



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ

ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

## Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικές φωτοβολταϊκές κυψελίδες

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Άννας Λαμπρινίδη

Ερευνητική Επιβλέπουσα:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Μαρία Βασιλοπούλου	Κωστής Παρασκευαΐδης
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»	Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος, 2017

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικές φωτοβολταϊκές κυψελίδες.**

**Άννα Μ. Λαμπρινίδα**

**A.M.: 09214011**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ:** **Μαρία Βασιλοπούλου, Επιστημονικό Προσωπικό INN  
Δημόκριτος  
Παρασκευαΐδης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής  
ΣΕΜΦΕ,ΕΜΠ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:** **Παρασκευαΐδης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής  
Καθηγητής ΣΕΜΦΕ,ΕΜΠ**

**Αργείτης Παναγιώτης, Διευθυντής Ερευνών Ινστιτούτο  
Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), ΕΚΕΦΕ  
Δημόκριτος**

**Βασιλοπούλου Μαρία, Επιστημονικό Προσωπικό  
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN),  
ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**

**Φεβρουάριος 2017**

## Περίληψη

Η διπλωματική αυτή εργασία αναφέρεται στη κατασκευή και μελέτη οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων με χρήση υμενίων οξειδίου του τιτανίου ως υμενίων εξαγωγής και μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι διατάξεις αποτελούνται από πολυμερικά ηλιακά κελιά ανεστραμμένης δομής (FTO/TiO<sub>2</sub>(POM)/ενεργό στρώμα/MoO<sub>x</sub>/Al) που κατασκευάστηκαν με εναπόθεση υδατικού διαλύματος νανοσυμπλεγμάτων POM πάνω σε στρώμα TiO<sub>2</sub>, και επακολούθησε η εναπόθεση του φωτοενεργού μείγματος. Τα POMs που χρησιμοποιούνται ως διεπιφανειακοί τροποποιητές (surface modifiers) για τη συλλογή ηλεκτρονίων στο στρώμα TiO<sub>2</sub> των οργανικών φωτοβολταϊκών ανεστραμμένης δομής είναι τα potassium sodium 11-tungstenphosphate ( $\alpha$ -K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·14H<sub>2</sub>O, ως B1-W), potassium 9-tungstenphosphate ( $\alpha$ -K<sub>9</sub>PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>·16H<sub>2</sub>O, ως B2-W) και potassium sodium 11-molybdophosphate ( $\alpha$ -K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·14H<sub>2</sub>O, ως B1-Mo).

Η διπλωματική εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει 3 κεφάλαια και αρχικά ορίζονται οι οργανικοί ημιαγωγοί. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας, τα στάδια εξέλιξης και οι παράμετροι χαρακτηρισμού των οργανικών φωτοβολταϊκών. Έπειτα, αναλύεται η χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης ως υμένια έγχυσης/εξαγωγής φορέων σε οργανικά φωτοβολταϊκά καθώς και οι τεχνικές εναπόθεσης και τα πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα των οργανικών φωτοβολταϊκών. Τέλος, παρουσιάζεται ο σχηματισμός σε υδατικό διάλυμα και η δομή των πολυοξομεταλλικών ενώσεων Keggin και Dawson

Το πειραματικό μέρος αποτελείται από τα τρία τελευταία κεφάλαια και αρχικά παρουσιάζονται τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για την εναπόθεση των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης καθώς και η μεθοδολογία μετρήσεων και το μετρητικό σύστημα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προκύπτουν από τη χρήση πολυοξομεταλλικών ενώσεων ως υμένια μεταφοράς ηλεκτρονίων σε οργανικά φωτοβολταϊκά

Τέλος, προκύπτει ότι οι ανεστραμμένες φωτοβολταϊκών διατάξεις με τροποποιημένα υμένια έγχυσης/εξαγωγής ηλεκτρονίων έχουν σαν αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση της συμπεριφοράς των διατάξεων αυτών και την αύξηση της απόδοσής τους.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Οργανικά Φωτοβολταϊκών Κελιά

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Οργανικά Φωτοβολταϊκών, Οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης, Οξείδιο του Τιτανίου, Ετεροεπαφή, Ανεστραμμένες Δομές, Έγχυση/Εξαγωγή Ηλεκτρονίων.

