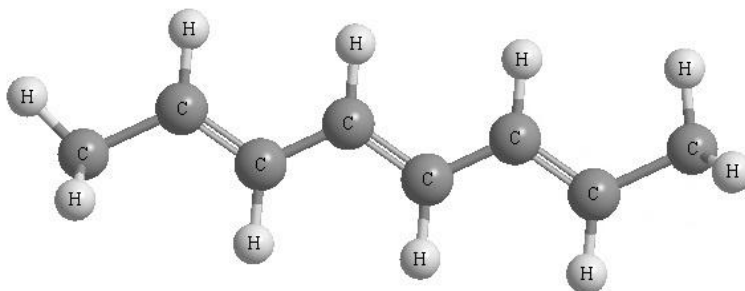
Οργανικά υλικά ορίζονται οι ενώσεις που βασίζονται στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να περιέχουν ετεροάτομα όπως άτομα Οξυγόνου, Αζώτου και Θείου. Οι Οργανικοί Ημιαγωγοί (Organic Semiconductors) παρουσιάζουν ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές των ανόργανων ημιαγωγών, όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, απορρόφηση ή/και εκπομπή του φωτός και χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός συζευγμένου συστήματος στα μόριά τους. Στους οργανικούς ημιαγωγούς, η δημιουργία φορέων φορτίου είναι αποτέλεσμα της διέγερσης ηλεκτρονίων από τη δεσμική ζώνη π και η μεταφορά τους εξαρτάται από το ενεργειακό διάκενο μεταξύ του επιπέδου του Υψηλότερου Κατειλημμένου Μοριακού Τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και του επιπέδου του Χαμηλότερου μη-Κατειλημμένου Μοριακού Τροχιακού (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). Οι οργανικοί ημιαγωγοί μπορεί να ανήκουν σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες^[1]:

I) Μικρά Μόρια: Πρόκειται για άμορφα υμένα μοριακών υλικών τα οποία εναποτίθενται σε διάφορα υποστρώματα με μεθόδους εξάχνωσης (vapor deposition) ή επίστρωσης με μηχανική περιστροφή (spin coating) και βρίσκουν εφαρμογή σε διατάξεις εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) και διατάξεις φωτοβολταϊκών (Organic Photovoltaics, OPVs). Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή ευκινησία των φορέων φορτίου και ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης, τα οποία επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις αποδόσεις των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Τα ημιαγωγικά μικρά μόρια περιλαμβάνουν πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις όπως το πεντακένιο (pentacene), το ανθρακένιο (anthracene) και το ρουμπρένιο (rubrene).

II) Συζευγμένα πολυμερή: Αποτελούνται από αλυσίδες ομοιοπολικά συνδεδεμένων μοριακών επαναλαμβανόμενων μονάδων (μονομερών) και το πιο σημαντικό πλεονέκτημά τους οφείλεται κυρίως στη δυνατότητα που προσφέρουν για εναπόθεση από διάλυμα με σχετικά χαμηλού κόστους μεθόδους, όπως επίστρωση με μηχανική περιστροφή (spin coating), εκτύπωση μελάνης (inkjet printing) και τεχνικές περιέλιξης (roll-to-roll coating). Καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που περιλαμβάνει όλες τις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και αυτή η κατηγορία οργανικών ημιαγωγών μελετάται στη συνέχεια του κεφαλαίου. Για παράδειγμα, συζευγμένα πολυμερή είναι το πολυακετυλένιο (polyacetylene), το πολυ(3-εξυλθειοφαίνιο) (poly(3-hexylthiophene), P3HT) και το πολυ(φαινυλενοβινυλένιο) (poly(phenylene vinylene), PPV).

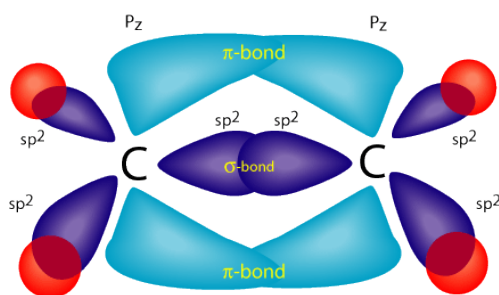
1.3 Οργανικοί Ημιαγωγοί π-Σύζευξης

Η γενική εντύπωση που υπάρχει για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών είναι ότι τα υλικά αυτά είναι μονωτικά. Πράγματι, οι εφαρμογές τους στην καθημερινή ζωή είναι ποικίλες λόγω των ιδιοτήτων της στρέψης, της ευκαμψίας και της ηλεκτρικής μόνωσης. Ωστόσο, υπάρχουν πολυμερικά υλικά που υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να συμπεριφερθούν ως ημιαγωγοί ή ακόμα και ως μέταλλα. Τέτοια πολυμερή είναι τα **πολυμερή π-σύζευξης**, τα οποία είναι οργανικά μακρομόρια (μόρια που συνίστανται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, τα μονομερή) και αποτελούνται από μία ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών άνθρακα (σχήμα 1.1).



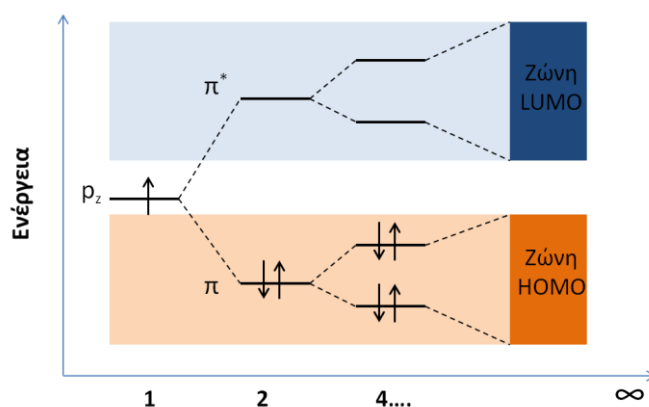
Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερούς π-σύζευξης.

Οι ισχυροί δεσμοί που σχηματίζουν την πολυμερική αλυσίδα προκύπτουν από τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών sp^2 γειτονικών ατόμων άνθρακα, τα οποία επικαλύπτονται, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο τα δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά σ και σ^* , αντίστοιχα. Τα ατομικά τροχιακά p_z επικαλύπτονται σε μικρότερο βαθμό, έτσι ώστε τα δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά π και π^* που προκύπτουν να έχουν μικρότερη ενέργεια σύνδεσης, σχηματίζοντας τα εξωτερικά τροχιακά του μορίου. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η δημιουργία των σ , σ^* , π και π^* μοριακών τροχιακών για το αιθυλένιο.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας των σ , σ^* , π και π^* μοριακών τροχιακών για το αιθυλένιο.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας ενεργειακών ζωνών παρόμοιων με αυτές των ανόργανων συστημάτων. Θεωρώντας δύο μόρια αιθυλενίου, για παράδειγμα, τοποθετημένα πολύ κοντά το ένα με το άλλο, τότε η αλληλεπίδραση των αντίστοιχων τροχιακών οδηγεί στη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων. Έτσι, όταν τοποθετούνται πολύ περισσότερα μόρια σε μικρή απόσταση, ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών τους, δημιουργούνται ενεργειακά επίπεδα πολύ κοντά το ένα στο άλλο με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δύο ζώνες, η μία από τα δεσμικά π τροχιακά και η άλλη από τα αντιδεσμικά π^* τροχιακά, που αποτελούν τη ζώνη του **Υψηλότερου Κατειλημμένου Μοριακού Τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)** και τη ζώνη του **Χαμηλότερου μη-Κατειλημμένου Μοριακού Τροχιακού (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)**^[2], αντίστοιχα (σχήμα 1.3).



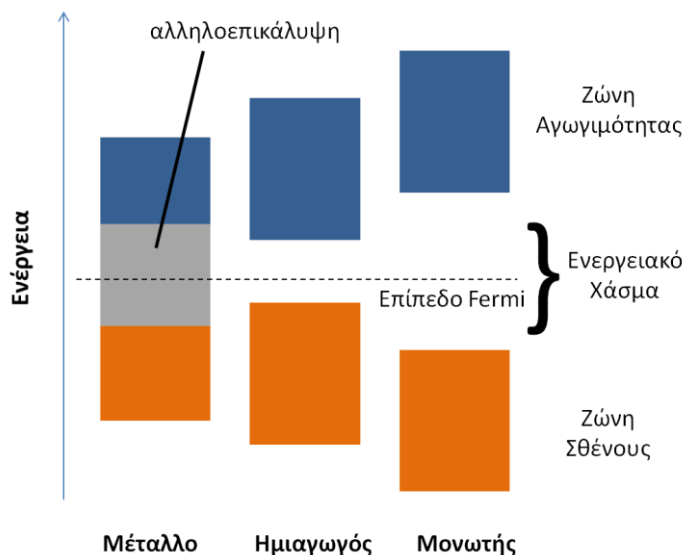
Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας μοριακών ζωνών σε ένα οργανικό σύστημα.

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

Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα για τις περιπτώσεις ενός μετάλλου, ενός ημιαγωγού και ενός μονωτή για την ίδια θερμοκρασία.

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

Η ταξινόμηση των στερεών σε μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς αντανακλά τις συνθήκες στις ανώτατες κατειλημμένες ζώνες. Η ανώτατη ζώνη που μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB), ενώ η αμέσως κάτω από αυτή ζώνη σθένους (Valence Band, VB).



Σχήμα 1.4: Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου, ημιαγωγού και μονωτή.

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

Επομένως, στη βασική κατάσταση ενός μορίου, όλα τα δεσμικά τροχιακά μέχρι το επίπεδο HOMO είναι κατειλημμένα με δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο σπιν (spin), ενώ τα αντιδεσμικά τροχιακά από το επίπεδο LUMO και πάνω είναι κενά. Για παράδειγμα, ουδέτερες διεγερμένες καταστάσεις μπορεί να δημιουργηθούν μέσω απορρόφησης φωτός από το μόριο, μεταφέροντας έτσι ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο HOMO στο LUMO. Γενικά, οποιαδήποτε προσθήκη ηλεκτρονίου σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό ή η έλλειψη ηλεκτρονίου σε ένα δεσμικό τροχιακό, αντιστοιχεί σε μια ουδέτερη διεγερμένη κατάσταση. Λόγω

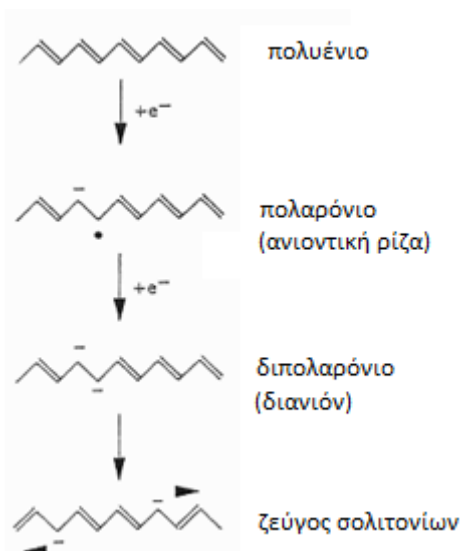
της μικρής διηλεκτρικής σταθεράς των οργανικών ημιαγωγών, της τάξης του $\epsilon \approx 3-5$, η έλξη Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής είναι ισχυρή, με αποτέλεσμα η ενέργεια σύνδεσης (Binding Energy, BE) του εξιτονίου (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής) να κυμαίνεται από 0.5 eV έως 1 eV.

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

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

Ηλεκτροχημικά, είναι γνωστό πως μετά την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από ένα μόριο, απαιτείται περισσότερη ενέργεια ώστε να αφαιρεθεί ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο, υποδηλώνοντας την αλλαγή των θέσεων των μοριακών τροχιακών σε σχέση με το επίπεδο κενού. Επιπλέον, όταν ένα ηλεκτρόνιο αφαιρείται από ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό ή προστίθεται σε ένα αντιδεσμικό π^* μοριακό τροχιακό, τότε η χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων των σ τροχιακών μεταβάλλεται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών μηκών δεσμού στο μόριο. Η ενέργεια που σχετίζεται με την αλλαγή στη γεωμετρία του μορίου είναι γνωστή ως ενέργεια γεωμετρικής αναδιοργάνωσης και το φορτίο αναφέρεται ως **πολαρόνιο**. Στο σχήμα 1.5, για παράδειγμα, φαίνεται πώς η σταδιακή αναγωγή του πολυακετυλενίου μεταβάλλει την ηλεκτρονική του δομή. Το προστιθέμενο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακών επιπέδων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Ο εντοπισμός του ηλεκτρονίου σε ένα σημείο της αλυσίδας οδηγεί σε σχηματισμό μιας τοπικής παραμόρφωσης, το πολαρόνιο, που αντιστοιχεί στο σχηματισμό μιας ανιοντικής ρίζας. Στην ίδια περιοχή μπορεί να εντοπισθεί και δεύτερο ηλεκτρόνιο και τότε σχηματίζεται το **διπολαρόνιο**. Ο εντοπισμός δύο αρνητικών φορτίων στην ίδια μικρή περιοχή δεν ευνοείται λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης των φορτίων αυτών. Η άπωση απομακρύνει τα δύο φορτία και στην περίπτωση του πολυακετυλενίου θεωρείται ότι το διπολαρόνιο δίνει τελικά τη θέση σε δυο **σολιτόνια** με αντίστοιχη αλλαγή των ηλεκτρονικών επιπέδων μέσα στο χάσμα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5.

Σε έναν ανόργανο ημιαγωγό, τα άτομα που αποτελούν τον κρύσταλλο είναι δεσμευμένα με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατομικών τροχιακών να είναι ισχυρές, οδηγώντας στη δημιουργία μιας ευρείας ζώνης, της τάξης των μερικών eV, που επιτρέπει την μεταφορά φορτίου μέσω ζώνης με υψηλή ευκινησία. Αντίθετα, οι οργανικοί κρύσταλλοι συνδέονται με ασθενείς δεσμούς van der Waals, με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μοριακών τροχιακών γειτονικών πλεγμάτων να είναι ασθενείς, οδηγώντας σε στενές ζώνες, της τάξης των 500 meV και κάτω^[3], και έτσι οι φορείς φορτίου παρουσιάζουν χαμηλή ευκινησία. Η μεταφορά φορτίου μέσω ζώνης παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ενδομοριακές δονήσεις καταστρέφουν τη συνοχή μεταξύ των γειτονικών μορίων^[4]. Έτσι, το φορτίο σκεδάζεται με μια μέση ελεύθερη διαδρομή που προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών μορίων. Συνεπώς, μεταφορά φορτίου μέσω ζώνης δεν μπορεί να επιτευχθεί και οι φορείς κινούνται μέσω αναπήδησης (hopping).



Σχήμα 1.5: Αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή του πολυακετυλενίου κατά τη σταδιακή αναγωγή του.

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

ισχυρών δεσμών Coulomb, που ονομάζονται **εξιτόνια Frenkel ή εξιτόνια μεταφοράς φορτίου**, αντίστοιχα. Το εξιτόνιο μπορεί να κινείται μέσα σε μια ζώνη εξιτονίων, δηλαδή μια ζώνη που δημιουργείται από την ηλεκτρονική σύζευξη του εξιτονίου με την γειτονική του περιοχή.

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

1.4 Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (OLEDs)

1.4.1 Εισαγωγή

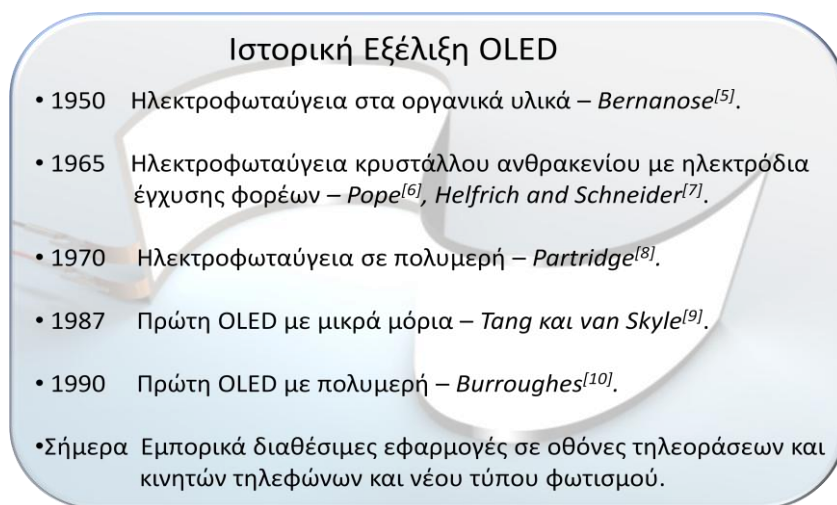
Η **Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED)** είναι μια διάταξη που αποτελείται από οργανικά ημιαγωγά υμένα, η οποία παράγει φως όταν σε αυτή εφαρμοστεί ηλεκτρικό ρεύμα. Οι διαφορές μεταξύ των οργανικών και ανόργανων LED συνίστανται τόσο στα υλικά και στον τρόπο κατασκευής τους, όσο και στο είδος του παραγόμενου φωτός. Πιο συγκεκριμένα, στις ανόργανες LEDs χρησιμοποιούνται ανόργανοι ημιαγωγοί των ομάδων III-IV του Περιοδικού Πίνακα, όπως είναι οι GaAs, GaN, GaSb κ.α., και οι διεργασίες κατασκευής τους είναι συνήθως χρονοβόρες. Οι εφαρμογές των ανόργανων LEDs είναι πολλές με πιο δημοφιλή την εφαρμογή τους σε επίπεδες οθόνες (back lighting), στο φωτισμό, στη σήμανση και στις τηλεπικοινωνίες.

Αντιθέτως, οι διατάξεις OLEDs βασίζονται σε οργανικά υλικά (μικρά μόρια ή πολυμερικά υλικά) τα οποία μπορεί να εναποτεθούν εύκολα πάνω σε ένα γυάλινο ή σε ένα εύκαμπτο πλαστικό υπόστρωμα είτε μέσω διεργασιών διαλύματος, όπως είναι η εκτύπωση μελάνης (inkjet printing) είτε μέσω εξαχνωσης μικρών οργανικών μορίων (vacuum evaporation). Οι OLEDs αποτελούν πηγές διάχυτου φωτός, σε αντίθεση με τις ανόργανες LEDs που είναι σημειακές πηγές φωτός, με δυνατότητα εκπομπής σε πολλά διαφορετικά χρώματα, όπως και του λευκού χρώματος, δίνοντάς τους τη δυνατότητα εφαρμογής τους σε οθόνες και σε φωτισμό.

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται η ιστορική εξέλιξη της τεχνολογίας των διατάξεων OLEDs μέχρι σήμερα. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, ο André Bernanose και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που παρατήρησαν την ηλεκτροφωταύγεια στα οργανικά υλικά^[5]. Η ηλεκτροφωταύγεια είναι ένα φαινόμενο όπου το υλικό είναι ικανό να εκπέμπει φως ανταποκρινόμενο στο ηλεκτρικό ρεύμα. Μια δεκαετία αργότερα, ο Martin Pope και η ομάδα του ανέπτυξαν έναν τρόπο ώστε να εφαρμόζεται τάση σε έναν οργανικό κρύσταλλο και περιέγραψαν τις απαραίτητες ενεργειακές προϋποθέσεις των επαφών για την έγχυση ηλεκτρονίων και οπών από το ηλεκτρόδιο στον οργανικό κρύσταλλο^[6]. Οι επαφές αυτές αποτελούν την βάση έγχυσης φορέων φορτίου, ένα μηχανισμό της ηλεκτροφωταύγειας, για τις σύγχρονες διατάξεις OLEDs. Επίσης, το 1965, οι Καναδοί Helfrich και Schneider, δημιούργησαν ηλεκτροφωταύγεια έγχυσης-

επανασύνδεσης σε έναν κρύσταλλο ανθρακενίου, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια έγχυσης ηλεκτρονίων και οπών^[7]. Ωστόσο, η απόδοση όλων αυτών των διαδικασιών περιοριζόταν από την κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα των τότε σύγχρονων οργανικών υλικών. Αυτό βελτιώθηκε αργότερα με την ανάπτυξη ιδιαίτερα αγώγιμων πολυμερών. Η ηλεκτροφωταύγεια στα πολυμερή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970 από τον Roger Partridge, όπου ένα υμένιο πολυ(9-βινυλική καρβαζόλης) (poly(n-vinylcarbazole), PVK) – ένα υψηλά αγώγιμο πολυμερές – πάχους 2.2 μm τοποθετήθηκε μεταξύ δύο ηλεκτροδίων έγχυσης φορέων φορτίου^[8].

Πίνακας 1.1: Ιστορική εξέλιξη της τεχνολογίας των διατάξεων OLEDs.



Η πρώτη οργανική δίοδος εκπομπής φωτός βασισμένη σε μικρά μόρια κατασκευάστηκε από τους Tang και van Skyle το 1987, οπότε παρουσιάστηκε μια νέα δομή δύο στρωμάτων με ξεχωριστά στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών, έτσι ώστε η επανασύνδεση και η εκπομπή φωτός να λαμβάνει χώρα στο οργανικό στρώμα που βρίσκεται ανάμεσα στα δύο στρώματα μεταφοράς φορέων^[9]. Η νέα αυτή δομή της οργανικής δίοδου είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της τάσης λειτουργίας και την αύξηση της απόδοσης της διάταξης, οδηγώντας σε μια νέα εποχή έρευνας και κατασκευής διατάξεων OLEDs. Η έρευνα ηλεκτροφωταύγειας στα πολυμερή σημείωσε σημαντική πρόοδο το 1990, οπότε και ο Burroughes ανέφερε μια διάταξη εκπομπής πράσινου φωτός υψηλής απόδοσης χρησιμοποιώντας το πολυμερές PPV (poly(p-phenylene vinylene)) (πολυμερές πολύ πιο αποδοτικό από το PVK) ως στρώμα εκπομπής φωτός πάχους 100 nm^[10].

Έκτοτε η τεχνολογία κατασκευής των OLEDs έχει κάνει τεράστια άλματα προόδου, με αποτέλεσμα σήμερα οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός να είναι εμπορικά διαθέσιμες. Οι OLEDs βρίσκουν σήμερα εφαρμογή μεταξύ άλλων, σε οθόνες τηλεοράσεων, κινητών τηλεφώνων, και φορητών ψηφιακών συσκευών παραγωγής πολυμέσων και σχεδόν όλες οι εταιρίες κατασκευής ηλεκτρονικών συσκευών, όπως η Samsung, η LG, η Motorola κ.α., έχουν παρουσιάσει στην αγορά συσκευές με ενσωματωμένες OLEDs.

Εκτός από τις εφαρμογές τους στις ηλεκτρονικές συσκευές, οι OLEDs χρησιμοποιούνται για φωτισμό, ενώ παράλληλα διάφορες εταιρίες φωτισμού, όπως η Osram και η Philips Lighting, έχουν υιοθετήσει την τεχνολογία τους. Επίσης, η αυτοκινητοβιομηχανία BMW χρησιμοποιεί τις OLEDs στα φώτα στο πίσω μέρος του αυτοκινήτου, όπως και στον εσωτερικό του χώρο.

Οι οργανικές διόδους εκπομπής προσφέρουν πολλά **πλεονεκτήματα** στην τεχνολογία κατασκευής οθονών και διατάξεων φωτισμού καθώς:

1. τα οργανικά υμένια από τα οποία αποτελείται μια OLED είναι πολύ λεπτά, της τάξης των νανομέτρων, και ως εκ τούτου οι διατάξεις είναι πολύ ελαφριές,
2. το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κατασκευάζεται μια OLED μπορεί να είναι εύκαμπτο, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τα άκαμπτα γυάλινα υποστρώματα, όπως των οθονών υγρού κρυστάλλου (LCD),
3. υπάρχει δυνατότητα κατασκευής νέου τύπου οθονών, δηλαδή εύκαμπτων, υπέρλεπτων και διαφανών,
4. έχουν μεγάλη φωτεινότητα,
5. έχουν μεγάλη αντίθεση (έως και 2.000.000:1),
6. είναι θερμικά ανθεκτικές, και
7. έχουν χαμηλή κατανάλωση ενέργειας

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα και εφαρμογές τους σε καθημερινής χρήσης ηλεκτρονικές συσκευές, οι OLEDs εξακολουθούν να έχουν κάποια **μειονεκτήματα**, όπως είναι:

1. Ο χρόνος ζωής των διατάξεων. Οι κόκκινες και πράσινες OLEDs έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής (από 60.000 έως 225.000 ώρες λειτουργίας) από τις μπλε διατάξεις που έχουν χρόνο ζωής 14.000 ώρες.
2. Οι διεργασίες κατασκευής τους. Προς το παρόν οι διεργασίες κατασκευής των OLEDs είναι πολύ ακριβές.
3. Η ευαισθησία σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι OLEDs είναι πολύ ευαίσθητες στο νερό, και μπορεί εύκολα να καταστραφούν από αυτό.

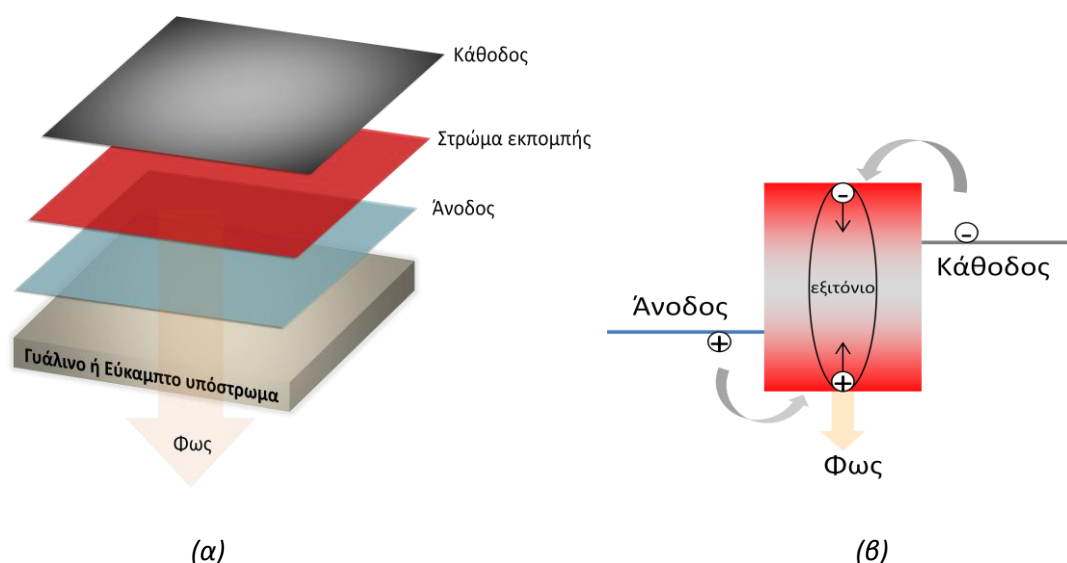
1.4.2 Αρχή Λειτουργίας και Μεγέθη Χαρακτηρισμού των OLEDs

Η πιο απλή δομή μιας οργανικής διόδου εκπομπής φωτός αποτελείται από ένα λεπτό οργανικό υμένιο, που αποτελεί το στρώμα εκπομπής της διάταξης, το οποίο έχει εναποτεθεί μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (άνοδος και κάθοδος), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6 (α).

Όταν εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού στα δύο ηλεκτρόδια, τότε ηλεκτρόνια και οπές εγχέονται στο οργανικό στρώμα εκπομπής από την κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα. Οι φορείς αυτοί, όταν βρεθούν στο οργανικό στρώμα δημιουργούν μια διεγερμένη κατάσταση, το εξιτόνιο (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής), η οποία αποδιεγείρεται με εκπομπή ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, μια πολυμερική LED είναι μια διάταξη

διπλής έγχυσης φορέων φορτίου. Τα ηλεκτρόνια εγχέονται από την κάθοδο και μεταφέρονται στο επίπεδο LUMO του οργανικού υμενίου, ενώ οι οπές εγχέονται από την άνοδο της διάταξης και μεταφέρονται στο επίπεδο HOMO του οργανικού ημιαγωγού, η επανασύνδεση των οποίων οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας. Στο σχήμα 1.6 (β), παριστάνεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας μιας OLED, με βασικά βήματα, όπως έχει ήδη αναφερθεί:

- Έγχυση φορέων από τα δύο ηλεκτρόδια και μεταφορά τους στο στρώμα εκπομπής
- Επανασύνδεση των φορέων – δημιουργία εξιτονίου
- Αποδιέγερση εξιτονίου με εκπομπή φωτός



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση: (α) οργανικής διόδου εκπομπής φωτός και (β) αρχής λειτουργίας μιας OLED.

Η έγχυση των φορέων φορτίου εξαρτάται από τον ενεργειακό φραγμό στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού υλικού, ενώ η μεταφορά τους σχετίζεται με την ευκινησία τους στο οργανικό υμένιο. Η ευκινησία των φορέων στα οργανικά υλικά είναι σχετικά χαμηλότερη σε σχέση με τα ανόργανα υλικά, επηρεάζοντας σημαντικά την απόδοση δημιουργίας εξιτονίων. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση δημιουργίας εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι η μικρότερη ευκινησία των οπών σε σχέση με αυτή των ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε ανισορροπία των φορέων στο οργανικό στρώμα. Η έγχυση των φορέων λαμβάνει χώρα μέσω διαφόρων μηχανισμών που εξαρτώνται από τον ενεργειακό φραγμό στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού, με κυριότερους το μηχανισμό έγχυσης μέσω σήραγγας (tunneling) και το μηχανισμό μέσω θερμιοντικής εκπομπής, όπως περιγράφεται αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 2.

Η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, δηλαδή η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών και η δημιουργία εξιτονίου, περιγράφεται σαν μια διμοριακή χημική αντίδραση. Ο ρυθμός αυτής της χημικής αντίδρασης

σχετίζεται με τη διάχυση των φορέων στο στρώμα εκπομπής και ονομάζεται **επανασύνδεση τύπου Langevin (Langevin type recombination)**. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων είναι μικρότερη από την κρίσιμη ακτίνα Coulomb, r_c , που εκφράζει την απόσταση δράσης της ηλεκτροστατικής έλξης Coulomb μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής και δίνεται από τη σχέση 1.1:

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (1.1)$$

όπου, q είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, k η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία. Επομένως, αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση $T = 300$ K, που είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος, και $\epsilon = 3$, που είναι η διηλεκτρική σταθερά για τα περισσότερα πολυμερή π-σύζευξης, προκύπτει $r_c = 185$ Å, τιμή πολύ μεγαλύτερη από την απόσταση μεταξύ των συζευγμένων τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας που είναι συνήθως της τάξης των 10 Å. Η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών καθορίζεται μέσω της σταθερά επανασύνδεσης Langevin που δίνεται από τη σχέση 1.2:

$$\gamma = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.2)$$

όπου, e είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου, μ_e η ευκινησία των ηλεκτρονίων και μ_h η ευκινησία των οπών. Η σχέση 1.2 προκύπτει από τη σχέση $\gamma = 4\pi r_c D$ και την εξίσωση του Einstein $eD = (\mu_e + \mu_h)kT$, όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης των φορέων και αναφέρεται στη χρονική διασπορά των μεταφερόμενων φορέων φορτίου. Επίσης, από τη σχέση 1.2 προκύπτει ο λόγος γ/μ , ο οποίος εκφράζει την ισορροπία μεταξύ της επανασύνδεσης και της μεταφοράς των φορέων λόγω του ηλεκτροστατικού τους πεδίου. Η ευκινησία, μ , των φορέων εξαρτάται από το ηλεκτροστατικό πεδίο, σε αντίθεση με τη σταθερά Langevin, γ , που είναι ανεξάρτητη αυτού.

Τέλος, η απόδοση επανασύνδεσης, n_{rec} , είναι ο λόγος της πυκνότητας ρεύματος Langevin, J_L , ($J_L = \frac{\gamma np}{d}$), όπου n και p είναι οι πυκνότητες συγκέντρωσης ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα, και d είναι το πάχος της ζώνης επανασύνδεσης, που είναι πολύ μικρότερο από το πάχος του οργανικού υμενίου), προς τη συνολική πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει τη διάταξη OLED:

$$n_{rec} = \frac{J_L}{J_{ολ}} \quad (1.3)$$

Η απόδοση επανασύνδεσης είναι μέγιστη όταν η συγκέντρωση των φορέων στο οργανικό στρώμα εκπομπής είναι μέγιστη αλλά και ισορροπημένη (συγκέντρωση ηλεκτρονίων ίση με συγκέντρωση οπών), ώστε το ρεύμα διαρροής να είναι μηδενικό και να μην προστίθεται στο ολικό ρεύμα που διαρρέει τη

διάταξη. Αυτό επιτυγχάνεται όταν οι επαφές μεταξύ των ηλεκτροδίων και του στρώματος εκπομπής είναι ωμικές και οι ευκινήσιες ηλεκτρονίων και οπών είναι ίσες.

Η επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής οδηγεί στη δημιουργία μιας ουδέτερης διεγερμένης κατάστασης, το εξιτόνιο. Το εξιτόνιο μπορεί να είναι απλής (singlet) ή τριπλής (triplet) κατάστασης, αν ο προσανατολισμός των σπιν (spin) είναι αντιπαράλληλος ή παράλληλος, αντίστοιχα. Γενικά, ο λόγος των απλών προς τις τριπλές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα εξιτόνιο είναι 1:3, που σημαίνει πως υπάρχει 25 % πιθανότητα ένα εξιτόνιο να βρεθεί σε μια απλή κατάσταση και 75 % πιθανότητα να βρεθεί σε μια τριπλή κατάσταση. Στα περισσότερα οργανικά μόρια, η αποδιέγερση ενός εξιτονίου απλής κατάστασης οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας, ενώ τα εξιτόνια τριπλών καταστάσεων αποδιεγείρονται θερμικά, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Σημειώνεται πως, όταν το υλικό φωτοεκπομπής είναι ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης, συνήθως της 2^{ης} ή 3^{ης} σειράς του Περιοδικού Πίνακα, τότε τα εξιτόνια τριπλών καταστάσεων μπορεί να αποδιεγερθούν ακτινοβολώντας. Η εκπομπή ακτινοβολίας λόγω της αποδιέγερσης των εξιτονίων τριπλών καταστάσεων είναι κατά κανόνα απαγορευμένη. Ωστόσο, λαμβάνει χώρα μέσω της σύζευξης της τροχιακής στροφορμής με τη στροφορμή του σπιν (spin-orbit coupling, SOC) κατά την οποία ισχύει η αρχή διατήρησης της συνολικής στροφορμής. Τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή SOC, που οφείλεται κυρίως στον μεγάλο ατομικό αριθμό τους, όπως είναι το παλλάδιο (Pd, Z=1500), το ιρίδιο (Ir, Z=3910) και η πλατίνα (Pt, Z=4480).

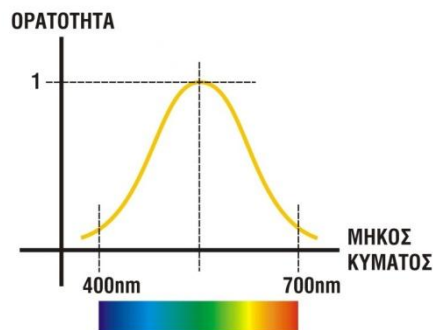
Τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό μιας διάταξης OLED είναι τα παρακάτω:

1. Φωτεινότητα

Ως **φωτεινότητα (Luminance, μονάδες cdm^{-2})** ορίζεται η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός από μια πηγή σε σχέση με αυτό που αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο μάτι σε κάθε μήκος κύματος. Η απόκριση του ανθρώπινου ματιού συναρτήσεται του μήκους κύματος της ακτινοβολίας αναπαρίσταται από την καμπύλη φωτονικής απόδοσης που φαίνεται στο σχήμα 1.7^[11], η οποία έχει Γκαουσιανή (Gaussian) μορφή. Το μέγιστο της καμπύλης φωτονικής απόδοσης αντιστοιχεί στη πράσινη-κίτρινη περιοχή του φάσματος, όπου η ανθρώπινη όραση είναι πιο ευαίσθητη, ενώ η απόκριση του ανθρώπινου ματιού μειώνεται απότομα προς την κόκκινη ή μπλε περιοχή του φάσματος. Η σημασία της καμπύλης αυτής παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχεδιασμό των διόδων εκπομπής φωτός. Έτσι, για μια πράσινη εκπομπή φωτός, εκπέμπεται ένας συγκεκριμένος αριθμός φωτονίων από ένα συγκεκριμένο αριθμό οπτικών ή ηλεκτρικών διεγέρσεων, που αντιστοιχούν σε μια συγκεκριμένη τιμή φωτεινότητας. Για μια κόκκινη εκπομπή φωτός, όμως, ο αριθμός των διεγέρσεων στον ίδιο χρόνο πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερος ώστε να αντιστοιχεί στην ίδια τιμή φωτεινότητας με την πράσινη εκπομπή. Έτσι, τα υλικά που παρουσιάζουν παρόμοιες κβαντικές αποδόσεις φθορισμού, εκπέμπουν περισσότερα φωτόνια, που σημαίνει πως παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές ρεύματος. Επομένως, για να έχουν τα υλικά εκπομπής φωτός ίδιες τιμές φωτεινότητας πρέπει να

έχουν διαφορετικές κβαντικές αποδόσεις (για παράδειγμα τα κόκκινα και μπλε υλικά έχουν μεγαλύτερες κβαντικές αποδόσεις από τα πράσινα).

Η εκπομπή μια διάταξης OLED θεωρείται ότι παρουσιάζει μια λαμπερτιανή κατανομή, δηλαδή η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας είναι ανεξάρτητη της γωνίας θέασης. Επιπλέον, μια διάταξη OLED δεν είναι μια σημειακή πηγή φωτός, όπως είναι οι λαμπτήρες πυρακτώσεως, καθώς η φωτεινή ακτινοβολία εκπέμπεται από ολόκληρη την επιφάνεια της διάταξης και όχι από ένα σημείο. Γι' αυτό το λόγο η ένταση της φωτεινότητας δίνεται σε cdm^{-2} και όχι σε cd . Τέλος, για το χαρακτηρισμό μιας διάταξης OLED αναφέρεται τόσο η μέγιστη τιμή της φωτεινότητας όσο και ορισμένες τιμές φωτεινότητας ως σημεία αναφοράς όταν δίνονται τιμές τάσης λειτουργίας και αποδόσεων (για παράδειγμα 100 cdm^{-2} , 1.000 cdm^{-2} , 10.000 cdm^{-2} κλπ.).



Σχήμα 1.7: Καμπύλη απόκρισης του ανθρώπινου ματιού στο φως ανάλογα με το μήκος κύματος αυτού.

2. Χαρακτηριστικές Τάσης

I. Ως τάση ανοίγματος της διόδου (turn-on voltage, $V_{\text{turn-on}}$) ορίζεται η τάση στην οποία ξεκινάει να εκπέμπεται φως. Ιδανικά, η $V_{\text{turn-on}}$ ισούται με το λόγο του ενεργειακού χάσματος του υλικού φωτοεκπομπής, E_g , προς το φορτίο του ηλεκτρονίου, e : $V_{\text{turn-on}} = E_g/e$. Συνήθως, η τάση ανοίγματος που μετράται είναι μεγαλύτερη λόγω του ενεργειακού φραγμού που υπάρχει στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού υλικού, αλλά και ενός περιοριστικού παράγοντα που επιβάλλεται από το σύστημα μέτρησης του εκπεμπόμενου φωτός. Έτσι, η $V_{\text{turn-on}}$ ορίζεται ως η τάση στην οποία η φωτεινότητα είναι 1 cdm^{-2} . Αξίζει να σημειωθεί ότι σε συστήματα χαμηλής φωτεινότητας ως $V_{\text{turn-on}}$ θεωρείται η τάση στην οποία η φωτεινότητα είναι 0.1 cd/m^2 , ενώ σε συστήματα υψηλής φωτεινότητας θεωρείται η τάση στην οποία η φωτεινότητα είναι 10 cdm^{-2} .

II. Η τάση λειτουργίας (operating voltage, V_{op}) ορίζεται με βάση τη φωτεινότητα και εξαρτάται από την εφαρμογή και τον τύπο της διάταξης εκπομπής. Έτσι, για χαμηλής φωτεινότητας διατάξεις, όπως είναι π.χ. οι επίπεδες οθόνες, V_{op} είναι η τάση που χρειάζεται να εφαρμοστεί ώστε να επιτευχθεί φωτεινότητα 100

cdm^{-2} , ενώ για υψηλής φωτεινότητας διατάξεις που προορίζονται για εφαρμογές φωτισμού η V_{op} έχει υψηλότερες τιμές (δηλαδή 1.000 cdm^{-2} ή 10.000 cdm^{-2}).

3. Απόδοση

Η απόδοση μιας διάταξης OLED μπορεί να εκφραστεί με τρεις τρόπους^[12]:

I. Απόδοση φωτεινότητας, n_l (μονάδες cd/A): ορίζεται ως ο λόγος της φωτεινότητας, L , της διάταξης προς την πυκνότητα ρεύματος, J , και αποτελεί έναν απλό τρόπο σύγκρισης της απόδοσης των διατάξεων OLEDs σε όλη την περιοχή λειτουργίας τους:

$$n_l = \frac{L}{J} \quad (1.4)$$

II. Απόδοση φωτεινής ισχύος, n_p (μονάδες lm/W): ορίζεται ως ο λόγος της απόδοσης φωτεινότητας, n_l , προς την εφαρμοζόμενη τάση, V , και αποτελεί μια ένδειξη της κατανάλωσης της διάταξης κατά τη λειτουργία σε μια συγκεκριμένη τάση, V :

$$n_p = \pi \frac{n_l}{V} \quad (1.5)$$

(εφόσον η εκπομπή θεωρείται λαμπερτιανή ισχύει ότι $1 \text{ cd} = \pi \text{ lm}$).

III. Κβαντική απόδοση (%): διακρίνεται σε εσωτερική και εξωτερική κβαντική απόδοση:

III. A. Εσωτερική κβαντική απόδοση, n_{int} : είναι ο λόγος του αριθμού των παραγόμενων φωτονίων μέσα στη διάταξη προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων που διαρρέουν το εξωτερικό κύκλωμα. Μετράται πειραματικά με χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης και ισούται με το γινόμενο^[13]:

$$n_{int} = n_{PL} n_{s/t} n_{rec} \quad (1.6)$$

όπου, n_{PL} είναι η κβαντική απόδοση της φωτοφωταύγειας, $n_{s/t}$ η πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου απλής (singlet) ή τριπλής (triplet) κατάστασης και n_{rec} η πιθανότητα επανασύνδεσης (recombination) ηλεκτρονίου-οπής.

III. B. Εξωτερική κβαντική απόδοση, n_{ext} : ορίζεται ως ο λόγος των παραγόμενων φωτονίων που εξέρχονται τελικά από τη διάταξη προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων που διαρρέουν το κύκλωμα. Ουσιαστικά, πρόκειται για το γινόμενο της εσωτερικής κβαντικής απόδοσης και ενός παράγοντα που λαμβάνει υπόψιν οπτικά φαινόμενα, όπως είναι η κυματοδηγηση του φωτός στα διάφορα στρώματα της διάταξης και οι εσωτερικές ανακλάσεις, τα οποία μειώνουν το ποσοστό της φωτεινής ακτινοβολίας που εξέρχεται από τη διάταξη σε σύγκριση με το φως που παρήχθη από το ενεργό υλικό. Μετράται πειραματικά με χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης, εφόσον όμως καλυφθούν κατάλληλα τα άκρα της διάταξης ώστε να καταγραφούν μόνο τα φωτόνια που εξέρχονται κατά την κατακόρυφη διεύθυνση και δίνεται από τη σχέση:

$$n_{ext} = n_{int} n_c = n_{PL} n_{s/t} n_{rec} n_c \quad (1.7)$$

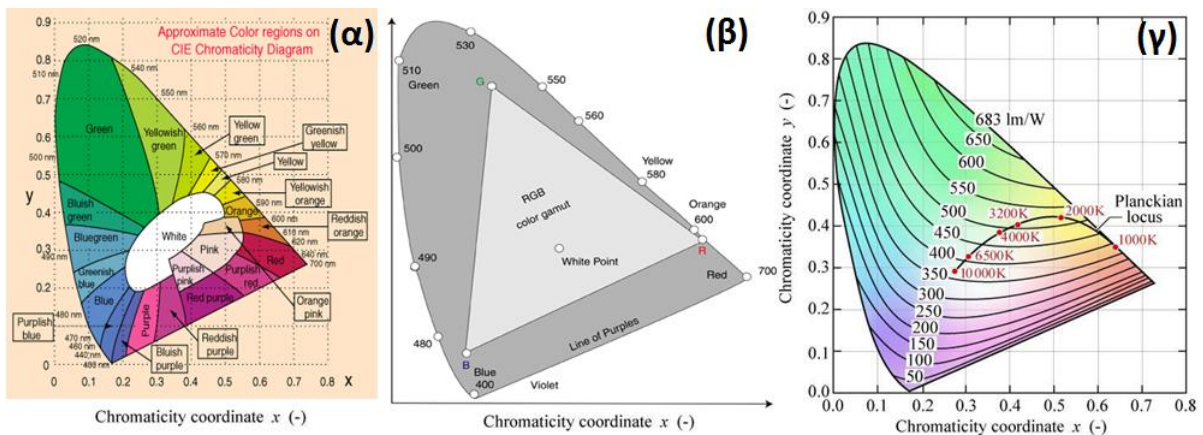
όπου, n_c είναι η απόδοση απόζευξης του φωτός από τη διάταξη κατά την κατακόρυφη διεύθυνση θέασης (outcoupling).

4. Χρόνος Ζωής

Ως **χρόνος ζωής** της διόδου ορίζεται ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι η αρχική φωτεινότητα της διόδου να μειωθεί κατά 50 %, όταν εφαρμοστεί μια σταθερή πυκνότητα ρεύματος. Πρόκειται δηλαδή για το χρόνο που χρειάζεται ώστε η απόδοση ισχύος να ισούται με το μισό της αρχικής τιμής, διατηρώντας σταθερή τη φωτεινότητα και αυξάνοντας σταδιακά την τάση (και επομένως το ρεύμα που διαρρέει τη διόδο). Συνήθως, στη βιομηχανία υπολογίζεται ως προς το 70 % της αρχικής τιμής.

5. Χρώμα Εκπομπής

I. Το **χρώμα εκπομπής** μιας διάταξης OLED καθορίζεται με βάση τις χρωματικές συντεταγμένες (x,y) , όπως αυτές έχουν καθοριστεί από την Commission Internationale de l' Eclairage (CIE coordinates). Οι συντεταγμένες αυτές αναπαριστούν τη θέση του χρώματος του φωτός που εκπέμπεται από τη διάταξη στο χρωματικό τρίγωνο (Σχήμα 1.8) και προκύπτουν από την ολοκλήρωση του φάσματος εκπομπής ως προς το μήκος κύματος σε σχέση με την απόκριση του ανθρώπινου ματιού στο κάθε μήκος κύματος (χρώμα)^[11].



Σχήμα 1.8: Χρωματικά τρίγωνα σύμφωνα με τις συντεταγμένες (x,y) κατά CIE^[14]. (α) Οι συντεταγμένες των χρωμάτων που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένο μήκος κύματος βρίσκονται στην περίμετρο του τριγώνου, ενώ το λευκό βρίσκεται στο κέντρο του τριγώνου με συντεταγμένες $(0.33, 0.33)$. (β) Οι συντεταγμένες των τριών βασικών χρωμάτων κόκκινο-πράσινο-μπλε (R-G-B). (γ) Η μέγιστη θεωρητική απόδοση φωτεινής ισχύος σε σύγκριση με τις χρωματικές συντεταγμένες (x,y) .

II. Ο **χρωματικός δείκτης (Colour Rendering Index, CRI)** αναφέρεται στο «φαινόμενο» χρώμα ενός αντικειμένου, δηλαδή στο χρώμα που αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο μάτι όταν ένα αντικείμενο φωτίζεται με μια πηγή λευκού χρώματος σε σύγκριση με το χρώμα του ίδιου αντικειμένου εάν αυτό φωτιστεί με μια ιδανική πηγή (δηλαδή μια πηγή ακτινοβολίας μέλανος σώματος). Ο χρωματικός δείκτης είναι ένας

ποιοτικός δείκτης του λευκού χρώματος και λαμβάνει τιμές από 0 έως 100 (σημειώνεται ότι η ιδανική πηγή λαμβάνει την τιμή 100).

1.4.3 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης των OLEDs

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, η εξωτερική κβαντική απόδοση των διατάξεων OLEDs εξαρτάται από την έγχυση των φορέων (ηλεκτρονίων – οπών) από τα ηλεκτρόδια, τη μεταφορά τους στο οργανικό στρώμα εκπομπής, τη δημιουργία του εξιτονίου και τελικά την αποδιέγερση του εξιτονίου και την εκπομπή ακτινοβολίας. Για να αυξηθεί η απόδοση και η φωτεινότητα, όπως επίσης και να μειωθεί η τάση λειτουργίας μιας OLED, είναι απαραίτητη η αποτελεσματική και ισορροπημένη έγχυση και μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών από την κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα. Για να επιτευχθεί αυτό, χρησιμοποιούνται ενδιάμεσα στρώματα, τροποποιώντας τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού, όπως περιγράφεται αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 2. Η απόδοση των διατάξεων OLEDs έχει αποδειχθεί πως εξαρτάται σημαντικά από τις ιδιότητες αυτών των διεπιφανειών, οι οποίες υπαγορεύουν τις ιδιότητες έγχυσης, μεταφοράς και επανασύνδεσης των φορέων. Συνεπώς, έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες τροποποίησης των διεπαφών ηλεκτροδίου/οργανικού στρώματος εκπομπής ακτινοβολίας, ώστε να αυξηθεί η απόδοση των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός^[15,16]. **Η τροποποίηση των διεπαφών μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οργανικού ημιαγωγού μιας οργανικής οπτοηλεκτρονικής διάταξης αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης των διατάξεων αυτών.**

1.4.4 Είδη των OLEDs

Τα είδη των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός διαχωρίζονται με βάση τον τύπο των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Έτσι οι διατάξεις OLEDs διακρίνονται σε:

1. **Οργανικές διόδους εκπομπής φωτός μικρών μορίων (small molecule OLEDs, sm-OLEDs)**, όπου το στρώμα εκπομπής αποτελείται από οργανικά μόρια μικρού μοριακού βάρους. Τα υμένια των οργανικών μορίων εναποτίθενται κυρίως μέσω εξάχνωσης υπό κενό, υπάρχουν όμως περιπτώσεις οργανικών μορίων που μπορεί να εναποθεθούν με διεργασίες διαλυμάτων. Τα πλεονεκτήματα αυτών των διατάξεων είναι η καλή ποιότητα και ο έλεγχος του πάχους του οργανικού υμενίου, που επιτυγχάνονται με την εναπόθεσή του μέσω εξάχνωσης υπό κενό, όμως οι διεργασίες εναπόθεσής τους αυξάνουν την πολυπλοκότητα και το κόστος κατασκευής των sm-OLEDs. Παρόλα αυτά, οι καλύτερες αποδόσεις για τις διατάξεις OLEDs που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα αφορούν διατάξεις βασισμένες σε μικρά οργανικά μόρια, τα υμένια των οποίων έχουν εναποτεθεί μέσω εξάχνωσης υπό κενό^[17,18].

2. **Πολυμερικές δίοδοι εκπομπής φωτός (Polymer LEDs, PLEDs)**, όπου βασίζονται στα πολυμερή ως στρώματα εκπομπής, η εναπόθεση των οποίων γίνεται μέσω διαλύματος, όπως είναι η εκτύπωση μελάνης (inkjet printing), η εναπόθεση με μηχανική περιστροφή (spin coating) κ.α. Το πάχος των πολυμερικών στρωμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση του πολυμερούς, τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα και τις συνθήκες εναπόθεσης. Η απόδοση των PLEDs περιορίζεται από την έγχυση ηλεκτρονίων και οπών στα ηλεκτρόδια. Η επίτευξη ισορροπημένης έγχυσης και η μεταφορά φορέων βασίζεται στην εισαγωγή ενός πολυμερικού αγωγίμου υμενίου μεταξύ του ηλεκτροδίου και του πολυμερικού υλικού ώστε να διευκολύνει τη μεταφορά των φορέων. Σε ότι αφορά την άνοδο μιας PLED επιλέγεται ένα διαφανές αγωγίμο υμένιο υψηλού έργου εξόδου, όπως είναι το οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (**Indium Tin Oxide, ITO**), ώστε να βρίσκεται κοντά στο επίπεδο HOMO των περισσοτέρων πολυμερών (περίπου 5 eV), ενώ για την κάθοδο προτιμώνται μέταλλα χαμηλού έργου εξόδου, ώστε να ταιριάζει με το επίπεδο LUMO των περισσοτέρων πολυμερών π-σύζευξης (περίπου 3.5 eV), όπως είναι το αλουμίνιο και ο άργυρος.
3. **Υβριδικές δίοδοι εκπομπής φωτός (Hybrid LEDs, HyLEDs)**, όπου ενώ το στρώμα εκπομπής της διάταξης αποτελείται από κάποιο οργανικό υλικό, τα στρώματα έγχυσης/μεταφοράς φορέων βασίζονται σε ανόργανα υμένια. Τα ανόργανα υμένια εναποτίθενται είτε από διάλυμα είτε με μεθόδους εξάχνωσης μεταξύ των ηλεκτροδίων και των οργανικών υμενίων και ενισχύουν την έγχυση και μεταφορά των φορέων. Μια μεγάλη κατηγορία ανόργανων υλικών, όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 2, που χρησιμοποιούνται ως **διεπιφανειακά υμένια (Interfacial Layers, ILs)** είναι τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης (**Transition Metal Oxides, TMOs**), τα οποία συνδυάζουν την υψηλή διαπερατότητα στο ορατό φάσμα και την ηλεκτρονική αγωγιμότητα με τη δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας τους και την εναπόθεσή τους σε μεγάλες επιφάνειες με οικονομικές τεχνικές.

1.5 Οργανικά Φωτοβολταϊκά (OPVs)

1.5.1 Εισαγωγή

Το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας που χρησιμοποιείται σήμερα προέρχεται από τις μη-ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως είναι το πετρέλαιο, η βενζίνη και ο άνθρακας, οι οποίες είναι περιορισμένες, ενώ οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως είναι η ηλιακή και αιολική ενέργεια, θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. Παγκοσμίως, επιχειρείται να αυξηθεί η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρισμού η οποία εστιάζεται κυρίως στη χρήση των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Παρόλα αυτά, για να εδραιωθεί η χρήση των φωτοβολταϊκών είναι απαραίτητο να μειωθεί το τεράστιο κόστος κατασκευής τους. Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις ταξινομούνται σε πρώτη, δεύτερης και τρίτης γενιάς. Τα φωτοβολταϊκά πρώτης γενιάς κατασκευάζονται από κρυσταλλικό πυρίτιο (crystalline silicon) και αποτελούν την κύρια τεχνολογία φωτοβολταϊκών διατάξεων. Τα φωτοβολταϊκά δεύτερης γενιάς είναι

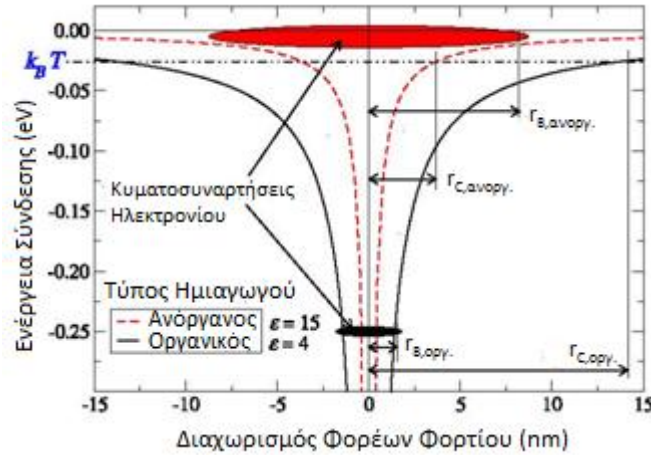
διατάξεις λεπτών υμενίων, που κατασκευάζονται από άμορφο πυρίτιο ή τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), είναι εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιούνται σε μικρά αυτόνομα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια δίνεται έμφαση στις φωτοβολταϊκές διατάξεις τρίτης γενιάς, που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς (**Organic Photovoltaics, OPVs**)^[19]. Σε αυτή τη γενιά ανήκουν και οι φωτοβολταϊκές διατάξεις με περοφσκίτη, όπου το ενεργό στρώμα των διατάξεων αποτελείται από μια ένωση τύπου περοφσκίτη. Η ένωση αυτή είναι μια οργανική-ανόργανη ένωση μολύβδου ή μια ένωση αλογόνου-κασσιτέρου.

Η μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική των οργανικών φωτοβολταϊκών, που έχει δημοσιευθεί μέχρι σήμερα, είναι περίπου 10 % και ο χρόνος ζωής τους είναι πάνω από 1000 ώρες υπό συνεχή φωτισμό^[20]. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά σε αυτές που απαιτούνται ώστε να εισαχθούν στην αγορά και να γίνουν τα οργανικά φωτοβολταϊκά εμπορικά διαθέσιμα. Παρόλα αυτά, είναι αναγκαία η σημαντική αύξηση της απόδοσης και του χρόνου ζωής τους, έτσι ώστε να εισαχθούν ευρέως στην αγορά καθώς τα ανόργανα φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν αποδόσεις πάνω από 15 % και χρόνο ζωής 25 χρόνια.

Υπάρχουν αρκετές διαφορές μεταξύ των μηχανισμών μετατροπής της ηλιακής ενέργεια σε ηλεκτρική στα ανόργανα φωτοβολταϊκά (Inorganic Photovoltaics, IPs) και στα οργανικά φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaics, OPVs). Η κύρια διαφορά τους είναι πως η απορρόφηση φωτός στα ανόργανα φωτοβολταϊκά οδηγεί στην άμεση δημιουργία (ελεύθερων) ηλεκτρονίων και οπών, ενώ στα OPVs δημιουργούνται εξιτόνια (διεγερμένη κατάσταση)^[21]. Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους (σχήμα 1.9)^[22]: (1) επειδή η διηλεκτρική σταθερά των οργανικών υλικών είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τους ανόργανους ημιαγωγούς, με αποτέλεσμα το πηγάδι δυναμικού Coulomb γύρω από το εξιτόνιο (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής) να εκτείνεται περισσότερο στους οργανικούς ημιαγωγούς απ' ό,τι στα ανόργανα υλικά, και (2) επειδή οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οργανικών μορίων είναι ασθενείς (στενό εύρος ζώνης) σε σύγκριση με τις ισχυρές ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις των ομοιοπολικά συνδεδεμένων ανόργανων ημιαγωγών, όπως το πυρίτιο, με αποτέλεσμα η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου να είναι χωρικά περιορισμένη, επιτρέποντάς του να εντοπίζεται μέσα στο πηγάδι δυναμικού της συζυγούς οπής του, και αντίστροφα. Ως εκ τούτου, ένα άρρηκτα συνδεδεμένο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (εξιτόνιο Frenkel ή εξιτόνιο μεταφοράς φορτίου) αποτελεί το σύνηθες προϊόν της απορρόφησης του φωτός από τους οργανικούς ημιαγωγούς.

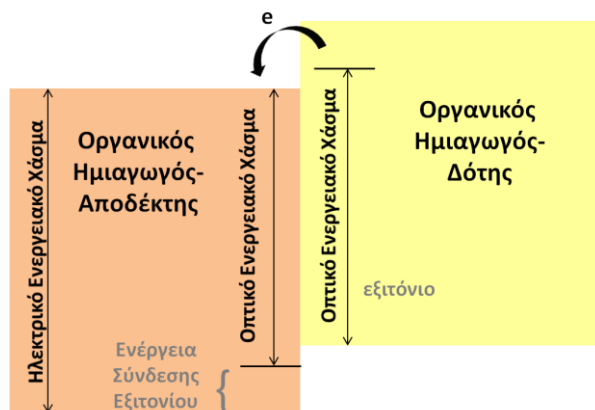
Τα οργανικά φωτοβολταϊκά είχαν ήδη κατασκευαστεί και μελετηθεί πριν από το 1986, όμως το μεγάλο βήμα έγινε από τον Tang, ο οποίος δημοσίευσε τα αποτελέσματα της έρευνάς του εκείνη τη χρονιά^[23]. Ο Tang παρουσίασε μια νέα προσέγγιση οργανικών φωτοβολταϊκών χρησιμοποιώντας δύο οργανικά υλικά με ανόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες, παρατηρώντας πως η ετεροεπιφάνεια μεταξύ των οργανικών υλικών επιτρέπει έναν εύκολο διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου εξιτονίου και συνεπώς μια βελτίωση των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων. Οι αποδόσεις των ηλιακών κελιών του έφτασαν το 1 %. Την ίδια εποχή, ο Tang

και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν την πρώτη αποδοτική οργανική δίοδο εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED)^[9] και από τότε οι OLEDs παρουσίασαν μεγάλη πρόοδο και έγιναν εμπορικά διαθέσιμες. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά έχουν αναπτυχθεί αρκετά από το 1986, αλλά βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο συγκρινόμενα με τις OLEDs.



Σχήμα 1.9: Διάγραμμα του δυναμικού Coulomb ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής με διηλεκτρική σταθερά $\epsilon=4$ (οργανικός ημιαγωγός) και $\epsilon=15$ (ανόργανος ημιαγωγός) και των κυματοσυναρτήσεων του ηλεκτρονίου^[22].

Η διάταξη OPV που περιγράφηκε από τον Tang αποτελείται από δύο στρώματα οργανικών ημιαγωγών, του δότη οπών και του αποδέκτη ηλεκτρονίων. Η ετεροεπαφή δότη-αποδέκτη (donor-acceptor heterojunction, D-A HJ) αποτελεί το κυριότερο μέρος των αποδοτικών οργανικών φωτοβολταϊκών. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο, τα εξιτόνια που δημιουργούνται από την απορρόφηση φωτός από τον δότη πρέπει πρώτα να μεταφερθούν, συνήθως μέσω διάχυσης, στην ετεροεπαφή και στη συνέχεια να διαχωριστούν, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10. Επομένως, στην ετεροεπαφή δότη-αποδέκτη οι φορείς είναι ήδη διαχωρισμένοι. Δεδομένης της ανισορροπίας μεταξύ των πυκνοτήτων φορέων, τα εξιτονικά φωτοβολταϊκά είναι διατάξεις φορέων πλειοψηφίας, σε αντίθεση με τα IPVs που είναι διατάξεις φορέων μειονότητας. Η ενέργεια ενός θερμικά διεγερμένου εξιτονίου, που αποτελεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα του οργανικού ημιαγωγού, είναι μικρότερη από την ενέργεια ενός ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, που αποτελεί το ηλεκτρικό ενεργειακό χάσμα του οργανικού ημιαγωγού, η διαφορά των οποίων δίνει την ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου. Η θερμοδυναμική απαίτηση για τον διαχωρισμό του εξιτονίου στη διεπιφάνεια των δύο οργανικών ημιαγωγών είναι πλέον ξεκάθαρη: η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων HOMO, E_H , (ή LUMO, E_L) των δύο οργανικών ημιαγωγών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου.

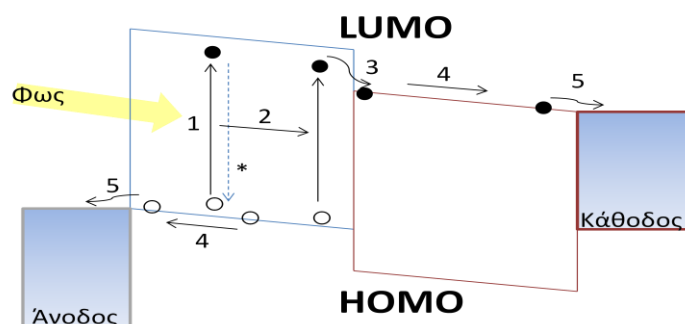


Σχήμα 1.10: Ενεργειακό διάγραμμα εξιτονικού οργανικού φωτοβολταϊκού. Το εξιτόνιο που δημιουργείται στον οργανικό ημιαγωγό-δότη από την απορρόφηση φωτός, δεν έχει αρκετή ενέργεια ώστε να διαχωριστεί. Όμως η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων LUMO (ή HOMO) εξασφαλίζει ένα εξωθερμικό «μονοπάτι» για τον διαχωρισμό του εξιτονίου, παράγοντας ένα ηλεκτρόνιο στον αποδέκτη και αφήνοντας μια οπή στον δότη. Για να διαχωριστεί το εξιτόνιο πρέπει η ενεργειακή διαφορά των LUMO (ή HOMO) των δύο ημιαγωγών να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου.

1.5.2 Αρχή Λειτουργίας και Μεγέθη Χαρακτηρισμού των OPVs

Οι θεμελιώδεις φυσικές διαδικασίες των οργανικών φωτοβολταϊκών, που αποτελούν τα βασικά βήματα της αρχής λειτουργίας τους, παρουσιάζονται στο σχήμα 1.11 και είναι:

- Απορρόφηση του φωτός και δημιουργία των εξιτονίων
- Διάχυση των εξιτονίων
- Διαχωρισμός των εξιτονίων και παραγωγή των φορέων
- Μεταφορά και συλλογή των φορέων



Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας των OPVs.

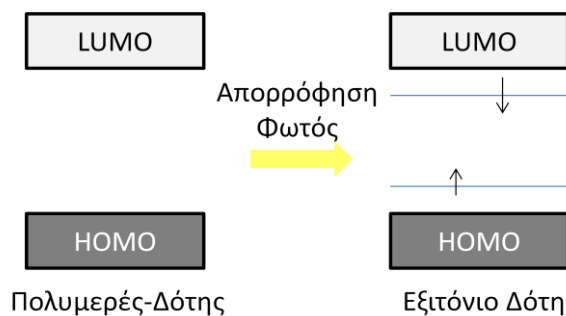
Η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη διέγερση του οργανικού ημιαγωγού-δότη της διάταξης (1), με αποτέλεσμα τη δημιουργία εξιτονίων στο πολυμερές. Τα εξιτόνια που δημιουργήθηκαν διαχέονται μέσα στο δότη (2), και όταν συναντήσουν τη διεπιφάνεια μεταξύ του δότη και αποδέκτη, τότε διαχωρίζονται και δημιουργούνται ελεύθεροι φορείς (3). Τα σχεδόν ασταθή ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη συνδέονται με δυνάμεις Coulomb, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητο

ένα ηλεκτρικό πεδίο ώστε να διαχωριστούν. Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οι ελεύθερες οπές μεταφέρονται (4), μέσω του ηλεκτρικού πεδίου που προκαλείται από τα ηλεκτρόδια με διαφορετικό έργο εξόδου, στην κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα, όπου συλλέγονται (5) και οδηγούνται στο εξωτερικό κύκλωμα. Παρόλα αυτά, αν τα εξιτόνια δημιουργηθούν πολύ μακριά από τη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη, μπορεί να αποσυντεθούν (*), παράγοντας για παράδειγμα ηλεκτροφωταύγεια. Γι' αυτό το λόγο, τα εξιτόνια πρέπει να δημιουργηθούν μέσα στο μήκος διάχυσης της διεπιφάνειας δότη-αποδέκτη^[24,25], το οποίο κυμαίνεται από 5 nm – 20 nm^[26].

1. Δημιουργία εξιτονίων

Το ενεργό στρώμα ενός οργανικού φωτοβολταϊκού, που είναι ο δότης και ο αποδέκτης, πρέπει να απορροφά ένα μεγάλο μέρος της προσπίπτουσας σε αυτό φωτεινής ακτινοβολίας, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση. Λόγω του υψηλού συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας, ϵ (της τάξης των $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), τα πολυμερή π-σύζευξης απορροφούν το φως πολύ αποδοτικά στο μέγιστο του φάσματος απορρόφησής τους, με αποτέλεσμα να απαιτείται ένα στρώμα πάχους μερικών νανομέτρων, σε αντίθεση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά, όπως τα φωτοβολταϊκά που βασίζονται στο πυρίτιο, όπου το πάχος του πυριτίου είναι της τάξης των εκατοντάδων μικρομέτρων, καθώς το πυρίτιο είναι ένας έμμεσος ημιαγωγός. Παρόλα αυτά, οι ζώνες απορρόφησης των πολυμερών είναι σχετικά στενές, σε σύγκριση με τους ανόργανους ημιαγωγούς, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις των φωτοβολταϊκών που βασίζονται σε πολυμερή να είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές των ανόργανων φωτοβολταϊκών. Στα OPVs καλύπτεται μόνο ένα τμήμα του ηλιακού φάσματος. Για παράδειγμα, για την κάλυψη του 77 % της ηλιακής ροής φωτονίων (που στο εξής θα αναφέρεται με τον όρο συντελεστής μάζας αέρα, AM 1.5 και ορίζεται ως το μήκος της οπτικής διαδρομής της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω της γήινης ατμόσφαιρας), απαιτείται ένα ενεργειακό χάσμα 1.1 eV, με την προϋπόθεση ότι η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται πλήρως από το πολυμερές, ενώ τα περισσότερα πολυμερή έχουν ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο από 1.9 eV, το οποίο καλύπτει μόνο το 30 % του AM 1.5 του ηλιακού φάσματος. Επίσης, οι χαμηλές τιμές ευκινησίας των φορέων στα περισσότερα πολυμερή περιορίζουν το πάχος του ενεργού στρώματος στα 100 nm που με τη σειρά του οδηγεί σε απορρόφηση του 60 % της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας στο μέγιστο της απορρόφησης των πολυμερών.

Όταν φωτόνια με ενέργεια πέρα από την άκρη του φάσματος απορρόφησης του οργανικού ημιαγωγού προσπίπτουν σε ένα πολυμερικό υμένιο, δημιουργείται ένα ηλεκτρόνιο και μια οπή αντίθετου σπιν, συνδεδεμένα με έλξεις Coulomb σε μια απλή διεγερμένη κατάσταση (σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12: Απορρόφηση φωτός και δημιουργία εξιτονίου.

Λόγω της χαμηλής σύζευξης μεταξύ γειτονικών μορίων, οι μοριακές διεγερμένες καταστάσεις είναι εντοπισμένες, και δεν υπάρχουν μεταβάσεις μεταξύ ζωνών, όπως συμβαίνει στους ανόργανους ημιαγωγούς. Ταυτόχρονα, η διηλεκτρική σταθερά της τάξης του 3, οδηγεί στη δημιουργία εντοπισμένων εξιτονίων ισχυρών δεσμών τύπου Frenkel. Ως εκ τούτου, οι επιδράσεις εξιτονίων είναι σημαντικές σε θερμοκρασία δωματίου, σε αντίθεση με τα ανόργανα εξιτόνια τύπου Wannier, με ενέργεια σύνδεσης (Binding Energy, BE) της τάξης του kT σε θερμοκρασία δωματίου. Ένα σημαντικό ερώτημα που προκύπτει είναι πόσο είναι το μέγεθος της ενέργειας σύνδεσης του εξιτονίου σε ένα πολυμερές. Η ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου στα συζευγμένα πολυμερή κυμαίνεται από 0.5 eV έως 1 eV ^[27], γεγονός που οφείλεται στη διαταραχή που παρουσιάζουν τα πολυμερή π-σύζευξης.

2. Έγχυση εξιτονίων

Λόγω της υψηλής ενέργειας σύνδεσης ($BE > kT$) στα συζευγμένα πολυμερή, η θερμική ενέργεια ($kT = 0.026$ eV) σε θερμοκρασία δωματίου δεν είναι επαρκής ώστε να διαχωριστεί το φωτοπαραγόμενο εξιτόνιο σε ελεύθερους φορείς. Κατά συνέπεια, οι αρχές σχηματισμού και λειτουργίας των OPVs διαφέρουν σημαντικά από τις ανόργανες διατάξεις. Γενικά, στα οργανικά φωτοβολταϊκά χρησιμοποιείται ένα υλικό-αποδέκτης ηλεκτρονίων, με σκοπό να διαχωριστεί το ισχυρά δεσμευμένο εξιτόνιο σε ελεύθερους φορείς. Το μήκος διάχυσης του εξιτονίου, L_D , που χαρακτηρίζει το αποτελεσματικό πλάτος της ενεργούς περιοχής του πολυμερικού υμενίου στη διεπιφάνεια με τον αποδέκτη, κυμαίνεται από 5 nm έως 20 nm ^[26]. Το μήκος διάχυσης του εξιτονίου είναι μικρότερο από το μήκος κύματος απορρόφησης του φωτονίου (100 nm), επομένως, η απόδοση διστρωματικών διατάξεων περιορίζεται από τον αριθμό των φωτονίων που μπορεί να απορροφηθούν εντός της περιοχής διάχυσης του εξιτονίου στη διεπιφάνεια δότη/αποδέκτη. Για την αντιμετώπιση του περιορισμένου μήκους διάχυσης του εξιτονίου στα συζευγμένα πολυμερή έχει αναπτυχθεί η δομή ετεροεπαφής κυρίου όγκου (Bulk Heterojunction) ^[28,29], όπως θα περιγραφεί παρακάτω, όπου το πολυμερές αναμιγνύεται με ένα διαλυτό υλικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Στην ιδανική περίπτωση, το μειωμένο μέγεθος της φάσης του πολυμερούς στο ενεργό στρώμα της διάταξης ορίζει πως όλα τα εξιτόνια δημιουργούνται εντός της απόστασης διάχυσης της διεπιφάνειας δότη-αποδέκτη. Ως εκ τούτου, ένα τέτοιο αμφι-συνεχόμενο δίκτυο δότη-αποδέκτη βελτιώνει την απορρόφηση των φωτονίων,

διατηρώντας έτσι ένα αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων εξιτονίων. Η διάχυση των εξιτονίων είναι επομένως μια ευεργετική διαδικασία για τα φωτοβολταϊκά που βασίζονται στα πολυμερή, καθώς ρυθμίζει τη μεταφορά της ενέργειας φωτοδιέγερσης προς τη διεπαφή δότη-αποδέκτη, όπου σχηματίζονται ελεύθεροι φορείς. Η βελτίωση της διάχυσης των εξιτονίων επιτρέπει τη χρήση παχύτερων πολυμερικών υμενίων, ενισχύοντας έτσι, την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από τον δότη και αυξάνοντας την απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

3. Διαχωρισμός εξιτονίων και παραγωγή ελεύθερων φορέων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, με αποτέλεσμα η ενέργεια σύνδεσης Coulomb του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη να είναι πολύ ισχυρή. Για παράδειγμα, για το διαχωρισμό του ηλεκτρονίου και της οπής κατά 1 nm η ενέργεια σύνδεσης Coulomb είναι 0.5 eV. Ως αποτέλεσμα, το εξιτόνιο είτε επανασυνδέεται είτε διαχωρίζεται σε ελεύθερους φορείς, όταν τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι σε θέση να διαφύγουν από την αμοιβαία έλξη Coulomb τους. Γενικά, στα οργανικά στερεά θεωρείται πως η δημιουργία φορέων είναι αποτέλεσμα του διαχωρισμού εξιτονίων απλών καταστάσεων υποβοηθούμενο από το ηλεκτρικό πεδίο και την θερμοκρασία^[30]. Η εξάρτηση της δημιουργίας φορέων από το ηλεκτρικό πεδίο περιγράφεται από την θεωρία Onsager^[31], όπου ο διαχωρισμός ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής περιγράφεται ως μια κίνηση διάχυσης φορέων, εντός του τροποποιημένου από ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο δυναμικού Coulomb. Η απόδοση διαχωρισμού των φορέων, επομένως, εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται. Για τα συζευγμένα πολυμερή, η κατάσταση είναι λίγο διαφορετική, καθώς απαιτείται ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο για το διαχωρισμό μιας απλής κατάστασης εξιτονίου. Διαπιστώθηκε πως για τα πολυμερή π-σύζευξης η παραγωγή ελεύθερων φορέων είναι μια διαδικασία δύο σταδίων: στο πρώτο σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών συνδεδεμένα με δυνάμεις Coulomb και στο δεύτερο τα ζεύγη διαχωρίζονται σε ελεύθερους φορείς^[32].

Ένα σημαντικό ερώτημα είναι αν τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών παρουσιάζονται στα συστήματα δότη-αποδέκτη, τα οποία σχετίζονται με τα διπλοστρωματικά και κυρίου όγκου φωτοβολταϊκά. Όπως έχει προταθεί, το εξιτόνιο διασπάται άμεσα σε ελεύθερους φορείς, διότι η πλεονάζουσα ενέργεια των φωτονίων χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη. Εναλλακτικά, η πλεονάζουσα ενέργεια των θερμών φορέων που δημιουργούνται αμέσως μετά τη μεταφορά φορέων, διέπει την αρχική απόσταση διαχωρισμού των ισχυρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων και οπών, και έτσι την απόδοση διαχωρισμού. Στις διπλοστρωματικές διατάξεις, η διεπαφή δότη-αποδέκτη παίζει επίσης σημαντικό ρόλο, αφού ο προσανατολισμός του ηλεκτρικού διπόλου ευνοεί τον διαχωρισμό κάθετα στη διεπαφή, σε ευθυγράμμιση με το πεδίο^[33]. Η δημιουργία διπόλου στη διεπαφή, λόγω της μεταφορά φορέων (charge transfer) πριν τη φωτοδιέγερση, εμποδίζει τη μεταφορά των οπών προς τα πίσω και μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.

Στην περίπτωση ενός ιδανικού φωτοβολταϊκού, χωρίς επανασύνδεση των φορέων, το φωτοπαραγόμενο ρεύμα μπορεί να μετρηθεί άμεσα από τους φωτοπαραγόμενους ελεύθερους φορείς. Το φωτοπαραγόμενο ρεύμα για τις οπές δίνεται από τη σχέση 1.8:

$$J_{ph} = ep\mu E \quad (1.8)$$

όπου, e είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου, p η πυκνότητα των φωτοπαραγόμενων οπών, μ η ευκινησία των οπών και E το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της διάταξης που δίνεται από τη σχέση:

$$E = \frac{V_{oc} - V}{L} \quad (1.9)$$

όπου V_{oc} είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος (όπως περιγράφεται παρακάτω), V η εφαρμοζόμενη τάση και L το πάχος του ενεργού στρώματος της διάταξης.

Η πυκνότητα των φωτοπαραγόμενων οπών εξαρτάται από το χρόνο ζωής τους, τ , και το ρυθμό παραγωγής τους, G , σύμφωνα με τη σχέση:

$$p = \tau G \quad (1.10)$$

Για μεγάλους χρόνους ζωής, όλοι οι φωτοπαραγόμενοι φορείς εξάγονται από τη διάταξη πριν επανασυνδεθούν, και ο χρόνος ζωής τους ισούται με το χρόνο μεταφοράς τους^[34]:

$$\tau_i = \frac{L^2}{\mu V} \quad (1.11)$$

Επομένως, το φωτοπαραγόμενο ρεύμα των οπών είναι:

$$J_{ph} = eGL \quad (1.12)$$

Όμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, για ένα σταθερό ρυθμό παραγωγής φορέων, το ρεύμα που παράγεται είναι ανεξάρτητο της εφαρμοζόμενης τάσης και της ευκινησίας των φορέων. Παρόλα αυτά, η σχέση 1.12 δεν είναι απόλυτα σωστή σε χαμηλές τιμές τάσης, διότι δεν έχει συμπεριληφθεί το ρεύμα διάχυσης. Επομένως, το φωτοπαραγόμενο ρεύμα συμπεριλαμβανομένου του ρεύματος διάχυσης είναι:

$$J_{ph} = eGL \left[\frac{\exp(eV / kT) + 1}{\exp(eV / kT) - 1} - \frac{2kT}{eV} \right] \quad (1.13)$$

όπου, το γινόμενο eGL είναι το φωτόρευμα κορεσμού, k η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Στην πραγματικότητα, δεν διαχωρίζονται όλα τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής σε ελεύθερους φορείς. Μόνο ένα μέρος των φωτοπαραγόμενων εξιτονίων διαχωρίζεται σε ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές (G_{max}), το οποίο εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός παραγωγής ελεύθερων φορέων περιγράφεται από τη σχέση:

$$G(T, E) = G_{\max} P(T, E) \quad (1.14)$$

όπου $P(T, E)$ είναι η πιθανότητα διαχωρισμού των φορέων στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη.

Ο ατελής διαχωρισμός όλων των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και η επανασύνδεσή τους, αποτελούν τον κύριο μηχανισμό απώλειας των οργανικών φωτοβολταϊκών.

4. Μεταφορά φορέων στο ενεργό στρώμα

Μετά την δημιουργία των εξιτονίων, τη διάχυσή τους στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη και το διαχωρισμό τους, τα ηλεκτρόνια και οι οπές εντοπίζονται στον αποδέκτη και στο δότη, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια και οι οπές πρέπει να μεταφερθούν προς τα ηλεκτρόδια ώστε να παραχθεί ρεύμα. Η μεταφορά των φορέων προς τα ηλεκτρόδια εξαρτάται, κυρίως, από την ευκινησία των φορέων στα οργανικά στρώματα δότη και αποδέκτη. Για παράδειγμα, η ευκινησία των ηλεκτρονίων ($\mu_e = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[35] στο παράγωγο φουλερενίου, PCBM, που αποτελεί τον αποδέκτη στα OPVs, είναι 4000 φορές μεγαλύτερη από την ευκινησία των οπών ($\mu_h = 5.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[36] στο πολυμερές PPV, που χρησιμοποιείται ως δότης στα οργανικά φωτοβολταϊκά. Ωστόσο, οι τιμές αυτές αφορούν μετρήσεις ευκινησίας φορέων για κάθε υμένιο χωριστά. Οι μετρήσεις της ευκινησίας ηλεκτρονίων και οπών πρέπει να γίνονται σε όλο το ενεργό στρώμα της διάταξης και όχι σε κάθε υμένιο χωριστά. Για παράδειγμα, η ευκινησία των οπών σε ένα μείγμα 20:80 wt % MDMO-PPV:PCBM ενισχύθηκε πάνω από δύο τάξεις μεγέθους συγκρινόμενη με την ευκινησία των οπών στο πολυμερές πολυ[2-μεθοξυ-5-(3,7-διμεθυλοκτυλοξυ)-1,4-φαινυλοβινυλένιο] (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MDMO-PPV),^[37] με αποτέλεσμα την πιο ισορροπημένη μεταφορά φορέων.

Ένας τρόπος αύξησης της ευκινησίας των φορέων στα πολυμερή είναι η θερμική ανόπτηση, η οποία βελτιώνει την κρυσταλλικότητα των πολυμερών, διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά των φορέων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων. Τελευταία, έχει αναφερθεί ότι με τη χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ του ενεργού στρώματος και του υποκείμενου ηλεκτροδίου μπορεί να ελεγχθεί η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα του πολυμερικού φωτοενεργού στρώματος των OPVs, βελτιώνοντας έτσι τη μεταφορά των οπών, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2.

5. Συλλογή φορέων από τα ηλεκτρόδια

Εκτός από τις προσπάθειες για τη βελτίωση των συστατικών και της σύνθεσης του ενεργού στρώματος, η τροποποίηση των ηλεκτροδίων έχει, επίσης, οδηγήσει σε βελτίωση της απόδοσης της διάταξης. Είναι γνωστό πως η συλλογή των φορέων από τα ηλεκτρόδια εξαρτάται από τον ενεργειακό φραγμό στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου. Για την αποτελεσματικότερη συλλογή φορέων είναι απαραίτητη η δημιουργία ωμικών επαφών, που σημαίνει ότι το αρνητικό και θετικό ηλεκτρόδιο ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο LUMO του αποδέκτη και το επίπεδο HOMO του δότη, αντίστοιχα. Αυτό

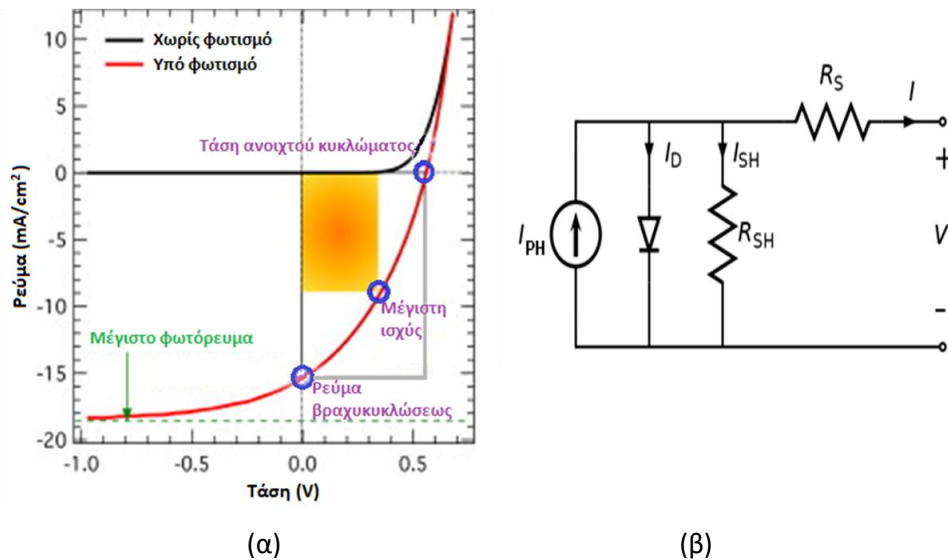
επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση ενδιάμεσων στρωμάτων συλλογής φορέων μεταξύ του ενεργού στρώματος της διάταξης και των ηλεκτροδίων. Όπως περιγράφεται αναλυτικότερα στο επόμενο Κεφάλαιο, τα ενδιάμεσα στρώματα ευθυγραμμίζουν τα επίπεδα Fermi της ανόδου και της καθόδου με τα επίπεδα HOMO του δότη και LUMO του αποδέκτη, αντίστοιχα, διευκολύνοντας τη συλλογή/εξαγωγή οπών και ηλεκτρονίων από την άνοδο και την κάθοδο της διάταξης, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της διάταξης.

Όσον αφορά το χαρακτηρισμό των οργανικών φωτοβολταϊκών, οι διατάξεις αυτές συμπεριφέρονται ηλεκτρικά σαν δίοδοι. Όταν λειτουργούν απουσία φωτός, η χαρακτηριστική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος – τάσης ($J - V$) είναι της μορφής διόδου, ενώ παρουσία φωτός μεταβάλλεται εξαιτίας της γένεσης φορέων. Στο σχήμα 1.13 (α) φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες $J - V$ παρουσία και απουσία φωτός. Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης ενός φωτοβολταϊκού υπό φωτισμό γενικά χαρακτηρίζεται από το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 1.13 (β), και είναι η πιο σημαντική μέτρηση για τον υπολογισμό της απόδοσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης. Σύμφωνα με το σχήμα 1.13 (β), το ισοδύναμο κύκλωμα του φωτοβολταϊκού περιγράφεται από μια πηγή ρεύματος και μια δίοδο, συνδεδεμένη με δύο αντιστάσεις, μία παράλληλα και μία σε σειρά^[38]. Η **παράλληλη αντίσταση**, R_{sh} , αντιπροσωπεύει την αντίσταση διακλάδωσης, που μπορεί να συμβεί σε ένα φωτοβολταϊκό κατά μήκος των επιφανειών, στην ετεροεπφή p-n, ή στα όρια της επιφάνειας διαφορετικών φάσεων. Η αντίσταση σε σειρά υπολογίζεται για όλες τις πτώσεις τάσης στα άκρα των αντιστάσεων μεταφοράς του φωτοβολταϊκού και στις συνδέσεις του με ένα φορτίο^[39]. Για μια φωτοβολταϊκή διάταξη, η παράλληλη αντίσταση προέρχεται από την επανασύνδεση φορέων φορτίου στην περιοχή διαχωρισμού, δηλαδή στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη και μπορεί, επίσης, να περιλαμβάνει την επανασύνδεση φορέων μακρύτερα από την περιοχή διαχωρισμού, δηλαδή κοντά στα ηλεκτρόδια. Για τη σειριακή αντίσταση, R_s , λαμβάνεται υπόψη η αγωγιμότητα, δηλαδή η ευκινησία των φορέων φορτίου στο αντίστοιχο μέσο μεταφοράς, που επηρεάζεται από το φορτίο χώρου, τις παγίδες φορτίου ή από άλλους φραγμούς, όπως είναι η μεταφορά μέσω αναπήδησης^[40].

Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση Shockley^[41]:

$$I = I_o \cdot \left[\exp\left(e \frac{V - IR_s}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_{PH} \quad (1.15)$$

όπου, το I_o είναι το ρεύμα απουσία φωτός, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, n ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου, V η εφαρμοζόμενη τάση, και I_{PH} το φωτόρευμα. Όπως προκύπτει από τη σχέση 1.15, για την επίτευξη υψηλής τιμής ρεύματος απαιτείται χαμηλή τιμή για την R_s και υψηλή για την R_{sh} .



Σχήμα 1.13: (α) Χαρακτηριστική καμπύλη $J - V$ φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός, και (β) ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκής διάταξης.

Ένας γρήγορος και απλός τρόπος υπολογισμού της παράλληλης και της σειριακής αντίστασης είναι ο υπολογισμός του αντιστρόφου της κλίσης της χαρακτηριστικής καμπύλης $I - V$ για $V=0$ και $V=2V_{oc}$, αντίστοιχα (σχέσεις 1.16 και 1.17 αντίστοιχα)^[42].

$$R_{sh} = -\left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=0} \tag{1.16}$$

$$R_s = -\left. \frac{dV}{dI} \right|_{V=2V_{oc}} \tag{1.17}$$

Η απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης χαρακτηρίζεται από την **πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως (short – circuit current density, J_{sc})**, από την **τάση ανοιχτού κυκλώματος (open – circuit voltage, V_{oc})** και από τον **συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF)**. Αυτές οι παράμετροι αντλούνται από το τέταρτο τεταρτημόριο του διαγράμματος $J - V$ (σχήμα 1.13 (α)).

Η **πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης** προκύπτει για $V = 0$ Volt και εξαρτάται από την παραγωγή ελεύθερων φορέων και τη μεταφορά τους προς τα ηλεκτρόδια. Παρόλο που η παραγωγή των ελεύθερων φορέων μπορεί να είναι αποδοτική, οι ελεύθεροι φορείς που είναι διαθέσιμοι στο εξωτερικό κύκλωμα περιορίζονται από την απορρόφηση των φωτονίων και τις απώλειες από τη μεταφορά τους προς τα ηλεκτρόδια. Αύξηση του J_{sc} επιτυγχάνεται τροποποιώντας τη μορφολογία και κρυσταλλικότητα του ενεργού στρώματος χρησιμοποιώντας ενδιάμεσα στρώματα, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από το ενεργό στρώμα της διάταξης, μειώνοντας τις απώλειες επανασύνδεσης των φορέων και ενισχύοντας τη μεταφορά των φορέων^[43].

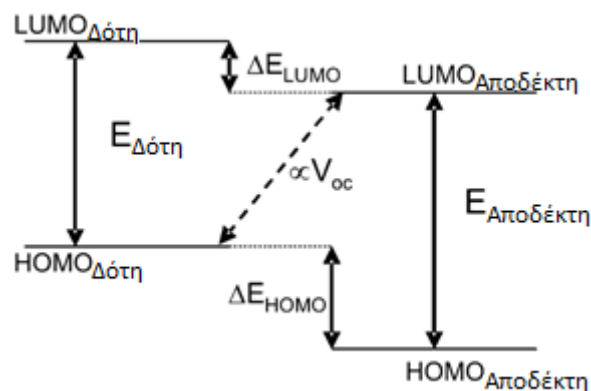
Η **τάση ανοιχτού κυκλώματος** προκύπτει για $I = 0$ Ampere και θεωρώντας $R_{sh} \gg R_s$:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.18)$$

Από τη σχέση 1.18 προκύπτει πως η V_{oc} είναι αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος κόρου, J_0 , επομένως μείωση του J_0 οδηγεί σε αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Η πυκνότητα ρεύματος κόρου εξαρτάται εκθετικά από τον ενεργειακό φραγμό των φορέων, και επομένως προκύπτει^[44]:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} \right) + \frac{\Delta E_{DA}}{2q} \quad (1.19)$$

όπου, ΔE_{DA} είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου HOMO του δότη και του επιπέδου LUMO του αποδέκτη, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.14. Επομένως, προκύπτει πως η V_{oc} εξαρτάται γραμμικά από την ενεργειακή διαφορά στη διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη (ΔE_{DA}) και λογαριθμικά από την πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος και κόρου. Γενικά, η V_{oc} εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά στη διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη ή αλλιώς από το ενεργό ενεργειακό χάσμα $E_g = [E_{LUMO(A)} - E_{HOMO(D)}]$, η οποία όμως εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων, όπως είναι η ένταση φωτισμού, η θερμοκρασία, ο ρυθμός παραγωγής εξιτονίων, η ευκινησία και ο χρόνος ζωής των φορέων, και ο ρυθμός επανασύνδεσης. Επιπλέον, η καλύτερη απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών απαιτεί ωμικές επαφές και τροποποίηση του ρυθμού μεταφοράς φορέων στη διεπιφάνεια^[45-47].



Σχήμα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακής διαφοράς επιπέδου HOMO δότη και επιπέδου LUMO αποδέκτη.

Ο συντελεστής πλήρωσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης ορίζεται από το λόγο της μέγιστης ισχύος, P_{max} , (σχήμα 1.13) που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς το γινόμενο $I_{sc} \cdot V_{oc}$:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.20)$$

Η τιμή του FF δεν μπορεί να ξεπεράσει τη μονάδα ($FF \leq 1$) και όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο καλύτερη απόδοση παρουσιάζει η διάταξη. Σχηματικά, είναι ο λόγος των ορθογωνίων παραλληλογράμμων του

σχήματος 1.13 (α). Μια μεγάλη τιμή του FF προϋποθέτει ότι το φωτόρευμα αυξάνεται απότομα καθώς η εφαρμοζόμενη τάση V προσεγγίζει την V_{oc} . Αυτή η βέλτιστη συνθήκη παρατηρείται μόνο όταν οι φωτοπαραγόμενοι φορείς εξάγονται χωρίς να υπάρχει απώλεια φορέων λόγω επανασύνδεσης. Γι' αυτό και ο FF περιορίζεται από το μήκος μετατόπισης των φορέων, L_d :

$$L_d = \mu\tau E \quad (1.21)$$

όπου, μ είναι η ευκινησία των φορέων, τ ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων πριν επανασυνδεθούν και E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Το μήκος L_d πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το πάχος του ενεργού στρώματος έτσι ώστε, να αποφεύγεται η επανασύνδεση των φορέων^[48,49]. Επομένως η υψηλή ευκινησία φορέων ή ένα λεπτό ενεργό στρώμα είναι απαραίτητα για την αποτελεσματική συλλογή φορέων.

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

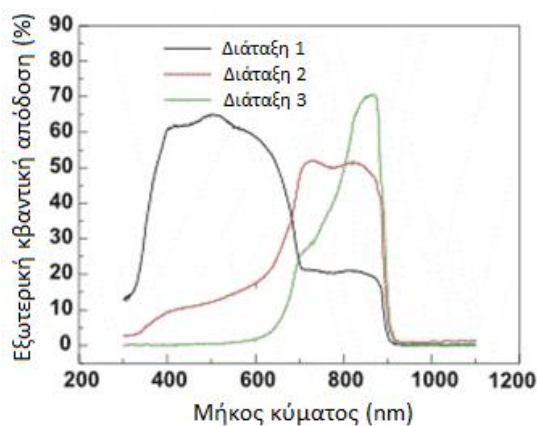
$$n = \frac{P_{max}}{P_o} 100\% = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_o} 100\% \quad (1.22)$$

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

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

$$EQE = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{I_{sc}}{P_o} \frac{hc}{\lambda e} \quad (1.23)$$

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



Σχήμα 1.15: Διάγραμμα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

1.5.3 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης των OPVs

Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των OPVs, η απόδοση των διατάξεων εξαρτάται από την απορρόφηση του φωτός, την παραγωγή εξιτονίων, το διαχωρισμό τους στη διεπιφάνεια δότη-αποδέκτη και τη δημιουργία ελεύθερων φορέων, τη μεταφορά των φορέων και τη συλλογή τους από τα ηλεκτρόδια. Ένας τρόπος αύξησης της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι η ανάπτυξη πολυμερών στενού ενεργειακού διακένου που να μπορούν να συλλέγουν όλα τα φωτόνια πάνω από 1.1 eV, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την απορρόφηση του 77 % του συνόλου των φωτονίων^[50]. Σημειώνεται, πως ο περιορισμός της απορρόφησης από τα πολυμερή οφείλεται στο περιορισμένο φασματικό εύρος των πολυμερών και όχι στο συντελεστή μοριακής απορροφητικότητάς τους, ϵ , καθώς τα συζευγμένα πολυμερή παρουσιάζουν πολύ υψηλό συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας της τάξης των $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[51]. Η επέκταση του φασματικού εύρους απορρόφησης των πολυμερών επιδιώκεται, συνήθως, μέσω της μετατόπισης του φάσματος απορρόφησης του πολυμερούς στην υπέρυθρη φασματική περιοχή. Η χρήση πολυμερών στενού εύρους ενεργειακού χάσματος οδηγεί σε αύξηση της απορρόφησης του φωτός και άρα, σε αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Παρόλα αυτά, η απόδοση των διατάξεων χρησιμοποιώντας αυτά τα νέα υλικά, περιορίζεται από τις απώλειες φορέων στη διάταξη, επομένως, είναι σημαντική τόσο η βελτίωση της μεταφοράς και συλλογής των φωτοπαραγόμενων φορέων όσο και η μείωση επανασύνδεσης των φορέων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη ενσωμάτωση των **διεπιφανειακών στρωμάτων (Interfacial Layers, ILs)** τροποποιώντας τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού, διευκολύνοντας έτσι την εξαγωγή/συλλογή των φορέων. Πιο συγκεκριμένα, εισάγεται ένα **στρώμα εξαγωγής ηλεκτρονίων (Electron Extraction Layer, EEL)** και ένα **στρώμα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL)** στην κάθοδο και την άνοδο της διάταξης, αντίστοιχα (όπως περιγράφεται αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 2). Τα διεπιφανειακά στρώματα παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών, καθώς εκτός του ότι είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία ωμικών επαφών, καθορίζουν και διάφορες παραμέτρους των διατάξεων όπως είναι το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η μορφολογία και η

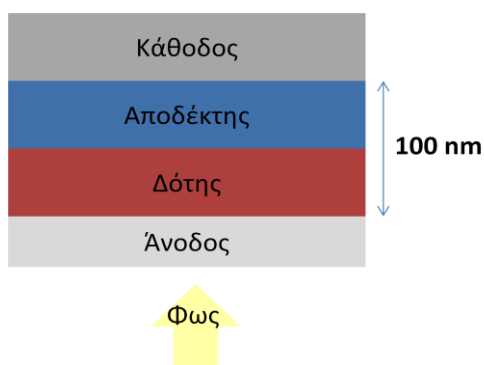
κρυσταλλικότητα του οργανικού υμενίου, η ευκινησία των φορέων και ο ρυθμός επανασύνδεσης των εξιτονίων^[52]. Τέλος, ένας άλλος τρόπος αύξησης της απόδοσης των OPVs είναι η ενσωμάτωση επιφανειακών πλασμονίων (surface plasmon) στη διεπαφή μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού. Τα επιφανειακά πλασμόνια είναι οι ταλαντώσεις των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων και των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και του οργανικού ημιαγωγού. Η εισαγωγή των επιφανειακών πλασμονίων στα OPVs ενισχύει την παγίδευση του φωτός, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η οπτική απορρόφηση από το ενεργό στρώμα των διατάξεων, χωρίς να αυξάνεται το πάχος του, και κατ' επέκταση να αυξάνεται το φωτόρευμα και η απόδοση των διατάξεων^[53].

1.5.4 Είδη των OPVs

Τα είδη των οργανικών φωτοβολταϊκών διαχωρίζονται με βάση τον τύπο των υλικών και των διεργασιών κατασκευής που απαιτούν. Οι κυριότερες κατηγορίες δομών ετεροεπαφών που παρεμβάλλονται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου των οργανικών ηλιακών κελιών είναι^[54]:

1. *Επίπεδες ή διπλοστρωματικές ετεροεπαφές (planar or bilayer heterojunction)*

Η διαδοχική εναπόθεση των υλικών δότη και αποδέκτη έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία της διπλοστρωματικής ετεροεπαφής (bilayer HJ) (σχήμα 1.16).



Σχήμα 1.16: Σχηματική δομή διπλοστρωματικής ετεροεπαφής.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.16, στη διεπιφάνεια μεταξύ των στρωμάτων δότη και αποδέκτη λαμβάνει χώρα αποτελεσματικά ο διαχωρισμός των εξιτονίων. Έτσι, οι οπές οδηγούνται στο επίπεδο HOMO των μορίων του δότη και τα ηλεκτρόνια στο επίπεδο LUMO του αποδέκτη. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η επαρκώς μεγάλη διαφορά μεταξύ του LUMO (HOMO) του δότη και του LUMO (HOMO) του αποδέκτη έτσι ώστε, να υπερβαίνει την ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου, η οποία κυμαίνεται από 0,1 eV έως 1eV^[26]. Οι διαχωρισμένοι φορείς μεταφέρονται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια όπου συλλέγονται και παράγουν το φωτόρευμα. Λόγω της μη ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια του δότη και του

αποδέκτη, οι οπές περιορίζονται και μετακινούνται στο υλικό του δότη και τα ηλεκτρόνια στο υλικό του αποδέκτη.

Ο κυριότερος περιοριστικός παράγοντας των επίπεδων ετεροεπαφών (planar HJ) είναι το μικρό μήκος διάχυσης των εξιτονίων στα οργανικά υλικά, L_D , δηλαδή η μέση απόσταση στην οποία μπορούν τα εξιτόνια να διαχυθούν στα υλικά πριν επανασυνδεθούν. Το μήκος διάχυσης των εξιτονίων είναι μικρό, της τάξης των μερικών νανομέτρων (5 nm – 20 nm)^[27], λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ των οργανικών μορίων. Συγκριτικά, το μήκος κύματος απορρόφησης του φωτός, L_A , των οργανικών υλικών είναι 50 – 100nm. Γι' αυτό το λόγο, μόνο τα εξιτόνια που παράγονται πολύ κοντά στη διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη, δηλαδή εντός ενός ορισμένου μήκους διάχυσης του εξιτονίου, μπορούν να διαχέονται στη διεπιφάνεια με μεγάλη πιθανότητα και να συνεισφέρουν στην παραγωγή ελεύθερων φορέων. Εξιτόνια που παράγονται μακριά από τη διεπιφάνεια έχουν μεγάλη πιθανότητα να επανασυνδεθούν με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν στη φωτοβολταϊκή διαδικασία.

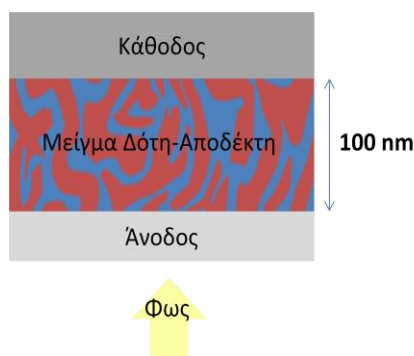
Για να αυξηθεί η απόδοση απορρόφησης του φωτός, n_A , είναι απαραίτητα λεπτά οργανικά στρώματα με πάχος τουλάχιστον ίσο με το μήκος κύματος απορρόφησης του φωτός, L_A . Ωστόσο, για να αυξηθεί η εσωτερική κβαντική απόδοση (Internal Quantum Efficiency, IQE) προτιμώνται λεπτά στρώματα πάχους της τάξης του μήκους διάχυσης των εξιτονίων, L_D , έτσι ώστε τα περισσότερα από τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια να μπορούν να διαχυθούν στη διεπιφάνεια και να συνεισφέρουν στο φωτόρρευμα. Η εξωτερική κβαντική απόδοση (external quantum efficiency, EQE) δίνεται από τη σχέση:

$$n_{EQE} = n_A \times n_{IQE} \quad (1.24)$$

Ο Reumans τροποποίησε τη διπλοστρωματική δομή εισάγοντας ένα διαφανές στρώμα περιορισμού των εξιτονίων (Exciton Blocking Layer, EBL) ανάμεσα στο στρώμα του αποδέκτη και της καθόδου^[55]. Η δομή αυτή ονομάστηκε διπλή ετεροεπαφή (Double Heterojunction, DHJ) και πλεονεκτεί για λεπτά ενεργά στρώματα. Το διαφανές στρώμα περιορισμού των εξιτονίων χρησιμεύει στο να απορροφά ατέλειες του οργανικού στρώματος κατά τη διάρκεια εναπόθεσης της μεταλλικής καθόδου και σαν οπτικό διάστημα (optical spacer) έτσι ώστε να βελτιώνεται το οπτικό πεδίο κοντά στην ετεροεπαφή δότη – αποδέκτη. Το στρώμα περιορισμού των εξιτονίων έχει μεγάλο χάσμα, επομένως, μειώνεται η απόσβεση των εξιτονίων στη μεταλλική κάθοδο.

2. Μεικτές ετεροεπαφές ή ετεροεπαφές κυρίου όγκου (mixed or bulk heterojunction)

Μία μεικτή ετεροεπαφή (bulk HJ) σχηματίζεται αναμειγνύοντας τα υλικά του δότη και αποδέκτη χρησιμοποιώντας διεργασίες διαλυμάτων (σχήμα 1.17).



Σχήμα 1.17: Σχηματική δομή μεικτής ετεροεπαφής.

Ελέγχοντας το διαχωρισμό φάσεων των δύο υλικών σε μερικά nm, δηλαδή ίδιας κλίμακας με το μήκος διάχυσης των εξιτονίων, περιμένει κανείς περισσότερα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια να έχουν την πιθανότητα να διαχυθούν κοντά στη διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη και να παραχθούν ελεύθεροι φορείς. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να σχηματιστούν στη μεικτή ετεροεπαφή διεισδυτικά μονοπάτια και στα δύο υλικά έτσι ώστε η συλλογή των ελεύθερων φορέων να είναι αποδοτική. Οποιοσδήποτε μορφολογικές νησίδες και στενώσεις στην ετεροεπαφή θα επηρεάσουν αρνητικά τη μεταφορά των φορέων και ίσως οδηγήσουν σε παγίδευση και τελικά σε επανασύνδεση των φορέων. Ο σχηματισμός μιας καλής μεικτής ετεροεπαφής, ωστόσο, δεν είναι συνηθισμένος, αφού η μορφολογία της εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών του δότη και αποδέκτη και από τις συνθήκες επεξεργασίας του διαλύματος. Μια ελάχιστη τροποποίηση στη δομή του πολυμερούς ή μια φαινομενικά ασήμαντη αλλαγή στο διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αλλαγή της μορφολογίας της ετεροεπαφής και τελικά στην απόδοση του αντίστοιχου φωτοβολταϊκού.

Είναι, επίσης, εφικτό να πραγματοποιηθούν δομές μεικτής ετεροεπαφής με την εναπόθεση μικρών μορίων, μέσω εξάχνωσης υπό κενό ταυτόχρονα των μορίων του δότη και του αποδέκτη, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα ανάμεικτο λεπτό υμένιο. Ομοίως, με τις ετεροεπαφές κυρίου όγκου βασιζόμενες σε πολυμερή, η μορφολογία των ετεροεπαφών κυρίου όγκου με μικρά μόρια επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Πιο συγκεκριμένα, ο ευνοϊκότερος βαθμός διαχωρισμού φάσεων μεταξύ των μορίων δότη και αποδέκτη θα πρέπει να οδηγήσει στη δημιουργία περιοχών μεγέθους όμοιου με το μήκος διάχυσης των εξιτονίων, ενώ την ίδια στιγμή θα πρέπει να επιτυγχάνεται ένα διεισδυτικό δίκτυο (ή αμφι-συνεχές δίκτυο) για κάθε είδος μορίων^[53].

1.5.4.1 Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μεικτής Ετεροεπαφής Πολυμερούς – Φουλερενίου

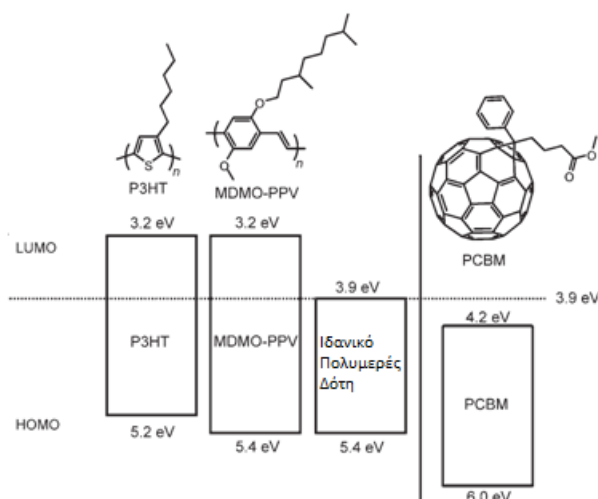
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μια μεικτή ετεροεπαφή βασίζεται στην ανάμειξη των υλικών του δότη και αποδέκτη, δημιουργώντας το ενεργό στρώμα του φωτοβολταϊκού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Τα

οργανικά φωτοβολταϊκά μεικτής ετεροεπαφής (BHJ) πολυμερούς – φουλερενίου έχουν σαν υλικό δότη ένα πολυμερές και σαν υλικό αποδέκτη ένα παράγωγο του **φουλερενίου (fullerene)**.

Η βελτιστοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών πολυμερούς – φουλερενίου βασίζεται στον πολύ καλό συντονισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων των υλικών δότη και αποδέκτη, έτσι ώστε να απορροφάται όσο το δυνατόν περισσότερο φως, να παράγονται περισσότεροι ελεύθεροι φορείς, ελαχιστοποιώντας τις απώλειες ενέργειας, και να μεταφέρονται οι φορείς με μέγιστο ρυθμό και μειωμένη πιθανότητα επανασύνδεσης στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Μια τέτοια προσέγγιση, που εστιάζει μόνο στα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των υλικών, όπως ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας, ϵ , και η ευκινησία των φορέων, μ , αγνοεί ζητήματα μορφολογίας, τα οποία είναι εξίσου σημαντικά και θα περιγραφούν παρακάτω. Παρόλα αυτά, είναι απαραίτητο να είναι γνωστά τα ιδανικά ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά κάθε υλικού για τον σχεδιασμό φωτοβολταϊκών κελιών υψηλής απόδοσης.

Τα δύο συστατικά που απαιτούνται για την ηλεκτρονική βελτιστοποίηση αυτών των διατάξεων είναι ένα ευδιάλυτο φουλερένιο, γενικώς παράγωγα του C_{60} , ως υλικό αποδέκτη και ένα πολυμερικό υλικό δότη. Τα φουλερένια θεωρούνται, επί του παρόντος, ιδανικοί αποδέκτες για οργανικά ηλιακά κελιά για πολλούς λόγους. Πρώτον, έχουν ένα ενεργειακά βαθύ HOMO (περίπου 6 eV), με αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά πολύ υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια συγκριτικά με τα δυναμικά των οργανικών υλικών δότη. Το τριπλά εκφυλισμένο LUMO του C_{60} επιτρέπει, επίσης, στο μόριο να αναχθεί αντιστρεπτά με έξι ηλεκτρόνια, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να σταθεροποιηθεί το αρνητικό φορτίο^[56]. Τα περισσότερα μείγματα συζευγμένων πολυμερών – φουλερενίων παρουσιάζουν πολύ γρήγορη μεταφορά φορέων, και επιπλέον, έχει δειχθεί ότι το φουλερένιο C_{60} έχει υψηλή ευκινησία ηλεκτρονίων, έως $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, σε εφαρμογές τρανζίστορ ενεργού πεδίου (FET)^[57].

Ο συνδυασμός αυτών των θεμελιωδών ιδιοτήτων και της ικανότητας των παραγώγων φουλερενίου να δημιουργούν αποτελεσματικά κρυσταλλικές δομές που ευνοούν τη μεταφορά φορέων καθιστούν τα φουλερένια τα πιο σημαντικά υλικά αποδέκτη για φωτοβολταϊκά μεικτής ετεροεπαφής. Η ηλεκτρονική δομή των φουλερενίων μπορεί να θεωρηθεί σταθερή ανεξάρτητα από τη χημική διαδικασία διάλυσης. Συνεπώς, οι περιορισμοί και οι απαιτήσεις για την ηλεκτρονική δομή των ζωνών ενός ιδανικού πολυμερικού δότη έχουν γίνει σαφείς. Στο σχήμα 1.18 παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες του ιδανικού πολυμερικού δότη, του πολυμερούς πολύ[2-μεθοξυ-5-(3,7-διμεθυλοκτυλοξυ)-1,4-φαινυλοβινυλένιο (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinylene, MDMO-PPV) και του πολυμερούς πολύ(3-εξυλθειοφαινίου) (poly(3-hexylthiophene), P3HT), που αποτελούν τα δύο πιο κοινά υλικά δότη, καθώς και του αποδέκτη [6,6]-φαινυλ- C_{61} -βουτυρικός μεθυλεστέρας ([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester), $PC_{61}BM$), που είναι παράγωγο του φουλερενίου.



Σχήμα 1.18: Ενεργειακά διαγράμματα του ιδανικού πολυμερικού υλικού του δότη και των πολυμερών P3HT και MDMO-PPV συγκρινόμενα με τον αποδέκτη που είναι παράγωγο του φουλερενίου PC₆₁BM.

Σύμφωνα με το σχήμα 1.18, ο πρώτος περιορισμός του ενεργειακού διαγράμματος, είναι ότι ο δότης πρέπει να είναι ικανός να μεταφέρει φορείς στο φουλερένιο μέσω διέγερσης. Γι' αυτή τη διαδικασία είναι απαραίτητη μια ενεργητική δύναμη οδήγησης, η οποία πρέπει να υπερβαίνει την ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου. Η ενεργειακή δύναμη οδήγησης αναφέρεται στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο Coulomb το οποίο απαιτείται για το διαχωρισμό του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής και την παραγωγή ελεύθερων φορέων (βλ. Κεφάλαιο 1.5.2). Εμπειρικά, η ενεργειακή δύναμη οδήγησης για τη μεταφορά ηλεκτρονίου από το δότη στον αποδέκτη αντιπροσωπεύεται από τη διαφορά ενέργειας (offset) μεταξύ του επιπέδου LUMO του δότη και του επιπέδου LUMO του αποδέκτη. Η ελάχιστη ενεργειακή διαφορά που απαιτείται για το διαχωρισμό του εξιτονίου είναι 0,3 eV. Επιπλέον, μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά των επιπέδων LUMOs δεν είναι επωφελής και οδηγεί σε απώλεια ενέργειας που δεν συνεισφέρει στην απόδοση των διατάξεων. Το ιδανικό πολυμερές λοιπόν πρέπει να έχει την ελάχιστη ενεργειακή διαφορά των LUMOs, έτσι ώστε, να μην υπάρχουν απώλειες ενέργειας κατά το διαχωρισμό του εξιτονίου και το ενεργειακό του χάσμα να είναι όσο το δυνατόν ελάχιστο έτσι ώστε να αυξάνεται η απορρόφηση του φωτός. Συνεπώς, το επίπεδο LUMO του ιδανικού πολυμερούς καθορίζεται στα 3,9 eV περίπου, αφού το επίπεδο LUMO του αποδέκτη PCBM, που είναι το πιο κοινό και αποτελεσματικό παράγωγο διαλυτού φουλερενίου, είναι περίπου 4,2 eV.

Η ενέργεια HOMO του ιδανικού πολυμερούς προσδιορίζεται λαμβάνοντας υπόψη το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς και ως εκ τούτου, την απορρόφηση του φωτός και την επίδραση στην τάση ανοιχτού κυκλώματος, V_{oc} . Όσο πιο χαμηλά βρίσκεται η ενέργεια HOMO του πολυμερούς, τόσο πιο μεγάλη είναι η θεωρητική αναμενόμενη τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Σε αυτήν τη περίπτωση, όμως, το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς είναι πιο μεγάλο, με αποτέλεσμα η φασματική επικάλυψη με την ροή των φωτονίων από τον Ήλιο, η οποία έχει μέγιστη τιμή στα 1.8 eV, να είναι ασθενέστερη. Μια συμβιβαστική λύση είναι να θεωρηθεί πως το ενεργειακό χάσμα της τάξης των 1,5 eV είναι μια βέλτιστη

τιμή για ένα πολυμερές. Επομένως, προκύπτει πως η ενέργεια HOMO είναι περίπου 5,4 eV, που αντιστοιχεί σε μια μέγιστη τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος ίση με 1,2 Volts.

Ένα ευρύ φάσμα απορρόφησης του πολυμερούς (1,5 eV) και ένας υψηλός συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας, ϵ , τουλάχιστον $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, αποτελούν δύο σημαντικά κριτήρια για ένα ιδανικό σύστημα. Εξίσου σημαντικό κριτήριο αποτελεί η υψηλή ευκινησία των φορέων του πολυμερούς ανάλογη με την ευκινησία των ηλεκτρονίων του PC₆₁BM ($10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για τα FETs)^[55].

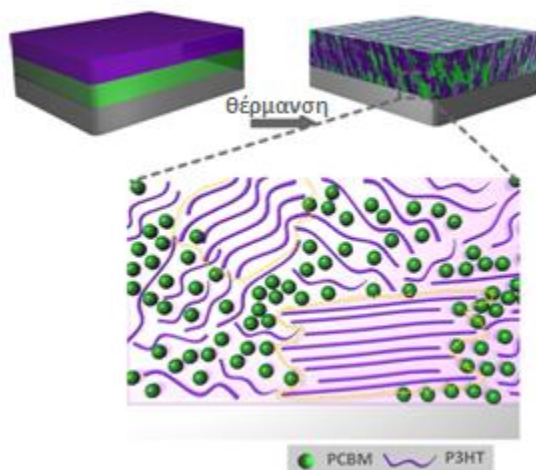
Ακόμα και αν τα υλικά του δότη και αποδέκτη παρουσιάζουν μια ιδανική ηλεκτρονική σχέση, η απόδοση των φωτοβολταϊκών μεικτής ετεροεπαφής εξαρτάται και από τη φυσική αλληλεπίδρασή τους. Μια ιδανική φωτοβολταϊκή διάταξη μεικτής ετεροεπαφής προσδιορίζεται σαν μια ενιαία σύνθετη δομή δότη και αποδέκτη με μέγιστη περιοχή διεπιφάνειας για τον διαχωρισμό των εξιτονίων και μια μέση περιοχή φάσης ανάλογη του μήκους διάχυσης των εξιτονίων (5 nm – 20 nm). Τα δύο συστατικά πρέπει να έχουν διαχωρισμό φάσεων με μήκος κατάλληλης κλίμακας ώστε να είναι αποτελεσματική η μεταφορά των φορέων στα ηλεκτρόδια μέσω αμφι-συνεχόμενων μονοπατιών και να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα επανασύνδεσης των ελεύθερων φορέων. Περαιτέρω, η σύνθετη δομή του δότη και του αποδέκτη πρέπει να σχηματιστεί μέσω του διαλύματος και της αυτό – οργάνωσης (self-assemble) στην πιο ευνοϊκή μορφολογία με τις ελάχιστες εξωτερικές διεργασίες, ενώ από την άλλη πρέπει να έχει μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Αυτές οι απαιτήσεις απαιτούν την επίτευξη σωστής αναμειξιμότητας των δύο συστατικών.

Η μορφολογία του ενεργού στρώματος των φωτοβολταϊκών εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των εγγενών και εξωγενών μεταβλητών. Οι εγγενείς ιδιότητες είναι οι έμφυτες ιδιότητες του πολυμερούς και του φουλερενίου, καθώς και οι θεμελιώδεις παράμετροι αλληλεπίδρασης των δύο υλικών. Σε αυτές περιλαμβάνονται η κρυσταλλικότητα των δύο υλικών και η αντίστοιχη αναμειξιμότητά τους. Οι εξωγενείς παράγοντες περιλαμβάνουν όλες τις εξωτερικές επιρροές που σχετίζονται με την κατασκευή των διατάξεων, όπως η επιλογή του διαλύτη, η συνολική συγκέντρωση του μείγματος, η τεχνική εναπόθεσης (spin coating, roller casting), ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη και η θερμική ανόπτηση (annealing).

Η επιλογή του διαλύτη είναι σημαντική για την παραγωγή ομοιογενών διαλυμάτων. Το πιο κρίσιμο σημείο είναι η επίδραση του διαλύτη στη μορφολογία του ενεργού στρώματος του φωτοβολταϊκού, καθώς και στην απόδοση της διάταξης. Έχει παρατηρηθεί πως η χρήση χλωροβενζολίου (chlorobenzene) αυξάνει σημαντικά την απόδοση της διάταξης (2,5 %) σε σχέση με άλλους διαλύτες όπως το τολουένιο (toluene) (0,9 %)^[58]. Η βελτίωση της απόδοσης, χρησιμοποιώντας χλωροβενζόλιο οφείλεται σε δύο παράγοντες: 1) στην κλίμακα μήκους του διαχωρισμού φάσεων που είναι ίδια με το μήκος διάχυσης των εξιτονίων, και 2) στην πιο εύκολη μεταφορά φορέων λόγω της αμφι - συνεχούς (bicontinuous) φύσης των υμενίων. Η αιτία των διαφορών στη μορφολογία των υμενίων αποδίδεται στη μεγαλύτερη διαλυτότητα του PCBM στο χλωροβενζόλιο από ότι στο τολουένιο.

Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει τη μορφολογία του υμενίου είναι η έμφυτη αναμειξιμότητα των δύο υλικών. Ως εκ τούτου, η μορφολογία εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος, με αποτέλεσμα η βέλτιστη σύσταση να οδηγεί στη μέγιστη απόδοση της διάταξης. Η έμφυτη αναμειξιμότητα είναι η θερμοδυναμική όψη της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς και του φουλερενίου, που εξαρτάται επίσης από την επιλογή του διαλύτη. Η έλλειψη αναμειξιμότητας μπορεί να αυξηθεί με θερμική ανόπτηση, που οδηγεί σε εκτεταμένο διαχωρισμό φάσεων ακόμη και σε σύντομο χρόνο ανόπτησης κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glass Transition Temperature, T_g) του πολυμερούς^[59]. Έπειτα από αρκετές προσπάθειες βελτιστοποίησης της σύνθεσης του μείγματος πολυμερούς – φουλερενίου, η αναλογία βάρους 1:1 ή 1:0,8 θεωρείται η βέλτιστη για τη σύνθεσή τους.

Η πιο κοινή μέθοδος βελτιστοποίησης του ενεργού στρώματος ενός οργανικού φωτοβολταϊκού, που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της διάταξης είναι η θερμική ανόπτηση, η οποία αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Padinger. Η θέρμανση του ενεργού στρώματος της διάταξης σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , του P3HT (η οποία θεωρείται πως είναι 110 °C)^[60], οδηγεί σε αναδιοργάνωση της πολυμερικής αλυσίδας και στην ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου στη σύνθετη δομή και την αναδιάταξή τους σε μια πιο ευνοϊκή θερμοδυναμικά μορφή (σχήμα 1.19). Μια μορφολογική συνέπεια της θερμικής ανόπτησης είναι η ανάπτυξη λεπτών ινών P3HT. Οι ίνες αναπτύσσονται κατά τον π άξονα της αλυσίδας του πολυμερούς. Το P3HT κρυσταλλώνεται πολύ πιο γρήγορα και εύκολα από το PCBM, οπότε η ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών P3HT μέσω θερμικής διεργασίας συνοδεύεται από την ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου μέσα στο υμένιο, που οδηγεί σε συσώρευση του PCBM σε περιοχές που κρυσταλλώνονται πολύ πιο αργά. Έτσι λαμβάνεται ένα αμφι – συνεχές δίκτυο με διαχωρισμό φάσεων της τάξης των νανομέτρων, όπου η θερμοκρασία και ο χρόνος ανόπτησης ελέγχονται προσεκτικά. Η ικανότητα να ελέγχεται το μέγεθος της περιοχής κάθε φάσης σε μικρό χρόνο ανόπτησης αποδίδεται στην απαγόρευση της γρήγορης διάχυσης των μορίων PCBM από το γρήγορο σχηματισμό του δικτύου ινών P3HT που λειτουργεί ως περιοριστικό όριο και ενισχύει τον έλεγχο του βαθμού διαχωρισμού φάσεων. Ο σχηματισμός ενός υψηλής τάξης αμφι-συνεχούς δικτύου P3HT και PCBM, που προκαλείται από θερμική ανόπτηση, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης των διατάξεων σε 4 – 5 %. Η ανόπτηση οδηγεί σε σημαντικές βελτιώσεις στη μετατροπή των συλλεγόμενων φωτονίων σε φορείς σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος απορρόφησης του μείγματος. Συμπερασματικά, λοιπόν, η θερμική ανόπτηση, αναδιοργανώνοντας την πολυμερική αλυσίδα, οδηγεί σε μέγιστη ευκινησία των φορέων και σε αύξηση της απορρόφησης των φωτονίων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων.



Σχήμα 1.19: Θερμική ανόπτηση μείγματος P3HT:PCBM.

Παρόμοια βελτίωση στη μορφολογία του ενεργού στρώματος ενός φωτοβολταϊκού μεικτής ετεροεπαφής παρατηρείται στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται διεπιφανειακά στρώματα μεταξύ του υμενίου του μείγματος πολυμερούς – φουλερενίου και των ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης μπορεί να τροποποιούν τη νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα του φωτοενεργού υμενίου, όταν χρησιμοποιούνται ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής φορέων στα οργανικά φωτοβολταϊκά και το φωτοενεργό υμένιο εναποτίθεται πάνω σε αυτά. Η τροποποίηση της νανομορφολογίας του ενεργού στρώματος της διάταξης επηρεάζει την απόδοση της διάταξης, καθώς ενισχύει τη μεταφορά των φορέων, και άρα την αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα τη μείωση της σειριακής αντίστασης^[61-63]. Ο Widjonarko και οι συνεργάτες του, έδειξαν πως η μορφολογία ενός υμενίου πολυμερούς – φουλερενίου επηρεάζεται από τις ιδιότητες της επιφάνειας του στρώματος εξαγωγής οπών. Επίσης, απέδειξαν πως οι διαφορές στις αποδόσεις των διατάξεων αποδίδονται στις δομικές αλλαγές της μορφολογίας του ενεργού υμενίου κοντά στη διεπιφάνεια με τα στρώματα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layers, HELs), οι οποίες σχετίζονται με την πολικότητα και τραχύτητα της επιφάνειας των στρωμάτων αυτών^[64]. Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα Υλικών Νανολιθογραφίας και Οργανικών Διατάξεων του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», απέδειξε πως η εναπόθεση διαφορετικών πολυμερών πάνω σε υμένια οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης με υψηλή περιεκτικότητα υδρογόνου στην επιφάνειά τους, παρουσιάζει ενίσχυση της κρυσταλλικότητας των πολυμερών, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων^[65].

Βιβλιογραφία

- [1] A. Köhler and H. Bässler, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2009, **66**, 71.
- [2] S. Franky, "ORGANIC ELECTRONICS: Materials, Processing, Devices and Applications", *CRC Press*, 2010.
- [3] V. Coropceanu, J. Cormil, D.A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey, J.L. Bredas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926-952.
- [4] M. Schwoerer, H.C. Wolf, "Organic Molecular Solids", Wiley-VCH, 2008.
- [5] A. Bernanose, M. Conte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 64.
- [6] H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* 1960, **32**, 300.
- [7] W. Helfrich, W. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**, 229-231.
- [8] R. Patridge, *Polymer*, U.S. Patent 3,995,299, 1976.
- [9] C.W. Tang, S.A. van Skyle, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913.
- [10] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539-541.
- [11] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W.S. Wu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1737-1750.
- [12] S.R. Forrest, D.D.C. Bradley, M.E. Thompson, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1043-1048.
- [13] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121-128.
- [14] www.LightEmittingDiodes.org
- [15] M. Sessolo, H.J. Bolink, *Adv. Mater.*, 2010, **23**, 1829-1845.
- [16] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1371-1388.
- [17] S. Xue, X. Qiu, L. Yao, L. Wang, M. Yao, C. Gu, Y. Wang, Z. Xie, H. Wu, *Org. Electron.*, 2015, **27**, 35-40.
- [18] S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, *Angew. Chem.*, 2015, **54**, 13068-13072.
- [19] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schuepped, K. Leo, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 424001.
- [20] Z. Xe, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T.P. Russel, Y. Cao, *Nature Photon.*, 2015, **9**, 174-179.
- [21] M. Pope, C.E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2nd ed., *Oxford University Press, New York*, 1999.
- [22] S.E. Gledhill, B. Scott, B.A. Gregg, *J. Mater. Res.*, 2005, **20**, 3167-3179.
- [23] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183-185.
- [24] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 1992, **258**, 1474.
- [25] C.J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J.C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **80**, 4157.
- [26] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 3693-3723.
- [27] I.G. Hill, A. Kahn, z.G. Soos, R.A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **327**, 181-188.
- [28] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. MArseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature*, 1995, **376**, 498.
- [29] G. Yu, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**, 4510.
- [30] R.R. Chance, C.L. Braun, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 3573.
- [31] L. Onsager, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 554.
- [32] D. Hertel, E.V. Soh, H. Bassler, L.J. Rothberg, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **361**, 99.
- [33] J. Nelson, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 155209.
- [34] P. Peumans, S.R. Forrest, *Chem. Pys. Lett.*, 2004, **398**, 27.
- [35] A.M. Goodman, A. Rose, *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, 2823.
- [36] V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 43.
- [37] C. Melzer, E. Koop, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 865.
- [38] H. C. Raus, "Solar Cell Array Design Handbook", *Van Nostrand Reinhold, New York*, p. 56, 1980.
- [39] P. Würfel, U. Würfel, "Physics of Solar Cells: from Basic Principles to Advanced Concepts", 2nd updated and expanded ed., *Wiley-VCH, Weinheim*, 2009.
- [40] A. Jain, A. Kapoor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **86**, 197-205.
- [41] R.H. Bude, A.L. Fahrenbruch, "Advances in Electronics and Electron Physics", *Academic, New York*, p. 163, 1981.

- [42] G. Li, V. Shrotriya, J.S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 864-868.
- [43] X. Bulliard, S.C. Ihn, S. Yun, Y. Kim, D. Choi, J.-Y. Choi, M. Kim, M. Sim, J.-H. Park, W. Choi, K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 4381-4387.
- [44] M.D. Perez, C. Borek, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9281-9286.
- [45] J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 035337.
- [46] A. Maurano, R. Hamilton, C.G. Shuttle, A.M. Ballantyne, J. Nelson, B. O'Regan, W. Zhang, I. McCulloch, H. Azimi, M. Morana, C.J. Brabec, J.R. Durrant, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4987-4992.
- [47] C. Dyer-Smith, L.X. Reynolds, A. Bruno, D.D.C. Bradley, S.A. Haque, J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2701-2708.
- [48] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C.J. Brabec, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 2816.
- [49] I. Riedel, V. Dyakonov, *Phys. Status Solidi A*, 2004, **201**, 1332.
- [50] S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem Rev.*, 2007, **107**, 1324-1338.
- [51] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4533-4542.
- [52] T.-H. Lai, S.-W. Tsang, J.R. Manders, S. Chen, F. So, *Mat. Tod.*, 2013, **16**, 424-432.
- [53] Q. Gan, F. J. Bartoli, Z.H. Kafafi, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2385-2396.
- [54] Y. Zheng, J. Xue, *Polymer Reviews*, 2010, **50**, 420-453.
- [55] P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 2650-2652.
- [56] B. J. Thompson, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 58-77.
- [57] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, S. Gunes, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwodiauer, S. Bauer, *Org. Electro.*, 2005, **6**, 105-110.
- [58] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Pandiger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 814-843.
- [59] X. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, J. Loos, *Macromolecules*, 2004, **37**, 2151-2158.
- [60] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Pradley, S. Cook, J. R. Durrant, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 063502.
- [61] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M.A. Ree, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 197-203.
- [62] W.-R. Wu, U.S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, M.-S. Su, M.-Y. Chiu, C.-Y. Chen, W.-B. Su, C.-H. Su, A.-C. Su, *ACS Nano*, 2011, **5**, 6233.
- [63] F.-C. Chen, H.-C. Tseng, C.-J. Ko, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 103316.
- [64] N.E. Widjonarko, P. Schulz, P.A. Parilla, C.L. Perkins, P.F. Ndione, A.K. Sigdel, D.C. Olson, D.S. Ginley, A. Kahn, M.F. Toney, J.J. Berry, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1301879.
- [65] M. Vasilopoulou, *Nanoscale*, 2014, **6**, 13726-13739.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ/ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

2.1 Εισαγωγή

Όπως παρουσιάστηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο, ένας αποτελεσματικός τρόπος αύξησης της απόδοσης των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων είναι η εισαγωγή ενός **διεπιφανειακού στρώματος** (*Interfacial Layer, IL*) μεταξύ του οργανικού ενεργού στρώματος και του μεταλλικού ηλεκτροδίου^[1-4]. Λαμβάνοντας υπόψη την πρόσφατη πρόοδο στο τομέα των OLEDs, τα διεπιφανειακά στρώματα παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην αύξηση της απόδοσης των διατάξεων όσο και στον χρόνο ζωής τους. Παρόλο που τα διεπιφανειακά στρώματα δεν συμμετέχουν στη διαδικασία εκπομπής φωτός, καθώς δεν αποτελούν το ενεργό στρώμα της διάταξης, αυξάνουν την απόδοση ηλεκτροφωταύγειας των διατάξεων OLEDs^[5,6]. Τα διεπιφανειακά στρώματα έχουν παρόμοιες εφαρμογές και στα οργανικά φωτοβολταϊκά. Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική της τάξης του 10 %^[7]. Η βελτίωση της απόδοσης εξαγωγής οπών και ηλεκτρονίων που δημιουργούνται στο ενεργό στρώμα των OPVs θα οδηγήσει στην εμπορευματοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών. Για αυτό το λόγο παρουσιάζεται μια συνεχής αύξηση δημοσιεύσεων με αντικείμενο την τροποποίηση των διεπιφανειών οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου. Κάποια διεπιφανειακά στρώματα στην κάθοδο των διατάξεων εξυπηρετούν τόσο στην αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων όσο και στον περιορισμό της κίνησης των οπών από το ενεργό στρώμα στην κάθοδο^[8,9]. Επιπλέον, τα ενδιάμεσα στρώματα, τροποποιώντας την άνοδο και την κάθοδο των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, επηρεάζουν σημαντικά την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων των διεπαφών οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου^[10-12]. Ακόμα, με τη χρήση διεπιφανειακού στρώματος μεταξύ του ενεργού στρώματος και του υποκείμενου ηλεκτροδίου μπορεί να ελεγχθεί η μορφολογία του πολυμερικού φωτοενεργού στρώματος των OPVs, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την εξαγωγή των οπών. Τέλος, ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ του ενεργού στρώματος και της καθόδου προστατεύουν το οργανικό στρώμα κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης της μεταλλικής καθόδου και παράλληλα περιορίζουν την αδρανοποίηση (quenching) των εξιτονίων στην διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/μετάλλου^[13].

2.2 Επίδραση των Ιδιοτήτων της Διεπαφής Οργανικού Ημιαγωγού/Ηλεκτροδίου στην Απόδοση των Οπτοηλεκτρονικών Διατάξεων

Όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1, η κατασκευή των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων περιλαμβάνει την ενσωμάτωση ενός ημιαγωγίμου οργανικού στρώματος μεταξύ δυο αγώγιμων μεταλλικών ηλεκτροδίων. Οι ιδιότητες της διεπαφής μεταξύ του οργανικού στρώματος και των ηλεκτροδίων παίζουν καθοριστικό ρόλο

στην απόδοση των διατάξεων. Στα οργανικά φωτοβολταϊκά, η επαφή πρέπει να έχει καλές ιδιότητες εξαγωγής φορέων. Επίσης, τα ηλεκτρόδια πρέπει να παράγουν ένα επαρκές εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (built-in potential) ώστε να συλλέγονται τα δημιουργούμενα φορτία. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η καλή κατανόηση των διεπιφανειών μεταξύ των οργανικών στρωμάτων και των ηλεκτροδίων, επιτυγχάνοντας έτσι αποδοτικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Όταν ένα πολυμερικό υλικό π-σύζευξης έρχεται σε επαφή με ένα άλλο υλικό, όπως είναι τα ηλεκτρόδια στις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, προκύπτουν διάφορα αποτελέσματα επαφών που εξαρτώνται από τις ιδιότητες των ηλεκτροδίων. Για παράδειγμα, όταν η επιφάνεια του μετάλλου είναι παθητικοποιημένη, η αλληλεπίδραση θα οδηγήσει σε φυσική ρόφηση με πιθανή μεταφορά ηλεκτρονίων. Ενώ όταν το μέταλλο αντιδρά, τότε είναι πιθανή μια ασθενής χημορρόφηση και μερική μεταφορά φορέων.

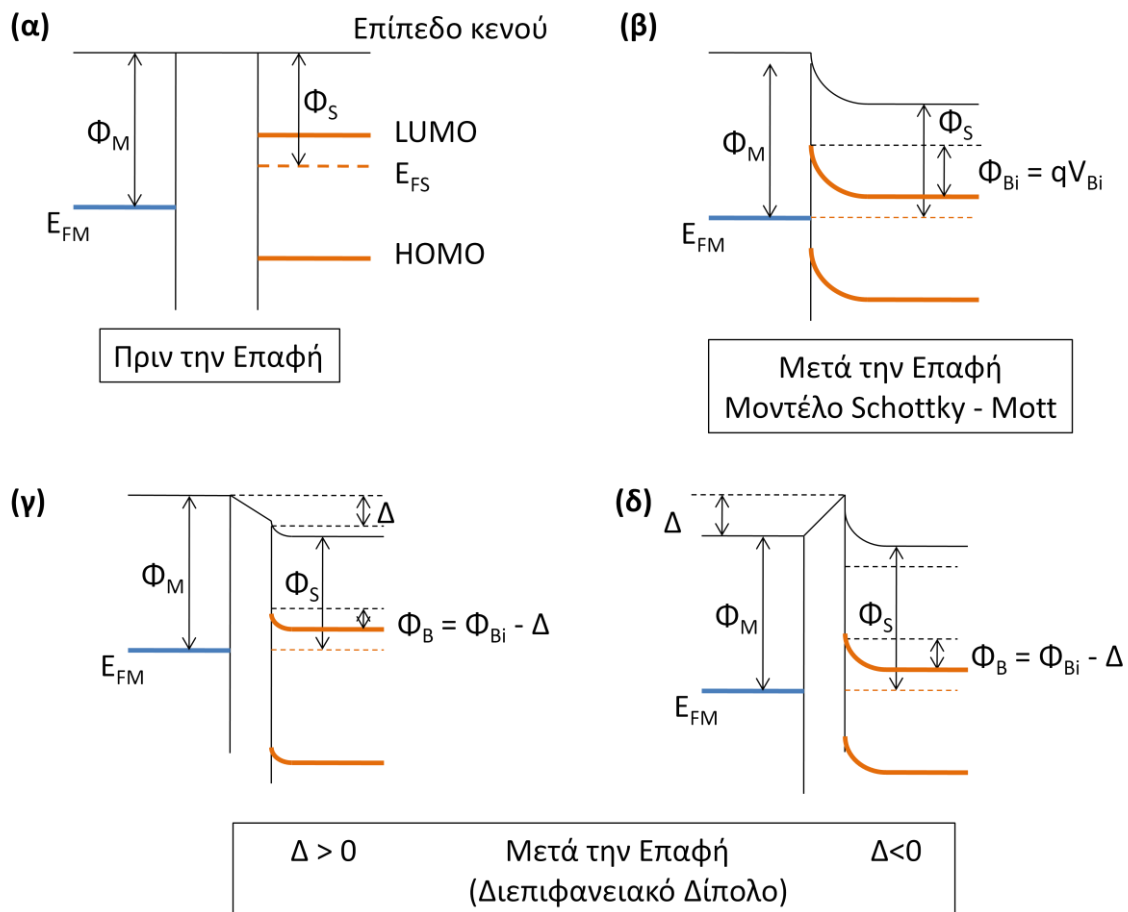
Είναι γνωστό πως το έργο εξόδου της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εξαρτάται από τις διεργασίες που έχουν προηγηθεί σε αυτό. Για παράδειγμα, το έργο εξόδου της επιφάνειας του χρυσού, όταν αυτή είναι απόλυτα καθαρή είναι $\Phi_M = 5.2$ eV. Παρόλα αυτά, η έκθεση του χρυσού στον αέρα οδηγεί σε μείωση του έργου εξόδου κατά 0.7 eV, που οφείλεται στη φυσική ρόφηση στην επιφάνεια του μετάλλου^[12]. Όμοια αποτελέσματα προκύπτουν και στα διαφανή ηλεκτρόδια (Transparent Conductive Oxides, TCOs). Το έργο εξόδου του ITO, για παράδειγμα, ποικίλει με τιμές από 5 eV μέχρι 4.5 eV^[14,15]. Επομένως, το έργο εξόδου του ηλεκτροδίου, όταν έρχεται σε επαφή με έναν οργανικό ημιαγωγό, μπορεί να διαφέρει σημαντικά από το αναμενόμενο, γεγονός που επηρεάζει την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου.

Η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου αποτελεί ένα από τα κυριότερα θεμελιώδη θέματα των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Πολύ συχνά εφαρμόζεται το **μοντέλο Schottky-Mott**, όπως στην περίπτωση των διεπιφανειών ανόργανου ημιαγωγού/μετάλλου. Το μοντέλο Schottky-Mott παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1.

Σύμφωνα με το μοντέλο Schottky – Mott, όταν ένας οργανικός ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο, τότε οι ζώνες κάμπτονται ώστε να επιτευχθεί ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi. Επομένως ο φραγμός του δυναμικού εξαγωγής των οπών είναι:

$$\Phi_B = \Phi_M - \Phi_S \quad (2.1)$$

όπου, Φ_M και Φ_S το έργο εξόδου του μετάλλου και του οργανικού ημιαγωγού, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.1: Διεπιφανειακή ευθυγράμμιση ζωνών, πριν την επαφή, μετά την επαφή, χωρίς και με διεπιφανειακό δίπολο.

Πιο γενικά, αν Φ_M είναι το έργο εξόδου του μετάλλου, δηλαδή το δυναμικό ιοντισμού IP, και Φ_S το έργο εξόδου του ημιαγωγού, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi και του επιπέδου κενού, τότε για τον ημιαγωγό προκύπτει:

➤ **Για την περίπτωση του n-ημιαγωγού**

- επαφή Schottky – Mott αν $\Phi_M > \Phi_S$, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Λόγω της μικρής πυκνότητας φορέων των ημιαγωγών και της μεγάλης πυκνότητας φορέων των μετάλλων, εμφανίζεται μια περιοχή απογύμνωσης στον ημιαγωγό: περίπτωση ανόρθωσης.
- ωμική επαφή αν $\Phi_M < \Phi_S$, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Παρουσιάζεται μια συσσώρευση αρνητικού φορτίου στον n-ημιαγωγό, δεν σχηματίζεται φραγμός δυναμικού: περίπτωση ωμικής επαφής.

➤ **Για την περίπτωση του p-ημιαγωγού**

- επαφή Schottky – Mott αν $\Phi_M < \Phi_S$, οι σπές διαχέονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Λόγω της μικρής πυκνότητας φορέων των ημιαγωγών και της μεγάλης πυκνότητας φορέων των μετάλλων, εμφανίζεται μια περιοχή απογύμνωσης στον ημιαγωγό: περίπτωση ανόρθωσης.
- ωμική επαφή αν $\Phi_M > \Phi_S$, οι σπές διαχέονται από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Παρουσιάζεται μια συσσώρευση θετικού φορτίου στον p-ημιαγωγό, δεν σχηματίζεται φραγμός δυναμικού: περίπτωση ωμικής επαφής.

Το μοντέλο Schottky – Mott που περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί ένα ιδανικό και απλό μοντέλο (σχήμα 2.1 (α) και (β)). Στην πραγματικότητα, η ενεργειακή ευθυγράμμιση των επιπέδων θεωρείται ως η ασυνέχεια του επιπέδου κενού σε συνδυασμό με την δημιουργία ενός **διεπιφανειακού διπόλου, Δ**, το οποίο είναι αποτέλεσμα της αναδιάταξης των φορέων κατά τη δημιουργία της επαφής^[16] (σχήμα 2.1 (γ) και (δ)).

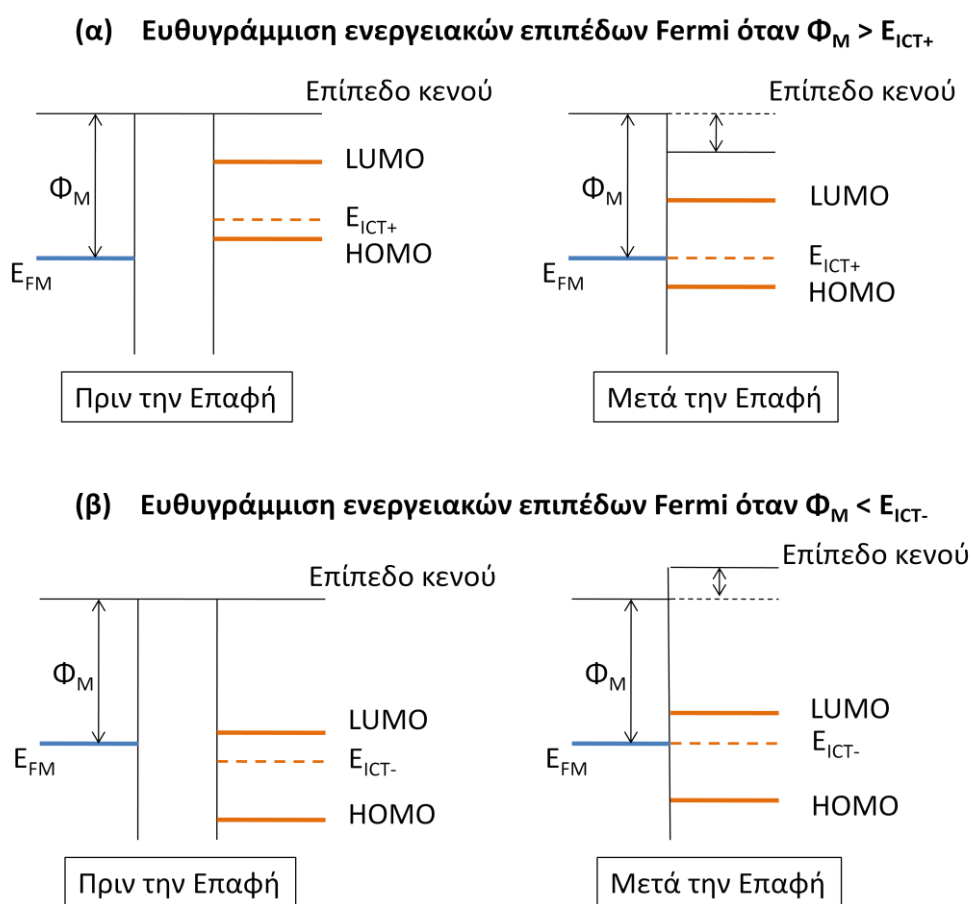
Εκτός από το μοντέλο Schottky – Mott, όπου τα επίπεδα κενού του οργανικού ημιαγωγού και του μετάλλου ευθυγραμμίζονται, δημιουργώντας μια περιοχή φορτίου χώρου στην διεπιφάνεια, έχει προταθεί και ένα άλλο μοντέλο, το μοντέλο Bardeen, όπου μια μεγάλη πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων προκαλεί ευθυγράμμιση του επιπέδου Fermi. Επίσης, παρουσιάζεται στην διεπιφάνεια ένας φραγμός δυναμικού ανεξάρτητος από το έργο εξόδου του μετάλλου.

Όπως για την περίπτωση των διεπαφών μετάλλου/ημιαγωγού, έτσι και για την περίπτωση που ένας οργανικός ημιαγωγός εναποτεθεί πάνω σε ένα αγώγιμο υλικό έχουν προταθεί δύο μοντέλα. Το πρώτο είναι το μοντέλο Schottky – Mott, όπως ακριβώς περιγράφηκε παραπάνω. Το δεύτερο μοντέλο προτείνει τη δημιουργία ενός διπόλου φορτίου στην διεπιφάνεια των δύο υλικών λόγω χημικής αλληλεπίδρασης ή το σχηματισμό καταστάσεων μεταφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα να μην προκύπτει ευθυγράμμιση του επιπέδου κενού στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/αγώγιμου υλικού. Έτσι, το διεπιφανειακό δίπολο μετατοπίζει το επίπεδο κενού κατά Δ. Το πρόσημο του Δ εξαρτάται από τη φύση της επαφής, όπως παρουσιάστηκε στο σχήμα 2.1, και θα συζητηθεί παρακάτω. Επομένως προκύπτει:

$$\Phi_B = \Phi_M - \Phi_S - \Delta \quad (2.2)$$

Επιπλέον, δημιουργείται το ερώτημα, αν μπορεί να συμβεί κάμψη των ζωνών στους οργανικούς ημιαγωγούς. Σύμφωνα με τον S. Braun, δεν αναμένεται κάμψη των ζωνών στους οργανικούς ημιαγωγούς, καθώς δεν παρουσιάζουν τη δομή ζωνών αλλά εντοπισμένες καταστάσεις με χαρακτηριστικό την μεταφορά των φορέων μέσω αναπήδησης (hopping transport)^[12]. Η ανταλλαγή των φορέων μπορεί να γίνει στη διεπιφάνεια μεταξύ του οργανικού υλικού και του μετάλλου. Εν τούτοις, έχει παρατηρηθεί κάμψη ζωνών λεπτών υμενίων οργανικών ημιαγωγών π-σύζευξης, τα οποία έχουν εναποτεθεί πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Έχει αποδειχθεί πως τα εντοπισμένα ενεργειακά επίπεδα ενός οργανικού ημιαγωγού μπορεί να μετατοπιστούν μέχρι και την περιοχή απογύμνωσης^[17,18]. Επίσης, οι J.C. Blakesley

και N.C. Greenham έδειξαν πως υπάρχει συμφωνία μεταξύ των μετρήσεων της Φσματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) και των θεωρητικών υπολογισμών για την κάμψη των ζωνών^[19]. Οι μετρήσεις UPS λεπτών οργανικών στρωμάτων έδειξαν κάμψη των ζωνών μερικών νανομέτρων. Το φαινόμενο της κάμψης των ζωνών υποστηρίζεται πως παρατηρείται λόγω της μεταφοράς των φορέων από το υπόστρωμα στο οργανικό στρώμα. Μια τέτοια μεταφορά ακέραιου αριθμού φορέων (Integer Charge Transport, ICT) στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/αγώγιμου υποστρώματος προτάθηκε από τον Salaneck^[20,21]. Σύμφωνα με το μοντέλο ICT, ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω σήραγγας (tunneling) από το υπόστρωμα, που συνεπάγεται την μεταφορά ακέραιου αριθμού φορέων, δηλαδή τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου τη φορά. Η μεταφορά μέσω σήραγγας μπορεί να συμβεί όταν το έργο εξόδου του υποστρώματος είναι μεγαλύτερο/μικρότερο από την ενέργεια που απαιτείται για την οξείδωση/αναγωγή ενός οργανικού μορίου (σχήμα 2.2).



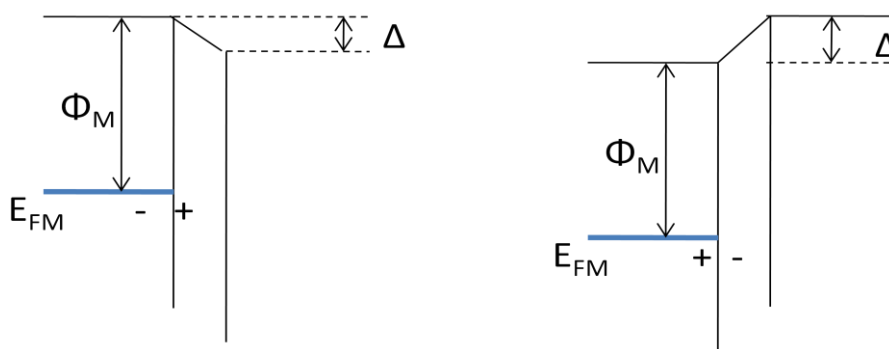
Σχήμα 2.2: Μοντέλο μεταφοράς ακέραιου αριθμού φορέων (ICT).

Η ενέργεια E_{ICT+} καθορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το οργανικό υλικό, ενώ η ενέργεια E_{ICT-} καθορίζεται ως η ενέργεια που αποκτάται όταν ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται στο οργανικό υλικό. Στην περίπτωση μεταφοράς θετικού φορτίου, το οργανικό υλικό στην διεπιφάνεια με το υπόστρωμα φορτίζεται θετικά, ενώ στην περίπτωση μεταφοράς αρνητικού φορτίου, το

υπόστρωμα φορτίζεται αρνητικά, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διπόλου στη διεπιφάνεια οργανικού υλικού/υποστρώματος μετατοπίζοντας το επίπεδο κενού προς τα κάτω. Η μεταφορά του ηλεκτρονίου ξεκινά όταν το οργανικό υλικό έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία, δηλαδή όταν η ενέργεια E_{ICT+} γίνει ίση με το έργο εξόδου του υποστρώματος. Πειραματικά, η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων Fermi συμβαίνει όταν $\Phi_M > E_{ICT+}$ και $\Phi_M < E_{ICT-}$. (σχήμα 2.2 (α) και (β), αντίστοιχα).

Στην περίπτωση που υπάρχει χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του οργανικού υλικού και του υποστρώματος, τότε το επίπεδο κενού μετατοπίζεται προς τα πάνω, αν η μεταφορά του ηλεκτρονίου γίνεται από το υπόστρωμα στο οργανικό υλικό, ενώ στην αντίθετη περίπτωση που η μεταφορά ηλεκτρονίου γίνεται στο υπόστρωμα, το επίπεδο κενού μετατοπίζεται προς τα κάτω. Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται ένα δίπολο στη διεπιφάνεια οργανικού υλικού/υποστρώματος, μετατοπίζοντας κατά Δ το επίπεδο κενού στη διεπιφάνεια, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3.

Συμπερασματικά, ένα διεπιφανειακό δίπολο δημιουργείται σχεδόν πάντα στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού υλικού, ανεξάρτητα από την προέλευσή του. Ανάλογα με το πρόσημό του, μπορεί να αυξάνει ή να μειώνει το φραγμό δυναμικού στην διεπιφάνεια. Παρόλα αυτά, το δίπολο αυτό είναι μόνο ένας από τους παράγοντες που συμβάλει στο φραγμό δυναμικού, καθώς η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου (άνοδος – κάθοδος) και των ενεργειακών επιπέδων (HOMO – LUMO) των οργανικών ημιαγωγών αποτελεί ένα άλλο σημαντικό παράγοντα που συμβάλει στο διεπιφανειακό φραγμό δυναμικού και επιτρέπει την πρόβλεψη της φύσης της επαφής (ωμική ή Schottky-Mott).

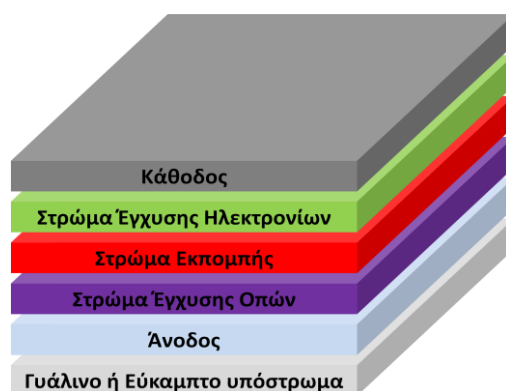


Σχήμα 2.3: Δημιουργία διεπιφανειακού διπόλου λόγω χημικής αλληλεπίδρασης οργανικού υλικού και υποστρώματος.

2.3 Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού για OLEDs Υψηλής Απόδοσης

Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί τεράστια πρόοδος στην κατασκευή OLEDs σημειώνοντας αύξηση της απόδοσης, υψηλή φωτεινότητα και χαμηλή τάση λειτουργίας^[23-25]. Για την επίτευξη αποδοτικών

διατάξεων OLEDs είναι απαραίτητη η αποτελεσματική και ισορροπημένη έγχυση και μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών από την κάθοδο και άνοδο των διατάξεων, αντίστοιχα. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται μια πολυστρωματική δομή, που περιλαμβάνει ένα διαφανές και αγώγιμο ηλεκτρόδιο, που είναι η άνοδος της διάταξης, ένα **στρώμα έγχυσης/μεταφοράς οπών (Hole Injection Layer, HIL)**, ένα στρώμα εκπομπής (Emissive Layer, EL), ένα **στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Injection Layer, EIL)** και μια μεταλλική κάθοδο (σχήμα 2.4)^[26-28]. Η χρήση πολυστρωματικών δομών OLED έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία διεπαφών μεταξύ της καθόδου και του οργανικού ημιαγωγού, μεταξύ της ανόδου και του οργανικού ημιαγωγού και μεταξύ των οργανικών ημιαγωγών. Η απόδοση των OLEDs, όπως έχει αποδειχθεί, εξαρτάται από τις ιδιότητες αυτών των διεπαφών, που ελέγχουν την έγχυση και μεταφορά των φορέων φορτίου καθώς και την επανασύνδεσή τους. Συνεπώς, η τροποποίηση αυτών των διεπιφανειών είναι σημαντική ώστε να αυξηθεί η απόδοση των διατάξεων^[29]. Το στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων εκτός του ότι διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της καθόδου στο στρώμα εκπομπής, εμποδίζει τη μεταφορά των οπών από το επίπεδο HOMO του οργανικού ημιαγωγού στην κάθοδο (**Hole Blocking Layer, HBL**), αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τον ενεργειακό φραγμό για τις οπές στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού. Αντίστοιχα, το HTL μπορεί να παίξει τον ρόλο ενός στρώματος που εμποδίζει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων (**Electron Blocking Layer, EBL**), περιορίζοντας την μεταφορά των ηλεκτρονίων από το επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού στην άνοδο της διάταξης. Οι ιδιότητες έγχυσης του ενός φορέα και παρεμπόδισης του άλλου μπορούν να μη συνυπάρχουν στο ίδιο υμένιο αλλά να εναποτεθούν ως ξεχωριστά διαδοχικά στρώματα.

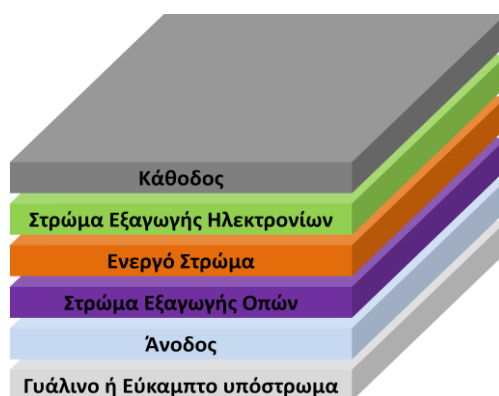


Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση πολυστρωματικής OLED.

2.4 Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού για OPVs Υψηλής Απόδοσης

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας καθώς η κατασκευή τους είναι αρκετά φθηνή και από ανακυκλώσιμα υλικά, και μπορεί να γίνει εύκολα σε εύκαμπτες και μεγάλης κλίμακας επιφάνειες^[30,31]. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά με τις μεγαλύτερες αποδόσεις μέχρι σήμερα είναι τα πολυμερικά φωτοβολταϊκά όπου ένα μείγμα πολυμερικών ημιαγωγών

εναποτίθεται μεταξύ μιας διαφανούς και αγώγιμης ανόδου και μιας μεταλλικής καθόδου^[32,33]. Η ανάπτυξη οργανικών υλικών μικρού ενεργειακού χάσματος και υψηλής κινητικότητας ώστε να συλλέγεται ακτινοβολία μιας ευρύτερης περιοχής του ηλιακού φάσματος^[34], νέες μέθοδοι ελέγχου της μορφολογίας του οργανικού ενεργού στρώματος με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς των φορέων και τη μείωση επανασύνδεσης τους^[35], καθώς και οι νέες αρχιτεκτονικές κατασκευής^[36,37] που ακολουθούνται αποτελούν νέες στρατηγικές για την αύξηση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών. Επιπλέον, ένας σημαντικός παράγοντας αύξησης της απόδοσης των διατάξεων αποτελεί η βελτιστοποίηση της απόδοσης συλλογής φορέων τροποποιώντας τις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται **στρώματα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL) και ηλεκτρονίων (Electron Extraction Layer, EEL)** τροποποιώντας την άνοδο και την κάθοδο της διάταξης, αντίστοιχα (σχήμα 2.5). Τα ενδιάμεσα αυτά στρώματα, επίσης, μειώνουν το φαινόμενο επανασύνδεσης των φορέων και επιμηκύνουν το χρόνο ζωής των διατάξεων. Συνήθως το HEL χρησιμεύει και ως EBL, παρεμποδίζοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στο επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού, ενώ το EEL, αντίστοιχα, μπορεί να χρησιμεύσει ως HBL, ώστε να εμποδίζεται η κίνηση των οπών μεταξύ του οργανικού στρώματος και της καθόδου της διάταξης.



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση πολυστρωματικών OPVs συμβατικής δομής.

2.5 Πολυμερικά Υλικά για την Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού σε Οργανικές Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις

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

Το πολυμερές πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολυ(σουλφονικό στυρόλιο) (**poly(3,4-ethylenedioxy thiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS**) αποτελεί ένα ευρέως γνωστό αγώγιμο πολυμερές, το οποίο χρησιμοποιείται τόσο ως στρώμα εξαγωγής οπών σε οργανικά φωτοβολταϊκά, όσο και ως στρώμα έγχυσης οπών σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός^[38]. Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η χημική δομή του

PEDOT:PSS, καθώς και η δομή μιας οργανικής οπτοηλεκτρονικής διάταξης χρησιμοποιώντας το υμένιο PEDOT:PSS ως στρώμα έγχυσης/εξαγωγής οπών.



Σχήμα 2.6: Η χημική δομή του πολυμερούς PEDOT:PSS και η σχηματική δομή οργανικής οπτοηλεκτρονικής διάταξης χρησιμοποιώντας το υμένιο PEDOT:PSS ως στρώμα έγχυσης/εξαγωγής οπών.

Τα πλεονεκτήματα της ενσωμάτωσης του υμενίου PEDOT:PSS ως στρώματος έγχυσης/εξαγωγής οπών στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις είναι ιδιαίτερα σημαντικά και ενισχύουν τη λειτουργία των διατάξεων^[39]. Ένα πλεονέκτημα του PEDOT:PSS είναι ότι ομαλοποιεί την επιφάνεια του ITO, που είναι συνήθως η άνοδος της διάταξης, εξομαλύνοντας τις ατέλειες της επιφάνειας του ITO και μειώνοντας τη μέση ενεργό τραχύτητα (root-mean square roughness) από 10 nm για το σκέτο ITO στα 3 nm για το υμένιο PEDOT:PSS πάχους 50 nm που έχει εναποτεθεί πάνω στο ITO^[40]. Ειδικότερα, οι αιχμές στην επιφάνεια του ITO μεγέθους πολλών δεκάδων νανομέτρων, που προέρχονται από την εναπόθεση του ITO πάνω στο διαφανές υπόστρωμα και προκαλούν ηλεκτρικά βραχυκυκλώματα στις διατάξεις λεπτών υμενίων, καλύπτονται εν μέρει από το πολυμερές, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η λειτουργικότητα των διατάξεων, καθώς η πιθανότητα βραχυκυκλώματος μειώνεται σημαντικά. Επίσης, ένα άλλο πλεονέκτημα του υμενίου PEDOT:PSS είναι πως καθιστά την απόδοση των διατάξεων ανεξάρτητη από τις διεργασίες καθαρισμού του υμενίου ITO (για παράδειγμα, μέσω διεργασίας πλάσματος) και το έργο εξόδου του. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή πυκνότητα φορέων φορτίου του PEDOT:PSS που επιτρέπει την ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi. Ως εκ τούτου, η μείωση του φραγμού δυναμικού στην διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού καθορίζεται από τη διαφορά του έργου εξόδου του ITO και του PEDOT:PSS, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις UPS^[41]. Το έργο εξόδου του PEDOT:PSS, το οποίο κυμαίνεται από 5 eV έως 5.4 eV, παίζει επίσης ένα σημαντικό ρόλο στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, καθώς το έργο εξόδου του υμενίου PEDOT:PSS βρίσκεται ανάμεσα στο έργο εξόδου της ανόδου-ITO (4.8 eV) και στην ενέργεια ιοντισμού (Ionization Potential, IP) των πολυμερών – δοτών (5.2 – 5.5 eV), με αποτέλεσμα το PEDOT:PSS να διευκολύνει τη μεταφορά οπών από και προς το οργανικό στρώμα της διάταξης^[42]. Αξίζει να σημειωθεί πως οι διαφορετικές τιμές του έργου εξόδου του υμενίου PEDOT:PSS οφείλονται στις διεργασίες εναπόθεσης του PEDOT:PSS και στις διεργασίες τροποποίησης της επιφάνειας του υμενίου PEDOT:PSS.

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα της τροποποίησης της ανόδου των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων χρησιμοποιώντας το υμένιο PEDOT:PSS, υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα που επηρεάζουν τη λειτουργικότητα και σταθερότητα των διατάξεων. Το πιο σημαντικό, είναι η οξύτητα του PEDOT:PSS, η οποία κυμαίνεται από pH 1 έως 2 και θεωρείται υπεύθυνη για τη διάλυση των ιόντων ινδίου στο στρώμα ITO, με αποτέλεσμα να περνούν από την άνοδο μέσω του ενδιάμεσου στρώματος στο οργανικό στρώμα της διάταξης. Παρόλα αυτά, η οξύτητα του PEDOT:PSS θεωρείται επωφελής δεδομένου ότι καθιστά δυνατή τη δημιουργία καλών επαφών στη διεπιφάνεια εγχαράσσοντας τις μολύνσεις της επιφάνειας ITO κατά τη διάρκεια της εναπόθεσής του^[43]. Ένα άλλο μειονέκτημα του PEDOT:PSS είναι η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον. Αν τα υμένια PEDOT:PSS μείνουν απροστάτευτα στον αέρα, παρόλο που έχουν αποβάλλει την υγρασία με θέρμανση, θα απορροφήσουν και πάλι νερό. Η εισαγωγή νερού σε μια διάταξη υποβαθμίζει τη λειτουργικότητά της καθώς το νερό μπορεί να διαβρώσει τις μεταλλικές επαφές ή μπορεί να οξειδώσει το παρακείμενο ημιαγώγιμο οργανικό στρώμα. Ως εκ τούτου, τα υμένια PEDOT:PSS θερμαίνονται σε αδρανή ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να αφαιρεθεί το νερό. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα των OLEDs με ενσωματωμένα στρώματα PEDOT:PSS δείχνει ότι η διάβρωση της καθόδου είναι αμελητέα, εφόσον η διάταξη είναι ερμητικά σφραγισμένη. Για να αποφευχθεί το δαπανηρό «πακετάρισμα» των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, χρησιμοποιούνται διαβρωτικά σταθερές κάθοδοι, όπως είναι το αλουμίνιο, Al.

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

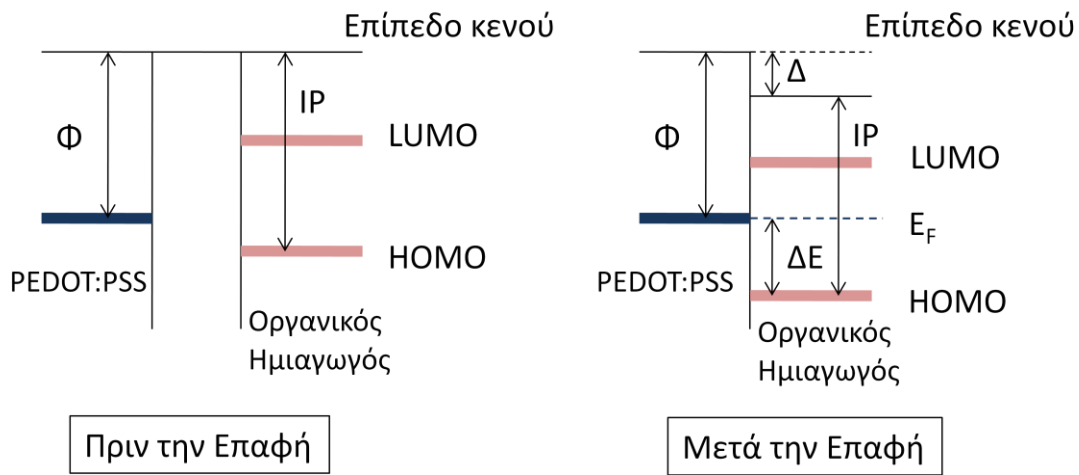
Όπως έχει ήδη περιγραφεί, η επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης επαφής μεταξύ των υμενίων μιας διάταξης, οδηγεί σε αποδοτικότερη διάταξη, καθώς μειώνεται η αντίσταση της διάταξης και διευκολύνεται η μεταφορά των φορέων φορτίου. Επομένως, η απάντηση στο ερώτημα αν η επαφή μεταξύ του στρώματος PEDOT:PSS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

Η διεπιφάνεια μεταξύ του υμενίου PEDOT:PSS και των οργανικών ημιαγωγών έχει μελετηθεί αρκετά και όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7, το ενεργειακό φράγμα για την έγχυση/εξαγωγή των οπών (ΔΕ) δεν καθορίζεται, απλώς, από τη διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου (Φ) του PEDOT:PSS και της ενέργειας ιοντισμού (IP) του οργανικού ημιαγωγού, όπως προβλέπεται στο μοντέλο Schottky – Mott, αλλά η

δημιουργία διπόλου στη διεπιφάνεια οδηγεί σε μετατόπιση του επιπέδου κενού (Δ)^[44]. Οπότε προκύπτει πως:

$$\Delta E = \Phi - I_p - \Delta \quad (2.3)$$

Ο σχηματισμός του διπόλου στη διεπιφάνεια PEDOT:PSS/οργανικού ημιαγωγού θεωρείται πως οφείλεται στη σουλφονική ομάδα του PSS. Το δίπολο εξαρτάται γραμμικά από το Φ και ως εκ τούτου, το ΔE είναι ανεξάρτητο του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου της ανόδου. Αυτό ορίζεται ως **εξίσωση επιπέδου Fermi (Fermi level pinning)**^[45].



Σχήμα 2.7: Ενεργειακό διάγραμμα διεπιφάνειες PEDOT:PSS/οργανικού ημιαγωγού πριν και μετά την επαφή τους.

Γενικά για τον ενεργειακό φραγμό έγχυσης/εξαγωγής φορέων φορτίου ισχύει:

➤ **Για την περίπτωση όπου $\Delta E < 0.1 \text{ eV}$**

Η επαφή μεταξύ του στρώματος έγχυσης φορέων και του οργανικού ημιαγωγού είναι ωμική, καθώς ο ενεργειακός φραγμός στην έγχυση των φορέων φορτίου είναι σχεδόν μηδενικός. Επομένως, τα ηλεκτρόδια παρέχουν περισσότερους φορείς φορτίου στη μονάδα του χρόνου από όσους μεταφέρονται κατά μήκος του οργανικού ημιαγωγού. Στο ωμικό ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρικό πεδίο εκμηδενίζεται εξαιτίας της θωράκισης που προκαλεί το φορτίο χώρου που σχηματίζεται από τη συνεχή ροή των φορέων ομόσημου φορτίου. Το ρεύμα που παράγεται περιορίζεται από το δημιουργούμενο φορτίο χώρου (**Space Charge Limited Current, SCLC**) και η εξάρτησή του από το πεδίο υπακούει στο **Νόμο του Child**:

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{E^2}{L} \quad (2.4)$$

όπου, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του οργανικού ημιαγωγού, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, μ η ευκινησία των φορέων φορτίου, E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και L το πάχος του υμενίου. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως το ρεύμα είναι αντιστρόφως ανάλογο του πάχους του υμενίου και ανάλογο του τετραγώνου της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Επίσης, από τη σχέση 2.4 προκύπτει πως το ρεύμα εξαρτάται από την ευκινησία των φορέων φορτίου και όχι από την πυκνότητά τους.

➤ **Για την περίπτωση όπου $\Delta E > 0.1$ eV**

Είναι η πιο συνηθισμένη περίπτωση στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Ο ρυθμός έγχυσης των φορέων φορτίου και το φράγμα δυναμικού σε κάθε διεπαφή επηρεάζουν το ρεύμα που διαρρέει την οργανική διάταξη και καθορίζουν το είδος των φορέων πλειονότητας και μειονότητας. Έτσι για παράδειγμα, αν ο φραγμός δυναμικού για την έγχυση/εξαγωγή των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερος από αυτόν για την έγχυση/εξαγωγή οπών, τότε τα ηλεκτρόνια είναι οι φορείς πλειονότητας και οι οπές οι φορείς μειονότητας. Στην περίπτωση αυτή η έγχυση/εξαγωγή φορέων φορτίου μπορεί να επιτευχθεί με βάση δύο μηχανισμούς:

- **Θερμιοτική εκπομπή Richardson – Schottky**, όπου το ρεύμα εξαρτάται εκθετικά από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και από τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στις σχέσεις 2.5 και 2.6.

$$J = \frac{4\pi q m (kT)^2}{h^3} \exp(-\Phi / kT) \exp(\beta E^{1/2}) \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{\pi \epsilon \epsilon_0}} \quad (2.6)$$

όπου, q το ηλεκτρικό φορτίου του ηλεκτρονίου, m η μάζα του φορέα φορτίου, Φ ο φραγμός δυναμικού, k η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία, E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Ο μηχανισμός αυτός είναι αποτελεσματικότερος στους ανόργανους ημιαγωγούς, όπου η μέση διαδρομή έγχυσης των φορέων είναι μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτή στους οργανικούς ημιαγωγούς, καθώς οι φορείς σκεδάζονται στο πλέγμα της πολυμερικής αλυσίδας.

- **Έγχυση μέσω φαινομένου σήραγγας (tunneling) Fowler-Nordheim**, όπου το ρεύμα δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία, ενώ από την κλίση του $\ln(J/E^2)=f(E^{-1})$ μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος του φραγμού δυναμικού στην άνοδο ή την κάθοδο, σύμφωνα με τη σχέση 2.7:

$$J \sim E^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{m_{eff}} \sqrt[3]{\Delta E}}{\hbar q E}\right) \quad (2.7)$$

όπου, m_{eff} η ενεργός μάζα του φορέα φορτίου που περνά από τη σήραγγα και \hbar η σταθερά του Planck διαιρεμένη με το 2π .

Σημειώνεται, πως στην πράξη έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνουν και οι δύο μηχανισμοί, με την θερμιοκική εκπομπή να λαμβάνει χώρα σε χαμηλές τιμές έντασης εφαρμοζόμενου πεδίου και η έγχυση μέσω σήραγγας να γίνεται σε υψηλότερα πεδία.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα πολυμερικά υλικά, αντικαθιστώντας το υμένιο PEDOT:PSS, ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής οπών σε οργανικές διατάξεις. Ο Li και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τη σουλφονική πολύ(διφαινυλαμίνη) (sulfonated poly(diphenylamine), SPDPA) ως στρώμα εξαγωγής οπών σε οργανικά φωτοβολταϊκά^[3]. Το υμένιο SPDPA είχε υψηλότερο έργο εξόδου, συγκρινόμενο με το έργο εξόδου του PEDOT:PSS, κάνοντας ευνοϊκότερη την εξαγωγή οπών. Επίσης, το υμένιο SPDPA, πάχους 10 nm, βελτίωσε την κρυσταλλικότητα του P3HT (poly(3-hexylthiophene), οδηγώντας σε βελτίωση της ευκινησίας των οπών, και επομένως σε αύξηση της απόδοσης της διάταξης. Το παράδειγμα αυτό αποδεικνύει, πως η απόδοση των διατάξεων μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας το φραγμό εξαγωγής των οπών και αυξάνοντας την ευκινησία τους στον οργανικό ημιαγωγό. Ακόμα, ο Kang χρησιμοποίησε ένα λεπτό υμένιο πολυτετραφθοροαιθυλενίου (polytetrafluoroethylene, PTEE) ως στρώμα εξαγωγής οπών σε οργανικά φωτοβολταϊκά^[2]. Το δίπολο που δημιουργήθηκε στη διεπιφάνεια PTEE/οργανικού ημιαγωγού διευκόλυνε την εξαγωγή των οπών, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της διάταξης. Επίσης, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες τροποποίησης του έργου εξόδου του PEDOT:PSS προσθέτοντας σε αυτό ιοντικά υλικά. Έτσι μεταβάλλοντας την αναλογία PSS/PEDOT^[6] ή με την προσθήκη τριτοταγούς αμίνης (tertiary amine, $[(C_{18}H_{37})N(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH, (n + m = 15)]$), PEGO^[46] στο PEDOT:PSS, αυξήθηκε το έργο εξόδου του και η αγωγιμότητά του, βελτιώνοντας την μεταφορά των φορέων φορτίου.

2.6 Οξείδια των Μετάλλων Μετάπτωσης για την Τροποποίηση της Διεπιφάνειας Ηλεκτροδίου/Οργανικού Ημιαγωγού σε Οργανικές Οπτοηλεκτρονικές Διατάξεις

Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης (Transition Metal Oxides, TMOs) χρησιμοποιούνται ευρέως στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις για αποδοτική έγχυση/συλλογή φορέων φορτίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στους οργανικούς ημιαγωγούς (σχήμα 2.8).



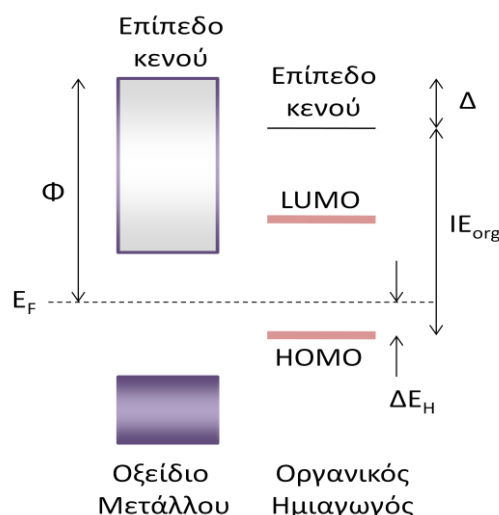
Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού χρησιμοποιώντας οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης.

Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση μιας οργανικής οπτοηλεκτρονικής διάταξης είναι η έγχυση/εξαγωγή των φορέων από τα αγώγιμα ηλεκτρόδια στον οργανικό ημιαγωγό (όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 1). Αποδοτική έγχυση/εξαγωγή φορέων επιτυγχάνεται είτε με μία είτε με περισσότερες από τις ακόλουθες μεθόδους^[47]:

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

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

Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας οξειδίου/οργανικού ημιαγωγού^[48]. Οι παράμετροι της ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων είναι το έργο εξόδου του οξειδίου (Φ), η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων HOMO (energy offset, ΔE_H) και η ενέργεια ιοντισμού του οργανικού ημιαγωγού ($I_{E_{org}}$). Σημειώνεται πως και για τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης ισχύουν οι μηχανισμοί έγχυσης/εξαγωγής φορέων που περιγράφηκαν στην παράγραφο 2.5.

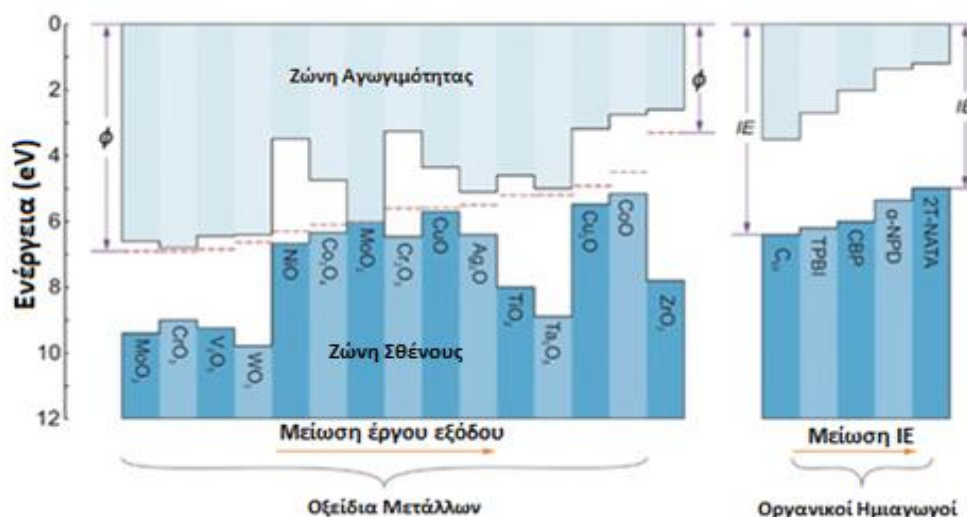


Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οξειδίου μετάλλου/οργανικός ημιαγωγός^[48].

Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης μπορεί να είναι n-ημιαγωγοί ή p-ημιαγωγοί, ανάλογα με την θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Για ένα υλικό με n-ημιαγωγιμότητα, η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται ανάμεσα στο επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού και στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Για ένα υλικό με p-ημιαγωγιμότητα, είναι απαραίτητη η ευθυγράμμιση του επιπέδου HOMO του οργανικού ημιαγωγού με τη ζώνη σθένους του οξειδίου. Επίσης, το ευρύ ενεργειακό χάσμα των οξειδίων χρησιμεύει ως φραγμός φορέων φορτίου του άλλου είδους, βελτιώνοντας έτσι την επιλεκτικότητα των φορέων στις επαφές^[49].

Αρχικώς, τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιήθηκαν στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs), όταν παρατηρήθηκε πως ορισμένα οξείδια είχαν την ικανότητα να μειώνουν τον φραγμό έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε σε μείωση της αντίστασης επαφής των οργανικών διατάξεων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης. Η ιδιότητα αυτή είναι αποτέλεσμα της ικανότητας των οξειδίων να μειώνουν την ενέργεια σύνδεσης του οργανικού ημιαγωγού στο επίπεδο HOMO. Στη συνέχεια, διαπιστώθηκε πως ορισμένα οξείδια επιτυγχάνουν μια συμπεριφορά ακριβώς αντίθετη από αυτή των υλικών έγχυσης οπών, αυξάνοντας την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων, και μειώνοντας έτσι το επίπεδο LUMO του οργανικού ημιαγωγού. Τα οξείδια αυτά χρησιμοποιούνται ως υλικά έγχυσης ηλεκτρονίων. Τα οξείδια του Μολυβδαινίου (MoO_3)^[50], Βολφραμίου (WO_3)^[51], Βαναδίου (V_2O_5)^[52], Νικελίου (NiO)^[53], Χαλκού (CuO)^[54] κ.α. χρησιμοποιούνται συνήθως ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής οπών, ενώ τα οξείδια του Τιτανίου (TiO_2)^[55], Ψευδαργύρου (ZnO)^[56], Ζιρκονίου (ZrO_2)^[57] κ.α. χρησιμοποιούνται ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων, τόσο στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός όσο και στα οργανικά φωτοβολταϊκά.

Στο σχήμα 2.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα ορισμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης και οργανικών ημιαγωγών. Τα οξείδια είναι τοποθετημένα κατά σειρά μείωσης του έργου εξόδου, Φ , από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι τοποθετημένοι κατά σειρά μείωσης της ενέργειας ιοντισμού, IE, από αριστερά προς τα δεξιά. Το επίπεδο HOMO ενός μορίου μπορεί να ευθυγραμμιστεί με το επίπεδο Fermi, ακόμα και αν το HOMO εντοπίζεται πιο μακριά από την ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους του οξειδίου.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης και οργανικών ημιαγωγών^[58].

Για παράδειγμα, όπως παρατηρείται από το σχήμα, ο οργανικός ημιαγωγός N,N'-δι(ναφθαλεν-2-υλ)-N,N'-διφαινυλο-βενζιδίνη (N,N'-di(naphthalen-2-yl) - N,N'- diphenyl - benzidine), a-NPD) παρουσιάζει ευνοϊκή ενεργειακή ευθυγράμμιση με πολλά οξείδια, όπως CuO, Cr₂O₃, MoO₂, Co₃O₄, NiO, WO₃, V₂O₅, CrO₃ και MoO₃, παρόλο που μόνο τα οξείδια MoO₃, CrO₃, V₂O₅, WO₃ και MoO₂, έχουν τις ζώνες αγωγιμότητάς τους κοντά στο επίπεδο HOMO του a-NPD. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από το γεγονός πως η ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου της ανόδου/οργανικού ημιαγωγού μπορεί να συμβεί όταν το έργο εξόδου του οξειδίου είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια ιοντισμού του οργανικού ημιαγωγού. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου το επίπεδο Fermi του οξειδίου βρίσκεται εντός του ενεργειακού χάσματος του οργανικού ημιαγωγού, η ενεργειακή ευθυγράμμιση δεν είναι δυνατόν να συμβεί, και το οξείδιο δεν αποτελεί αποτελεσματικό διεπιφανειακό στρώμα για την τροποποίηση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου της ανόδου/οργανικού ημιαγωγού^[58].