## ABSTRACT

This thesis refers to the construction and study of organic photovoltaic devices using thin films of titanium oxide as electron extraction layers. The devices are based on inverted polymer solar cells (FTO / TiO<sub>2</sub> (POM) / active layer / MoO<sub>x</sub> / Al), constructed by spin coating the POM nanoclusters from their solutions in water on top of the TiO<sub>2</sub> layer, followed by the deposition of the photoactive blend. The POMs used as effective interfacial modifiers for the TiO<sub>2</sub> electron collection layer of PSCs with an inverted architecture are the potassium sodium 11-tungstenphosphate ( $\alpha$ -K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·14H<sub>2</sub>O, termed as B1-W), the potassium 9-tungstenphosphate ( $\alpha$ -K<sub>9</sub>PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>·16H<sub>2</sub>O, termed as B2-W) and the potassium sodium 11-molybdophosphate ( $\alpha$ -K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub>·14H<sub>2</sub>O, termed as B1-Mo).

The thesis is divided into two parts, the theoretical and experimental part. The theoretical part consists of three chapters and begins with the definition of the organic semiconductors. Then the fundamental mechanism of operation, the development processes and the parameters that characterize organic photovoltaics are described. Then the use of transition metal oxides as carrier injection/extraction layers in organic photovoltaic cells and the deposition techniques as well as advantages-disadvantages of organic photovoltaic cells are presented and analyzed. Finally, the Keggin and Dawson structure is presented.

The experimental part consists of the last three chapters and initially presents the systems used during the experiments for the deposition of transition metal oxides along with the measurement methodology and the measuring system. Moreover, the experimental results obtained from devices with polyoxometalates used as interfacial modifiers are presented.

Finally, it is concluded that inverted photovoltaic devices with modified carrier injection/extraction layers exhibit optimized efficiencies.

**SUBJECT AREA: Organic Photovoltaic Cells**

**KEYWORDS: Organic Light-Emitting Diode, Transition Metal Oxides, Titanium Oxide, Heterojunction, Inverted Devices, Electron Injection/Extraction**

**“Πάσα τε επιστήμη, χωριζομένη δικαιοσύνης και της άλλης αρετή  
πανουργία, ου σοφία φαίνεται”**

**Πλάτων**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>13</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ</b> .....	<b>14</b>
1.1 Εισαγωγή.....	14
1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Πολυμερών.....	14
1.3 Βασικές Κατηγορίες Ημιαγώγιμων Πολυμερών.....	17
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ</b> .....	<b>18</b>
2.1 Εισαγωγή.....	18
2.2 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών.....	19
2.3 Στάδια εξέλιξης των διατάξεων των Οργανικών Φωτοβολταϊκών.....	20
2.4 Παράμετροι Χαρακτηρισμού Οργανικών Φωτοβολταϊκών Κελιών.....	21
2.5 Μορφολογία Μείγματος Δότη – Αποδέκτη.....	25
2.6 Διαφανή Αγωγή Οξειδία (Transparent Conductive Oxides – TCO).....	26
2.7 Οξειδία Μετάλλων Μετάπτωσης ως υμένα έγχυσης/εξαγωγής φορέων σε Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	28
2.8 Ανεστραμμένες Δομές Οργανικών Φωτοβολταϊκών και Τεχνικές Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων Οργανικών Ημιαγωγών.....	29
2.9 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Οργανικών Φωτοβολταϊκών.....	33
2.10 Tandem Δομές Οργανικών Φωτοβολταϊκών.....	34
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ</b> .....	<b>36</b>
3.1 Εισαγωγή.....	36
3.2 Σχηματισμός σε Υδατικό Διάλυμα.....	36
3.3 Δομή Πολυοξομεταλλικών Ενώσεων.....	37
3.3.1 Δομές Ετεροπολυανιόντων.....	37
3.3.2 Δομή Keggin.....	38
3.3.3 Δομή Dawson.....	39
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ</b> .....	<b>41</b>
4.1 Εισαγωγή.....	41