Επιπλέον, εκτός από τα πλήρως στοιχειομετρικά οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης, υποστοιχειομετρικά μεταλλικά οξείδια χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα στρώματα σε OLEDs και OPVs τροποποιώντας την διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οργανικού ημιαγωγού, λόγω της ενισχυμένης αγωγιμότητάς τους, που προέρχεται από τις εγγενείς κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies). Κυρίως τα d⁰ οξείδια,

όπως τα MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 κ.α., έχουν την τάση να δημιουργούν κενές θέσεις οξυγόνου, οδηγώντας σε συμπλήρωση των d-καταστάσεων και τη δημιουργία κατειλημμένων ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων^[59,60]. Αυτές οι κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις μετατοπίζουν το επίπεδο Fermi κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα τα οξείδια αυτά να τείνουν να γίνουν ημιαγωγοί, αυξάνοντας την αγωγιμότητά τους και κατ' επέκταση με αυτόν τον τρόπο να διευκολύνεται η μεταφορά των φορέων φορτίου από και προς τον οργανικό ημιαγωγό. Η αύξηση της αγωγιμότητας των μεταλλικών οξειδίων αποτελεί ένα ευεργετικό γεγονός για τις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, παρόλα αυτά, η αναγωγή των οξειδίων οδηγεί σε μείωση του έργου εξόδου τους. Αξίζει να σημειωθεί, πως η μεγάλη αύξηση των κενών θέσεων του οξυγόνου, άρα ο μεγάλος βαθμός αναγωγής των οξειδίων, μπορεί να εμποδίσει την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων, λόγω της μεγάλης μείωσης του έργου εξόδου. Επομένως, πρέπει να ελέγχεται η αναγωγή των οξειδίων, ώστε το έργο εξόδου να παραμένει μεγαλύτερο από την ενέργεια ιοντισμού των οργανικών ημιαγωγών και να μην επηρεάζεται η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων.

Τέλος, έχει αναφερθεί πως τα υμένα των μεταλλικών οξειδίων τροποποιούν την νανομορφολογία και την κρυσταλλικότητα των οργανικών ημιαγωγών, όταν αυτά χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα στρώματα σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις κάτω από το ενεργό στρώμα. Έχει αποδειχθεί πως η βελτίωση της νανομορφολογίας του οργανικού στρώματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των διατάξεων, καθώς ενισχύεται η μεταφορά των φορέων φορτίου, και άρα η αγωγιμότητα. Παρόλο που η θερμική ανόπτηση είναι ο κυρίαρχος τρόπος ενίσχυσης της νανομορφολογίας των οργανικών ημιαγωγών, η κρυσταλλικότητά τους βελτιώνεται μεταβάλλοντας τις επιφανειακές ιδιότητες των ενδιάμεσων μεταλλικών οξειδίων^[61].

2.6.1 Οξείδια των Μετάλλων Μετάπτωσης ως Υμένα Έγχυσης/Εξαγωγής Οπών

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

Το οξείδιο του μολυβδαινίου (MoO_3) εισήχθη για πρώτη φορά ανάμεσα στο διαφανές ηλεκτρόδιο ITO και το στρώμα μεταφοράς οπών από τον Tokito το 1996^[49], οδηγώντας σε μείωση της τάσης λειτουργίας και σε αύξηση της απόδοσης της διάταξης. Θεωρήθηκε πως η αύξηση αυτή οφειλόταν στη μείωση του

φραγμού δυναμικού για την έγχυση των οπών στη διεπιφάνεια μεταλλικού οξειδίου/στρώματος μεταφοράς οπών. Το 2006, ο Ikeda και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν το MoO_3 ως στρώμα έγχυσης οπών σε OLEDs και διαπίστωσαν μείωση της τάσης λειτουργίας των διατάξεων και αύξηση της φωτεινότητας και της απόδοσής τους^[62]. Τα τελευταία χρόνια το MoO_3 χρησιμοποιείται ευρέως ως στρώμα έγχυσης και εξαγωγής οπών, τροποποιώντας την διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού σε συμβατικής και ανάστροφης δομής OLEDs και OPVs, αντίστοιχα. Το οξείδιο του μολυβδαινίου σχηματίζει ωμική επαφή με το διαφανές ITO, ενισχύοντας την έγχυση/εξαγωγή των οπών από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στον οργανικό ημιαγωγό. Επιπλέον, το υποστοιχειομετρικό MoO_x έχει αποδειχθεί πως επιφέρει σημαντική αύξηση στα χαρακτηριστικά λειτουργίας τόσο των OLEDs, όσο και των OPVs, όταν χρησιμοποιείται ως στρώμα έγχυσης/εξαγωγής των οπών, λόγω της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια μεταλλικό οξείδιο/οργανικός ημιαγωγός και της αποδοτικότερης μεταφοράς φορέων φορτίου μέσω της δημιουργίας των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου. Επίσης, το οξείδιο του μολυβδαινίου αυξάνει την σταθερότητα των διατάξεων, καθώς τις προστατεύει από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και παρατείνει το χρόνο ζωής τους.

Ομοίως, τα οξείδια του βολφραμίου (WO_3) και βαναδίου (V_2O_5), αποτελούν κατάλληλα υλικά για την τροποποίηση της ανόδου σε OLEDs^[63] και OPVs^[64,65], λόγω των κατάλληλων οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, το υψηλό έργο εξόδου, τη σταθερότητά τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και την ικανότητά τους να μειώνουν την αντίσταση στις διεπαφές. Το V_2O_5 , παρουσιάζει υψηλό έργο εξόδου (μεγαλύτερο από του MoO_3 και του WO_3), καθιστώντας το αποτελεσματικό στρώμα έγχυσης/εξαγωγής οπών σε διατάξεις με οργανικούς ημιαγωγούς μεγάλης ενέργειας ιοντισμού. Η αναγωγή του WO_3 και V_2O_5 , όπως και του MoO_3 , δημιουργεί ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, αυξάνοντας την αγωγιμότητά τους και το ρυθμό έγχυσης/εξαγωγής των οπών, άρα και την απόδοση των οργανικών διατάξεων.

Εκτός από τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης με n-ημιαγωγιμότητα, που παρουσιάστηκαν παραπάνω, οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης με p-ημιαγωγιμότητα ενσωματώνονται ανάμεσα στην άνοδο και τον οργανικό ημιαγωγό σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις για την τροποποίηση της διεπιφάνειας ανόδου/οργανικού ημιαγωγού. Τα οξείδια του νικελίου (NiO) και του χαλκού (CuO) είναι p-ημιαγωγοί και χρησιμοποιούνται ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών σε OLEDs^[53,54] και OPVs^[66,67], αντίστοιχα. Η ζώνη σθένους των NiO και CuO ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο HOMO πολλών οργανικών ημιαγωγών, οδηγώντας στη δημιουργία ωμικών επαφών μεταξύ της ανόδου και του οργανικού στρώματος. Επιπλέον, η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων μεταξύ των υλικών μιας διάταξης, έχει σαν αποτέλεσμα την αποδοτικότερη έγχυση/εξαγωγή των οπών στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού/ανόδου, άρα και αύξηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας και της απόδοσης της διάταξης.

2.6.2 Οξείδια των Μετάλλων Μετάπτωσης ως Υμένια Έγχυσης/Εξαγωγής Ηλεκτρονίων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιείται ως υμένιο έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Η επιλογή του TiO_2 για την τροποποίηση της καθόδου των οργανικών διατάξεων συνίσταται στις μοναδικές χημικές και ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Το οξείδιο του τιτανίου έχει τρεις διαφορετικές δομές κρυστάλλωσης: τον ανατάση, το ρουτίλιο και το βρουκίτη. Ο ανατάσης και το ρουτίλιο έχουν παρόμοιες ιδιότητες, όμως ο ανατάσης έχει μελετηθεί περισσότερο καθώς παρουσιάζει υψηλότερες τιμές ευκινησίας φορέων φορτίου και υψηλότερο επίπεδο Fermi (διαφορά 0.1 eV) από αυτό του ρουτιλίου. Το TiO_2 είναι ένα χημικά σταθερό, μη τοξικό, αρκετά διαφανές και φθηνό υλικό, με ένα ευρύ ενεργειακό χάσμα της τάξης των 3.2 eV (για τον ανατάση). Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του, ωστόσο, είναι πως η ζώνη αγωγιμότητάς του, που βρίσκεται περίπου στα -3.8 eV κάτω από το επίπεδο κενού, είναι πολύ κοντά στην ενέργεια LUMO των περισσοτέρων οργανικών ημιαγωγών, κάνοντάς το υποψήφιο για υμένιο έγχυσης ηλεκτρονίων στις οργανικές διατάξεις για αποτελεσματικότερη μεταφορά ηλεκτρονίων και αύξηση της απόδοσης των διατάξεων. Το TiO_2 χρησιμοποιείται ως στρώμα έγχυσης και εξαγωγής ηλεκτρονίων σε OLEDs και OPVs ανάστροφης δομής, αντίστοιχα. Η πρώτη διάταξη OLED ανάστροφης δομής χρησιμοποιώντας το οξείδιο του τιτανίου σαν στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων, είχε φωτεινότητα 700 cd m^{-2} σε τάση λειτουργίας 6 V. Παρόλα αυτά, η απόδοση ρεύματος – φωτεινότητας ήταν της τάξης των 0.1 cd A^{-1} . Τροποποιώντας τις ιδιότητες του υμενίου TiO_2 , όπως είναι το πάχος, η τραχύτητα και οι διεργασίες εναπόθεσης του οξειδίου, επιτεύχθηκαν τιμές φωτεινότητας 5000 cd m^{-2} σε τάση λειτουργίας 8 V και αντίστοιχη απόδοση ρεύματος-φωτεινότητας 0.6 cd A^{-1} [68]. Επίσης το οξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται ευρέως ως στρώμα εξαγωγής ηλεκτρονίων σε οργανικά φωτοβολταϊκά ανάστροφης δομής, αυξάνοντας τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων, και επομένως την απόδοσή τους. Ακόμα, έχει αποδειχθεί πως η εισαγωγή του TiO_2 τροποποιώντας την κάθοδο των διατάξεων βελτιώνει τον χρόνο ζωής τους, καθώς εμποδίζει την διείσδυση της υγρασίας και του οξυγόνου της ατμόσφαιρας στη διάταξη και το οργανικό στρώμα. Ένα μειονέκτημα της χρήσης του TiO_2 στα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι ο σχετικά υψηλός ρυθμός επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορέων, που οφείλεται στις παγίδες φορτίου στην επιφάνειά του. Η μείωση του φαινομένου επανασύνδεσης επιτυγχάνεται με παθητικοποίηση αυτών των παγίδων, αυξάνοντας το ρυθμό εξαγωγής των φορέων.

Ομοίως, το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) χρησιμοποιείται σαν υμένιο έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Το επίπεδο Fermi του ZnO ευθυγραμμίζεται με το επίπεδο LUMO πολλών οργανικών ημιαγωγών διευκολύνοντας την μεταφορά των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, εμποδίζει αποτελεσματικά την μεταφορά των οπών, λόγω του υψηλού δυναμικού ιοντισμού. Οι Sessolo και Bolink έδειξαν πως χρησιμοποιώντας το ZnO για την τροποποίηση της καθόδου σε οργανικές διόδους

εκπομπής φωτός, διευκολύνεται η έγχυση των ηλεκτρονίων προς τον οργανικό ημιαγωγό, με τιμές φωτεινότητας 6500 cd m^{-2} στα 8 V με αντίστοιχη απόδοση ρεύματος-φωτεινότητας 1.32 cd A^{-1} ^[47].

Όπως το TiO_2 , έτσι και το ZnO χρησιμοποιείται αποτελεσματικά σε οργανικά φωτοβολταϊκά ανάστροφης δομής ως στρώμα εξαγωγής ηλεκτρονίων, διευκολύνοντας την μεταφορά ηλεκτρονίων από το LUMO του δότη στην κάθοδο της διάταξης. Αξίζει να σημειωθεί πως οι διεργασίες εναπόθεσης του οξειδίου του ψευδαργύρου, η κρυσταλλικότητά του και η μορφολογία της επιφάνειάς του αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την συνολική απόδοση των διατάξεων, καθώς επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση εξαγωγής φορέων φορτίου.

Ένα άλλο οξείδιο που χρησιμοποιείται ως υμένιο έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις είναι αυτό του ζιρκονίου (ZrO_2)^[57]. Η ζώνη αγωγιμότητας του ZrO_2 είναι αρκετά ψηλά (-3 eV) επιτρέποντας την αποτελεσματική έγχυση φορέων στο LUMO του οργανικού ημιαγωγού, ενώ η ζώνη σθένους στα -8.7 eV εμποδίζει τις σπές να μεταφερθούν στο στρώμα εκπομπής φωτός.

Τέλος, και άλλα οξείδια, όπως το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις για την έγχυση και συλλογή ηλεκτρονίων, τροποποιώντας την κάθοδο των διατάξεων^[69,70].

Βιβλιογραφία

- [1] W.-J. Yoon, P.R. Berger, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 013306.
- [2] B. Kang, L.W. Tan, S.R.P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 133302.
- [3] C.-Y. Li, T.-C. Wen, T.-F. Guo, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4478.
- [4] T.-W. Lee, K.-G. Lim, D.-H. Kim, *Electron. Mater. Lett.*, 2010, **6**, 41.
- [5] T.-W. Lee, O.O. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 3161.
- [6] T.-W. Lee, Y. Chung, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 2246.
- [7] J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Q. Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li, J.-X. Tang, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1035-1041.
- [8] K. Lee, J. Y. Kim, S.H. Park, S.H. Kim, S. Cho, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2445.
- [9] D.H. Wang, S.H. Im, H.K. Lee, J.H. Park, O Ok Park, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 17268.
- [10] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Mater. Sci. Engineer.*, 2009, **64**, 1.
- [11] S. Braun, W.R. Salaneck, M. Fahlman, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1450.
- [12] N.R. Armstrong, P.A. Veneman, E. Ratcliff, D. Placencia, M. Brumbach, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1748.
- [13] M. Ichikawa, C. Shimizu, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Phys. Stat. Sol.*, 2008, **205**, 1222.
- [14] B. Johnev, M. Vogel, K. Fostoropulos, B. Mertesacker, M. Rusu, M.-C. Lux-Steiner, A. Weidinger, *Thin Solid Films*, 2005, **488**, 270-273.
- [15] C.N. Li, C.Y. Kwong, A.B. Djurisic, P.T. Lai, P.C. Chui, W.K. Chan, S.Y. Liu, *Thin Solid Films*, 2005, **477**, 57-62.
- [16] C.S. Lee, J.X. Tang, Y.C. Zhou, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 113304.
- [17] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M.R. Willis, K. Seki, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **414**, 479-482.
- [18] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, L. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, K. Seki, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2004, **201**, 1075-1094.
- [19] J.C. Blakesley, N.C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**, 034507.
- [20] C. Tengstedt, W. Osikowioz, W.R. Salaneck, I.D. Parker, C.-H. Hsu, M. Fahlman, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 053502.
- [21] M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S.K.M. Henze, M.P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt, W.R. Salaneck, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2007, **19**, 183202.
- [22] Y. Tanaka, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, *Org. Electro.*, 2009, **10**, 990-993.
- [23] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539.
- [24] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.-L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121.
- [25] B.W. D'Andrade, S.R. Forrest, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1585.
- [26] J.G.C. Veinot, T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 632.
- [27] G. Hughes, M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 94.
- [28] A.P. Kulkarni, C.J. Tonzola, A. Babel, S.A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4556.
- [29] F. Huang, Y.J. Cheng, Y. Zhang, M.S. Liu, A.K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4495.
- [30] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1323.
- [31] F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 394.
- [32] G. Li, V. Shrotriya, J.S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 864.
- [33] W.L. Ma, C.Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1617.
- [34] E. Bundgaard, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 1434.
- [35] J. Peet, M.L. Senatore, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1521.
- [36] A. Hadipour, B. de Boer, P.W.M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 169.
- [37] L.M. Chen, Z.R. Hong, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1434.
- [38] J. F. Elschner, A. Wehrmann, R. Quintents, EP 909464 (Bayer AG), 1996.
- [39] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *Journal of Materials Research*, 2004, **19**, 1924-1945.
- [40] C. Junda, A. B. R. Mayer, U. Stolz, A. Elschner A. Karbach, *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**, 5645-5651.
- [41] F. Zang, P. A. Peisert, H. Knupfer, M. Dunsch, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17301-17305.
- [42] I.D. Parker, *J. App. Phys.*, 1994, **75**, 1656.

- [43] M.P. de Jong, L.J. van IJzendoorn, M.J.A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 2255-2257.
- [44] N. Koch, A. Elschner, J. P. Rabe, R. I. Johnson, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 330-335.
- [45] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneek, W. R. Parker, I. D. Hsu, C-H Fahlmann, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 053502/1.
- [46] Q. Wang, M.-R. Ahmadian-Yazdi, M. Eslamian, *Synth. Met.*, 2015, **209**, 521-527.
- [47] M. Sessolo, H.J. Bolink, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1829-1845.
- [48] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 605-625.
- [49] S. Tokito, K. Noda, Y. Taga, *J. Phys. D*, 1996, **29**, 2750-2753.
- [50] C. Girotto, E. Voroshazi, D. Cheynst, P. Heremans, B. P. Rand, *Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 3244-3247.
- [51] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bulow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 113506.
- [52] J. Meyer, K. Zilberberg, T. Riedl, A.Kahn, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 033710.
- [53] I.-M. Chan, T.-Y. Hsu, F.C. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 1899.
- [54] G.B. Murdoch, M. Greiner, M.G. Helander, Z.H. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 083309.
- [55] B.-Y. Yu, A. Tsai, S.-P. Tsai, K.-T. Wong, Y. Yang, C.-W. Chu, J.-J. Shyue, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 255202.
- [56] Y. Sun, J.H. Seo, C.J. Takacs, J. Seifert, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1679-1683.
- [57] N. Tokmoldin, N. Griffiths, D.D.C. Bradley, S.A. Haque, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3475-3478.
- [58] M.T. Greiner, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qui, Z.-H. Lu, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 76-81.
- [59] K. Kanai, K. Koizumi, S. Ouchi, Y. Tsukamoto, K. Sakanoue, Y. Ouchi, K. Seki, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 094704.
- [60] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.*, 2007, **62**, 219.
- [61] W.-R. Wu, U.S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, M.-S. Su, M.-Y. Chiu, C.-Y. Chen, W.-B. Su, C.-H. Su, A.-C. Su, *ACS Nano*, 2011, **5**, 6233.
- [62] H. Ikeda, J. Skata, M. Hayakawa, T. Aoyama, T. Kawakami, K. Kamata, Y. Iwaki, S. Seo, Y. Noda, R. Nomura, S. Yamazaki, *SID 06 DIGEST P-185*, 7556, 2006.
- [63] M.J. Son, S. Kim, S. Kwon, J.W. Kim, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 637-642.
- [64] J.-S. Lee, I.-H. Jang, N.-G. Park, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13480-13487.
- [65] I. Hancox, L.A. Rochford, D. Clare, P. Sullivan, T.S. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 013304.
- [66] K.X. Steiner, R.E. Richards, A.K. Sigdel, A. Garcia, P.F. Ndione, S. Hammand, D. Baker, E.L. Ratcliff, C. Curtis, T. Furtak, D.S. Ginley, D.C. Olson, N.R. Armstrong, J.J. Berry, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 10949-10958.
- [67] M.-Y. Lin, C.-Y. Lee, S.-C. Shiu, I.-J. Wang, J.-Y. Sun, W.-H. Wu, Y.-H. Lin, J.-S. Huang, C.-F. Lin, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1828-1834.
- [68] H.J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, L. Kavan, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 145.
- [69] H. Tang, F. Li, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 2560.
- [70] H.W. Choi, S.Y. Kim, W.-K. Kim, K. Hong, J.-L. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **100**, 064106.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

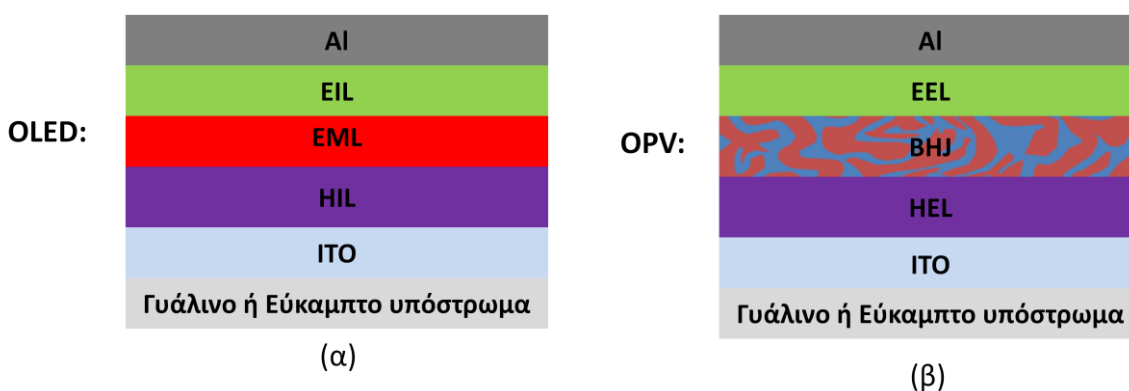
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διατάξεων OLEDs και OPVs, καθώς και οι διαδικασίες κατασκευής τους. Επίσης, περιγράφονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των λεπτών υμενίων και των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

3.1 Υλικά Κατασκευής Οργανικών Οπτοηλεκτρονικών Διατάξεων

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής κατασκευάστηκαν διατάξεις OLEDs και OPVs, η σχηματική αναπαράσταση των οποίων παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων: (α) οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs) και (β) οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs).

Οι διατάξεις OLEDs αποτελούνται από ένα διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο, συνήθως το οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO) που χρησιμεύει ως το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ακολουθεί ένα στρώμα έγχυσης οπών (Hole Injection Layer, HIL), ένα στρώμα εκπομπής (Emissive Layer, EML), ένα στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (Electron Injection Layer, EIL) και η διάταξη ολοκληρώνεται με την εναπόθεση μιας μεταλλικής καθόδου (σχήμα 3.1 (α)). Αντίστοιχα, για την κατασκευή διατάξεων OPVs χρησιμοποιήθηκαν ένα διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο ITO, που είναι η άνοδος των διατάξεων, ένα στρώμα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL), το στρώμα του ενεργού υμενίου που αποτελείται συνήθως από ένα μείγμα πολυμερικού δότη και φουλερενίου (μεικτή ετεροεπαφή (Bulk Heterojunction, BHJ)), ένα στρώμα εξαγωγής ηλεκτρονίων (Electron Extraction Layer, EEL) και μια μεταλλική κάθοδος (σχήμα 3.1 (β)). Οι παραπάνω δομές ονομάζονται ορθές ή συμβατικές αρχιτεκτονικές (forward architecture) κατασκευής διατάξεων OLEDs και OPVs. Στη συνέχεια, περιγράφονται αναλυτικά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή και το χαρακτηρισμό των διατάξεων OLEDs και OPVs.

1. Υποστρώματα

Η επιλογή των υποστρωμάτων εξαρτάται από την εκάστοτε εφαρμογή (Πίνακας 3.1). Έτσι για την κατασκευή διατάξεων OLEDs και OPVs, χρησιμοποιήθηκαν **γυάλινα υποστρώματα** πάνω στα οποία

είχε εναποτεθεί το ηλεκτρόδιο ινδίου-κασσιτέρου (*Indium Tin Oxide, ITO*), για να είναι εφικτή η διέλευση του φωτός από και προς τη διάταξη, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1: Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ανάλογα με την εφαρμογή τους.

Υπόστρωμα	Εφαρμογή	Χαρακτηριστικά	Προμηθευτής
Γυαλί/ITO	Διατάξεις OLEDs και OPVs	2cm ×2cm Αντίσταση 20 Ω/cm ²	Aldrich
Γυαλί/FTO	Διατάξεις OPVs	2cm ×2cm Αντίσταση 20 Ω/cm ²	Aldrich
Δισκίο πυριτίου (Si)	Φασματοσκοπία UPS, XPS, XRD, PL, IR Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία, Μικροσκοπία AFM, SEM, TEM, Μέτρηση της Ειδικής αντίστασης με ακίδα 4 σημείων	2cm ×2cm	Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
Χαλαζίας (quartz)	Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-Vis Spectroscopy)	2cm ×2cm	QSI

Για το χαρακτηρισμό των υμενίων με φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS), Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence, PL), Περίθλασης Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR) και Φασματική Ελλειψομετρία, με τεχνικές μικροσκοπίας, όπως Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Διέλευσης (Transition Electron Microscopy, TEM) και τη μέτρηση Ειδικής Αντίστασης με ακίδα τεσσάρων σημείων, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε ένα **δισκίο πυριτίου (Si)**.

Για το χαρακτηρισμό των υμενίων μέσω της Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis Spectroscopy), χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα ο **χαλαζίας (quartz)**, ο οποίος είναι διαφανής στην ορατή και υπεριώδη φασματική περιοχή.

2. Ηλεκτρόδια

Ως άνοδος των διατάξεων OLED και OPV συμβατικής δομής, χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (**Indium Tin Oxide, ITO**), το οποίο είναι ηλεκτρικά αγώγιμο με ειδική αντίσταση $20 \Omega/\text{cm}^2$ και διαφανές στο ορατό φως.

Στις διατάξεις OPVs που βασίζονται στα οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου, τα οποία υπόκεινται σε ανόπτηση με μικροκύματα (βλ. Κεφάλαιο 6), ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε το διαφανές ηλεκτρόδιο οξειδίου του κασσιτέρου νοθευμένο με φθόριο (**Fluorine-doped Tin Oxide, FTO**), το οποίο είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο όλων των διατάξεων ήταν ένα **υμένιο Αλουμινίου (Al)**, το οποίο είναι η κάθοδος των διατάξεων OLEDs και OPVs.

Επίσης, το ηλεκτρόδιο καθόδου των διατάξεων έγχυσης/εξαγωγής οπών (Hole Only Devices) ήταν ένα υμένιο Χρυσού (Au).

Σημειώνεται πως το ηλεκτρόδιο της καθόδου των διατάξεων OLEDs και OPVs εναποτέθηκε με θερμική εξάχνωση, όπως περιγράφεται παρακάτω.

3. Στρώμα έγχυσης ή εξαγωγής οπών

Το πολυμερές πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολυ(σουλφονικό στυρόλιο) (**poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS**) χρησιμοποιήθηκε ως υμένιο έγχυσης και εξαγωγής οπών στις διατάξεις αναφοράς OLEDs και OPVs, αντίστοιχα, το οποίο επιστρώθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα/ITO, έτσι ώστε να μειωθεί το έργο εξόδου (PEDOT:PSS EF ≈ 5.2 eV) και συνεπώς ο φραγμός δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και του επιπέδου HOMO του πολυμερούς που αποτελεί το ενεργό στρώμα των διατάξεων, όπως επίσης και για να μειώσει την τραχύτητα της επιφάνειας του ITO, με αποτέλεσμα να μειωθεί το ρεύμα διαρροής^[1]. Το PEDOT:PSS είναι ένα αγώγιμο πολυμερές τύπου p, που αποτελείται από το συζευγμένο πολυμερές πολύ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) (poly(3,4-ethylenedioxy thiophene), PEDOT) παράγωγο του πολυθειοφαινίου, νοθευμένο με το πολύ(σουλφονικό στυρόλιο) (poly(styrenesulfonate), PSS) (Πίνακας 3.2).

Επίσης, τα **οξείδια του μολυβδαινίου (MoO₃) και βολφραμίου (WO₃)** χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής σε OLEDs και OPVs, αντίστοιχα, αντικαθιστώντας το PEDOT:PSS. Τα οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου τροποποιούν τη διεπιφάνεια ITO/οργανικού ημιαγωγού, σχηματίζοντας ωμικές επαφές με το ITO και ενισχύοντας έτσι την έγχυση/εξαγωγή των οπών. Τα υμένια των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου εναποτέθηκαν είτε με χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα είτε με διεργασίες διαλύματος όπως περιγράφεται παρακάτω. Τα

χαρακτηριστικά της εναπόθεσής τους και τα αέρια αντιδραστήρια της χημικής εναπόθεσης από ατμό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3 και 3.4, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2: Πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Πολυμερικά Υλικά	Συντομογραφία	Εφαρμογή	Χαρακτηριστικά	Προμηθευτής
πολυ (3,4-αιθυλενο διοξυθειοφαίνιο): πολυ (σουλφονικό στυρόλιο) (poly (3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate))	PEDOT:PSS	Στρώμα έγχυσης ή εξαγωγής οπών σε διατάξεις OLEDs και OPVs	2.8 % w/w διάλυμα σε H ₂ O	Aldrich
πολυ[(9,9-διοκτύλφλουορενο-2,7-δυλο)-co-(1,4-βενζο-{2,1',3'-θειαδιαζόλιο})] (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3'-thiadiazole})])	F8BT	Στρώμα εκπομπής σε διατάξεις OLEDs	MB: 20.000-100.000	American Dye Source Inc.
πολυ(3-εξυλθειοφαίνιο) (poly(3-hexylthiophene))	P3HT	Υλικό δότη σε διατάξεις OPVs	MB: 54.000-75.000	Aldrich
πολυ[N-9'δεκαεπτά-2,7-καρβαζόλιο-alt-5,5(4',7'-δι-2-θειενύλο-2',1',3'-βενζοθειαδιαζόλιο)] (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)])	PCDTBT	Υλικό δότη σε διατάξεις OPVs	MB: 20.000-100.000	Aldrich
[6,6]-φαίνυλ-C ₇₁ μεθυλεστέρας βουτυρικού οξέος ([6,6]-phenyl-C ₇₁ butyric acid methyl ester)	PC ₇₁ BM	Υλικό αποδέκτη σε διατάξεις OPVs	MB: 1.031	Solenne
1',1'',4',4''- τετραϋδρο-δι[1,4] μέθανοναφθαλένο [1,2:2',3',56,60:2'',3''] [5,6] φουλερενίου-C ₆₀ (1',1'',4',4''-tetrahydro-di [1,4] methanonaphthaleno [1,2:2',3',56,60:2'',3''] [5,6] fullerene-C ₆₀)	ICBA	Υλικό αποδέκτη σε διατάξεις OPVs	MB: 952.96	Aldrich

4. Στρώμα εκπομπής

Ως στρώμα εκπομπής στις διατάξεις OLEDs χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές **πολυ[(9,9-διοκτύλφλουορενο-2,7-διυλο)-co-(1,5-βενζο-{2,1',3}-θειαδιαζόλιο)] (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)]), F8BT**, το οποίο είναι ένα υψηλής απόδοσης πολυμερές πράσινης-κίτρινης εκπομπής φωτός. Τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς F8BT παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2

Πίνακας 3.3: Ανόργανα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Ανόργανα Υλικά	Εφαρμογή	Χαρακτηριστικά	Προμηθευτής
Νήμα Μολυβδαινίου (Mo)	Χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα	Διάμετρος 0.5 mm	Strem Chemicals
Νήμα Βολφραμίου (W)	Χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα	Διάμετρος 0.5 mm	Strem Chemicals
Σκόνη τριοξειδίου του μολυβδαινίου (MoO ₃ powder)	Σύνθεση διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου	MB: 143,94	Panreac
12-βολφραμοφωσφορικό οξύ (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀)	Στρώμα έγχυσης και εξαγωγής ηλεκτρονίων σε διατάξεις OLEDs και OPVs	MB: 2880,05	Sigma-Aldrich

5. Στρώμα μεικτής ετεροεπαφής (BHJ)

Ως ενεργό στρώμα των διατάξεων OPVs χρησιμοποιήθηκαν τα **μείγματα P3HT:PC₇₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM και P3HT:ICBA**. Τα πολυμερή πολυ(3-εξυλθειοφαίνιο) (poly(3-hexylthiophene), P3HT) και πολυ[N-9' δεκαεπτά-2,7-καρβαζόλιο-alt-5,5(4',7'-2 -δι-2-θειενύλο-2',1',3'-βενζοθειαδιαζόλιο)] (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], PCDTBT) αποτελούν το δότη των οπών και τα πολυμερή [6,6]-φαίνυλ-C₇₁ μεθυλεστέρας του βουτυρικού οξέος ([6,6]-phenyl-C₇₁ butyric acid methyl ester, PC₇₁BM) και 1',1'',4',4''- τετραϋδρο-

δι[1,4]μεθανοναφθαλένο [1,2:2',3',5,6:2'',3''][5,6] φουλερένιο-C₆₀ (1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno [1,2:2',3',5,6:2'',3''] [5,6] fullerene-C₆₀, indene-C₆₀ bisadduct, ICBA) τον αποδέκτη των ηλεκτρονίων. Τα χαρακτηριστικά των παραπάνω υλικών δότη και αποδέκτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

6. Στρώμα έγχυσης ή εξαγωγής ηλεκτρονίων

Ως στρώμα έγχυσης και εξαγωγής ηλεκτρονίων στις διατάξεις OLEDs και OPVs συμβατικής δομής χρησιμοποιήθηκε η πολυοξομεταλλική ένωση (polyoxometallate , POM) 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ (H₃PW₁₂O₄₀), του οποίου τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.4: Αέρια Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.

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

Τέλος, στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων και την παρασκευή των διαλυμάτων.

Πίνακας 3.5: Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.

Διαλύτες	Χημικός τύπος	Εφαρμογή	Προμηθευτής
Ακετόνη (Acetone)	CH ₃ COCH ₃	Καθαρισμός υποστρωμάτων	Sigma-Aldrich
Ισοπροπανόλη (Isopropyl alcohol)	CH ₃ CHOHCH ₃	Καθαρισμός υποστρωμάτων	Sigma-Aldrich
Απιονισμένο νερό (DI water)	H ₂ O	Καθαρισμός υποστρωμάτων	Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
Εμφανιστής AZ (AZ Developer): Υδατικό διάλυμα βάσης 0.26 N υδροξειδίου του τετραμεθυλαμμωνίου (Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)	(CH ₃) ₄ N](OH)	Καθαρισμός υποστρωμάτων	
Χλωροφόρμιο (Chloroform)	CHCl ₃	Διαλύτης πολυμερών	Sigma-Aldrich
Πολυ(αιθυλένογλυκόλη) (poly(ethylene glycol), PEG)	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	Σύνθεση διαλυτού οξειδίου του μολυβδαινίου	Sigma-Aldrich
Μεθανόλη (Methanol)	CH ₃ OH	Διαλύτης 12- βολφραμοφωσφορικού οξέος	Sigma-Aldrich
2-μεθόξυαιθανόλη (2- methoxyethanol)	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	Διαλύτης αναγωγής διαλυτού οξειδίου του μολυβδαινίου	Sigma-Aldrich
Υπεροξείδιο του Υδρογόνου (Hydrogen peroxide)	H ₂ O ₂	Διαλύτης σκόνης MoO ₃	Merck

3.2 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός (OLEDs)

Τα στάδια κατασκευής μιας οργανικής διόδου εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED) με ορθή δομή είναι τα εξής:

1. Καθαρισμός υποστρωμάτων ITO

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

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

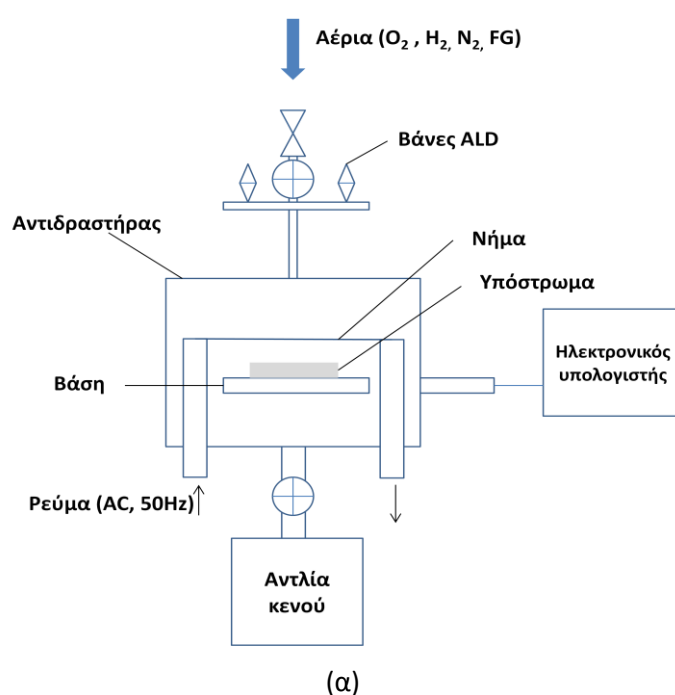
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η εγχάραξη του υποστρώματος ITO με πλάσμα οξυγόνου οδηγεί σε αύξηση του έργου εξόδου του, παθητικοποίηση της επιφάνειάς του έναντι του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και μείωση της αντίστασής του (sheet resistance). Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, η διεργασία με πλάσμα οξυγόνου λάμβανε χώρα πριν από την εναπόθεση του πολυμερούς PEDOT:PSS, καθώς η διεργασία αυτή επηρεάζει σημαντικά το σχηματισμό και τη μορφολογία του PEDOT:PSS.

2. Εναπόθεση του στρώματος έγχυσης οπών οξειδίου του μολυβδαινίου, οξειδίου του βολφραμίου ή PEDOT:PSS.

- **Εναπόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου μέσω εξάχνωσης:** Στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου εναποτέθηκαν πάνω στο ITO μέσω ενός συστήματος χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (Hot-Wire Chemical Vapor Deposition, HW-CVD). Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το σύστημα HW-CVD. Το σύστημα HW-CVD αποτελείται από έναν αντιδραστήρα από ανοξείδωτο ατσάλι, μέσα στον οποίο τοποθετείται το υπόστρωμα, 2 εκατοστά πιο κάτω από το μεταλλικό νήμα, το οποίο θερμαίνεται με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος. Η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα ρυθμίζεται στα 80 mTorr και μια βαλβίδα καθοδηγούμενη από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή επιτρέπει τη ροή του επιθυμητού αερίου, το οποίο μπορεί να είναι Οξυγόνο, Άζωτο, Υδρογόνο ή ένα μείγμα αναγωγής Αζώτου : Υδρογόνου (Forming gas, 90 % άζωτο και 10 % υδρογόνο) και αποτελεί το περιβάλλον της

εναπόθεσης. Το σύστημα διαθέτει επίσης και δύο βάνες Εναπόθεσης Ατομικού Υμενίου (Atomic Layer Deposition, ALD), μέσω των οποίων μικρή ποσότητα αερίων εγχέεται στον αντιδραστήρα, αυξάνοντας κάθε φορά την πίεση στον αντιδραστήρα (δημιουργία παλμού).

Οξειδία του μολυβδαινίου και βολφραμίου εναποτέθηκαν ως στρώματα έγχυσης οπών σε OLEDs, θερμαίνοντας ένα νήμα μολυβδαινίου και βολφραμίου, αντίστοιχα, στους 650 °C. Η στοιχειομετρία των οξειδίων εξαρτάται από το περιβάλλον της εναπόθεσης, όπως περιγράφεται αναλυτικότερα στο επόμενο Κεφάλαιο, ενώ το πάχος τους καθορίζεται από τη διάρκεια της εναπόθεσης. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης των μεταλλικών οξειδίων, τα υποστρώματα παρέμεναν σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 3.2: (α) Σχηματική αναπαράσταση συστήματος χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα, (β) εικόνα του συστήματος HW-CVD και (γ) εικόνα του εσωτερικού του αντιδραστήρα.

- Εναπόθεση διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου με μηχανική περιστροφή (spin coating):**
 Στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου, εναποτέθηκαν πάνω στο ITO και χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα έγχυσης οπών σε διατάξεις OLED, μέσω διεργασιών διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, 3 γραμμάρια σκόνης οξειδίου του μολυβδαινίου (99 %, Panreac) διαλύθηκαν σε 20 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 31 %, Merck), και στη συνέχεια το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80 °C για 2 ώρες. Έπειτα, στο διάλυμα MoO_3 προστέθηκε πολυ(αιθυλένογλυκόλη) (poly(ethylene glycol), PEG) αναλογίας όγκου s- MoO_3 :PEG 1:0.25, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες σχηματισμού του υμενίου, λόγω της καλύτερης ομοιογένειας του διαλύματος που προκύπτει. Τέλος, προστέθηκε η 2-μεθόξυαιθανόλη (2-methoxyethanol) αναλογίας όγκου 1:1, ώστε να γίνει η αναγωγή και η υδροξυλίωση του MoO_3 , με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός διαλύματος υδροξυλιωμένου υποστοιχειομετρικού οξειδίου του μολυβδαινίου. Τα διαλυτά οξείδια του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν με περιστροφή (spin coating), η οποία περιγράφεται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Σχηματική περιγραφή εναπόθεσης με περιστροφή.

Η περιστροφή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το διάλυμα τοποθετείται σε μια περιστρεφόμενη βάση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιόμορφου λεπτού υμενίου (σχήμα 3.3). Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από τη σύνθεση και τη συγκέντρωση του διαλύματος, την ταχύτητα και το χρόνο περιστροφής καθώς και το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη.

Μετά την εναπόθεση, τα υμένια των στοιχειομετρικών και υδροξυλιωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου τοποθετήθηκαν σε μια θερμαινόμενη πλάκα και θερμάνθηκαν στους 60-360 °C για 10 λεπτά.

- Εναπόθεση PEDOT:PSS:** Το υμένιο PEDOT:PSS, πάχους 40 nm, εναποτέθηκε πάνω από το ITO με περιστροφή στις 7.000 στροφές/λεπτό (rpm) για 40 sec. Σημειώνεται πως το εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα του PEDOT:PSS διέρχεται από φίλτρο φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (Polyvinylidene fluoride, PVDF) διαμέτρου πόρων 0.45 μm πριν την επίστρωσή του, γιατί έχει την τάση να διαχωρίζεται σε δύο φάσεις (μία πλούσια σε PEDOT και μία πλούσια σε PSS) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα που οδηγούν σε κακής ποιότητας υμένια. Στη συνέχεια, το υμένιο PEDOT:PSS τοποθετήθηκε σε μια θερμαινόμενη πλάκα και θερμάνθηκε στους 140 °C για 30 λεπτά.

3. Εναπόθεση του στρώματος εκπομπής – F8BT.

Την εναπόθεση του στρώματος έγχυσης των οπών ακολουθεί η εναπόθεση του στρώματος εκπομπής. Έτσι, το πολυμερές F8BT εναποτίθεται με περιστροφή στις 2.000 rpm για 40 sec από διάλυμα σε χλωροφόρμιο, με συγκέντρωση 6mg/mL, δημιουργώντας ένα υμένιο πάχους 80 nm. Μετά την επίστρωση, το στρώμα εκπομπής θερμαίνεται στους 80 °C για δέκα λεπτά.

4. Εναπόθεση του στρώματος έγχυσης ηλεκτρονίων 12-βολφραμοφωσφορικού οξέος ($H_3PW_{12}O_{40}$)

Στη συνέχεια, το υμένιο της πολυοξομεταλλικής ένωσης (POM) 12-βολφραμοφωσφορικού οξέος, $H_3PW_{12}O_{40}$, πάχους 2 nm, εναποτέθηκε πάνω από το στρώμα εκπομπής με spin coating στις 1.000 rpm για 20 sec από διάλυμα σε μεθανόλη συγκέντρωσης 0.2 wt %.

5. Εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου

Η κατασκευή των OLEDs ολοκληρώνεται με την εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου, η οποία γίνεται με θερμική εξάχνωση υπό κενό (σχήμα 3.4). Συγκεκριμένα, ένα πλακίδιο Αλουμινίου τοποθετείται σε ειδικό μεταλλικό καλαθάκι (αντίσταση βολφραμίου) και ο θάλαμος απομονώνεται από το περιβάλλον, ενώ δημιουργούνται συνθήκες κενού με χρήση μηχανικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως έως ότου η πίεση φτάσει περίπου στα $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Στη συνέχεια, το μεταλλικό καλαθάκι διαρρέεται από ρεύμα και θερμαίνεται με αποτέλεσμα το Αλουμίνιο να εξαχνωθεί και να εναποτεθεί στα δείγματα που είναι στερεωμένα ακριβώς πάνω από το καλαθάκι. Τα δείγματα καλύπτονται με κατάλληλες μάσκες (shadow masks), προκειμένου το Αλουμίνιο να εναποτεθεί σε συγκεκριμένες περιοχές. Έτσι, η ενεργός επιφάνεια της κάθε διόδου καθορίζεται στα 12.56 mm^2 . Το πάχος του Αλουμινίου εξαρτάται από την απόσταση των δειγμάτων από το μεταλλικό καλαθάκι και από το ρυθμό εξάχνωσης, που εξαρτάται από το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση. Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή εναποτέθηκε υμένιο Αλουμινίου πάχους 150 nm, περίπου.



Σχήμα 3.4: Θερμικός εξαχνωτής με τον οποίο γίνεται η εναπόθεση του Αλουμινίου.

3.3 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών (OPVs)

Τα στάδια της κατασκευής οργανικών φωτοβολταϊκών μεικτής ετεροεπαφής (Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic, BHJ OPV) συμβατικής δομής είναι όμοια με αυτά της κατασκευής OLED και περιγράφονται παρακάτω.

Στάδια κατασκευής διατάξεων OPVs συμβατικής δομής:

1. Καθαρισμός υποστρωμάτων ITO

Όπως και στις διατάξεις OLEDs, έτσι και στις διατάξεις OPVs συμβατικής δομής, ο καθαρισμός των υποστρωμάτων ITO είναι πολύ σημαντικός και οι διεργασίες καθαρισμού τους είναι:

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

Η τελευταία διεργασία καθαρισμού, δηλαδή η εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου, ελάμβανε χώρα πριν από την εναπόθεση του πολυμερούς PEDOT:PSS, καθώς η διεργασία αυτή επηρεάζει σημαντικά το σχηματισμό και τη μορφολογία του PEDOT:PSS.

2. Εναπόθεση του στρώματος εξαγωγής οπών οξειδίου του μολυβδαινίου, οξειδίου του βολφραμίου και PEDOT:PSS

- **Εναπόθεση οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου μέσω εξάχνωσης:** Στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου εναποτέθηκαν πάνω στο ITO μέσω ενός συστήματος χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα, όπως περιγράφηκε προηγουμένως.
- **Εναπόθεση διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου με περιστροφή (spin coating):** Στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν πάνω στο ITO και χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα εξαγωγής οπών σε διατάξεις OPVs, μέσω διεργασιών διαλύματος, όπως περιγράφηκε παραπάνω.
- **Εναπόθεση PEDOT:PSS:** Το PEDOT:PSS χρησιμοποιήθηκε ως υμένιο εξαγωγής οπών στις διατάξεις αναφοράς. Η εναπόθεσή του έγινε όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

3. Εναπόθεση ενεργού στρώματος μεικτής ετεροεπαφής (BHJ)

Μετά την εναπόθεση του στρώματος εξαγωγής των οπών ακολουθεί η εναπόθεση του ενεργού στρώματος BHJ των OPVs. Έτσι ένα ενεργό στρώμα πάχους 100 nm αποτελούμενο από ένα μείγμα **P3HT:PC₇₁BM (1:0.8 wt %)**, **PCDTBT:PC₇₁BM (1:4 wt %)** ή **P3HT:ICBA (1:1 wt %)** εναποτέθηκε με περιστροφή από τα διαλύματά τους σε χλωροφόρμιο συγκέντρωσης 10 mg/mL. Μετά την επίστρωση τα ενεργά στρώματα BHJ P3HT:PC₇₁BM και P3HT:ICBA θερμάνθηκαν στους 135 °C για δέκα λεπτά, ενώ το PCDTBT:PC₇₁BM θερμάνθηκε στους 70 °C για δέκα λεπτά.

4. Εναπόθεση του στρώματος εξαγωγής ηλεκτρονίων 12-βολφραμοφωσφορικού οξέος (H₃PW₁₂O₄₀)

Στη συνέχεια, το υμένιο POM, πάχους 5 nm, εναποτέθηκε πάνω από το στρώμα εκπομπής με περιστροφή στις 1.000 rpm από διάλυμα σε μεθανόλη συγκέντρωσης 0.5 wt %.

5. Εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου

Η κατασκευή των OPVs ολοκληρώνεται με την εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου πάχους 150 nm, που γίνεται με θερμική εξάχνωση υπό κενό, όπως περιγράφηκε στην κατασκευή διατάξεων OLEDs του Κεφαλαίου 3.2. Η ενεργός επιφάνεια του κάθε φωτοβολταϊκού είναι 12.56 mm².

3.4 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Για το χαρακτηρισμό τόσο των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, όσο και των λεπτών υμενίων που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή τους, χρησιμοποιήθηκαν πολλές μέθοδοι χαρακτηρισμού, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω.

3.4.1 Μέτρηση Πάχους Υμενίων

Για τη μέτρηση του πάχους των λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματικής ελλειψομετρίας και της προφίλομετρίας.

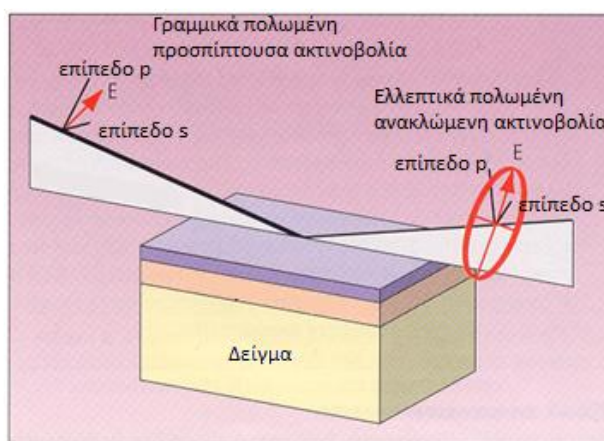
3.4.1.1 Φασματική Ελλειψομετρία

Η **Φασματική Ελλειψομετρία**^[2] αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μέθοδο μελέτης λεπτών υμενίων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός, η οποία αλληλεπιδρά με το προς ανάλυση υλικό και σε κάθε μήκος κύματος μετρά δύο μεγέθη, το Ψ και το Δ, που καλούνται ελλειψομετρικές γωνίες. Με εφαρμογή των εξισώσεων Fresnel και κατάλληλη μαθηματική ανάλυση των μεγεθών Ψ και Δ προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για το πάχος και τις οπτικές ιδιότητες ενός μονοστρωματικού ή ενός πολυστρωματικού δείγματος (σχήμα 3.5).

Πιο συγκεκριμένα, 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 . Η ελλειψομετρική γωνία Δ ονομάζεται σχετική καθυστέρηση (relative retardation) και η ελλειψομετρική γωνία Ψ εξαρτώμενη από την πόλωση γωνία απωλειών (polarization dependent loss angle). Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.1)$$

όπου τα r_p και r_s είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την p- και s- συνιστώσα του πολωμένου φωτός, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5: Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με μια πολυστρωματική επιφάνεια. Το αρχικά γραμμικά πολωμένο φως αλληλεπιδρά με το δείγμα και μετατρέπεται σε ελλειπτικά πολωμένο φως.

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

Η διαδικασία της μέτρησης έχει ως εξής: Αρχικά, τοποθετείται το δείγμα που επιθυμείται για ανάλυση στην τράπεζα του ελλειψομέτρου, έτσι ώστε η δέσμη φωτός να προσπίπτει μόνο στο δείγμα και να πραγματοποιείται ευθυγράμμιση και μεγιστοποίηση του σήματος που φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η μέτρηση, λαμβάνονται δηλαδή οι παράμετροι Δ και Ψ , η οποία διαρκεί μόλις 2 δευτερόλεπτα. Ο χρόνος αυτός αυξάνει αν επιλεγεί να γίνουν περισσότερες επαναλήψεις (λήψεις Ψ και Δ) με σκοπό τη μείωση του θορύβου. Ύστερα, επιλέγεται το μοντέλο για την προσομοίωση του δείγματος και πραγματοποιείται η προσομοίωση. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ελέγχονται και εάν δεν συμφωνούν επαρκώς με τις πειραματικές τιμές των παραμέτρων Ψ και Δ , επαναλαμβάνεται η ανάλυση με νέες αρχικές τιμές ή επιλέγεται νέο μοντέλο.

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.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, με τη μέθοδο της φασματικής ελλειψομετρίας, μετρήθηκαν το πάχος και οι συντελεστές διάθλασης n (index of refraction) και απόσβεσης k (extinction coefficient), οι οποίοι αποτελούν το πραγματικό και φανταστικό μέρος του μιγαδικού δείκτη διάθλασης, αντίστοιχα, των υμενίων των οξειδίων μολυβδαινίου και βολφραμίου. Ο συντελεστής απόσβεσης k συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης α μέσω της σχέσης:

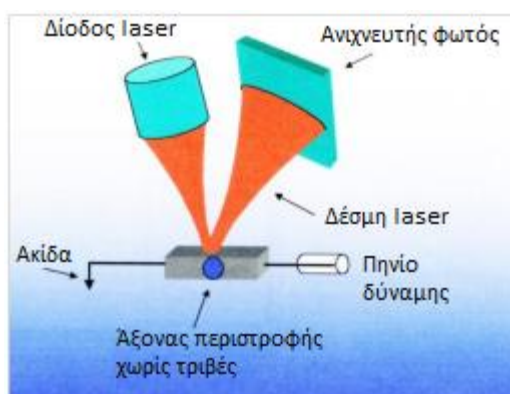
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.2)$$

όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Οι μετρήσεις ελλειψομετρίας πραγματοποιήθηκαν με το ελλειψόμετρο M2000 (EC400) του οίκου J.A. Woollam, που αποτελείται από έναν περιστρεφόμενο αντισταθμιστή φάσης (Rotating Compensator Ellipsometer-RCE), στο οποίο τόσο ο πολωτής όσο και ο αναλυτής παραμένουν σταθερά, ενώ ο αντισταθμιστής φάσης περιστρέφεται συνεχώς. Με το συγκεκριμένο μοντέλο είναι δυνατόν να καταγραφούν και να αναλυθούν 479 μήκη κύματος, από 245.18 nm έως και 998.86 nm, με ανάλυση 1.57 nm. Χρησιμοποιείται λυχνία Ξένου, Xe, της Hamamatsu Photonics K.K., μοντέλο L-2194-01. Τα πρωτογενή δεδομένα των μετρήσεων ελλειψομετρίας αναλύθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος WVASE του ίδιου οίκου (J.A. Woollam). Τα δείγματα ήταν συνήθως επιστρωμένα σε κομμάτι δισκίου πυριτίου.

3.4.1.2 Προφιλόμετρο ακίδας

Το *Προφιλόμετρο Ακίδας*^[3] προορίζεται για τοπογραφία επιφάνειας πολύ υψηλής ευκρίνειας σε μια ευρεία ποικιλία δειγμάτων. Το όργανο αυτό χρησιμοποιεί μια ακίδα διαμαντιού για εύκολη επαφή με την επιφάνεια του πολυμερικού υμενίου. Η βάση στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα κινείται κάτω από την ακίδα επαφής, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, ενώ η μετατόπιση ύψους μετριέται χρησιμοποιώντας μια μέθοδο αναπήδησης ακτίνων laser (σχήμα 3.6). Πιο συγκεκριμένα, αρχικά δημιουργείται μια χαραγή στην επιφάνεια του πολυμερικού υμενίου και στη συνέχεια δίνεται η εντολή σάρωσης της επιφάνειας του υμενίου, μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, ο οποίος μετακινεί την ακίδα κάθετα προς της χαραγή. Η υψομετρική διαφορά της επιφάνειας του υμενίου και της χαραγής δίνει το πάχος του πολυμερικού υμενίου.



Σχήμα 3.6: Μέθοδος αναπήδησης ακτίνων laser προφιλόμετρου.

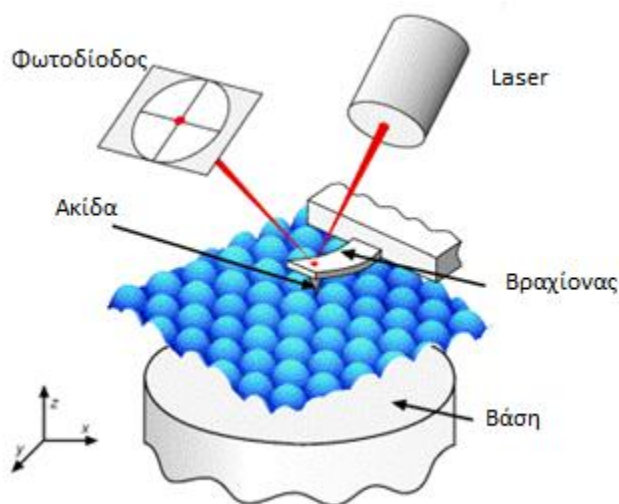
Σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιήθηκε το προφιλόμετρο XP-2 της Ambios Technology, για τη μέτρηση του πάχους των διαλυτών οξειδίων μολυβδαινίου, καθώς και όλων των πολυμερικών υμενίων, που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των διατάξεων OLEDs και OPVs.

3.4.2 Τεχνικές Μικροσκοπίας

3.4.2.1 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η **Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM)**^[4] είναι μια απλή τεχνική, που χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας ενός υμενίου. Στο σχήμα 3.7 απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης. Η σάρωση πραγματοποιείται από μια ακίδα (tip) λειασμένη σε ατομικό επίπεδο, η οποία είναι τοποθετημένη πάνω σε ένα πολύ ελαστικό βραχίονα (cantilever). Η μορφολογία της επιφάνειας προκαλεί τη μετατόπιση του βραχίονα, η οποία ανιχνεύεται από ακτίνα laser.

Πιο συγκεκριμένα, το άνω μέρος του βραχίονα είναι οπτικά γυαλισμένο, με αποτέλεσμα η ακτίνα laser που προσπίπτει στο βραχίονα να ανακλάται και να ανιχνεύεται από μια φωτοδίοδο. Όταν ο βραχίονας μετατοπιστεί κατακόρυφα ανάλογα με τη μορφολογία της επιφάνειας, η φωτοδίοδος δεν ανιχνεύει την ακτίνα laser. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, που ελέγχει τη διαδικασία σάρωσης, αναλαμβάνει τη μετατόπιση του δείγματος μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού συστήματος, μέχρι ο βραχίονας να έρθει σε οριζόντια θέση και επομένως η ακτίνα laser να ανιχνεύεται και πάλι από τη φωτοδίοδο. Η τάση που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί αυτή η μετατόπιση είναι μέτρο της τοπικής τοπογραφίας. Ένα μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων είναι ικανό να μετρήσει μετατοπίσεις της ακίδας έως και 0.01 nm.



Σχήμα 3.7: Σχηματικό διάγραμμα Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM).

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, για την απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας των πολυμερικών υμενίων και των υμενίων μεταλλικών οξειδίων, χρησιμοποιήθηκε ένα *SOLVER PRO* Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης της εταιρείας *NT-MDT* σε συνδυασμό με το λογισμικό *NOVA*.

3.4.2.2 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM)

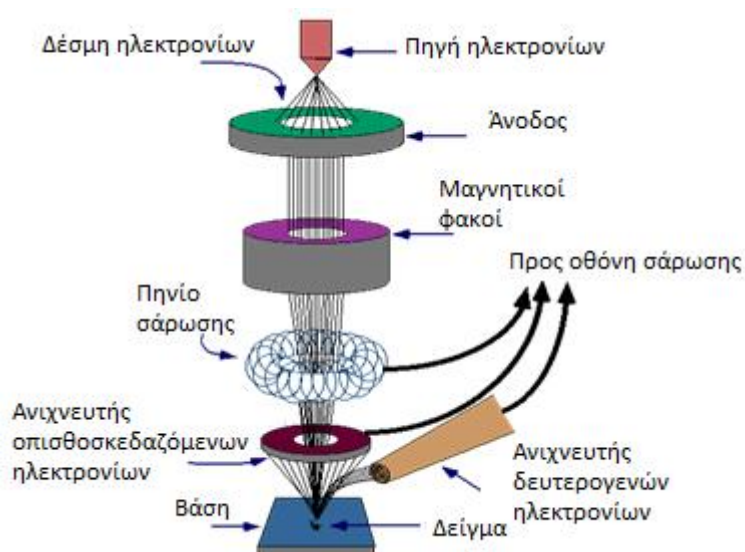
Όπως το Αναλογικό Μικροσκόπιο, έτσι και το **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)** μπορεί να σχηματίσει είδωλο μεγαλύτερο του αντικειμένου με τη διαφορά πως αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων και οι φακοί του, που ονομάζονται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, είναι πηνία^[5]. Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, όπου διακρίνονται το «κανόνι» ηλεκτρονίων, οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί και οι ανιχνευτές δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Σε αναλογία με τα οπτικά μικροσκόπια, ορίζονται και εδώ τα μεγέθη: μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα, βάθος πεδίου και σφαιρική εκτροπή.

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

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται συνήθως από μια πηγή ηλεκτρονίων που βασίζεται στη θερμοϊοντική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Τα πηνία, δηλαδή οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, είναι τυλιγμένα γύρω από τον πυρήνα μαλακού σιδήρου.

Τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης ονομάζονται πρωτογενή και μπορεί να σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Στην ελαστική σκέδαση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τον πυρήνα ή τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και αλλάζουν κατεύθυνση, όχι όμως ενέργεια. Η ελαστική σκέδαση κατά Bragg των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση σε συγκεκριμένες διευθύνσεις δίνοντας πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Στην ανελαστική σκέδαση το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος) ή πλασμόνια (ταλαντώσεις φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγώγιμα υλικά) ή ιοντίζει τα άτομα του υλικού με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X από τις οποίες, με κατάλληλο ανιχνευτή, γίνεται ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία προήλθαν.



Σχήμα 3.8: Σχηματικό διάγραμμα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

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

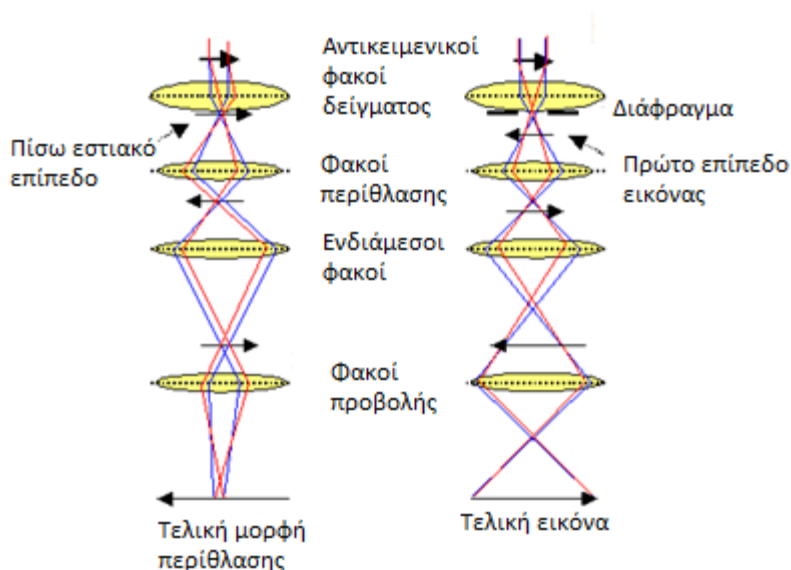
Τα οπίσθιοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αυτά που προέρχονται από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια. Επομένως, προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (σκέδαση Rutherford), με αποτέλεσμα να δίνουν μια εκτίμηση της σύστασης του δείγματος.

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

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης υψηλής ανάλυσης *JSM 7401F FESEM* της εταιρείας *JEOL*, το οποίο περιλαμβάνει πηγή ηλεκτρονίων εκπομπής πεδίου (field-emission gun) και αντικειμενικούς φακούς ισχυρά διεγερμένου μαγνητικού πεδίου με χαμηλά σφάλματα φακών (aberration).

3.4.2.3 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Διέλευσης (TEM)

Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας ενός **Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)**, όπου φαίνεται το διάγραμμα τόσο για εικόνα περίθλασης όσο και για εικόνα φωτεινού πεδίου.



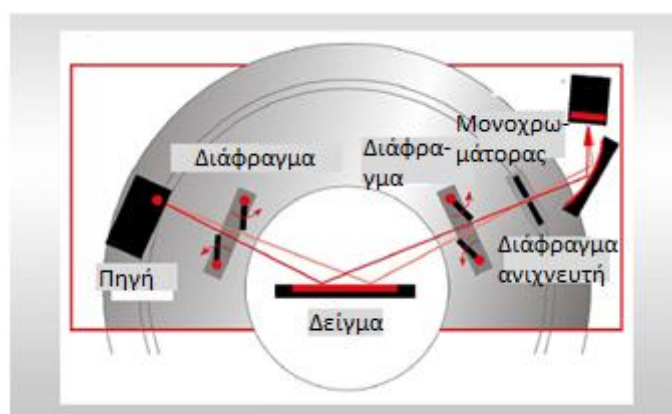
Σχήμα 3.9: Σχηματικό διάγραμμα Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Διέλευσης (TEM) για εικόνα περίθλασης και φωτεινού πεδίου, αντίστοιχα.

Η διακριτική ικανότητα των σύγχρονων μικροσκοπίων ηλεκτρονικής διέλευσης είναι 0,15 – 0,35nm. Αν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτραπεί η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα μπορούν να σχηματιστούν εικόνες, στις οποίες η αντίθεση (contrast) οφείλεται στη διαφορετική φάση των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM). Από αυτές τις εικόνες και με τη βοήθεια προσομοιώσεων μπορεί να γίνει ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων και κατά συνέπεια απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο των κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών^[5].

Στο πλαίσιο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής διέλευσης PHILIPS CM 20.

3.4.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)

Στο σχήμα 3.10 απεικονίζεται ένα Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffractionmeter, XRD), τα κύρια μέρη του οποίου είναι η πηγή ακτίνων-Χ, ο δειγματοφορέας, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής. Το κάθε δείγμα τοποθετείται στον επίπεδο δειγματοφορέα. Μια αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων-Χ από την πηγή, περνά από κατάλληλα διαφράγματα (divergence slit) και περιθλάται από το δείγμα. Στη συνέχεια, συγκλίνει και διέρχεται από άλλο διάφραγμα (antiscatter slit), ευθυγραμμίζεται και προσπίπτει στο μονοχρωμάτορα (κρύσταλλος γραφίτη) όπου αφαιρείται η συνεισφορά της ακτινοβολίας K_{β} και στη συνέχεια ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή.



Σχήμα 3.10: Σχηματικό διάγραμμα Περιθλασιμέτρου Ακτίνων-Χ (XRD).

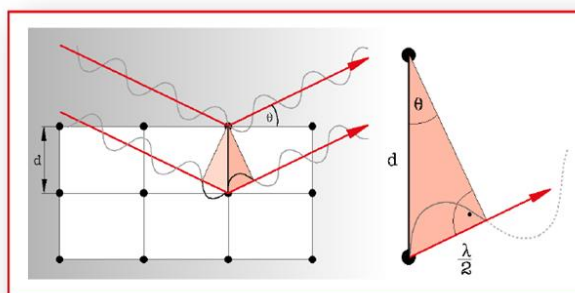
Η σχισμή του ανιχνευτή, όπως και ο ίδιος ο ανιχνευτής, κινείται πάνω στον κύκλο μέτρησης έτσι ώστε να σαρώνει το επιθυμητό εύρος γωνιών 2θ , η σάρωση είναι τύπου $\theta/2\theta$, δηλαδή αν η επιφάνεια του δειγματοφορέα σχηματίζει γωνία θ με τη διεύθυνση διάδοσης της αρχικής δέσμης, ο ανιχνευτής βρίσκεται πάνω στον κύκλο μέτρησης σε γωνία 2θ ως προς την αρχική δέσμη. Για να έχουν η επιφάνεια του δείγματος και ο ανιχνευτής σε κάθε χρονική στιγμή αυτή τη γωνιακή σχέση θα πρέπει ο ανιχνευτής να στρέφεται με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα από το δειγματοφορέα. Επομένως, με τον τύπο σάρωσης $\theta/2\theta$ η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου – ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα σαν κάτοπτρο. Η σχετική κίνηση δειγματοφορέα και ανιχνευτή προέρχεται από το νόμο του Bragg.

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg δύο δέσμες ακτίνων-Χ σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά πλεγματικά επίπεδα, αν η συνολική διαφορά διαδρομής των δύο κυμάτων είναι ίση με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, λ , $\Delta = n\lambda$, όπου $n=1,2,3\dots$ (σχήμα 3.11).

Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Στην παραπάνω σχέση οφείλουν την ονομασία τους, «ανακλάσεις Bragg», οι χαρακτηριστικές κορυφές ενός περιθλασιγράμματος ακτίνων-Χ από κρυσταλλικά δείγματα^[6].



Σχήμα 3.11: Νόμος Bragg, $2d\sin\theta = n\lambda$.

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό της κρυσταλλικότητας των πολυμερικών υμενίων και των υμενίων των μεταλλικών οξειδίων, ήταν το περιθλασίμετρο D500 της εταιρίας SIEMENS, το οποίο χρησιμοποιεί ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τους ακόλουθους συνδυασμούς διαφραγμάτων: $1.0^\circ/1.0^\circ/1.0^\circ$ άνοιγμα διαφραγμάτων, 0.15° διάφραγμα ανιχνευτή και 0.25° διάφραγμα μονοχρωμάτορα. Η μετρούμενη γωνία 2θ κυμάνθηκε από 1° έως 80° με βήμα $0.03^\circ/3\text{sec}$.

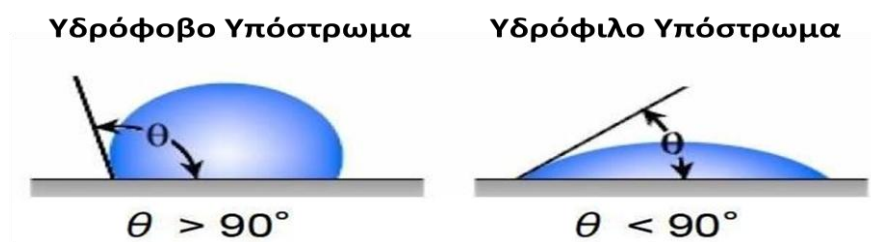
3.4.4 Μέτρηση της Γωνίας Επαφής

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

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0 \quad (3.4)$$

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

Μικρές γωνίες επαφής ($< 90^\circ$) αντιστοιχούν σε υψηλή διαβροχή, ενώ υψηλές γωνίες επαφής ($> 90^\circ$) αντιστοιχούν σε χαμηλή διαβροχή (σχήμα 3.12).



Σχήμα 3.12: Γωνίες επαφής για υδρόφοβη και υδρόφιλη επιφάνεια στερεού.

Οι γωνίες επαφής καθορίζουν μια σημαντική παράμετρο για τα στερεά, την επιφανειακή τάση ή επιφανειακή ενέργεια, η οποία ποσοτικοποιεί τα χαρακτηριστικά διαβροχής ενός στερεού υλικού. Στον Πίνακα 3.6, παρουσιάζονται οι ιδιότητες μιας υδρόφιλης και μιας υδρόφοβης επιφάνειας στερεού.

Πίνακας 3.6: Ιδιότητες μιας υδρόφιλης και μιας υδρόφοβης επιφάνειας στερεού.

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

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

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta)}{2} = [(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2}] \quad (3.5)$$

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

3.4.5 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Γενικά, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χαρακτηρισμού είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, καταγράφοντας ένα φάσμα συναρτήσεως του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ανάλογα με τον τύπο της φασματοσκοπίας, το φάσμα αυτό μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη διαπερατότητα ή απορροφητικότητα ενός υλικού, την εκπομπή φωτός κατά την αποδιέγερση μιας διεγερμένης κατάστασης ή την ηλεκτρονιακή δομή του.

Η ενέργεια ενός φωτονίου, E , είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος της ακτινοβολίας λ και δίνεται από τη σχέση:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.6)$$

όπου, h είναι η σταθερά του Planck ($h = 6.64 \cdot 10^{-34}$ J·s), c η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s) και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όμως η συχνότητα του φωτονίου δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.7)$$

Επομένως, προκύπτει ότι:

$$E = h\nu \quad (3.8)$$

δηλαδή, η ενέργεια ενός φωτονίου E είναι ανάλογη της συχνότητάς του.

Στη συνέχεια, περιγράφονται συνοπτικά οι διάφορες φασματοσκοπικές μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

3.4.5.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους–Ορατού (UV-Vis Spectroscopy)

Στη *Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους–Ορατού (UV-Vis Absorption Spectroscopy)*, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από τη φασματική περιοχή του υπεριώδους έως την περιοχή του κοντινού υπερύθρου (190 nm έως 1100 nm) προσπίπτει πάνω σε ένα δείγμα, το οποίο μπορεί να είναι είτε ένα στέρεο υμένιο εναποτιθέμενο πάνω σε ένα διαφανές υπόστρωμα (όπως είναι το γυαλί ή ο χαλαζίας) είτε ένα διάλυμα, το οποίο τοποθετείται σε μια κατάλληλα διαφανή κυψελίδα. Ένα μέρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα απορροφάται από το δείγμα, ένα άλλο διέρχεται μέσα από αυτό, ενώ ένα τρίτο μέρος, το οποίο θεωρείται αμελητέο στις περισσότερες περιπτώσεις (εκτός και αν πρόκειται για μελέτη ανακλαστικών δειγμάτων), ανακλάται. Η απορροφητικότητα (Absorbance, A), δηλαδή η ικανότητα του υλικού να απορροφά την προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία οποιουδήποτε μήκους κύματος δίνεται από τη σχέση Lambert - Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (3.9)$$

όπου T είναι η διαπερατότητα (Transmittance) του δείγματος για κάθε ένα μήκος κύματος και δίνεται από τη σχέση:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon cl} \quad (3.10)$$

όπου, I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας στο δείγμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, I η ένταση της εξερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, ε ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της οπτικά ενεργής ουσίας, c η συγκέντρωση της οπτικά ενεργής ουσίας και l το μήκος της οπτικής διαδρομής, το οποίο καθορίζεται από το πάχος του υλικού ή τις διαστάσεις της χρησιμοποιούμενης κυψελίδας.

Σύμφωνα με το Νόμο Lambert-Beer, η απορροφητικότητα A ενός υλικού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της οπτικά ενεργής ουσίας, του μήκους της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό, του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας, ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε μία ουσία και μεταβάλλεται με το μήκος κύματος και δίνεται από τη σχέση:

$$A = \varepsilon cl \quad (3.11)$$

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους – ορατού χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας των υμενίων των μεταλλικών οξειδίων και της απορροφητικότητας των πολυμερικών υμενίων. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού φωτός Lambda 16 της εταιρίας Perkin Elmer, το οποίο λειτουργεί στη φασματική περιοχή 190 nm – 1100 nm. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από μια λυχνία δευτερίου, που εκπέμπει στην περιοχή του υπεριώδους και μια λυχνία

αλογόνου, που εκπέμπει στην περιοχή του ορατού. Με ένα κατάλληλο σύστημα από κάτοπτρα επιτρέπεται κάθε φορά να φτάνει στο μονοχρωμάτορα, επομένως και στο δείγμα, μόνο ένα μήκος κύματος ακτινοβολίας. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ολογραφικό κοίλο πλέγμα, το κέντρο του οποίου καλύπτεται από 1053 γραμμές ανά χιλιοστόμετρο.

3.4.5.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence)

Φωτοφωταύγεια (Photoluminescence, PL)^[8] ορίζεται η εκπομπή φωτός από ένα υλικό μετά την απορρόφηση φωτονίων από αυτό. Στη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας, ακτινοβολία με μήκη κύματος της υπεριώδους έως την ορατή φασματική περιοχή προσπίπτει σε ένα δείγμα, τα φωτόνια της οποίας απορροφώνται από το δείγμα και διεγείρουν τα μόρια του δείγματος, η αποδιέγερση των οποίων οδηγεί σε εκπομπή φωτός. Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας διακρίνεται σε **στατική (steady state photoluminescence spectroscopy)** και **χρονικά αναλυμένη (time-resolved photoluminescence spectroscopy)**.

Στη **στατική φασματοσκοπία εκπομπής**, η πηγή φωτός εκπέμπει σταθερή ροή φωτονίων, δηλαδή σταθερή ποσότητα φωτονίων στη μονάδα του χρόνου, για κάθε μήκος κύματος διέγερσης. Ως εκ τούτου, για ένα σταθερά φωτιζόμενο δείγμα, η συγκέντρωση των μορίων που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση παραμένει σταθερή και η διαφοροποίηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε κάθε μήκος κύματος δίνει το «στατικό» φάσμα εκπομπής, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε μοριακή ένωση. Σημειώνεται, ότι η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη των εκπεμπόμενων φωτονίων και των φωτονίων που απορροφήθηκαν στο συγκεκριμένο μήκος κύματος διέγερσης, που εξαρτάται από τις παραμέτρους που σχετίζονται με τη γεωμετρία των οπτικών τμημάτων του οργάνου, όπως η γωνία τοποθέτησης του ανιχνευτή σε σχέση με το δείγμα, το εύρος των σχισμών του μονοχρωμάτορα κ.α.

Το φάσμα στατικής φωτοφωταύγειας δίνει πληροφορίες σχετικά με το μήκος κύματος της εκπομπής ενός υλικού (δηλαδή το χρώμα), τη δυνατότητα μελέτης μηχανισμών απόσβεσης της φωτοφωταύγειας και μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας μεταξύ μιγμάτων δύο ή και περισσότερων υλικών.

Ως πηγή διέγερσης στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένα laser Ar⁺-ion με μήκος κύματος 457.9 nm. Για την ανίχνευση και ανάλυση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ένας φωτοπολλαπλασιαστής και ένα φασματόμετρο Jobin-Yvon spex HR-320, αντίστοιχα.

Η **χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας** βασίζεται στη μελέτη της δυναμικής εκπομπής φθορισμού (electroluminescence) των μορίων, δηλαδή την κατανομή του χρόνου μεταξύ της ηλεκτρονιακής διέγερσης της χρωμοφόρας ουσίας και της απόσβεσης της ακτινοβολίας του ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση με εκπομπή φωτός, με την οποία καθορίζεται ο χρόνος ζωής της αποδιέγερσης.

Σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή, η χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας κυμάνθηκε από τα φέμτο-δευτερόλεπτα έως τα πίκo-δευτερόλεπτα (femtosecond to picoseconds timescale). Ως πηγή χρησιμοποιήθηκε ένα laser Ti : sapphire που εκπέμπει παλμούς 80 femtoseconds στα 800 nm με ρυθμό επανάληψης 80 MHz. Η συχνότητα της ακτίνας laser διπλασιάστηκε από έναν κρύσταλλο βήτα βορικού βαρίου (BBO) και η δεύτερη αρμονική στα 400 nm χρησιμοποιήθηκε ως δέσμη διέγερσης. Η ισχύς της διέγερσης ήταν 5 mW. Η φωτοφωταύγεια, που συλλέχθηκε, εστιάστηκε μαζί με τη δέσμη laser σε ένα δεύτερο κρύσταλλο BBO, όπου διερχόμενη από ένα μονοχρωμάτορα ανιχνεύτηκε από ένα φωτοπολλαπλασιαστή.

Οι μετρήσεις της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών.

3.4.5.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR Spectroscopy)

Η **Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR Spectroscopy)**^[9] είναι μια τεχνική ανάλυσης υλικών, όπου το υπέρυθρο φάσμα αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» ενός δείγματος με τις κορυφές απορρόφησης να αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων από τα οποία αποτελείται το δείγμα. Για κάθε υλικό υπάρχει ένας και μόνος συνδυασμός ατόμων, επομένως, δεν μπορεί να υπάρξουν δύο υλικά με το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Ως εκ τούτου, η υπέρυθρη φασματοσκοπία μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) του κάθε ενός υλικού. Επιπλέον, η ένταση των κορυφών ενός υπέρυθρου φάσματος αποτελεί μια άμεση ένδειξη της ποσότητας του υλικού.

Τα πρώτα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την υπέρυθρη φασματοσκοπία ήταν όργανα τύπου διασποράς, όπου η ενέργεια που εκπέμπεται από την υπέρυθρη πηγή διαχωρίζεται σε ξεχωριστές συχνότητες, το οποίο επιτυγχάνεται με ένα πρίσμα, όπως ακριβώς ένα πρίσμα διαχωρίζει το ορατό φως σε ξεχωριστά χρώματα, δηλαδή συχνότητες. Ένας ανιχνευτής μετρά την ένταση της ενέργειας που διέρχεται από το δείγμα, με αποτέλεσμα την καταγραφή ενός φάσματος που είναι ένα φάσμα της έντασης συναρτήσει της συχνότητας. Η τεχνική αυτή, όμως, είναι πολύ αργή και η σάρωση ενός δείγματος μπορεί να διαρκέσει αρκετά λεπτά. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε μια νέα τεχνική που ονομάζεται **υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR spectroscopy)**. Με τη φασματοσκοπία FTIR μετρώνται ταυτόχρονα όλες οι υπέρυθρες συχνότητες, και όχι μεμονωμένα, όπως με τα όργανα τύπου διασποράς. Ένα συμβολόμετρο παράγει ένα μοναδικό τύπο σήματος που έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες. Το σήμα αυτό μπορεί να μετρηθεί πολύ γρήγορα, συνήθως σε χρόνο της τάξης του δευτερολέπτου και έτσι ο χρόνος σάρωσης ανά δείγμα από μερικά λεπτά μειώνεται σε μερικά δευτερόλεπτα.

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

Τα FTIR φάσματα διαπερατότητας των υμενίων των μεταλλικών οξειδίων, τα οποία είχαν εναποτεθεί πάνω σε δισκίο πυριτίου, ελήφθησαν χρησιμοποιώντας ένα FTIR φασματοόμετρο Bruker Tensor 27 με έναν ανιχνευτή DTGS και συχνότητες λειτουργίας 400 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} .

3.4.5.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS)

Η **Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)** χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της χημικής δομής των υλικών. Όταν φωτόνια με κατάλληλη ενέργεια απορροφηθούν από ένα στερεό, είναι πιθανό ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη στοιβάδα σθένους ή σε εσωτερική στοιβάδα, να απορροφήσει αρκετή ενέργεια για να εκπεμφθεί από το άτομο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια. Η εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου μπορεί να περιγραφεί ως εξής^[4]:

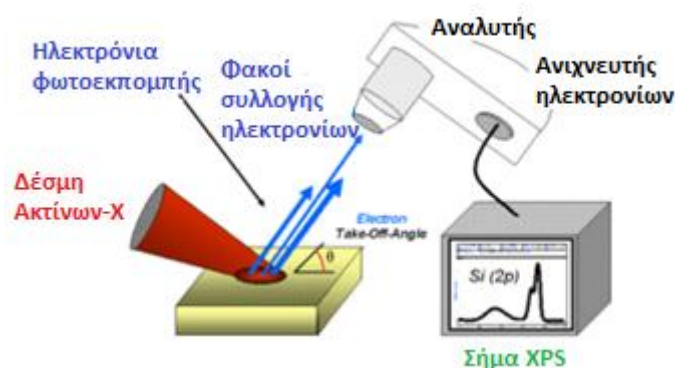
1. Απορρόφηση ενός φωτονίου από άτομο και εξαγωγή ενός φωτοηλεκτρονίου
2. Πορεία του φωτοηλεκτρονίου προς την επιφάνεια του στερεού
3. Διαφυγή του φωτοηλεκτρονίου από το στερεό

Συνήθως, χρησιμοποιούνται φωτόνια με ενέργειες στην περιοχή των ακτίνων-Χ για να διεγερθούν ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων, ενώ φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους χρησιμοποιούνται για την διέγερση ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους.

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

Το φάσμα των φωτοηλεκτρονίων περιέχει πληροφορίες από την επιφάνεια καθώς και από μια περιοχή μικρού βάθους ($\approx 10\text{nm}$) κοντά στην επιφάνεια. Επειδή, η μέθοδος ΧΡΑ ανιχνεύει στοιχεία με πολύ μικρή συγκέντρωση (από 0,1 % έως 1 %), είναι δυνατόν να ανιχνευθούν προσμίξεις που απορροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού από την ατμόσφαιρα. Για την αποφυγή κάτι τέτοιου, υπάρχουν διάφορες τεχνικές που στηρίζονται στη διαφοροποίηση της επιφάνειας από την μελετώμενη περιοχή (για παράδειγμα καθαρισμός με βομβαρδισμό ιόντων).

Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.13, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις ΧΡΑ αποτελείται από την πηγή ακτίνων-Χ που είναι άνοδος αλουμινίου ή μαγνησίου, από τον αναλυτή ηλεκτρονίων, δηλαδή από τον επιταχυντή ηλεκτρονίων και το σύστημα εστίασης ηλεκτρονικών φακών, από τον ανιχνευτή φωτοηλεκτρονίων, από το σύστημα δημιουργίας κενού και από άλλα βοηθητικά περιφερειακά συστήματα, όπως το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας του δείγματος.



Σχήμα 3.13: Σχηματικό διάγραμμα Φασματοφωτόμετρου Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (ΧΡΑ).

Το φάσμα φωτοηλεκτρονίων ενός δείγματος δεν είναι άμεσα χρήσιμο για άντληση πληροφοριών. Είναι απαραίτητη η επεξεργασία του, τα κυριότερα στάδια της οποίας είναι τα εξής:

1. Αρχικά το σήμα διέρχεται από φίλτρα που αυξάνουν το λόγο σήματος προς θόρυβο και ομαλοποιούν την καμπύλη (smoothing). Η τεχνική ομαλοποίησης στηρίζεται σε αριθμητικές μεθόδους που προσεγγίζουν τμήματα της καμπύλης με πολυώνυμα. Ο χειριστής έχει τη δυνατότητα να καθορίσει το εύρος αυτών των τμημάτων καθώς και το βαθμό των πολυωνύμων.
2. Το πρωτογενές σήμα βρίσκεται πάνω σε ένα υπόβαθρο (background) που συνήθως οφείλεται σε θόρυβο και στα ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Επίσης, μπορεί να υπάρχουν κορυφές «δορυφόροι»

δίπλα στις κύριες κορυφές του φάσματος, οι οποίες εμφανίζονται όταν οι ακτίνες-Χ δεν είναι μονοχρωματικές. Όλα αυτά τα στοιχεία αφαιρούνται από το φάσμα με πολλές τεχνικές, όπως η τεχνική Shirley.

3. Μετά την αφαίρεση όλων των παρασιτικών στοιχείων γίνεται αποσυνέλιξη (deconvolution) του φάσματος. Η αποσυνέλιξη είναι μια μαθηματική τεχνική που εφαρμόζεται όταν είναι γνωστά τα δεδομένα και η συνάρτηση απόκρισης που έδωσε αυτά τα δεδομένα. Συνήθως, για την αποσυνέλιξη χρησιμοποιείται ο ταχύς μετασχηματισμός Fourier (Fast Fourier Transform).

4. Το σημαντικότερο στάδιο στην επεξεργασία των δεδομένων είναι η προσέγγισή τους από θεωρητική καμπύλη με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό παραμέτρων, όπως το εύρος και η ενέργεια μιας κορυφής. Η πειραματική καμπύλη προσεγγίζεται από την υπέρθεση ανεξάρτητων κορυφών συνελιγμένων με Γκαουσιανή καμπύλη.

Η πηγή των ακτίνων-Χ, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή για την εκτίμηση της στοιχειομετρίας των οξειδίων μετάλλου, είναι διπλής ανόδου (Al και Mg) και παράγει ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία Kα του Mg στα 1253.6 eV. Ο βομβαρδισμός του στόχου ανόδου Mg έγινε με ηλεκτρόνια ενέργειας 15 keV, ενώ το ρεύμα των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων ανόδου ήταν 20 mA. Το δείγμα όπως και όλα τα όργανα παραγωγής και ανίχνευσης των ηλεκτρονίων είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού. Η ακτινοβολία που παράγεται, προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό ανάλυση δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από αυτό με χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες μέσα στο στερεό. Τα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια, που δεν έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας λόγω μη ελαστικών σκεδάσεων, φτάνουν στον αναλυτή ηλεκτρονίων (electron energy analyzer), μοντέλο Leybold EA-11 με κατώφλι ενέργειας τα 100 eV, όπου συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια εστιάζονται σε έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων (electron detector), ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια. Κατόπιν, το σήμα ενισχύεται, πολλαπλασιάζεται, μετατρέπεται σε ψηφιακό και καταγράφεται στην οθόνη υπολογιστή με τη μορφή φάσματος διακριτών φωτο-κορυφών. Η ανάλυση των φασμάτων γίνεται με κατάλληλο λογισμικό (πρόγραμμα XPS Peak Fit 4.1) και οι φωτο-κορυφές αναλύονται σε μεικτές Gaussian-Lorentzian συναρτήσεις μετά την αφαίρεση του υποβάθρου με τη μέθοδο Shirley.

Από την κινητική ενέργεια, E_{kin} , που μετράται με τη μέθοδο XPS υπολογίζεται η ενέργεια σύνδεσης, EB του ηλεκτρονίου στο στερεό, σύμφωνα με τη σχέση:

$$E_{kin} = h\nu - BE \quad (3.12)$$

Από την ενέργεια σύνδεσης λαμβάνονται πληροφορίες για τη χημική κατάσταση του ατόμου (π.χ. είδος δεσμών), ενώ ποιοτικές πληροφορίες προκύπτουν και από το πλάτος στο μισό του ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) των κορυφών, που αφορούν κυρίως την ύπαρξη του ίδιου στοιχείου σε μία ή περισσότερες διαφορετικές καταστάσεις (π.χ. διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες).

3.4.5.5 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS)

Η **Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)** είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για τη μελέτη διεπιφανειών, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή των ανελαστικών φωτοηλεκτρονίων είναι μικρότερη από 10 \AA . Η βασική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την ερμηνεία των φασμάτων UPS είναι:

$$BE = h\nu - E_{kin} - \Phi_{SP} \quad (3.13)$$

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

Στη μέθοδο UPS, ως πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται μια λάμπα εκκένωσης Ηλίου (He) ή Νέου (Ne) (Πίνακας 3.7).

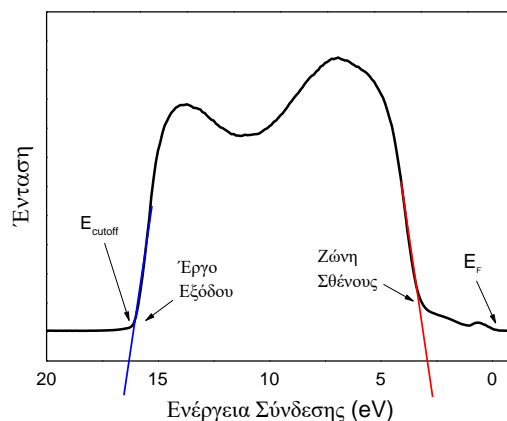
Πίνακας 3.7: Πηγές παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας.

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

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου η διέγερση του στερεού δείγματος με υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος. Η ενέργεια των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας είναι της τάξης των 10 eV έως 40 eV, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα να έχουν χαμηλή ενέργεια σύνδεσης, και άρα προέρχονται από τη ζώνη σθένους του δείγματος. Ως εκ τούτου, με τη μέθοδο UPS, μελετάται λεπτομερώς η δομή της ζώνης σθένους μιας επιφάνειας, καθώς και οι μεταβολές της, και προσδιορίζεται η θέση του επιπέδου κενού και οι μετατοπίσεις του, που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού (βλ. Κεφάλαιο 2).

Στο σχήμα 3.14, ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων και ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στο πλήθος των εξερχόμενων ηλεκτρονίων. Ο οριζόντιος άξονας έχει κανονικοποιηθεί ώστε η τιμή $BE=0$ να αντιστοιχεί στο επίπεδο Fermi, E_F , του υλικού, το οποίο χωρίζει τις πλήρεις από τις άδειες ενεργειακές καταστάσεις.

Επομένως, στις χαμηλές τιμές ενέργειας σύνδεσης υπολογίζεται η ζώνη σθένους του υλικού, όπου στο παράδειγμα του σχήματος 3.14 η ζώνη σθένους του στερεού βρίσκεται 3.2 eV κάτω από το επίπεδο Fermi ($E_B=0$). Η κορυφή στα 1.1 eV αντιστοιχεί στην παρουσία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού.



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους.

Επίσης, με τη μέθοδο UPS υπολογίζεται το έργο εξόδου του υλικού. Μόνο τα φωτοηλεκτρόνια με κινητική ενέργεια υψηλότερη από το έργο εξόδου (Work Function, WF) του δείγματος, μπορούν να διαφύγουν από την επιφάνειά του, κατά συνέπεια το έργο εξόδου καθορίζεται από τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας των φωτονίων και το πλάτος του φάσματος, το οποίο δίνεται από το κατώφλι των υψηλών ενεργειών σύνδεσης (E_{cutoff}). Στο κατώφλι των υψηλών ενεργειών σύνδεσης η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι μηδέν, επομένως σύμφωνα με τη σχέση 3.13 προκύπτει:

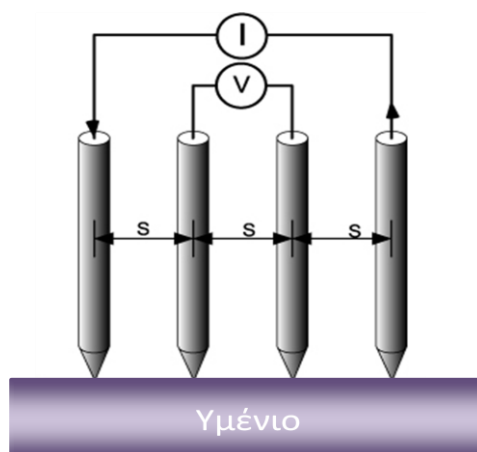
$$\Phi_{SP} = h\nu - E_{cutoff} \quad (3.14)$$

Από τα φάσματα UPS, στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, υπολογίστηκαν οι ζώνες σθένους και τα επίπεδα HOMO των μεταλλικών οξειδίων και των οργανικών ημιαγωγών, αντίστοιχα, καθώς και τα έργα εξόδου τους.

Σημειώνεται, πως οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ και υπεριώδους (XPS και UPS) που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης Επιφανειών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών από την Καθηγήτρια Στέλλα Κέννου και τους συνεργάτες της.

3.4.6 Μέτρηση της Ειδικής Αντίστασης με Ακίδα Τεσσάρων Σημείων (Four-Point Probe)

Η πιο διαδεδομένη τεχνική μέτρησης της ειδικής αντίστασης λεπτών υμενίων αλλά και μεγάλου πάχους υλικών είναι η τεχνική της **ακίδας τεσσάρων σημείων (Four-Point Probe)**^[10]. Η διάταξη αποτελείται από τέσσερα ηλεκτρόδια λεπτά σαν ακίδες που είναι γραμμικά διευθετημένα. Το ρεύμα εισέρχεται στο δείγμα από τα δύο εξωτερικά ηλεκτρόδια και η επακόλουθη κατανομή δυναμικού μετράται από τα δύο εσωτερικά ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15: Διάταξη ακίδας τεσσάρων σημείων.

Η τεχνική της ακίδας τεσσάρων σημείων αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Wenner το 1916 για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης της Γης. Το 1954 ο Valdes υιοθέτησε την τεχνική αυτή για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης δισκιδίων ημιαγωγών.

Με την τεχνική αυτή, όπως ήδη αναφέρθηκε, μπορούν να μετρηθούν ειδικές αντιστάσεις υλικών μεγάλου πάχους, καθώς και λεπτών υμενίων. Όσον αφορά τα πρώτα, που το πάχος του δείγματος είναι πολύ μεγαλύτερο από την απόσταση μεταξύ των ακίδων, s , θεωρείται σφαιρική κατανομή του ρεύματος και ισχύει η σχέση:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.15)$$

Για τα λεπτά υμένια, όπου το πάχος τους, t , είναι πολύ μικρότερο από την απόσταση l , θεωρείται κατανομή ρεύματος με μορφή δακτυλίου και προκύπτει η σχέση:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.16)$$

Παρατηρείται πως η παραπάνω έκφραση της ειδικής αντίστασης είναι ανεξάρτητη από την απόσταση s μεταξύ των ακίδων.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, για την μέτρηση της ειδικής αντίστασης των υμενίων των μεταλλικών οξειδίων χρησιμοποιήθηκε ένα όργανο Keithley 2400 με το οποίο μετρήθηκε ο λόγος V/I της σχέσης 3.16.

3.4.7 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Διατάξεων

Ο *ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων* συνίσταται, κυρίως, στη μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει τη δίοδο (είτε πρόκειται για OLED είτε για OPV) συναρτήσσει της εφαρμοζόμενης τάσης, λαμβάνοντας τη χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης, $I - V$. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες $I - V$ μετρήθηκαν με ένα όργανο Keithley 2400, το οποίο έχει ενσωματωμένα μια πηγή τάσης, που τροφοδοτεί τη διάταξη με τάση και ένα ψηφιακό πολύμετρο ρυθμισμένο σε λειτουργία μέτρησης συνεχούς ρεύματος συνδεδεμένο σε σειρά με την πηγή τάσης, που μετρά το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη για κάθε εφαρμοζόμενη τάση. Το όργανο Keithley 2400 συνδέεται με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με ένα καλώδιο GPIB (General Purpose Interface Bus της National Instruments) με το οποίο εφαρμόζεται η τάση στη διάταξη και παράλληλα καταγράφεται το ρεύμα που τη διαρρέει. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταγράφονται με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του λογισμικού OLED CHAR.vi και OPV CHAR.vi γραμμένα σε Labview 7.1, για τις διατάξεις OLEDs και OPVs, αντίστοιχα. Σημειώνεται, πως οι διατάξεις τροφοδοτούνται με ηλεκτρική ισχύ μέσω δύο κεφαλών (probes) PH-100 της εταιρίας Süss MicroTec.

Ταυτόχρονα με τις μετρήσεις $I - V$ των διατάξεων OLEDs καταγράφονται τα φάσματα φωτεινότητας και ηλεκτροφωταύγειας χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο οπτικής ίνας Ocean Optics USB 2000, θεωρώντας ότι πρόκειται για εκπομπή τύπου Lambertian (στην περίπτωση της φωτεινότητας).

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων $I - V$ των διατάξεων OPVs υπό φωτισμό, χρησιμοποιήθηκε μια λάμπα Ξένου και ένα φίλτρο AM 1.5G, που φώτιζε τις διατάξεις προσομοιώνοντας τις ηλιακές συνθήκες φωτός, με ένταση 100 mW/cm^2 . Επίσης, η εξωτερική κβαντική απόδοση μετρήθηκε με έναν ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT-30 χρησιμοποιώντας μία λάμπα Ξένου 300 W και ένα μονοχρωμάτορα Oriel 1/8 για τη διασπορά του φωτός σε μια επιφάνεια 0.5 cm^2 . Για τη βαθμονόμηση των φασμάτων EQE χρησιμοποιήθηκε μια φωτοδίοδος πυριτίου Thorlabs.

Τέλος, η χαρακτηριστική καμπύλη χωρητικότητας – τάσης, $C - V$, είναι μία μέτρηση που αφορά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων. Η μέτρηση $C - V$, έγινε με ένα όργανο Keithley 4200-SCS DC, με συχνότητα στα 100 kHz και πόλωση AC στα 25 mV.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Gross, D. C. Müller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature*, 2000, **405**, 661.
- [2] H. G. Tompkins and E. A. Irene, Eds, “Handbook of Ellipsometry”, *William Andrew*, New York, 2005.
- [3] Zygo metrology solutions Division, Profilometer, www.zygo.com/?/met/profilers/profilers.htm
- [4] T. E. Jenkins, ed., in “Semiconductor Science: Growth and Characterization Techniques”, *Prentice Hall International Ltd* 1995.
- [5] R.F. Egerton, ed., “Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM”, *Springer*, 2005.
- [6] B. D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction”, *Addison Wesley*, 1978, 88-90.
- [7] “Standard Test Method for Measurements of the Surface Tension of Solid Coating, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements” ASTM International D7490-13.
- [8] A.R. Barron, “Physical Methods in Chemistry and Nano Science”, *Connexions, Rice University*, 2012.
- [9] B.C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *CRC Press*, 1995.
- [10] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown and W. J. Geerts, “A laboratory on the four-point probe technique”, *Am. J. Phys.*, 2004, **72-2**, 205-207.

ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

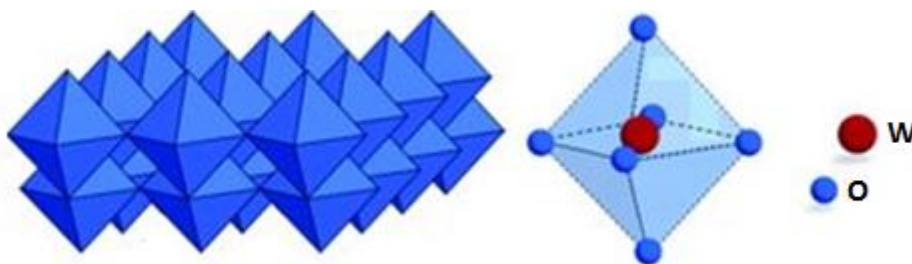
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Mo ΚΑΙ W

4.1 Εισαγωγή

Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιούνται ευρέως στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής φορέων φορτίου. Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή **λεπτά υμένα οξειδίων του μολυβδαινίου (MoO_x) και βολφραμίου (WO_x)** χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής σπών σε διατάξεις OLEDs και OPVs, αντίστοιχα, τροποποιώντας τη διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού.

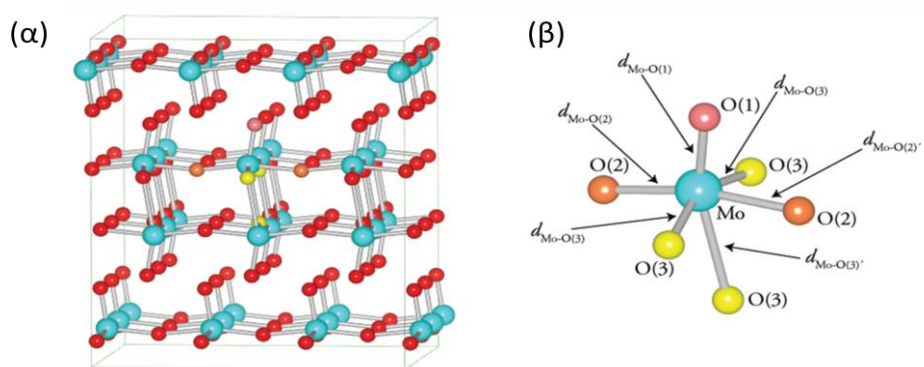
Το στοιχειομετρικό οξείδιο του βολφραμίου, WO_3 , αποτελείται από ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα, το κέντρο των οποίων είναι κατειλημμένο από ένα κατιόν βολφραμίου και οι έξι γωνίες του από ανιόντα οξυγόνου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των γωνιακών κατιόντων (δομή περοφσκίτη)^[1,2], όπως περιγράφεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Κρυσταλλική δομή του στοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου, WO_3 .

Η απώλεια μερικών ατόμων οξυγόνου, δηλαδή η αναγωγή του οξειδίου, αναγκάζει κάποια οκτάεδρα να συνδέονται μέσω των ακμών τους, ενώ περαιτέρω απώλεια ατόμων οξυγόνου συνεπάγεται αύξηση των οκταέδρων που συνδέονται με αυτόν τον τρόπο και ακόμα μεγαλύτερη απώλεια οδηγεί σε μείωση των οκταέδρων που συνδέονται μέσω γωνιακών κατιόντων και ούτω καθεξής. Σημειώνεται, πως κάθε μία από τις αντίστοιχες ενώσεις παρουσιάζει μεγάλες διαφορές από τις υπόλοιπες. Για παράδειγμα, το στοιχειομετρικό WO_3 είναι μονωτικό και διαπερατό, ενώ το ανηγμένο $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2.72}$) είναι ημι-μεταλλικό και αδιαφανές^[3]. Επίσης, άλλα ανηγμένα οξείδια διαφορετικής στοιχειομετρίας, όπως τα $W_{30}O_{89}$ ($WO_{2.966}$) και $W_{26}O_{76}$ ($WO_{2.923}$), επιδεικνύουν μια ζώνη οπτικής απορρόφησης κοντά στην περιοχή του υπερύθρου (τα υμένα των οποίων παρουσιάζουν ένα πράσινο – μπλε χρώμα όταν εναποτίθενται πάνω σε διαφανές υπόστρωμα) και πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τη στοιχειομετρική φάση. Παρόμοιες εκτιμήσεις παρουσιάζονται και στο στοιχειομετρικό οξείδιο του μολυβδαινίου, MoO_3 , παρά τη διαφορετική κρυσταλλική του δομή. Το MoO_3 έχει μια δισδιάστατη δομή, που οφείλεται στην έντονη διαταραχή των οκταέδρων, με κάθε στρώμα να φέρει τέσσερις «μικρούς» ($< 1.95 \text{ \AA}$) και δύο «μεγάλους»

(> 2.33 Å) δεσμούς Mo – O^[4]. Η δομή του MoO₃ που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.2 (α) βασίζεται σε μια σειρά από επίπεδα που είναι προσανατολισμένα κάθετα στον άξονα γ [010]. Κάθε επίπεδο αποτελείται από δύο υπό-επίπεδα του έντονα διαταραγμένου οκταέδρου MoO₆ με αποτέλεσμα την ύπαρξη τριών ατόμων οξυγόνου (O(1), O(2) και O(3), σχήμα 4.2 (β)) με άνισο μήκος δεσμών. Το O(1) αποτελεί το άτομο οξυγόνου ακραίας θέσης, το οποίο συνδέεται με ένα άτομο Mo με ένα «μικρό» δεσμό Mo-O μήκους 1.67 Å, το O(2) συνδέεται ασύμμετρα με δύο άτομα Mo με μήκος δεσμών 1.73 Å και 2.25 Å, ενώ το O(3) συνδέεται συμμετρικά με δύο άτομα Mo του ίδιου υπό-επιπέδου με μήκος δεσμών 1.94 Å και ασύμμετρα με ένα άτομο Mo γειτονικού υπό-επιπέδου με μήκος δεσμού 2.33 Å. Κάθε επίπεδο αλληλεπιδρά με το γειτονικό του με ασθενείς δυνάμεις van der Waals.



Σχήμα 4.2: (α) Ορθορομβική κρυσταλλική δομή του MoO₃ και (β) διάταξη δεσμών ενός ατόμου μολυβδαινίου με άτομα οξυγόνου σε ένα έντονα διαταραγμένο οκτάεδρο MoO₆.

Η ζώνη σθένους των WO₃ και MoO₃ είναι ευρεία, αποτελείται κυρίως από τα τροχιακά 2p του οξυγόνου και διαχωρίζεται από την αντιδεσμική ζώνη από ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα μέσα στο οποίο βρίσκεται το επίπεδο Fermi. Το κατώτατο μέρος της ζώνης αγωγιμότητας σχηματίζεται από τα τροχιακά d των μεταλλικών ιόντων (4d για το MoO₃ ή 5d για το WO₃). Στη στοιχειομετρική τους μορφή, τα οξειδία αυτά, είναι ημιαγωγοί μεγάλου εύρους ενεργειακού χάσματος (της τάξης των 3 eV) και γι' αυτό το λόγο είναι διαφανή. Η εμφάνιση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας οδηγεί στο διαχωρισμό της ζώνης σε δύο υπό-ζώνες, όπου η μια υπό-ζώνη χαμηλότερης ενέργειας μετατοπίζεται εντός του ενεργειακού χάσματος και η άλλη υψηλότερης ενέργειας μετατοπίζεται μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας. Στα υμένια των WO₃ και MoO₃, η εμφάνιση ζώνης μέσα στο ενεργειακό χάσμα έχει ως συνέπεια το μπλε χρωματισμό των υμενίων, όπου το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοχρωτισμός ή ηλεκτροχρωμισμός ανάλογα με την προέλευσή του^[5]. Χημικός (ή αέριος) χρωματισμός μπορεί επίσης να επιτευχθεί μέσω της αλληλεπίδρασης των οξειδίων με ένα ευγενές μέταλλο, που δρα ως καταλύτης, το οποίο να μπορεί να διασπάσει μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση (π.χ. το υδρογόνο) και να δημιουργηθούν ελεύθερα ηλεκτρόνια (και ρίζες, όπως το ατομικό υδρογόνο), τα οποία εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας οδηγώντας έτσι σε ταχεία αύξηση του χρωματισμού, που στη συνέχεια ακολουθείται από τη βραδύτερη έγχυση των ριζών στο μεταλλικό

οξειδίο οδηγώντας σε βραδύτερο χρωματισμό^[6]. Αντίστροφα, ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα των οξειδίων μπορεί να σχηματιστούν με αναγωγή των οξειδίων, όπου το εύρος των καταστάσεων αυτών εξαρτάται από το βαθμό αναγωγής.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης τύπου περοφσκήτη, που σχετίζεται με τον εντοπισμό των d ηλεκτρονίων, είναι πως μπορεί να νοθευθούν με ελαφριά μέταλλα, όπως είναι τα ιόντα H^+ , Li^+ , Na^+ , κ.α. Στην περίπτωση αυτή, τα ιόντα νόθευσης εισάγονται μέσα στον κρύσταλλο μέσω των διαύλων που σχηματίζονται μεταξύ των οκταέδρων που συνδέονται μέσω των γωνιακών ανιόντων οξυγόνου, με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Οι προσμίξεις σταθεροποιούνται μέσα στο δίκτυο ανταλλάσσοντας ηλεκτρόνια με τα μεταλλικά κατιόντα της μήτρας (μολυβδαίνιο ή βολφράμιο) που λόγω του d χαρακτήρα τους είναι εντοπισμένα κοντά τους, με αποτέλεσμα οι δεσμοί που σχηματίζονται να είναι ασθενείς. Με την εφαρμογή ανάστροφης τάσης, οι ασθενείς δεσμοί σπάνε εύκολα και εξαγονται τα ιόντα των προσμίξεων. Η διαδικασία νόθευσης συνοδεύεται από την εμφάνιση ζωνών μέσα στο ενεργειακό χάσμα και από το χρωματισμό του κρυστάλλου^[7]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, πως οι ενδιάμεσες ζώνες που δημιουργούνται από τη νόθευση προσμίξεων εμφανίζονται σε διαφορετικά επίπεδα ενέργειας από αυτές που δημιουργούνται από την απώλεια ατόμων οξυγόνου (αναγωγή ή υπό-στοιχειομετρία) και η ακριβής τοποθέτηση των ζωνών εξαρτάται από το μέγεθος του ιόντος που εισάγεται στον κρύσταλλο (όσο μικρότερο το ιόν τόσο μεγαλύτερη η ενέργεια όπου εμφανίζεται η ζώνη, σε συμφωνία με την Αρχή της Αβεβαιότητας του Heisenberg).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα ενισχύοντας την έγχυση/εξαγωγή και μεταφορά των φορέων φορτίου σε ανόργανους ημιαγωγούς. Ενεργειακές ζώνες με διαφορετική ενέργεια και εύρος μπορεί να σχηματιστούν κατά βούληση εντός του χάσματος (ή και εντός της ζώνης αγωγιμότητας) αυτών των οξειδίων, τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την έγχυση και εξαγωγή των φορέων. Ο σχηματισμός των ζωνών καθιστά αυτά τα υλικά ηλεκτρικά αγώγιμα, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθούν για επαφές σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Τέλος, είναι αρκετά διαπερατά στο ορατό φάσμα της φωτεινής ακτινοβολίας, που σε συνδυασμό με το μικρό πάχος που απαιτείται για την έγχυση/εξαγωγή των φορέων, επιτρέπουν τη χρήση τους στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι μέθοδοι εναπόθεσης υμενίων οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου με ελεγχόμενες ενεργειακές καταστάσεις, ώστε να βελτιωθεί σημαντικά η απόδοση των διατάξεων OLEDs και OPVs. Περιγράφονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού της ηλεκτρονιακής δομής, της μορφολογίας και των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων οξειδίων του μολυβδαινίου (MoO_x) και βολφραμίου (WO_x), ενώ στο επόμενο Κεφάλαιο (βλ. Κεφάλαιο 5) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των διατάξεων OLEDs και OPVs χρησιμοποιώντας τα υμένια αυτά ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών, αντίστοιχα.

Αρχικά, μελετάται η σύνθεση και η δομή των εναποτιθέμενων οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου μέσω μετρήσεων Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR), ενώ με τη Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS) και Υπεριώδους (UPS) καθορίζεται η στοιχειομετρία και η ηλεκτρονική δομή των οξειδίων, αντίστοιχα, η οποία αναμένεται να επηρεάζεται από τις διάφορες συνθήκες εναπόθεσής τους. Επίσης, μελετώνται οι οπτικές ιδιότητες των οξειδίων του Mo και W, καθώς η χρήση τους ως υμενίων έγχυσης/εξαγωγής φορέων φορτίου σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις απαιτεί την υψηλή τιμή διαπερατότητάς τους, ώστε η φωτεινή ακτινοβολία να μπορεί να διαχέεται από και προς τη διάταξη χωρίς να παρατηρείται μείωση της έντασής της λόγω της απορρόφησης μέρους της από τα υμένια των μεταλλικών οξειδίων. Ακόμα, σημαντική παράμετρος χαρακτηρισμού των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου είναι η διερεύνηση της μορφολογίας των υμενίων τους, η οποία μελετάται μέσω μετρήσεων Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM), καθώς με ομαλές και ομοιόμορφες επιφάνειες μπορεί να αποφευχθεί η κακή λειτουργία των διατάξεων OLEDs και OPVs, που πιθανόν να οφείλεται σε βραχυκυκλώσεις. Τέλος, με μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Διέλευσης (TEM) μελετάται η κρυσταλλικότητα των μεταλλικών οξειδίων, η οποία μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητά τους, και άρα την απόδοση των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όταν αυτά χρησιμοποιηθούν ως διεπιφανειακά υμένια.

4.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.2.1 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός των Υμενίων των Οξειδίων του Μολυβδαινίου (MoO_x)

Όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.2, τα υμένια των οξειδίων του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν με δύο τρόπους: μέσω χημικής εξάχνωσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD) και με διεργασίες διαλύματος με περιστροφή (spin coating).

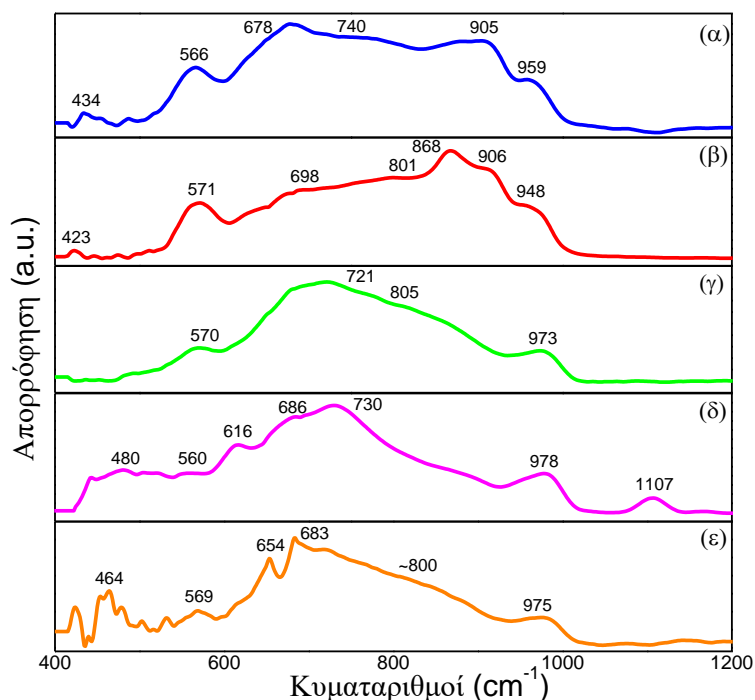
4.2.1.1 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός Υμενίων MoO_x μέσω Εξάχνωσης

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υμενίων οξειδίων του μολυβδαινίου, τα οποία εναποτέθηκαν μέσω εξάχνωσης με ένα σύστημα HW-CVD υπό διαφορετικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS) και της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS), που σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή και στοιχειομετρία των οξειδίων, αντίστοιχα. Η ηλεκτρονική δομή των οξειδίων σχετίζεται με τις οπτικές ιδιότητες, τη σύσταση, τη δομή και τη νανοδόμηση των υμενίων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Η πρώτη μεγάλη πρόκληση της παρούσας μελέτης ήταν η εναπόθεση και ο χαρακτηρισμός των υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου με διαφορετική στοιχειομετρία. Για τον προσδιορισμό της δομής των οξειδίων

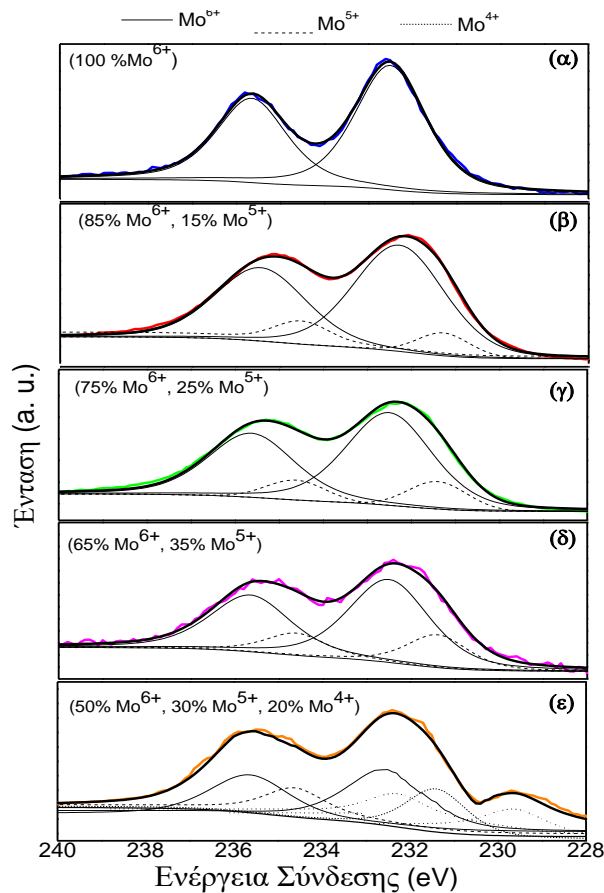
του Mo πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FTIR Spectroscopy) σε υμένια τα οποία εναποτέθηκαν σε διάφορα περιβάλλοντα. Σύμφωνα με το σχήμα 4.3, η εναπόθεση οξειδίων του Mo σε περιβάλλον με και χωρίς υδρογόνο παράγει διαφορετικά ανηγμένα οξείδια. Το **στοιχειομετρικό υμένιο MoO_3** , το οποίο εναποτίθεται σε **περιβάλλον οξυγόνου (O_2)** (φάσμα (α)), παρουσιάζει τρεις χαρακτηριστικές ζώνες που αντιστοιχούν στα τρία διαφορετικά είδη δεσμών οξυγόνου που παρατηρούνται σε ένα οκτάεδρο της θερμοδυναμικά σταθερής ορθορομβικής δομής του MoO_3 . Οι ζώνες στα 959 cm^{-1} και 905 cm^{-1} αποδίδονται στην επιμήκυνση (stretching) των ακραίων ατόμων οξυγόνου ($\nu O=Mo$), οι ζώνες στα 740 cm^{-1} και 678 cm^{-1} αποδίδονται στην επιμήκυνση των διπλών ετεροπολικών ατόμων οξυγόνου ($\nu O-Mo_2$) και η ζώνη στα 566 cm^{-1} αποδίδεται στην επιμήκυνση των τριπλών ετεροπολικών ατόμων οξυγόνου ($\nu O-Mo_3$)^[8,9]. Εισάγοντας στον αντιδραστήρα του συστήματος εναπόθεσης **άζωτο (N_2)** σχηματίστηκαν **υμένια υποστοιχειομετρικού οξειδίου του μολυβδαινίου (MoO_{3-x})** (φάσμα (β)). Σύμφωνα με το σχήμα 4.3 (β), παρατηρείται μια μετατόπιση της ζώνης $\nu O-Mo_2$ σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (wavenumbers) (από τα 868 στα 721 και στα 683 cm^{-1}), η οποία επιβεβαιώνει την αναγωγή των υμενίων του MoO_3 , πιθανόν λόγω του σχηματισμού κενών θέσεων οξυγόνου στα διπλά ετεροπολικά άτομα οξυγόνου^[10]. Ομοίως, η ζώνη $\nu O=Mo$ μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς (από τα 948 στα 973 και στα 975 cm^{-1}). Στην περίπτωση των υμενίων **υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου (H_xMoO_{3-x})** (φάσματα (γ), (δ) και (ε)), τα οποία εναποτέθηκαν εισάγοντας **υδρογόνο** στον αντιδραστήρα του συστήματος HW-CVD, η μετατόπιση της ζώνης $\nu O=Mo$ είναι ακόμη μεγαλύτερη (978 cm^{-1}), υποδεικνύοντας την επίδραση του υδρογόνου στους δεσμούς $O=Mo$, η οποία οφείλεται πιθανώς στην ενσωμάτωση του υδρογόνου στο πλέγμα του οξειδίου (προσμίξεις-H). Επίσης, εμφανίζεται μία νέα ζώνη στα 1107 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην επιμήκυνση των δεσμών $Mo-OH$ ($\delta Mo-OH$), που στη βιβλιογραφία αναφέρεται τόσο στον μπρούτζο του μολυβδαινίου (H_xMoO_3) όσο και στον μπρούτζο του βολφραμίου (H_xWO_3)^[11,12]. Σημειώνεται πως το υμένιο $H_{y1}MoO_{3-x2}$, αναφέρεται στο υδρογονωμένο οξείδιο του μολυβδαινίου, το οποίο έχει εναποτεθεί σε αναγωγικό περιβάλλον (αέριο μείγμα 10 % υδρογόνου και 90 % αζώτου (Forming Gas, FG)), το $H_{y2}MoO_{3-x3}$ έχει εναποτεθεί σε περιβάλλον υδρογόνου και τέλος το $H_{y3}MoO_{3-x4}$ έχει εναποτεθεί σε αναγωγικό περιβάλλον (Forming Gas, FG) με παλμούς υδρογόνου.

Σύμφωνα με τα φάσματα FTIR του σχήματος 4.3, συμπεραίνεται πως ο μηχανισμός αναγωγής των υμενίων που εναποτίθενται σε περιβάλλον με μικρή ποσότητα υδρογόνου (φάσματα (β), (δ) και (ε)) είναι παρόμοιος. Η αναγωγή των υμενίων πιθανώς προέρχεται από τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου, που εντοπίζονται κυρίως στα διπλά ετεροπολικά άτομα οξυγόνου και θεωρούνται υπεύθυνα για την αύξηση της υποστοιχειομετρίας των υμενίων. Όμως, σε ένα περιβάλλον εναπόθεσης πλούσιο σε υδρογόνο (φάσμα (δ)), ο μηχανισμός αναγωγής προέρχεται πιθανώς, εκτός από τη δημιουργία κενών θέσεων λόγω της αφαίρεσης εσωτερικών ατόμων οξυγόνου, και από την ενσωμάτωση υδρογόνου στα ακραία άτομα οξυγόνου.



Σχήμα 4.3: Φάσματα FTIR υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου: (α) MoO_3 εναποτιθέμενο σε περιβάλλον Οξυγόνου, (β) MoO_{3-x1} εναποτιθέμενο σε περιβάλλον Αζώτου, (γ) $\text{H}_{y1}\text{MoO}_{3-x2}$ εναποτιθέμενο σε αναγωγικό περιβάλλον (90 % Αζωτο, 10 % Υδρογόνο (Forming Gas, FG)), (δ) $\text{H}_{y2}\text{MoO}_{3-x3}$ εναποτιθέμενο σε περιβάλλον Υδρογόνου, και (ε) $\text{H}_{y3}\text{MoO}_{3-x4}$ εναποτιθέμενο σε αναγωγικό περιβάλλον FG με έγχυση παλμών Υδρογόνου.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων με σκοπό να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός αναγωγής των υμενίων και να μελετηθεί η συσχέτιση της στοιχειομετρίας με τις ηλεκτρονικές ιδιότητές τους (όπως είναι το έργο εξόδου και οι ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα των οξειδίων). Το ποσοστό των καταστάσεων οξείδωσης (Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+}) των υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου εκτιμήθηκε μέσω των μετρήσεων της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS), όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 4.4. Επίσης, η χημική σύσταση των υμενίων καθορίστηκε από την ανάλυση των κορυφών των φασμάτων XPS του εσωτερικού τροχιακού (core level) 3d του Mo. Η ταυτοποίηση των οξειδίων επιτεύχθηκε από τη μετατόπιση των επιπέδων 3d του Mo σε σχέση με τη στοιχειομετρική τους μορφή, καθώς επίσης και από τον υπολογισμό του λόγου των καταστάσεων οξείδωσης Mo^{6+} προς τις χαμηλότερες καταστάσεις οξείδωσης (Mo^{5+} και Mo^{4+}). Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα διάφορα οξείδια του μολυβδαινίου, μαζί με το ποσοστό των διαφόρων καταστάσεων οξείδωσης του μολυβδαινίου.



Σχήμα 4.4: Φάσματα XPS του εσωτερικού τροχιακού 3d του μολυβδαινίου για τα υμένια: (α) MoO_3 , (β) MoO_{3-x1} , (γ) $\text{H}_{\gamma1}\text{MoO}_{3-x2}$, (δ) $\text{H}_{\gamma2}\text{MoO}_{3-x3}$ και (ε) $\text{H}_{\gamma3}\text{MoO}_{3-x4}$.

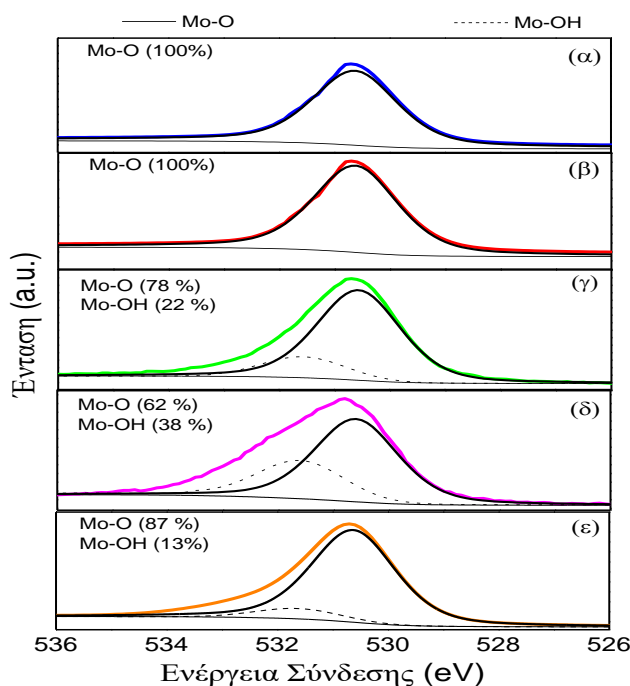
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, συνεπάγεται πως ο βαθμός αναγωγής των οξειδίων αυξάνεται ακολουθώντας την αλληλουχία $\text{MoO}_3 < \text{MoO}_{3-x1} < \text{H}_{\gamma1}\text{MoO}_{3-x2} < \text{H}_{\gamma2}\text{MoO}_{3-x3} < \text{H}_{\gamma3}\text{MoO}_{3-x4}$. Το φάσμα του εσωτερικού τροχιακού 3d του Mo (σχήμα 4.4 (α)) αποτελείται από μια διπλέτα στροφορμής του σπιν με κορυφές στα 232.2 eV και 235.7 eV που αντιστοιχούν στα κατιόντα Mo με την υψηλότερη κατάσταση οξείδωσης (Mo^{6+})^[13]. Επομένως, το οξείδιο αυτό αντιστοιχεί στην πλήρως στοιχειομετρική μορφή του οξειδίου του μολυβδαινίου. Το φάσμα του τροχιακού 3d του Mo του υποστοιχειομετρικού οξειδίου MoO_{3-x1} (σχήμα 4.4 (β)) είναι σημαντικά ευρύτερο παρουσιάζοντας διαφορές σε σχέση με το αρχικά, σαφώς καθορισμένο φάσμα του στοιχειομετρικού οξειδίου, ενώ είναι προφανής η παρουσία χαμηλότερων καταστάσεων οξείδωσης Mo^{5+} (Mo $3d_{5/2}$ στα 231.6 eV και Mo $3d_{3/2}$ στα 234.9 eV), που αντιπροσωπεύουν το 15 % των συνολικών καταστάσεων του Mo. Το φάσμα του εσωτερικού τροχιακού 3d του Mo του υδρογονωμένου οξειδίου $\text{H}_{\gamma1}\text{MoO}_{3-x2}$ (σχήμα 4.4 (γ)) είναι όμοιο με το φάσμα του MoO_{3-x1} , με τη διαφορά πως εμφανίζει αυξημένη αναλογία των καταστάσεων οξείδωσης Mo^{5+} , που αντιπροσωπεύουν το 25 % του συνόλου των καταστάσεων Mo, ενώ για το $\text{H}_{\gamma2}\text{MoO}_{3-x3}$ η αναλογία είναι ακόμα υψηλότερη, με το 35 % των κατιόντων Mo να βρίσκονται στην κατάσταση 5+ (σχήμα 4.4 (δ)). Η περαιτέρω αναγωγή οδήγησε σε ένα φάσμα όπου κυριαρχούν τρεις αλληλοεπικαλυπτόμενες διπλέτες στροφορμής του σπιν (σχήμα 4.4 (ε)).

Εκτός από την αρχική κατάσταση οξειδωσης Mo^{6+} (50 % του συνόλου των κατιόντων Mo) και τη Mo^{5+} (30 % του συνόλου των κατιόντων Mo), παρατηρείται, επίσης, η εμφάνιση της χαμηλότερης κατάστασης οξειδωσης Mo^{4+} με κορυφές στα 229.1 eV και 232.3 eV και ποσοστό 20 % των κατιόντων Mo.

Πίνακας 4.1: Σύνοψη ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων οξειδίων του Mo εναποτιθέμενα σε διάφορες συνθήκες.

Υμένιο	Περιβάλλον Εναπόθεσης			XPS εσωτερικό τροχιακό 3d του Mo			XPS κορυφή του τροχιακού 1s του οξυγόνου	Έργο Εξόδου του Οξειδίου (eV)
	O ₂	N ₂	H ₂	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺		
MoO ₃	100 %	-	-	100 %	0	0	0	6.2
MoO _{3-x1}		100 % (1 παλμός O ₂)		85 %	15 %	0	0	5.9
H _{y1} MoO _{3-x2}	-	90 %	10 %	75 %	25 %	0	0.22	5.9
H _{y2} MoO _{3-x3}	-	-	100 %	65 %	35 %	0	0.38	5.9
H _{y3} MoO _{3-x4}	-	90 % (+2 παλμοί H ₂)	10 %	50 %	30 %	20 %	0.13	5.4

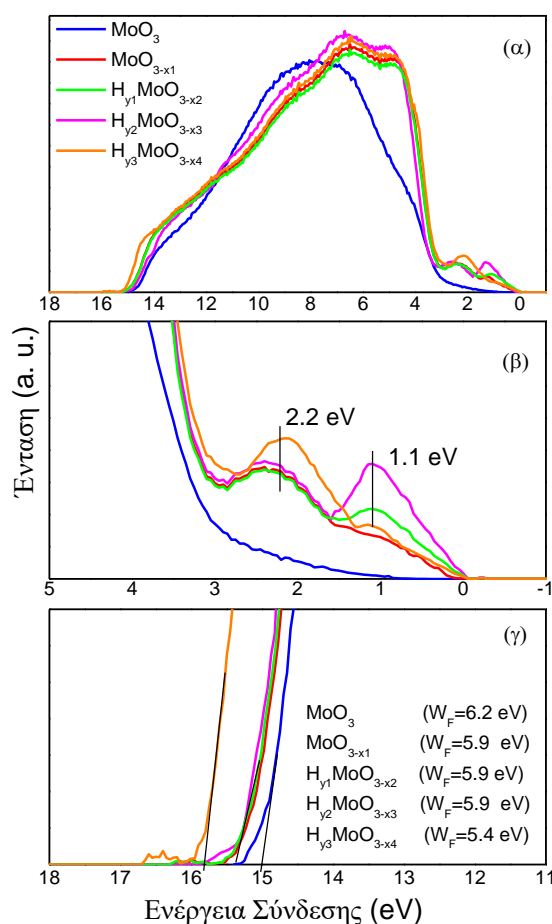
Οι κορυφές φωτοεκπομπής του τροχιακού 1s του οξυγόνου του σχήματος 4.5 δεν είναι τόσο χρήσιμες στον προσδιορισμό των οξειδίων όπως συμβαίνει με τις κορυφές φωτοεκπομπής του Mo. Η ενέργεια σύνδεσης του τροχιακού 1s του οξυγόνου στα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης κυμαίνεται μεταξύ 529.5 eV και 530.5 eV. Το φάσμα XPS του τροχιακού 1s του οξυγόνου των υμενίων MoO₃ και MoO_{3-x1} (φάσματα (α) και (β) του σχήματος 4.5) παρουσιάζει μια κορυφή στα 530.4 eV, που αντιστοιχεί στο δεσμό Mo – O^[14]. Ωστόσο, το φάσμα των υδρογονωμένων οξειδίων παρουσιάζει μια επιπλέον κορυφή στα 531.5 eV (πέρα από την τυπική περιοχή των οξειδίων), η οποία θεωρείται πως αντιστοιχεί στις ομάδες υδροξυλίου (-OH) που έχουν ενσωματωθεί στο πλέγμα του οξειδίου ή μορίων νερού που έχουν προσροφηθεί^[14]. Επιπλέον, το εύρος του φάσματος XPS των υδρογονωμένων οξειδίων αυξάνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε υδρογόνο του περιβάλλοντος εναπόθεσης (δηλαδή παρατηρείται μεγαλύτερο εύρος φάσματος για το H_{y2}MoO_{3-x3}, το οποίο εναποτέθηκε σε περιβάλλον υδρογόνου). Τέλος, παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση προς υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης, η οποία μπορεί να είναι ενδεικτική της απομάκρυνσης ατόμων οξυγόνου από το πλέγμα των οξειδίων.



Σχήμα 4.5: Φάσματα XPS του τροχιακού 1s του οξυγόνου των υμενίων: (α) MoO_3 , (β) MoO_{3-x1} , (γ) $\text{H}_{\gamma1}\text{MoO}_{3-x2}$, (δ) $\text{H}_{\gamma2}\text{MoO}_{3-x3}$ και (ε) $\text{H}_{\gamma3}\text{MoO}_{3-x4}$.

Για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των οξειδίων του μολυβδαινίου, τα οποία εναποτέθηκαν σε διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS). Στο σχήμα 4.6 (α) παρουσιάζονται τα φάσματα UPS των υμενίων, ενώ οι ζώνες σθένους και οι περιοχές αποκοπής της ενέργειας σύνδεσης (Binding Energy cutoff) παρουσιάζονται στα σχήματα 4.6 (β) και 4.6 (γ), αντίστοιχα. Το φάσμα UPS του υμενίου MoO_3 παρουσιάζει μία κορυφή, όπως αναμένεται για το τριοξείδιο του μολυβδαινίου^[15]. Η ζώνη σθένους του αποτελείται από τα τροχιακά 2p του οξυγόνου και το άκρο της εντοπίζεται 3 eV κάτω από το επίπεδο Fermi (το επίπεδο Fermi εντοπίζεται στα 0 eV). Από την άλλη μεριά, τα ανηγμένα οξείδια του μολυβδαινίου παρουσιάζουν όμοια φάσματα UPS με το στοιχειομετρικό υμένιο, έχοντας όμως μεγαλύτερο εύρος. Η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ των φασμάτων των ανηγμένων υμενίων και του στοιχειομετρικού οξειδίου είναι η εμφάνιση καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi^[16], οι οποίες δεν παρατηρούνται στο υμένιο MoO_3 . Στην περίπτωση του υποστοιχειομετρικού υμενίου MoO_{3-x1} , παρατηρείται μια νέα κορυφή στα 2.2 eV, ενώ στα υδρογονωμένα υμένια και κυρίως σε αυτά που έχουν εναποτεθεί σε περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο (υμένια $\text{H}_{\gamma1}\text{MoO}_{3-x2}$ και $\text{H}_{\gamma2}\text{MoO}_{3-x3}$), εκτός από την κορυφή στα 2.2 eV παρατηρείται και μια δεύτερη κορυφή κοντά στο επίπεδο Fermi, στα 1.1 eV. Οι καταστάσεις αυτές αντιστοιχούν σε νέες κατειλημμένες καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, η δημιουργία των οποίων μελετάται παρακάτω.

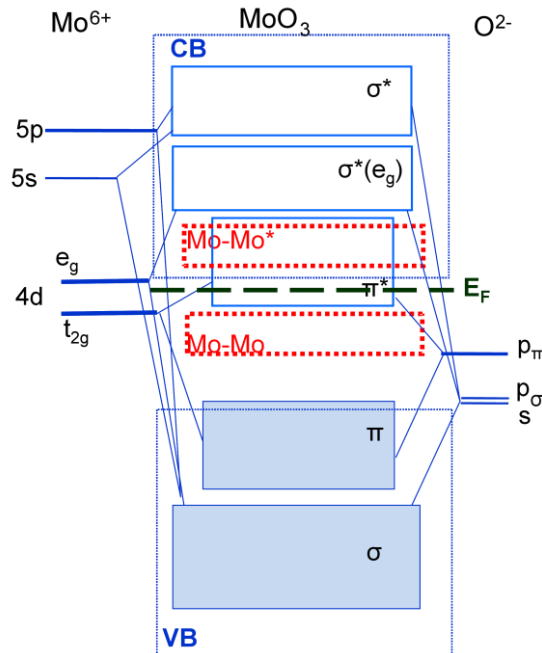
Το έργο εξόδου των οξειδίων υπολογίστηκε στην περιοχή αποκοπής της ενέργειας σύνδεσης των φασμάτων UPS (σχήμα 4.6 (γ)). Το έργο εξόδου (Work Function, WF) του υμενίου MoO_3 είναι περίπου 6.2 eV, τιμή μικρότερη από αυτή του στοιχειομετρικού οξειδίου του μολυβδαινίου το οποίο έχει εναποτεθεί σε κενό^[17]. Παρόλα αυτά, η τιμή αυτή είναι σε συμφωνία με τιμές της βιβλιογραφίας του έργου εξόδου (WF) υμενίων που έχουν εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα^[18]. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, τα ανηγμένα οξείδια του μολυβδαινίου παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές WF, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από το βαθμό αναγωγής, με το υμένιο $\text{H}_{\gamma_3}\text{MoO}_{3-x_4}$ (υψηλού βαθμού αναγωγής) να παρουσιάζει χαμηλή τιμή έργου εξόδου, της τάξης των 5.4 eV, όσο και από την περιεκτικότητα υδρογόνου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης (το υψηλά υδρογονωμένο $\text{H}_{\gamma_2}\text{MoO}_{3-x_3}$ παρουσιάζει ίσο έργο εξόδου (WF) με το MoO_{3-x_1} , παρά τον υψηλό βαθμό αναγωγής του).



Σχήμα 4.6: (α) Φάσματα UPS υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, (β) της ζώνης σθένους κοντά στο επίπεδο Fermi και (γ) της περιοχής αποκοπής της ενέργειας σύνδεσης των δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Στη συνέχεια, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων FTIR, XPS και UPS, ακολουθεί μια περιγραφή της δομής των ζωνών των διαφορετικών οξειδίων του μολυβδαινίου, ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσής τους. Σύμφωνα με τη δομή των ζωνών που αναπτύχθηκε από τον Goodenough για το οξείδιο του ρηνίου^[19,20], και προσαρμόζοντάς την στο MoO_3 , σε μία διακριτή μονάδα MoO_6 , τα τροχιακά 4d του

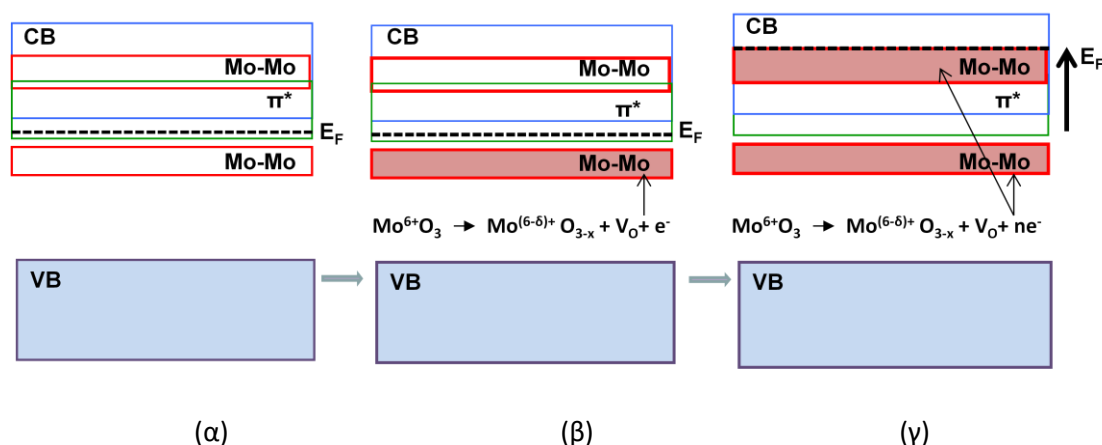
Μο συμμετρίας e_g επικαλύπτονται από έξι υβριδικά τροχιακά sp ενός ατόμου οξυγόνου, δημιουργώντας ένα σύνολο από έξι δεσμικά σ και έξι αντιδεσμικά σ^* μοριακά τροχιακά. Σε ένα εκτεταμένο πλέγμα, τα διακριτά ενεργειακά επίπεδα που απορρέουν από τη διακριτή μονάδα θα διευρυνθούν σε ζώνες. Στο σχήμα 4.7 περιγράφεται σχηματικά η δομή των ζωνών του MoO_3 .



Σχήμα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των ζωνών του MoO_3 .

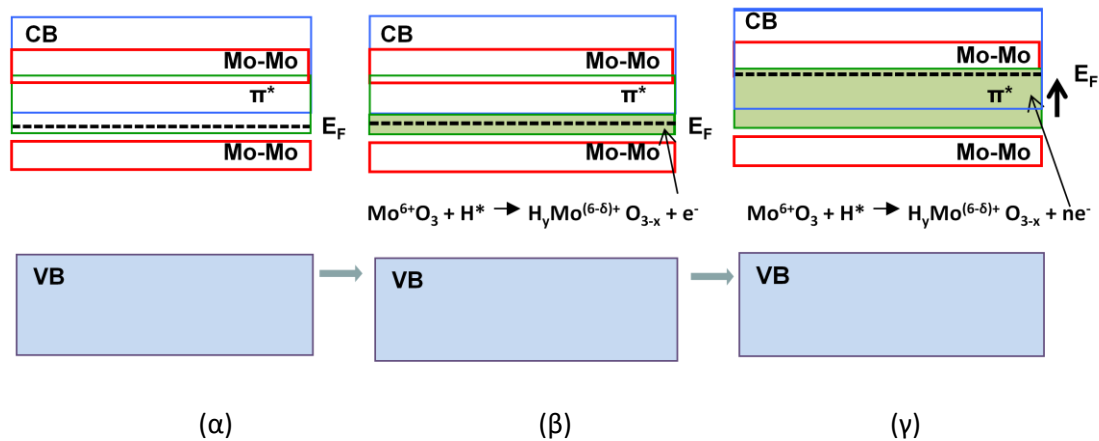
Τα τροχιακά 4d του Mo χαμηλότερης συμμετρίας t_{2g} επικαλύπτονται από τα τρία περιβάλλοντα τροχιακά p_π του οξυγόνου ανά οκτάεδρο, σχηματίζοντας δεσμικές π και αντιδεσμικές π^* ζώνες. Οι ζώνες π και σ είναι πλήρως κατειλημμένες και αποτελούν τη ζώνη σθένους, η οποία χωρίζεται από μεγάλο ενεργειακό χάσμα (της τάξης των 3.15 eV, βλ. σχήμα 4.11) από τη ζώνη αγωγιμότητας, που αποτελείται από τις ζώνες π^* και σ^* . Η ζώνη αγωγιμότητας του MoO_3 είναι άδεια, επομένως το υλικό αυτό θεωρείται ως ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος, πρακτικά δηλαδή, ένας μονωτής (σχήμα 4.8 (α)). Στην περίπτωση του υποστοιχειομετρικού οξειδίου MoO_{3-x} , ένα μέρος των ηλεκτρονίων που προέρχεται από τις κενές θέσεις οξυγόνου (δύο ηλεκτρόνια ανά κενή θέση οξυγόνου) μεταφέρεται στην αρχικά άδεια ζώνη π^* , η οποία εντοπίζεται εν μέρει στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας και ένα μέρος εντός του ενεργειακού χάσματος κοντά στο επίπεδο Fermi. Ωστόσο, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ένα μέρος των ελεύθερα δονούμενων ηλεκτρονίων να βρεθεί κοντά στα γειτονικά άτομα Mo και κατά συνέπεια να μεταφερθούν στις ζώνες Mo – Mo, που έχουν χαρακτήρα $d - d^{[21]}$. Οι ζώνες αυτές σχηματίζονται μετά την αφαίρεση οξυγόνου από το πλέγμα, που επιτρέπει την άμεση επικάλυψη των τροχιακών 4d του Mo, με τις δεσμικές ζώνες να εντοπίζονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα και τις αντιδεσμικές στο άκρο και εντός της ζώνης αγωγιμότητας.

Στην περίπτωση χαμηλών βαθμών αναγωγής, η ζώνη των δεσμικών d – d τροχιακών είναι εν μέρει κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την εμφάνιση καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα στα 2.2 eV και το επίπεδο Fermi εντοπίζεται εντός του ενεργειακού χάσματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8 (β). Σε υψηλότερους βαθμούς αναγωγής, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να καταλαμβάνουν την αντιδεσμική ζώνη d – d και το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται εντός της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του έργου εξόδου των οξειδίων (σχήμα 4.8 (γ)).



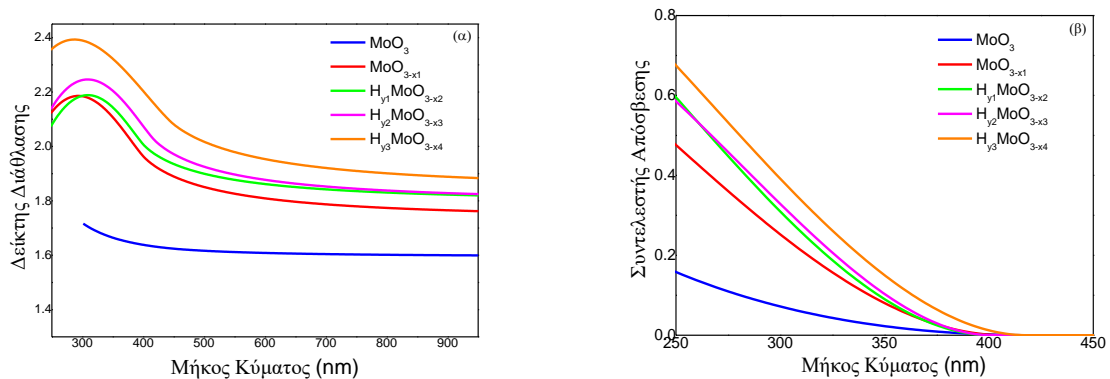
Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση εξέλιξης των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα και της μετατόπισης του επιπέδου Fermi σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε συνδυασμό με τον σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου σε περιβάλλον εναπόθεσης χαμηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο.

Στην περίπτωση αναγωγής των οξειδίων με υδρογόνο, εκτός από τις κενές θέσεις οξυγόνου, παρατηρείται και η δημιουργία ομάδων υδροξυλίου^[22]. Τα άτομα του υδρογόνου μπορούν να σχηματίσουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα εσωτερικά άτομα οξυγόνου^[23] και κυρίως με τα ακραία άτομα οξυγόνου^[24]. Ως εκ τούτου, ηλεκτρόνια από το εσωτερικό της ζώνης σθένους μεταφέρονται στην αρχικώς άδεια π* ζώνη, που εντοπίζεται στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (εμφάνιση ενεργειακών καταστάσεων στο χάσμα στα 1.1 eV). Με την αύξηση του βαθμού υδρογόνωσης, η οποία οδηγεί σε προοδευτική κατάληψη της π* ζώνης, δεν αναμένεται σημαντική μετατόπιση του επιπέδου Fermi και το έργο εξόδου των οξειδίων είναι σχεδόν ίσο με αυτό του MoO₃ (σχήμα 4.9). Πράγματι, στην περίπτωση του H_{γ2}MoO_{3-x3}, παρά το γεγονός του υψηλού βαθμού αναγωγής του σε σχέση με το MoO_{3-x1}, το έργο εξόδου του παραμένει υψηλό, της τάξης των 5.9 eV (0.3 eV χαμηλότερο από του MoO₃) και ίσο με του MoO_{3-x1}. Αξίζει να σημειωθεί, πως όλα τα υμένια των οξειδίων του Mo εκτίθενται στον αέρα πριν από τη μέτρησή τους και οι μεταβολές του μετρούμενου έργου εξόδου WF είναι αναμενόμενες (είναι πιθανό ένα σφάλμα της τάξης των ± 0.2 eV).



Σχήμα 4.9: Σχηματική αναπαράσταση εξέλιξης των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα και της μετατόπισης του επιπέδου Fermi σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου σε περιβάλλον εναπόθεσης υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο.

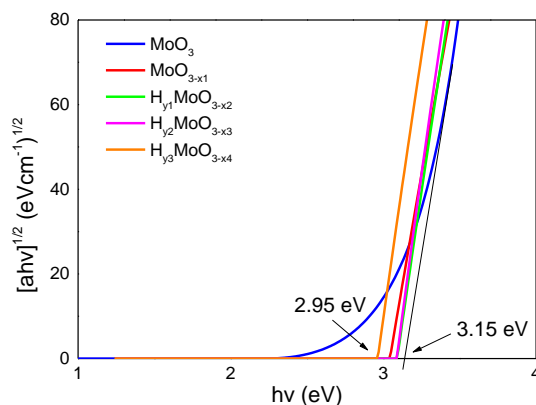
Από τις μετρήσεις της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας προκύπτει πως η διασπορά του δείκτη διάθλασης για το στοιχειομετρικό MoO₃ εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης (δηλαδή το πάχος του υμενίου) και μετά από 5 δευτερόλεπτα εναπόθεσης (δηλαδή πάχος 50 nm) ο δείκτης διάθλασης μειώνεται, λαμβάνοντας μικρότερες τιμές από εκείνη του τηγμένου διοξειδίου του πυριτίου (1.45, fused silica), καθώς το υμένιο γίνεται εξαιρετικά πορώδες. Τα υμένια του υποστοιχειομετρικού και του υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου παρουσιάζουν αυξημένο δείκτη διάθλασης (index of refraction), *n*, και συντελεστή απόσβεσης (extinction coefficient), *k*, σε σύγκριση με του MoO₃, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10 (α) και (β), αντίστοιχα.



Σχήμα 4.10: Διαγράμματα: (α) του δείκτη διάθλασης και (β) του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει του μήκους κύματος υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου πάχους 10 nm.

Τα αποτελέσματα αυτά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων XPS και UPS, που παρουσιάστηκαν παραπάνω, ενισχύουν την άποψη της δημιουργίας καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων μετά την αναγωγή τους με άζωτο και ειδικότερα με υδρογόνο. Ως εκ τούτου, υπολογίστηκαν διαφορετικές τιμές του ενεργειακού χάσματος, *E_g*, για κάθε οξείδιο. Το ενεργειακό χάσμα

των οξειδίων υπολογίστηκε από το διάγραμμα Tauc του σχήματος 4.11, όπου το σημείο τομής της εφαπτομένης του διαγράμματος $(\alpha h\nu)^{1/2}$ συναρτήσει της $h\nu$ (όπου α ο συντελεστής απορρόφησης, $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, και $h\nu$ η ενέργεια) με τον άξονα $h\nu$ δίνει το E_g .

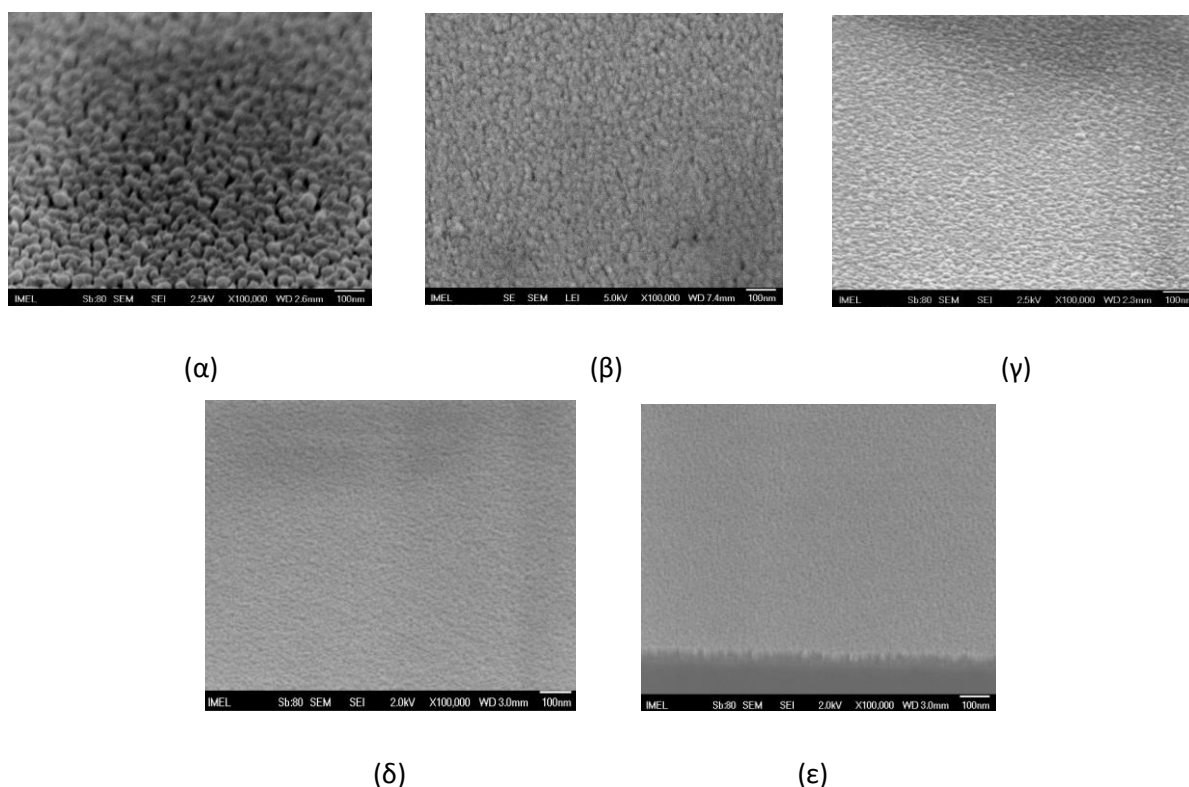


Σχήμα 4.11: Διάγραμμα Tauc, το οποίο προήλθε από τις μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου.

Το υμένιο στοιχειομετρικού οξειδίου MoO_3 έχει οπτικό ενεργειακό χάσμα στα 3.15 eV, ενώ τα υμένια του υποστοιχειομετρικού (MoO_{3-x1}) και των υδρογονωμένων οξειδίων ($\text{H}_y\text{MoO}_{3-x}$) παρουσιάζουν μικρότερες τιμές λόγω των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα.

Η μορφολογία των υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου που μελετήθηκαν αποτελείται από μια νανοδομημένη κοκκώδη επιφάνεια, όπως φαίνεται στις εικόνες του Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) του σχήματος 4.12. Το στοιχειομετρικό υμένιο παρουσιάζει κόκκους διαστάσεων 30 – 35 nm, ενώ το μέγεθος των κόκκων φαίνεται να μειώνεται σημαντικά, όταν τα υμένια εναποτίθενται σε περιβάλλον αναγωγής. Ειδικότερα, στην περίπτωση των υδρογονωμένων οξειδίων, το μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο από 5 – 10 nm. Επίσης, με την αύξηση της υδρογόνωσης μειώνεται η παρουσία των πόρων, με αποτέλεσμα η επιφάνεια των υμενίων να είναι πιο ομαλή με μικρή επιφανειακή τραχύτητα.

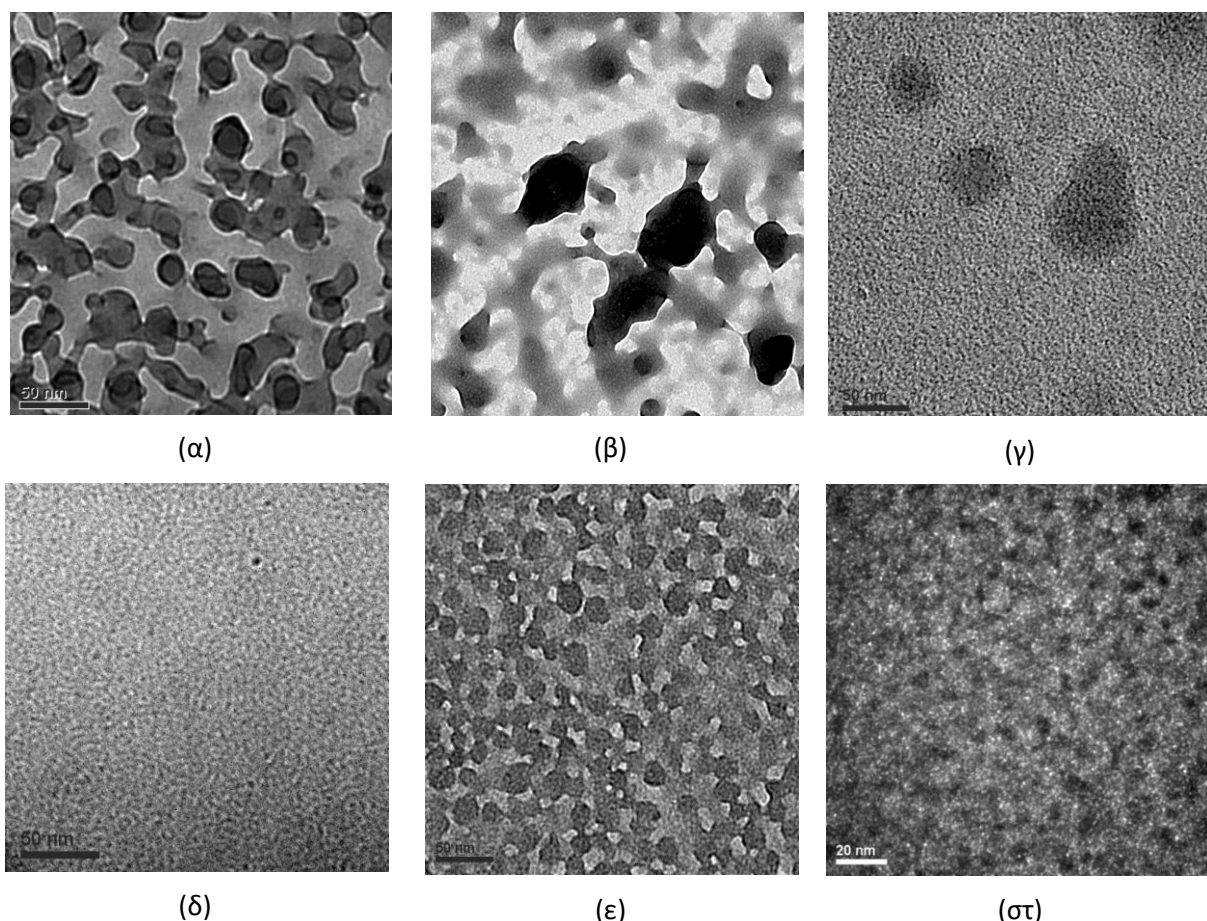
Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από τις εικόνες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM) που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.13, με όλα τα υμένια να είναι τελείως άμορφα. Το στοιχειομετρικό και υποστοιχειομετρικό οξείδιο (σχήμα 4.13 (α) και (β)) παρουσιάζουν πόρους, με το πλήθος των πόρων του πρώτου να είναι μεγαλύτερο από του δεύτερου. Τα υδρογονωμένα υμένια (σχήμα 4.13 (γ), (δ) και (ε)), ωστόσο, παρουσιάζουν καλύτερη ομοιογένεια, με μικρότερους πόρους, συμβάλλοντας σε πιο σταθερή διεπιφάνεια. Σημειώνεται, πως ενώ όλα τα υμένια είναι άμορφα, το υψηλά υδρογονωμένο $\text{H}_{y3}\text{MoO}_{3-x4}$ παρουσιάζει νανοκρυσταλλική μορφολογία (σχήμα 4.13 (στ)).



Σχήμα 4.12: Εικόνες SEM οξειδίων του μολυβδαινίου: (α) MoO_3 , (β) MoO_{3-x1} , (γ) $\text{Hy}_1\text{MoO}_{3-x2}$, (δ) $\text{Hy}_2\text{MoO}_{3-x3}$ και (ε) $\text{Hy}_3\text{MoO}_{3-x4}$, αντίστοιχα. Η γραμμική κλίμακας είναι 100 nm.

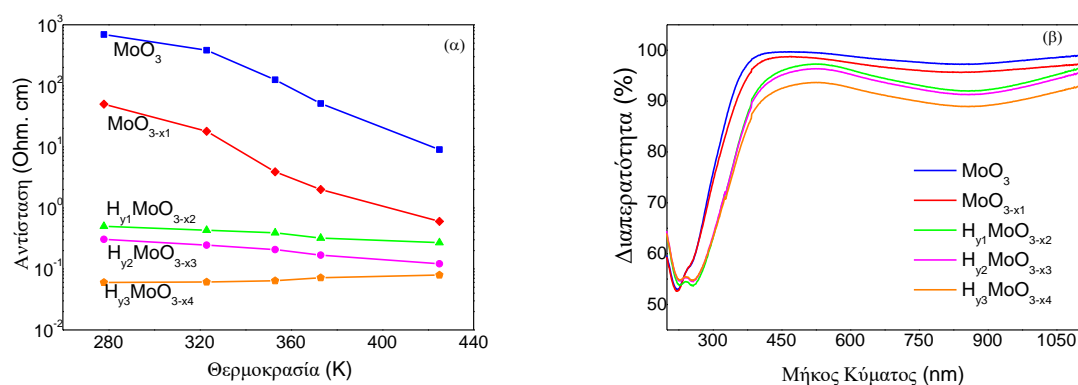
Η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων που χρησιμοποιούνται ως διεπιφανειακά στρώματα μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οργανικού ημιαγωγού μπορεί να επηρεάσει την έγχυση/εξαγωγή φορέων, επομένως, μια λεία επιφάνεια μπορεί να είναι επωφελής για την απόδοση των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα μεταφοράς φορτίου σε όλα τα υμένια οξειδίων του Mo, διερευνώντας την ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων πάχους 10 nm σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με το σχήμα 4.14 (α), παρατηρείται μείωση της αντίστασης καθώς ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η αντίσταση μειώνεται σχεδόν 3 τάξεις μεγέθους για τα υδρογονωμένα υμένια ($\text{Hy}_1\text{MoO}_{3-x2}$ και $\text{Hy}_2\text{MoO}_{3-x3}$), με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας και τη βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς των φορέων. Επιπλέον, η αντίσταση του υμενίου $\text{Hy}_3\text{MoO}_{3-x4}$ είναι 4 τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή του MoO_3 , με αποτέλεσμα το υμένιο να είναι σχεδόν μεταλλικό. Η προοδευτική μετάβαση από την ημιαγώγιμη στη μεταλλική συμπεριφορά αποδεικνύεται από την εξάρτηση της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Η αντίσταση των υψηλά ανηγμένων οξειδίων του Mo αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η οποία αποτελεί απόδειξη της μεταλλικής συμπεριφοράς, ενώ παρατηρείται ημιαγώγιμη συμπεριφορά (δηλαδή η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας) για τα υμένια MoO_3 και MoO_{3-x1} .



Σχήμα 4.13: Εικόνες TEM οξειδίων του μολυβδαινίου: (α) MoO_3 , (β) MoO_{3-x1} , (γ) $\text{H}_{y1}\text{MoO}_{3-x2}$, (δ) $\text{H}_{y2}\text{MoO}_{3-x3}$, (ε) $\text{H}_{y3}\text{MoO}_{3-x4}$, και (στ) εικόνα TEM σκοτεινού πεδίου του υψηλά υδρογονωμένου $\text{H}_{y3}\text{MoO}_{3-x4}$.

Επίσης, παρά τις καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα, όλα τα υμένια οξειδίων του Mo είναι διαφανή (για πάχη 10 nm και κάτω), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14 (β). Ως εκ τούτου, τα υμένια των οξειδίων του Mo είναι κατάλληλα υλικά για την εφαρμογή τους ως διεπιφανειακών στρωμάτων τροποποίησης της ανόδου οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όπου λαμβάνει χώρα η έγχυση και εξαγωγή του φωτός (βλ. Κεφάλαιο 1).

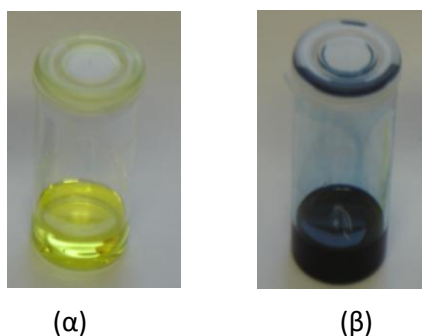


Σχήμα 4.14: (α) Μετρήσεις αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας και (β) φάσματα διαπερατότητας υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου πάχους 10 nm.

4.2.1.2 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός Υμενίων MoO_x από Διάλυμα

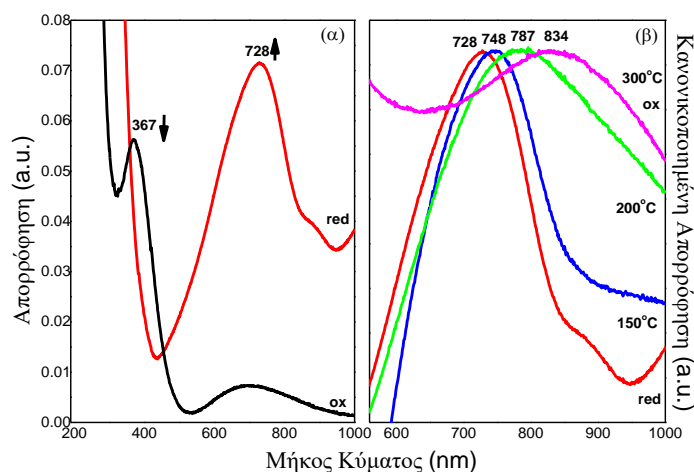
Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υμενίων οξειδίων του μολυβδαινίου, τα οποία εναποτέθηκαν μέσω διεργασιών διαλύματος με περιστροφή υπό διαφορετικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται οι συνθήκες σύνθεσης και η δημιουργία υμενίων **διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου (*s-MoO_x*)**, καθώς και οι οπτοηλεκτρονικές, κρυσταλλικές και μορφολογικές ιδιότητές τους. Για το σκοπό αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων FTIR, UV-Vis, XPS, UPS, XRD, SEM και TEM, αποδεικνύοντας πως ο βαθμός αναγωγής και η στοιχειομετρία των υμενίων μπορούν να ελεγχθούν μέσω απλών τροποποιήσεων της σύνθεσης του διαλύματος και των διεργασιών ανόπτησης. Η ηλεκτρονιακή δομή των διαλυτών οξειδίων επηρεάζει τις οπτικές, κρυσταλλικές και μορφολογικές ιδιότητες των υμενίων, όπως φαίνεται από τις διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού τους που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Η σύσταση των διαλυμάτων καθορίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μια διαδικασία μέσω σχηματισμού υπεροξειδίου^[25], επιτρέποντας το σχηματισμό υμενίων τόσο στοιχειομετρικών όσο και ανηγμένων οξειδίων του μολυβδαινίου. Πιο συγκεκριμένα, σκόνη MoO_3 διαλύεται σε ένα υδατικό διάλυμα πλούσιο σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) υπό θέρμανση στους $80\text{ }^\circ\text{C}$. Έπειτα, στο διάλυμα υπεροξειδίου του μολυβδαινίου προστίθεται πολυ(αιθυλένογλυκόλη) (poly(ethylene glycol), PEG), προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες σχηματισμού του υμενίου, λόγω της καλύτερης ομοιογένειας/ιξώδους του προκύπτοντος διαλύματος. Μέχρι αυτό το στάδιο, το διάλυμα παρουσιάζει ένα διαυγές κίτρινο χρώμα (σχήμα 4.15 (α)), που αποτελεί μια ένδειξη πως το διάλυμα υπεροξειδίου του μολυβδαινίου βρίσκεται στην πλήρως (ή σχεδόν) στοιχειομετρική κατάσταση οξειδωσης. Στη συνέχεια, προστίθεται η 2-μεθοξυαιθανόλη (2-methoxyethanol, 2ME), οδηγώντας στην αναγωγή του υπεροξειδίου του μολυβδαινίου και μετατρέποντας το χρώμα του διαλύματος σε μπλε (σχήμα 4.15 (β)). Σημειώνεται πως, ελέγχοντας την ποσότητα της 2-μεθοξυαιθανόλης, μπορεί να δημιουργηθούν οξειδωμένα και ανηγμένα υπεροξείδια του μολυβδαινίου. Τέλος, η επίστρωση των διαλυμάτων σε διάφορα υποστρώματα και η θέρμανσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες οδηγεί στη δημιουργία υμενίων στοιχειομετρικών και ανηγμένων οξειδίων του μολυβδαινίου.



Σχήμα 4.15: Διάλυμα: (α) στοιχειομετρικού και (β) ανηγμένου υπεροξειδίου του μολυβδαινίου.

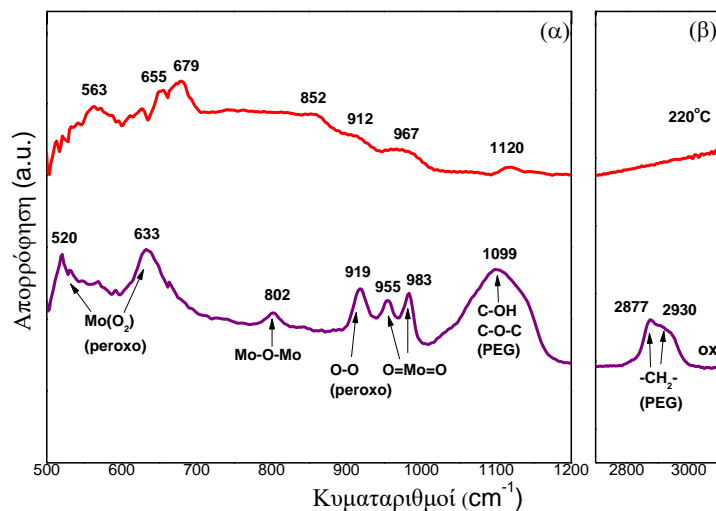
Η αναγωγή των υμενίων του οξειδωμένου υπεροξειδίου του μολυβδαινίου, μέσω της προσθήκης 2-μεθοξυαιθανόλης, μελετήθηκε αρχικά χρησιμοποιώντας τη Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στο σχήμα 4.16 (α).



Σχήμα 4.16: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis συναρτήσει του μήκους κύματος (α) υμενίων οξειδωμένου (ox) και ανηγμένου (red) υπεροξειδίου του μολυβδαινίου και (β) θερμική οξείδωση υμενίων ανηγμένου υπεροξειδίου του μολυβδαινίου.

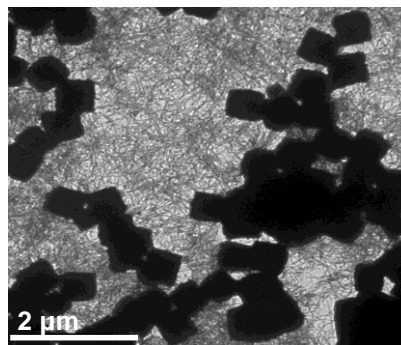
Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης του ανηγμένου (reduced, red) και του οξειδωμένου (oxidized, ox) υπεροξειδίου του μολυβδαινίου παρατηρείται μια μετατόπιση προς τη μπλε φασματική περιοχή από τα 757 nm στα 728 nm. Επιπλέον, η χαρακτηριστική ζώνη του υπεροξειδίου στα 367 nm εξαφανίζεται, στην περίπτωση του ανηγμένου διαλύματος, υποδεικνύοντας πως η αναγωγή του διαλύματος λαμβάνει χώρα μέσω της μείωσης της ομάδας υπεροξειδίου. Σύμφωνα με το σχήμα 4.16 (β), μετά τη θέρμανση των ανηγμένων οξειδίων του μολυβδαινίου στους 200 °C, παρατηρείται μετατόπιση των ζωνών προς την ερυθρή φασματική περιοχή από τα 728 nm στα 787 nm, υποδεικνύοντας πως τα υμένια επανοξειδώνονται πλήρως για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C. Αξίζει να σημειωθεί, πως η θέρμανση των υπεροξειδίων του μολυβδαινίου αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βήμα της διαδικασίας σχηματισμού υμενίων, καθώς με τη θέρμανση απομακρύνεται το PEG, σύμφωνα με τα φάσματα FTIR του σχήματος 4.17. Οι ζώνες στα 2930, 2877 και 1099 cm^{-1} , που αντιστοιχούν στο PEG, εξαφανίζονται μετά τη θέρμανση των υμενίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία υμενίου τριοξειδίου του μολυβδαινίου (στην περίπτωση της θέρμανσης στους 220 °C). Επίσης, η σημαντική μείωση των ζωνών της ομάδας του υπεροξειδίου στα 919, 633 και 520 cm^{-1} υποδεικνύει την απώλεια της ομάδας του υπεροξειδίου μέσω της θέρμανσης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η 2-μεθοξυαιθανόλη αποτελεί ένα αναγωγικό μέσο και μια πηγή υδρογόνου, παρέχοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια (H^+) για την αναγωγή/υδρογόνωση των οξειδίων του Mo (βλ. μετρήσεις XRD, XPS και UPS, παρακάτω), σχηματίζοντας το λεγόμενο μπρούτζο του μολυβδαινίου.



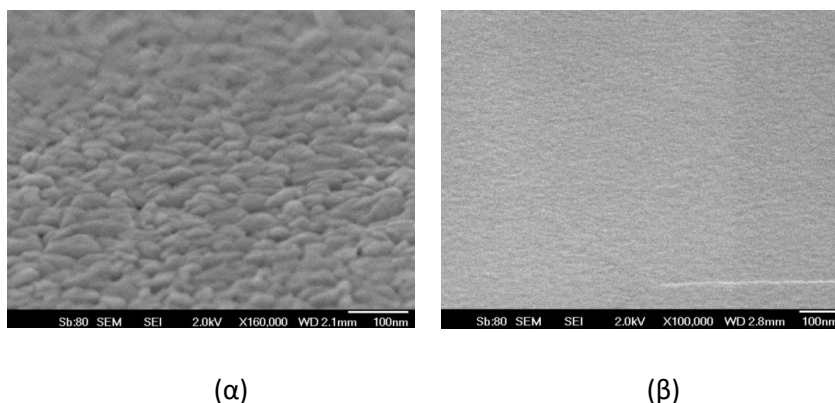
Σχήμα 4.17: Φάσματα FTIR ενός υμενίου οξειδωμένου (οx) υπεροξειδίου του μολυβδαινίου πριν και μετά τη θέρμανσή του στους 220 °C.

Τα διαλυτά σωματίδια του οξειδίου του μολυβδαινίου, που στο εξής θα ονομάζεται $s\text{-MoO}_x$, εμφανίζουν μια δομή κύβου, όπως φαίνεται στην εικόνα TEM του σχήματος 4.18. Σημειώνεται πως, τα υμένια των $s\text{-MoO}_x$ σχηματίστηκαν από την επίστρωση του μπλε διαλύματος. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.18, όλες οι κυβικές δομές παρουσίασαν παρόμοιες διαστάσεις της τάξης των 200 nm. Παρά τις σχετικά μεγάλες διαστάσεις των κύβων, τα υμένια που σχηματίστηκαν από το μπλε διάλυμα ήταν εντυπωσιακά λεία, όταν θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες κοντά στους 170 °C και πάνω, όπως φαίνεται στις εικόνες SEM του σχήματος 4.19.



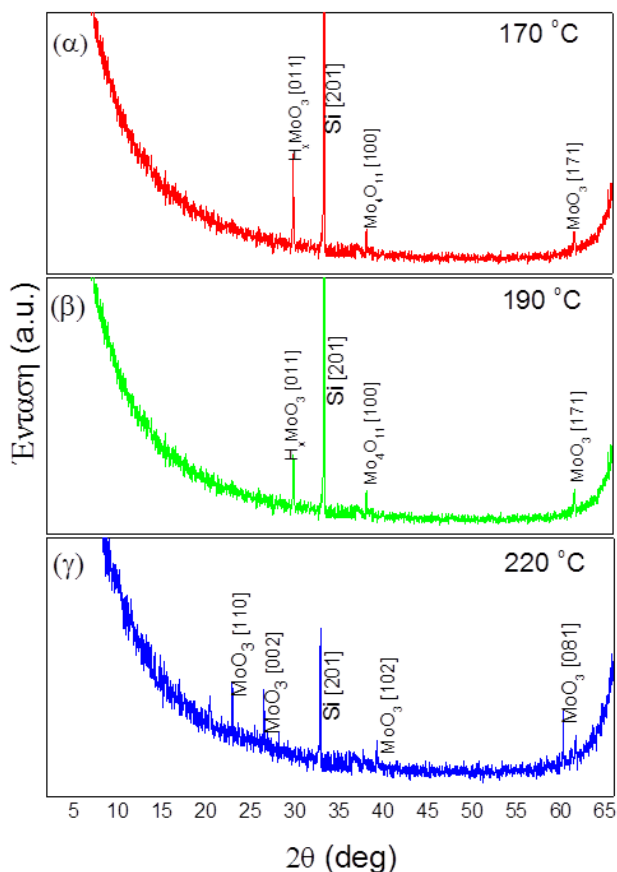
Σχήμα 4.18: Εικόνα TEM διαλυτού ανηγμένου οξειδίου του μολυβδαινίου.

Το πρώτο υμένιο (σχήμα 4.19 (α)) παρουσιάζει μια κοκκώδη μορφολογία με μεγάλα συσσωματώματα, ενώ το δεύτερο υμένιο (σχήμα 4.19 (β)) είναι εξαιρετικά λείο. Η μορφολογία των ενδιάμεσων στρωμάτων τροποποίησης της ανόδου είναι σημαντική, καθώς μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των διατάξεων, και ως εκ τούτου παρακάτω μελετώνται τα υμένια των διαλυτών οξειδίων που έχουν θερμανθεί στους 170 °C και πάνω.



Σχήμα 4.19: Εικόνες SEM υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου που σχηματίστηκαν με επίστρωση μηχανικής περιστροφής του μπλε διαλύματος στις 4000 rpm και θερμάνθηκαν: (α) στους 150 °C και (β) στους 170 °C.

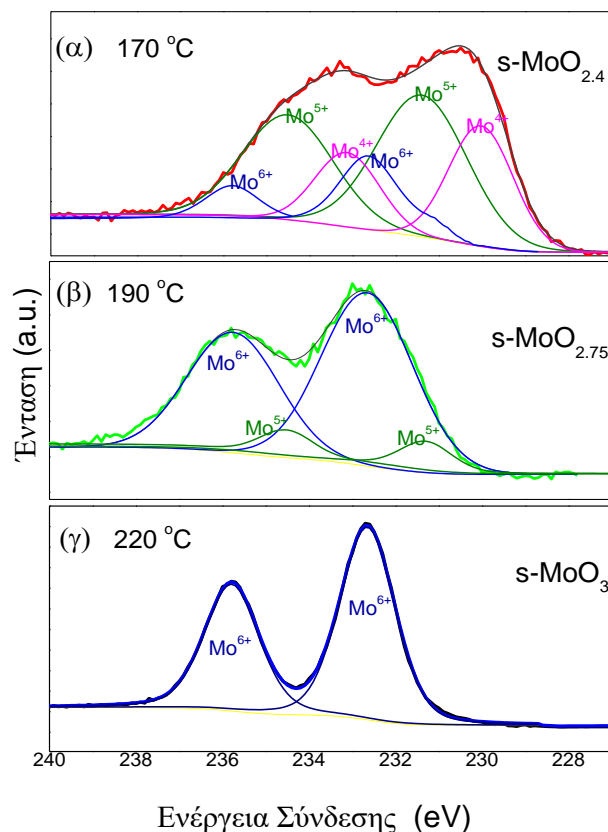
Η κρυσταλλική δομή των διαλυτών οξειδίων μετά τη θέρμανσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες μελετήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD). Στο σχήμα 4.20 φαίνονται τα φάσματα XRD τριών υμενίων διαλυτών οξειδίων του Mo, τα οποία θερμάνθηκαν στους 170 °C, 190 °C και 220 °C, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.20: Φάσματα XRD υμενίων διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου τα οποία θερμάνθηκαν στους: (α) 170 °C, (β) 190 °C και (γ) 220 °C.

Τα υμένια που θερμάνθηκαν στους 170 °C και 190 °C παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες, ενώ το υμένιο στους 220 °C είναι αρκετά διαφορετικό. Στην πραγματικότητα, το τελευταίο υμένιο (σχήμα 4.20 (γ)) εμφανίζει σχεδόν τη δομή του στοιχειομετρικού MoO_3 , όπου οι έντονες κορυφές περίθλασης αντιστοιχούν στα χαρακτηριστικά επίπεδα [110], [002], [102], [081] και [171] του ορθορομβικού $\alpha\text{-MoO}_3$ ^[25,26]. Αντίθετα, τα φάσματα XRD των υμενίων που θερμάνθηκαν στους 170 °C (σχήμα 4.20 (α)) και 190 °C (σχήμα 4.20 (β)) παρουσιάζουν λίγες κορυφές περίθλασης, οι οποίες προκύπτουν από τα χαρακτηριστικά επίπεδα τόσο του $\alpha\text{-MoO}_3$, όσο και του υποστοιχειομετρικού Mo_4O_{11} . Η κύρια κορυφή περίθλασης και των δύο, όμως, αντιστοιχεί στο επίπεδο [011] του μπρούτζου του μολυβδαινίου (H_xMoO_3)^[27]. Η κορυφή αυτή είναι πιο έντονη στο υμένιο που θερμάνθηκε στους 170 °C και δεν παρατηρείται στο φάσμα XRD του υμενίου που θερμάνθηκε στους 220 °C, συμπεραίνοντας πως τα υμένια που θερμάνθηκαν μέχρι τους 190 °C, πιθανόν να είναι υδρογονωμένα, ενώ το υμένιο στους 220 °C ενδέχεται να αντιστοιχεί στο πλήρως στοιχειομετρικό MoO_3 .

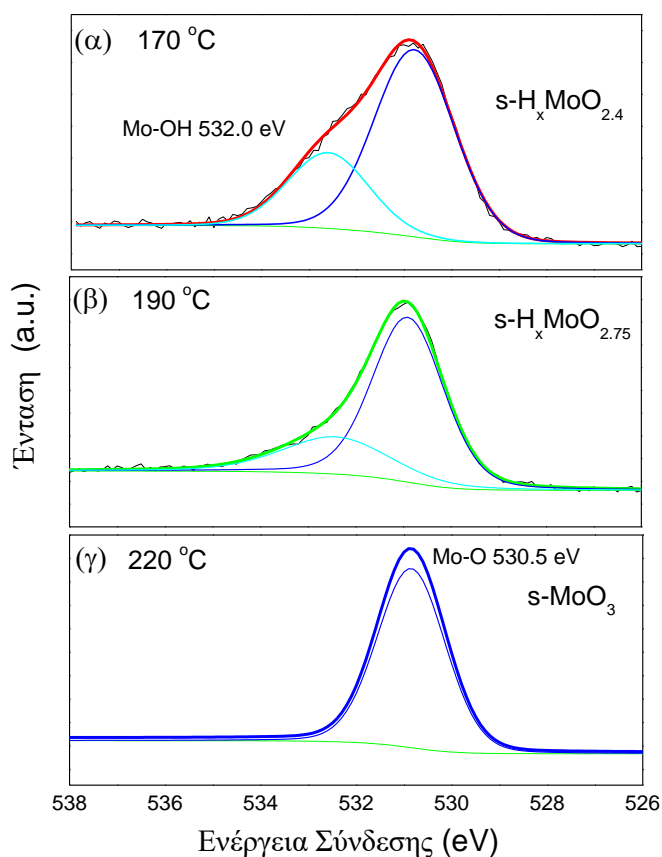
Για τον πλήρη καθορισμό της χημικής σύστασης της επιφάνειας των υμενίων μετά τη θέρμανσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS), επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον στις κορυφές των τροχιακών 3d του Mo και 1s του οξυγόνου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο σχήμα 4.21.



Σχήμα 4.21: Φάσματα XPS υμενίων διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου που θερμάνθηκαν στους: (α) 170 °C, (β) 190 °C και (γ) 220 °C.

Το υμένιο που θερμάνθηκε στους 220 °C (σχήμα 4.21 (γ)) εμφανίζει δύο κορυφές στα 232.7 eV και 235.8 eV, οι οποίες αντιστοιχούν στις καταστάσεις $3d_{3/2}$ και $3d_{5/2}$, αντίστοιχα, με περίπου 3.1 eV διαχωρισμό της στροφορμής του σπιν, που αντιστοιχούν στην στοιχειομετρική σύνθεση του οξειδίου (Mo^{6+})^[28]. Το φάσμα των τροχιακών 3d του Mo του υμενίου που θερμάνθηκε στους 190 °C (σχήμα 4.21 β) είναι ευρύτερο, μετατοπισμένο σε χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης (Binding Energy, BE) και λιγότερο έντονο, και επομένως αντιστοιχεί στο υποστοιχειομετρικό οξείδιο. Εδώ, είναι προφανής η παρουσία χαμηλότερων καταστάσεων οξείδωσης Mo^{+5} ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ στα 231.6 eV και $\text{Mo } 3d_{3/2}$ στα 234.9 eV)^[29], που αντιπροσωπεύουν το 25 % των συνολικών καταστάσεων του Mo. Επομένως, η στοιχειομετρία του οξειδίου είναι Mo:O 1:2.75. Στο φάσμα XPS του υμενίου που θερμάνθηκε στους 170 °C (σχήμα 4.21 (α)), εκτός από την αρχική κατάσταση οξείδωσης Mo^{6+} (20 % του συνόλου των κατιόντων Mo) και τη Mo^{5+} (50 % του συνόλου των κατιόντων Mo), παρατηρείται επίσης, η εμφάνιση της χαμηλότερης κατάστασης οξείδωσης Mo^{4+} , με κορυφές στα 229.1 eV και 232.3 eV, και ποσοστό 30 % των κατιόντων Mo, με αποτέλεσμα η στοιχειομετρία του οξειδίου να είναι Mo:O 1:2.4.

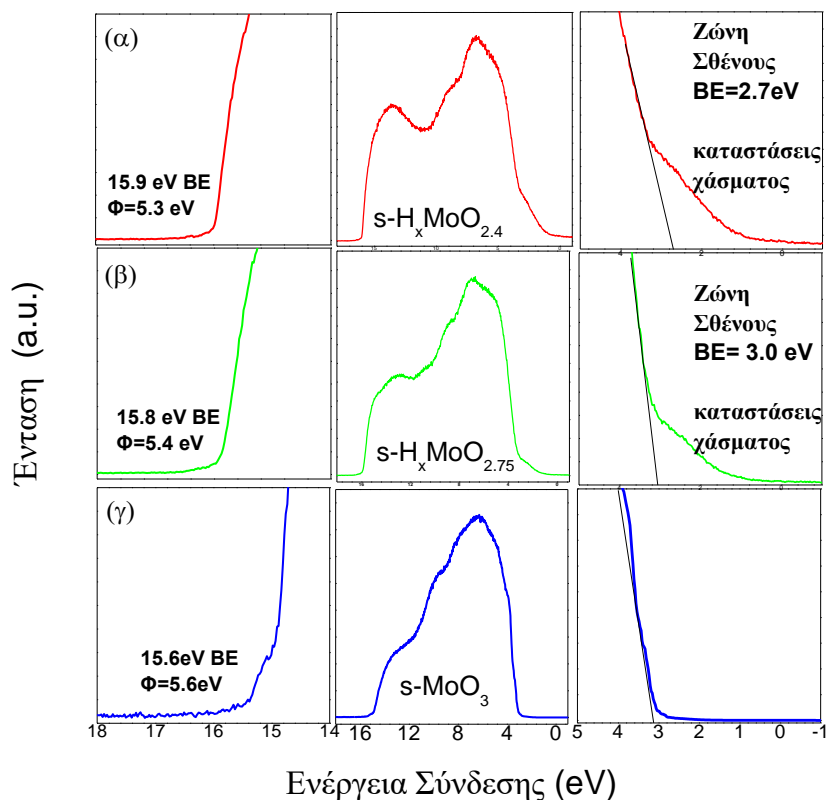
Στη συνέχεια μελετώνται οι κορυφές φωτοεκπομπής του τροχιακού 1s του οξυγόνου των υμενίων, σχήμα 4.22.



Σχήμα 4.22: Φάσματα XPS του τροχιακού 1s του οξυγόνου των υμενίων: (α) $s\text{-H}_x\text{MoO}_{2.4}$, (β) $s\text{-H}_x\text{MoO}_{2.75}$, και (γ) $s\text{-MoO}_3$.

Η ενέργεια σύνδεσης του τροχιακού 1s του οξυγόνου στα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης κυμαίνεται μεταξύ 529.5 eV και 530.5 eV^[13]. Η κορυφή 1s του οξυγόνου στα φάσμα XPS του σχήματος 4.22 (γ) μπορεί να προσαρμοστεί με μια καμπύλη Lorentz με κορυφή στα 530.5 eV, που αποδίδεται στο δεσμό Mo – O. Ωστόσο, η διαδικασία αποσυνέλιξης στην περιοχή 1s του οξυγόνου των υμενίων που θερμάνθηκαν στους 170 °C και 190 °C αποκαλύπτει μια νέα κορυφή (πέρα από την τυπική περιοχή των μεταλλικών οξειδίων) στα 532.0 eV, η οποία αντιστοιχεί σε ομάδες υδροξυλίου που είναι συνδεδεμένες με άτομα του μετάλλου (Mo – OH)^[30]. Η κατανομή της καμπύλης Lorentz της δεύτερης κορυφής είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του υμενίου που θερμάνθηκε στους 170 °C. Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, συμπεραίνεται πως τα υμένια που θερμάνθηκαν στους 170 °C και 190°C είναι υδρογονωμένα, με το ποσοστό του υδρογόνου και το βαθμό αναγωγής να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η προτεινόμενη στοιχειομετρία των υλικών είναι $H_xMoO_{2.4}$ και $H_xMoO_{2.75}$, αντίστοιχα, ενώ το υλικό που θερμάνθηκε στους 220 °C αντιστοιχεί στο πλήρως στοιχειομετρικό MoO_3 .

Τέλος, στο σχήμα 4.23 (μεσαία διαγράμματα) παρουσιάζονται τα φάσματα UPS των διαλυτών οξειδίων πάχους 20 nm, τα οποία έχουν εναποτεθεί πάνω στο διαφανές ηλεκτρόδιο ITO. Αρχικά, το φάσμα UPS του υμενίου του στοιχειομετρικού s- MoO_3 (σχήμα 4.23 (γ)) εμφανίζει μία μόνο κορυφή, όπως αναμένεται για το τριοξείδιο του μολυβδαινίου. Η ζώνη σθένους του αποτελείται από τα τροχιακά 2p του οξυγόνου, με το μέγιστό της να εντοπίζεται στα 3.2 eV κάτω από το επίπεδο Fermi (το επίπεδο Fermi εντοπίζεται στα 0 eV) (δεξί διάγραμμα)^[21]. Η αποκοπή των υψηλών ενεργειών σύνδεσης του s- MoO_3 είναι 15.6 eV (αριστερό διάγραμμα), το οποίο αντιστοιχεί σε ένα έργο εξόδου της τάξης των 5.6 eV (σύμφωνο με τιμές της βιβλιογραφίας για διαλυτά οξείδια του μολυβδαινίου),^[31] με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού (Ionization Energy, IE) να είναι 8.8 eV. Η θερμική διεργασία στους 190 °C, αντί των 220 °C, προκαλεί μια μικρή μετατόπιση τόσο του μεγίστου της ζώνης σθένους, με τιμή στα 3 eV κάτω από το επίπεδο Fermi (σχήμα 4.23 (β), δεξί διάγραμμα), όσο και της ενέργειας αποκοπής στην περιοχή υψηλών ενεργειών σύνδεσης, με έργο εξόδου για το s- $H_xMoO_{2.75}$ στα 5.4 eV (αριστερό διάγραμμα). Η κύρια διαφορά, ωστόσο, παρατηρείται στην περιοχή ενεργειών κοντά στο επίπεδο Fermi, η οποία παρουσιάζει ένα ευρύ σύνολο καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του s- $H_xMoO_{2.75}$ στα 2.1 eV και μέχρι το επίπεδο Fermi. Αυτές οι ενεργειακές καταστάσεις αποδίδονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό της ζώνης σθένους των ατόμων υδρογόνου, τα οποία είναι συνδεδεμένα με ομοιοπολικό δεσμό με άτομα οξυγόνου, προς τις αρχικώς άδειες καταστάσεις 4d του Mo που εντοπίζονται πάνω από το επίπεδο Fermi και εντός του ενεργειακού χάσματος του οξειδίου^[30]. Με τη μείωση της θερμοκρασίας στους 170 °C, το υμένιο s- $H_xMoO_{2.4}$ που σχηματίζεται, παρουσιάζει ένα πιο εκτεταμένο φάσμα UPS (σχήμα 4.23 (α)) σε σχέση με του s- MoO_3 . Το μέγιστο της ζώνης σθένους και το έργο εξόδου του οξειδίου μειώνεται περαιτέρω στα 2.7 eV και 5.2 eV, αντίστοιχα, ενώ η πυκνότητα καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα αυξάνεται ελαφρώς σε σχέση με του s- $H_xMoO_{2.75}$, ως αποτέλεσμα του υψηλότερου βαθμού αναγωγής του s- $H_xMoO_{2.4}$.

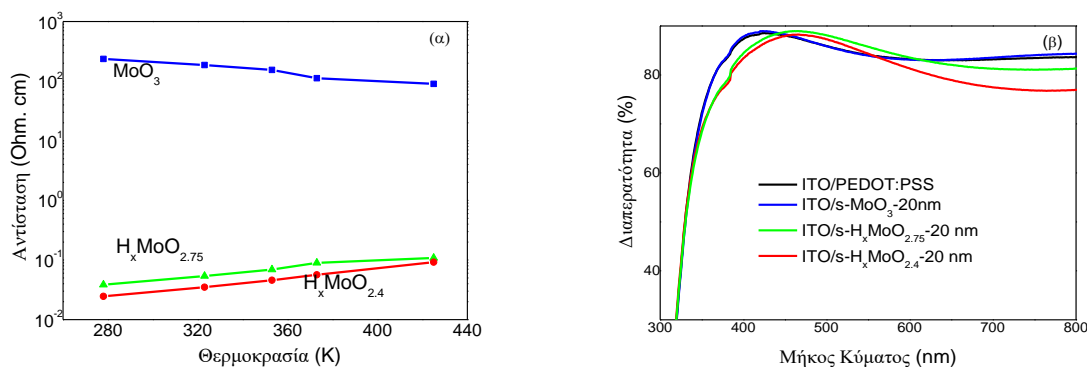


Σχήμα 4.23: Φάσματα UPS υμενίων διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας: (α) $s-H_xMoO_{2.4}$, (β) $s-H_xMoO_{2.75}$ και (γ) $s-MoO_3$. Αριστερό διάγραμμα: περιοχή αποκοπής της ενέργειας σύνδεσης των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μεσαίο διάγραμμα: φάσμα ζώνης σθένους και δεξί διάγραμμα: ζώνη σθένους κοντά στο επίπεδο Fermi.

Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα μεταφοράς φορτίου σε όλα τα υμένια διαλυτών οξειδίων του Mo, διερευνώντας την ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων πάχους 20 nm σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με το σχήμα 4.24 (α), παρατηρείται μείωση της αντίστασης, καθώς ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η αντίσταση μειώνεται σχεδόν κατά 5 τάξεις μεγέθους για τα υδρογονωμένα υμένια ($s-H_\gamma MoO_{2.75}$ και $s-H_\gamma MoO_{2.4}$), με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας και τη βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς των φορέων. Επιπλέον, τα υδρογονωμένα υμένια φαίνεται να είναι σχεδόν μεταλλικά. Η προοδευτική μετάβαση από την ημιαγώγιμη στη μεταλλική συμπεριφορά αποδεικνύεται από την εξάρτηση της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Η αντίσταση των υψηλά ανηγμένων οξειδίων του Mo αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η οποία αποτελεί απόδειξη της μεταλλικής συμπεριφοράς, ενώ παρατηρείται ημιαγώγιμη συμπεριφορά (δηλαδή η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας) για το υμένιο $s-MoO_3$.

Επίσης, παρά τις καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα, όλα τα υμένια οξειδίων του Mo είναι διαφανή (για πάχη 20 nm και κάτω), με διαπερατότητα πάνω από 80 %, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.24 (β), τα οποία συγκρίνονται με το υμένιο PEDOT:PSS πάχους 40 nm, που χρησιμοποιείται ευρέως ως στρώμα

έγχυσης/εξαγωγής οπών στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Ως εκ τούτου, τα υμένια των οξειδίων του Mo είναι κατάλληλα υλικά για την εφαρμογή τους ως διεπιφανειακά στρώματα τροποποίησης της ανόδου οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όπου λαμβάνει χώρα η έγχυση και εξαγωγή του φωτός (βλ. Κεφάλαιο 1).



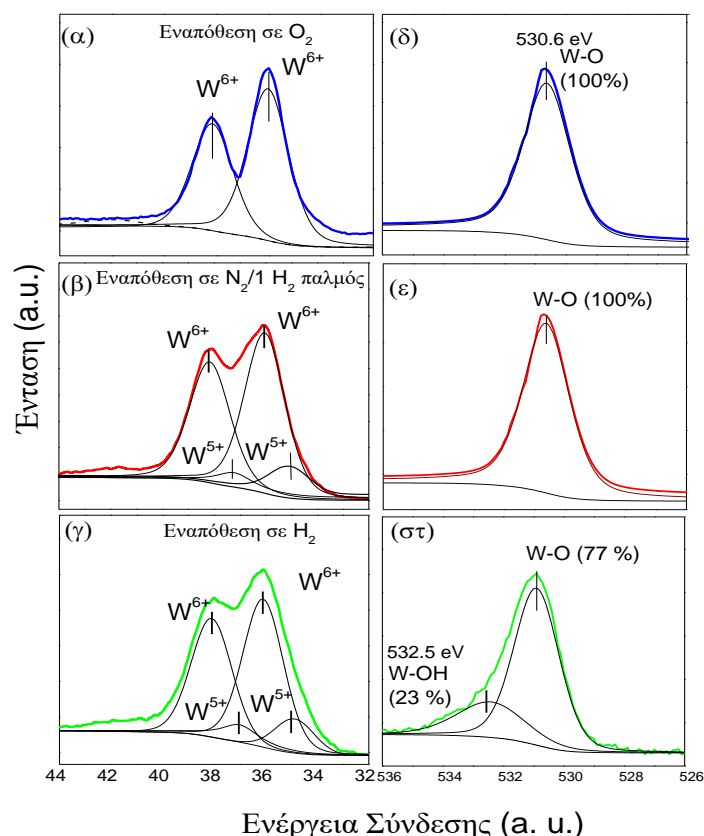
Σχήμα 4.24: (α) Μετρήσεις αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας και (β) φάσματα διαπερατότητας υμενίων διαλυτών οξειδίων του Mo πάχους 20 nm.

4.2.2 Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός των Υμενίων των Οξειδίων του Βολφραμίου (WO_x)

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υμενίων οξειδίων του βολφραμίου, τα οποία εναποτέθηκαν μέσω εξάχνωσης με χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD) υπό διαφορετικές συνθήκες. Η αναγωγή και η υδρογόνωση των υμενίων οξειδίου του βολφραμίου, όπως των υμενίων MoO_x (βλ. Κεφάλαιο 4.2.1) οδηγεί στη δημιουργία καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων κοντά στο επίπεδο Fermi, διατηρώντας παράλληλα το υψηλό έργο εξόδου τους. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS) και της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS), που σχετίζονται με τη στοιχειομετρία και την ηλεκτρονική δομή των οξειδίων, αντίστοιχα. Η ηλεκτρονική δομή των οξειδίων σχετίζεται με τις οπτικές ιδιότητες, τη σύσταση, τη δομή και τη νανοδόμηση των υμενίων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Αρχικά, σχηματίστηκαν υμένια οξειδίου του βολφραμίου (WO_x) υπό διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα, εναποτέθηκαν υμένια WO_x σε περιβάλλον οξυγόνου, αζώτου με παλμό υδρογόνου, και υδρογόνου, σχηματίζοντας τα υμένια στοιχειομετρικού (WO₃), υποστοιχειομετρικού (WO_{3-x}) και υδρογονωμένου (H_γWO_{3-x}) οξειδίου, αντίστοιχα, όπως φαίνεται παρακάτω.

Η χημική σύσταση και η ηλεκτρονική δομή των οξειδίων του βολφραμίου μελετήθηκαν μέσω των φασμάτων XPS και UPS, αντίστοιχα (σχήματα 4.25 και 4.27).

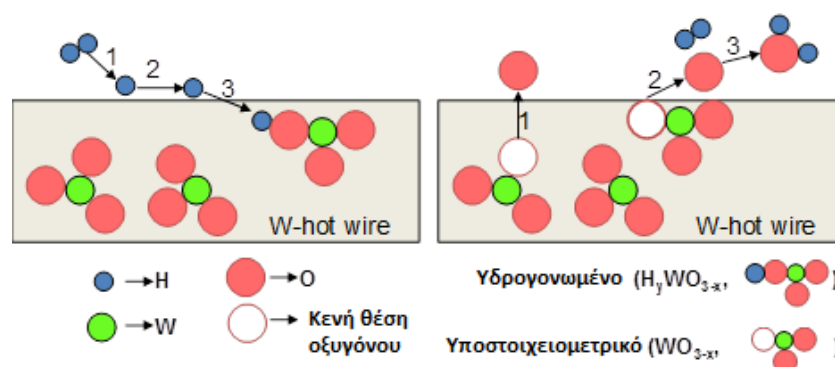


Σχήμα 4.25: Φάσματα XPS των εσωτερικών τροχιακών 4f του βολφραμίου και του τροχιακού 1s του οξυγόνου υμενίων οξειδίου του βολφραμίου, τα οποία εναποτέθηκαν σε διάφορα περιβάλλοντα: (α), (β) και (γ) φάσματα XPS των τροχιακών 4f του βολφραμίου οξειδίων του βολφραμίου που εναποτέθηκαν σε Οξυγόνο, Αζωτο με ένα παλμό Υδρογόνου και Υδρογόνο, αντίστοιχα, (δ), (ε) και (στ) τα αντίστοιχα φάσματα 1s του οξυγόνου.

Στο σχήμα 4.25, παρουσιάζονται τα φάσματα XPS των εσωτερικών τροχιακών 4f του βολφραμίου και του τροχιακού 1s του οξυγόνου. Το φάσμα XPS του υμενίου που εναποτέθηκε σε περιβάλλον οξυγόνου (σχήμα 4.25 (α)) παρουσιάζει δύο κορυφές ίδιου εύρους, όπου η ενέργεια σύνδεσης των τροχιακών 4f_{7/2} του W εντοπίζεται στα 36.0 ± 0.1 eV. Ο διαχωρισμός της διπλέτας λόγω στροφορμής του σπιν είναι 2.13 eV (με αναλογία 4:3). Η θέση και το σχήμα των κορυφών αυτών είναι αντιπροσωπευτικές των ατόμων W με αριθμό οξειδωσης +6, όπως αναμένεται για το στοιχειομετρικό WO₃^[32]. Για τα υμένια που εναποτέθηκαν είτε σε περιβάλλον αζώτου (με ένα παλμό υδρογόνου) είτε σε περιβάλλον υδρογόνου (σχήμα 4.25 (β) και (γ), αντίστοιχα), η κορυφή του τροχιακού 4f του W είναι ευρύτερη, υποδηλώνοντας την παρουσία νέων καταστάσεων. Η ενέργεια σύνδεσης της νέας διπλέτας 4f_{7/2} του W είναι 34.8 eV και οφείλεται στην παρουσία ατόμων W⁵⁺, υποδεικνύοντας πως και τα δύο υμένια είναι υποστοιχειομετρικά (ανηγμένα)^[33], με σχεδόν ίδιο βαθμό αναγωγής, όπως συμπεραίνεται από τη συνεισφορά των W⁵⁺ στο σύνολο των κατιόντων W.

Το σχήμα 4.26 απεικονίζει τους μηχανισμούς υδρογόνωσης και δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου. Η εναπόθεση των οξειδίων του βολφραμίου, θερμαίνοντας ένα νήμα W σε περιβάλλον οξυγόνου, έχει σαν

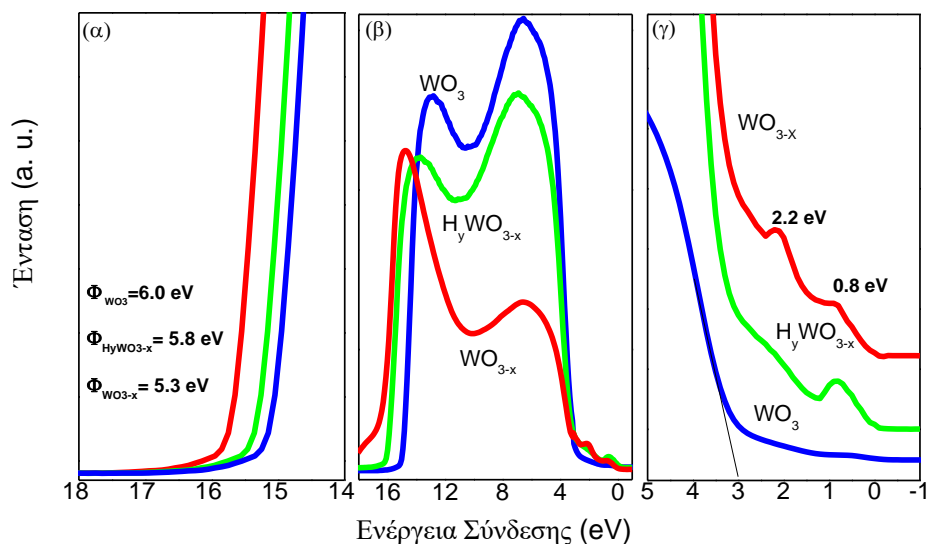
αποτέλεσμα το σχηματισμό στοιχειομετρικών υμενίων WO_3 . Όταν η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε αναγωγικό περιβάλλον (δηλαδή σε περιβάλλον που περιέχει υδρογόνο), τα υμένια που σχηματίζονται είναι υποστοιχειομετρικά. Ειδικότερα, όταν το περιβάλλον της εναπόθεσης περιέχει άζωτο και μια μικρή ποσότητα υδρογόνου (παλμός υδρογόνου) σχηματίζεται ένα οξειδίο του βολφραμίου με κενές θέσεις οξυγόνου (WO_{3-x}). Οι κενές θέσεις οξυγόνου δημιουργούνται λόγω της έλλειψης οξυγόνου στο περιβάλλον της εναπόθεσης. Θερμαίνοντας το νήμα W σε περιβάλλον υδρογόνου, τα άτομα υδρογόνου που δημιουργούνται από τη διάσπαση του H_2 κοντά στο θερμαινόμενο νήμα, εισέρχονται στο πλέγμα του WO_3 και συνδέονται χημικά με τα ακραία άτομα οξυγόνου του πλέγματος. Το υμένιο αυτό αποτελεί το υδρογονωμένο οξειδίο H_yWO_{3-x} .



Σχήμα 4.26: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών υδρογόνωσης και δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου στα υμένια των οξειδίων του βολφραμίου H_yWO_{3-x} και WO_{3-x} .

Στο σχήμα 4.25 (δεξιά στήλη) παρουσιάζονται τα φάσματα φωτοεκπομπής του τροχιακού $1s$ του O . Γενικά, οι ενέργειες σύνδεσης του τροχιακού $1s$ του O των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης κυμαίνονται μεταξύ των 529.5 eV και 530.5 eV^[13]. Τα φάσματα XPS του τροχιακού $1s$ του O του στοιχειομετρικού υμενίου WO_3 και του υμενίου που εναποτέθηκε σε περιβάλλον αζώτου (με ταυτόχρονη έκθεση σε υδρογόνο) (σχήμα 4.25 (δ) και (ε)), αντίστοιχα παρουσιάζουν μια κορυφή στα 530.6 eV, η οποία αποδίδεται στον δεσμό $W-O$ ^[34]. Παρόλα αυτά, η κορυφή XPS του τροχιακού $1s$ του O γίνεται ευρύτερη, στην περίπτωση του υμενίου οξειδίου του βολφραμίου που εναποτίθεται σε περιβάλλον υδρογόνου (σχήμα 4.25 (στ)), ενώ η αποσυνέλιξη αυτής της κορυφής αποκαλύπτει μια επιπλέον κορυφή (πέρα από την τυπική περιοχή των οξειδίων) στα 532.5 eV, η οποία αντιστοιχεί στις ομάδες υδροξυλίου ($-OH$) που ενσωματώνονται στο πλέγμα. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, τα υμένια που εναποτίθενται σε περιβάλλον αζώτου με ταυτόχρονη έκθεση σε υδρογόνο, θεωρούνται ότι είναι υποστοιχειομετρικά και περιγράφονται ως WO_{3-x} . Τα υμένια που εναποτίθενται σε περιβάλλον υδρογόνου είναι επίσης υποστοιχειομετρικά με σχεδόν ίδιο βαθμό αναγωγής (παρόμοιο x) και επιπλέον στο πλέγμα τους ενσωματώνεται υδρογόνο, τα οποία στο εξής θα ονομάζονται υδρογονωμένα και θα περιγράφονται ως H_yWO_{3-x} .

Στο σχήμα 4.27 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα UPS των υμενίων οξειδίου του βολφραμίου, όπου τα σχήματα 4.27 (α) και (γ) παρουσιάζουν την περιοχή αποκοπής των υψηλών ενεργειών και την περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi, αντίστοιχα, ενώ στο σχήμα 4.27 (β) παρουσιάζεται το ευρύτερο φάσμα UPS των οξειδίων.

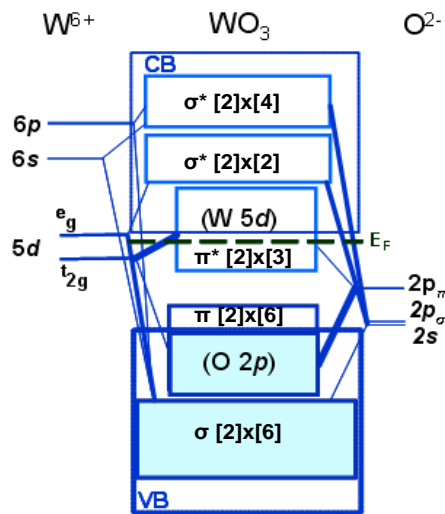


Σχήμα 4.27: Φάσματα UPS υμενίων οξειδίων του βολφραμίου: (α) περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών δευτερογενών ηλεκτρονίων, (β) περιοχή ζώνης σθένους και (γ) περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi.

Όπως παρατηρείται (σχήμα 4.27 (β)), τα φάσματα UPS των οξειδίων του βολφραμίου εμφανίζουν δύο κύριες κορυφές, με την πρώτη να αποδίδεται στα τροχιακά 2p του οξυγόνου και να εντοπίζεται στα 6.0 eV κάτω από το επίπεδο Fermi, ενώ η δεύτερη κορυφή προέρχεται από την ανάμιξη (ζώνη s) των τροχιακών 5d του βολφραμίου και 2p του O (βλ. σχήμα 4.28) και εντοπίζεται στα 13.0 eV και 14 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Και στα τρία φάσματα UPS, οι δύο κύριες κορυφές εντοπίζονται σχεδόν στις ίδιες ενέργειες σύνδεσης ωστόσο, τα τρία φάσματα των οξειδίων διαφέρουν σημαντικά ως προς την ένταση των κορυφών.

Σύμφωνα με τη σχηματική αναπαράσταση του σχήματος 4.28 για τη δομή των ζωνών του WO_3 , η οποία βασίζεται στο μοντέλο Goodenough^[19-21] για το οξείδιο του ρηνίου, σε μια διακριτή μονάδα WO_6 , τα τροχιακά 5d του W με συμμετρία e_g επικαλύπτονται με έξι υβριδικά τροχιακά sp του ατόμου του οξυγόνου, οδηγώντας στη δημιουργία ενός συνόλου έξι δεσμικών σ και έξι αντιδεσμικών σ^* μοριακών τροχιακών. Σε ένα εκτεταμένο πλέγμα, τα διακριτά ενεργειακά επίπεδα διευρύνονται σε ζώνες. Τα τροχιακά 5d του W με τη μικρότερη συμμετρία t_{2g} επικαλύπτονται με τρία περιβάλλοντα τροχιακά p_π του οξυγόνου ανά οκτάεδρο, οδηγώντας στο σχηματισμό δεσμικών π και αντιδεσμικών π^* ζωνών. Οι ζώνες π και σ είναι κατειλημμένες και αποτελούν τη ζώνη σθένους, η οποία διαχωρίζεται από τη ζώνη αγωγιμότητας, που αποτελείται από τις ζώνες σ^* και π^* , με ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα (της τάξης των

3.15 eV, σχήμα 4.29 (γ)). Η ζώνη αγωγιμότητας του WO_3 δεν είναι κατειλημμένη, οπότε το οξείδιο αυτό θεωρείται ότι είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (σχεδόν ένας μονωτής).



Σχήμα 4.28: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των ζωνών του WO_3 .

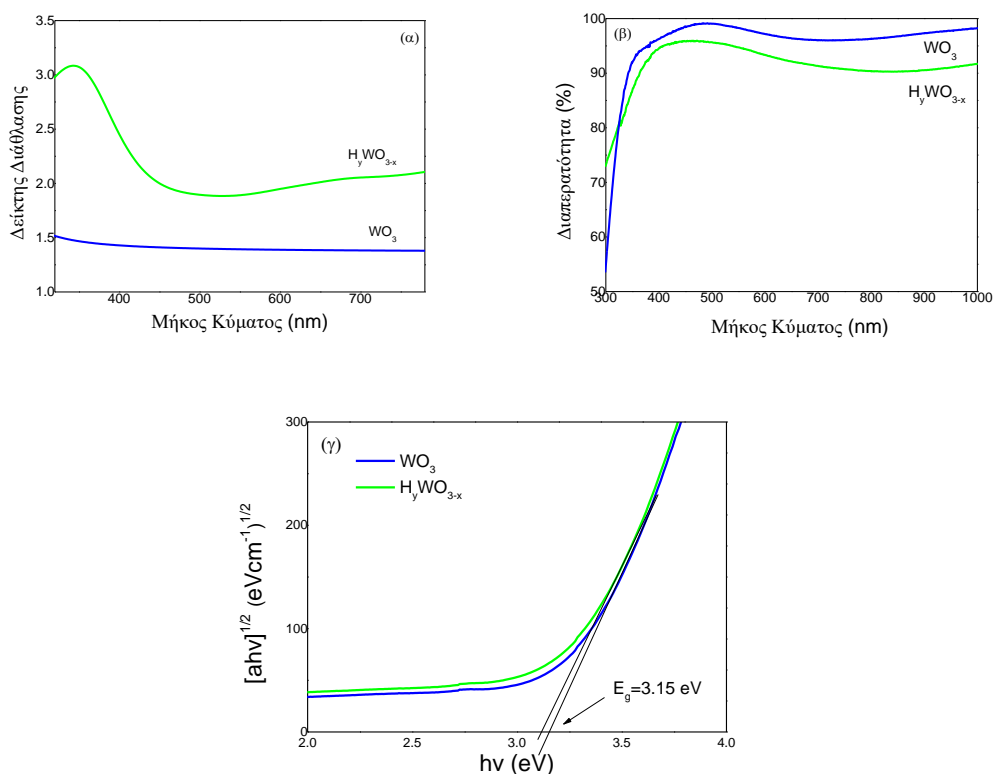
Επιστρέφοντας στα φάσματα UPS και σύμφωνα με το σχήμα 4.27 (α), το έργο εξόδου του υμενίου WO_3 είναι περίπου 6.0 eV, τιμή που είναι σύμφωνη με τις τιμές της βιβλιογραφίας για υμένια που έχουν εκτεθεί στον αέρα^[35]. Η τιμή του έργου εξόδου για το υδρογονωμένο υμένιο H_yWO_{3-x} υπολογίζεται στα 5.8 eV, η οποία είναι κοντά στην τιμή του WO_3 και μεγαλύτερη από αυτή του υποστοιχειομετρικού υμενίου WO_{3-x} , η οποία είναι 5.3 eV. Η μεγάλη μείωση του έργου εξόδου του WO_{3-x} σε σχέση με τα WO_3 και H_yWO_{3-x} , μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στην απόδοση των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων (βλ. Κεφάλαιο 5), καθώς θα μπορούσε να αποτρέψει την ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στην άνοδο^[13].

Η πιο σημαντική διαφορά ανάμεσα στα φάσματα UPS των υποστοιχειομετρικών οξειδίων και του στοιχειομετρικού οξειδίου είναι η εμφάνιση καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi. Για το υδρογονωμένο οξείδιο, παρατηρείται μια κορυφή 0.8 eV, ενώ για το WO_{3-x} εμφανίζονται δύο κορυφές στα 0.8 eV και 2.2 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Οι κορυφές αυτές είναι ενδεικτικές των νέων κατειλημμένων καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων με σχετικά μεγάλη πυκνότητα και αποδίδονται στην κατάληψη των τροχιακών 5d του W με συμμετρία t_{2g} των ανηγμένων οξειδίων του βολφραμίου^[20]. Στο υποστοιχειομετρικό οξείδιο, ένα μέρος των ηλεκτρονίων που προέρχονται από τις κενές θέσεις οξυγόνου (το πολύ δύο ηλεκτρόνια ανά κενή θέση οξυγόνου) μεταφέρεται στα αρχικώς άδεια τροχιακά $5d_{t_{2g}}$, τα οποία εντοπίζονται εν μέρει στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας και εν μέρει μέσα στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου κοντά στο επίπεδο Fermi^[21]. Στο υδρογονωμένο οξείδιο του βολφραμίου (H_yWO_{3-x}), τα κατιόντα υδρογόνου που συνδέονται με τα ακραία άτομα οξυγόνου λειτουργούν και ως δότες ηλεκτρονίων των ζωνών d του WO_3 . Ωστόσο, η εισαγωγή κατιόντων υδρογόνου οδηγεί σε στένωση των

ζωνών $5d_{t_{2g}}$ ^[21], όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.27 (γ), με αποτέλεσμα η υδρογόνωση να δημιουργεί ρηχές καταστάσεις δότη, (shallow-donor states) στα 0.8eV κάτω από το επίπεδο Fermi, στην ηλεκτρονική δομή του οξειδίου. Αντίθετα, στην περίπτωση του WO_{3-x} , οι καταστάσεις κοντά στο άκρο της ζώνης σθένους είναι κατειλημμένες, που σημαίνει πως οι κενές θέσεις οξυγόνου δρουν τόσο σαν ρηχές (κορυφή στα 0.8eV κάτω από το επίπεδο Fermi) όσο και σαν βαθιές καταστάσεις δότη (deep-donor states) στα 2.2eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Οι ρηχές καταστάσεις δότη εντοπίζονται κοντά στο επίπεδο Fermi και ως εκ τούτου είναι καταστάσεις που συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του οξειδίου, σε αντίθεση με τις βαθιές καταστάσεις δότη που εντοπίζονται πιο μακριά από το επίπεδο Fermi βαθιά μέσα στη ζώνη σθένους. Οι διαφορές αυτές προκύπτουν από τον διαφορετικό μηχανισμό αναγωγής, στον οποίο υποβλήθηκαν τα οξείδια^[36-38]. Παρόλα αυτά, και στις δύο περιπτώσεις, οι καταστάσεις δότη δημιουργούνται κοντά στο επίπεδο Fermi, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά των φορέων φορτίου προς τη διάταξη.

Στη συνέχεια μελετώνται οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων οξειδίου του βολφραμίου, καθώς η χρήση τους σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις ενδέχεται να επηρεάσει τη διέλευση φωτός μέσα από τις διατάξεις και κατά συνέπεια την απόδοσή τους. Από τις μετρήσεις της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας προκύπτει πως η διασπορά του δείκτη διάθλασης για το στοιχειομετρικό WO_3 εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης (δηλαδή το πάχος του υμενίου). Το υμένιο του υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου πάχους 10 nm παρουσιάζει αυξημένο δείκτη διάθλασης, n , σε σύγκριση με του WO_3 , όπως φαίνεται στο σχήμα 4.29 (α). Επίσης, και τα δύο υμένια είναι διαφανή στο ορατό φως (με τιμές διαπερατότητας πάνω από 90 %), όπως παρατηρείται από τα φάσματα διαπερατότητας των υμενίων πάχους 10 nm του σχήματος 4.29 (β). Ως εκ τούτου, τα υμένια των οξειδίων του W είναι κατάλληλα υλικά για την εφαρμογή τους ως διεπιφανειακών στρωμάτων τροποποίησης της ανόδου οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, όπου λαμβάνει χώρα η έγχυση και εξαγωγή του φωτός (βλ. Κεφάλαιο 1).

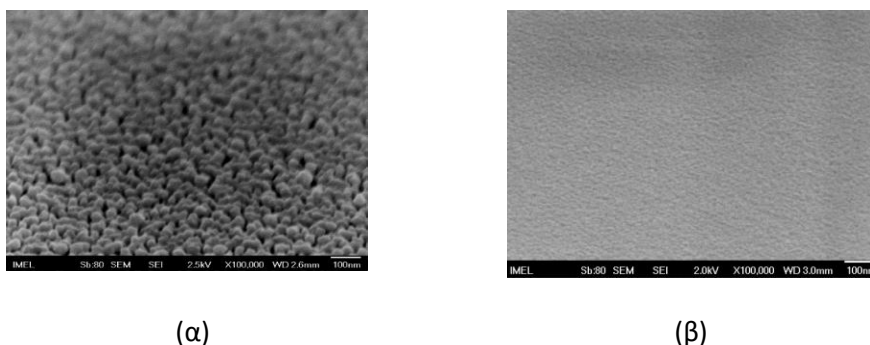
Το ενεργειακό χάσμα των οξειδίων του βολφραμίου υπολογίστηκε από το διάγραμμα Ταυς του σχήματος 4.29 (γ), όπου το σημείο τομής της εφαπτομένης του διαγράμματος $(\alpha h\nu)^{1/2}$ συναρτήσει της $h\nu$ (όπου α ο συντελεστής απορρόφησης, $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, και $h\nu$ η ενέργεια) με τον άξονα $h\nu$, δίνει το E_g . Το υμένιο του στοιχειομετρικού οξειδίου WO_3 έχει οπτικό ενεργειακό φάσμα στα 3.15 eV, ενώ το υμένιο του υδρογονωμένου οξειδίου H_yWO_{3-x} παρουσιάζει μικρότερη τιμή λόγω των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του.



Σχήμα 4.29: (α) Διαγράμματα του δείκτη διάθλασης και (β) φάσματα διαπερατότητας συναρτήσει του μήκους κύματος υμενίων οξειδίου του βολφραμίου πάχους 10 nm. (γ) Διάγραμμα Tauc, το οποίο προήλθε από τις μετρήσεις της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας των υμενίων των οξειδίων του βολφραμίου WO_3 και H_yWO_{3-x} .

Ακολουθώς μελετήθηκε η μορφολογία των υμενίων οξειδίου του βολφραμίου, καθώς η μορφολογία των διεπιφανειακών υμενίων μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της μεταφοράς φορτίου. Από τις εικόνες του Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) του σχήματος 4.30 φαίνεται ότι το στοιχειομετρικό υμένιο WO_3 (σχήμα 4.30 (α)) παρουσιάζει κόκκους διαστάσεων 30 – 35 nm, ενώ το μέγεθος των κόκκων φαίνεται να μειώνεται σημαντικά, όταν τα υμένια εναποτίθενται σε περιβάλλον αναγωγής. Ειδικότερα, στην περίπτωση του υδρογονωμένου οξειδίου (σχήμα 4.30 (β)), το μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο από 5 – 10 nm. Επίσης, με την αύξηση της υδρογόνωσης μειώνεται η παρουσία των πόρων, με αποτέλεσμα η επιφάνεια των υμενίων να είναι πιο ομαλή με μικρή επιφανειακή τραχύτητα.

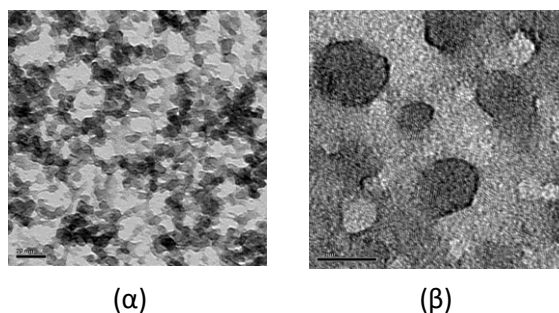
Στο σχήμα 4.31, παρουσιάζονται οι εικόνες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM). Το στοιχειομετρικό υμένιο WO_3 (σχήμα 4.31 (α)) είναι άμορφο, όπως αναμένεται από την βιβλιογραφία^[39], ενώ το υδρογονωμένο υμένιο H_yWO_{3-x} (σχήμα 4.31 (β)) εμφανίζει μια νανοκρυσταλλική δομή με κόκκους διαμέτρου 5 – 10 nm. Η κρυσταλλικότητα των υμενίων αναμένεται να βελτιώσει την ηλεκτρονική αγωγιμότητά τους, καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται πιο ελεύθερα.



(α)

(β)

Σχήμα 4.30: Εικόνες SEM των υμενίων των οξειδίων του βολφραμίου: (α) WO_3 και (β) H_yWO_{3-x} . Η γραμμή κλίμακας είναι 100 nm.

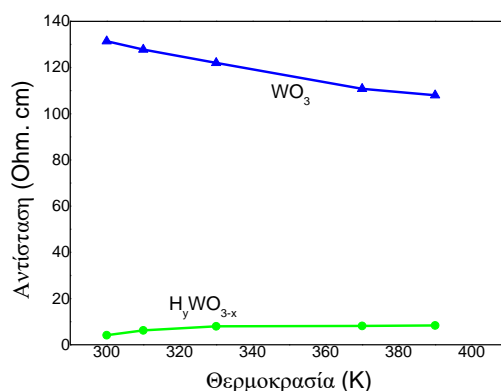


(α)

(β)

Σχήμα 4.31: Εικόνες TEM των υμενίων των οξειδίων του βολφραμίου: (α) WO_3 και (β) H_yWO_{3-x} .

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκε επίσης η ικανότητα μεταφοράς φορτίου των υμενίων οξειδίου του W, διερευνώντας την ηλεκτρική αντίσταση των υμενίων πάχους 10 nm σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με το σχήμα 4.32, με την αναγωγή των υμενίων παρατηρείται μείωση της αντίστασης.



Σχήμα 4.32: Μετρήσεις αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας υμενίων οξειδίου του βολφραμίου πάχους 10 nm.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η αντίσταση μειώνεται από τα 120 Ωcm για το WO_3 στα 10 Ωcm για το υδρογονωμένο υμένιο H_yWO_{3-x} , με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας και τη βελτίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς των φορέων. Επιπλέον, το υμένιο H_yWO_{3-x} είναι σχεδόν μεταλλικό, καθώς μετάβαση από την ημιαγώγιμη στη μεταλλική συμπεριφορά αποδεικνύεται από την εξάρτηση της αντίστασης από τη

θερμοκρασία. Η αντίσταση του υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η οποία αποτελεί απόδειξη της μεταλλικής συμπεριφοράς, ενώ παρατηρείται ημιαγώγιμη συμπεριφορά (δηλαδή η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας) για το υμένιο WO_3 .

4.3 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν οι μέθοδοι εναπόθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου, που χρησιμοποιήθηκαν ως διεπιφανειακά υμένα στην παρούσα διατριβή. Βρέθηκε ότι το περιβάλλον της εναπόθεσης επηρεάζει σημαντικά τη στοιχειομετρία και την ηλεκτρονική δομή των οξειδίων. Η εισαγωγή υδρογόνου στο πλέγμα των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου, η οποία αποδεικνύεται από τη δημιουργία ομάδων υδροξυλίου, επηρεάζει ευνοϊκά τη στοιχειομετρία και την ηλεκτρονική δομή τους. Ηλεκτρόνια από τα άτομα του υδρογόνου μεταφέρονται στην αντιδεσμική ζώνη 4d για το οξείδιο του μολυβδαινίου ή 5d για το οξείδιο του βολφραμίου με συμμετρία t_{2g} , η οποία εντοπίζεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ευνοϊκού δρόμου μεταφοράς φορτίου κοντά στο επίπεδο Fermi. Στην περίπτωση των υποστοιχειομετρικών οξειδίων, τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις κενές θέσεις οξυγόνου καταλαμβάνουν εν μέρει τη δεσμική ζώνη d-d, η οποία εντοπίζεται βαθιά στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, ενώ η κατάληψη της αντιδεσμικής ζώνης d-d*, στα υδρογονωμένα οξείδια, έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση του επιπέδου Fermi προς τα πάνω (προς τη ζώνη αγωγιμότητας), και ως εκ τούτου, το έργο εξόδου των υδρογονωμένων οξειδίων δεν μειώνεται σημαντικά. Το υψηλό έργο εξόδου των υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου, καθώς και η δημιουργία κατελημμένων καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα τους αναμένεται να επηρεάσουν την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οξειδίου/οργανικού ημιαγωγού, όταν χρησιμοποιηθούν ως ενδιάμεσα στρώματα σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, και να διευκολύνουν τη μεταφορά των φορέων από και προς τον οργανικό ημιαγωγό.

Τέλος, οι συνθήκες εναπόθεσης των μεταλλικών οξειδίων του Mo και W επηρεάζουν τις μορφολογικές και οπτικές ιδιότητες των υμενίων, καθώς και την αγωγιμότητά τους. Η μείωση της επιφανειακής τραχύτητας των υδρογονωμένων οξειδίων, που χρησιμοποιούνται ως διεπιφανειακά στρώματα μεταξύ του ηλεκτροδίου και του οργανικού ημιαγωγού, μπορεί να επηρεάσει την έγχυση/εξαγωγή των φορέων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Goodenough, "Les Oxydes des Metaux de Transition", *Gaultier-Villard*, Paris, 1973.
- [2] E. Salje, *Acta Crystallographica A*, 1976, **32**, 233.
- [3] B. Yous, S. Robin, J. Robin, A. Donnadieu, *Thin Solid Films*, 1985, **130**, 181.
- [4] L. Kihlborg, *Arkiv For Kemi*, 1963, **21**, 357.
- [5] S.K. Deb, *Philosophical Magazine*, 1973, **27**, 801.
- [6] A. Georg, W. Graf, D. Schweiger, V. Wittwer, P. Nitz, H.R. Wilson, *Solar Energy*, 1998, **62**, 215.
- [7] M. Green, A. Travlos, *Philosophical Magazine B*, 1985, **51**, 501.
- [8] K.J. Eda, *Solid State Chem.*, 1991, **95**, 64.
- [9] K.J. Eda, *Solid State Chem.* 1992, **98**, 350.
- [10] Y. Sun, C.J. Takacs, S.R. Cowan, J.H. Seo, X. Gong, A. Roy, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2226.
- [11] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 1987, **67**, 235.
- [12] C.J. Wright, *J. Solid State Chem.*, 1977, **20**, 89.
- [13] M.T. Greiner, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 76.
- [14] T.H. Fleisch, G.J. Mains, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 780.
- [15] F. Werfer, E. Minni, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**, 6091.
- [16] R. Tokarz-Sbieraj, R. Grybos, M. Witko, *Appl. Catal. A*, 2011, **391**, 137.
- [17] M. Kroger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 932.
- [18] I. Irfan, H. Ding, Y. Gao, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 073304.
- [19] J.B. Goodenough, *Czech. J. Phys.*, 1967, **B17**, 304.
- [20] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1960, **117**, 1442.
- [21] J.B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.*, 1971, **3**, 490.
- [22] M. Greenblatt, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 31.
- [23] P.G. Dickens, J.J. Birtill, C.J. Wright, *J. Solid State Chem.*, 1979, **28**, 185.
- [24] P.G. Dickens, S. Crouch-Baker, M.T. Weller, *Solid State Ionics*, 1986, **18/19**, 89.
- [25] T. Kudo, *Nature*, 1984, **312**, 537.
- [26] S.-Y. Lin, C.-W. Wang, K.-S. Kao, Y.-C. Chen, C.-C. Liu, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2010, **53**, 51.
- [27] R. Murugan, A. Chule, C. Bhongale, H. Chang, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2157.
- [28] J. Song, X. Ni, L. Gao, H. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **102**, 245.
- [29] W. Griinert, A.Y. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 1323.
- [30] A. Katrib, A. Bennada, J.W. Sobczak, G. Maire, *Appl. Catal. A*, 2003, **242**, 31.
- [31] F. Xie, W.C.H. Choy, C. Wang, X. Li, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2051.
- [32] D. Barreca, G. Carta, A. Gasparotto, G. Rossetto, E. Tondello, P. Zanella, *Surf. Sci. Spectra*, 2001, **8**, 258.
- [33] M.J. Son, S. Kim, S. Kwon, J.W. Kim, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 637.
- [34] C. Wagner, L. Davis, M. Zeller, J. Taylor, P. Raymond, L. Gale, *Surf. Interface Anal.*, 1981, **3**, 211.
- [35] I. Irfan, A.J. turinske, Z. Bao, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 093305.
- [36] R. Chatten, A.V. Chadwick, A. Rougier, P.J.D. Lindan, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3146.
- [37] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 2175.
- [38] Z. Zhang, H.-W. Wei, G.-F. Ma, Y.-Q. Li, S.-T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 133302.
- [39] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, *Thin Solid Films*, 1998, **324**, 44.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΧΡΗΣΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Mo ΚΑΙ W ΩΣ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΕΓΧΥΣΗΣ/ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

5.1 Εισαγωγή

Έπειτα από τον οπτικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό, όπως επίσης και τη συσχέτιση των συνθηκών εναπόθεσης των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου με την ηλεκτρονική δομή και τη στοιχειομετρία τους, τα οξείδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως διεπιφανειακά στρώματα σε OLEDs και OPVs, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων. Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων OLEDs και OPVs, όπου τα οξείδια του MoO_x και WO_x αποτελούν τα στρώματα έγχυσης (Hole Injection Layer, HIL) και εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL) των διατάξεων. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J-V), ώστε να μετρηθεί το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη για κάθε εφαρμοζόμενη τάση. Στις διατάξεις OLEDs μετράται, επίσης, η φωτεινότητα συναρτήσει της τάσης και παρουσιάζονται οι καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας και απόδοσης φωτεινής ισχύος σε συνάρτηση με την τάση, με σκοπό τον καθορισμό της αποτελεσματικότητας της χρήσης των οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου ως διεπιφανειακών υμενίων σε αυτές τις διατάξεις. Επίσης, στις διατάξεις OPVs πραγματοποιούνται μετρήσεις J-V χωρίς φωτισμό, ώστε να διαπιστωθεί ο χαρακτήρας της διόδου των διατάξεων, ενώ παρουσιάζονται μετρήσεις της Εξωτερικής Κβαντικής Απόδοσης (EQE), με σκοπό να μελετηθεί η απόδοση μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα.

Ακόμα, μελετάται η επίδραση των υποκείμενων οξειδίων μετάλλων στην απορρόφηση του ενεργού υμενίου των διατάξεων, μέσω της Φασματοσκοπίας Υπεριώδους – Ορατού. Η ενίσχυση της απορρόφησης του ενεργού υμενίου και η βελτίωση της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) όταν χρησιμοποιούνται τα οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής οπών, αναμένεται να επηρεάσει τη δημιουργία εξιτονίων και άρα την απόδοση των διατάξεων. Η αύξηση της απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το ενεργό υμένιο των διατάξεων οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερων εξιτονίων, με αποτέλεσμα τη συλλογή περισσότερων ελεύθερων φορέων. Αυτό όμως απαιτεί την μείωση της απώλειας φορέων λόγω επανασύνδεσης. Με τη Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL) μελετάται ο χρόνος αποδιέγερσης του πολυμερούς που εναποτίθεται πάνω στα διάφορα μεταλλικά οξείδια και αποτελεί το δότη των οπών, όπου ο μικρός χρόνος αποδιέγερσης οφείλεται στην επανασύνδεση των φορέων λόγω παγίδων και ατελειών του υποκείμενου υμενίου.

Επιπλέον, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης (C-V), με σκοπό να μελετηθεί το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο των διατάξεων και να καθοριστεί η πυκνότητα των προσμίξεων στους οργανικούς ημιαγωγούς. Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά

των επιπέδων Fermi των δύο ηλεκτροδίων και αποτελεί την κινητήρια δύναμη διαχωρισμού των εξιτονίων. Έτσι αλλάζοντας αυτήν την ενεργειακή διαφορά, για παράδειγμα μειώνοντας το έργο εξόδου της ανόδου (ITO) με την εναπόθεση των μεταλλικών οξειδίων ενισχύεται το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που κινεί τα φορτία. Επίσης, η πυκνότητα των προσμίξεων στους οργανικούς ημιαγωγούς των διατάξεων μπορεί να επηρεαστεί από τα υποκείμενα μεταλλικά οξείδια, και ως εκ τούτου μια αύξηση στην πυκνότητα των προσμίξεων αναμένεται να οδηγήσει σε μείωση των παγιδευμένων φορτίων, άρα σε αύξηση του φωτορεύματος των οργανικών φωτοβολταϊκών.

Τέλος, μελετάται η ευκινησία των οπών διατάξεων έγχυσης/εξαγωγής οπών (περιορίζοντας τη μεταφορά των ηλεκτρονίων) με χρήση οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου ως διεπιφανειακών υμενίων τροποποίησης της ανόδου. Μεταβολή στο ρεύμα των διατάξεων πιθανόν να οφείλεται στη βελτίωση της τιμής ευκινησίας των οπών.

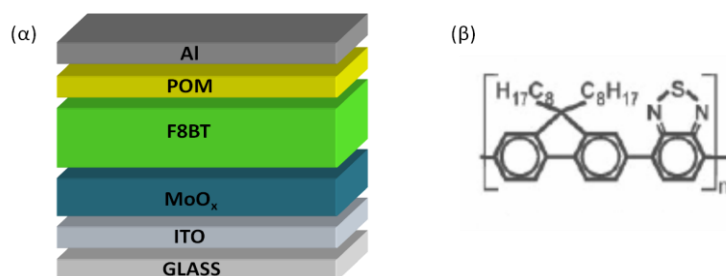
5.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.2.1 Υμένια Οξειδίων του Mo και W ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs

5.2.1.1 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα MoO_x ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs

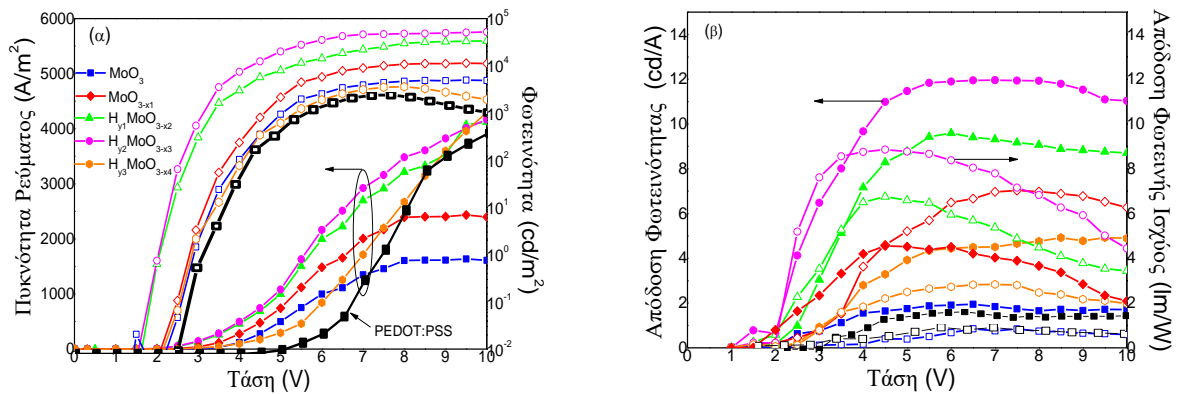
Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs, χρησιμοποιώντας υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, που εναποτέθηκαν μέσω εξάχνωσης με χημική εναπόθεση από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD) (βλ. Κεφάλαια 3 και 4).

Η δομή των διατάξεων OLEDs είναι γυαλί/ITO/οξείδιο του Mo/F8BT/POM/Al, όπου το POM είναι το 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ ($H_3PW_{12}O_{40}$)^[1], το οποίο όπως έχει αποδειχθεί από την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου «Υλικά για Νανολιθογραφία και Οργανικά Ηλεκτρονικά» του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», αποτελεί ένα αποδοτικό στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (Electron Injection Layer, EIL). Στο σχήμα 5.1 απεικονίζεται η δομή των διατάξεων OLEDs και η χημική δομή του οργανικού υμενίου F8BT.



Σχήμα 5.1: (α) Δομή διατάξεων OLEDs με υμένια οξειδίου του Mo ως στρώματα έγχυσης οπών και (β) χημική δομή του υμενίου F8BT.

Στο σχήμα 5.2 (α) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης – φωτεινότητας ($J - V - L$) των διατάξεων OLEDs με ένα λεπτό υμένιο οξειδίου του Mo πάχους 10 nm ως στρώμα έγχυσης οπών (HIL) και το υμένιο POM πάχους 2 nm ως στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (EIL), ενώ στο σχήμα 5.2 (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας – τάσης – απόδοσης φωτεινής ισχύος των διατάξεων. Επίσης στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs.



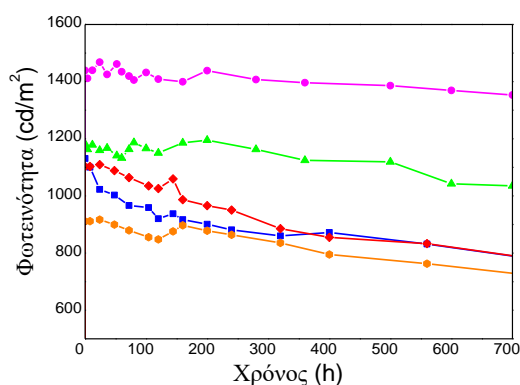
Σχήμα 5.2: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας – ρεύματος (συμπαγή σύμβολα) και φωτεινότητας – τάσης (σύμβολα με περίγραμμα) (β) χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας – τάσης (συμπαγή σύμβολα) και απόδοσης φωτεινής ισχύος – τάσης (σύμβολα με περίγραμμα) διατάξεων OLEDs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του Mo/F8BT/POM/Al.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OLEDs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του Mo/F8BT/POM/Al.

Στρώμα έγχυσης οπών (HIL)	Τάση ανοίγματος ($V_{turn-on}$) (V στα 10 cd m ⁻²)	Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (J_{max}) (A m ⁻²)	Μέγιστη φωτεινότητα (L_{max}) (cd m ⁻²)	Απόδοση Φωτεινότητας (cd A ⁻¹)	Απόδοση Φωτεινής Ισχύος (lm W ⁻¹)
PEDOT:PSS	4.5	3800	5200	1.7 (5.0 V)	1.2 (1.0 %)
MoO ₃	3.5	1500	5000	3.0 (5.0 V)	1.9 (1.0 %)
MoO _{3-x1}	3.0	2500	11500	4.6 (5.0 V)	2.9 (1.5 %)
H _{y1} MoO _{3-x2}	2.5	4000	35000	8.5 (4.5 V)	6.5 (3.0 %)
H _{y2} MoO _{3-x3}	2.5	4300	45000	10.5 (4.5 V)	7.3 (3.5 %)
H _{y3} MoO _{3-x4}	3.0	4400	3500	3.2 (5.0 V)	2.0 (1.1 %)

Σύμφωνα με τα παραπάνω, όλες οι διατάξεις OLEDs με τα οξείδια του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας και κυρίως αυτές με τα υδρογονωμένα οξείδια του Mo παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας σε σχέση με τη διάταξη αναφοράς με το PEDOT:PSS, συμπεραίνοντας πως το οξείδιο του μολυβδαινίου αποτελεί ένα αποτελεσματικό υμένιο έγχυσης οπών. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη OLED που βασίζεται στο στοιχειομετρικό οξείδιο του MoO₃ παρουσιάζει μια σχετικά μεγάλη τάση ανοίγματος (turn-on voltage) (τάση όπου η εκπομπή φωτός είναι ίση με 10 cd/m²) και χαμηλή εκπομπή φωτός, με τιμή φωτεινότητας στα 5000 cd/m². Αντιθέτως, η διάταξη με το υποστοιχειομετρικό οξείδιο

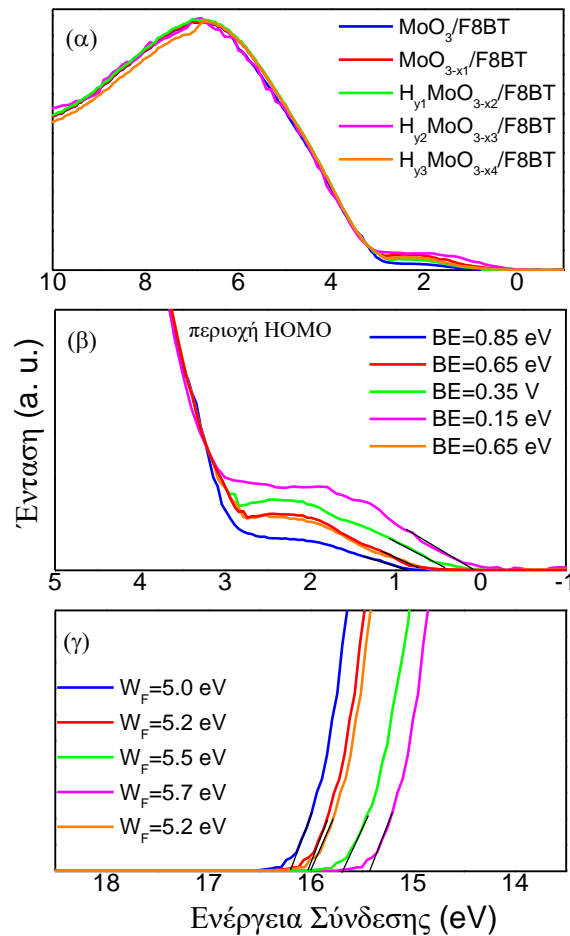
MoO_{3-x1} και ειδικότερα οι διατάξεις με τα υδρογονωμένα οξείδια, παρουσιάζουν φωτεινότητα μια τάξη μεγέθους υψηλότερη, συνοδευόμενη από μείωση της τάσης ανοίγματος και της τάσης λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη OLED με το $\text{H}_{\gamma 2}\text{MoO}_{3-x3}$ παρουσιάζει υψηλή φωτεινότητα με τιμή 45000 cd/m^2 και υψηλή πυκνότητα ρεύματος με τιμή 4300 A/m^2 , ενώ η τάση ανοίγματος της διάταξης είναι 2.5 V . Η μέγιστη απόδοση φωτεινότητας, 10 cd/A στα 4.5 V , της διάταξης αντιπροσωπεύει μια από τις καλύτερες τιμές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για διατάξεις OLEDs που βασίζονται σε λεπτό υμένιο ($< 100 \text{ nm}$) F8BT^[2]. Ωστόσο, η διάταξη με το $\text{H}_{\gamma 3}\text{MoO}_{3-x4}$ (με τον μεγαλύτερο βαθμό αναγωγής και το χαμηλότερο έργο εξόδου, βλ. Κεφάλαιο 4) παρουσιάζει χαμηλή απόδοση, όπως είναι αναμενόμενο, καθώς το έργο εξόδου του είναι χαμηλότερο από την ενέργεια ιοντισμού ($\approx 5.85 \text{ eV}$, σχήμα 5.4) κατά περίπου 0.45 eV , με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η προηγούμενως ευνοϊκή ευθυγράμμιση των διεπιφανειακών ενεργειακών επιπέδων, που προέρχεται από το υψηλό έργο εξόδου των υπολοίπων οξειδίων του Mo. Επιπλέον, μελετήθηκε η σταθερότητα των διατάξεων OLEDs, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο σχήμα 5.3. Παρατηρείται πως, η φωτεινότητα των διατάξεων μετά από 700 ώρες λειτουργίας παραμένει σχετικά σταθερή, με πιο σταθερές τις διατάξεις OLEDs που βασίζονται στα υδρογονωμένα οξείδια $\text{H}_{\gamma 1}\text{MoO}_{3-x2}$ και $\text{H}_{\gamma 2}\text{MoO}_{3-x3}$. Σημειώνεται πως, οι μετρήσεις σταθερότητας έγιναν στον αέρα για αρκετές εβδομάδες χωρίς την περαιτέρω προστασία των διατάξεων από τον ατμοσφαιρικό αέρα.



Σχήμα 5.3: Μετρήσεις σταθερότητας διατάξεων OLEDs με οξείδια του Mo ως στρώματα έγχυσης οπών (HIL), όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα φωτεινότητας συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας των διατάξεων στον αέρα υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος 200 A/m^2 .

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων UPS για τον προσδιορισμό του επιπέδου HOMO ενός λεπτού υμενίου F8BT (μικρότερο από 10 nm) επιστρωμένο πάνω σε κάθε ένα από τα οξείδια του Mo, ώστε να μελετηθεί και να διευκρινιστεί η προέλευση των υψηλών αποδόσεων και των χαμηλών τάσεων των διατάξεων OLEDs με τα υδρογονωμένα υμένια $\text{H}_{\gamma 1}\text{MoO}_{3-x2}$ και $\text{H}_{\gamma 2}\text{MoO}_{3-x3}$. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του επιπέδου Fermi και του άκρου του επιπέδου HOMO του F8BT, το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω στα υμένια οξειδίου του Mo, αποτελεί το φραγμό έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/F8BT (HIL/F8BT). Στο σχήμα 5.4 (α) παρουσιάζονται τα φάσματα UPS στην περιοχή

HOMO του F8BT, ενώ η περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi και η περιοχή αποκοπής των υψηλών ενεργειών σύνδεσης παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4 (β) και (γ), αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται από το σχήμα 5.4, η θέση του επιπέδου HOMO του F8BT σε σχέση με το επίπεδο Fermi εξαρτάται από τη σύσταση του υποκείμενου οξειδίου του Mo. Το επίπεδο HOMO του F8BT που έχει επιστρωθεί πάνω στο MoO_3 εντοπίζεται στα 0.85 eV κάτω από το επίπεδο Fermi (το επίπεδο Fermi εντοπίζεται στα 0 eV), με αποτέλεσμα ο φραγμός έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/F8BT να είναι αρκετά μεγάλος.



Σχήμα 5.4: (α) Φάσματα UPS λεπτού υμενίου F8BT πάχους περίπου 5 nm επιστρωμένο πάνω στα διάφορα οξείδια του Mo (β) κοντά στην περιοχή HOMO και (γ) στην περιοχή αποκοπής των υψηλών ενεργειών των δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Το επίπεδο HOMO του F8BT που έχει εναποτεθεί πάνω στο MoO_{3-x1} μετατοπίζεται περίπου 0.2 eV πιο κοντά στο επίπεδο Fermi (στα 0.65 eV) και το HOMO του F8BT που έχει επιστρωθεί πάνω στο $\text{H}_{y1}\text{MoO}_{3-x2}$ μετατοπίζεται περαιτέρω κατά 0.3 eV (άρα στα 0.35 eV), ενώ το επίπεδο HOMO του F8BT πάνω στο $\text{H}_{y2}\text{MoO}_{3-x3}$ εντοπίζεται στα 0.10 eV κάτω από το επίπεδο Fermi, οδηγώντας ουσιαστικά σε μηδενικό φραγμό έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/F8BT, δηλαδή σε ωμική επαφή. Παρόλα αυτά, για το $\text{H}_{y3}\text{MoO}_{3-x4}$ (με μεγάλο βαθμό αναγωγής και μικρό έργο εξόδου), το επίπεδο HOMO του επιστρωμένου πάνω σε αυτό υμενίου F8BT μετατοπίζεται μακριά από το επίπεδο Fermi (πάλι στα 0.65 eV,

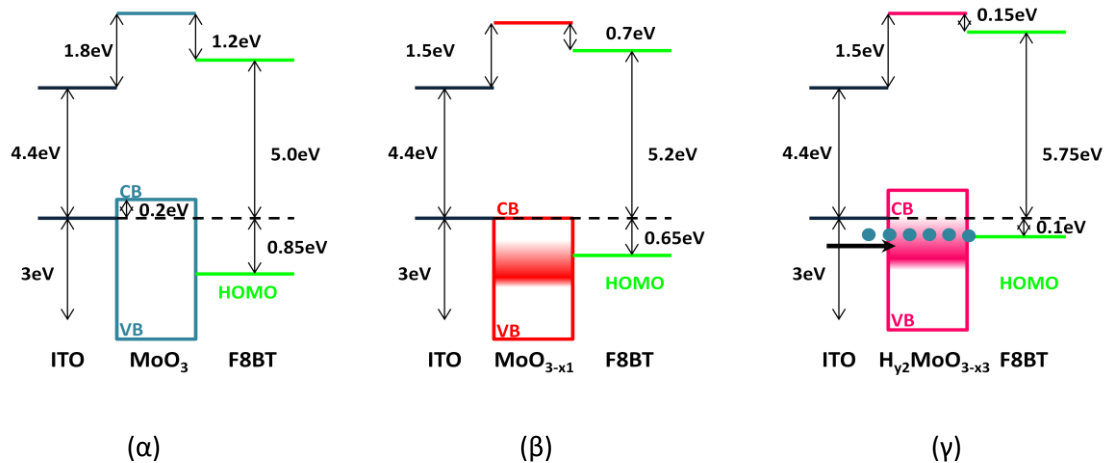
περίπου), με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μεγάλου φραγμού έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού με την άνοδο. Αξίζει να σημειωθεί πως, στη διεπιφάνεια $\text{MoO}_3/\text{F8BT}$ δημιουργείται αρχικά ένα μεγάλο διεπιφανειακό δίπολο της τάξης των 1.2 eV, το οποίο σταδιακά μειώνεται με την αύξηση του βαθμού αναγωγής. Σύμφωνα με το έργο εξόδου και τη θέση του επιπέδου HOMO του F8BT, η ενέργεια ιοντισμού του υπολογίζεται στα 5.85 eV, τιμή που είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία^[3].

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα είναι εμφανής η μείωση του φραγμού έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια υδρογονωμένου (περιορισμένο βαθμό αναγωγής) οξειδίου του Mo/F8BT, οδηγώντας σε ευνοϊκότερη ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων. Επιπλέον, η δημιουργία καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi αναμένεται να βελτιώσει τη μεταφορά των φορέων. Έτσι, το υδρογονωμένο οξείδιο $\text{H}_{2}\text{MoO}_{3-x3}$ με το μεγαλύτερο έργο εξόδου και τη μεγαλύτερη πυκνότητα καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στο επίπεδο Fermi, οδηγεί σε σχεδόν μηδενικό φραγμό έγχυσης οπών, με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη μεταφορά των οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/F8BT. Στο σχήμα 5.5, παρουσιάζεται η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/F8BT στην περίπτωση του στοιχειομετρικού (MoO_3), υποστοιχειομετρικού (MoO_{3-x1}) και υδρογονωμένου ($\text{H}_{2}\text{MoO}_{3-x3}$) οξειδίου. Επίσης, απεικονίζεται ο σχεδόν μηδενικός φραγμός έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια $\text{H}_{2}\text{MoO}_{3-x3}/\text{F8BT}$, μέσω της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων και της αποδοτικής μεταφοράς οπών μέσω των καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi.

Η μείωση του φραγμού έγχυσης οπών επαληθεύεται από το **μοντέλο εξίσωσης επιπέδου Fermi** που παρουσιάστηκε αναλυτικά στα Κεφάλαια 2.2 και 2.5, σύμφωνα με τα οποία στη διεπιφάνεια μεταξύ του υμενίου έγχυσης οπών και του οργανικού ημιαγωγού, ο φραγμός έγχυσης των οπών (ΔE_h) εξαρτάται τόσο από τη διαφορά του έργου εξόδου ($WF_{\text{οξειδίου του Mo}}$) του υμενίου έγχυσης οπών, όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι τα υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου, και της ενέργειας ιοντισμού (IE) του οργανικού ημιαγωγού (F8BT), όσο και από το σχηματισμό διπόλου στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/F8BT, δηλαδή:

$$\Delta E_h = WF_{\text{οξ. Mo}} - IE_{\text{F8BT}} - \Delta \quad (5.1)$$

Σύμφωνα με τη σχέση 5.1, ο φραγμός έγχυσης οπών στην περίπτωση της διεπιφάνειας $\text{MoO}_3/\text{F8BT}$ υπολογίζεται στα 0.85 eV κάτω από το επίπεδο Fermi, ο οποίος μειώνεται περαιτέρω με την ενσωμάτωση του υποστοιχειομετρικού υμενίου MoO_{3-x1} στα 0.65 eV. Ωστόσο, στη διεπιφάνεια $\text{H}_{2}\text{MoO}_{3-x3}$ ο φραγμός έγχυσης οπών υπολογίζεται στα 0.1 eV, δηλαδή είναι σχεδόν μηδενικός, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως πρόκειται για μια ωμική επαφή.

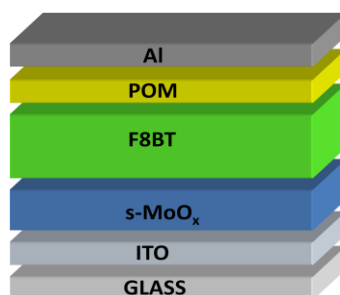


Σχήμα 5.5: Ενεργειακά διαγράμματα διεπιφάνειας οξειδίου του Mo/F8BT για τα οξείδια: (α) MoO_3 , (β) MoO_{3-x1} και (γ) $H_{y2}MoO_{3-x3}$. Και στα τρία διαγράμματα απεικονίζονται ο φραγμός έγχυσης οπών και το διεπιφανειακό δίπολο, ενώ στο τελευταίο διάγραμμα παρουσιάζεται ο μηχανισμός έγχυσης οπών (μπλε κύκλοι) μέσω των ενεργειακών καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi.

Συμπερασματικά, και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4.2.1, αποδείχθηκε ο ευεργετικός ρόλος της υδρογόνωσης (ενσωμάτωση υδρογόνου στο πλέγμα του οξειδίου του μολυβδαινίου) έναντι του σχηματισμού κενών θέσεων οξυγόνου στον έλεγχο της ηλεκτρονικής δομής των οξειδίων του μολυβδαινίου, διατηρώντας παράλληλα το υψηλό έργο εξόδου τους. Επίσης, επιτεύχθηκε σημαντική βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας των διατάξεων OLEDs, όταν σε αυτές χρησιμοποιήθηκαν τα υδρογονωμένα οξείδια του Mo ως στρώματα έγχυσης οπών. Η βελτίωση αυτή είναι αποτέλεσμα της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/οργανικού ημιαγωγού και της αποδοτικής μεταφοράς φορέων μέσω των καταστάσεων που σχηματίζονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi.

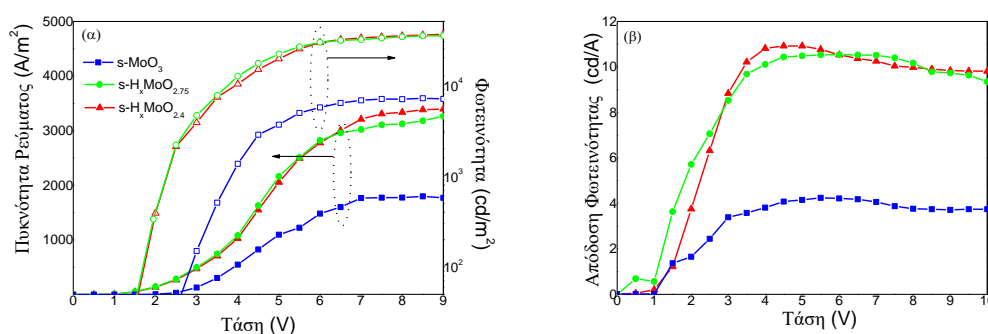
5.2.1.2 Υμένια s-MoO_x από Διάλυμα ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs, χρησιμοποιώντας υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, που εναποτέθηκαν μέσω διεργασιών διαλύματος υπό διαφορετικές συνθήκες (βλ. Κεφάλαια 3 και 4). Η δομή των διατάξεων είναι γυαλί/ITO/διαλυτό οξύ του Mo/F8BT/POM/Al, όπου το POM είναι το 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ ($H_3PW_{12}O_{40}$)^[1], το οποίο όπως και προηγουμένως, αποτελεί ένα αποδοτικό στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (Electron Injection Layer, EIL), σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Δομή διατάξεων OLEDs με υμένια διαλυτών οξειδίων του Mo ως στρώματα έγχυσης οπών (HIL).

Στο σχήμα 5.7 (α) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης – φωτεινότητας ($J - V - L$) των διατάξεων OLEDs με ένα λεπτό υμένιο διαλυτού οξειδίου του Mo πάχους 20 nm ως στρώμα έγχυσης οπών (HIL) και το υμένιο POM πάχους 2 nm ως στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (EIL), ενώ στο σχήμα 5.7 (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας – τάσης των διατάξεων.



Σχήμα 5.7: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας – ρεύματος (συμπαγή σύμβολα) και φωτεινότητας – τάσης (σύμβολα με περιγράμματα) και (β) χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας – τάσης (συμπαγή σύμβολα) διατάξεων OLEDs με δομή γυαλί/ITO/διαλυτό οξείδιο του Mo/F8BT/POM/AI.

Επίσης, στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs, που βασίζονται στα διάφορα διαλυτά οξείδια.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OLEDs με δομή γυαλί/ITO/διαλυτό οξείδιο του Mo/F8BT/POM/AI

Στρώμα έγχυσης οπών (HIL)	Τάση ανοίγματος ($V_{\text{turn-on}}$) (V στα 10 cd m^{-2})	Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (J_{max}) (A m^{-2})	Μέγιστη φωτεινότητα (L_{max}) (cd m^{-2})	Απόδοση Φωτεινότητας (cd A^{-1})
s-MoO ₃	3.5	1800	7000	3.9 (6.5 V)
s-H _x MoO _{2.75}	3.0	3200	34000	10.6 (4.5 V)
s-H _x MoO _{2.4}	3.0	3400	37000	10.9 (4.5 V)

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs με διαλυτά οξείδια του μολυβδαινίου με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της διάταξης αναφοράς που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο 5.2.1.1 (βλ. σχήμα 5.2 και Πίνακα 5.1) παρατηρείται μείωση της τάσης ανοίγματος και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και φωτεινότητας των διατάξεων OLEDs με τα s-MoO_x ως υμένια έγχυσης οπών. Σύμφωνα με το σχήμα 5.7 και τον Πίνακα 5.2, η διάταξη OLED με το s-MoO₃ (το οποίο έχει θερμανθεί στους 220 °C, βλ. Κεφάλαιο 4.2.1.2) παρουσιάζει χαμηλή σχετικά εκπομπή φωτός, με ένταση φωτεινότητας 7000 cd/m² για πυκνότητα ρεύματος 1800 A/m², και απόδοση φωτεινότητας 3.9 cd/A στα 6.5 V. Αντιθέτως, οι διατάξεις OLEDs που βασίζονται στα ανηγμένα διαλυτά οξείδια, παρουσιάζουν υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και φωτεινότητας. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη με το s-H_xMoO_{2.75}, το οποίο έχει θερμανθεί στους 190 °C, παρουσιάζει υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος της τάξης των 3200 A/m² και φωτεινότητας της τάξης των 34000 cd/m², με αποτέλεσμα η απόδοση φωτεινότητας να αυξάνεται στις 10.6 cd/A, αντιπροσωπεύοντας πάνω από 100 % βελτίωση σε σύγκριση με τη διάταξη με το υμένιο s-MoO₃. Επιπλέον, η διάταξη με το υμένιο s-H_xMoO_{2.4}, με τον υψηλό βαθμό αναγωγής και υδρογόνωσης (θέρμανση στους 170 °C) παρουσιάζει περαιτέρω μικρή αύξηση της απόδοσης φωτεινότητας με τιμή 10.9 cd/A.

Όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4.2.2, τα διαλυτά οξείδια του Mo παρουσιάζουν έργο εξόδου της τάξης των 5.3 – 5.6 eV, τιμή που είναι αρκετή ώστε να μειωθεί ο φραγμός έγχυσης οπών από τη μεταλλική άνοδο προς τον οργανικό ημιαγωγό (δηλαδή το υμένιο F8BT με ενέργεια ιοντισμού 5.3 eV), μέσω της δημιουργίας ευνοϊκού διεπιφανειακού διπόλου (με τη θετική φορά να δείχνει προς την άνοδο της διάταξης). Παρόλα αυτά, μόνο το έργο εξόδου δεν μπορεί να εξηγήσει τη βελτίωση της απόδοσης των διατάξεων OLEDs. Για παράδειγμα, η διάταξη με το s-MoO₃, το οποίο παρουσιάζει υψηλό έργο εξόδου, εμφανίζει χαμηλή απόδοση, σε σύγκριση με τις διατάξεις που βασίζονται στα ανηγμένα διαλυτά οξείδια. Έτσι, πρέπει να ληφθεί υπόψη πως, τα στοιχειομετρικά μεταλλικά οξείδια είναι ημιαγωγοί με μεγάλο εύρος ενεργειακού χάσματος, προσθέτοντας μεγάλη σειριακή αντίσταση στη διάταξη. Σε αντίθεση, τα ανηγμένα οξείδια παρουσιάζουν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα τους, οι οποίες είναι πολύ κοντά στο επίπεδο HOMO του ενεργού στρώματος της διάταξης, με αποτέλεσμα να είναι ευνοϊκότερη η μεταφορά των οπών. Επομένως, η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων με τα ανηγμένα διαλυτά οξείδια του Mo αποδίδεται στη μεγάλη πυκνότητα κατειλημμένων καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi τους.

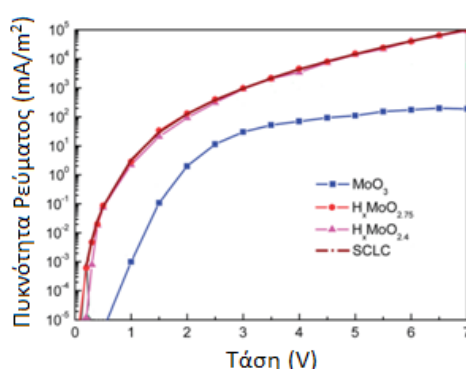
Για την περαιτέρω κατανόηση σχετικά με το πώς επηρεάζεται η λειτουργία των διατάξεων OLEDs και η μεταφορά των οπών εντός της διάταξης από τη χημική σύνθεση των διαλυτών οξειδίων του Mo, κατασκευάστηκαν διατάξεις στις οποίες γίνεται μόνο έγχυση οπών (Hole Only Devices). Για το σκοπό αυτό, το υμένιο POM αντικαταστήθηκε από ένα ηλεκτρόδιο Χρυσού (Au), το οποίο προκαλεί μεγάλο φραγμό έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων προς/από το επίπεδο LUMO του F8BT από/προς το ηλεκτρόδιο. Ως εκ

τούτου, η μεταφορά των ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται και το προκύπτον ρεύμα αναμένεται να κυριαρχείται από τις σπές.

Στο σχήμα 5.8, φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες $J - V$ στο σκοτάδι των διατάξεων με δομή γυαλί/ITO (άνοδος)/s-MoO_x/F8BT/Au (κάθοδος) σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Από το σχήμα 5.8, είναι προφανές πως η πυκνότητα ρεύματος των σπών για τις διατάξεις με τα ανηγμένα διαλυτά οξείδια είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή της διάταξης με το στοιχειομετρικό οξείδιο. Ειδικότερα, οι διατάξεις με τα ανηγμένα υμενία παρουσιάζουν ένα ρεύμα που περιορίζεται από το φορτίο χώρου (Space – Charge Limited Current, SCLC), όπως επιβεβαιώνεται από την επικάλυψη των πειραματικών δεδομένων με την υπολογισθείσα χαρακτηριστική καμπύλη $J - V$ χρησιμοποιώντας την εξίσωση του μοντέλου SCLC για χαμηλές τάσεις:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (5.2)$$

όπου, J είναι η πυκνότητα ρεύματος, V η εφαρμοζόμενη τάση, ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ε_r η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, μ η ευκινησία των σπών και L το πάχος του ενεργού στρώματος (F8BT). Από τη σχέση 5.2 και το σχήμα 5.8 παρατηρείται μια αύξηση της ευκινησίας των σπών στις διατάξεις με τα ανηγμένα διαλυτά οξείδια.

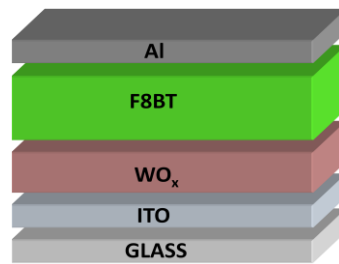


Σχήμα 5.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες διατάξεων έγχυσης σπών με δομή γυαλί/ITO/s-MoO_x/F8BT/Au.

Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως στη διεπιφάνεια της ανόδου σχηματίζεται μια ωμική επαφή διευκολύνοντας την έγχυση και μεταφορά των σπών, η οποία οφείλεται τόσο στην ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων όσο και στη δημιουργία ενός ευνοϊκού διεπιφανειακού διπόλου και το σχηματισμό καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi.

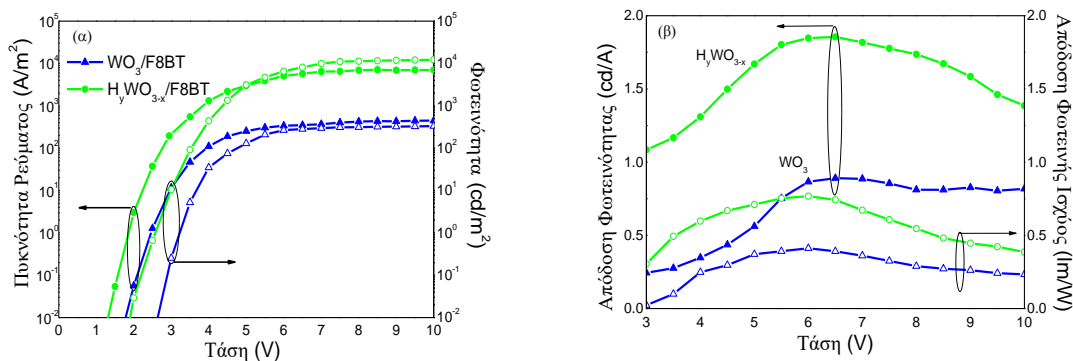
5.2.1.3 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα WO_x ως Στρώματα Έγχυσης Οπών σε OLEDs

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs, χρησιμοποιώντας υμένια οξειδίου του βολφραμίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, που εναποτέθηκαν μέσω χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD) (βλ. Κεφάλαιο 3 και 4). Η δομή των διατάξεων είναι γυαλί/ITO/οξείδιο του W/F8BT/Al, η σχηματική αναπαράσταση των οποίων φαίνεται στο σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9: Δομή διατάξεων OLEDs με υμένια οξειδίου του W ως στρώματα έγχυσης οπών.

Στο σχήμα 5.10 (α) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης – φωτεινότητας ($J - V - L$) των διατάξεων OLEDs με ένα λεπτό υμένιο οξειδίου του W πάχους 10 nm ως HIL, ενώ στο σχήμα 5.10 (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας – τάσης – απόδοσης φωτεινής ισχύος των διατάξεων.



Σχήμα 5.10: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας – ρεύματος (συμπαγή σύμβολα) και φωτεινότητας – τάσης (σύμβολα με περίγραμμα) και (β) χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας – τάσης (συμπαγή σύμβολα) και απόδοσης φωτεινής ισχύος – τάσης (σύμβολα με περίγραμμα) διατάξεων OLEDs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του W/F8BT/Al.

Επίσης, στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OLEDs.

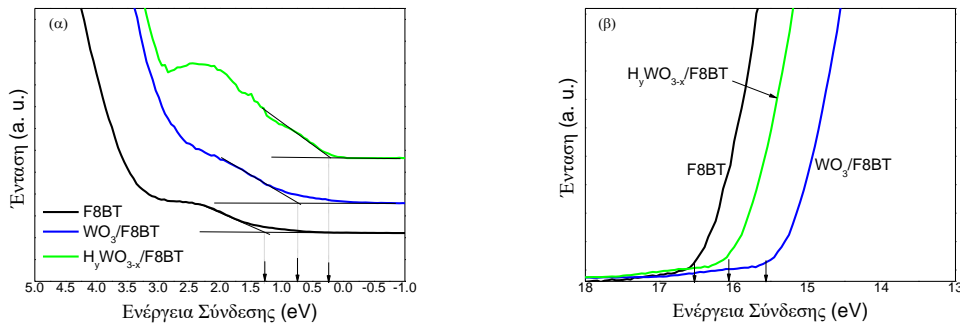
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OLEDs με δομή γυαλί/ITO/οξειδίο W/F8BT/Al.

Στρώμα έγχυσης οπών (HIL)	Τάση ανοίγματος ($V_{\text{turn-on}}$) (V στα 10 cd m^{-2})	Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (J_{max}) (A m^{-2})	Μέγιστη φωτεινότητα (L_{max}) (cd m^{-2}) [στα 8 V]	Απόδοση Φωτεινότητας (cd A^{-1})	Απόδοση Φωτεινής Ισχύος (lm W^{-1})
WO_3	3.5	500	400	0.8	0.4
$\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$	3.0	7000	11800	1.9	0.9

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων, η διάταξη OLED που βασίζεται στο WO_3 παρουσιάζει μια σχετικά μεγάλη τάση ανοίγματος (turn-on voltage) (τάση όπου η εκπομπή φωτός είναι ίση με 10 cd/m^2) και χαμηλή εκπομπή φωτός, με τιμή φωτεινότητας στα 400 cd/m^2 . Αντιθέτως, η διάταξη με το υδρογονωμένο οξειδίο παρουσιάζει υψηλότερη φωτεινότητα, συνοδευόμενη από μείωση της τάσης ανοίγματος και της τάσης λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη OLED με το $\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$ παρουσιάζει υψηλή φωτεινότητα με τιμή 11800 cd/m^2 και υψηλή πυκνότητα ρεύματος με τιμή 7000 A/m^2 , ενώ η τάση ανοίγματος της διάταξης είναι 3.0 V . Η απόδοση φωτεινότητας και ισχύος της διάταξης OLED με το $\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$ είναι 1.9 cd/A και 0.9 lm/W , αντίστοιχα, σημειώνοντας αύξηση πάνω από 100 % σε σύγκριση με τη διάταξη WO_3 . Αξίζει να σημειωθεί, πως οι τιμές των αποδόσεων είναι χαμηλότερες από αυτές της βιβλιογραφίας^[4], καθώς εδώ δεν έχει ενσωματωθεί ένα στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ισορροπία έγχυσης των φορέων (οπών και ηλεκτρονίων), οδηγώντας σε απώλειες φορέων λόγω φαινομένων επανασύνδεσης. Τροποποιώντας την κάθοδο της διάταξης ενσωματώνοντας ένα στρώμα εξαγωγής οπών (HEL), για παράδειγμα ένα υμένιο οξειδίου του βολφραμίου (δομή διάταξης γυαλί/ITO/ $\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$ /F8BT/ $\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$ /Al), παρατηρείται αύξηση των αποδόσεων φωτεινότητας και ισχύος, με τιμές 7.0 cd/A και 4.5 lm/W , αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η τροποποίηση της ανόδου οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, και δεν γίνεται περαιτέρω αναφορά στην τροποποίηση της καθόδου των διατάξεων.

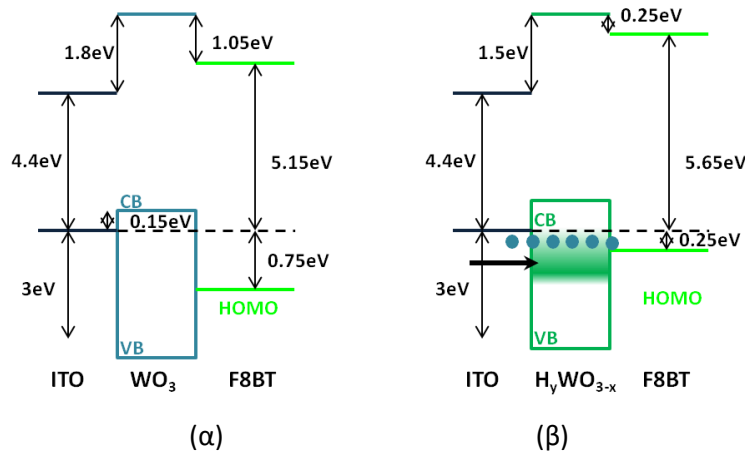
Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων UPS για τον προσδιορισμό του επιπέδου HOMO ενός λεπτού υμενίου F8BT (μικρότερο από 10 nm) επιστρωμένο πάνω σε κάθε ένα από τα οξείδια του W, ώστε να μελετηθεί και να διευκρινιστεί η προέλευση των υψηλών αποδόσεων και των χαμηλών τάσεων της διάταξης OLED με το υμένιο $\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$ σε σύγκριση με τη διάταξη με το WO_3 . Τα αντίστοιχα φάσματα UPS φαίνονται στο σχήμα 5.11. Αρχικά, το επίπεδο HOMO του υμενίου F8BT που έχει εναποτεθεί πάνω στο ITO εντοπίζεται 1.25 eV κάτω από το επίπεδο Fermi (το επίπεδο Fermi εντοπίζεται στα 0 eV), με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μεγάλου φραγμού έγχυσης οπών. Όταν το υμένιο F8BT είναι επιστρωμένο πάνω από τα υμένια οξειδίου του W, το επίπεδο HOMO του μετατοπίζεται προς το επίπεδο Fermi. Πιο συγκεκριμένα, το HOMO του F8BT πάνω στο WO_3 βρίσκεται 0.75 eV κάτω από το επίπεδο Fermi, ενώ το HOMO του F8BT που έχει επιστρωθεί πάνω στο $\text{H}_y\text{WO}_{3-x}$ εντοπίζεται μόλις 0.25 eV κάτω από επίπεδο Fermi (σχήμα 5.11 (α)), με αποτέλεσμα τη μείωση του φραγμού έγχυσης των οπών.

Επιπλέον, το έργο εξόδου του F8BT που έχει επιστρωθεί πάνω στο WO_3 και στο H_yWO_{3-x} είναι 5.15 eV και 5.65 eV, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τη δημιουργία ενός διεπιφανειακού διπόλου, που στην περίπτωση της διεπιφάνειας WO_3 /F8BT είναι 1.25 eV, ενώ στην περίπτωση της διεπιφάνειας H_yWO_{3-x} /F8BT μειώνεται σημαντικά, έχοντας τιμή 0.25 eV.



Σχήμα 5.11: Φάσματα UPS του υμενίου F8BT πάχους 2 nm επιστρωμένο πάνω στο υπόστρωμα ITO και τα υμένια οξειδίου του W. (α) Περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi και (β) περιοχή αποκοπής των υψηλών ενεργειών δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα, στα οποία παρουσιάζεται η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στις διεπιφάνειες ITO/οξείδιο του W και οξείδιο του W/F8BT, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.12.



Σχήμα 5.12: Ενεργειακό διάγραμμα διεπιφανειών ITO/οξείδιο του W/F8BT στην περίπτωση: (α) WO_3 και (β) H_yWO_{3-x} . Και στα δύο διαγράμματα απεικονίζονται ο φραγμός έγχυσης οπών και το διεπιφανειακό δίπολο, ενώ στο δεύτερο διάγραμμα παρουσιάζεται ο μηχανισμός έγχυσης οπών (μπλε κύκλοι) και εξαγωγής ηλεκτρονίων (μαύροι κύκλοι) μέσω των ενεργειακών καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi.

Στην περίπτωση της διεπιφάνειας ITO/ WO_3 /F8BT (σχήμα 5.12 (α)), παρατηρείται ένας μεγάλος φραγμός έγχυσης οπών από το υπόστρωμα ITO στη ζώνη σθένους του υμενίου WO_3 , της τάξης των 3.0 eV. Αντιθέτως, ο φραγμός έγχυσης για το H_yWO_{3-x} είναι σχεδόν μηδενικός, λόγω της δημιουργίας καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του, διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο την έγχυση και μεταφορά των οπών προς το στρώμα εκπομπής της διάταξης OLED και την εξαγωγή ηλεκτρονίων από το

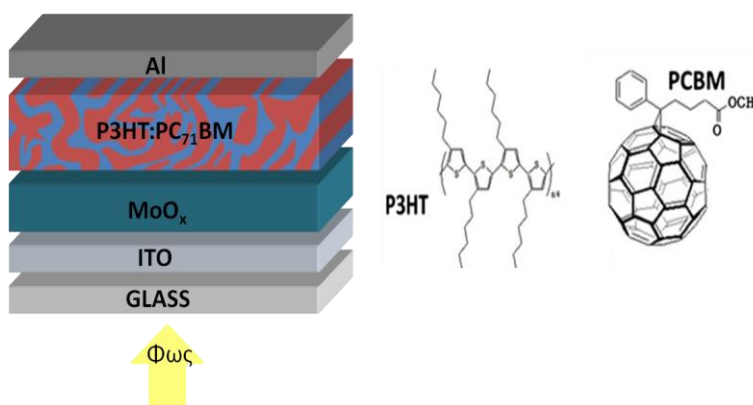
HOMO του F8BT μέσω των ενεργειακών καταστάσεων που βρίσκονται κοντά στο επίπεδο Fermi (σχήμα 5.12 (β)).

Συμπερασματικά, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 4.2.3, αποδεικνύεται πως το υδρογονωμένο οξείδιο του βολφραμίου παρουσιάζει μοναδικές ιδιότητες έγχυσης και μεταφοράς οπών, λόγω των ενεργειακών καταστάσεων που εντοπίζονται μεταξύ του επιπέδου Fermi και του άκρου της ζώνης σθένους, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η έγχυση των οπών προς το οργανικό στρώμα της διάταξης OLED. Επιπλέον, το οξείδιο αυτό εμφανίζει μεταλλικές ιδιότητες και λεία επιφανειακή μορφολογία, συμβάλλοντας στη βελτίωση της αγωγιμότητας, σε σύγκριση με το υμένιο WO_3 .

5.2.2 Υμένια Οξειδίων του Mo και W ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

5.2.2.1 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα MoO_x ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OPVs, χρησιμοποιώντας υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, που εναποτέθηκαν με ένα σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD) (βλ. Κεφάλαια 3 και 4). Η δομή των διατάξεων είναι γυαλί/ITO/οξείδιο Mo πάχους 10 nm/μείγμα P3HT:PC₇₁BM/Al. Στο σχήμα 5.13, απεικονίζεται η δομή των διατάξεων OPVs και η χημική δομή του πολυθειοφαινίου και του παραγώγου του φουλερενίου, το μείγμα των οποίων αποτελεί το ενεργό στρώμα των διατάξεων OPVs.

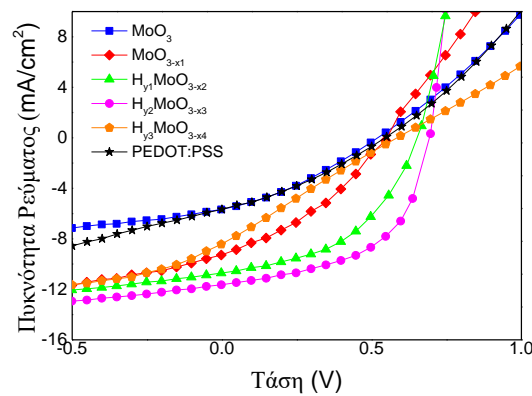


Σχήμα 5.13: Δομή διατάξεων OPVs με υμένια οξειδίου του Mo ως στρώματα εξαγωγής οπών και η χημική δομή των P3HT και PC₇₁BM.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης ($J - V$) υπό φωτισμό των διατάξεων OPVs φαίνονται στο σχήμα 5.14, ενώ στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, παρατηρείται σημαντική βελτίωση στο ρεύμα βραχυκυκλώματος (J_{sc}), στην τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), στον συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF) και κατ' επέκταση

στην απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (Power Conversion Efficiency, PCE) των διατάξεων OPVs με τα στρώματα εξαγωγής των οπών (HEL) των υποστοιχειομετρικών οξειδίων του Mo, σε σύγκριση με το στοιχειομετρικό οξείδιο MoO₃. Πιο συγκεκριμένα, η V_{oc} αυξάνεται από τα 0.53 V για τη διάταξη με το MoO₃ στα 0.69 V, όταν στη διάταξη OPV χρησιμοποιείται το υδρογονωμένο υμένιο H_{γ2}MoO_{3-x3} ως HEL, που αντιστοιχεί σε βελτίωση της διάταξης κατά 30 %, και προσεγγίζει το θεωρητικό όριο – περίπου 0.7 V – ενός οργανικού φωτοβολταϊκού P3HT:PC₇₁BM με ωμικές επαφές. Η μεγάλη αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος οφείλεται στην πιο ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια ITO/οξείδιο του Mo/μείγμα P3HT:PC₇₁BM μέσω του σχηματισμού ωμικής επαφής, η οποία είναι αποτέλεσμα του υψηλότερου έργου εξόδου του οξειδίου σε σύγκριση με την ενέργεια ιοντισμού του P3HT, ενισχύοντας το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (δυναμικό built-in) και διευκολύνοντας την εξαγωγή των οπών (σχεδόν μηδενικός φραγμός εξαγωγής οπών, σχήμα 5.14).



Σχήμα 5.14: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης διατάξεων OPVs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του Mo/P3HT:PC₇₁BM/Al.

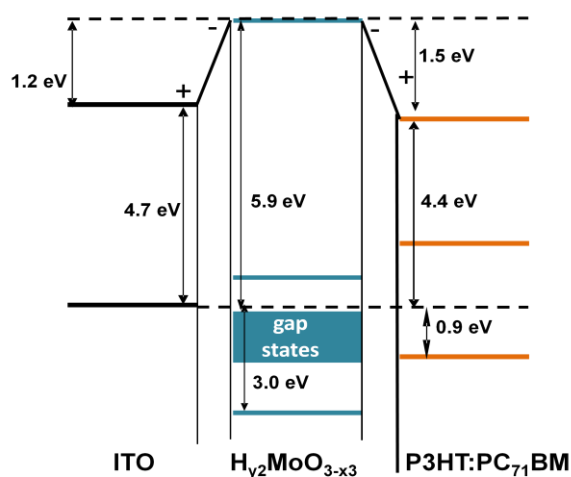
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υπό φωτισμό διατάξεων OPVs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του Mo/P3HT:PC₇₁BM/Al.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{sh} (Ωcm ²)
MoO ₃	5.68	0.53	0.32	0.96	50	202
MoO _{3-x1}	9.28	0.56	0.35	1.82	28	123
H _{γ1} MoO _{3-x2}	10.71	0.65	0.48	3.34	10	264
H _{γ2} MoO _{3-x3}	11.64	0.69	0.54	4.34	7.5	300
H _{γ3} MoO _{3-x4}	8.43	0.59	0.24	1.19	73	79
PEDOT:PSS	5.67	0.55	0.32	1.0	18	110

Ομοίως, η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος σχεδόν διπλασιάζεται (από τα 5.68 mA/cm² στα 11.64 mA/cm²) και ο FF αυξάνεται από τα 0.32 στα 0.54 (βελτίωση σχεδόν 70 %). Η βελτίωση της J_{sc} και του FF αντιστοιχεί στη σημαντική μείωση της σειριακής αντίστασης (R_s) (από τα 50 Ωcm² στα 7.5 Ωcm²) και τη μικρή αύξηση της παράλληλης αντίστασης (R_{sh}) (από τα 202 Ωcm² στα 300 Ωcm²) της διάταξης OPV με το υδρογονωμένο οξείδιο του Mo, γεγονός που υποδηλώνει τη μειωμένη αντίσταση επαφής, τη βελτίωση

μεταφοράς των οπών μέσω των καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου και τη μείωση του ρεύματος διαρροής (σχήμα 5.14). Υπενθυμίζεται πως, για την επίτευξη υψηλού ρεύματος απαιτείται χαμηλή τιμή για την R_s και υψηλή για την R_{sh} (βλ. Κεφάλαιο 1.4.2).

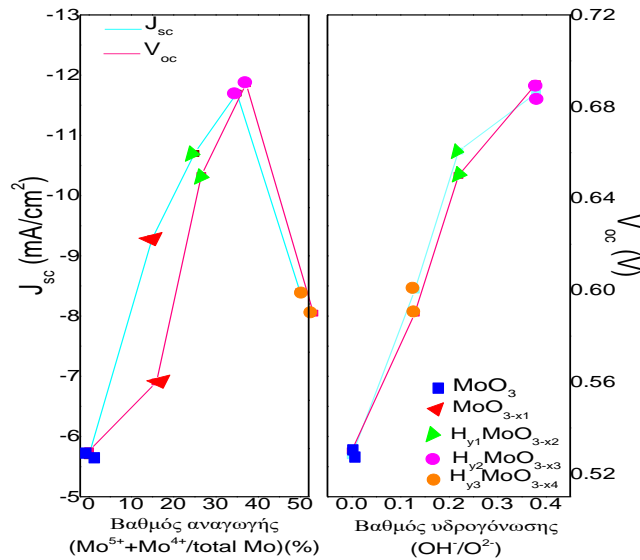
Η βελτίωση των παραπάνω ηλεκτρικών παραμέτρων έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (Power Conversion Efficiency, PCE) έως 4.34 %, σε σύγκριση με τη χαμηλή απόδοση της τάξης των 0.96 % για τη διάταξη με το MoO_3 . Ωστόσο, η απόδοση της διάταξης μειώνεται σημαντικά στα 1.19 %, όταν σε αυτή ενσωματώνεται το οξείδιο $H_{y_3}MoO_{3-x_4}$, το οποίο έχει τον υψηλότερο βαθμό αναγωγής και το χαμηλότερο έργο εξόδου. Η μείωση αυτή αντιστοιχεί στη σημαντική μείωση του συντελεστή πλήρωσης (FF) στα 0.24, όπως επίσης και στη μείωση της J_{sc} (8.43 mA/cm^2) και της V_{oc} (0.59 V). Η μεγάλη μείωση του FF οφείλεται στη μεγάλη αύξηση της R_s και τη μείωση της R_{sh} , ενώ η μείωση της J_{sc} και της V_{oc} αποδίδεται στο μεγάλο φραγμό εξαγωγής οπών στη διεπιφάνεια $H_{y_3}MoO_{3-x_4}/P3HT:PC_{71}BM$, λόγω του χαμηλού έργου εξόδου του οξειδίου. Στο σχήμα 5.15, παρουσιάζεται η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια οξειδίου του $Mo/P3HT:PC_{71}BM$ στην περίπτωση του υδρογονωμένου οξειδίου $H_{y_2}MoO_{3-x_3}$. Επίσης, απεικονίζεται ο σχεδόν μηδενικός φραγμός έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια $H_{y_2}MoO_{3-x_3}/P3HT:PC_{71}BM$, μέσω της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων και της αποδοτικής μεταφοράς οπών μέσω των καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi.



Σχήμα 5.15: Ενεργειακό διάγραμμα διεπιφάνειας ITO/οξειδίου του $Mo/P3HT:PC_{71}BM$ στην περίπτωση του $H_{y_2}MoO_{3-x_3}$. Απεικονίζονται ο φραγμός εξαγωγής οπών, το διεπιφανειακό δίπολο και οι ενεργειακές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi.

Επομένως, ο βαθμός αναγωγής των οξειδίων του Mo (που εκφράζεται από το ποσοστό των καταστάσεων οξειδωσης Mo^{5+} και Mo^{4+} , βλ. Κεφάλαιο 4.2.1) και η ποσότητα προσμίξεων υδρογόνου αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.16 (α) και (β), όπου παρουσιάζονται οι τιμές J_{sc} και V_{oc} συναρτήσει του βαθμού αναγωγής και της περιεκτικότητας σε υδρογόνο, αντίστοιχα. Τόσο η J_{sc} όσο και η V_{oc} αυξάνονται μονοτονικά σε σχέση με την

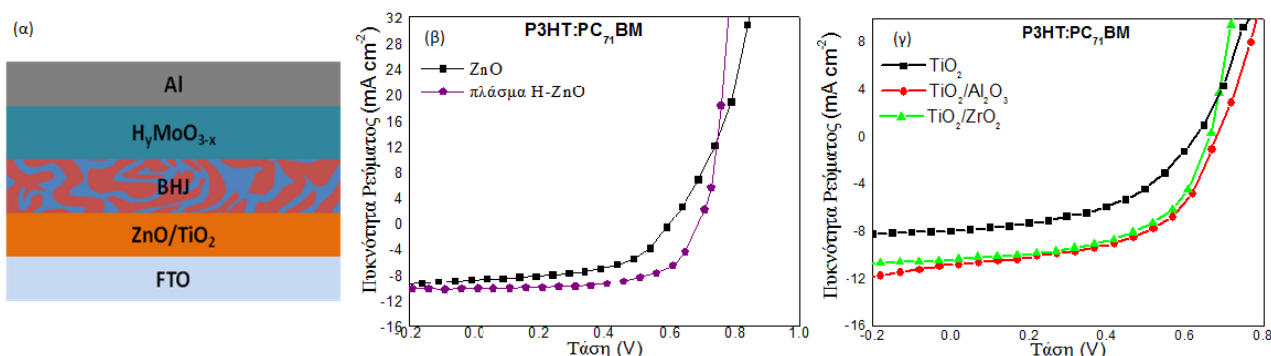
περιεκτικότητα των προσμίξεων υδρογόνου. Επίσης, και οι δύο αυξάνονται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υδρογόνωσης, με τις μέγιστες τιμές να αντιστοιχούν στο 35 % της αναλογίας ($\text{Mo}^{5+} + \text{Mo}^{4+}$)/σύνολο Mo^{6+} , ενώ όταν η αναλογία αυτή αυξάνεται περαιτέρω παρατηρείται μείωση των J_{sc} και V_{oc} .



Σχήμα 5.16: Μεταβολή της J_{sc} και V_{oc} συναρτήσει του βαθμού αναγωγής (α) και της περιεκτικότητας σε υδρογόνο (β) των οξειδίων του Mo.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί, η χρήση του υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου σε οργανικά φωτοβολταϊκά ανάστροφης δομής (inverted OPVs) ως στρώματος εξαγωγής των οπών, επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις^[6-9]. Στην ανάστροφη δομή το υμένιο αλουμινίου είναι η άνοδος και το οξείδιο του κασσιτέρου νοθευμένο με φθόριο (Fluorine doped Tin Oxide, FTO) είναι η κάθοδος της διάταξης. Το οξείδιο του ψευδαργύρου και του τιτανίου αποτελούν το στρώμα εξαγωγής των ηλεκτρονίων και εναποτίθενται πάνω στο FTO, ενώ το ενεργό στρώμα της διάταξης επιστρώνεται μεταξύ των στρωμάτων εξαγωγής ηλεκτρονίων (EEL, υποκείμενο στρώμα) και εξαγωγής οπών (HEL, υπερκείμενο στρώμα), σχήμα 5.17 (α). Η εναπόθεση του υμενίου PEDOT:PSS πάνω στο ενεργό στρώμα της διάταξης δεν είναι ομοιόμορφη, καθώς το ενεργό στρώμα είναι υδρόφοβο και το PEDOT:PSS προέρχεται από υδατικό διάλυμα, με αποτέλεσμα την αντικατάστασή του από το υμένιο οξειδίου του Mo. Η ενσωμάτωση του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo στις φωτοβολταϊκές διατάξεις ανάστροφης δομής, όπως και στις διατάξεις συμβατικής δομής που περιγράφηκαν παραπάνω, διευκολύνει τη μεταφορά και εξαγωγή των οπών, αυξάνει την απόδοση των διατάξεων και βελτιώνει το χρόνο ζωής των οργανικών φωτοβολταϊκών. Στο σχήμα 5.17 (β) και (γ) παρουσιάζονται ενδεικτικά οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J-V) οργανικών φωτοβολταϊκών ανάστροφης δομής χρησιμοποιώντας το υδρογονωμένο οξείδιο του μολυβδαινίου ως στρώμα εξαγωγής οπών και τα οξείδια του ψευδαργύρου και τιτανίου ως στρώματα εξαγωγής ηλεκτρονίων (σχήμα 5.17 (β) και (γ), αντίστοιχα), ενώ στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Η αποτελεσματικότητα αυτών των διατάξεων ανάστροφης δομής

οφείλεται στην ισορροπημένη μεταφορά οπών και ηλεκτρονίων από την άνοδο (Al) και την κάθοδο (FTO), αντίστοιχα. Ωστόσο, η ευκινησία των οπών είναι χαμηλότερη από των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η χρήση υμενίου εξαγωγής οπών. Επομένως, η χρήση του υμενίου οξειδίου του μολυβδαινίου βελτιώνει την απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών ανάστροφης δομής, όπως και των διατάξεων ορθής δομής που παρουσιάστηκαν παραπάνω, καθιστώντας το κατάλληλο υλικό για την τροποποίηση της διεπιφάνειας ανόδου/οργανικού υλικού.



Σχήμα 5.17: (α) Δομή ανάστροφων διατάξεων OPVs με υμένια οξειδίου του ψευδαργύρου ή τιτανίου ως στρώματα εξαγωγής ηλεκτρονίων και υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου ως στρώματα εξαγωγής οπών. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης υπό φωτισμό ανάστροφων διατάξεων OPVs με δομή (α) FTO/οξείδιο του ψευδαργύρου/ $P3HT:PC_{71}BM$ /οξείδιο του Mo/Al και (β) FTO/οξείδιο του τιτανίου/ $P3HT:PC_{71}BM$ /οξείδιο του Mo/Al.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υπό φωτισμό ανάστροφων διατάξεων OPVs με δομή FTO/οξείδιο του Zn ή Ti/ $P3HT:PC_{71}BM$ /οξείδιο του Mo/Al.

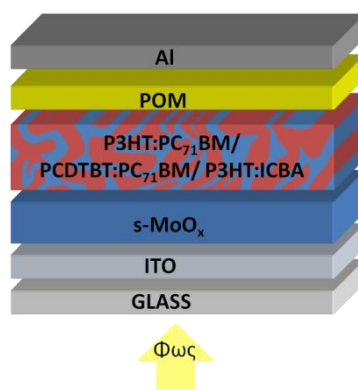
Στρώμα εξαγωγής ηλεκτρονίων (EEL)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
ZnO	9.0	0.60	0.58	3.1
OH-ZnO	10.1	0.67	0.62	4.2
TiO_2	8.0	0.58	0.5	2.3
TiO_2/Al_2O_3 0.2nm	10.0	0.68	0.5	3.4
TiO_2/ZrO_2 0.2nm	9.8	0.66	0.5	3.2

Συμπεραίνεται, λοιπόν, (σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 4.2.1) πως το έργο εξόδου των οξειδίων, η ενσωμάτωση υδρογόνου στο πλέγμα των οξειδίων του Mo και ο βαθμός αναγωγής τους επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών.

5.2.2.2 Υμένια s-MoO_x από Διάλυμα ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

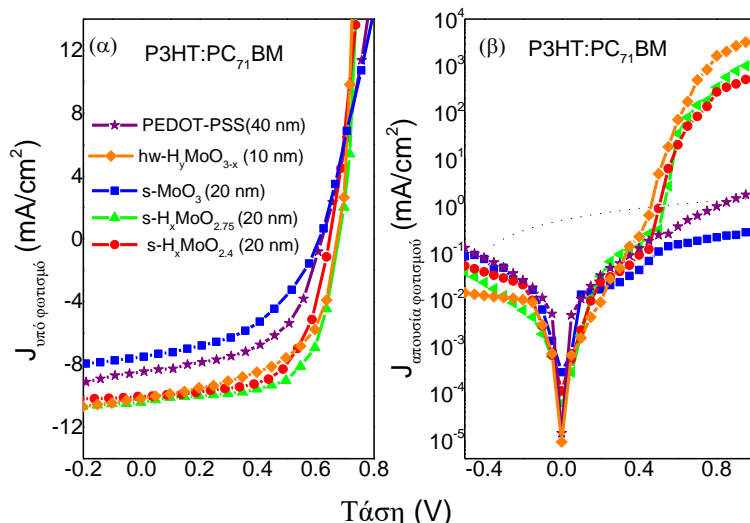
Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OPVs, χρησιμοποιώντας υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, που εναποτέθηκαν μέσω διεργασιών διαλύματος υπό διαφορετικές συνθήκες (βλ. Κεφάλαια 3 και 4). Η δομή των διατάξεων είναι γυαλί/ITO/διαλυτό οξείδιο του Mo πάχους 20 nm/μείγμα $P3HT:PC_{71}BM/POM/Al$, όπου το POM είναι το 12-

βολφραμοφωσφορικό οξύ ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)^[5], που αποτελεί ένα αποδοτικό στρώμα εξαγωγής ηλεκτρονίων (Electron Extraction Layer, EEL). Η δομή των διατάξεων φαίνεται στο σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18: Δομή διατάξεων OPVs με υμένια διαλυτών οξειδίων του Mo ως στρώματα εξαγωγής οπών.

Επίσης, για λόγους σύγκρισης, κατασκευάστηκαν οι διατάξεις ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₁BM/POM/Al και ITO/hw-H_γMoO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM/POM/Al, που αποτελούν τις διατάξεις αναφοράς. Σημειώνεται πως, το υμένιο hw-H_γMoO_{3-x} εναποτέθηκε με ένα σύστημα χημικής εξάχνωσης με θερμαινόμενο νήμα και όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5.2.2.1 αποτελεί ένα αποτελεσματικό υμένιο εξαγωγής οπών. Το πάχος του υμενίου PEDOT:PSS είναι 40 nm και του hw-H_γMoO_{3-x} είναι 10 nm. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V των διατάξεων αναφοράς και των διατάξεων με υμένια διαλυτών οξειδίων υπό και χωρίς φωτισμό παρουσιάζονται στο σχήμα 5.19 (α) και (β), αντίστοιχα, ενώ στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, είναι προφανές πως η χρήση υδρογονωμένων διαλυτών οξειδίων ως στρωμάτων εξαγωγής οπών σε διατάξεις OPVs οδηγεί σε αύξηση της V_{oc}, J_{sc} και FF, σε σχέση με τη διάταξη αναφοράς με το PEDOT:PSS και τη διάταξη με το s-MoO₃. Πιο συγκεκριμένα, η V_{oc} αυξάνεται από τα 0.6 V για τη διάταξη με το s-MoO₃ και από τα 0.62 V για τη διάταξη με το PEDOT:PSS στα 0.68 V για το s-H_γMoO_{2.75}. Επιπλέον, η J_{sc} αυξάνεται σημαντικά από 7.5 mA/cm² (για το φωτοβολταϊκό με το s-MoO₃) και 8.4 mA/cm² (για τη διάταξη αναφοράς με το PEDOT:PSS) στα 10.4 mA/cm², επιτυγχάνοντας βελτίωση περίπου 30 %, ενώ ο FF αυξάνεται επίσης από τα 0.54 και 0.56 για τις διατάξεις αναφοράς στα 0.65 για τη διάταξη με το s-H_γMoO_{2.75}. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) αυξάνεται από τα 2.4 % και 2.9 % για τις διατάξεις αναφοράς με το s-MoO₃ και PEDOT:PSS, αντίστοιχα, στα 4.6 % για τη διάταξη με δομή s-H_γMoO_{2.75}/P3HT:PC₇₁BM. Η μεγάλη αύξηση της PCE οφείλεται στην αύξηση του φωτορεύματος και του FF, υποδεικνύοντας πως η εισαγωγή των υμενίων διαλυτού οξειδίου του Mo, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων, δημιουργεί ένα αγωγίμο μονοπάτι μεταφοράς οπών και μειώνει το αντίστοιχο φραγμό εξαγωγής οπών.



Σχήμα 5.19: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J - V): (α) υπό φωτισμό και (β) απουσία φωτισμού διατάξεων OPVs με δομή ITO/ $hw-H_yMoO_{3-x}$ ή PEDOT:PSS ή $s-MoO_x$ /P3HT:PC₇₁BM/Al.

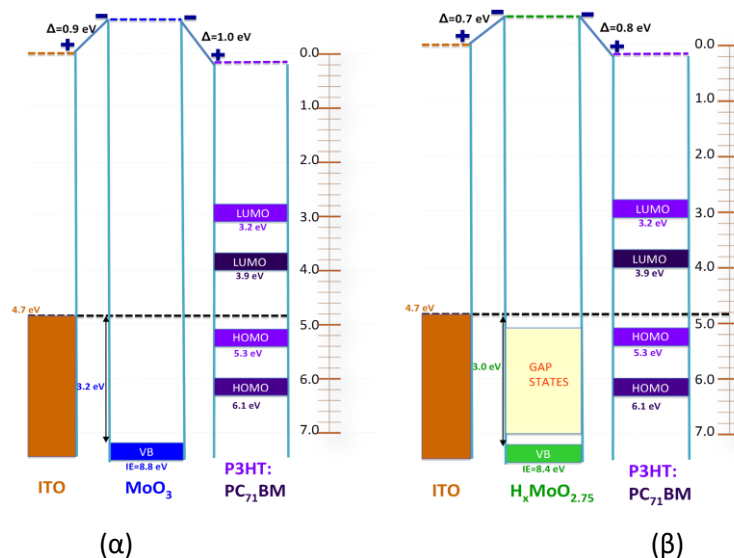
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υπό φωτισμό διατάξεων OPVs με δομή ITO/PEDOT:PSS ή οξειδίο του Mo/P3HT:PC₇₁BM/Al.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)
$s-H_xMoO_{2.4}$	10.0	0.65	0.62	4.0	3.1
$s-H_xMoO_{2.75}$	-10.4	0.68	0.65	4.6	3.2
$s-MoO_3$	-7.5	0.60	0.54	2.4	17
$hw-H_yMoO_{3-x}$	-10.0	0.68	0.58	4.3	3.5
PEDOT:PSS	-8.4	0.62	0.56	2.9	11

Από τις καμπύλες J - V χωρίς φωτισμό, σχήμα 5.19 (β), παρατηρείται πως οι διατάξεις με υμένια οξειδίου του Mo εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση ανοίγματος (0.5-0.6 V) σε σχέση με τις διατάξεις με το $s-MoO_3$ και το PEDOT:PSS (0.4-0.5V), με αποτέλεσμα να αυξάνεται το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (δυναμικό built-in), που είναι η κινητήρια δύναμη για την αποσύνδεση των εξιτονίων και τη συλλογή φορέων, όταν χρησιμοποιούνται τα υμένια $s-MoO_x$ (και ειδικότερα το υμένιο $s-H_xMoO_{2.75}$) ως ενδιάμεσα στρώματα σε διατάξεις OPVs. Αξίζει να σημειωθεί πως, παρόλο που η διάταξη με το υμένιο $s-H_xMoO_{2.4}$ παρουσιάζει βελτιωμένα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά (Πίνακας 5.6) σε σχέση με τις διατάξεις με το υμένιο $s-MoO_3$ και το PEDOT:PSS, εμφανίζει ελαφρώς μειωμένη τιμή της V_{oc} και το FF, σε σχέση με τη διάταξη με το $s-H_xMoO_{2.75}$, που πιθανότατα να οφείλεται στο μικρό έργο εξόδου (βλ. Κεφάλαιο 4.2.2), το οποίο επηρεάζει αρνητικά την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια της μεικτής ετεροεπαφής (BHJ)/ανόδου. Επίσης, παρατηρείται πως η διάταξη με το $s-H_xMoO_{2.75}$ παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση από τη διάταξη με το υμένιο $hw-H_yMoO_{3-x}$ που έχει εναποτεθεί με τη μέθοδο της χημικής εξάχνωσης με θερμαινόμενο νήμα που περιγράφηκε προηγουμένως. Η εναπόθεση μέσω διεργασιών διαλύματος με περιστροφή των διαλυτών οξειδίων Mo είναι μια απλή και φθηνή μέθοδος εναπόθεσης υμενίων, σε σχέση με την χημική εναπόθεση από ατμό, που απαιτεί έναν ακριβό εξοπλισμό. Επομένως, εκτός από την απλή και εύκολη

εναπόθεση των διαλυτών οξειδίων του μολυβδαινίου μέσω διεργασιών διαλύματος μέσω περιστροφής, σε σύγκριση με οξείδιο του Mo που εναποτίθεται με χημική εξάχνωση με θερμαινόμενο νήμα, οι διατάξεις OPVs με τα διαλυτά οξείδια του Mo παρουσιάζουν και υψηλές τιμές της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική, καθιστώντας τα ευκόλως διαχειρίσιμα και αποδοτικά υμένια εξαγωγής οπών σε οργανικά φωτοβολταϊκά.

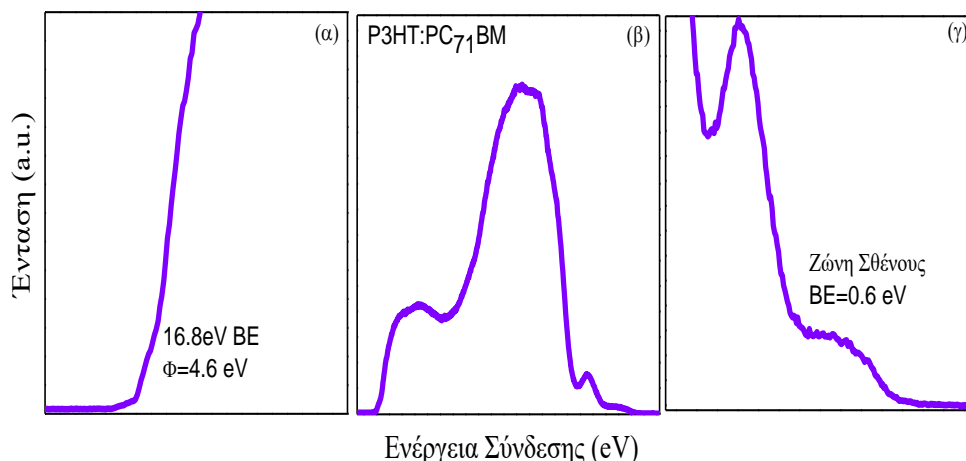
Στο σχήμα 5.20 (α) και (β), απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας ITO/διαλυτό οξείδιο του Mo/P3HT:PC₇₁BM για το στοιχειομετρικό s-MoO₃ και το υδρογονωμένο s-H_xMoO_{2.75} οξείδιο, αντίστοιχα. Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα, παρατηρείται η δημιουργία μεγάλων διεπιφανειακών διπόλων στις διεπιφάνειες ITO/υμένιο διαλυτού οξειδίου του Mo και υμένιο διαλυτού οξειδίου Mo/P3HT:PC₇₁BM, λόγω του υψηλού έργου εξόδου (υψηλότερο από του μείγματος P3HT:PC₇₁BM) του στοιχειομετρικού και του υδρογονωμένου διαλυτού οξειδίου του Mo, τα οποία ενισχύουν τη μεταφορά και εξαγωγή των φορέων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs.



Σχήμα 5.20: Ενεργειακό διάγραμμα διεπιφάνειας ITO/οξειδίου του Mo/P3HT:PC₇₁BM στην περίπτωση: (α) του s-MoO₃ και (β) του s-H_xMoO_{2.75}. Απεικονίζονται ο φραγμός εξαγωγής οπών, το διεπιφανειακό δίπολο και οι ενεργειακές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi.

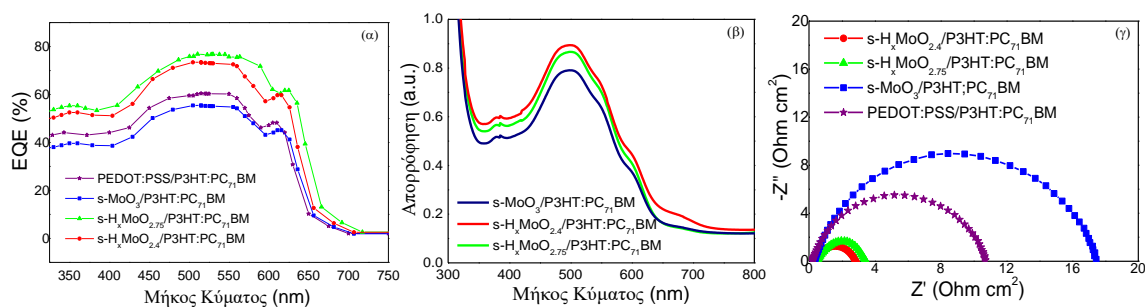
Επιπλέον, ο σχηματισμός καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi διευκολύνει την εξαγωγή οπών από το επίπεδο HOMO του P3HT προς την άνοδο ITO, κάτι που αναμένεται να έχει θετική επίπτωση στην απόδοση της διάταξης.

Στο σχήμα 5.21 φαίνεται το φάσμα UPS του μείγματος P3HT:PC₇₁BM, από το οποίο υπολογίστηκαν η θέση του επιπέδου HOMO καθώς και το έργο εξόδου του.



Σχήμα 5.21: Φάσματα UPS υμενίου μείγματος P3HT:PC₇₁BM: (α) στην περιοχή αποκοπής των υψηλών ενεργειών σύνδεσης δευτερογενών ηλεκτρονίων, (β) στην περιοχή ζώνης σθένους και (γ) στην περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi.

Στο σχήμα 5.22 (α), παρουσιάζονται τα φάσματα της Εξωτερικής Κβαντικής Απόδοσης (External Quantum Efficiency, EQE) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος των διατάξεων OPVs, στις οποίες έχει ενσωματωθεί ένα υμένιο διαλυτού οξειδίου του Mo ως στρώμα εξαγωγής οπών. Οι διατάξεις με τα υμένια s-MoO₃ και PEDOT:PSS παρουσιάζουν αποδόσεις της τάξης του 60 % και 55 %, αντίστοιχα, ενώ οι διατάξεις με τα s-H_xMoO_{2.4}, και κυρίως με το s-H_xMoO_{2.75}, παρουσιάζουν αύξηση της EQE έως 30 %, προσεγγίζοντας μέγιστη τιμή της τάξης των 77 %, σε όλη τη φασματική περιοχή, όπου το φωτοενεργό στρώμα απορροφά.

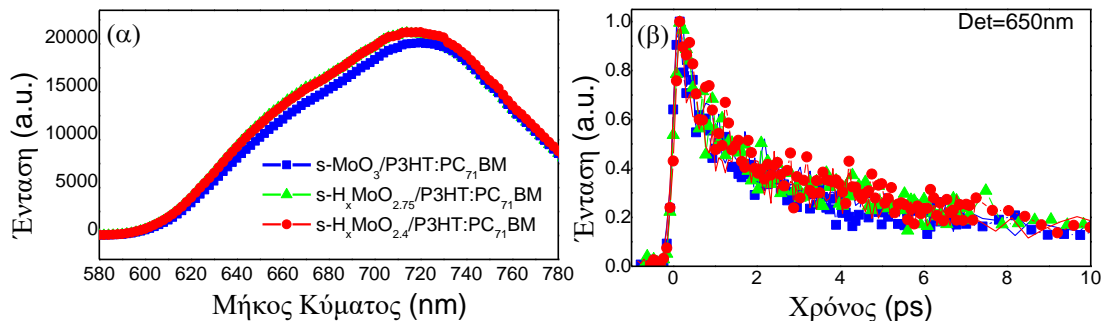


Σχήμα 5.22: (α) Φάσματα Εξωτερικής κβαντικής Απόδοσης (EQE), (β) φάσματα απορρόφησης UV-Vis και (γ) διαγράμματα Nyquist διατάξεων OPVs με διαλυτά οξείδια του Mo.

Στο σχήμα 5.22 (β), φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης του υμενίου P3HT:PC₇₁BM πάχους 100 nm, επιστρωμένο πάνω στα υμένια διαλυτού οξειδίου του Mo. Και τα τρία φάσματα είναι παρόμοια μεταξύ τους, με την ένταση των κύριων κορυφών απορρόφησης του P3HT να παρουσιάζουν αύξηση όταν το μείγμα έχει επιστρωθεί στα υδρογονωμένα διαλυτά οξείδια, και κυρίως στο s-H_xMoO_{2.75}, που οφείλεται στην καλύτερη αναδιάταξη της πολυμερικής αλυσίδας. Επίσης, από τα διαγράμματα Nyquist του σχήματος 5.22 (γ), παρατηρείται μείωση της σειριακής αντίστασης των διατάξεων με τα υδρογονωμένα οξείδια. Πιο συγκεκριμένα, οι διατάξεις με το s-H_xMoO_{2.4} και το s-H_xMoO_{2.75} παρουσιάζουν τιμές σειριακής αντίστασης

3.1 Ωcm² και 3.2 Ωcm², αντίστοιχα, σε σχέση με τα 17 Ωcm² και 11 Ωcm² των διατάξεων με το s-MoO₃ και το PEDOT:PSS, με αποτέλεσμα την ευκολότερη μεταφορά οπών στις περιπτώσεις των υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου, και άρα την απόδοση των αντίστοιχων διατάξεων OPVs.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της στατικής και χρονικά αναλυμένης Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence, PL), προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των υμενίων s-MoO_x στο σχήμα του φάσματος του P3HT και στο χρόνο ζωής της αποδιέγερσης. Στο σχήμα 5.23 (α) παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής της στατικής φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας του υμενίου P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένο πάνω στα υμένια διαλυτού οξειδίου του Mo. Και τα τρία φάσματα παρουσιάζουν παρόμοιο σχήμα, με μια εκπομπή κορυφής στα 650 nm και μια ευρύτερη κορυφή στα 710 nm, που οφείλονται στα διαφορετικά δονητικά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων του P3HT. Επίσης, σε όλα τα φάσματα παρατηρείται μια «ουρά» προς την κόκκινη φασματική περιοχή, που οφείλεται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του P3HT. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μια μικρή ενίσχυση της έντασης της φωτοφωταύγειας (PL) των διατάξεων με τα υδρογονωμένα οξείδια, σε συμφωνία με τη μικρή αύξηση της έντασης του φάσματος απορρόφησης του P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένο στα ίδια υμένια οξειδίου του Mo, του σχήματος 5.22 (β). Η δυναμική φθορισμού της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας, με μήκος κύματος εκπομπής στα 650 nm, των διεπιφανειών s-MoO_x/P3HT:PC₇₁BM παρουσιάζεται στο σχήμα 5.23 (β).



Σχήμα 5.23: (α) Στατική και (β) χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας υμενίων P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένα σε διαφορετικά διαλυτά οξείδια του Mo.

Η δυναμική εκπομπής κάθε διεπιφάνειας προσαρμόστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$f(t) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5.3)$$

ενώ η μέση τιμή του χρόνου ζωής αποδιέγερσης καθορίστηκε από τη σχέση:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i}{\sum_{i=1}^3 A_i} \quad (5.4)$$

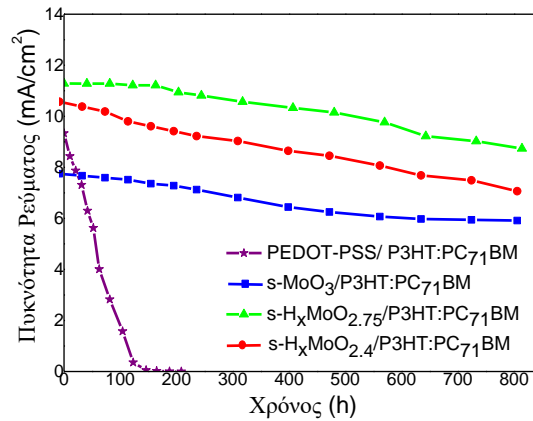
όπου οι A_i και τ_i αποτελούν τις παραμέτρους επεξεργασίας των μετρήσεων της δυναμικής φθορισμού της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα μετρήσεων της δυναμικής φθορισμού της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας υμενίων P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένα πάνω σε υμένα διαλυτών οξειδίων του Mo, με μήκος κύματος διέγερσης στα 400 nm και ανίχνευσης στα 650 nm.

Υμένιο	A ₁	τ ₁ (ps)	A ₂	τ ₂ (ps)	A ₃	τ ₃ (ps)	<t> (ps)
s-H _x MoO _{2.4} /P3HT:PC ₇₁ BM	0,51	0,30	0,29	2,4	0,20	15	3,80
s-H _x MoO _{2.75} /P3HT:PC ₇₁ BM	0,51	0,16	0,29	1,5	0,20	14	3,30
s-MoO ₃ /P3HT:PC ₇₁ BM	0,6	0,13	0,20	1,74	0,2	12	2,83

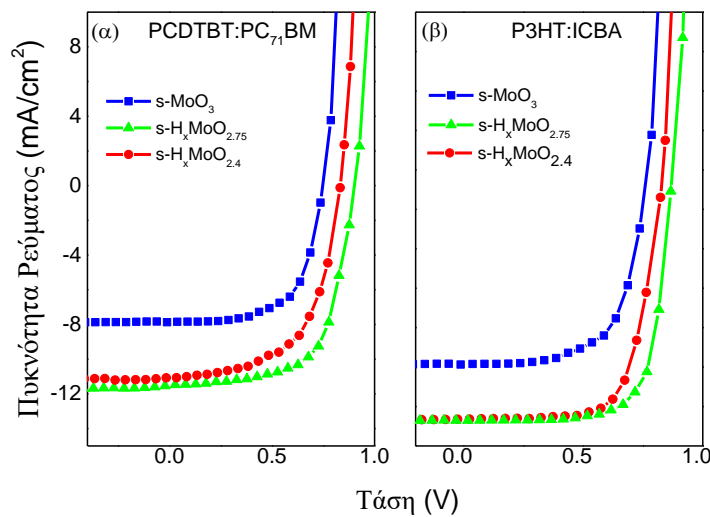
Ο μικρός χρόνος αποδιέγερσης του P3HT (κάτω από 1 ps) οφείλεται κυρίως στο διαχωρισμό του εξιτονίου λόγω της μεταφοράς του φορέα, δηλαδή του ηλεκτρονίου από το P3HT στο PC₇₁BM, ενώ ο μηχανισμός αποδιέγερσης με σχετικά μεγάλο χρόνο (μερικά ps) οφείλεται στη μεταφορά ενέργειας διέγερσης μεταξύ των πολυμερικών τμημάτων με διαφορετικό μήκος σύζευξης. Συνολικά, η μέση τιμή του χρόνου αποδιέγερσης μειώνεται από τα 3.8 ps για το s-H_xMoO_{2.4} στα 2.83 ps για το s-MoO₃, υποδεικνύοντας πως ο μικρότερος χρόνος αποδιέγερσης για το s-MoO₃ μπορεί να οφείλεται σε επανασύνδεση των εξιτονίων, λόγω παγίδων και ατελειών του υποστρώματος. Επομένως, η εισαγωγή υδρογονωμένων διαλυτών οξειδίων του Mo βελτιώνει την ποιότητα της διεπιφάνειας με το μείγμα P3HT:PC₇₁BM, οδηγώντας σε μείωση των ατελειών και των παγίδων, όπως αποδεικνύεται από τις παραπάνω μετρήσεις της χρονικά αναλυμένης φωτοφωταύγειας (PL).

Στη συνέχεια εξετάζεται η σταθερότητα των διατάξεων με υμένα διαλυτού οξειδίου του Mo και PEDOT:PSS ως στρωμάτων εξαγωγής οπών σε συνάρτηση με το χρόνο, σχήμα 5.24. Μετά από 120 ώρες, παρατηρείται τεράστια μείωση της J_{sc} της διάταξης αναφοράς με το PEDOT:PSS, φτάνοντας σε σχεδόν μηδενικές τιμές, η οποία οφείλεται στην όξινη φύση του PSS. Αντίθετα, όλες οι διατάξεις με υμένα οξειδίου του Mo είναι αρκετά σταθερές με τις τιμές της J_{sc} να παραμένουν πάνω από το 75 % των αρχικών τιμών τους, ακόμα και μετά από 800 ώρες. Επομένως, τα υμένα διαλυτού οξειδίου του μολυβδαινίου ως στρώματα εξαγωγής οπών σε διατάξεις OPVs, προστατεύουν το οργανικό στρώμα από την εισαγωγή υγρασίας και οξυγόνου, που μπορεί να καταστρέψουν το φωτοενεργό στρώμα, βελτιώνοντας τη σταθερότητα των διατάξεων.



Σχήμα 5.24: Μελέτη σταθερότητας διατάξεων OPVs με υμένια διαλυτού οξειδίου του Mo και PEDOT:PSS ως στρώματα εξαγωγής οπών.

Τέλος, προκειμένου να αποδειχθεί η καθολικότητα της επίδρασης των υμενίων διαλυτού οξειδίου του Mo με διαφορετική στοιχειομετρία στην απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, κατασκευάστηκαν διατάξεις OPVs με διάφορα μείγματα δότη-αποδέκτη. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα μείγματα PCDTBT:PC₇₁BM και P3HT:ICBA. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες των διατάξεων φαίνονται στο σχήμα 5.25 (α) και (β), αντίστοιχα.



Σχήμα 5.25: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης των διατάξεων OPVs με δομή: (α) ITO/s-MoO_x/PCDTBT:PC₇₁BM/POM/Al και (β) ITO/s-MoO_x/P3HT:ICBA/POM/Al.

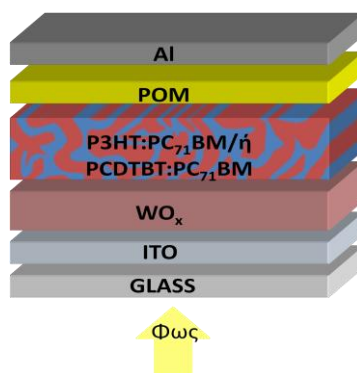
Στην περίπτωση του μείγματος PCDTBT:PC₇₁BM επιστρωμένου πάνω στα υδρογονωμένα οξείδια, παρατηρείται αύξηση της J_{sc}, της V_{oc} και του FF από 8.2 mA/cm², 0.8 V και 0.58 για τη διάταξη με το s-MoO₃ στα 11 mA/cm², 0.9 V και 0.64 για τη διάταξη με το s-H_xMoO_{2.75}, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης από το 3.8 % για το s-MoO₃ στο 6.3 % για το s-H_xMoO_{2.75}. Ομοίως, η εισαγωγή υμενίων s-MoO_x στις

διατάξεις με το μείγμα P3HT:ICBA, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης από 3.6 % για τη διάταξη με το s-MoO₃ στο 6.2 % για τη διάταξη με το s-H_xMoO_{2.75}.

Συμπερασματικά, τα υμένια του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo με συγκεκριμένο βαθμό αναγωγής (ο οποίος εξαρτάται από τις συνθήκες σύνθεσης και θερμικής ανόπτησης, (βλ. Κεφάλαια 3 και 4)) αυξάνουν την απόδοση, όταν χρησιμοποιούνται ως στρώματα εξαγωγής οπών σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές διατάξεις, καθώς διατηρούν το υψηλό έργο εξόδου τους, ενώ εμφανίζουν καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα τους, οι οποίες διευκολύνουν τη μεταφορά των οπών. Επίσης, παρουσιάζεται αύξηση της J_{sc}, της V_{oc} και του FF, και άρα της απόδοσης των διατάξεων σε σχέση με τις διατάξεις με το υμένιο PEDOT:PSS και το s-MoO₃, ανεξάρτητα από τα υλικά από τα οποία αποτελείται το φωτοενεργό στρώμα της διάταξης.

5.2.2.3 Υμένια Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα WO_x ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

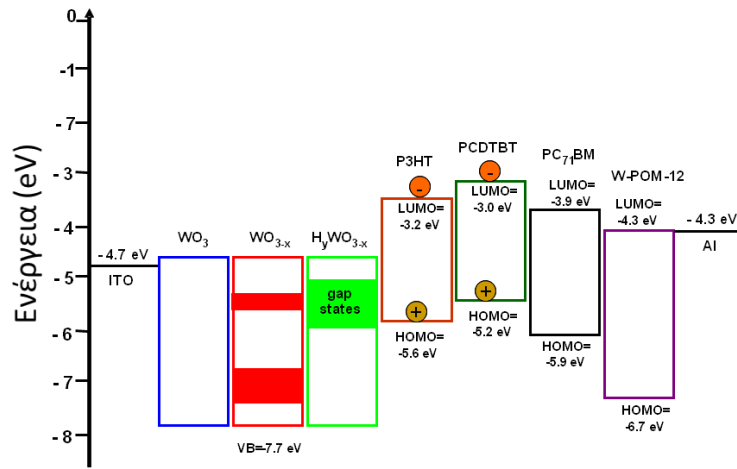
Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OPVs, χρησιμοποιώντας υμένια οξειδίου του βολφραμίου διαφορετικής στοιχειομετρίας, που εναποτέθηκαν με ένα σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD) (βλ. Κεφάλαια 3 και 4). Η δομή των διατάξεων είναι ITO/οξείδιο του W πάχους 10 nm/μείγμα P3HT:PC₇₁BM ή PCDTBT:PC₇₁BM/POM/Al, όπου το POM είναι το 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ (H₃PW₁₂O₄₀)^[5] (Electron Extraction Layer, EEL). Η δομή των διατάξεων φαίνεται στο σχήμα 5.26.



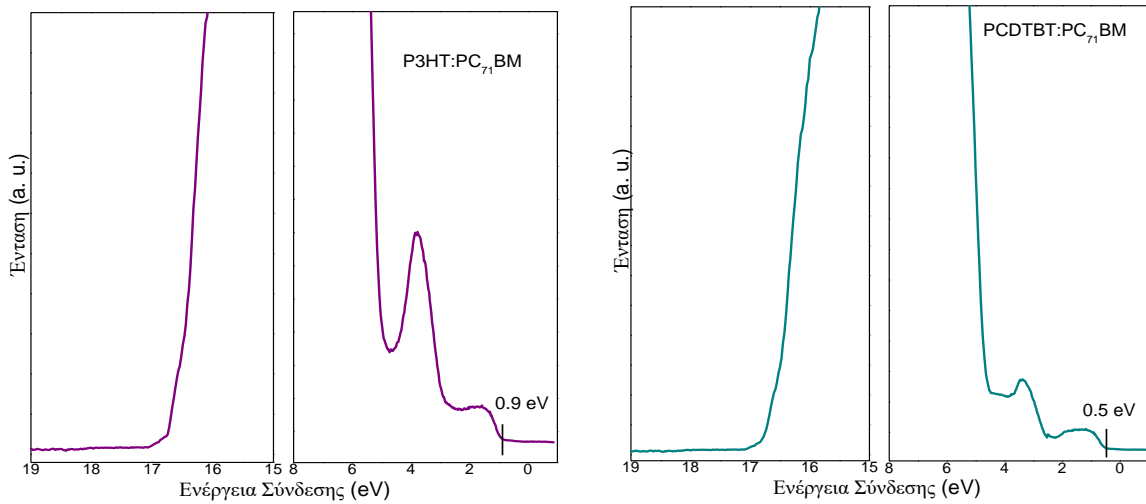
Σχήμα 5.26: Δομή διατάξεων OPVs με υμένια οξειδίου W ως στρώματα εξαγωγής οπών.

Επίσης, κατασκευάστηκε η διάταξη αναφοράς με το υμένιο PEDOT:PSS ως στρώμα εξαγωγής οπών για λόγους σύγκρισης. Το ενεργό στρώμα των διατάξεων αποτελείται είτε από το P3HT ή το PCDTBT, που είναι το υλικό δότη, και το PC₇₁BM που είναι ο αποδέκτης. Το ενεργειακό διάγραμμα των διατάξεων OPVs φαίνεται στο σχήμα 5.27 (α), όπου η ζώνη αγωγιμότητας των οξειδίων του W υπολογίστηκε από το οπτικό ενεργειακό χάσμα και το άκρο της ζώνης σθένους, τα οποία παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4.2.3, ενώ τα επίπεδα HOMO και οι τιμές του έργου εξόδου των οργανικών ημιαγωγών, που αποτελούν το φωτοενεργό

στρώμα των διατάξεων, υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις UPS που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.27 (β) και (γ), για το μείγμα P3HT:PC₇₁BM και το PCDTBT:PC₇₁BM, αντίστοιχα.



(α)



(β)

(γ)

Σχήμα 5.27: (α) Ενεργειακό διάγραμμα το οποίο περιγράφει τα ενεργειακά επίπεδα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στις διατάξεις OPVs χωρίς να παρουσιάζονται οι πραγματικές διεπιφάνειες. UPS μετρήσεις των υμενίων: (β) P3HT:PC₇₁BM και (γ) PCDTBT:PC₇₁BM πάχους 20 nm.

Σύμφωνα με το σχήμα 5.27 (β), το επίπεδο HOMO, το έργο εξόδου και η ενέργεια ιοντισμού του υμενίου P3HT:PC₇₁BM είναι 0.9 eV (κάτω από το επίπεδο Fermi), 4.4 eV και 5.3 eV, αντίστοιχα, ενώ για το υμένιο PCDTBT:PC₇₁BM οι αντίστοιχες τιμές είναι 0.5 eV (κάτω από το επίπεδο Fermi), 4.5 eV και 4.95 eV (σχήμα 5.27 (γ)).

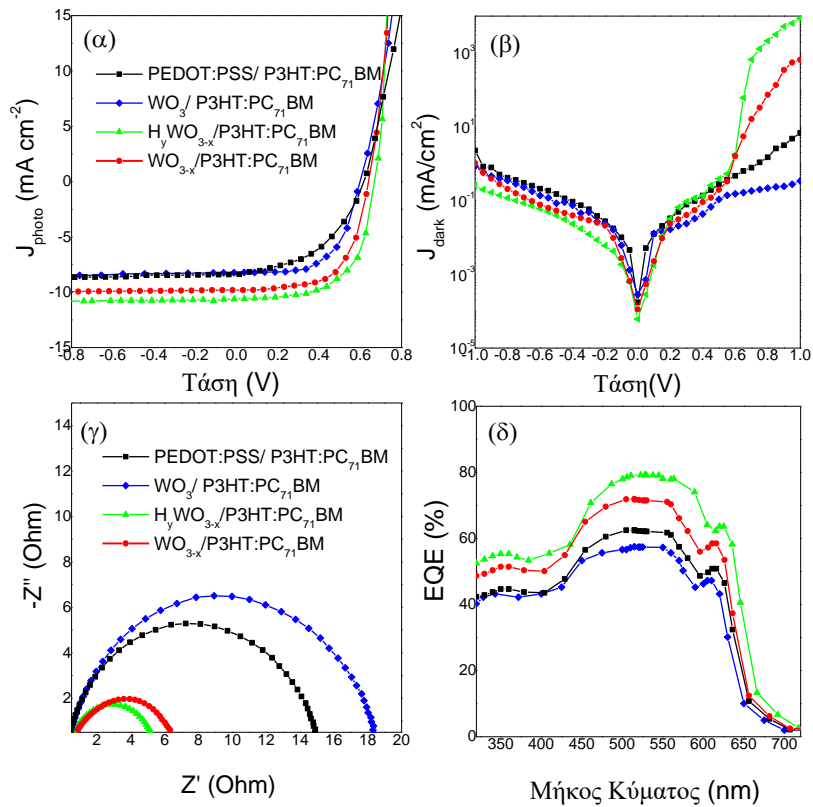
Από το ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 5.27 (α) παρατηρείται πως, οι κατελιγμένες καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, στην περίπτωση των υποστοιχειομετρικών οξειδίων του W, πιθανόν να αποτελούν ένα αγώγιμο μονοπάτι μέσω του οποίου να διευκολύνεται η μεταφορά των

φορέων. Επομένως, αναμένεται μια αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs, όταν τα υμένια WO_{3-x} και H_yWO_{3-x} χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα στρώματα για την εξαγωγή των οπών.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των διατάξεων με το υμένιο P3HT:PC₇₁BM, και έπειτα ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των διατάξεων με το υμένιο PCDTBT:PC₇₁BM. Στο σχήμα 5.28 (α) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης ($J - V$) υπό φωτισμό των διατάξεων OPVs με δομή ITO/οξειδίο του W/P3HT:PC₇₁BM/POM/Al. Όπως παρατηρείται, η εισαγωγή του υποστοιχειομετρικού και του υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου επιφέρει μεγάλη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) από τα 8.2 και 8.4 mA/cm² για τις διατάξεις αναφοράς με το WO_3 και το PEDOT:PSS, αντίστοιχα, στα 9.8 mA/cm² (20 % βελτίωση σε σχέση με τις διατάξεις αναφοράς) και 10.4 mA/cm² (27% βελτίωση σε σχέση με τις διατάξεις αναφοράς) για τις διατάξεις με το WO_{3-x} και το H_yWO_{3-x} , αντίστοιχα (Πίνακας 5.8). Ομοίως, ο συντελεστής πλήρωσης (FF) βελτιώθηκε από τα 0.52 και 0.53 για τις διατάξεις αναφοράς με το WO_3 και το PEDOT:PSS, αντίστοιχα, στα 0.57 και 0.59 για τις διατάξεις με το WO_{3-x} και το H_yWO_{3-x} , αντίστοιχα. Επιπλέον, η τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) αυξήθηκε από τα 0.58 V και 0.59 V για τις διατάξεις αναφοράς με το WO_3 και το PEDOT:PSS, αντίστοιχα, στα 0.63 V και 0.67 V για τις διατάξεις με το WO_{3-x} και το H_yWO_{3-x} , αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, η απόδοση της διάταξης με το υδρογονωμένο οξειδίο του W είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των διατάξεων με το στοιχειομετρικό και το υποστοιχειομετρικό οξειδίο του W, με τιμή ίση με 4.1 %.

Στο σχήμα 5.28 (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης απουσία φωτισμού των παραπάνω διατάξεων. Η διάταξη με το υμένιο WO_{3-x} παρουσιάζει μεγάλη τάση ανοίγματος (της τάξης των 0.55-0.65 V), σε σχέση με τις διατάξεις αναφοράς (0.45-0.55 V), ενώ η διάταξη με το υδρογονωμένο οξειδίο H_yWO_{3-x} παρουσιάζει ακόμα μεγαλύτερη τάση ανοίγματος, που κυμαίνεται στα 0.6 – 0.7 V. Επομένως, το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential, V_{bi}), που είναι η κινητήρια δύναμη διαχωρισμού του εξιτονίου και το ανώτατο όριο της τάσης V_{oc} , αυξάνεται με την εισαγωγή του WO_{3-x} , και ακόμα περισσότερο με το H_yWO_{3-x} ως στρώματος εξαγωγής οπών. Επίσης, παρατηρείται αύξηση του ρεύματος ορθής πόλωσης και μείωση του ανάστροφου ρεύματος, όταν χρησιμοποιούνται τα υμένια ανηγμένων οξειδίων του W, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός αγώγιμου μονοπατιού για την εξαγωγή των οπών, το οποίο εξηγεί και την αύξηση του FF.

Τα διαγράμματα Nyquist του σχήματος 5.28 (γ) ενισχύουν αυτήν την άποψη, στα οποία παρατηρείται μια σημαντική μείωση της σειριακής αντίστασης για τις διατάξεις με τα υμένια ανηγμένων οξειδίων του W. Οι διατάξεις με τα WO_{3-x} και H_yWO_{3-x} εμφανίζουν μικρή σειριακή αντίσταση της τάξης των 6 Ωcm^2 και 5 Ωcm^2 , αντίστοιχα, σε σχέση με τα 18 Ωcm^2 και 15 Ωcm^2 των διατάξεων αναφοράς με το WO_3 και το PEDOT:PSS, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα αυτά, είναι προφανές ότι, η μεταφορά των οπών από το οργανικό στρώμα προς την άνοδο είναι ευνοϊκότερη στις διατάξεις με τα ανηγμένα οξείδια του βολφραμίου ως στρώματα εξαγωγής οπών, γεγονός που εξηγεί την αύξηση των J_{sc} και FF.



Σχήμα 5.28: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης: (α) υπό φωτισμό και (β) απουσία φωτισμού διατάξεων OPVs με δομή γυαλί/ITO/HEL/P3HT:PC₇₁BM/POM/Al, όπου το HEL είναι είτε το υμένιο PEDOT:PSS είτε το υμένιο οξειδίου του W (WO₃, WO_{3-x}, H_yWO_{3-x}). (γ) Διαγράμματα Nyquist και (δ) διαγράμματα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQEs) για τις ίδιες διατάξεις.

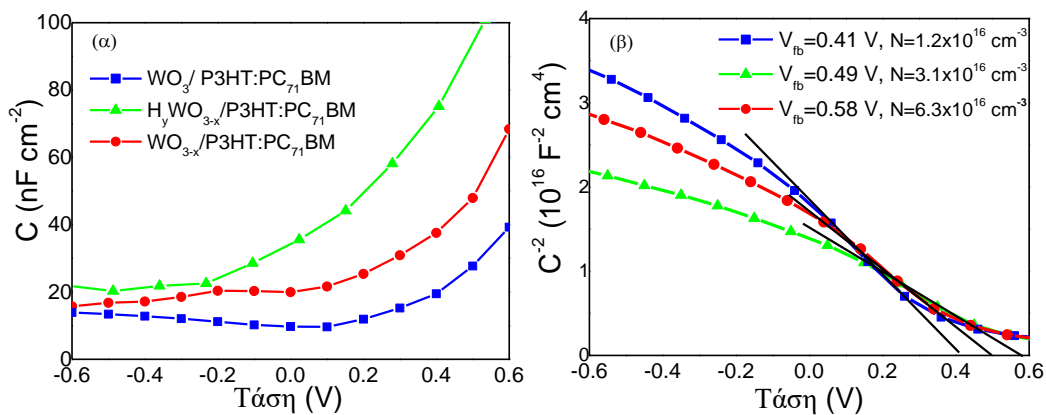
Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υπό φωτισμό διατάξεων OPVs με δομή ITO/PEDOT:PSS ή οξείδιο του W/P3HT:PC₇₁BM/POM/Al.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)	R _s (Ω cm ²)
PEDOT:PSS /P3HT:PC₇₁BM	8.4	0.59	0.53	2.7	15
WO ₃ /P3HT:PC ₇₁ BM	8.21(±0.2)	0.58(±0.02)	0.52(±0.021)	2.6(±0.14)	18
WO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM	9.8	0.63	0.57	3.5	6
H _y WO _{3-x} /P3HT:PC ₇₁ BM	9.72 (±0.16)	0.63(±0.01)	0.57(±0.014)	3.4(±0.13)	5
H_yWO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM	10.4	0.67	0.59	4.1	5
	10.14(±0.10)	0.67(±0.01)	0.58(±0.014)	4.0(±0.11)	

Στο σχήμα 5.28 (δ) φαίνονται τα διαγράμματα της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) των παραπάνω διατάξεων. Οι διατάξεις αναφοράς με τα υμένια WO₃ και PEDOT:PSS εμφανίζουν τη χαρακτηριστική φασματική απόκριση του μείγματος P3HT:PC₇₁BM με μέγιστη τιμή εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) τα 61 % και 58 %, αντίστοιχα, τιμές που είναι σύμφωνες με προηγούμενες μελέτες για διατάξεις με P3HT:PC₇₁BM που παρουσιάζουν όμοιες τιμές πυκνότητας ρεύματος και εξωτερικής κβαντικής απόδοσης^[10]. Για τη διάταξη με το WO_{3-x}, και ειδικότερα για τη διάταξη με το H_yWO_{3-x} (μέγιστη τιμή EQE ≈

78 %), παρατηρείται αύξηση της EQE έως 28 % σε όλη τη φασματική περιοχή, όπου το φωτοενεργό στρώμα απορροφά, σε σχέση με τις διατάξεις αναφοράς. Οι τιμές αυτές σχετίζονται με την αντίστοιχη αύξηση της J_{sc} της διάταξης με τα υμένα ανηγμένων οξειδίων του W σε σχέση με αυτήν των διατάξεων αναφοράς. Θεωρείται, λοιπόν, πως η αύξηση της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης των διατάξεων με το υποστοιχειομετρικό και το υδρογονωμένο οξείδιο του βολφραμίου οφείλεται κυρίως στην αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού εξαγωγής των οπών μέσω των κατελιμμένων καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων αυτών.

Για την περαιτέρω μελέτη των παραπάνω διατάξεων OPVs πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας, όπου οι χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης (C – V) παρουσιάζονται στο σχήμα 5.29 (α).



Σχήμα 5.29: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης (C – V) διατάξεων OPVs με δομή ITO/οξείδιο του W/P3HT:PC₇₁BM/POM/Al. (β) Χαρακτηριστικές καμπύλες Mott-Schottky των ίδιων διατάξεων, παρουσιάζοντας τη γραμμική σχέση (μαύρη γραμμή) στις χαμηλές τάσεις ορθής πόλωσης. Από κάθε καμπύλη έχουν υπολογιστεί η V_{bi} και η πυκνότητα προσμίξεων, N .

Οι μετρήσεις C – V των διατάξεων που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς εμφανίζουν χαρακτηριστικά της διόδου Mott-Schottky, και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του δυναμικού του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential, V_{bi}) και της πυκνότητας προσμίξεων στους οργανικούς ημιαγωγούς. Για το σκοπό αυτό, στο σχήμα 5.29 (β) παρουσιάζονται οι καμπύλες Mott-Schottky, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις C – V των διατάξεων OPVs με υμένα οξειδίου του W ως στρώματα εξαγωγής οπών:

$$C^{-2} = \frac{2}{q\epsilon N} (V_{bi} - V) \quad (5.5)$$

όπου, ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά του μείγματος, N η πυκνότητα των προσμίξεων και q το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου.

Η ανάλυση Mott-Schottky επιτρέπει τον προσδιορισμό της V_{bi} από την τομή του γραμμικού τμήματος της καμπύλης με τον άξονα της τάσης, και την πυκνότητα των προσμίξεων από την κλίση της $C^{-2} - V$. Πιο συγκεκριμένα, μετά την επαφή του οργανικού ημιαγωγού με τη διεπιφάνεια ITO/οξείδιο του W,

εμφανίζεται ένας φραγμός εξαγωγής οπών, καθώς το έργο εξόδου του P3HT είναι 4.4 eV (σχήμα 5.27 (β)), ενώ το έργο εξόδου των υμενίων οξειδίου W είναι 6.0, 5.3 και 5.8 eV για το WO₃, WO_{3-x} και H_γWO_{3-x}, αντίστοιχα (βλ. Κεφάλαιο 4, σχήμα 4.27). Το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εξαρτάται από τη διαφορά των έργων εξόδου, σύμφωνα με τη σχέση:

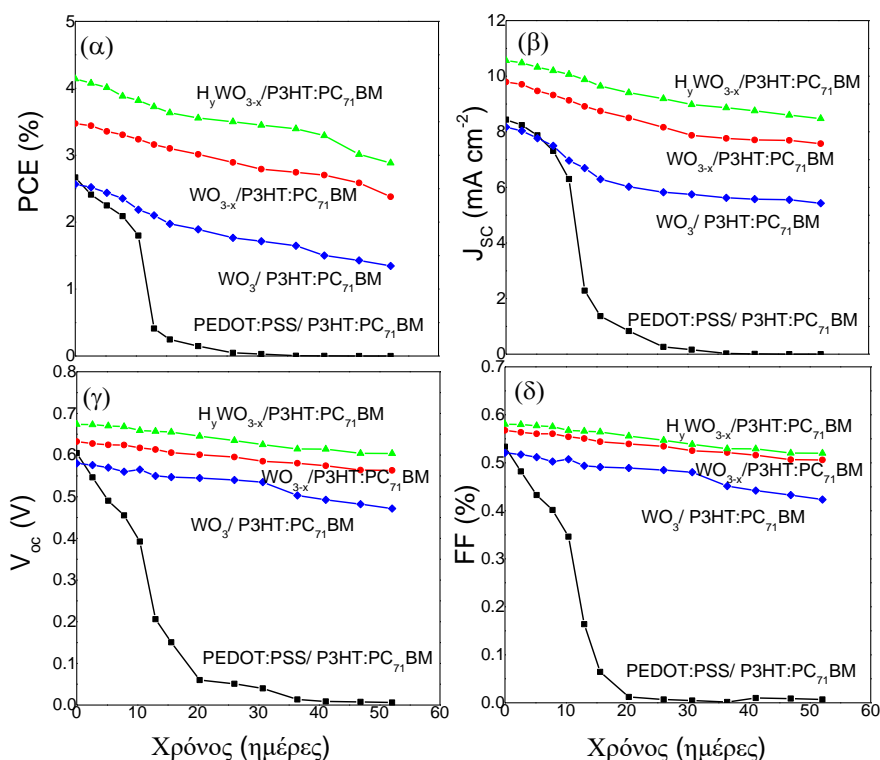
$$eV_{bi} = WF_{P3HT} - WF_{οξειδίουτουW} \quad (5.6)$$

Επομένως, όσο μεγαλύτερο είναι το έργο εξόδου WF του οξειδίου, τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι η V_{bi} της διάταξης. Σημειώνεται πως, θεωρείται ότι οι διεπιφάνειες στην κάθοδο δεν επηρεάζουν την V_{bi}, καθώς όλες οι διατάξεις έχουν την ίδια διεπιφάνεια P3HT:PC₇₁BM/POM/Al. Έτσι, η διάταξη OPV με το WO₃ εμφανίζει V_{bi} = 0.41 V, ενώ οι διατάξεις με το WO_{3-x} και το H_γWO_{3-x} παρουσιάζουν αύξηση της V_{bi} με τιμές 0.49 V και 0.58 V, αντίστοιχα. Η αύξηση της V_{bi} ταιριάζει με τη αύξηση της V_{oc} των διατάξεων με τα ανηγμένα οξείδια του W, υποδεικνύοντας πως η ενσωμάτωση του H_γWO_{3-x} με έργο εξόδου παρόμοιο με του WO₃, ενισχύει το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential) της διάταξης. Ωστόσο, η διάταξη με το WO₃, που παρουσιάζει το μεγαλύτερο έργο εξόδου, εμφανίζει τη μικρότερη V_{bi}. Πιθανότατα, αυτό να οφείλεται σε άλλες παραμέτρους που επηρεάζουν την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια της ανόδου, όπως είναι η απουσία των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και η σχεδόν μονωτική φύση του τριοξειδίου του βολφραμίου.

Επίσης, από την ανάλυση Mott-Schottky υπολογίζεται η πυκνότητα των προσμίξεων, N, του οργανικού ημιαγωγού (P3HT). Από το σχήμα 5.29 (β) προκύπτει πως η πυκνότητα προσμίξεων είναι δύο φορές μεγαλύτερη για τη διάταξη με το υδρογονωμένο οξείδιο του W (N = 6.3·10¹⁶ cm⁻³) σε σχέση με τη διάταξη με το υποστοιχειομετρικό οξείδιο του W (N = 3.1·10¹⁶ cm⁻³) και τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή της διάταξης με το στοιχειομετρικό οξείδιο του W (N = 1.2·10¹⁶ cm⁻³). Επειδή το γραμμικό τμήμα της καμπύλης C² - V εμφανίζεται κοντά στη V_{bi}, η υπολογιζόμενη πυκνότητα προσμίξεων αντιστοιχεί στην πυκνότητα φορτίου στην περιοχή της επαφής της ανόδου. Η μεγάλη πυκνότητα φορτίου κοντά στην επαφή μπορεί να προκαλέσει μετατόπιση του επιπέδου Fermi του πολυμερούς προς τα κάτω (πλησιάζοντας το επίπεδο HOMO του πολυμερούς), με αποτέλεσμα την ευνοϊκότερη μεταφορά φορτίου προς την επαφή. Η αύξηση της πυκνότητας προσμίξεων του πολυμερούς, όταν χρησιμοποιείται το υδρογονωμένο οξείδιο του W ως στρώμα εξαγωγής οπών, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός πως, η επιφάνεια των οξειδίων του βολφραμίου, ακόμα και στην περίπτωση του στοιχειομετρικού οξειδίου, παρουσιάζει κάποιες ατέλειες, η συντριπτική πλειοψηφία των οποίων είναι κενές θέσεις οξυγόνου αρνητικά φορτισμένες. Όταν αυτό το αρνητικό φορτίο χώρου είναι παρόν στη διεπιφάνεια της ανόδου, οι οπές μπορεί να μεταφερθούν από το P3HT και να επανασυνδεθούν με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται παγιδευμένα στις κενές θέσεις οξυγόνου, οδηγώντας σε μείωση των προσμίξεων του P3HT. Αντίθετα, στην περίπτωση του υδρογονωμένου οξειδίου του W, οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι κατειλημμένες από άτομα υδρογόνου, εξαλείφοντας το αρνητικό

φορτίο χώρου, και κατά συνέπεια περιορίζοντας τις σπές μέσω ενός μεγάλου φραγμού εξαγωγής σπών στη διεπιφάνεια P3HT/ H_yWO_{3-x} (αφού το επίπεδο HOMO του P3HT εντοπίζεται στα 5.6 eV και η ζώνη σθένους του H_yWO_{3-x} εντοπίζεται στα 7.7 eV, βλ. σχήμα 5.27 (α)).

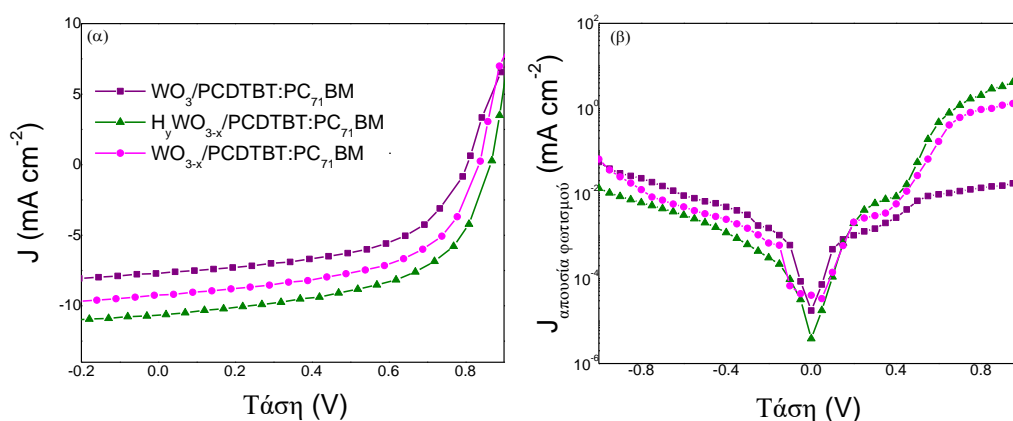
Στη συνέχεια εξετάζεται η σταθερότητα των διατάξεων με υμένα οξειδίου του W και PEDOT:PSS ως στρώματα εξαγωγής σπών σε συνάρτηση με το χρόνο, σχήμα 5.30.



Σχήμα 5.30: Μελέτη σταθερότητας διατάξεων OPVs με υμένα οξειδίου του W και PEDOT:PSS μετά από 50 μέρες: (α) Απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE), (β) πυκνότητα ρεύματος (J_{sc}), (γ) τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) και (δ) συντελεστή πλήρωσης (FF).

Μετά από 20 μέρες, παρατηρείται τεράστια μείωση σε όλα τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της διάταξης αναφοράς με το PEDOT:PSS, φτάνοντας σχεδόν μηδενικές τιμές, η οποία οφείλεται στην όξινη φύση του PSS. Αντίθετα, όλες οι διατάξεις με υμένα οξειδίου του W είναι αρκετά σταθερές με τις τιμές της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) να παραμένουν πάνω από το 80 % των αρχικών τιμών τους, ακόμα και μετά από 50 μέρες. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές της τάσης ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , και του συντελεστή πλήρωσης, FF, παραμένουν σχεδόν σταθερές (σχήμα 5.30 (γ) και (δ)), ενώ οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, J_{sc} , παρουσιάζουν μικρή μείωση (σχήμα 5.30 (β)), οδηγώντας σε μικρή μείωση της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (σχήμα 5.30 (α)). Επομένως, τα υμένα οξειδίου του βολφραμίου ως στρώματα εξαγωγής σπών σε διατάξεις OPVs, προστατεύουν το οργανικό στρώμα από την εισαγωγή υγρασίας και οξυγόνου, που μπορεί να καταστρέψουν το φωτοενεργό στρώμα, βελτιώνοντας τη σταθερότητα των διατάξεων.

Τέλος, προκειμένου να αποδειχθεί η καθολικότητα της χρήσης των υμενίων οξειδίου του βολφραμίου ως αποδοτικών στρωμάτων εξαγωγής οπών σε Οργανικές Φωτοβολταϊκές διατάξεις, κατασκευάστηκαν OPVs που βασίζονται στο μείγμα PCDTBT:PC₇₁BM πάχους 100 nm. Στο σχήμα 5.31 (α) και (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V υπό και χωρίς φωτισμό, αντίστοιχα, των διατάξεων OPVs με δομή ITO/οξείδιο του W/PCDTBT:PC₇₁BM/POM/Al. Η εισαγωγή υμενίων υποστοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου αποδείχθηκε και πάλι ευνοϊκή για την απόδοση των διατάξεων σε σύγκριση με την απόδοση της διάταξης με το WO₃. Πιο συγκεκριμένα, η V_{oc}, η J_{sc} και FF αυξήθηκαν από τα 0.8 V, 8.9 mA/cm² και 0.56 για τη διάταξη με το υμένιο WO₃, στα 0.84 V, 9.9 mA/cm² και 0.62 για τη διάταξη με το WO_{3-x} και στα 0.89 V, 10,5 mA/cm² και 0.64 για τη διάταξη με το υμένιο H_γWO_{3-x} (Πίνακας 5.9).



Σχήμα 5.31: Χαρακτηριστικές καμπύλες J – V διατάξεων OPVs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του W/PCDTBT:PC₇₁BM/POM/Al.

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υπό φωτισμό διατάξεων OPVs με δομή γυαλί/ITO/οξείδιο του W/PCDTBT:PC₇₁BM/POM/Al.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
WO₃/PCDTBT:PC₇₁BM	8.9	0.80	0.56	3.9
	8.72 (±0.19)	0.77(±0.02)	0.54(±0.018)	3.8(±0.15)
WO_{3-x}/PCDTBT: PC₇₁BM	9.9	0.84	0.62	5.2
	9.88 (±0.14)	0.83(±0.01)	0.61(±0.014)	5.1(±0.11)
H_γWO_{3-x}/PCDTBT: PC₇₁BM	10.5	0.89	0.64	6.0
	10.42 (±0.12)	0.88(±0.01)	0.63(±0.014)	5.9(±0.11)

Επομένως, η διάταξη με το υδρογονωμένο οξείδιο του βολφραμίου παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση με τιμή 6.0 %, σε σχέση με το 3.9 % και 5.2 % των διατάξεων με το WO₃ και WO_{3-x}, αντίστοιχα, αποδεικνύοντας πως η χρήση των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου είναι μια καθολική μέθοδος βελτίωσης της απόδοσης και της σταθερότητας των διατάξεων OPVs, ανεξάρτητα από τα φωτοενεργά στρώματα.

Συμπερασματικά, και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 4.2.3, η εισαγωγή υδρογόνου στο πλέγμα των υμενίων οξειδίου του βολφραμίου, επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των διατάξεων OPVs, όταν τα υμένια αυτά χρησιμοποιηθούν ως στρώματα εξαγωγής οπών. Η υψηλή απόδοση της διάταξης OPV με το H_2WO_{3-x} οφείλεται στις κατειλημμένες καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου και στο υψηλό έργο εξόδου του, με αποτέλεσμα την ευνοϊκότερη ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων και την ευκολότερη εξαγωγή των οπών.

5.3 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό, στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) και σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs), αντίστοιχα. Η ενσωμάτωση υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W στις διατάξεις OLEDs και OPVs, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων, αυξάνει την απόδοσή τους, σε σχέση με τις διατάξεις που βασίζονται στα στοιχειομετρικά οξείδια του μολυβδαινίου και βολφραμίου. Πιο συγκεκριμένα, η βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας των διατάξεων OLEDs και OPVs, άρα η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων, αποδόθηκαν στην ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια υδρογονωμένου οξειδίου/οργανικού ημιαγωγού, λόγω της εμφάνισης κατειλημμένων ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα και ειδικά κοντά στο επίπεδο Fermi των οξειδίων και στη διατήρηση του υψηλού έργου εξόδου τους, μειώνοντας το φραγμό έγχυσης/εξαγωγής των οπών και διευκολύνοντας τη μεταφορά τους από και προς τον οργανικό ημιαγωγό.

Το παραπάνω υποστηρίχθηκε από τις ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων έγχυσης/εξαγωγής οπών (HoLe Only Devices), όπου παρατηρήθηκε αύξηση της ευκινήσιμης των οπών στις διατάξεις με τα υδρογονωμένα οξείδια του Mo και W, με αποτέλεσμα της δημιουργίας ωμικής επαφής διευκολύνοντας τη μεταφορά και την έγχυση/εξαγωγή των οπών.

Επιπλέον, οι διατάξεις με τα υμένια οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής οπών παρουσίασαν βελτιωμένη σταθερότητα. Συνεπώς, τα μεταλλικά οξείδια προστατεύουν το οργανικό στρώμα των διατάξεων από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και παρατείνουν το χρόνο ζωής τους.

Τέλος, η βελτίωση της απόδοσης των διατάξεων ήταν καθολική και ανεξάρτητη από το είδος της διάταξης (OLED ή OPV) καθώς και το είδος του ενεργού υμενίου της κάθε διάταξης.

Βιβλιογραφία

- [1] L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, P. Argitis, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 887.
- [2] R.-Q. Png, P.-J. Chia, J.-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S.-H. Khong, H.S.O. Cahn, J.H. Burroughess, L.-L. Chua, R.H. Friend, P.K.H. Ho, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 152.
- [3] J. Fang, B.H. Wallikewitz, F. Gao, G. Tu, C. Muller, G. Pace, R.H. Friend, W.T.S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 68.
- [4] D. Karda, L.P. Lu, M.H. song, H.J. Snaith, R.H. Friend, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3194.
- [5] L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, A.M. Douvas, D.G. Georgiadou, S. Kennou, N.A. Stathopoulos, V. Constantoudis, P. Argitis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013, **114**, 205.
- [6] M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, A. Soultati, N. Boukos, S. Gardelis, L.C. Palilis, M. Fakis, G. Skoulatakis, S. Kennou, M. Botzakaki, S. Georga, C.A. Krontiras, F. Auras, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, T.A. Papadopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1400214.
- [7] E. Polydorou, E. Makarona, A. Soultati, D.G. Georgiadou, T. Kyrasta, T. Speliotis, C. Tsamis, N. Papanikolaou, I. Kostis, A. Kokkoris, D. Davazoglou, M. Vasilopoulou, *Microelectron. Eng.*, 2014, **119**, 100-104.
- [8] V. Papamakarios, E. Polydorou, A. Soultati, N. Droseros, D. Tsikritzis, A.M. Douvas, L.C. Palilis, M. Fakis, S. Kennou, P. Argitis, M. Vasilopoulou, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**, 1194-1205.
- [9] E. Polydorou, A. Soultati, M. Vasilopoulou, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 691-703.
- [10] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1323.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΩΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Mo ΚΑΙ W ΜΕΣΩ ΑΝΟΠΤΗΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ ΩΣ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΟΠΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ

6.1 Εισαγωγή

Όπως περιγράφηκε αναλυτικά στα Κεφάλαια 4 και 5, τα υμένα των υποστοιχειομετρικών οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου αποτελούν αποδοτικά στρώματα εξαγωγής οπών των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, καθώς η μεταφορά των οπών από το HOMO του πολυμερούς προς την άνοδο γίνεται με έναν ευνοϊκότερο τρόπο, σε σχέση με τα υμένα στοιχειομετρικών οξειδίων του Mo και W, γεγονός που οφείλεται στη δημιουργία κατελιημμένων καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των υποστοιχειομετρικών οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi. Εκτός από την αποτελεσματικότερη μεταφορά φορέων φορτίου τα υμένα των μεταλλικών οξειδίων αναμένεται να τροποποιήσουν την νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα των φωτοενεργών υμενίων, όταν αυτά χρησιμοποιηθούν ως υποκείμενα διεπιφανειακά στρώματα σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις^[1]. Όπως είναι γνωστό, η τροποποίηση της νανομορφολογίας του φωτοενεργού υμενίου μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των διατάξεων, καθώς βελτιώνει τις ιδιότητες μεταφοράς φορέων, και άρα την αγωγιμότητα του υμενίου, οδηγώντας σε μείωση της σειριακής αντίστασης^[2]. Παρόλο που η θερμική ανόπτηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος τροποποίησης της νανομορφολογίας του πολυμερούς-δότη, η κρυσταλλικότητα μπορεί επίσης να βελτιωθεί με την τροποποίηση της επιφάνειας των διεπιφανειακών μεταλλικών οξειδίων. Ο Widjoparko και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων του οξειδίου του νικελίου που χρησιμοποιήθηκε ως στρώμα εξαγωγής οπών (Hole Extraction Layer, HEL) στη μορφολογία του υμενίου μείγματος πολυμερούς – φουλερενίου^[3]. Έδειξαν πως οι διαφορές στην απόδοση των διατάξεων οφείλονται στην τροποποίηση της μορφολογίας κοντά στη διεπιφάνεια με τα στρώματα εξαγωγής οπών (HELs), που σχετίζεται με την επιφανειακή πολικότητα και την επιφανειακή τραχύτητα των στρωμάτων εξαγωγής οπών (HELs). Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου «Υλικά για Νανολιθογραφία και Οργανικά Ηλεκτρονικά» του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έδειξε πως η εναπόθεση διαφόρων πολυμερών πάνω σε υμένα μεταλλικών οξειδίων, των οποίων η επιφάνεια έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, επηρέασε την κρυσταλλικότητα τους, οδηγώντας σε αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs^[4].

Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διατάξεων OPVs χρησιμοποιώντας υμένα υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου ως στρώματα εξαγωγής οπών, τα οποία πρώτα έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα. Αν και η θερμική ανόπτηση είναι μια παραδοσιακή μέθοδος θέρμανσης διαφόρων υμενίων, η διάρκεια και η θερμοκρασία ανόπτησης μπορεί να είναι

προβληματικές κατά τη διάρκεια κατασκευής μιας διάταξης OPV. Η ανόπτηση με μικροκύματα είναι μια εναλλακτική μέθοδος θέρμανσης, η οποία προσφέρει γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης, προκαλώντας δονήσεις, άρα και θέρμανση μόνο των δεσμών O-H, χωρίς να θερμαίνεται το υπόλοιπο πλέγμα του υλικού. Αποδεικνύεται πως, μια μικρή έκθεση σε μικροκύματα (μερικών λεπτών) των υμενίων H_yMoO_{3-x} και H_yWO_{3-x} δεν επηρεάζει τη χημική σύσταση των οξειδίων. Παρόλα αυτά, σημαντική διαφορά παρατηρείται στη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των υμενίων των οξειδίων, σύμφωνα με τις μετρήσεις της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM), Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) και Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD), καθώς τα άμορφα υμένια των οξειδίων μετατρέπονται σε κρυσταλλικά (κυρίως αυτά του H_yMoO_{3-x}) μετά την ανόπτσή τους με μικροκύματα. Επιπλέον, η ανόπτηση με μικροκύματα των υμενίων των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W, μετατοπίζει το έργο εξόδου τους σε υψηλότερες ενέργειες, βελτιώνοντας τη μεταφορά των οπών, άρα και την απόδοση των διατάξεων OPVs. Τέλος, η έκθεση των υμενίων των οξειδίων σε μικροκύματα, επηρεάζει τη νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα του φωτοενεργού υμενίου (P3HT:PC₇₁BM) που εναποτίθεται πάνω σε αυτά, βελτιώνοντας τη μεταφορά των φορέων και επομένως, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων OPVs.

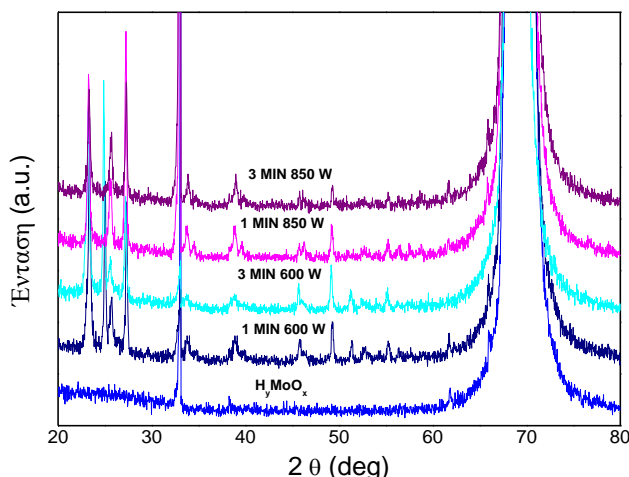
6.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.2.1 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένων σε Μικροκύματα Υμενίων των Υδρογονωμένων Οξειδίων του Mo και W

6.2.1.1 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένων σε Μικροκύματα Υμενίων των Υδρογονωμένων Οξειδίων του Mo

Τα *εκτεθειμένα σε μικροκύματα υμένια του υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου* (στο εξής θα αναφέρονται ως *mw-H_yMoO_{3-x}*) εναποτέθηκαν με ένα σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD), όπου το περιβάλλον της εναπόθεσης περιείχε υδρογόνο (Forming Gas, FG, βλ. Κεφάλαιο 3.2) και στη συνέχεια εκτέθηκαν σε ακτινοβολία μικροκυμάτων διαφορετικής ισχύος (100 W – 850 W) για 1 λεπτό και 3 λεπτά. Σημειώνεται πως, προκειμένου να ελεγχθεί η υπόθεση πως με την έκθεση σε μικροκύματα δονούνται (και άρα θερμαίνονται) μόνο οι δεσμοί O-H των οξειδίων, στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά υμένια οξειδίου του Mo υπέστησαν επίσης ανόπτηση με μικροκύματα. Όλα τα υμένια παρέμειναν ανεπηρέαστα από την ανόπτηση, ενώ για χρόνους ανόπτησης πάνω από 10 λεπτά, παρατηρήθηκε αποφλοιώση των υμενίων από το υπόστρωμα.

Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) των υμενίων H_yMoO_{3-x} πάχους 20 nm, πριν και μετά την ανόπτσή τους με μικροκύματα ισχύος 600 W και 850 W για 1 λεπτό και 3 λεπτά. Παρατηρείται πως, το υμένιο H_yMoO_{3-x} είναι άμορφο, όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4, ενώ η ανόπτηση με μικροκύματα προκαλεί την εμφάνιση πολλών κορυφών στα διαγράμματα XRD των υμενίων *mw-H_yMoO_{3-x}*, επηρεάζοντας την ατομική διάταξη των υμενίων.



Σχήμα 6.1: Ακτινοδιαγράμματα XRD υμενίων των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo $H_{\gamma}MoO_{3-x}$ πριν και μετά την ανόπτσή τους με μικροκύματα ισχύος 600 W και 850 W για 1 λεπτό και 3 λεπτά.

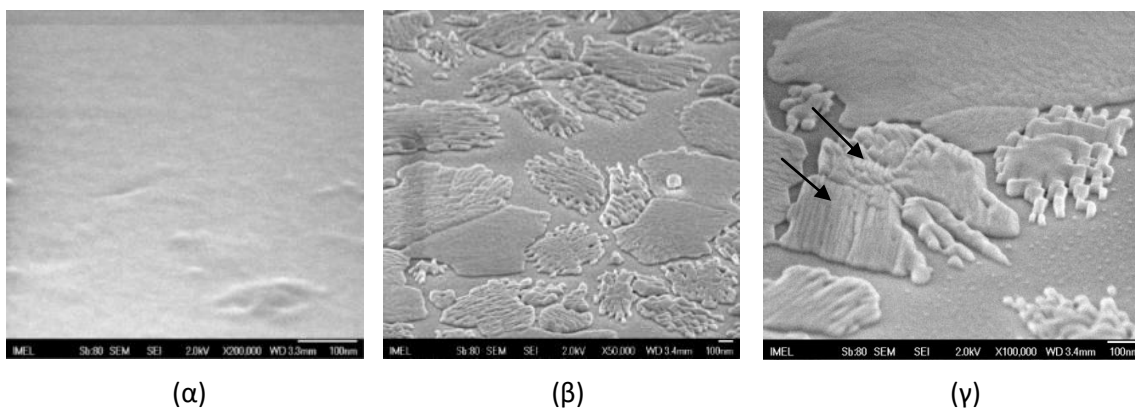
Πιο συγκεκριμένα, η ανόπτωση στα 600 W για 1 λεπτό προκαλεί την εμφάνιση πολλών κορυφών, η ένταση των οποίων παραμένει σχεδόν αναλλοίωτη για ανόπτωση σε μεγαλύτερους χρόνους ή μεγαλύτερης ισχύος. Όλες οι κορυφές που εμφανίστηκαν στα διαγράμματα XRD μετά την ανόπτωση με μικροκύματα αντιστοιχούν σε ενώσεις υποστοιχειομετρικού οξειδίου του Mo, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1, καθώς με τη μέθοδο XRD είναι δύσκολο να ανιχνευτούν ενώσεις με υδρογόνο. Επίσης, από τον Πίνακα 6.1 παρατηρείται πως οι κορυφές XRD αντιστοιχούν σε διαφορετικά επίπεδα, δηλαδή τα υμένια $m\omega-H_{\gamma}MoO_{3-x}$ δεν έχουν συγκεκριμένη δομή, όπως παρατηρείται και από τις εικόνες του Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) του σχήματος 6.2, όπου παρουσιάζονται οι επιφάνειες υμενίων $H_{\gamma}MoO_{3-x}$ πριν και μετά την ανόπτωση με μικροκύματα.

Το υμένιο $H_{\gamma}MoO_{3-x}$ εμφανίζει λεία επιφάνεια με κόκκους διαστάσεων κάτω από 100 nm (σχήμα 6.2 (α)), ενώ η ανόπτωση του υμενίου προκαλεί το σχηματισμό μεγάλων κόκκων με διαστάσεις 1 μm (σχήμα 6.2 (β)), πιθανόν κρυσταλλικούς, σύμφωνα και με τις μετρήσεις XRD. Ο σχηματισμός τόσο μεγάλων κρυστάλλων στην επιφάνεια του υμενίου $m\omega-H_{\gamma}MoO_{3-x}$, ο οποίος δεν παρατηρείται στην επιφάνεια του $m\omega-H_{\gamma}WO_{3-x}$, όπως θα περιγραφεί στο Κεφάλαιο 6.2.1.2, σχετίζεται με το δισδιάστατο χαρακτήρα του οξειδίου του μολυβδαινίου^[5], σε αντίθεση με τον τρισδιάστατο χαρακτήρα του οξειδίου του βολφραμίου^[6] (βλ. Κεφάλαιο 4). Έτσι, ενώ τα οκτάεδρα WO_6 του οξειδίου του βολφραμίου συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις κατά μήκος των τριών διαστάσεων, τα αντίστοιχα οκτάεδρα του οξειδίου του μολυβδαινίου συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις κατά μήκος των δύο διαστάσεων και με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals κατά μήκος της τρίτης διάστασης. Υποθέτοντας πως, η κρυστάλλωση των υμενίων ξεκινά από ένα ενεργητικά ευνοϊκό σημείο, κάθε κρύσταλλος, στην περίπτωση του $H_{\gamma}WO_{3-x}$, περιορίζεται συμμετρικά από παρόμοιους κρυστάλλους που δημιουργούνται γύρω του, με αποτέλεσμα η ανάπτυξή του να σταματά, όπως και η ανάπτυξη των υπολοίπων κρυστάλλων.

Πίνακας 6.1: Αντιστοίχιση κορυφών των διαγραμμάτων XRD με τις πιθανές ενώσεις μολυβδαινίου και κρυσταλλικών επιπέδων.

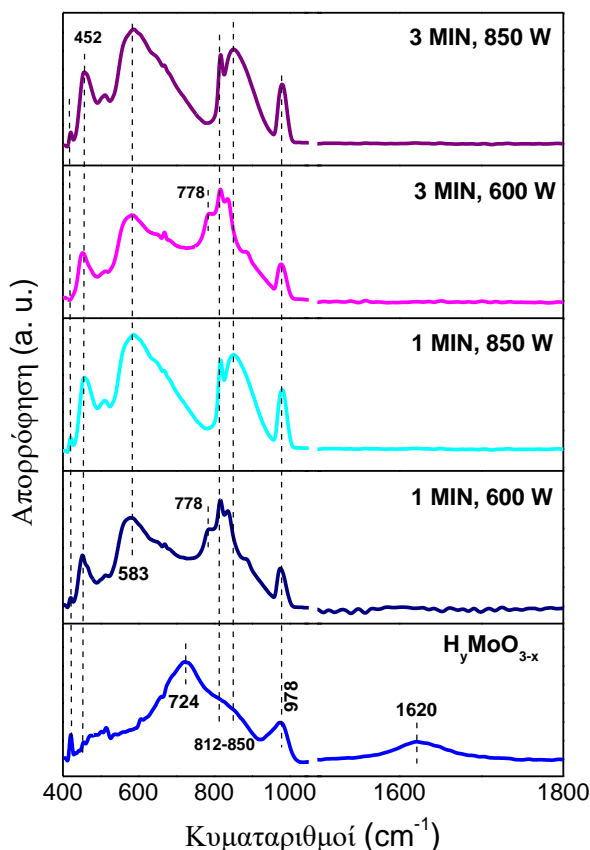
2θ (°)	Ένωση	Κρυσταλλογραφικό Επίπεδο
12.74	MoO ₃	[0 0 1], [0 2 0]
	Mo ₉ O ₂₆	[1 -1 1], [2 0 1]
23.32	MoO ₃	[1 0 0], [0 2 0], [1 1 0]
	Mo ₉ O ₂₆	[-1 3 1], [-1 1 1]
25.07	Mo ₉ O ₂₆	[-2 1 1]
25.71	MoO ₃	[0 0 2], [0 2 0], [0 4 0], [2 1 0]
	Mo ₉ O ₂₆	[-1 1 2]
27.32	MoO ₃	[0 1 1], [0 2 1]
	Mo ₉ O ₂₆	[2 -3 1], [-3 1 0]
	Mo ₄ O ₁₁	[6 1 0]
	Mo ₉ O ₂₃	[1 1 2]
	Mo ₁₇ O ₄₇	[3 2 1]
38.99	MoO ₃	[1 0 2], [0 6 0], [0 2 0]
45.87	MoO ₃	[0 0 8], [2 0 0]
	Mo ₉ O ₂₃	[1 2 1]
49.24	MoO ₃	[0 2 0], [2 2 0], [0 0 2]
	Mo ₉ O ₂₆	[5 1 5]
51.48	Mo ₄ O ₁₁	[-8 1 3]
52.75	MoO ₃	[1 0 -4], [2 1 1], [0 8 0]
	Mo ₉ O ₂₆	[3 2 3]
	Mo ₄ O ₁₁	[2 3 1]
55.16	MoO ₃	[1 2 0], [0 2 2], [1 1 2]
	Mo ₉ O ₂₃	[3 1 6]
	Mo ₄ O ₁₁	[11 2 1]
61.71	MoO ₃	[2 6 0], [4 3 0]

Αντίθετα, στην περίπτωση του H_γMoO_{3-x}, που παρουσιάζει μια στρωματική δομή, οι κρύσταλλοι, αρχικά, αναπτύσσονται κατά μήκος των δύο διαστάσεων του στρώματος, και όταν τα όριά τους συναντηθούν, η ανάπτυξή τους συνεχίζει κατά μήκος της τρίτης διάστασης, λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals κατά μήκος της, με αποτέλεσμα να αλληλοεπικαλύπτονται και να δημιουργείται ένα συσσωμάτωμα κρυστάλλων (σχήμα 6.2 (β) και (γ)). Λόγω της τυχαίας κατανομής των ενεργητικά ευνοϊκών σημείων, όπου ξεκινά η κρυστάλλωση των υμενίων, οι κρύσταλλοι είναι επίσης τυχαία κατανομημένοι στην επιφάνεια των υμενίων, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.2 (β) και (γ), το οποίο εξηγεί την έλλειψη συγκεκριμένης δομής των υμενίων mw-H_γMoO_{3-x}. Οι ασθενείς δεσμοί Van der Waals διασφαλίζουν την απελευθέρωση των τάσεων των υμενίων, οι οποίες διαφορετικά θα ήταν πολύ ισχυρές, λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο μέγεθος των κρυστάλλων σε σχέση με το πάχος του υμενίου (20 nm).



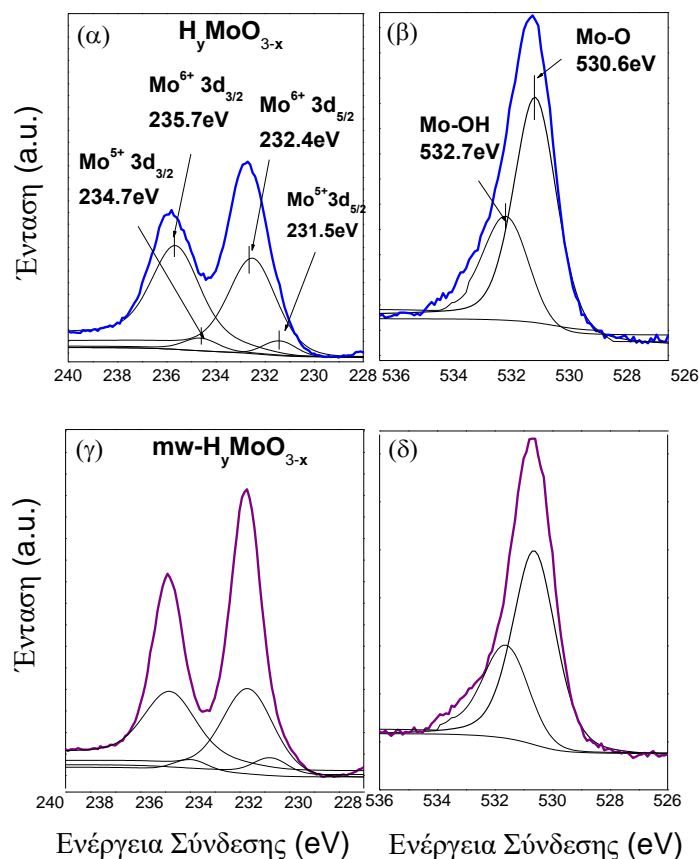
Σχήμα 6.2: Εικόνες SEM της επιφάνειας του υμενίου $H\gamma MoO_{3-x}$ πάχους 20 nm: (α) πριν και (β) μετά την ανόπτησή του με μικροκύματα ισχύος 850 W για 3 λεπτά. (γ) Εικόνα SEM υμενίου $m\omega-H\gamma MoO_{3-x}$ (ισχύος 850 W για 3 λεπτά), όπου τα βέλη υποδεικνύουν την πολυεπίπεδη δομή ενός κρυστάλλου. Επίσης παρατηρείται ο τυχαίος προσανατολισμός των κρυστάλλων.

Στο σχήμα 6.3 φαίνονται τα φάσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FTIR) των υμενίων $H\gamma MoO_{3-x}$ πάχους 20 nm, πριν και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα ισχύος 600 W και 850 W για 1 λεπτό και 3 λεπτά. Από τα φάσματα FTIR παρατηρείται πως, στην περίπτωση του $H\gamma MoO_{3-x}$, παρουσιάζεται μια κορυφή στα 1620 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις των αλυσίδων $Mo-O-H$ ^[7]. Η κορυφή αυτή εξαφανίζεται μετά την ανόπτηση με μικροκύματα, υποδεικνύοντας την αναδιάταξη των ιόντων Mo, O και H στο χώρο. Επίσης, στο φάσμα FTIR του υμενίου $H\gamma MoO_{3-x}$ παρουσιάζονται οι κορυφές στα 724 cm^{-1} και στην περιοχή $812 - 850\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχούν στις δονήσεις των αλυσίδων $Mo-O-Mo$, καθώς και μια άλλη κορυφή στα 978 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στις δονήσεις των δεσμών $Mo=O$ ^[8]. Η ανόπτηση με μικροκύματα στα 600 W προκαλεί μια μετατόπιση προς τη μπλε φασματική περιοχή της κορυφής από τα 724 cm^{-1} στα 583 cm^{-1} , ενώ εμφανίζονται δύο νέες κορυφές στα 812 cm^{-1} και στα 850 cm^{-1} . Το μέγεθος της μετατόπισης των κορυφών υποδεικνύει την ατομική αναδιάταξη που λαμβάνει χώρα στο υμένιο μετά την ανόπτησή του. Η κορυφή στα 978 cm^{-1} παρατηρείται σε όλα τα φάσματα FTIR, υποδεικνύοντας πως οι δεσμοί $Mo=O$ εξακολουθούν να υπάρχουν στα υμένια ακόμα και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως, η ένταση της ισχύος ανόπτησης παίζει σημαντικό ρόλο στην ατομική αναδιάταξη των υμενίων $m\omega-H\gamma MoO_{3-x}$, αντίθετα με τα υμένια $m\omega-H\gamma WO_{3-x}$, όπως περιγράφεται παρακάτω. Για παράδειγμα, για την περίπτωση της ανόπτησης στα 600 W, παρατηρείται μια κορυφή στα 778 cm^{-1} , η οποία απουσιάζει από τα φάσματα FTIR των 850 W, το οποίο μπορεί να οφείλεται στους ασθενείς δεσμούς Van der Waals, που επιτρέπουν στα άτομα να κινούνται πιο εύκολα σε ορισμένες κατευθύνσεις, μέχρι να χαλαρώσουν σε περιοχές με μικρότερη ενέργεια.



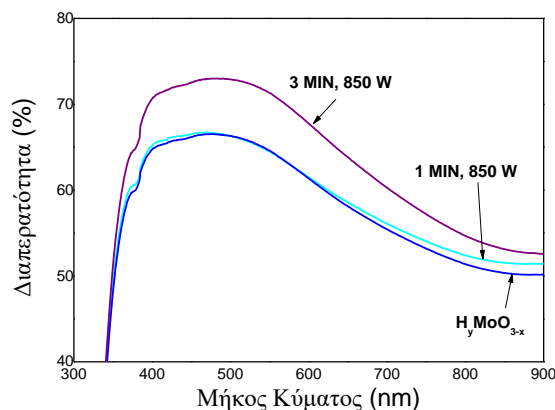
Σχήμα 6.3: Φάσματα FTIR υμενίων H_yMoO_{3-x} πριν και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα ισχύος 600 W και 850 W για 1 λεπτό και 3 λεπτά.

Στο σχήμα 6.4 (α), (β) και (γ), (δ) παρουσιάζονται τα φάσματα Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS) των υμενίων H_yMoO_{3-x} και $pw-H_yMoO_{3-x}$ με ισχύ ανόπτησης στα 850 W για 3 λεπτά, αντίστοιχα. Από τα φάσματα XPS παρατηρείται πως το υμένιο H_yMoO_{3-x} περιέχει ιόντα Mo^{5+} και OH^- (σχήμα 6.4 (α) και (β)), όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.2.1. Στην περίπτωση του $pw-H_yMoO_{3-x}$, όπως και προηγουμένως, ανιχνεύονται ιόντα OH^- (σχήμα 6.4 (γ) και (δ)), όμως, σε σχετικά μικρότερες συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι η μικρή αυτή διαφορά της συγκέντρωσης ιόντων OH^- αποτελεί και το όριο του οργάνου, δεν επιχειρήθηκε η συσχέτισή της με την ισχύ και τη διάρκεια της ανόπτησης. Από τα φάσματα XPS συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η ανόπτηση με μικροκύματα των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του Mo προκαλεί μια μικρή μείωση της περιεκτικότητας σε ιόντα υδρογόνου, η οποία φαίνεται και στα φάσματα διαπερατότητας του σχήματος 6.5 για τα υμένια υδρογονωμένου οξειδίου πάχους 30 nm πριν και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα ισχύος 850 W για 1 λεπτό και 3 λεπτά.



Σχήμα 6.4: Φάσματα XPS των εσωτερικών τροχιακών 3d του Mo υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του Mo: (α) πριν και (γ) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 3 λεπτά. Φάσματα XPS του τροχιακού 1s του οξυγόνου των ίδιων υμενίων: (β) πριν και (δ) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 3 λεπτά.

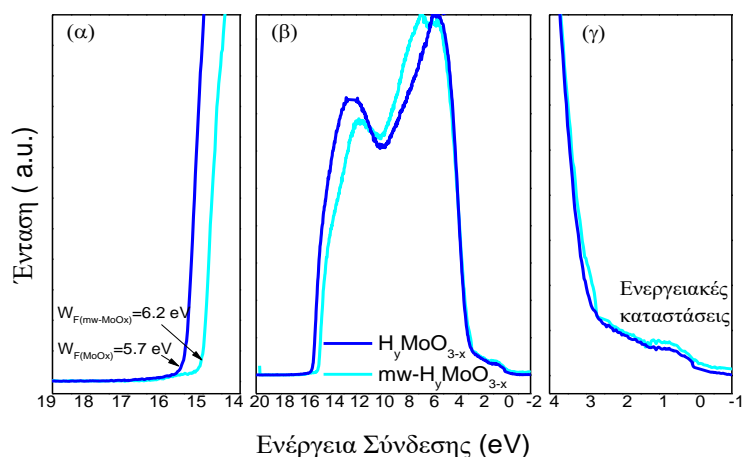
Ενώ το στοιχειομετρικό οξείδιο MoO_3 είναι διαφανές με ενεργειακό χάσμα στα 3.15 eV (βλ. Κεφάλαιο 4.2.1), τα υποστοιχειομετρικά και υδρογονωμένα οξείδια απορροφούν φως με ενέργειες κάτω από το ενεργειακό χάσμα, λόγω της δημιουργίας καταστάσεων μέσα σε αυτό, στις οποίες οφείλεται ο μπλε χρωματισμός των υμενίων. Από το σχήμα 6.5 παρατηρείται πως, η ανόπτηση στα 850 W για 1 λεπτό προκαλεί μια μικρή αύξηση της διαπερατότητας του υμενίου, η οποία αυξάνεται περαιτέρω φτάνοντας σε κορεσμό στα 3 λεπτά ανόπτησης. Η διαπερατότητα αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο ανόπτησης στη φασματική περιοχή κοντά στο υπέρυθρο, η οποία εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από την περιεκτικότητα σε υδρογόνο, ενώ η διαπερατότητα στην περιοχή 300 – 600 nm δεν επηρεάζεται αρχικά από τη σύντομη ανόπτηση, αυξάνεται όμως σημαντικά μετά τα 3 λεπτά. Η αυξημένη διαπερατότητα των οξειδίων μπορεί να συμβάλλει σε καλύτερη συλλογή της φωτεινής ακτινοβολίας από το υπερκείμενο ενεργό υμένιο των φωτοβολταϊκών διατάξεων, αυξάνοντας την απόδοσή τους.



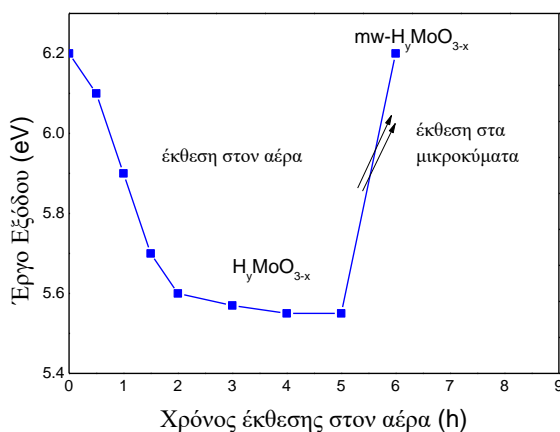
Σχήμα 6.5: Φάσματα διαπερατότητας υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 1 λεπτό και 3 λεπτά. Ανόπτηση σε μεγαλύτερους χρόνους δεν βελτίωσε περαιτέρω τη διαπερατότητα των υμενίων.

Τέλος, στο σχήμα 6.6 παρουσιάζονται τα φάσματα Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS) των υμενίων $H_y MoO_{3-x}$ και $mW-H_y MoO_{3-x}$ με ισχύ ανόπτησης 850 W για 1 λεπτό. Με τη μέθοδο UPS βρέθηκε πως το υμένιο του οξειδίου του Mo είχε αρχικά υψηλή τιμή έργου εξόδου (WF) 6.2 eV, αλλά με την έκθεσή του στο αέρα, το επιφανειακό έργο εξόδου μειώνεται σταδιακά σε χαμηλότερες τιμές, φτάνοντας στα 5.6 eV (σχήμα 6.7). Η μείωση αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση της υγρασίας και του οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου^[9]. Μετά την ανόπτησή του με μικροκύματα για μόλις 1 λεπτό στα 850 W, το έργο εξόδου του ανακάττη την αρχική του τιμή (σχήμα 6.7).

Στο σχήμα 6.6 (β) φαίνονται τα φάσματα UPS του υμενίου οξειδίου του Mo που εκτέθηκε στον αέρα για 5 ώρες. Στα σχήματα 6.6 (α) και (γ) παρουσιάζονται τα φάσματα UPS στην περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών σύνδεσης δευτερογενών ηλεκτρονίων και στην περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi, αντίστοιχα. Στα φάσματα UPS παρατηρείται μια μετατόπιση των δύο κύριων κορυφών μετά την έκθεση του οξειδίου σε μικροκύματα, που αποδεικνύει την αλλαγή της δομής του υλικού, όπως παρατηρήθηκε στις εικόνες SEM. Και τα δύο φάσματα UPS παρουσιάζουν κορυφές μεγάλου εύρους κοντά στο επίπεδο Fermi, υποδεικνύοντας τη δημιουργία καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των οξειδίων και σε μεγάλη πυκνότητα, που οφείλονται στην κατάληψη των τροχιακών 4d του Mo συμμετρίας t_{2g} . Σημειώνεται πως, η έκθεση του οξειδίου σε μικροκύματα δεν μεταβάλλει τη θέση και την πυκνότητα των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου, γεγονός που έχει μεγάλη σημασία, καθώς αυτές οι καταστάσεις δρουν σαν ευνοϊκά μονοπάτια για τη μεταφορά φορέων. Η πιο εντυπωσιακή διαφορά των φασμάτων UPS των υμενίων οξειδίου του Mo πριν και μετά την έκθεσή τους σε μικροκύματα παρατηρείται στην περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών σύνδεσης δευτερογενών ηλεκτρονίων (σχήμα 6.6 (γ)), όπου υπολογίζεται το έργο εξόδου των οξειδίων.



Σχήμα 6.6: Φάσματα UPS υμενίων οξειδίου του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 1 λεπτό: (α) στην περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών δευτερογενών ηλεκτρονίων, (β) στην περιοχή ζώνης σθένους και (γ) στην περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi.



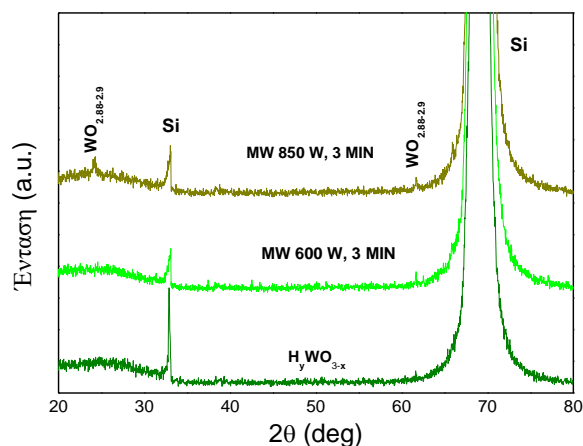
Σχήμα 6.7: Εξέλιξη του έργου εξόδου WF του οξειδίου του Mo σε σχέση με το χρόνο έκθεσής του στον αέρα, και η ανάκαμψη του μειωμένου έργου εξόδου μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 1 λεπτό.

Το έργο εξόδου του $H_y MoO_{3-x}$ είναι 5.6 eV, ενώ μετά την ανόπτηση με μικροκύματα για 1 λεπτό το έργο εξόδου μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές, φτάνοντας τα 6.2 eV, τιμή που είναι όμοια με αυτή του οξειδίου του Mo που δεν έχει εκτεθεί στον αέρα (σχήμα 6.7). Η γρήγορη και σημαντική αύξηση του έργου εξόδου του $mw-H_y MoO_{3-x}$ αναμένεται να επηρεάσει την απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, επιτρέποντας μια ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια της ανόδου μέσω της δημιουργίας ενός μεγάλου διπόλου (με το θετικό του πόλο προς την άνοδο), και επίσης να διευκολύνει τη μεταφορά των οπών μέσω των καταστάσεων στο χάσμα του οξειδίου και κοντά στο επίπεδο Fermi, οι οποίες δεν μεταβάλλονται από την έκθεση του οξειδίου σε μικροκύματα.

6.2.1.2 Χαρακτηρισμός Εκτεθειμένων σε Μικροκύματα Υμενίων των Υδρογονωμένων Οξειδίων του W

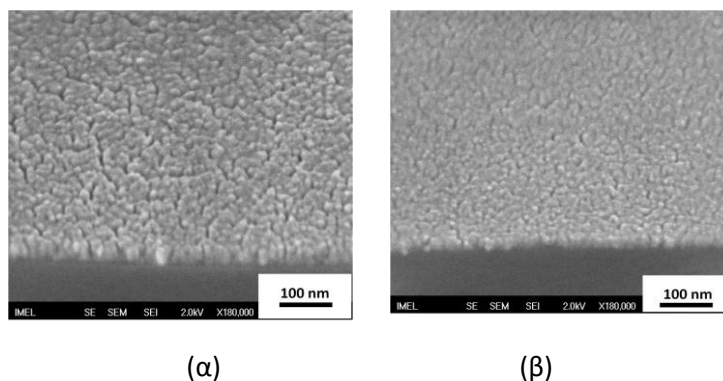
Τα εκτεθειμένα σε μικροκύματα υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου (στο εξής θα αναφέρονται ως $mW-H_xWO_{3-x}$) εναποτέθηκαν με ένα σύστημα χημικής εναπόθεσης από ατμό με θερμαινόμενο νήμα (HW-CVD), όπου το περιβάλλον της εναπόθεσης περιείχε υδρογόνο (Forming Gas, FG, βλ. Κεφάλαιο 3.2) και στη συνέχεια εκτέθηκαν σε ακτινοβολία μικροκυμάτων διαφορετικής ισχύος (100 W – 850 W) για 3 λεπτά. Σημειώνεται πως, προκειμένου να ελεγχθεί η υπόθεση πως με την έκθεση σε μικροκύματα δονούνται (και άρα θερμαίνονται) μόνο οι δεσμοί O-H των οξειδίων, στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά υμένα οξειδίου του W υπέστησαν επίσης ανόπτηση με μικροκύματα.

Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) των υμενίων H_xWO_{3-x} πάχους 30 nm, πριν και μετά την ανόπτσή τους με μικροκύματα ισχύος 600 W και 850 W για 3 λεπτά. Από τα διαγράμματα XRD παρατηρείται, πως το υμένιο H_xWO_{3-x} είναι άμορφο, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4, αφού οι κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα XRD αντιστοιχούν στο υπόστρωμα πυριτίου (Si). Η ανόπτηση με μικροκύματα στα 600 W δεν βελτίωσε σημαντικά την κρυσταλλικότητα του υμενίου, εμφανίζοντας μια ασθενή κορυφή κοντά στις 60°, η οποία αντιστοιχεί στο υποστοιχειομετρικό οξείδιο του βολφραμίου H_xWO_{3-x} . Μετά την ανόπτηση στα 850 W, εμφανίζεται μια νέα ασθενής κορυφή κοντά στις 25°, η οποία, επίσης, αντιστοιχεί στο υποστοιχειομετρικό οξείδιο του W.



Σχήμα 6.8: Ακτινοδιαγράμματα XRD υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων του W πριν και μετά την ανόπτσή τους με μικροκύματα ισχύος 600 W και 850 W για 3 λεπτά.

Στο σχήμα 6.9 (α) και (β) φαίνονται οι εικόνες SEM του υμενίου H_xWO_{3-x} πριν και μετά την ανόπτηση στα 850 W για 3 λεπτά, αντίστοιχα, όπου παρατηρείται πως η ανόπτηση δεν επέφερε σημαντική αλλαγή στην επιφάνεια του υμενίου, σε αντίθεση με τα υμένα $mW-H_xMoO_{3-x}$. Επιπλέον, και τα δύο υμένα αποτελούνται από κόκκους διαστάσεων 20 nm, που δικαιολογούν τις ασθενείς κορυφές του διαγράμματος XRD (σχήμα 6.8).

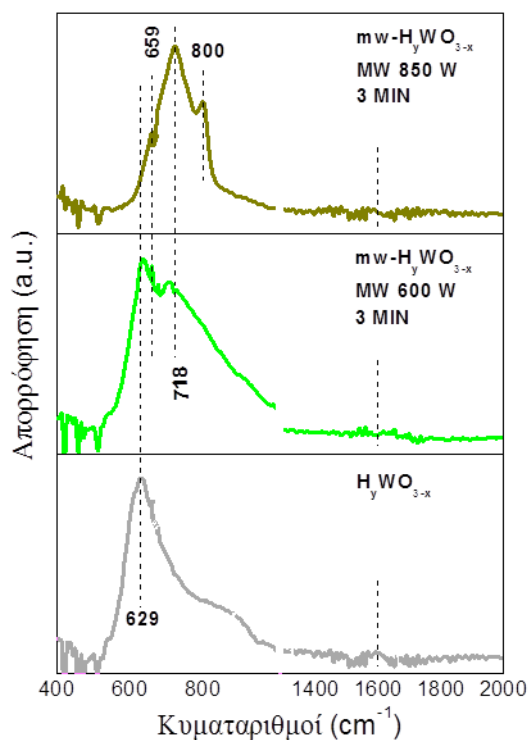


(α)

(β)

Σχήμα 6.9: Εικόνες SEM της επιφάνειας υμενίου H_yWO_{3-x} πάχους 30 nm: (α) πριν και (β) μετά την ανόπτησή του στα 850 W για 3 λεπτά.

Στη συνέχεια, στο σχήμα 6.10 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των υμενίων H_yWO_{3-x} πριν και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα στα 600 W και 850 W για 3 λεπτά.

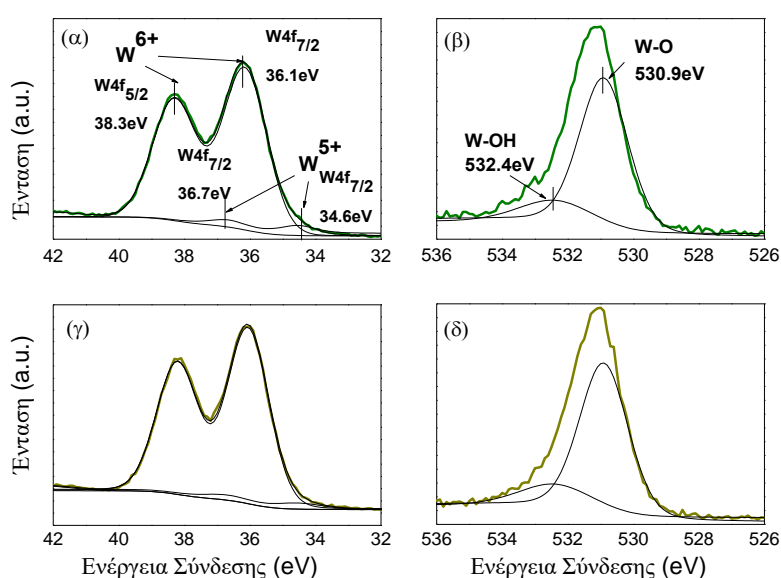


Σχήμα 6.10: Φάσματα FTIR υμενίων οξειδίου του W πριν (κάτω) και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα στα 600 W (μέση) και 850 W (πάνω) για 3 λεπτά.

Στο φάσμα FTIR του H_yWO_{3-x} εμφανίζεται μια κορυφή στα 629 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στις δονήσεις των αλυσίδων W–O–W, και μια δεύτερη κορυφή στα 900 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις των δεσμών W=O^[10]. Επίσης, εμφανίζεται και μια άλλη κορυφή στα 1600 cm^{-1} , που σχετίζεται με τις δονήσεις των αλυσίδων W–O–H και O–H–O^[9]. Η ανόπτηση με μικροκύματα στα 600 W προκάλεσε μετατόπιση της κορυφής στα 629 cm^{-1} προς την κόκκινη φασματική περιοχή. Επίσης, εμφανίζονται δύο νέες κορυφές στα 659 cm^{-1} και στα 718 cm^{-1} , ενώ η κορυφή στα 1600 cm^{-1} εξαφανίζεται. Στα 850 W, η κορυφή στα 629 cm^{-1}

εξαφανίζεται, ενώ εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 800 cm^{-1} (και εδώ η κορυφή στα 1600 cm^{-1} απουσιάζει). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν πως η ανόπτηση με μικροκύματα προκάλεσε την αναδιάταξη των ατόμων W, O και H στο υμένιο $m\omega\text{-H}_\gamma\text{WO}_{3-x}$, η οποία, όμως δεν είναι αρκετή για να αλλάξει τη μορφολογία της επιφάνειάς του, όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM του σχήματος 6.9, σε αντίθεση με ότι συνέβη στο $m\omega\text{-H}_\gamma\text{MoO}_{3-x}$.

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της ανόπτησης με μικροκύματα στη σύσταση των οξειδίων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XPS των εσωτερικών τροχιακών 4f του W και 1s του O των υμενίων $\text{H}_\gamma\text{WO}_{3-x}$ πριν και μετά την ανόπτηση στα 850 W για 3 λεπτά, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο σχήμα 6.11.



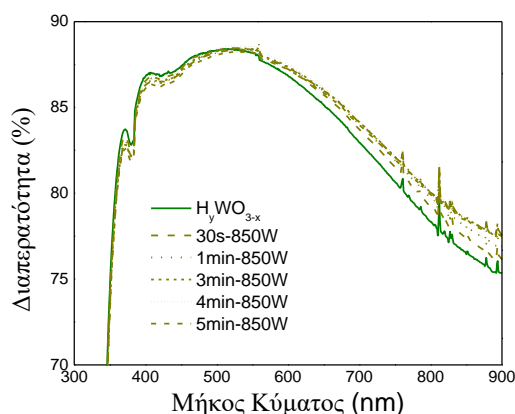
Σχήμα 6.11: Φάσματα XPS των εσωτερικών τροχιακών 4f του W υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του W: (α) πριν και (γ) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 3 λεπτά. Φάσματα XPS των τροχιακών 1s του O των ίδιων υμενίων: (β) πριν και (δ) μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 3 λεπτά.

Από τα φάσματα XPS παρατηρείται πως το υμένιο $\text{H}_\gamma\text{WO}_{3-x}$ περιέχει ιόντα W^{5+} και OH^- (σχήμα 6.11 (α) και (β)), όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.2.2. Στην περίπτωση του $m\omega\text{-H}_\gamma\text{WO}_{3-x}$, όπως και προηγουμένως, ανιχνεύονται ιόντα OH^- (σχήμα 6.11 (γ) και (δ)), όμως, σε σχετικά μικρότερες συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι η μικρή αυτή διαφορά της συγκέντρωσης ιόντων OH^- αποτελεί και το όριο του οργάνου, δεν επιχειρήθηκε η συσχέτισή της με την ισχύ και τη διάρκεια της ανόπτησης. Από τα φάσματα XPS συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η ανόπτηση με μικροκύματα των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του W δεν προκαλεί σημαντική αλλαγή της περιεκτικότητας σε ιόντα που περιέχουν υδρογόνο, τουλάχιστον στην επιφάνεια του οξειδίου.

Η παρουσία υδρογόνου στο πλέγμα του WO_3 ενισχύει την απορρόφηση του φωτός στη φασματική περιοχή του υπερύθρου (με μήκη κύματος $1.1 - 1.2\ \mu\text{m}$)^[11], με αποτέλεσμα τα υδρογονωμένα υμένια του

βολφραμίου H_yWO_{3-x} να εμφανίζουν ένα μπλε χρωματισμό^[12], ενώ αντίθετα τα στοιχειομετρικά υμένια WO_3 να είναι διαφανή^[13]. Ο χρωματισμός αυτός σχετίζεται με τη απορρόφηση τους φωτός με ενέργειες κάτω από το ενεργειακό χάσμα των οξειδίων, λόγω των καταστάσεων μέσα σε αυτό, και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του πλέγματος σε υδρογόνο.

Στο σχήμα 6.12 παρουσιάζονται τα φάσματα διαπερατότητας των υμενίων H_yWO_{3-x} πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για χρόνους που κυμαίνονται από 30 δευτερόλεπτα έως 5 λεπτά.

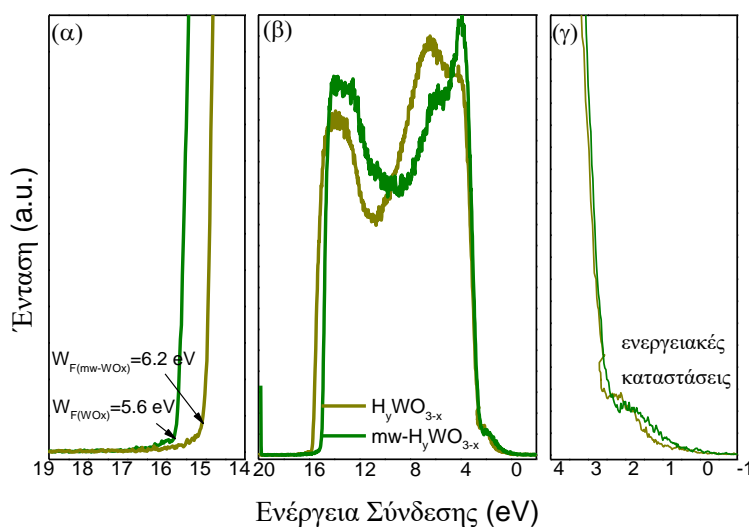


Σχήμα 6.12: Φάσματα διαπερατότητας υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του W πάχους 30 nm πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ισχύος 850 W για 30 δευτερόλεπτα έως 5 λεπτά.

Στο σχήμα 6.12 φαίνεται ότι η ενισχυμένη απορρόφηση του H_yWO_{3-x} στη φασματική περιοχή του υπερύθρου μειώνεται με τον χρόνο ανόπτησης, φτάνοντας σε κορεσμό μετά από 3 λεπτά, υποδεικνύοντας μια αντίστοιχη μικρή μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο, σύμφωνα με τα φάσματα XPS του σχήματος 6.11. Επίσης, η μικρή αύξηση της διαπερατότητας των μεταλλικών οξειδίων μετά την ανόπτησή τους πιθανόν να επηρεάσει θετικά τη συλλογή της φωτεινής ακτινοβολίας από το υπερκείμενο ενεργό υμένιο των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, αυξάνοντας τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων.

Τέλος, στο σχήμα 6.13 παρουσιάζονται τα φάσματα Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS) των υμενίων H_yWO_{3-x} και $mW-H_yWO_{3-x}$ με ισχύ ανόπτησης 850 W για 1 λεπτό. Στο σχήμα 6.13 (β) φαίνονται τα φάσματα UPS του υμενίου υδρογονωμένου οξειδίου του W που εκτέθηκε στον αέρα για 5 ώρες. Στα σχήματα 6.13 (α) και (γ) παρουσιάζονται τα φάσματα UPS στην περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών σύνδεσης δευτερογενών ηλεκτρονίων και στην περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi, αντίστοιχα. Στα φάσματα UPS παρατηρείται μια μετατόπιση των δύο κύριων κορυφών μετά την έκθεση του υδρογονωμένου οξειδίου σε μικροκύματα, που αποδεικνύει την αλλαγή της δομής του υλικού, όπως παρατηρήθηκε στα φάσματα FTIR. Και τα δύο φάσματα UPS παρουσιάζουν κορυφές μεγάλου εύρους κοντά στο επίπεδο Fermi, υποδεικνύοντας τη δημιουργία καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των υδρογονωμένων οξειδίων και σε μεγάλη πυκνότητα, που οφείλονται στην κατάληψη των τροχιακών 4f του W συμμετρίας t_{2g} .

Σημειώνεται πως, η έκθεση του υδρογονωμένου οξειδίου σε μικροκύματα δεν μεταβάλλει τη θέση και την πυκνότητα των καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υδρογονωμένου οξειδίου, γεγονός που έχει μεγάλη σημασία, καθώς αυτές οι καταστάσεις δρουν σαν ευνοϊκά μονοπάτια για τη μεταφορά φορέων. Η πιο εντυπωσιακή διαφορά των φασμάτων UPS των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του W πριν και μετά την έκθεσή του σε μικροκύματα παρατηρείται στην περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών σύνδεσης δευτερογενών ηλεκτρονίων (σχήμα 6.13 (α)), όπου υπολογίζεται το έργο εξόδου των υδρογονωμένων οξειδίων. Το έργο εξόδου του $H_\gamma MoO_{3-x}$ είναι 5.5 eV, ενώ μετά την ανόπτηση με μικροκύματα για 1 λεπτό το έργο εξόδου μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές, φτάνοντας τα 6.2 eV, τιμή που είναι όμοια με αυτή του υδρογονωμένου οξειδίου του W που δεν έχει εκτεθεί στον αέρα. Η γρήγορη και σημαντική αύξηση του έργου εξόδου του mw- $H_\gamma WO_{3-x}$ αναμένεται να επηρεάσει την απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, επιτρέποντας μια ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια της ανόδου μέσω της δημιουργίας ενός μεγάλου διπόλου (με το θετικό του πόλο προς την άνοδο), και επίσης να διευκολύνει τη μεταφορά των οπών μέσω των καταστάσεων στο χάσμα του υδρογονωμένου οξειδίου και κοντά στο επίπεδο Fermi, οι οποίες δεν μεταβάλλονται από την έκθεση του υδρογονωμένου οξειδίου σε μικροκύματα.



Σχήμα 6.13: Φάσματα UPS υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του W πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα: (α) στην περιοχή αποκοπής υψηλών ενεργειών δευτερογενών ηλεκτρονίων, (β) στην περιοχή ζώνης σθένους και (γ) στην περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi.

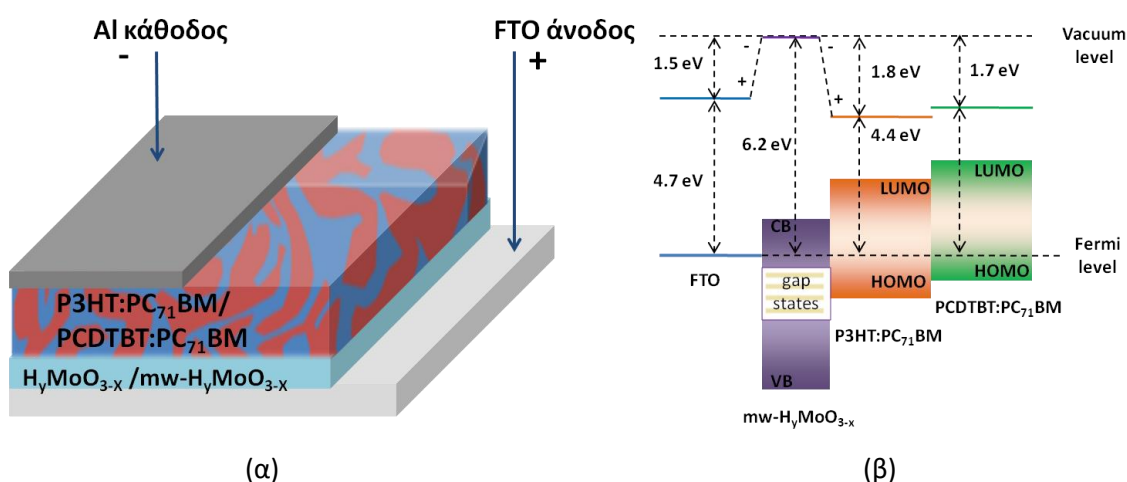
6.2.2 Εκτεθειμένα σε Μικροκύματα Υμένια Υδρογονωμένων Οξειδίων του Mo και W ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

Έπειτα από τον οπτικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό, όπως επίσης και τη συσχέτιση των συνθηκών ανόπτησης με μικροκύματα των υμενίων υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου με την ηλεκτρονική και την κρυσταλλική δομή τους, τα οξείδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως διεπιφανειακά στρώματα σε OPVs, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων. Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα

αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων OPVs, όπου τα υδρογονωμένα οξείδια $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ και $\text{mw-H}_y\text{WO}_{3-x}$ αποτελούν τα στρώματα εξαγωγής (Hole Extraction Layer, HEL) οπών των διατάξεων.

6.2.2.1 Υμένια $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OPVs, χρησιμοποιώντας υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου ως στρώματα εξαγωγής οπών (HEL), τα οποία έχουν εκτεθεί σε μικροκύματα ισχύος 100 W, 300 W, 600W και 850 W για 1 λεπτό. Η δομή των διατάξεων OPVs είναι FTO/ $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ (20 nm)/μείγμα P3HT:PC₇₁BM ή PCDTBT:PC₇₁BM (100 nm)/Al, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 6.14 (α). Σε αυτές τις διατάξεις χρησιμοποιείται το διαφανές ηλεκτρόδιο οξείδιο κασσιτέρου νοθευμένο με φθόριο (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), το οποίο είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες, που υποβάλλονται τα υποστρώματα λόγω της ανόπτησης με μικροκύματα.

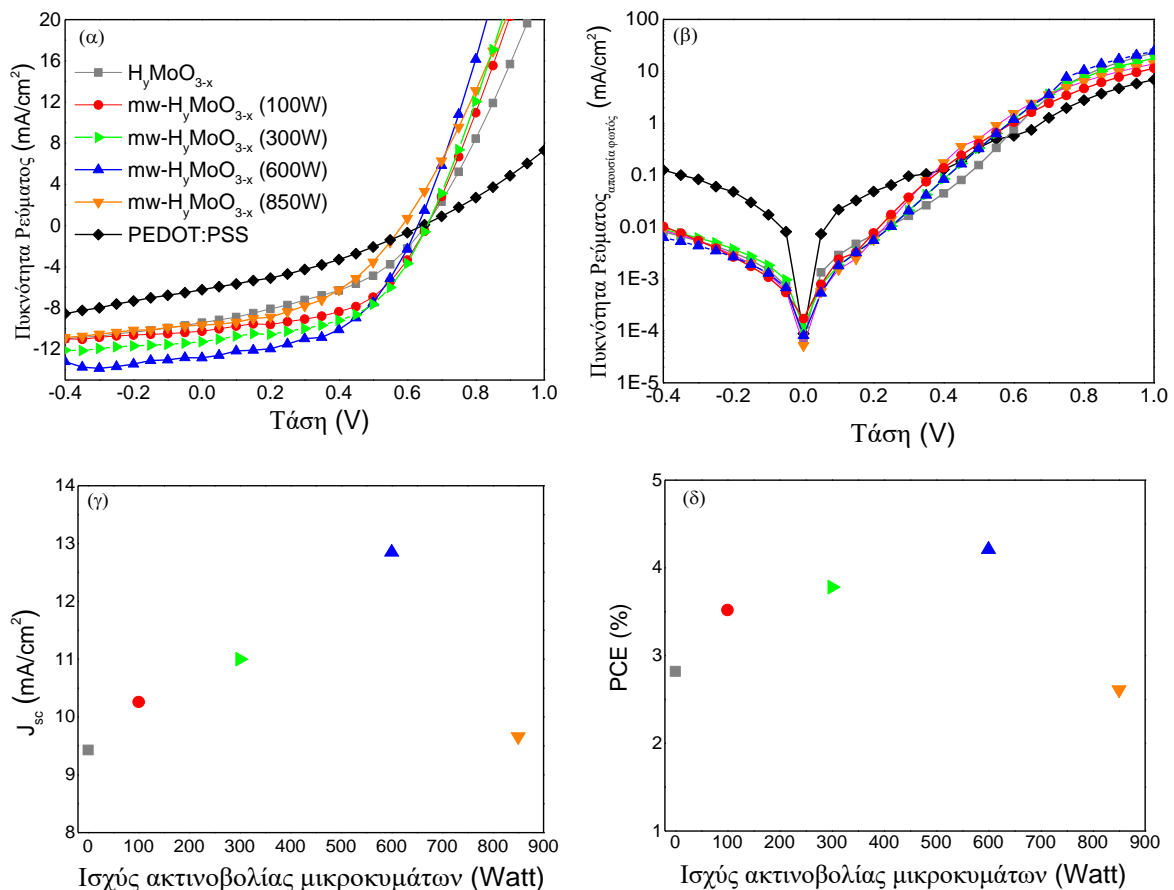


Σχήμα 6.14: (α) Δομή διατάξεων OPVs με εκτεθειμένα σε μικροκύματα υμένα υδρογονωμένων οξειδίων του Mo ως στρώματα εξαγωγής οπών και (β) ενεργειακό διάγραμμα διεπιφάνειας FTO/ $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ /P3HT:PC₇₁BM ή PCDTBT:PC₇₁BM. Απεικονίζονται ο φραγμός εξαγωγής οπών, το διεπιφανειακό δίπολο και οι ενεργειακές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi.

Επίσης, κατασκευάστηκε και η διάταξη OPV με το υμένιο PEDOT:PSS πάχους 40 nm ως στρώμα εξαγωγής οπών για λόγους σύγκρισης. Το ενεργό στρώμα των διατάξεων αποτελείται είτε από το P3HT ή το PCDTBT, που είναι το υλικό δότη, και το PC₇₁BM που είναι ο αποδέκτης. Το ενεργειακό διάγραμμα των διατάξεων OPVs φαίνεται στο σχήμα 6.14 (β), όπου τα επίπεδα HOMO και οι τιμές του έργου εξόδου των οργανικών ημιαγωγών, που αποτελούν το φωτοενεργό στρώμα των διατάξεων, υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις UPS που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.25 (β) και (γ) του Κεφαλαίου 5.2.2.2 (για το μείγμα P3HT:PC₇₁BM και το PCDTBT:PC₇₁BM, αντίστοιχα).

Από το ενεργειακό διάγραμμα παρατηρείται η δημιουργία ενός μεγάλου διεπιφανειακού διπόλου των 1.5 eV στη διεπιφάνεια FTO/mw-H_yMoO_{3-x} με έκθεση του υμενίου σε μικροκύματα για ένα λεπτό, που αποδίδεται στην ανάκαμψη του έργου εξόδου του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo από τα 5.6 eV στα 6.2 eV μετά την ανόπτησή του με μικροκύματα. Επιπλέον, οι ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα του υδρογονωμένου οξειδίου και κοντά στο επίπεδο Fermi δεν επηρεάζονται από την ανόπτωση και ευθυγραμμίζονται με το επίπεδο HOMO του P3HT και του PCDTBT. Ως εκ τούτου, η δημιουργία ισχυρού διεπιφανειακού διπόλου και η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων βελτιώνεται με την ανόπτωση με μικροκύματα του υμενίου H_yMoO_{3-x}, με αποτέλεσμα να αναμένεται η διευκόλυνση της μεταφοράς των σπών και η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs.

Στο σχήμα 6.15 (α) και (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V), υπό και χωρίς φωτισμό, των διατάξεων με δομή FTO/PEDOT:PSS ή H_yMoO_{3-x} ή mw-H_yMoO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM/Al, ενώ στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διατάξεων.



Σχήμα 6.15: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης: (α) υπό φωτισμό και (β) απουσία φωτισμού διατάξεων OPVs με δομή FTO/PEDOT:PSS ή H_yMoO_{3-x} ή mw-H_yMoO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM/Al. Μεταβολή της: (γ) πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) και (δ) της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) συναρτήσει της ισχύος της ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

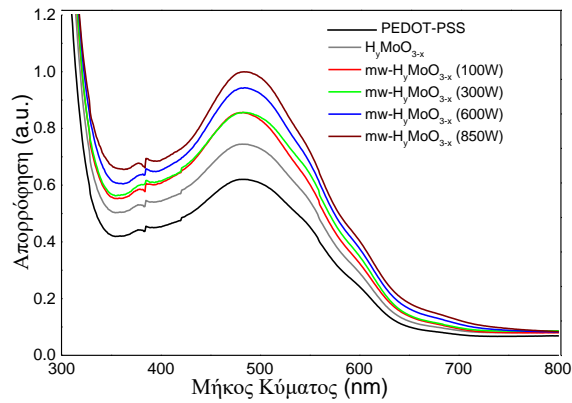
Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OPVs με δομή FTO/PEDOT:PSS ή H_yMoO_{3-x} ή mw- H_yMoO_{3-x} /P3HT:PC₇₁BM/Al.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ωcm ²)	R_{sh} (Ωcm ²)
PEDOT:PSS	-6.22	0.65	0.37	1.50	30	169
H_yMoO_{3-x}	-9.43	0.65	0.46	2.80	9.4	190
mw- H_yMoO_{3-x} (100W)	-10.26	0.66	0.52	3.50	8.9	285
mw- H_yMoO_{3-x} (300W)	-11.00	0.66	0.52	3.80	8.9	285
mw- H_yMoO_{3-x} (600W)	-12.85	0.63	0.52	4.20	5.7	440
mw- H_yMoO_{3-x} (850W)	-9.66	0.60	0.45	2.60	8.1	604

Η διάταξη αναφοράς με το υμένιο PEDOT:PSS παρουσιάζει τη χαμηλότερη απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) 1.5 %, ενώ η απόδοση της διάταξης με το H_yMoO_{3-x} είναι 2.8 %, με πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) 9.43 mA/cm², τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) 0.65 και συντελεστή πλήρωσης (FF) 0.46. Όταν τα ενδιάμεσα στρώματα του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo εκτεθούν σε μικροκύματα ισχύος μέχρι 600 W για ένα λεπτό (πριν την επίστρωση του φωτοενεργού στρώματος P3HT:PC₇₁BM), παρατηρείται αύξηση των J_{sc} , V_{oc} και FF. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη με το mw- H_yMoO_{3-x} στα 600 W παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική PCE 4.2 % ($J_{sc} = 12.85$ mA/cm², $V_{oc} = 0.63$ V και FF = 0.52), αντιστοιχώντας σε 50 % βελτίωση σε σύγκριση με τη διάταξη με το H_yMoO_{3-x} . Ωστόσο, για μεγαλύτερη ισχύ ανόπτησης, δηλαδή 850 W, η απόδοση της διάταξης μειώνεται, πιθανώς λόγω των αλλαγών στο πλέγμα των υδρογονωμένων οξειδίων σε τόσο υψηλή θερμική ισχύ. Συνεπώς, η ισχύς της ανόπτησης με μικροκύματα είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.15 (γ) και (δ), όπου παρουσιάζονται οι μεταβολές της J_{sc} και της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) συναρτήσει της ισχύος της ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

Επίσης, παρατηρείται μείωση της σειριακής αντίστασης, R_s , των διατάξεων με τα υμένια mw- H_yMoO_{3-x} , υποδεικνύοντας την καλύτερη επαφή στην άνοδο των διατάξεων σε σύγκριση με τις διατάξεις με το PEDOT:PSS και το H_yMoO_{3-x} , που οδηγεί σε βελτίωση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, J_{sc} , και του συντελεστή πλήρωσης, FF.

Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) και της απόδοσης μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE), πιθανόν να προέρχεται από την ενδεχόμενη βελτίωση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς P3HT, όταν επιστρώνεται πάνω στα υμένια υδρογονωμένου οξειδίου του Mo που έχουν υποστεί ανόπτηση (όπως αναλύεται παρακάτω), η οποία επηρεάζει τόσο την εξαγωγή οπών όσο και την οπτική απορρόφηση των υμενίων του μείγματος P3HT:PC₇₁BM (σχήμα 6.16). Η αύξηση της οπτικής απορρόφησης του ενεργού υμενίου της διάταξης ενδεχομένως να οφείλεται στην ενίσχυση της κρυσταλλικότητας του υμενίου P3HT:PC₇₁BM όταν αυτό επιστρώνεται πάνω στα υμένια mw- H_yMoO_{3-x} , όπως παρουσιάζεται παρακάτω, οδηγώντας σε καλύτερη συλλογή της φωτεινής ακτινοβολίας.



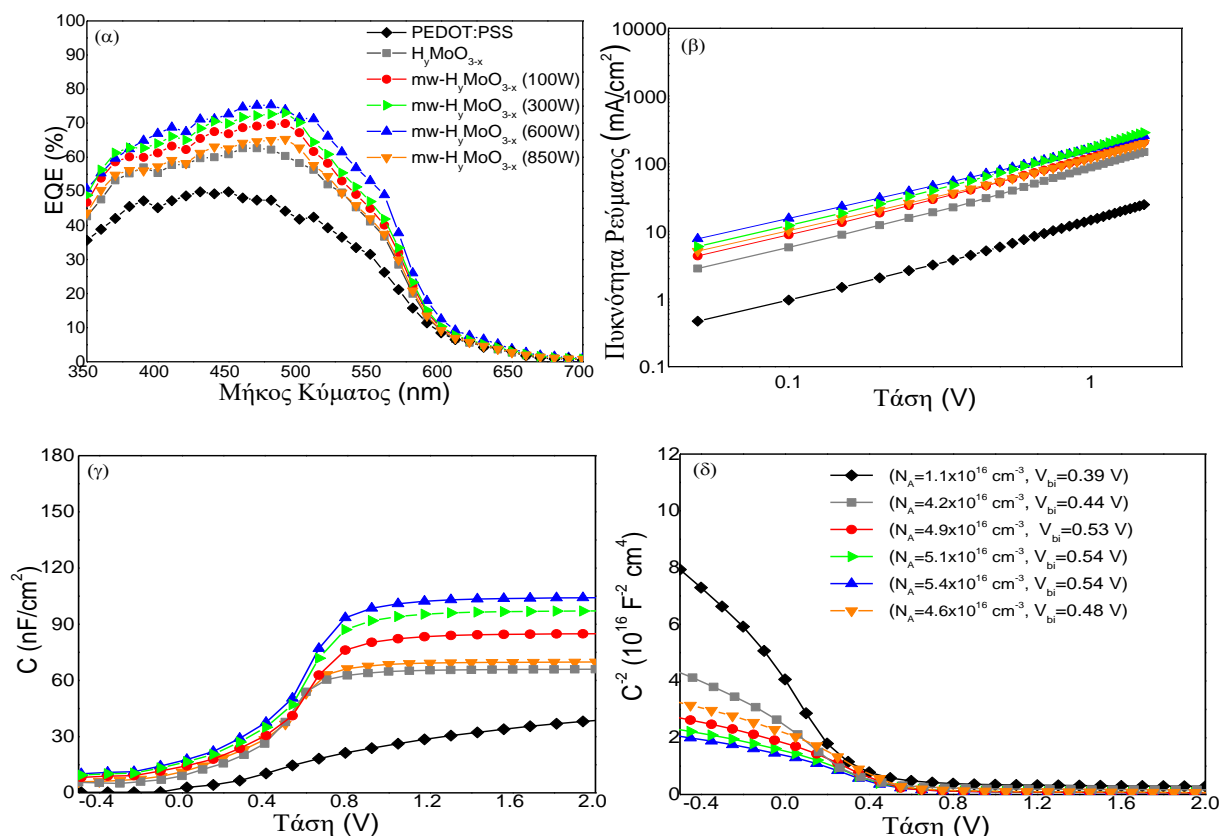
Σχήμα 6.16: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis υμενίων P3HT:PC₇₁BM τα οποία έχουν επιστρωθεί πάνω σε υμένια οξειδίων του Mo πριν και μετά την ανόπτησή τους με μικροκύματα διαφορετικής ισχύος.

Για την περιγραφή των μηχανισμών που ευθύνονται για την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων, όταν χρησιμοποιούνται τα εκτεθειμένα σε μικροκύματα υδρογονωμένα οξείδια του μολυβδαινίου, παρουσιάζονται οι καμπύλες Εξωτερικής Κβαντικής Απόδοσης (EQE) των διατάξεων, σχήμα 6.17 (α). Οι υψηλότερες τιμές EQE παρατηρούνται για τη διάταξη με το υμένιο mw-H₇MoO_{3-x} στα 600 W (μέγιστη EQE ≈ 80 %), υποδεικνύοντας πως η διαδικασία μετατροπής ενός φωτονίου σε ηλεκτρόνιο είναι αρκετά αποτελεσματική σε αυτή την περίπτωση. Η διάταξη με το H₇MoO_{3-x} παρουσιάζει μικρότερη τιμή EQE (μέγιστη EQE ≈ 60 %), ενώ τα σχήματα των καμπυλών EQE όλων των διατάξεων είναι παρόμοια, παρουσιάζοντας ομοιότητες με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης UV-Vis του υμενίου P3HT:PC₇₁BM (σχήμα 6.16), που αποτελούνται από τρεις περιοχές απορρόφησης στα 512, 555 και 600 nm, που αντιστοιχούν στην απορρόφηση του P3HT^[14]. Η αύξηση της EQE οφείλεται αφενός στην καλύτερη απορρόφηση του φωτός από το ενεργό υμένιο το οποίο είναι εναποτιθέμενο πάνω στα υμένια mw-H₇MoO_{3-x} και αφετέρου στο μικρότερο φραγμό εξαγωγής οπών.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν διατάξεις εξαγωγής οπών (Hole Only Devices), αντικαθιστώντας το Al με το ανηγμένο οξείδιο του μολυβδαινίου/Al, ώστε να εμποδίζεται η εξαγωγή των ηλεκτρονίων και το προκύπτον ρεύμα να κυριαρχείται από τις οπές. Στο σχήμα 6.17 (β) φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V στο σκοτάδι των διατάξεων με δομή FTO (άνοδος)/PEDOT:PSS ή H₇MoO_{3-x} ή mw-H₇MoO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM/MoO_{3-x}/Al (κάθοδος) σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Από το σχήμα 6.17 (β) είναι προφανές πως η πυκνότητα ρεύματος των οπών για τις διατάξεις με τα mw-H₇MoO_{3-x} είναι μεγαλύτερη από αυτή της διάταξης με το H₇MoO_{3-x} και το PEDOT:PSS. Ειδικότερα, οι διατάξεις με τα υμένια οξειδίων που έχουν υποστεί ανόπτηση παρουσιάζουν ένα ρεύμα που περιορίζεται από το φορτίο χώρου (Space – Charge Limited Current, SCLC), όπως επιβεβαιώνεται από την επικάλυψη των πειραματικών δεδομένων με την υπολογισθείσα χαρακτηριστική καμπύλη J – V χρησιμοποιώντας την εξίσωση του μοντέλου SCLC για χαμηλές τάσεις:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_o \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (6.1)$$

όπου, J είναι η πυκνότητα ρεύματος, V η εφαρμοζόμενη τάση, ϵ_o η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, μ η ευκινησία των οπών και L το πάχος του ενεργού στρώματος P3HT:PC₇₁BM.



Σχήμα 6.17: (α) Διαγράμματα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) διατάξεων OPVs με δομή FTO/PEDOT:PSS ή H_γMoO_{3-x} ή mw-H_γMoO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM/Al. (β) Χαρακτηριστικές καμπύλες διατάξεων εξαγωγής οπών με δομή FTO/PEDOT:PSS ή H_γMoO_{3-x} ή mw-H_γMoO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM/MoO_{3-x}/Al. (γ) Χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης (C – V) και (δ) χαρακτηριστικές καμπύλες Mott-Schottky των παραπάνω διατάξεων OPVs.

Από τη σχέση 6.1 και το σχήμα 6.17 (β) παρατηρείται μια αύξηση της ευκινησίας των οπών στις διατάξεις με τα οξείδια του Mo που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα. Οι τιμές της ευκινησίας των οπών είναι $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (mw-H_γMoO_{3-x}, 100W), $4.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (mw-H_γMoO_{3-x}, 300 W), $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (mw-H_γMoO_{3-x}, 600W) και $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (mw-H_γMoO_{3-x}, 850 W) σε σύγκριση με τις τιμές $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (H_γMoO_{3-x}) και $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (PEDOT:PSS) των διατάξεων αναφοράς. Η βελτίωση της ευκινησίας και η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων με τα υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του Mo που έχουν εκτεθεί σε μικροκύματα με ισχύ έως τα 600 W αποδίδεται στο σχηματισμό ωμικής επαφής στη διεπιφάνεια της ανόδου και, άρα, στη μείωση του φραγμού εξαγωγής των οπών λόγω της δημιουργίας μεγάλου διεπιφανειακού διπόλου στη διεπιφάνεια της ανόδου (σχήμα 6.14 (β)), διευκολύνοντας την

εξαγωγή και μεταφορά των οπών. Επίσης, πιθανή βελτίωση της νανομορφολογίας του ενεργού υμενίου όταν αυτό εναποτίθεται πάνω στα υμένια $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση της ευκινησίας.

Για την περαιτέρω μελέτη των παραπάνω διατάξεων OPVs πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας, όπου οι χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης ($C - V$) παρουσιάζονται στο σχήμα 6.17 (γ). Οι μετρήσεις $C - V$ των διατάξεων που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς εμφανίζουν χαρακτηριστικά της διόδου Mott-Schottky, και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του δυναμικού του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential, V_{bi}) και της πυκνότητας των προσμίξεων στους οργανικούς ημιαγωγούς. Για το σκοπό αυτό, στο σχήμα 6.17 (δ) παρουσιάζονται οι καμπύλες Mott-Schottky, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις $C - V$ των διατάξεων OPVs με υμένια υδρογονωμένου οξειδίου του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ως στρώματα εξαγωγής οπών:

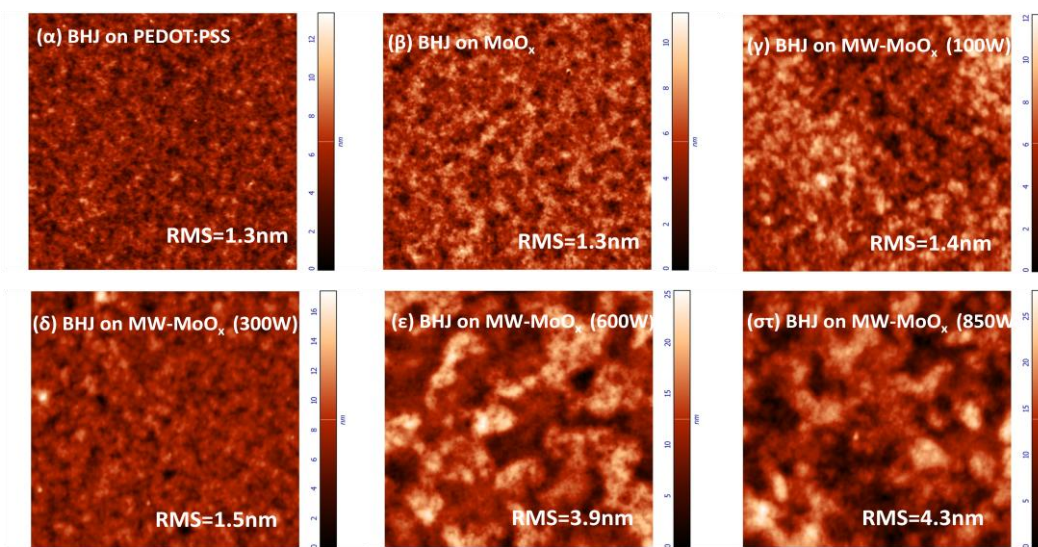
$$C^{-2} = \frac{2}{q\varepsilon N}(V_{bi} - V) \quad (6.2)$$

όπου, ε είναι η διηλεκτρική σταθερά του μείγματος, N η πυκνότητα των προσμίξεων και q το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου.

Η ανάλυση Mott-Schottky επιτρέπει τον προσδιορισμό της V_{bi} από την τομή του γραμμικού τμήματος της καμπύλης με τον άξονα της τάσης, και την πυκνότητα των προσμίξεων από την κλίση της $C^{-2} - V$. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη με το $\text{H}_y\text{MoO}_{3-x}$ εμφανίζει $V_{bi} = 0.44$ V, ενώ η ανόπτηση με μικροκύματα μέχρι τα 600 W αύξησε σταδιακά την τιμή της V_{bi} μέχρι τα 0.54 V. Η αύξηση της V_{bi} ταιριάζει με τη αύξηση της V_{oc} των διατάξεων με τα $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$, υποδεικνύοντας πως η ενσωμάτωση του $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ ενισχύει το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential) της διάταξης. Επιπλέον, η διάταξη με το $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$ (600 W) εμφανίζει αυξημένη πυκνότητα προσμίξεων της τάξης των $5.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, σε σχέση με τη διάταξη με το $\text{H}_y\text{MoO}_{3-x}$ ($N = 4.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), υποδεικνύοντας αύξηση της πυκνότητας του επιφανειακού φορτίου, που αποδίδεται στη διεπιφανειακή νόθευση τύπου p του πολυμερούς – δότη P3HT, η οποία προκύπτει από το υψηλό έργο εξόδου των $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$, μεταφέροντας ηλεκτρόνια από το πολυμερές στο μεταλλικό οξείδιο^[15].

Η επίδραση της ανόπτησης με μικροκύματα των υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου στη μορφολογία της επιφάνειας του υμενίου P3HT:PC₇₁BM μελετήθηκε με τη Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM), σχήμα 6.18. Στα σχήματα 6.18 (α) και (β) παρατηρείται η ομοιότητα των επιφανειών P3HT:PC₇₁BM, όταν το μείγμα είναι επιστρωμένο πάνω στο PEDOT:PSS και το $\text{H}_y\text{MoO}_{3-x}$, αντίστοιχα, οι οποίες είναι λείες και ομογενείς με χαμηλές τιμές μέσης τραχύτητας (root-mean-square roughness, Rms) της τάξης των 1.3 nm. Η μορφολογία του υμενίου P3HT:PC₇₁BM αλλάζει, ωστόσο, σταδιακά, όταν εναποτίθεται πάνω στα υμένια $\text{mw-H}_y\text{MoO}_{3-x}$, και όσο αυξάνεται η ισχύς της ανόπτησης με μικροκύματα, τόσο αυξάνεται ο διαχωρισμός των φάσεων των δύο υλικών, η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αύξηση της μέσης τιμής

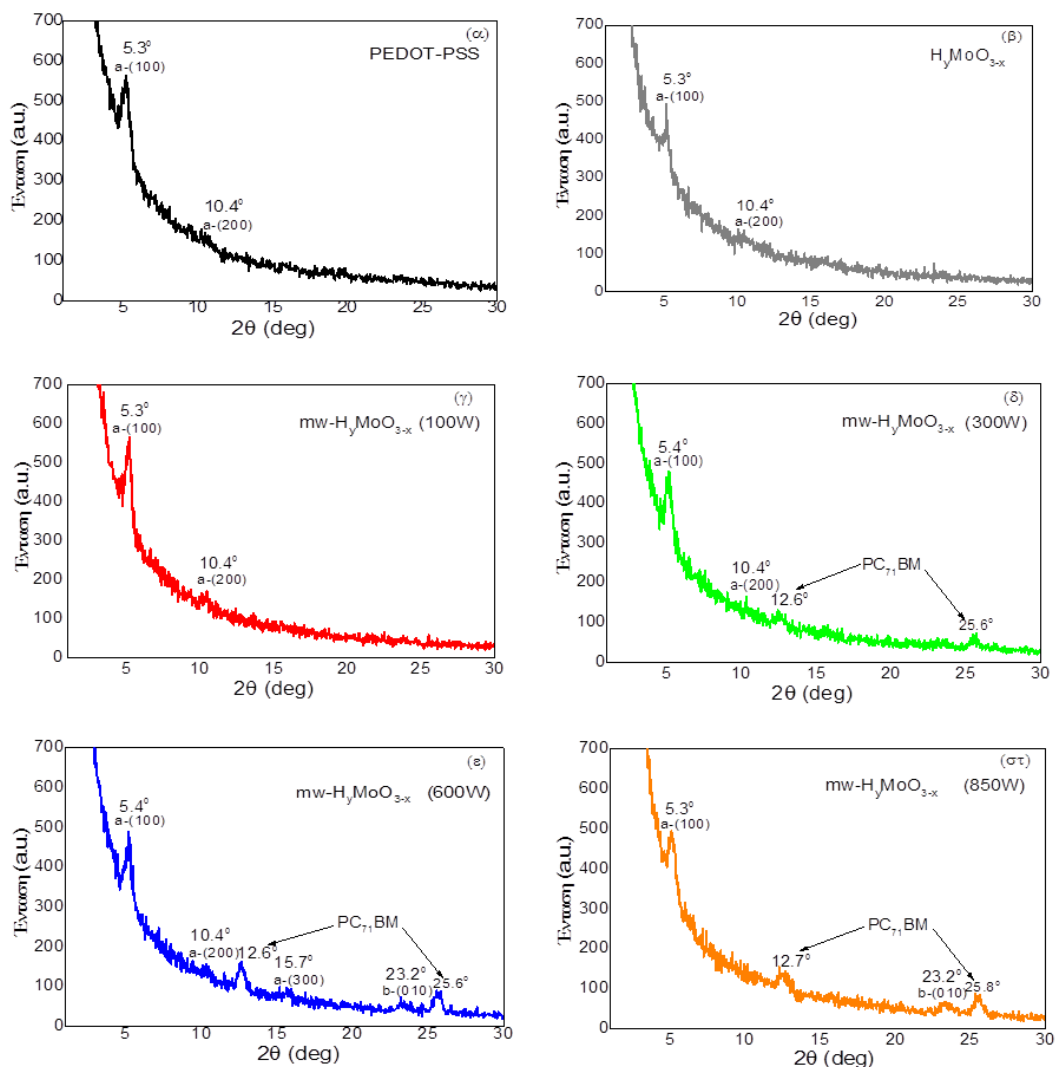
του μεγέθους των κρυσταλλικών περιοχών και στην αύξηση της τραχύτητας (σχήματα 6.18 (γ) έως (στ)). Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η ανόπτηση με μικροκύματα των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του Mo επηρεάζει τη νανομορφολογία του υμενίου P3HT:PC₇₁BM, το οποίο εναποτίθεται πάνω σε αυτά, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της κρυσταλλικότητας του μείγματος, και άρα την καλύτερη διεπιφανειακή επαφή. Επίσης, η βελτίωση της νανομορφολογίας του ενεργού υμενίου P3HT:PC₇₁BM ενισχύει την ευκινήσια των φορέων φορτίου, σύμφωνα με τις μετρήσεις C-V, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την αγωγιμότητα του υμενίου, με αποτέλεσμα να βελτιώνονται οι ιδιότητες μεταφοράς φορέων φορτίου.



Σχήμα 6.18: Εικόνες 2D AFM (5x5 μm) επιφανειακής μορφολογίας υμενίου P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένο πάνω στο: (α) PEDOT:PSS, (β) υδρογονωμένο οξείδιο του Mo (H_γMoO_{3-γ}) και στα υδρογονωμένα οξείδια του Mo που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα (mw-H_γMoO_{3-γ}) στα: (γ) 100 W, (δ) 300 W, (ε) 600 W και (στ) 850W.

Επιπλέον, η επίδραση της ανόπτησης με μικροκύματα των υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου στη νανομορφολογία και τη κρυσταλλικότητα του υμενίου P3HT:PC₇₁BM μελετήθηκε με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD), σχήμα 6.19. Ειδικότερα, το υμένιο του μείγματος P3HT:PC₇₁BM (1:0.8 %w/w) επιστρώθηκε με μηχανική περιστροφή (spin coating) πάνω στο PEDOT:PSS, H_γMoO_{3-γ} και mw-H_γMoO_{3-γ} από διάλυμα σε χλωροφόρμιο υπό τις ίδιες συνθήκες και θερμάνθηκε στους 130 °C για δέκα λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του διαλύτη και να προσανατολιστούν οι πολυμερικές αλυσίδες^[16]. Στο σχήμα 6.19 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD του υμενίου P3HT:PC₇₁BM εναποτιθέμενο πάνω στα υδρογονωμένα οξείδια του μολυβδαινίου πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα σε διάφορες τιμές ισχύος. Όταν το P3HT:PC₇₁BM επιστρώνεται πάνω στο PEDOT:PSS ή το H_γMoO_{3-γ}, εμφανίζονται ασθενείς κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ = 5.3° και 2θ = 10.4° για την πρωτογενή (100) και τη δευτερογενή (200) κορυφή, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας του υμενίου του μείγματος και στις δύο περιπτώσεις (σχήμα 6.19 (α) και (β)). Καθώς αυξάνεται η ισχύς της ακτινοβολίας μικροκυμάτων παρατηρείται ενίσχυση της κρυσταλλικότητας του υμενίου P3HT:PC₇₁BM, όπως φαίνεται στα διαγράμματα XRD του σχήματος 6.19 (γ) έως (στ). Εκτός από τις κορυφές περίθλασης

στις γωνίες $2\theta = 5.3^\circ$ και $2\theta = 10.4^\circ$, εμφανίζεται μια άλλη κορυφή στη γωνία $2\theta = 15.7^\circ$, που αντιστοιχεί στην τριτογενή κορυφή (300), αποδεικνύοντας τον προσανατολισμό ακμής (edge-on orientation), δηλαδή τον κάθετο προσανατολισμό των αλυσίδων P3HT στο υπόστρωμα. Στα διαγράμματα XRD του υμενίου P3HT:PC₇₁BM εναποτιθέμενο πάνω στα υδρογονωμένα οξειδία του μολυβδαινίου που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα με ισχύ > 300 W, παρατηρείται, επίσης, μια άλλη κορυφή περίθλασης στη γωνία $2\theta = 23.2^\circ$, που αντιστοιχεί στην κορυφή (010), υποδεικνύοντας πως οι αλυσίδες του P3HT του μείγματος σχηματίζουν κρυστάλλους, όπου οι συζευγμένες αλυσίδες είναι παράλληλες στο υπόστρωμα (face-on orientation). Επιπλέον, εμφανίζονται νέες κορυφές στις γωνίες $2\theta = 12.6^\circ$ και $2\theta = 25.6^\circ$, που αντιστοιχούν στις κορυφές κρυσταλλικότητας του PC₇₁BM. Τα συμπλέγματα PC₇₁BM που σχηματίζονται δημιουργούν μονοπάτια μεταφοράς ηλεκτρονίων και διαχωρισμό των φάσεων, αποτελέσματα που είναι σύμφωνα με τις μετρήσεις AFM (σχήμα 6.18), και επομένως αύξηση του φωτορεύματος.



Σχήμα 6.19: Διαγράμματα XRD υμενίου P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένο πάνω στο: (α) PEDOT:PSS, (β) υδρογονωμένο οξείδιο του Mo (H_γMoO_{3-x}) και στα οξειδία του Mo που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα (mw-H_γMoO_{3-x}) στα: (γ) 100 W, (δ) 300 W, (ε) 600 W και (σ) 850W.

Επίσης, υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυστάλλων του P3HT στην κορυφή (100) μέσω της εξίσωσης Scherrer^[15]:

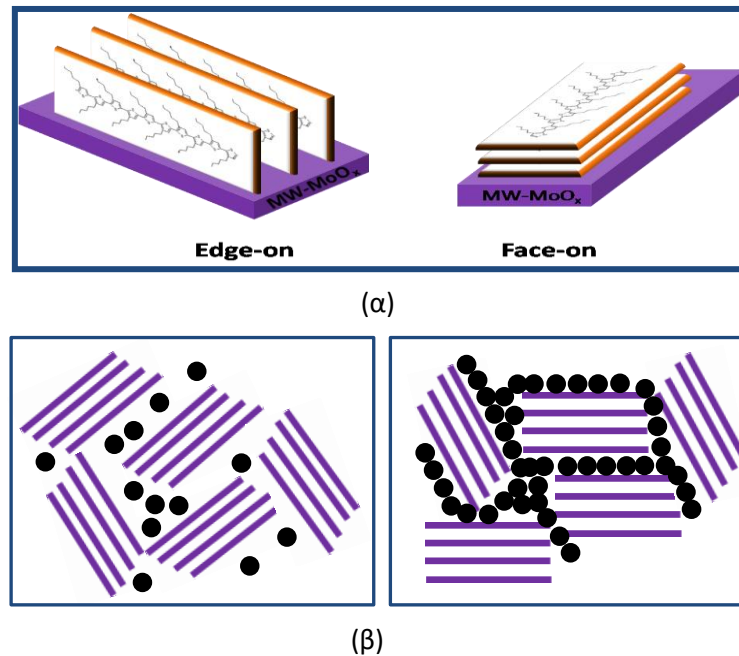
$$L = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \quad (6.3)$$

όπου, L το μέγεθος του κρυστάλλου, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και D το εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (Full Width at Half Maximum)), το οποίο αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της ισχύος της ακτινοβολίας μικροκυμάτων, από τα 11.05 nm για το H_yMoO_{3-x} στα 24.1 nm για το mw- H_yMoO_{3-x} στα 850 W, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η επίστρωση του P3HT:PC₇₁BM πάνω στα mw- H_yMoO_{3-x} ενισχύει την κρυσταλλικότητα των αλυσίδων P3HT, διευκολύνοντας τη μεταφορά των οπών προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Σημειώνεται πως, το μήκος διάχυσης των εξιτονίων κυμαίνεται από 5 nm έως 20 nm. Επομένως, αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων του ενεργού υμενίου μετά την ανόπτηση των υποκείμενων υδρογονωμένων οξειδίων του Mo με ισχύ $\leq 600W$ ενισχύει τον σχηματισμό διεσδυτικών μονοπατιών των δύο υλικών του ενεργού υμενίου, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται σημαντικά η μεταφορά και συλλογή των ελεύθερων φορέων. Ωστόσο, η μεγάλη αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων στην περίπτωση του mw- H_yMoO_{3-x} στα 850 W πάνω από τα 20 nm, πιθανόν να οδηγεί σε απώλεια ελεύθερων φορέων και επανασύνδεση των σχηματιζόμενων εξιτονίων, το οποίο αποδεικνύεται από τη μείωση του φωτορεύματος και τελικά της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

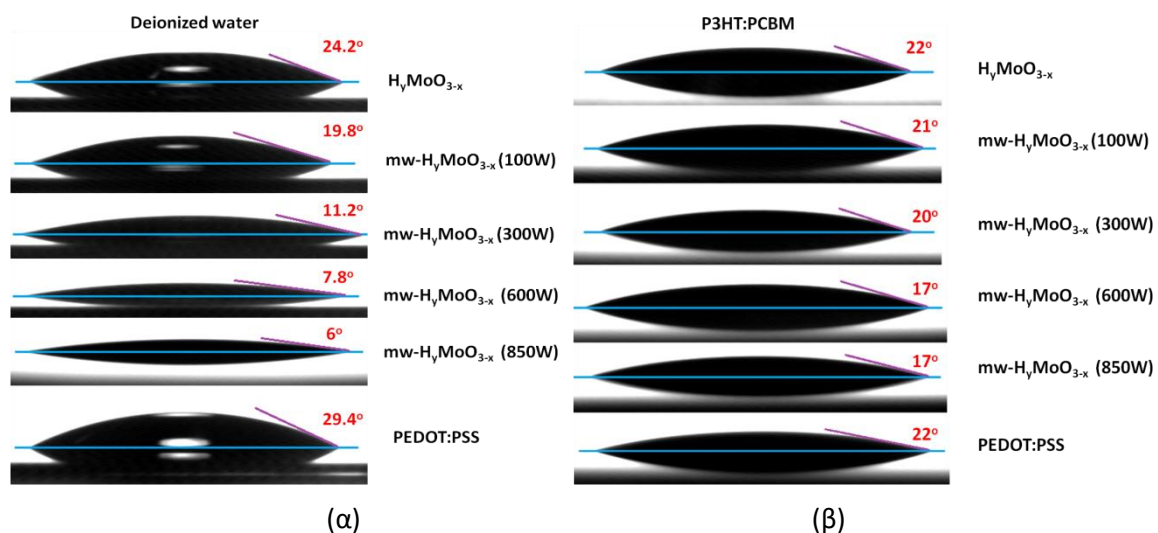
Στην προσπάθεια να εξηγηθεί η ενίσχυση της νανομορφολογίας/κρυσταλλικότητας των υμενίων του μείγματος, προτείνεται ένας μηχανισμός διεπιφανειακής κρυστάλλωσης, σχήμα 6.20. Λαμβάνοντας υπόψη πως το πολυμερές P3HT είναι ένα π-συζευγμένο σύστημα που φέρει πολικές θειενυλό ομάδες (thienyl) στο σκελετό του, υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών ομάδων του πολυμερούς και των ατόμων του υδρογόνου στην επιφάνεια των οξειδίων, όταν το μείγμα P3HT:PC₇₁BM επιστρώνεται πάνω στα μεταλλικά οξείδια. Ο δεσμός υδρογόνου μεταξύ των πολικών ομάδων του πολυμερούς και της υδρογονωμένης επιφάνειας των οξειδίων μπορεί να οδηγήσει σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων και του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την παράλληλη επιφανειακή κρυστάλλωση. Η ανόπτηση με μικροκύματα προκαλεί δονήσεις των δεσμών O-H (το πλέγμα των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo περιέχει μεγάλη ποσότητα ομάδων O-H, καθώς αυτά έχουν εναποτεθεί σε περιβάλλον με υδρογόνο), με αποτέλεσμα την κίνηση των ατόμων υδρογόνου που υπάρχουν στο πλέγμα των οξειδίων προς την επιφάνεια, η οποία γίνεται πλούσια σε υδρογόνο και εξαιρετικά υδρόφιλη, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle measurements) του σχήματος 6.21 (α).

Στο σχήμα 6.21 (α) φαίνονται οι γωνίες επαφής θ_w που μετρήθηκαν μεταξύ μια σταγόνας απιονισμένου νερού και των υμενίων H_yMoO_{3-x} και mw- H_yMoO_{3-x} . Ενώ η γωνία επαφής για το H_yMoO_{3-x} είναι 24.2°, η γωνία επαφής για τα mw- H_yMoO_{3-x} μειώνεται σημαντικά, καθώς αυξάνεται η ισχύς της ακτινοβολίας μικροκυμάτων, φτάνοντας την τιμή των 6° στην περίπτωση του mw- H_yMoO_{3-x} στα 850 W, καταλήγοντας,

έτσι, σε πιο υδρόφιλες επιφάνειες. Η επιφανειακή τάση (γ) και οι συντελεστές πολικότητας (γ_s^p) και διασποράς (γ_s^d) των υποστρωμάτων υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου υπολογίστηκαν μέσω μια πρότυπης μεθόδου μέτρησης επιφανειακής ενέργειας στερεών υποστρωμάτων χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις γωνιών επαφής (βλ. Κεφάλαιο 3.4.7), και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.



Σχήμα 6.20: (α) Αναπαράσταση προσανατολισμού ακμής (edge-on) και παράλληλου (face-on) προσανατολισμού των αλυσίδων του πολυμερούς P3HT, εναποτιθέμενο πάνω στο υδρογονωμένο οξείδιο του μολυβδαινίου που έχει υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα. (β) Αναπαράσταση σχηματισμού κρυστάλλων PC₇₁BM.



Σχήμα 6.21: Μετρήσεις γωνίας επαφής μεταξύ μιας σταγόνας (α) απιονισμένου νερού και (β) μείγματος P3HT:PC₇₁BM και των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα σε διάφορες τιμές ισχύος.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις μετρήσεις γωνίας επαφής δύο υγρών, ένα πολικό (απιονισμένο νερό με γωνία επαφής θ_w) και ένα μη πολικό (διωδομεθάνιο με γωνία επαφής θ_i) για κάθε υπόστρωμα, από τις

οποίες υπολογίζονται οι συντελεστές πολικότητας και διασποράς. Από τον Πίνακα 6.3 παρατηρείται πως όλα τα υποστρώματα παρουσιάζουν υψηλές τιμές επιφανειακής τάσης. Ωστόσο, οι μετρούμενες επιφανειακές τάσεις των υποστρωμάτων mw-H_yMoO_{3-x} εμφανίζουν μια μικρή διαφορά μερικών mJ/m², σε σύγκριση με εκείνη του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo και του PEDOT:PSS, που οφείλεται στην υψηλή τιμή του συντελεστή πολικότητας και την υδροφιλικότητα των υποστρωμάτων mw-H_yMoO_{3-x}, ενώ ο συντελεστής διασποράς παραμένει σχεδόν ίδιος για όλα τα υποστρώματα των οξειδίων. Σημειώνεται πως, η υψηλή επιφανειακή τάση ενός υποστρώματος σχετίζεται με τον κάθετο προσανατολισμό του υμενίου του μείγματος. Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η σταδιακή αύξηση της ισχύος ανόπτησης με μικροκύματα, επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του P3HT και αυξάνει την επιφανειακή τάση των υποστρωμάτων (σε συμφωνία με τις μετρήσεις AFM και XRD).

Πίνακας 6.3: Συντελεστές πολικότητας γ_s^p και διασποράς γ_s^d και η συνολική επιφανειακή τάση γ των υποστρωμάτων υδρογονωμένων οξειδίων του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα, όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις των γωνιών επαφής, θ_w και θ_i .

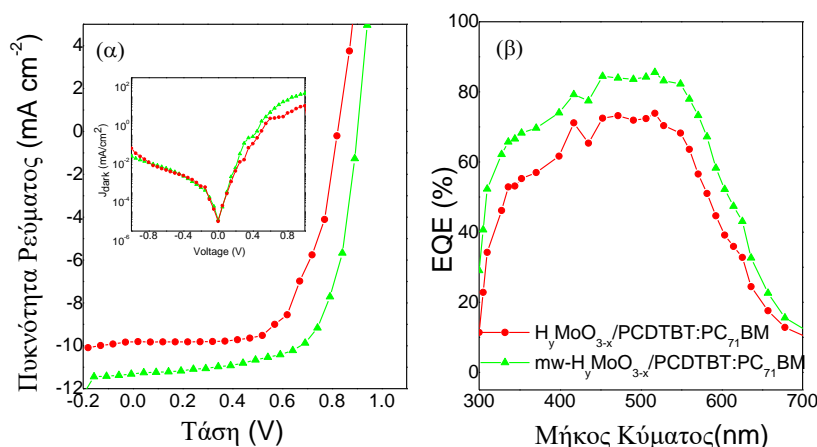
Υπόστρωμα	θ_w ($^\circ$)	θ_i ($^\circ$)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)
H _y MoO _{3-x}	24.2	14.2	32.5	38.3	70.8
mw-H _y MoO _{3-x} (100W)	19.8	12	34.1	38.4	72.5
mw-H _y MoO _{3-x} (300W)	11.2	12.9	36.9	37.8	74.7
mw-H _y MoO _{3-x} (600W)	7.8	12	37.5	37.9	75.4
mw-H _y MoO _{3-x} (850W)	6	11	37.6	38	75.6
PEDOT:PSS	29.4	35.4	34.5	31.4	65.9

Επίσης, εκτιμήθηκε η πρόσφυση του μείγματος P3HT:PC₇₁BM στα παραπάνω υποστρώματα υδρογονωμένων οξειδίων του Mo, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.21 (β), όπου η γωνία επαφής μεταξύ μιας σταγόνας P3HT:PC₇₁BM και των υποστρωμάτων mw-H_yMoO_{3-x} μειώνεται βαθμιαία από τις 22° για το H_yMoO_{3-x} στις 17° για το υπόστρωμα mw-H_yMoO_{3-x} στα 850 W. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν πως τα υμένια υδρογονωμένου οξειδίου του Mo που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα με ισχύ > 300W εμφανίζουν μια υδρόφιλη επιφάνεια, πλούσια σε -OH, και επίσης, καλύτερη πρόσφυση του P3HT:PC₇₁BM, όταν αυτό επιστρώνεται από πάνω τους, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη νανομορφολογία του υμενίου του μείγματος, λόγω των αλληλεπιδράσεων π-H, που ευνοούν την κρυστάλλωση του P3HT. Επομένως, δημιουργείται ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πολικών ομάδων του πολυμερούς και των υποστρωμάτων υδρογονωμένου οξειδίου του Mo που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα, σε σχέση με το δίκτυο που σχηματίζεται όταν το P3HT επιστρώνεται πάνω στο H_yMoO_{3-x} και το PEDOT:PSS, που οδηγεί στον κάθετο και παράλληλο προσανατολισμό των αλυσίδων P3HT (σχήμα 6.20 (α)). Στο σχήμα 6.20 (β) απεικονίζεται η δομική εξέλιξη, που προκαλείται από την ανόπτηση των οξειδίων με μικροκύματα, υποδεικνύοντας την αναδιάταξη του μείγματος. Δεν ενισχύεται μόνο ο κάθετος και παράλληλος προσανατολισμός των αλυσίδων P3HT, αλλά επίσης βελτιώνεται σημαντικά η κρυσταλλική διάταξη του PC₇₁BM, δημιουργώντας καλά-αναμεμειγμένα

ξεχωριστά μονοπάτια μεταφοράς οπών και ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η μεταφορά των φορέων προς τα ηλεκτρόδια και να αυξάνεται η απόδοση των διατάξεων OPVs.

Τέλος, προκειμένου να αποδειχθεί η καθολικότητα της επίδρασης των εκτεθειμένων σε μικροκύματα υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του Mo στην απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, κατασκευάστηκαν διατάξεις OPVs με το μείγμα PCDTBT:PC₇₁BM. Στο σχήμα 6.22 (α) φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V) υπό φωτισμό των διατάξεων OPVs με δομή FTO/H_yMoO_{3-x} και mw-H_yMoO_{3-x}/PCDTBT:PC₇₁BM/Al. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V απουσία φωτισμού παρουσιάζονται σαν ένθετο. Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων, ενώ στο σχήμα 6.22 (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE).

Η διάταξη με το υμένιο H_yMoO_{3-x} εμφανίζει απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) 5.7 %, με J_{sc} = 9.95 mA/cm², V_{oc} = 0.82 V και FF = 0.7. Μετά την ανόπτηση των υμενίων με μικροκύματα, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων OPVs παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση της διάταξης OPV με το mw-H_yMoO_{3-x} αυξήθηκε στα 7.2 %, που οφείλεται στη βελτίωση των J_{sc}, V_{oc} και FF (J_{sc} = 11.05 mA/cm², V_{oc} = 0.89 V και FF = 0.73). Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V απουσία φωτισμού της διάταξης με το mw-H_yMoO_{3-x} (ένθετο σχήμα 6.22 (α)) εμφανίζει υψηλότερο ρεύμα ορθής πόλωσης και αυξημένη κλίση, υποδεικνύοντας μείωση της σειριακής αντίστασης, R_s, με αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή στην άνοδο της διάταξης, σε σχέση με αυτή με το υδρογονωμένο οξείδιο του Mo. Συμπεραίνεται πως, το μεγάλο διεπιφανειακό δίπολο που δημιουργείται στη διεπιφάνεια mw-H_yMoO_{3-x}/PCDTBT:PC₇₁BM (σχήμα 6.14 (β)) βελτιώνει την επαφή της ανόδου, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο τη μεταφορά/εξαγωγή των οπών, και κατά συνέπεια την V_{oc} και τον FF.



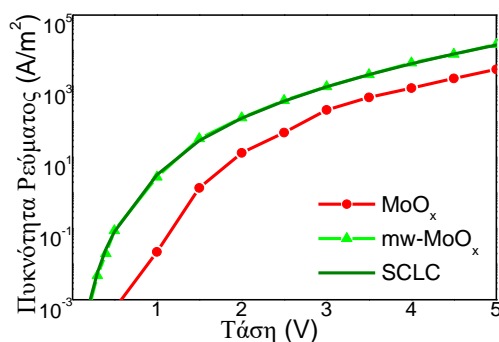
Σχήμα 6.22: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V) υπό φωτισμό και απουσία φωτισμού (ένθετο) και (β) καμπύλες εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) διατάξεων OPVs με δομή FTO/H_yMoO_{3-x} και mw-H_yMoO_{3-x}/PCDTBT:PC₇₁BM/Al.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OPVs με δομή FTO/ H_yMoO_{3-x} και $mw-H_yMoO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/AI$.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
H_yMoO_{3-x}	9.95 9.85 (± 0.10)	0.82 0.81 (± 0.01)	0.70 0.68 (± 0.02)	5.7 5.6 (± 0.1)
$mw-H_yMoO_{3-x}$	11.05 10.95 (± 0.10)	0.89 0.88 (± 0.01)	0.73 0.71 (± 0.02)	7.2 7.1 (± 0.1)

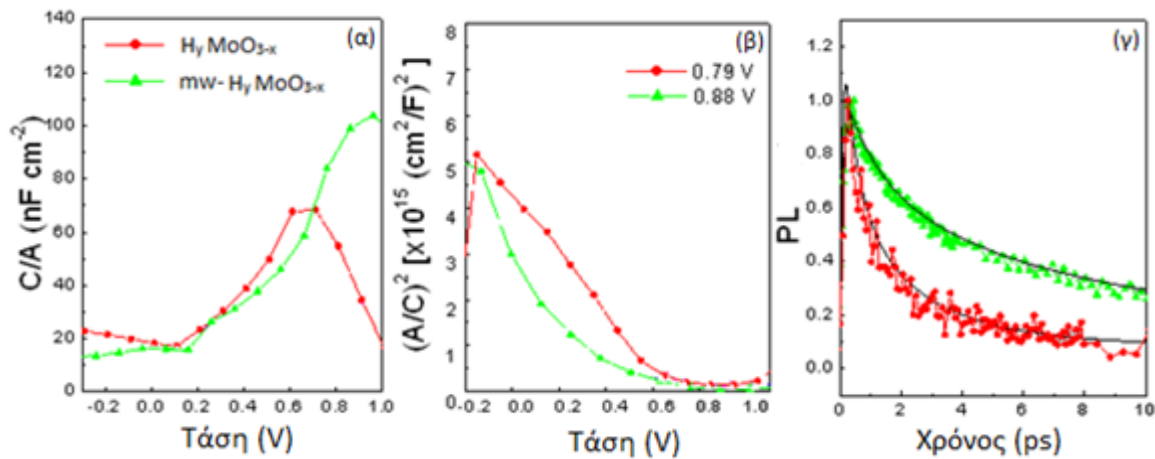
Στο σχήμα 6.22 (β) συγκρίνονται οι καμπύλες της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) των διατάξεων. Η διάταξη με το υδρογονωμένο οξείδιο του Mo που έχει υποστεί ανόπτηση εμφανίζει υψηλότερη τιμή EQE ($\approx 83\%$) σε σχέση με τη διάταξη με το H_yMoO_{3-x} (EQE $\approx 67\%$) υποδεικνύοντας την αύξηση του φωτορεύματος.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν διατάξεις εξαγωγής οπών (Hole Only Devices), αντικαθιστώντας το Al με Χρυσό (Au), ώστε να εμποδίζεται η εξαγωγή των ηλεκτρονίων και το προκύπτον ρεύμα να κυριαρχείται από τις οπές. Στο σχήμα 6.23 φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V στο σκοτάδι των διατάξεων με δομή FTO (άνοδος)/ H_yMoO_{3-x} και $mw-H_yMoO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/MoO_{3-x}/Au$ (κάθοδος) σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Από το σχήμα 6.23, είναι προφανές πως η πυκνότητα ρεύματος των οπών για τη διάταξη με το $mw-H_yMoO_{3-x}$ είναι μεγαλύτερη από αυτή της διάταξης με το H_yMoO_{3-x} . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (6.1) όπου τώρα L είναι το πάχος του ενεργού στρώματος (PCDTBT:PC₇₁BM) παρατηρείται μια αύξηση της ευκινησίας των οπών στη διάταξη με το υδρογονωμένο οξείδιο του Mo που έχει υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα. Η ευκινησία των οπών είναι $6.92 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για το $mw-H_yMoO_{3-x}$, ενώ για το H_yMoO_{3-x} είναι $3.86 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η βελτίωση της ευκινησίας και η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων με τα υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του Mo που έχουν εκτεθεί σε μικροκύματα ισχύος 600 W αποδίδεται στο σχηματισμό ωμικής επαφής στη διεπιφάνεια της ανόδου και, άρα, στη μείωση του φραγμού εξαγωγής των οπών λόγω της δημιουργίας μεγάλου διεπιφανειακού διπόλου στη διεπιφάνεια της ανόδου (σχήμα 6.14 (β)), διευκολύνοντας την εξαγωγή και μεταφορά των οπών.



Σχήμα 6.23: Χαρακτηριστικές καμπύλες διατάξεων εξαγωγής οπών με δομή FTO/ H_yMoO_{3-x} και $mw-H_yMoO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Au$.

Για την περαιτέρω μελέτη των παραπάνω διατάξεων OPVs πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας, όπου οι χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης ($C - V$) παρουσιάζονται στο σχήμα 6.24 (α). Οι μετρήσεις $C - V$ των διατάξεων που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς εμφανίζουν χαρακτηριστικά της διόδου Mott-Schottky, και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του δυναμικού του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential, V_{bi}). Για το σκοπό αυτό, στο σχήμα 6.24 (β) παρουσιάζονται οι καμπύλες Mott-Schottky, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις $C - V$ των διατάξεων OPVs με υμένια υδρογονωμένου οξειδίου του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ως στρώματα εξαγωγής οπών, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.2.



Σχήμα 6.24: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης ($C - V$) και (β) χαρακτηριστικές καμπύλες Mott-Schottky των διατάξεων OPVs με δομή FTO/ $H_{\gamma}MoO_{3-x}$ και $mw-H_{\gamma}MoO_{3-x}$ /PCDTBT:PC₇₁BM/Al. (γ) Χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL) υμενίων PCDTBT:PC₇₁BM επιστρωμένα στα υδρογονωμένα οξείδια του Mo πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Η ανάλυση Mott-Schottky επιτρέπει τον προσδιορισμό της V_{bi} από την τομή του γραμμικού τμήματος της καμπύλης με τον άξονα της τάσης, και την πυκνότητα των προσμίξεων από την κλίση της $C^2 - V$. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη με το $H_{\gamma}MoO_{3-x}$ εμφανίζει $V_{bi} = 0.79V$, ενώ η ανόπτηση με μικροκύματα αύξησε την τιμή της V_{bi} στα 0.88 V. Η αύξηση της V_{bi} ταυριάζει με τη αύξηση της V_{oc} της διάταξης με το $mw-H_{\gamma}MoO_{3-x}$, υποδεικνύοντας πως η ενσωμάτωση του $mw-H_{\gamma}MoO_{3-x}$ ενισχύει το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential) της διάταξης. Σημειώνεται πως, σε μια διάταξη χωρίς ενδιάμεσα στρώματα ανάμεσα στο ενεργό στρώμα και τα ηλεκτρόδια, το δυναμικό built-in είναι ίσο με τη διαφορά των έργων εξόδου των μεταλλικών επαφών, ενώ στις διατάξεις με ενδιάμεσα στρώματα, η V_{bi} εξαρτάται από το έργο εξόδου των ενδιάμεσων στρωμάτων. Επομένως, στις παραπάνω διατάξεις το δυναμικό built-in εξαρτάται από τη διαφορά των έργων εξόδου της καθόδου (Al) και του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo, δηλαδή $eV_{bi} = WF_{\text{οξειδίου του Mo}} - WF_{Al}$, με αποτέλεσμα η αύξηση της V_{bi} να εξηγείται από την αύξηση του έργου εξόδου του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo μετά την ανόπτσή του με μικροκύματα.

Η δυναμική φθορισμού της χρονικά αναλυμένης Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (PL) με μήκος κύματος εκπομπής στα 710 nm των διεπιφανειών $H_{\gamma}MoO_{3-x}$ και $mw-H_{\gamma}MoO_{3-x}$ /PCDTBT:PC₇₁BM

παρουσιάζεται στο σχήμα 6.24 (γ). Η δυναμική εκπομπής κάθε διεπιφάνειας προσαρμόστηκε σύμφωνα με τις σχέσεις 5.3 και 5.4. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα μετρήσεων της δυναμικής φθορισμού της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας (PL) υμενίων PCDTBT:PC₇₁BM επιστρωμένα πάνω σε υμένια H_γMoO_{3-x} και mw-H_γMoO_{3-x} με μήκος κύματος διέγερσης στα 400 nm και ανίχνευσης στα 710 nm.

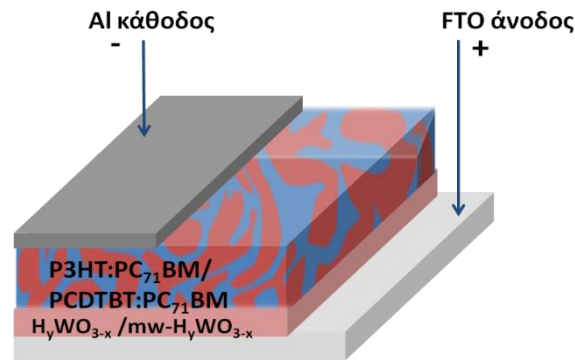
Υμένια	A ₁	τ ₁ (ps)	A ₂	τ ₂ (ps)	A ₃	τ ₃ (ps)	<t> (ps)
H _γ MoO _{3-x}	0.53	1.00	0.2	4.0	0.27	15	5.4
mw-H _γ MoO _{3-x}	0.96	2.00	0,78	12	0.26	46	11.4

Συνολικά, η μέση τιμή του χρόνου αποδιέγερσης μειώνεται από τα 11.4 ps για το mw-H_γMoO_{3-x} στα 5.4 ps για το H_γMoO_{3-x}, υποδεικνύοντας πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των εξιτονίων, που μπορεί να οφείλεται στην καταστολή του φαινομένου επανασύνδεσης των φορέων για τη διάταξη με το υμένιο mw-H_γMoO_{3-x}.

Συμπερασματικά, η ανόπτηση με μικροκύματα των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο ανάκτησης του υψηλού έργου εξόδου των οξειδίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων διεπιφανειακών διπόλων στη διεπιφάνεια FTO/mw-οξείδιο Mo/ενεργό στρώμα, μειώνοντας το φραγμό εξαγωγής των οπών. Επιπλέον, τα υμένια mw-H_γMoO_{3-x} ενισχύουν τη νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα του ενεργού στρώματος, το οποίο εναποτίθεται πάνω σε αυτά, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της μεταφοράς και εξαγωγής των οπών, και άρα την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs.

6.2.2.2 Υμένια mw-H_γWO_{3-x} ως Στρώματα Εξαγωγής Οπών σε OPVs

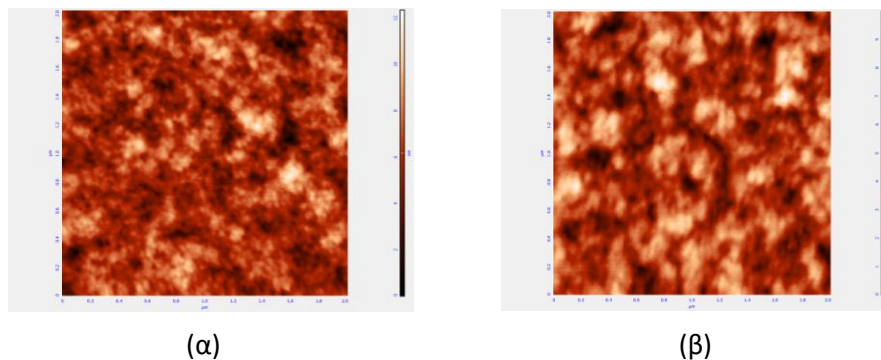
Προκειμένου να τεκμηριωθεί η θετική επίδραση της ανόπτησης με μικροκύματα των μεταλλικών οξειδίων στην απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, υμένια υδρογονωμένων οξειδίων του βολφραμίου εκτέθηκαν σε ακτινοβολία μικροκυμάτων ισχύος 600 W για ένα λεπτό και χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα εξαγωγής οπών σε διατάξεις OPVs. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων OPVs, που βασίζονται στα υμένια mw-H_γWO_{3-x}. Η δομή των διατάξεων OPVs είναι FTO/mw-H_γWO_{3-x} (20 nm)/μείγμα P3HT:PC₇₁BM ή PCDTBT:PC₇₁BM (100 nm)/Al, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 6.25. Όπως στην περίπτωση των διατάξεων OPVs με το υμένιο mw-H_γMoO_{3-x}, σε αυτές τις διατάξεις χρησιμοποιείται το διαφανές ηλεκτρόδιο οξείδιο κασσιτέρου νοθευμένου με φθόριο (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), το οποίο είναι ηλεκτρικά αγωγίμο και ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες που υποβάλλονται τα υποστρώματα λόγω της ανόπτησης με μικροκύματα. Το ενεργό στρώμα των διατάξεων αποτελείται είτε από το P3HT ή το PCDTBT, που είναι το υλικό δότη, και το PC₇₁BM που είναι ο αποδέκτης. Το ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας FTO/mw-H_γWO_{3-x}/P3HT:PC₇₁BM ή PCDTBT:PC₇₁BM είναι αρκετά όμοιο με αυτό στην περίπτωση του mw-H_γMoO_{3-x} (βλ. σχήμα 6.14 (β)), και για την αποφυγή επαναληψιμότητας παραλείπεται.



Σχήμα 6.25: Δομή διατάξεων OPVs με εκτεθειμένα σε μικροκύματα υδρογονωμένα οξειδία του W ως στρώματα εξαγωγής οπών.

Από τις μετρήσεις AFM και XRD του υμενίου P3HT:PC₇₁BM, το οποίο επιστρώνεται πάνω στα υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του W πριν και μετά την ανόπτηση (σχήμα 6.26 και 6.27) προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του mw-H_γMoO_{3-x}.

Η μορφολογία του υμενίου P3HT:PC₇₁BM αλλάζει, όταν εναποτίθεται πάνω στο υμένο mw-H_γWO_{3-x}, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο διαχωρισμός των φάσεων των δύο υλικών, να ενισχύεται η κρυσταλλικότητα του μείγματος, και άρα να βελτιώνεται η διεπιφανειακή επαφή στην άνοδο (σχήμα 6.26 (α) και (β)).



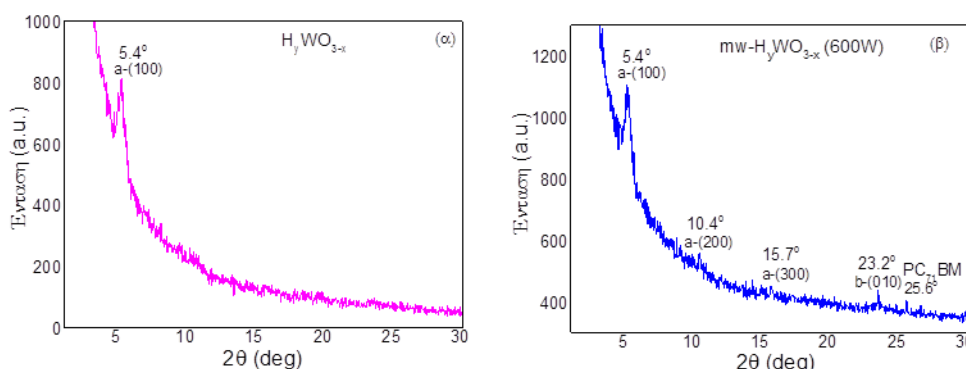
(α)

(β)

Σχήμα 6.26: Εικόνες 2D AFM (5x5 μm) επιφανειακής μορφολογίας υμενίου P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένο πάνω στο: (α) υδρογονωμένο οξείδιο του W (H_γWO_{3-x}) και (β) στο υδρογονωμένο οξείδιο του W που έχει υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα (mw-H_γWO_{3-x}) στα 600W.

Επιπλέον, η επίδραση της ανόπτησης με μικροκύματα των υδρογονωμένων οξειδίων του βολφραμίου στη νανομορφολογία και τη κρυσταλλικότητα του υμενίου P3HT:PC₇₁BM μελετήθηκε με Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD), σχήμα 6.27. Ειδικότερα, το υμένο του μείγματος P3HT:PC₇₁BM (1:0.8 % w/w) επιστρώθηκε με μηχανική περιστροφή (spin coating) πάνω στο H_γWO_{3-x} και mw-H_γWO_{3-x} από διάλυμα σε χλωροφόρμιο υπό τις ίδιες συνθήκες και θερμάνθηκε στους 130 °C για δέκα λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα διαλύτη και να προσανατολιστούν οι πολυμερικές αλυσίδες. Στο σχήμα 6.27 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD του υμενίου P3HT:PC₇₁BM εναποτιθέμενα πάνω στα υδρογονωμένα οξείδια του βολφραμίου πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα. Όταν το P3HT:PC₇₁BM επιστρώνεται πάνω

στο H_yWO_{3-x} , εμφανίζεται μια ασθενής κορυφή περίθλασης στη γωνία $2\theta = 5.4^\circ$, που αντιστοιχεί στην πρωτογενή (100) κορυφή, υποδεικνύοντας χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας του υμενίου του μείγματος (σχήμα 6.27 (α)). Μετά την ανόπτηση με μικροκύματα παρατηρείται ενίσχυση της κρυσταλλικότητας του υμενίου P3HT:PC₇₁BM, όπως φαίνεται στο διάγραμμα XRD του σχήματος 6.27 (β). Εκτός από την κορυφή περίθλασης στη γωνία $2\theta = 5.4^\circ$, εμφανίζονται και άλλες κορυφές στις γωνίες $2\theta = 10.4^\circ$ και $2\theta = 15.7^\circ$, που αντιστοιχούν στη δευτερογενή (200) και στην τριτογενή κορυφή (300), αντίστοιχα, αποδεικνύοντας τον προσανατολισμό ακμής (edge-on orientation), δηλαδή τον κάθετο προσανατολισμό των αλυσίδων P3HT στο υπόστρωμα. Επίσης, παρατηρείται μια άλλη κορυφή περίθλασης στη γωνία $2\theta = 23.2^\circ$, που αντιστοιχεί στην κορυφή (010), υποδεικνύοντας πως οι αλυσίδες του P3HT του μείγματος σχηματίζουν κρυστάλλους, όπου οι συζευγμένες αλυσίδες είναι παράλληλες στο υπόστρωμα (face-on orientation). Επιπλέον, εμφανίζουν μια ασθενή κορυφή στη γωνία $2\theta = 25.6^\circ$, που αντιστοιχεί στην κορυφή κρυσταλλικότητας του PC₇₁BM. Τα συμπλέγματα PC₇₁BM που σχηματίζονται δημιουργούν μονοπάτια μεταφοράς ηλεκτρονίων και διαχωρισμό των φάσεων, αποτελέσματα που είναι σύμφωνα με τις μετρήσεις AFM (σχήμα 6.26), και επομένως αύξηση του φωτορεύματος.

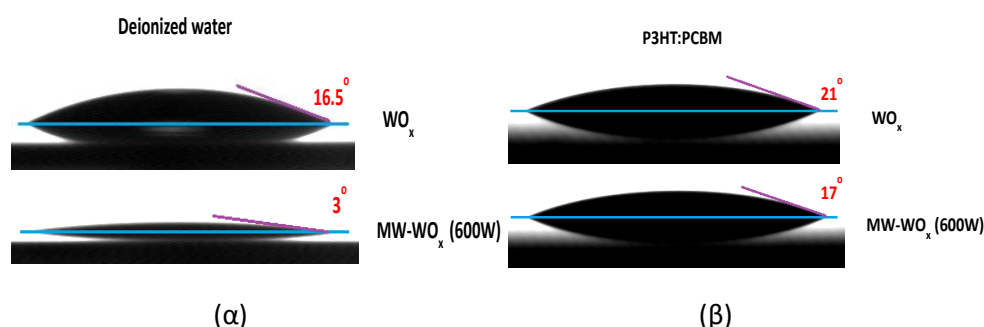


Σχήμα 6.27: Διαγράμματα XRD υμενίου P3HT:PC₇₁BM επιστρωμένο πάνω στο: (α) υδρογονωμένο οξείδιο του W (H_yWO_{3-x}) και (β) στο υδρογονωμένο οξείδιο του W που έχει υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα ($mw-H_yWO_{3-x}$) στα 600W.

Αξίζει να σημειωθεί, πως το υμένιο P3HT:PC₇₁BM παρουσιάζει χαμηλότερο βαθμό κρυστάλλωσης, όταν επιστρώνεται πάνω στο $mw-H_yWO_{3-x}$, σε σχέση με την περίπτωση του $mw-H_yMoO_{3-x}$, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην ασθενή κρυστάλλωση του υπερκείμενου υδρογονωμένου οξειδίου του W μετά την ανόπτηση με μικροκύματα, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6.2.2.

Η βελτίωση της διεπιφανειακής επαφής αποδεικνύεται με τους υπολογισμούς της επιφανειακής τάσης (Πίνακας 6.5) μέσω μετρήσεων της γωνίας επαφής (σχήμα 6.28). Στο σχήμα 6.28 (α) φαίνονται οι μετρούμενες γωνίες επαφής θ_w μεταξύ μιας σταγόνας απιονισμένου νερού και των υμενίων H_yWO_{3-x} και $mw-H_yWO_{3-x}$. Ενώ η γωνία επαφής για το υδρογονωμένο οξείδιο του W είναι 16.5° , η γωνία επαφής για τα $mw-H_yWO_{3-x}$ μειώνεται σημαντικά, μετά την ανόπτηση με μικροκύματα, φτάνοντας την τιμή των 3° καταλήγοντας, έτσι, σε πιο υδρόφιλη επιφάνεια. Η επιφανειακή τάση γ και οι συντελεστές πολικότητας γ_s^p

και διασποράς γ_s^d των υποστρωμάτων οξειδίου του βολφραμίου υπολογίστηκαν μέσω μια πρότυπης μεθόδου μέτρησης επιφανειακής τάσης στερεών υποστρωμάτων χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις γωνιών επαφής (βλ. Κεφάλαιο 3.4.7), και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις μετρήσεις γωνίας επαφής δύο υγρών, ένα πολικό (απιονισμένο νερό με γωνία επαφής θ_w) και ένα μη πολικό (διωδομεθάνιο με γωνία επαφής θ_i) για κάθε υπόστρωμα, από τις οποίες υπολογίζονται οι συντελεστές πολικότητας και διασποράς. Από τον Πίνακα 6.6 παρατηρείται πως και τα δύο υποστρώματα παρουσιάζουν υψηλές τιμές επιφανειακής τάσης. Ωστόσο, η μετρούμενη επιφανειακή τάση του mw- $H_\gamma WO_{3-x}$ εμφανίζει μια μικρή διαφορά μερικών mJ/m^2 , σε σύγκριση με εκείνη του υδρογονωμένου οξειδίου του W, που οφείλεται στην υψηλή τιμή του συντελεστή πολικότητας και την υδροφιλικότητα του υποστρώματος mw- $H_\gamma WO_{3-x}$, ενώ ο συντελεστής διασποράς παραμένει σχεδόν ίδιος για τα δύο υποστρώματα των οξειδίων. Αξίζει να σημειωθεί πως, η υψηλή επιφανειακή τάση ενός υποστρώματος σχετίζεται με τον κάθετο προσανατολισμό του υμενίου του μείγματος. Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η ανόπτηση με μικροκύματα, επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του P3HT και αυξάνει την επιφανειακή τάση των υποστρωμάτων (σε συμφωνία με τις μετρήσεις AFM και XRD).



Σχήμα 6.28: Μετρήσεις γωνίας επαφής μεταξύ μιας σταγόνας: (α) απιονισμένου νερού και (β) μείγματος P3HT:PC₇₁BM και των οξειδίων του W πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Πίνακας 6.6: Συντελεστές πολικότητας και διασποράς και η συνολική επιφανειακή τάση των υποστρωμάτων υδρογονωμένων οξειδίων του W πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα, όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις γωνίας επαφής.

Υπόστρωμα	θ_w (°)	θ_i (°)	γ_s^p (mJ/m^2)	γ_s^d (mJ/m^2)	γ (mJ/m^2)
$H_\gamma WO_{3-x}$	16.5	12	35.3	38.2	73.5
mw- $H_\gamma WO_{3-x}$ (600W)	3	10.5	37.9	38	75.9

Επίσης, εκτιμήθηκε η πρόσφυση του μείγματος P3HT:PC₇₁BM στα παραπάνω υποστρώματα υδρογονωμένων οξειδίων του W, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.28 (β), όπου η γωνία επαφής μεταξύ μιας σταγόνας P3HT:PC₇₁BM και του υποστρώματος mw- $H_\gamma WO_{3-x}$ μειώνεται από τις 21° για το $H_\gamma WO_{3-x}$ στις 17° για το υπόστρωμα mw- $H_\gamma WO_{3-x}$. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν πως τα υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του W που έχουν υποστεί ανόπτηση εμφανίζουν μια υδρόφιλη επιφάνεια, πλούσια σε -OH, και επίσης, καλύτερη πρόσφυση του P3HT:PC₇₁BM, όταν αυτό επιστρώνεται από πάνω

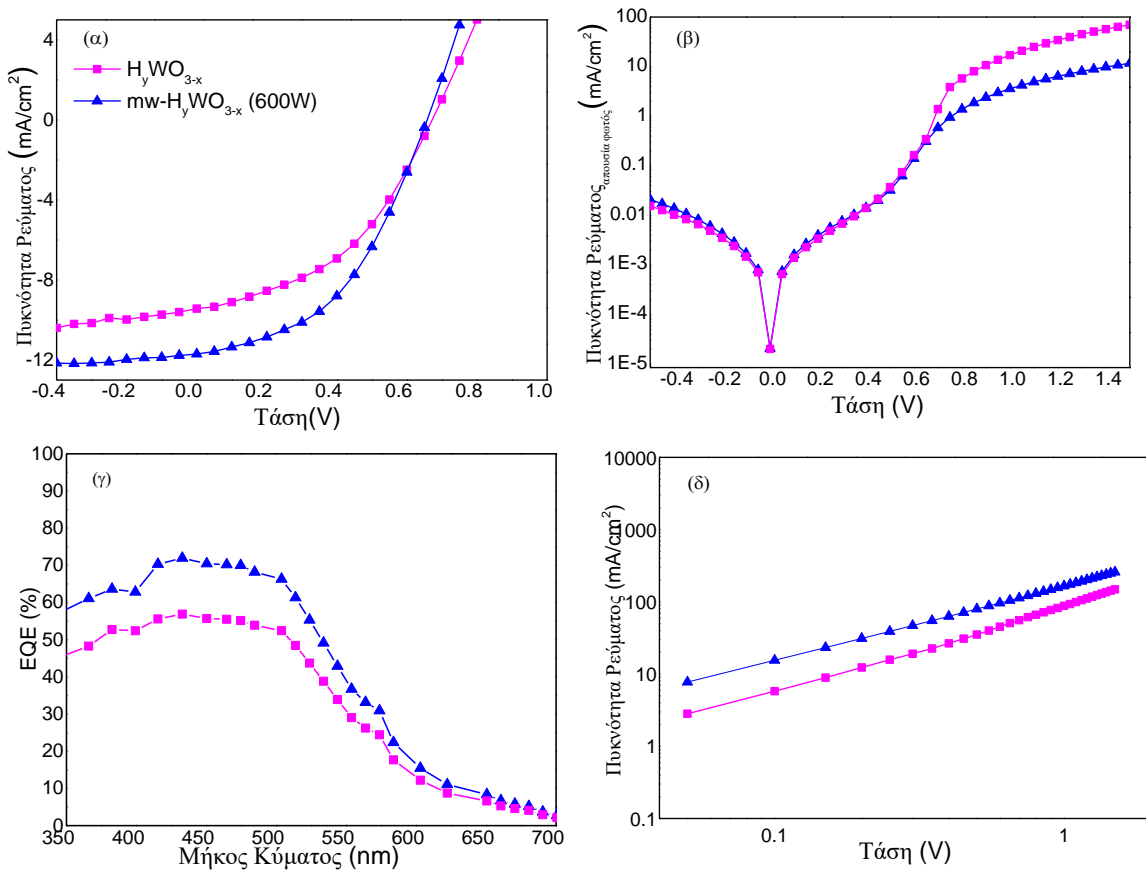
τους, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη νανομορφολογία του υμενίου του μείγματος, λόγω των αλληλεπιδράσεων π-Η, που ευνοούν την κρυστάλλωση του P3HT. Επομένως, δημιουργείται ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πολικών ομάδων του πολυμερούς και των υποστρωμάτων υδρογονωμένου οξειδίου του W που έχουν υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα, σε σχέση με το δίκτυο που σχηματίζεται όταν το P3HT επιστρώνεται πάνω στο H_yWO_{3-x} , που οδηγεί στον κάθετο και παράλληλο προσανατολισμό των αλυσίδων P3HT, όπως και στην περίπτωση του mw- H_yMoO_{3-x} (βλ. σχήμα 6.20 (α)).

Στο σχήμα 6.29 (α) και (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V), υπό φωτισμό και απουσία φωτισμού, των διατάξεων με δομή FTO/ H_yWO_{3-x} ή mw- H_yWO_{3-x} /P3HT:PC₇₁BM/Al, ενώ στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διατάξεων. Η απόδοση της διάταξης με το H_yWO_{3-x} είναι 2.8 %, με πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}) 9.42 mA/cm², τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) 0.65 και συντελεστή πλήρωσης (FF) 0.45. Όταν το ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου του W εκτεθεί σε μικροκύματα ισχύος 600 W για ένα λεπτό (πριν την επιστροφή του φωτοενεργού στρώματος P3HT:PC₇₁BM), παρατηρείται αύξηση των J_{sc} , V_{oc} και FF. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη με το mw- H_yWO_{3-x} παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική PCE 3.9 % ($J_{sc} = 11.94$ mA/cm², $V_{oc} = 0.66$ V και FF = 0.5), αντιστοιχώντας σε 40 % βελτίωση σε σύγκριση με τη διάταξη με το H_yWO_{3-x} . Επίσης, παρατηρείται μείωση της σειριακής αντίστασης, R_s , της διάταξης με το υμένιο mw- H_yWO_{3-x} (από τα 13.9 Ωcm² για το H_yWO_{3-x} στα 7.5 Ωcm² για το mw- H_yWO_{3-x}), υποδεικνύοντας την καλύτερη επαφή στην άνοδο των διατάξεων σε σύγκριση με τη διάταξη με το H_yWO_{3-x} , που οδηγεί σε βελτίωση των J_{sc} και FF.

Στο σχήμα 6.29 (γ) φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE), σύμφωνα με τις οποίες υψηλότερες τιμές EQE παρατηρούνται για τη διάταξη με το υμένιο mw- H_yWO_{3-x} (μέγιστη EQE ≈ 72 %), υποδεικνύοντας πως η διαδικασία μετατροπής ενός φωτονίου σε ηλεκτρόνιο είναι αρκετά αποτελεσματική σε σχέση με τη διάταξη με το H_yWO_{3-x} (μέγιστη EQE ≈ 57 %). Επιπλέον, η αύξηση της EQE οφείλεται στην ενίσχυση της συλλογής φωτεινής ενέργειας από το ενεργό υμένιο, λόγω της βελτίωσης της διαπερατότητας των υποκείμενων οξειδίων.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν διατάξεις εξαγωγής οπών (Hole Only Devices), αντικαθιστώντας το Al με το ανηγμένο οξείδιο βολφραμίου/Al, ώστε να εμποδίζεται η εξαγωγή των ηλεκτρονίων και το προκύπτον ρεύμα να κυριαρχείται από τις οπές. Στο σχήμα 6.29 (δ), φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V στο σκοτάδι των διατάξεων με δομή FTO (άνοδος)/ H_yWO_{3-x} ή mw- H_yWO_{3-x} /P3HT:PC₇₁BM/ WO_{3-x} /Al (κάθοδος) σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Από το σχήμα 6.29 (δ), είναι προφανές πως η πυκνότητα ρεύματος των οπών και η ευκινησία των οπών (που προκύπτει από την κλίση της καμπύλης) για τις διατάξεις με τα mw- H_yWO_{3-x} είναι μεγαλύτερη από αυτή της διάταξης με το H_yWO_{3-x} . Η βελτίωση της ευκινησίας και η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων με τα υμένια υδρογονωμένου οξειδίου του W που έχουν εκτεθεί σε

μικροκύματα ισχύος 600 W αποδίδεται στο σχηματισμό ωμικής επαφής στη διεπιφάνεια της ανόδου και, άρα, στη μείωση του φραγμού εξαγωγής των οπών λόγω της δημιουργίας μεγάλου διεπιφανειακού διπόλου στη διεπιφάνεια της ανόδου (σχήμα 6.14 (β)), διευκολύνοντας την εξαγωγή και μεταφορά των οπών.



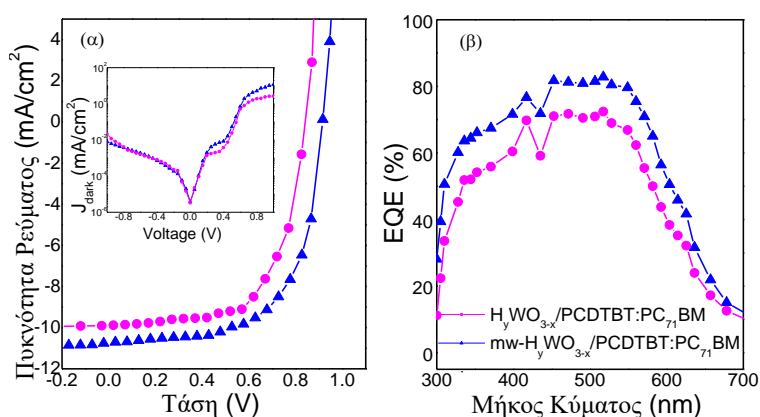
Σχήμα 6.29: Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J-V): (α) υπό φωτισμό και (β) απουσία φωτισμού διατάξεων OPVs με δομή FTO/ H_yWO_{3-x} ή $mw-H_yWO_{3-x}/P3HT:PC_{71}BM/Al$. (γ) Χαρακτηριστικές καμπύλες εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) των ίδιων διατάξεων. (δ) Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V απουσία φωτισμού διατάξεων εξαγωγής οπών με δομή FTO/ H_yWO_{3-x} ή $mw-H_yWO_{3-x}/P3HT:PC_{71}BM/WO_{3-x}/Al$.

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OPVs με δομή FTO/ H_yWO_{3-x} ή $mw-H_yWO_{3-x}/P3HT:PC_{71}BM/Al$.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} (Ωcm^2)
H_yWO_{3-x}	-9.42	0.65	0.45	2.80	13.9	380
$mw-H_yWO_{3-x}$ (600W)	-11.94	0.66	0.50	3.90	7.5	550

Τέλος, προκειμένου να αποδειχθεί η καθολικότητα της επίδρασης των εκτεθειμένων σε μικροκύματα υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του W στην απόδοση των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, κατασκευάστηκαν διατάξεις OPVs με το μείγμα PCDTBT:PC₇₁BM. Στο σχήμα 6.30 (α) φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V) υπό φωτισμό των διατάξεων OPVs με δομή FTO/ H_yWO_{3-x} και $mw-H_yWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Al$. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V απουσία φωτισμού παρουσιάζονται σαν ένθετο. Στον Πίνακα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών

μετρήσεων των διατάξεων, ενώ στο σχήμα 6.30 (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης. Η διάταξη με το υμένιο H_yWO_{3-x} παρουσιάζει απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική (PCE) 5.6 %, με $J_{sc} = 9.9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.82 \text{ V}$ και $FF = 0.69$. Μετά την ανόπτηση των υμενίων με μικροκύματα, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων OPVs παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση της διάταξης OPV με το mw- H_yWO_{3-x} αυξήθηκε στα 7.1 %, που οφείλεται στη βελτίωση των J_{sc} , V_{oc} και FF ($J_{sc} = 11 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.88 \text{ V}$ και $FF = 0.71$). Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές καμπύλες $J - V$ απουσία φωτισμού της διάταξης με το mw- H_yWO_{3-x} (ένθετο σχήμα 6.30 (α)) εμφανίζει υψηλότερο ρεύμα ορθής πόλωσης και αυξημένη κλίση, υποδεικνύοντας μείωση της σειριακής αντίστασης, R_s , με αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή στην άνοδο της διάταξης, σε σχέση με αυτή με το υδρογονωμένο οξείδιο του W. Συμπεραίνεται πως, το μεγάλο διεπιφανειακό δίπολο που δημιουργείται στη διεπιφάνεια mw- H_yWO_{3-x} /PCDTBT:PC₇₁BM (σχήμα 6.14 (β)) βελτιώνει την επαφή της ανόδου, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη μεταφορά/εξαγωγή των οπών, και κατά συνέπεια την V_{oc} και τον συντελεστή πλήρωσης FF . Στο σχήμα 6.30 (β) συγκρίνονται οι καμπύλες εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) των διατάξεων. Η διάταξη με το υδρογονωμένο οξείδιο του W που έχει υποστεί ανόπτηση εμφανίζει υψηλότερη τιμή EQE ($\approx 83 \%$) σε σχέση με τη διάταξη με το H_yWO_{3-x} (EQE $\approx 67 \%$), υποδεικνύοντας την αύξηση του φωτορεύματος.

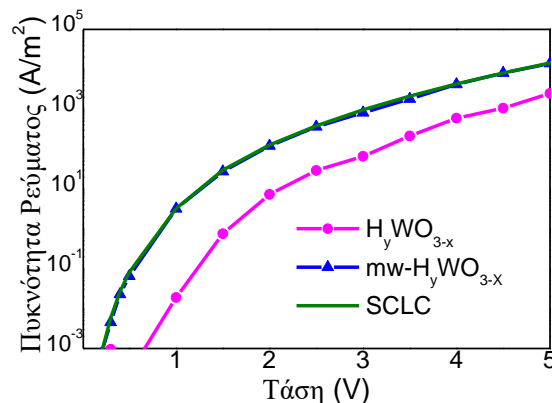


Σχήμα 6.30: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – τάσης ($J - V$) υπό φωτισμό και απουσία φωτισμού και (β) καμπύλες εξωτερικής κβαντικής απόδοσης διατάξεων OPVs με δομή FTO/H_yWO_{3-x} και $mw-H_yWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Al$.

Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων διατάξεων OPVs με δομή FTO/H_yWO_{3-x} και $mw-H_yWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Al$.

Στρώμα εξαγωγής οπών (HEL)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
H_yWO_{3-x}	9.90	0.82	0.69	5.6
	9.80 (± 0.10)	0.81 (± 0.01)	0.67 (± 0.02)	5.5 (± 0.1)
mw- H_yWO_{3-x}	11.00	0.88	0.73	7.1
	10.90 (± 0.10)	0.87 (± 0.01)	0.71 (± 0.02)	7.0 (± 0.1)

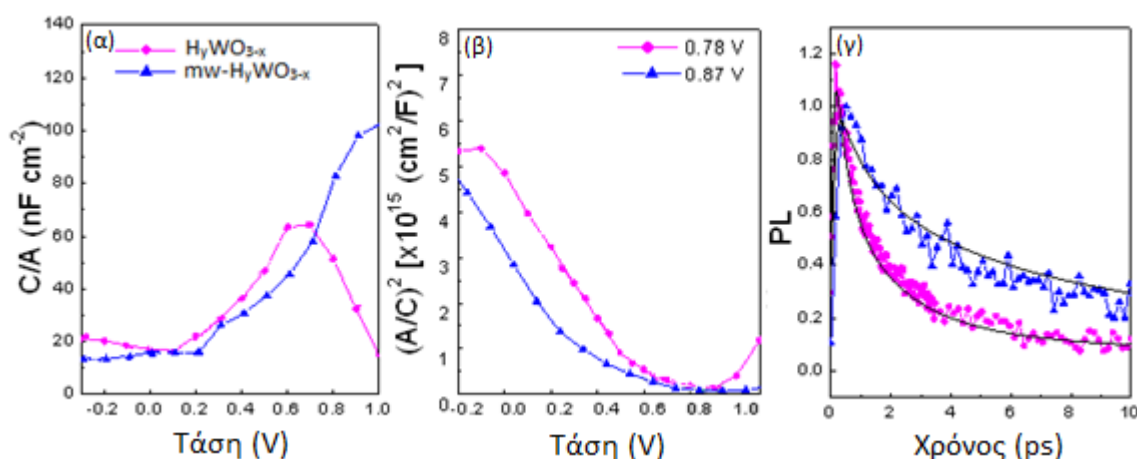
Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν διατάξεις εξαγωγής οπών (Hole Only Devices), αντικαθιστώντας το Al με Χρυσό (Au), ώστε να εμποδίζεται η εξαγωγή των ηλεκτρονίων και το προκύπτον ρεύμα να κυριαρχείται από τις οπές. Στο σχήμα 6.31, φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες $J - V$ στο σκοτάδι των διατάξεων με δομή FTO (άνοδος)/ H_yWO_{3-x} και $mw-H_yWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Au$ (κάθοδος) σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Από το σχήμα 6.31 είναι προφανές πως η πυκνότητα ρεύματος των οπών για τη διάταξη με το $mw-H_yWO_{3-x}$ είναι μεγαλύτερη από αυτή της διάταξης με το H_yWO_{3-x} . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.1, όπου εδώ L είναι το πάχος του ενεργού στρώματος (PCDTBT:PC₇₁BM) παρατηρείται μια αύξηση της ευκινησίας των οπών στη διάταξη με το υδρογονωμένο οξείδιο του W που έχει υποστεί ανόπτηση με μικροκύματα. Η ευκινησία των οπών είναι $6.87 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για το $mw-H_yWO_{3-x}$, ενώ για το H_yWO_{3-x} είναι $3.62 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η βελτίωση της ευκινησίας και η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων με τα υμένα υδρογονωμένου οξειδίου του W που έχουν εκτεθεί σε μικροκύματα ισχύος 600 W αποδίδεται στο σχηματισμό ωμικής επαφής στη διεπιφάνεια της ανόδου και, άρα, στη μείωση του φραγμού εξαγωγής των οπών λόγω της δημιουργίας μεγάλου διεπιφανειακού διπόλου στη διεπιφάνεια της ανόδου (σχήμα 6.14 (β)), διευκολύνοντας έτσι την εξαγωγή και μεταφορά των οπών.



Σχήμα 6.31: Χαρακτηριστικές καμπύλες διατάξεων εξαγωγής οπών με δομή FTO/ H_yWO_{3-x} και $mw-H_yWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Au$.

Για την περαιτέρω μελέτη των παραπάνω διατάξεων OPVs πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας, όπου οι χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης ($C - V$) παρουσιάζονται στο σχήμα 6.32 (α). Οι μετρήσεις $C - V$ των διατάξεων που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς εμφανίζουν χαρακτηριστικά της διόδου Mott-Schottky, και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του δυναμικού του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential, V_{bi}). Για το σκοπό αυτό, στο σχήμα 6.32 (β) παρουσιάζονται οι καμπύλες Mott-Schottky, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις $C - V$ των διατάξεων OPVs με υμένα οξειδίου του W πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα ως στρώματα εξαγωγής οπών, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.2. Η ανάλυση Mott-Schottky επιτρέπει τον προσδιορισμό της V_{bi} από την τομή του γραμμικού τμήματος της καμπύλης με τον άξονα της τάσης. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη με το H_yWO_{3-x} εμφανίζει $V_{bi} = 0.78 \text{ V}$, ενώ η ανόπτηση με μικροκύματα αύξησε την τιμή της V_{bi} στα 0.87 V . Η

αύξηση της V_{bi} ταιριάζει με τη αύξηση της V_{oc} της διάταξης με το $mw-H_γWO_{3-x}$, υποδεικνύοντας πως η ενσωμάτωση του $mw-H_γWO_{3-x}$ ενισχύει το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in potential) της διάταξης. Σημειώνεται πως, σε μια διάταξη χωρίς ενδιάμεσα στρώματα ανάμεσα στα ενεργά στρώματα και τα ηλεκτρόδια, το δυναμικό built-in είναι ίσο με τη διαφορά των έργων εξόδου των μεταλλικών επαφών, ενώ στις διατάξεις με ενδιάμεσα στρώματα, η V_{bi} εξαρτάται από το έργο εξόδου των ενδιάμεσων στρωμάτων. Επομένως, στις παραπάνω διατάξεις το δυναμικό built-in εξαρτάται από τη διαφορά των έργων εξόδου της καθόδου (Al) και του υδρογονωμένου οξειδίου του W, δηλαδή $eV_{bi} = WF_{οξειδίου\ του\ W} - WF_{Al}$, με αποτέλεσμα η αύξηση της V_{bi} να εξηγείται από την αύξηση του έργου εξόδου του υδρογονωμένου οξειδίου του W μετά την ανόπτησή του με μικροκύματα.



Σχήμα 6.32: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας – τάσης ($C - V$) και (β) χαρακτηριστικές καμπύλες Mott-Schottky των διατάξεων OPVs με δομή $FTO/H_γWO_{3-x}$ και $mw-H_γWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM/Al$. (γ) Χρονικά αναλυμένη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL) υμενίων $PCDTBT:PC_{71}BM$ επιστρωμένα στα υδρογονωμένα οξείδια του W πριν και μετά την ανόπτηση με μικροκύματα.

Η δυναμική φθορισμού της χρονικά αναλυμένης Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (PL) με μήκος κύματος εκπομπής στα 710 nm των διεπιφανειών $H_γWO_{3-x}$ και $mw-H_γWO_{3-x}/PCDTBT:PC_{71}BM$ παρουσιάζεται στο σχήμα 6.32 (γ). Η δυναμική εκπομπής της κάθε διεπιφάνειας προσαρμόστηκε σύμφωνα με τις εξισώσεις 5.3 και 5.4. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9.

Πίνακας 6.9: Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικής φθορισμού της χρονικά αναλυμένης φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας (PL) υμενίων $PCDTBT:PC_{71}BM$ επιστρωμένα πάνω σε υμένια $H_γWO_{3-x}$ και $mw-H_γWO_{3-x}$ με μήκος κύματος διέγερσης στα 400 nm και ανίχνευσης στα 710 nm.

Υμένιο	A_1	τ_1 (ps)	A_2	τ_2 (ps)	A_3	τ_3 (ps)	$\langle t \rangle$ (ps)
$H_γWO_{3-x}$	0.48	0.56	0.29	4.5	0.23	16	5.3
$mw-H_γWO_{3-x}$	0.7	1.70	0.99	10.6	0.15	28	10.4

Συνολικά, η μέση τιμή του χρόνου αποδιέγερσης μειώνεται από τα 10.4 ps για το mw-H_γWO_{3-x} στα 5.3 ps για το H_γWO_{3-x}, υποδεικνύοντας πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των εξιτονίων, που μπορεί να οφείλεται στην καταστολή του φαινομένου επανασύνδεσης των φορέων για τη διάταξη με το υμένιο mw-H_γWO_{3-x}.

Συμπερασματικά, η ανόπτηση με μικροκύματα των υμενίων υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο ανάκτησης του υψηλού έργου εξόδου των οξειδίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων διεπιφανειακών διπόλων στη διεπιφάνεια FTO/mw-οξείδιο W/ενεργό στρώμα, μειώνοντας το φραγμό εξαγωγής των οπών. Επιπλέον, τα υμένια mw-H_γWO_{3-x} ενισχύουν τη νανομορφολογία και κρυσταλλικότητα του ενεργού στρώματος, το οποίο εναποτίθεται πάνω σε αυτά, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της μεταφορά και της εξαγωγής των οπών, και άρα την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OPVs.

6.3 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, υμένια υδρογονωμένων οξειδίων του μολυβδαινίου και βολφραμίου υποβλήθηκαν σε ανόπτηση με μικροκύματα, θερμαίνοντας με αυτόν τον τρόπο μόνο τους δεσμούς O-H και όχι το υπόλοιπο πλέγμα, το οποίο αποτελείται από δεσμούς Mo-O και W-O, αντίστοιχα, ενώ κατά τη διάρκεια της ανόπτησης το υπόστρωμα παρέμενε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ανόπτηση με μικροκύματα δεν επηρέασε την περιεκτικότητα των υμενίων σε υδρογόνο, προκάλεσε όμως, ατομική αναδιάταξη. Στην περίπτωση του υδρογονωμένου οξειδίου του μολυβδαινίου, η τροποποίηση της δομής και της κρυσταλλικότητας του υμενίου ήταν σημαντική, σε αντίθεση με το υμένιο του υδρογονωμένου οξειδίου του βολφραμίου, η οποία οφείλεται στο δισδιάστατο χαρακτήρα του υδρογονωμένου οξειδίου του Mo. Η ενσωμάτωση των εκτεθειμένων σε μικροκύματα υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W ως στρώματα εξαγωγής οπών σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης των διατάξεων. Η ανόπτηση με μικροκύματα των οξειδίων βελτίωσε την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία του φωτοενεργού στρώματος, το οποίο επιστρώνεται πάνω σε αυτά, ενισχύοντας τη μεταφορά και εξαγωγή των οπών, με αποτέλεσμα την αύξηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων OPVs.

Βιβλιογραφία

- [1] F.-C. Cehn, H.-C. Tseng, C.-J. Ko, *Nano Lett.*, 2008, **92**, 103316, **2008**.
- [2] W.-R. Wu, U.S. Jeng, C.-J. Su, K.-H. Wei, M.-S. Chiu, C.-Y. Chen, W.-B. Su, C.-B. Su, A.-C. Su, *ACS Nano*, 2011, **5**, 6233.
- [3] N.E. Widjonarko, P. Schulz, P.A. Parilla, C.L. Perkins, P.E. Ndione, A.K. Sigdel, D.C. Olson, D.S. Ginley, A. Kahn, M.F. Toney, J.J. Berry, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1301879.
- [4] M. Vasilopoulou, *Nanoscale*, 2014, **6**, 13726-13739.
- [5] D. Scanlon, G. Watson, D. Payne, G. Atkinson, R. Egdell, D. Law, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4636-4645.
- [6] E. Salje, *Acta Cryst. B*, 1977, **33**, 574-577.
- [7] J. Díaz-Reyes, V. Dorantes-Garcia, A. Pérez-Benítez, J. Balderas-López, , *Superficies y Vacío*, 2008, **21**, 12-17.
- [8] K. Eda, *Spectrochim. Acta A*, 1995, **51**, 1323-1344.
- [9] I. Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 243307.
- [10] F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lasseques, B. Gerand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, 1987, **67**, 235-247.
- [11] C. Granqvist, "Handbook of inorganic Electrochromic Materials", *Elsevier, N. York*, 1995.
- [12] (a): D. Davazoglou, G. Leveque, A. Donnadiou, *Sol. En. Mater.*, 1988, **17**, 379-390, (b): J. Berak, M. Sienko, *J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, 109-133, (c): S.K. Deb, *phil Mag.*, 1973, **27**, 801-822.
- [13] M. Vasilopoulou, I. Kostis, N. Vourdas, G. Papadimitropoulos, A. Douvas, N. Boukos, S. Kennou, D. Davazoglou, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **118**, 12632-12641.
- [14] G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4355.
- [15] M. Vasilopoulou, E. Polydorou, A.M. Douvas, L.C. Palilis, S. Kennou, P. Argitis, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 2448-2463.
- [16] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, J. Huang, Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3126.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

A. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η απόδοση των Οργανικών Οπτοηλεκτρονικών Διατάξεων, δηλαδή των Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός (**Organic Light Emitting Diodes, OLEDs**) και των Οργανικών Φωτοβολταϊκών (**Organic Photovoltaics, OPVs**) εξαρτάται άμεσα από τη μεταφορά και την έγχυση/εξαγωγή των φορέων φορτίου. Ένας τρόπος αύξησης της απόδοσης των διατάξεων είναι η ενσωμάτωση διεπιφανειακών στρωμάτων (Interfacial Layers), τροποποιώντας τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού. Τα διεπιφανειακά υμένα παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, καθώς εκτός του ότι είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία ωμικών επαφών, μειώνοντας το φραγμό έγχυσης/εξαγωγής των φορέων, καθορίζουν επίσης διάφορες παραμέτρους των διατάξεων, όπως είναι το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα του οργανικού υμενίου, η ευκινησία των φορέων και ο ρυθμός επανασύνδεσης των εξιτονίων.

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής χρησιμοποιήθηκαν οξειδία μετάλλων μετάπτωσης ως διεπιφανειακά στρώματα σε OLEDs και OPVs, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων. Πιο συγκεκριμένα, **υμένα οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου** εναποτέθηκαν είτε με Χημική Εναπόθεση από Ατμό Θερμαίνοντας ένα μεταλλικό νήμα, είτε με διεργασίες διαλύματος. Οι συνθήκες εναπόθεσης των υμενίων επηρέασαν τόσο τη στοιχειομετρία όσο και την ηλεκτρονική δομή των οξειδίων.

A) Η πρώτη μεγάλη πρόκληση της παρούσας μελέτης ήταν η εναπόθεση και ο χαρακτηρισμός των υμενίων οξειδίου του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου με διαφορετική στοιχειομετρία. Η εναπόθεση των οξειδίων έγινε με ένα σύστημα Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό με Θερμαινόμενο Νήμα (Hot-Wire Chemical Vapor Deposition, HW-CVD), όπου οι ατμοί των οξειδίων παρήχθησαν από τη γρήγορη οξειδωση κατάλληλα θερμαινόμενων μεταλλικών νημάτων. Αποδείχθηκε, πως το περιβάλλον, το οποίο περιείχε Οξυγόνο, Άζωτο ή Υδρογόνο και οι συνθήκες της εναπόθεσης των οξειδίων τροποποίησαν τη στοιχειομετρία και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των οξειδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα οξείδια του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου, που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον Οξυγόνου, ήταν πλήρως στοιχειομετρικά, ενώ τα οξείδια του Mo και W που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον Αζώτου και Υδρογόνου, ήταν υποστοιχειομετρικά και υδρογονωμένα, αντίστοιχα. Η δομή των μεταλλικών οξειδίων μελετήθηκε με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου, ενώ η στοιχειομετρία τους καθορίστηκε από τις μετρήσεις Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS). Όπως αποδείχθη από τις μετρήσεις Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS), οι συνθήκες εναπόθεσης των οξειδίων του Mo και W επηρέασαν και τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Έτσι, παρατηρήθηκε μια βαθμιαία αλλά μικρή μείωση του έργου εξόδου των οξειδίων, καθώς ο βαθμός αναγωγής αυξανόταν. Όμως, η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ των φασμάτων των στοιχειομετρικών και

ανηγμένων οξειδίων ήταν η εμφάνιση ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi, όταν το περιβάλλον της εναπόθεσης ήταν αναγωγικό. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων XPS και UPS, προτάθηκε ένας μηχανισμός αναγωγής και υδρογόνωσης των μεταλλικών οξειδίων. Σύμφωνα με το μηχανισμό αναγωγής των οξειδίων του Mo και W, το πλέγμα των υποστοιχειομετρικών οξειδίων παρουσιάζει κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες δημιουργούνται λόγω έλλειψης οξυγόνου στο περιβάλλον της εναπόθεσης. Θερμαίνοντας το μεταλλικό νήμα (Mo ή W) σε περιβάλλον πλούσιο σε υδρογόνο, τα άτομα του υδρογόνου που δημιουργούνται από τη διάσπαση του H₂ κοντά στο θερμαινόμενο νήμα, εισέρχονται στο πλέγμα του οξειδίου του Mo ή W και συνδέονται χημικά με τα ακραία άτομα οξυγόνου του πλέγματος, σχηματίζοντας το υδρογονωμένο οξείδιο του Mo ή W. Επιπλέον, μελετήθηκε η μορφολογία και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων των μεταλλικών οξειδίων, όπου αποδείχθηκε πως η υδρογόνωση των οξειδίων του Mo και W προκαλεί μείωση της τραχύτητας των υμενίων, οδηγώντας σε πιο ομαλές επιφάνειες. Οι λείες και ομοιόμορφες επιφάνειες των μεταλλικών οξειδίων αναμένεται να οδηγήσουν σε καλή λειτουργία των διατάξεων OLEDs και OPVs, αποφεύγοντας τις βραχυκυκλώσεις των διατάξεων που μπορεί να προκύψουν από την ανομοιομορφία και την κακή ποιότητα των υποκείμενων υμενίων. Ακόμα, παρατηρήθηκε αύξηση της αγωγιμότητας τους, καθώς το υδρογόνο λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων.

Επίσης, μελετήθηκαν οι συνθήκες εναπόθεσης και ο χαρακτηρισμός υμενίων οξειδίου του Μολυβδαινίου, τα οποία εναποτέθηκαν μέσω διεργασιών διαλύματος. Αποδείχθηκε, πως ο βαθμός αναγωγής και η στοιχειομετρία των υμενίων μπορεί να ελεγχθεί μέσω απλών τροποποιήσεων της σύνθεσης του διαλύματος και των διεργασιών θερμικής ανόπτησης. Η ανόπτηση των υμενίων σε διάφορες θερμοκρασίες οδήγησε στο σχηματισμό στοιχειομετρικών και ανηγμένων οξειδίων του Mo. Πιο συγκεκριμένα, υψηλές θερμοκρασίες ανόπτησης (πάνω από 200 °C) οδήγησαν στην επανοξείδωση των υμενίων (στοιχειομετρικά οξείδια), ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα υμένια ήταν υδρογονωμένα. Η υδρογόνωση των υμενίων διαλυτού οξειδίου του Mo επηρέασε τις μορφολογικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των οξειδίων, ομαλοποιώντας την επιφάνειά τους. Επίσης, η εισαγωγή υδρογόνου στο πλέγμα των οξειδίων οδήγησε σε μείωση της αντίστασής τους. Τέλος, και εδώ παρατηρήθηκε μικρή μείωση του έργου εξόδου και αύξηση της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων στο χάσμα των οξειδίων, καθώς αυξανόταν ο βαθμός της υδρογόνωσης.

B) Στη συνέχεια, τα υμένια οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου διαφορετικής στοιχειομετρίας (τα οποία εναποτέθηκαν είτε από το σύστημα HW-CVD είτε από διάλυμα) χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα έγχυσης οπών σε διατάξεις OLEDs, που είχαν ως στρώμα εκπομπής το πράσινο πολυμερές πολυ[(9,9-διοκτύλφλουορενο-2,7-διωλο)-co-(1,4-βενζο-{2,1',3}-θειαδιαζόλιο)] (poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)], F8BT), τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων. Επίσης, κατασκευάστηκαν διατάξεις αναφοράς χρησιμοποιώντας το υμένιο PEDOT:PSS, για λόγους σύγκρισης.

Όλες οι διατάξεις OLEDs με τα υμένα υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W παρουσίασαν μείωση της τάσης ανοίγματος και λειτουργίας τους, ενώ η φωτεινότητά τους αυξήθηκε σημαντικά, σε σχέση με τις διατάξεις με το πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολυ(σουλφονικό στυρόλιο) (poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate, PEDOT:PSS) και στα στοιχειομετρικά υμένα των μεταλλικών οξειδίων. Αποδείχθηκε, πως η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων OLEDs με τα υδρογονωμένα οξείδια οφείλεται στη μείωση του φραγμού έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου/F8BT, σχηματίζοντας ωμική επαφή. Επιπλέον, η δημιουργία καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W και κοντά στο επίπεδο Fermi οδήγησε σε ευνοϊκότερη ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων, διευκολύνοντας την έγχυση και τη μεταφορά των οπών από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στο ενεργό στρώμα της διάταξης, μειώνοντας έτσι την αντίσταση της διάταξης.

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της λειτουργίας των διατάξεων OLEDs και της μεταφοράς των οπών εντός της διάταξης από τη χημική σύσταση των οξειδίων του Mo και W κατασκευάστηκαν διατάξεις έγχυσης οπών, περιορίζοντας την έγχυση των ηλεκτρονίων. Από τις ηλεκτρικές μετρήσεις αυτών των διατάξεων υπολογίστηκε η ευκινησία των οπών, καθώς το μετρούμενο ρεύμα προερχόταν από τη μεταφορά των οπών. Οι διατάξεις με τα ανηγμένα οξείδια του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου παρουσίασαν αύξηση της ευκινησίας των οπών σε σχέση με τις διατάξεις με τα στοιχειομετρικά οξείδια. Επομένως, η τροποποίηση της ανόδου των διατάξεων OLEDs χρησιμοποιώντας υμένα οξειδίων του Mo και W, και συγκεκριμένα υδρογονωμένα οξείδια, οδήγησε στη βελτίωση της έγχυσης και μεταφοράς των οπών προς τον οργανικό ημιαγωγό, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων.

Τέλος, αποδείχθη πως τα υμένα οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου βελτίωσαν τη σταθερότητα των διατάξεων OLEDs, καθώς προστατεύουν το οργανικό στρώμα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και παρατείνουν το χρόνο ζωής τους.

Γ) Επιπλέον, τα υμένα οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου διαφορετικής στοιχειομετρίας (τα οποία εναποτέθηκαν είτε από το σύστημα HW-CVD είτε από διάλυμα) χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα εξαγωγής οπών σε διατάξεις OPVs, που είχαν ως φωτοενεργό στρώμα το μείγμα P3HT:PC₇₁BM PCDTBT:PC₇₁BM ή P3HT:ICBA, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων. Τα πολυμερή πολυ(3-εξυλθειοφαίνιο) (poly(3-hexylthiophene), P3HT) και πολυ[N-9' δεκαεπτά-2,7-καρβαζόλιο-alt-5,5(4',7'-διθειενύλιο-2',1',3'-βενζοθειαδιαζόλιο)] (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], PCDTBT) αποτελούν το δότη των οπών και τα [6,6]-φαίνυλ-C₇₁ μεθυλεστέρας του βουτυρικού οξέος ([6,6]-phenyl-C₇₁ butyric acid methyl ester, PC₇₁BM) και 1',1'',4',4''- τετραϋδροδι[1,4]μέθανοναφθάνελο [1,2:2',3',56,60:2'',3''][5,6] φουλερένιο-C₆₀ (1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno [1,2:2',3',56,60:2'',3''][5,6] fullerene-C₆₀, indene-C₆₀ bisadduct, ICBA) τον αποδέκτη των ηλεκτρονίων. Επίσης, κατασκευάστηκαν διατάξεις αναφοράς χρησιμοποιώντας το υμένο PEDOT:PSS για λόγους σύγκρισης.

Σε όλες τις διατάξεις OPVs με τα υδρογονωμένα οξειδία του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος, της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και του συντελεστή πλήρωσης, και κατ' επέκταση στην απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική, σε σχέση με τις διατάξεις OPVs με το PEDOT:PSS και τα στοιχειομετρικά οξειδία του Mo και W. Η αύξηση όλων των ηλεκτρικών παραμέτρων των διατάξεων αποδίδεται στο σχεδόν μηδενικό φραγμό εξαγωγής οπών στη διεπιφάνεια μεταλλικού υδρογονωμένου οξειδίου/μεικτής ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction, BHJ), μέσω της ευνοϊκής ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων και της αποδοτικής μεταφοράς των οπών μέσω των ενεργειακών καταστάσεων στο χάσμα των οξειδίων και κοντά στο επίπεδο Fermi. Η αποτελεσματικότερη μεταφορά των οπών αποδείχθηκε επίσης και από τη μείωση της σειριακής αντίστασης των διατάξεων με τα υδρογονωμένα οξειδία, σε σχέση με αυτές με τα στοιχειομετρικά οξειδία Mo και W, που οδήγησε στην αύξηση του συντελεστή πλήρωσης και της πυκνότητας ρεύματος βραχυκυκλώματος.

Επιπλέον, η εισαγωγή των υδρογονωμένων οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου, οδήγησε στην αύξηση της φωτοφωταύγειας του φωτοενεργού στρώματος, όταν αυτό είχε επιστρωθεί πάνω στα υμένια των μεταλλικών οξειδίων, ως αποτέλεσμα της μείωσης των ατελειών και των παγίδων του υποστρώματος μέσω της υδρογόνωσης, που οδηγούν σε επανασύνδεση των εξιτονίων.

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση ήταν η αύξηση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (built-in) των διατάξεων με τα ανηγμένα μεταλλικά οξειδία. Η αύξηση της τάσης του εσωτερικού πεδίου αντιστοιχεί στην αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος των διατάξεων OPVs, υποδεικνύοντας πως η ενσωμάτωση των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W ενίσχυσε το δυναμικό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Τέλος, αποδείχθηκε πως τα υμένια οξειδίου του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου ως στρώματα εξαγωγής οπών σε διατάξεις OPVs προστατεύουν το οργανικό φωτοενεργό στρώμα από την εισαγωγή της υγρασίας και του οξυγόνου, που μπορεί να το καταστρέψουν, βελτιώνοντας τη σταθερότητα των διατάξεων.

Δ) Τέλος, τα υδρογονωμένα οξειδία του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου χρησιμοποιήθηκαν σε διατάξεις OPVs ως στρώματα εξαγωγής οπών, αφού πρώτα υποβλήθηκαν σε **ανόπτηση με μικροκύματα**. Αποδείχθηκε, πως η ανόπτηση με μικροκύματα δεν επηρέασε τη χημική σύσταση των οξειδίων. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκαν αλλαγές στη μορφολογία και κρυσταλλικότητα, καθώς και στις οπτικές ιδιότητες των μεταλλικών οξειδίων, καθώς τα άμορφα υμένια των οξειδίων μετατράπηκαν σε κρυσταλλικά (κυρίως του Μολυβδαινίου) μετά την ανόπτσή τους με μικροκύματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός, πως η ανόπτηση με μικροκύματα μετατόπισε το έργο εξόδου των οξειδίων προς υψηλότερες ενέργειες, βελτιώνοντας την εξαγωγή και τη μεταφορά των οπών, μειώνοντας το φραγμό εξαγωγής των οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου/οργανικού υμενίου και αυξάνοντας την απόδοση των διατάξεων OPVs.

Επιπλέον, η έκθεση των υμενίων των οξειδίων σε μικροκύματα επηρέασε τη νανομορφολογία και τη κρυσταλλικότητα του φωτοενεργού υμενίου, το οποίο εναποτίθεται πάνω σε αυτά, ενισχύοντας τη μεταφορά των οπών, επομένως και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Στην προσπάθεια να εξηγηθεί η ενίσχυση της νανομορφολογίας και της κρυσταλλικότητας των υμενίων του φωτοενεργού μείγματος, προτάθηκε ένας μηχανισμός κρυστάλλωσης. Σύμφωνα με αυτόν, στη διεπιφάνεια οξειδίου/οργανικού υλικού δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των πολικών ομάδων του πολυμερούς και της υδρογονωμένης επιφάνειας των οξειδίων, οδηγώντας στο κάθετο και παράλληλο προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων. Η ανόπτηση με μικροκύματα προκαλεί δονήσεις των δεσμών O-H, με αποτέλεσμα τα άτομα υδρογόνου, που υπάρχουν στο πλέγμα των οξειδίων, να κινηθούν προς την επιφάνεια των υμενίων, η οποία γίνεται πλούσια σε υδρογόνο και εξαιρετικά υδρόφιλη, οδηγώντας σε πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων και του υποστρώματος και ενισχύοντας την επιφανειακή κρυστάλλωση του πολυμερούς.

Τέλος, η ανόπτηση με μικροκύματα των υδρογονωμένων οξειδίων του Mo αύξησε την ευκινησία των οπών και ενίσχυσε το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο των διατάξεων, που οφείλεται στη μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, διευκολύνοντας την εξαγωγή των οπών.

Συμπερασματικά, τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης Μολυβδαινίου και Βολφραμίου αποτελούν κατάλληλα υλικά για την τροποποίηση της διεπιφάνειας μεταξύ του ηλεκτροδίου της ανόδου και του οργανικού ημιαγωγού, όταν ενσωματωθούν ως υμένα έγχυσης και εξαγωγής οπών σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός και σε οργανικά φωτοβολταϊκά, αντίστοιχα, βελτιώνοντας τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Επιπλέον, ο έλεγχος της στοιχειομετρίας και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των μεταλλικών οξειδίων αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την αποτελεσματικότερη έγχυση/εξαγωγή και μεταφορά των φορέων από/προς τα ηλεκτρόδια, παίζοντας καθοριστικό ρόλο στη βελτίωση της απόδοσης και της σταθερότητας των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Οι προοπτικές εξέλιξης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αφορούν

- Την εναπόθεση και άλλων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όπως οξείδια του νικελίου, του χαλκού κ.α. με ελεγχόμενη στοιχειομετρία και συγκεκριμένες ηλεκτρονικές ιδιότητες, τροποποιώντας τόσο την άνοδο, όσο και την κάθοδο των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.
- Την εναπόθεση μεικτών οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, συνδυάζοντας τις φυσικές ιδιότητές τους και δημιουργώντας νέα και ενδεχομένως πιο ελκυστικά χαρακτηριστικά και την ενσωμάτωσή τους στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός και στα οργανικά φωτοβολταϊκά.
- Την περαιτέρω μελέτη της εισαγωγής υδρογόνου στο πλέγμα των μεταλλικών οξειδίων και των κραμάτων τους, ανοίγοντας το δρόμο για νέες συνθέσεις οξειδίων, τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο στις οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, τροποποιώντας τη

διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού ημιαγωγού, αλλά και σε διάφορες και ποικίλες εφαρμογές, όπως η φωτοκατάλυση και οι κυψελίδες καυσίμων.

B. ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετήθηκε η εναπόθεση οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου σε διάφορες συνθήκες και η ενσωμάτωσή τους ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών σε διατάξεις OLEDs και OPVs, αντίστοιχα. Η εισαγωγή υδρογόνου στο πλέγμα των οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου, η οποία αποδεικνύεται από τη δημιουργία ομάδων υδροξυλίου, επηρέασε σημαντικά τόσο τη στοιχειομετρία και την ηλεκτρονική δομή των οξειδίων, όσο και τις μορφολογικές και οπτοηλεκτρικές ιδιότητές τους. Πιο συγκεκριμένα, η αναγωγή των μεταλλικών οξειδίων οδήγησε σε μικρή μείωση του έργου εξόδου τους, ενώ μέσα στο ενεργειακό τους χάσμα εμφανίστηκαν νέες κατειλημμένες καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi. Επιπλέον, τα υδρογονωμένα οξείδια του Mo και W εμφάνισαν ομαλότερες επιφάνειες και αύξηση της αγωγιμότητά τους, σε σύγκριση με τα στοιχειομετρικά οξείδια.

Στη συνέχεια, στοιχειομετρικά και ανηγμένα οξείδια του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου χρησιμοποιήθηκαν ως ενδιάμεσα στρώματα σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός και οργανικά φωτοβολταϊκά, τροποποιώντας την άνοδο των διατάξεων. Η ενσωμάτωση υδρογονωμένων οξειδίων του Mo και W στις διατάξεις OLEDs και OPVs ως στρώματα έγχυσης και εξαγωγής οπών, αντίστοιχα, αύξησε την απόδοσή τους, σε σχέση με τις διατάξεις που βασίζονται στα στοιχειομετρικά οξείδια του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου. Πιο συγκεκριμένα, τόσο η αύξηση της φωτεινότητας και η μείωση της τάσης λειτουργίας των διατάξεων OLEDs, όσο και η αύξηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας των διατάξεων OPVs, άρα η αύξηση της απόδοσης των διατάξεων, οφείλονται στην ευνοϊκή ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια υδρογονωμένου οξειδίου/οργανικού ημιαγωγού, λόγω των ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα των οξειδίων και στη διατήρηση του υψηλού έργου εξόδου τους, μειώνοντας το φραγμό έγχυσης/εξαγωγής των οπών, αυξάνοντας την ευκινησία τους και διευκολύνοντας τη μεταφορά τους από και προς τον οργανικό ημιαγωγό. Εκτός από την αύξηση της απόδοσης παρατηρήθηκε, επίσης, βελτίωση στη σταθερότητα των διατάξεων που βασίζονται στα μεταλλικά οξείδια, αυξάνοντας το χρόνο ζωής τους.

Τέλος, υμένια υδρογονωμένων οξειδίων του Μολυβδαινίου και Βολφραμίου υπεβλήθησαν σε ανόπτηση με μικροκύματα, θερμαίνοντας με αυτόν τον τρόπο μόνο τους δεσμούς O-H και όχι το υπόλοιπο πλέγμα, το οποίο αποτελείται από δεσμούς Mo-O και W-O, αντίστοιχα. Η ανόπτηση με μικροκύματα δεν επηρέασε την περιεκτικότητα των υμενίων σε υδρογόνο, προκάλεσε όμως, ατομική αναδιάταξη (κυρίως του οξειδίου του Mo) και μετατόπιση του έργου εξόδου των οξειδίων σε υψηλότερες ενέργειες, με αποτέλεσμα τη μείωση του φραγμού εξαγωγής οπών στη διεπιφάνεια οξειδίου/οργανικού υλικού και την αύξηση της

απόδοσης των διατάξεων OPVs. Επιπλέον, η ανόπτηση με μικροκύματα των οξειδίων του Mo και W βελτίωσε την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία του φωτοενεργού στρώματος, το οποίο επιστρώνεται πάνω σε αυτά, ενισχύοντας τη μεταφορά και εξαγωγή των οπών, με αποτέλεσμα την αύξηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων OPVs.

V. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

A. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ALD	Atomic Layer Deposition	Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος
Au	Gold	Χρυσός
BE	Binding Energy	Ενέργεια Σύνδεσης
BHJ	Bulk Heterojunction	Ετεροεπαφή κυρίου όγκου
D-A BHJ	Donor-Acceptor Bulk Heterojunction	Ετεροεπαφή κυρίου όγκου δότη-αποδέκτη
EBL	Electron Blocking Layer	Στρώμα Περιορισμού Ηλεκτρονίων
EEL	Electron Extraction Layer	Στρώμα Εξαγωγής Ηλεκτρονίων
EIL	Electron Injection Layer	Στρώμα Έγχυσης Ηλεκτρονίων
EQE	External Quantum Efficiency	Εξωτερική Κβαντική Απόδοση
FET	Field Effect Transistor	Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου
FF	Fill Factor	Συντελεστής Πλήρωσης
FG	Forming Gas	Μείγμα 10 % Υδρογόνου και 90 % Αζώτου
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy	Μετασχηματισμός Fourier Φασματοσκοπίας Υπερύθρου
FTO	Fluorine doped Tin Oxide	Οξείδιο Κασσιτέρου νοθευμένο με Φθόριο
HEL	Hole Extraction Layer	Στρώμα Εξαγωγής Οπών
HIL	Hole Injection Layer	Στρώμα Έγχυσης Οπών
HOD	Hole Only Device	Διάταξη Οπών
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
HW-CVD	Hot-Wire Chemical Vapor Deposition	Χημική Εναπόθεση από Ατμό με Θερμαινόμενο νήμα
HyLED	Hybrid Light Emitting Diode	Υβριδική Δίοδος Εκπομπής Φωτός
ICT	Integer Charge Transport	Μεταφορά Ακέραιου Φορέα Φορτίου
IE	Ionization Energy	Ενέργεια Ιοντισμού
IL	Interfacial Layer	Διεπιφανειακό Στρώμα
IP	Ionization Potential	Δυναμικό Ιοντισμού
IPCE	Incident Photon Electron Efficiency	Απόδοση Μετατροπής Προσπίπτοντος Φωτονίου σε Ηλεκτρόνιο
IR	Infrared	Υπέρυθρο
ITO	Indium Tin Oxide	Οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου

LCD	Liquid Crystal Display	Οθόνη Υγρού Κρυστάλλου
LED	Light Emitting Diode	Δίοδος Εκπομπής Φωτός
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
mw	Microwaves	Μικροκύματα
OFET	Organic Field Effect Transistor	Οργανικό Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου
OLED	Organic Light Emitting Diode	Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός
OPV	Organic Photovoltaic	Οργανικό Φωτοβολταϊκό
PCE	Power Conversion Efficiency	Απόδοση Μετατροπής Φωτεινής Ενέργειας σε Ηλεκτρική
PL	Photoluminescence	Φωτοφωταύγεια
PLED	Polymer Light Emitting Diode	Πολυμερική Δίοδος Εκπομπής Φωτός
Rms	Root-mean-square roughness	Μέση Τραχύτητα
rpm	Root per minute	Στροφή ανά λεπτό
SCLC	Space Charge Limited Current	Περιορισμένο ρεύμα φορτίου χώρου
SEM	Scanning Electron Microscopy	Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης
Si	Silicon	Πυρίτιο
sm-OLED	Small-molecule Organic Light Emitting Diode	Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός μικρών μορίων
s-MoOx	Soluble-Molybdenum Oxide	Διαλυτό Οξείδιο του Μολυβδαινίου
TCO	Transparent Conductive Oxide	Διαφανές Αγωγίμο Οξείδιο
TEM	Transmission Electron Microscopy	Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Διέλευσης
TMO	Transition Metal Oxide	Οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους
UV-Vis	Ultraviolet-visible	Υπεριώδες - ορατό
WF	Work Function	Έργο Εξόδου
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X
ΔΕ	Energy offset	Ενεργειακή διαφορά

Β. ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

A	Ampere
C	Χωρητικότητα
cd	Candela
cm	Centimeter
D	Συντελεστής διάχυσης φορέων
E	Ένταση ηλεκτρικού πεδίου
E_F	Ενέργεια Fermi
E_g	Ενέργεια χάσματος
eV	Electron volt
F	Farad
fs	Femtosecond
G	Ρυθμός παραγωγής φορέων
h	Σταθερά του Plank
J	Πυκνότητα ρεύματος
k	Σταθερά του Boltzmann
L	Φωτεινότητα
L_d	Μήκος διάχυσης φορέων
lm	Lumen
m	Meter
mL	Milliliter
n	Απόδοση
nm	Nanometer
°C	Βαθμοί Κελσίου
ps	Picoseconds
q	Ηλεκτρικό φορτίο
R	Αντίσταση
r_c	Ακτίνα Coulomb
s	Second
T	Θερμοκρασία
V	Τάση
W	Watt
γ	Επιφανειακή τάση
Δ	Δίπολο

ϵ	Διηλεκτρική σταθερά
λ	Μήκος κύματος
μ	Ευκινησία
μm	micrometer
τ	Χρόνος ζωής
Φ	Έργο εξόδου
Ω	Ωμ

Γ. ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Al₂O₃	Aluminum Oxide	Οξείδιο του Αργιλίου
CuO	Cuprum Oxide	Οξείδιο του Χαλκού
F8BT	poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3'-thiadiazole})]	πολυ[(9,9-φλουορενο-2,7-διωλο)-co-(1,4-βενζο-{2,1',3'-θειαδιαζόλιο})]
H₂O₂	Hydrogen Peroxide	Υπεροξείδιο του Υδρογόνου
H₃PW₁₂O₄₀	12-phosphotungstic acid	12-βολφραμοφωσφορικό οξύ
ICBA	1',1'',4',4''- tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[1,2:2',3',56,60:2'',3''][5,6] fullerene-C ₆₀	1',1'',4',4''- τετραϋδρο-δι[1,4]μέθανοναφθαλένο[1,2:2',3',56,60:2'',3''][5,6] φουλερενίου-C ₆₀
MDMO-PPV	poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]	πολύ[2-μεθόξυ-5-(3,7-διμέθυλοκτυλόξυ)-1,4-φαινυλοβινυλένιο]
MgO	Magnesium Oxide	Οξείδιο του Μαγνησίου
MoO₃	Molybdenum Oxide	Οξείδιο του Μολυβδαινίου
NiO	Nickel Oxide	Οξείδιο του Νικελίου
P3HT	poly(3-hexylthiophene)	πολυ(3-εξυλθειοφαίνιο)
PC₇₁BM	[6,6]-phenyl-C ₇₁ butyric acid methyl ester	[6,6]-φαίνυλ-C ₇₁ μεθυλεστέρας του βουτυρικού οξέος
PCDTBT	poly[N-9'heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5(4',7'-di-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]	πολυ[N-9'δεκαεπτά-2,7-καρβαζόλιο-alt-5,5(4',7'-δι-θειενύλιο-2',1',3'-βενζοθειαδιαζόλιο)]
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο)
PEG	poly(ethylene glycol)	πολυ(αιθυλένογλυκόλη)
POM	polyoxometallate	πολυοξομεταλλική ένωση
PPV	poly(phenylene vinylene)	πολυ(φαινυλενοβινυλένιο)
PSS	poly(styrenesulfonate)	πολυ(σουλφονικό στυρόλιο)
PVK	poly(n-vinylcarbazole)	πολυ(9-βινυλική καρβαζόλη)
TiO₂	Titanium Oxide	Οξείδιο του Τιτανίου
V₂O₅	Vanadium Oxide	Οξείδιο του Βαναδίου
WO₃	Tungsten Oxide	Οξείδιο του Βολφραμίου
ZnO	Zinc Oxide	Οξείδιο του Ψευδαργύρου
ZrO₂	Οξείδιο του Ζιρκονίου	Οξείδιο του Ζιρκονίου

VI. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

1. **A. Soultati**, I. Kostis, P. Argitis, D. Dimotikali, S. Kennou, S. Gardelis, T. Speliotis, A.G. Kontos, D. Davazoglou, M. Vasilopoulou, **“Dehydration of Molybdenum Oxide Hole Extraction Layers via Microwave Annealing for Efficiency and Lifetime Improvement in Organic Solar Cells”**, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **xx**, xxxx.
2. **A. Soultati**, E. Polydorou, L.C. Palilis, P. Argitis, M. Vasilopoulou, **“Influence of microwave exposure of tungsten oxide hole extraction layers on nanomorphology, optical and electrical properties of organic photovoltaics”**, *International Conference on Transparent Optical Networks*, 2015-August, 7193674, 2015.
3. **A.Soultati**, D.G.Georgiadou, A.Douvas, P.Argitis, D.Alexandropoulos, N.A.Vainos, N.A.Stathopoulos, G.Papadimitropoulos, D.Davazoglou, M.Vasilopoulou, **“The role of metal/metal oxide/anode interfaces in efficiency and stability of bulk heterojunction organic photodetectors”**, *Microelectronic Engineering*, 2014, **117**, 13-17.
4. A.M. Douvas, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, **A. Soultati**, D. Davazoglou, N. Vourdas, K.P. Giannakopoulos, A.G. Kontos, S. Kennou, P. Argitis, **“Sol-gel synthesized, low-temperature processed, reduced molybdenum peroxides for organic optoelectronics applications”**, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 6290-6300.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

1. E. Polydorou, **A. Soultati**, M. Vasilopoulou, **“Highly conductive, optically transparent, low work-function hydrogen-doped boron-doped ZnO electrodes for efficient ITO-free polymer solar cells”** *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**, 691-703.
2. V. Papamakarios, E. Polydorou, **A. Soultati**, N. Drosos, D. Tsikritzis, A.M. Vouvas, L. Palilis, M. Fakis, S. Kennou, P. Argitis, M. Vasilopoulou, **“Surface Modification of ZnO Layers via Hydrogen Plasma Treatment for Efficient Inverted Polymer Solar Cells”** *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, **8**, 1194-1205.
3. M. Vasilopoulou, **A. Soultati**, P. Argitis, T. Stergiopoulos, D. Davazoglou, **“Fast recovery of the high work function of tungsten and molybdenum oxides via microwave exposure for efficient organic photovoltaics”** *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**, 1871-1879.
4. E. Polydorou, E. Makarona, **A. Soultati**, D.G. Georgiadou, T. Kyrasta, T. Speliotis, C. Tsamis, N. Papanikolaou, P. Argitis, I. Kostis, A. Kokkosis, D. Davazoglou, M. Vasilopoulou, **“Solution-processed nanostructured zinc oxide cathode interfacial layers for efficient inverted organic photovoltaics”** *Microelectronic Engineering*, 2014, **119**, 100-104.
5. **A. Soultati**, A.M. Douvas, D.G. Georgiadou, L.C. Palilis, T. Bein, J.M. Feckl, S. Gardelis, M. Fakis, S. Kennou, P. Falaras, T. Stergiopoulos, N.A. Stathopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis, M. Vasilopoulou, **“Solution-processed hydrogen molybdenum bronzes as highly conductive anode interlayers in efficient organic photovoltaics”**, *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**, 1300896.
6. M. Vasilopoulou, **A. Soultati**, D.G. Georgiadou, T. Stergiopoulos, L.C. Palilis, S. Kennou, N.A. Stathopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis, **“Hydrogenated under-stoichiometric tungsten oxide anode interlayers for efficient and stable organic photovoltaics”** *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 1738-1749.
7. M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, **A. Soultati**, N. Boukos, S. Gardelis, L.C. Palilis, M. Fakis, G. Skoulatakis, S. Kennou, M. Botzakaki, S. Georga, C.A. Krontiras, F. Auras, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, T.A. Papadopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis **“Atomic-Layer-Deposited Aluminum and Zirconium**

Oxides for Surface Passivation of TiO₂ in High-Efficiency Organic Photovoltaics, *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**, 1400214.

8. M. Vasilopoulou, I. Kostis, A.M. Douvas, D.G. Georgiadou, **A. Soutati**, G. Papadimitropoulos, N.A. Stathopoulos, S.S. Savaidis, P. Argitis, D. Davazoglou, **"Vapor-deposited hydrogenated and oxygen-deficient molybdenum oxide thin films for application in organic optoelectronics"**, *Surface and Coatings Technology*, 2013, **230**, 202-207.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΑΦΙΣΑΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. **A. Soutati**, D.G. Georgiadou, M. Vasilopoulou, G. Papadimitropoulos, A. M. Douvas, P. Argitis, D. Davazoglou, *"Efficiency enhancement in organic photovoltaics through interface engineering using nanostructured transition metal oxides charge transport layers"*, E-MRS 2013 Spring Meeting Strasbourg, France, 26-31 May 2013.
2. M. Vasilopoulou, M. Botzakaki, D. G. Georgiadou, **A. Soutati**, L.C. Palilis, M. Fakis, S. Kennou, G. Skoulatakis, P. Argitis, D. Davazoglou, S. Georga, C. A. Krontiras, *"Wide band gap metal oxides acting as efficient hole blocking and surface passivation layers in high performance inverted organic photovoltaics"*, E-MRS Fall Meeting 2013 Warsaw, Poland, 16-20 September 2013.
3. M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, I. Kostis, A.M. Douvas, **A. Soutati**, G. Papadimitropoulos, N.A. Stathopoulos, S.S. Savaidis, P. Argitis, D. Davazoglou, *"Vapor-deposited hydrogenated and oxygen-deficient molybdenum oxide thin films for application in organic optoelectronics"*, EUROCVD19 Varna, Bulgaria, 1-6 September 2013.
4. M. Vasilopoulou, **A. Soutati**, D.G. Georgiadou, P. Argitis, A. Douvas, N.A. Stathopoulos, S. Savaidis, L.C. Palilis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, *"Efficient organic photodetectors based on transition metal oxide anode buffer layers"*, MNE 2013, London, U.K., 16-19 September 2013.
5. E. Polydorou, **A. Soutati**, D. G. Georgiadou, O. Makrygenni, T. Kyrasta, E. Makarona, C. Tsamis, N. Papanikolaou, P. Argitis, D. Davazoglou, M. Vasilopoulou, *"Solution-processable nanostructured zinc oxide cathode interfacial layers for efficient and stable inverted organic photovoltaics"*, MNE 2013, London, U.K., 16-19 September 2013.
6. D.G. Georgiadou, M. Vasilopoulou, A.M. Douvas, **A. Soutati**, G. Papadimitropoulos, L.C. Palilis, S. Kennou, A.G. Coutsolelos, D. Davazoglou, P. Argitis, *"Solution-processed materials for successful interface engineering in bulk heterojunction organic photovoltaics"*, NN13, Thessaloniki, Greece, 9-12 July 2013.
7. **A. Soutati**, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, P. Argitis, I. Kostis, N.A. Stathopoulos, S. Savaidis, D. Davazoglou, *"Microwave Irradiated Highly Crystalline Metal Oxides as Hole Extraction Layers for Efficient Organic Photovoltaics"*, EMRS 2014, Lille, France, 26-30 May 2014.
8. **A. Soutati**, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, P. Argitis, I. Kostis, N.A. Stathopoulos, S. Savaidis, D. Davazoglou, *"Microwave Annealed Highly Crystalline Molybdenum Oxide Hole transport Layers for Efficient Organic Photovoltaics"*, ICOE 2014, Modena, Italy, 11-13 June 2014.
9. M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, **A. Soutati**, G. Papadimitropoulos, P. Argitis, D. Alexandropoulos, N. Vainos, C.T. Politi, T. Kamalakis, D. Davazoglou, *"Enhancing Spectral Response of Organic Photodetectors through Surface Modification of Metal Oxide Electrodes"*, ICTON 2014, Graz, Austria, 6-10 July 2014.
10. M. Vasilopoulou, **A. Soutati**, D.G. Georgiadou, P. Argitis, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N.A. Stathopoulos, S. Savaidis, D. Davazoglou, *"Study of Intermediate Bands of Amorphous Oxygen-deficient and Hydrogen-doped Molybdenum and Tungsten Oxide Films and Application in Multicolor Organic Light Emitting Diodes"*, SATF 2014, Izmir, Turkey, 15-19 September 2014.
11. M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, **A. Soutati**, G. Papadimitropoulos, L. Palilis, M. Botzakaki, S. Georga, C. Krontiras, S. Kennou, T. Papadopoulos, F. Auras, T. Bein, D. Fattakhova-Rohlfing, D. Davazoglou, P.

Argitis, *“Atomic-Layer-Deposited Insulating Oxides for Surface Passivation of TiO₂ in High Efficiency Organic Photovoltaics”*, HOPV 2015, Rome, Italy, 10-13 May 2015.

12. **A. Soutati**, E. Polydorou, L.C. Palilis, P. Argitis, M. Vasilopoulou, *“Influence of Microwave Annealing of Under-stoichiometric Molybdenum Oxide on the Nanomorphology and Performance of Organic BHJ Photovoltaics”*, ICOE 2015, Erlangen, Germany, 15-17 June 2015.
13. E. Polydorou, **A. Soutati**, P. Argitis, L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, *“Hydrogenated Zinc Oxide Cathode Interfacial Layers for Efficient and Stable Inverted Organic Photovoltaics”*, ICOE 2015, Erlangen, Germany, 15-17 June 2015.
14. **A. Soutati**, A.M. Douvas, E. Polydorou, L.C. Palilis, P. Argitis, M. Vasilopoulou, *“Tailoring Molybdenum Oxide Properties and Stoichiometry for Application as an Anode Interfacial Layer in Efficient and Stable Organic Solar Cells”*, XXXI Panhellenic Conference on Solid Physics and Materials Science, Thessaloniki, Greece, 20-23 September 2015.
15. E. Polydorou, V. Papamakarios, **A. Soutati**, P. Argitis, L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, *“Hydrogenated Zinc and Titanium Oxide Cathode Interfacial Layers for Efficient and Stable Inverted Organic Solar Cells”*, XXXI Panhellenic Conference on Solid Physics and Materials Science, Thessaloniki, Greece, 20-23 September 2015.
16. **A. Soutati**, E. Polydorou, L.C. Palilis, P. Argitis, M. Vasilopoulou, *“Microwave Annealed Highly Crystalline Tungsten Oxide Hole Transport Layers for Efficient Organic Photovoltaics”*, 6th International Conference “Micro&Nano” 2015, Glyfada, Greece, 4-7 October 2015.
17. E. Polydorou, **A. Soutati**, P. Argitis, L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, *“High Performance Inverted Solar Cells by Incorporation Zinc and Titanium Oxide Cathode Interfacial Layers”*, 6th International Conference “Micro&Nano” 2015, Glyfada, Greece, 4-7 October 2015.
18. V. Papamakarios, E. Polydorou, **A. Soutati**, A.M. Douvas, L. Palilis, S. Kennou, P. Argitis, M. Vasilopoulou, *“Surface Modification of ZnO Layers via Hydrogen Plasma Treatment for Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells”*, 6th International Conference “Micro&Nano” 2015, Glyfada, Greece, 4-7 October 2015.