4.2 Καθαρισμός Υποστρώματος FTO/TiO <sub>x</sub> .....	41
4.3 Εναπόθεση Ενεργού Στρώματος P3HT:PC <sub>71</sub> BM.....	42
4.4 Τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου ως υμένα μεταφοράς οπών.....	44
4.5 Εναπόθεση Καθόδου Αλουμινίου.....	45
4.6 Μεθοδολογία Μετρήσεων- Μετρητικό Σύστημα.....	46
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΩΣ ΥΜΕΝΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ.....</b>	<b>49</b>
5.1 Εισαγωγή.....	49
5.2 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	50
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....</b>	<b>73</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....</b>	<b>75</b>
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΑ.....</b>	<b>79</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....</b>	<b>81</b>
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>83</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Σχηματισμός Οπών.....	15
Σχήμα 2.1: α) Διάταξη Συσκευής με Μείγμα Πολυμερούς Δότη β) Σχηματική Αναπαράσταση Αρχής Λειτουργίας.....	20
Σχήμα 2.2: Χαρακτηριστική καμπύλη J – V φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός.....	21
Σχήμα 2.3: Σχηματική Αναπαράσταση Ενεργειακών Επιπέδων Δότη και Αποδέκτη.....	22
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα IPCE (%) συναρτήσει του μήκους κύματος ακτινοβολίας.....	24
Σχήμα 2.4: Γεωμετρική δομή νανονήματος.....	26
Σχήμα 2.5: Σχηματική Αναπαράσταση Στρωμάτωσης Διάταξης Υμενίου PEDOT:PSS.....	28
Σχήμα 2.6: Σχηματική Αναπαράσταση Κανονικής και Ανεστραμμένης Φωτοβολταϊκής Δομής.....	30
Σχήμα 2.7: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Roll – to – Roll.....	30
Σχήμα 2.8: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Spin Coating.....	31
Σχήμα 2.9: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Doctor Blade.....	31
Σχήμα 2.10: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Spray Coating.....	32
Σχήμα 2.11: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Dip Coating.....	32
Σχήμα 2.12: Αρχή Λειτουργίας Τεχνολογίας Εξάχνωσης Μικρών Οργανικών Μορίων.....	33
Σχήμα 2.13: (a) Οπτικοποίηση των θερμοδυναμικών απωλειών που σχετίζονται με την απορρόφηση. (b) Διάταξη συσκευής ενός πολυμερούς tandem ηλιακού κελιού.....	34
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της δομής Keggin υπό τη μορφή πολυέδρων.....	38
Σχήμα 3.2: α) Η μισή μονάδα $XM_9O_{34}$ β) Η δομή Dawson για ένα ετεροπολυανιόν $X_2M_{18}O_{62}^n$ .....	39



Σχήμα 5.1: α) Δομή πολυμερών ηλιακών κελιών ανεστραμμένης δομής (FTO/TiO <sub>2</sub> (POM)/ενεργό στρώμα/MoO <sub>x</sub> /Al), β) δομές οργανικών ημιαγωγών.....	51
Σχήμα 5.2: (α) FTIR φάσμα διαπερατότητας και (β) UV-vis φάσμα απορρόφησης του B1-W.....	51
Σχήμα 5.3: (α) FTIR φάσμα διαπερατότητας και (β) UV-vis φάσμα απορρόφησης του B2-W.....	52
Σχήμα 5.4: (α) FTIR φάσμα διαπερατότητας και (β) UV-vis φάσμα απορρόφησης του B1-Mo. ....	53
Σχήμα 5.5: α) Διακύμανση των τιμών PCE για συσκευές με βάση P3HT:PC <sub>71</sub> BM και τροποποιημένο TiO <sub>2</sub> , β) χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V), υπό φωτισμό (1 ήλιος) των ίδιων συσκευών, γ) τιμές εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (external quantum efficiency, EQE) πριν και μετά την τροποποίηση τους στη διεπαφή, δ) Χρονική εξάρτηση της απόδοσης των συσκευών.....	55
Σχήμα 5.6: 2D AFM τοπογραφία (5x5 μm) του TiO <sub>2</sub> προ και μετά τροποποίησης με B1-W από διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.....	56
Σχήμα 5.7: 2D AFM τοπογραφία (5x5 μm) του TiO <sub>2</sub> τροποποιημένο με B2-W διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.....	57
Σχήμα 5.8: 2D AFM τοπογραφία (5x5 μm) of TiO <sub>2</sub> τροποποιημένα με B1-Mo διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.....	57
Σχήμα 5.9: UV-vis μετρήσεις απορρόφησης των P3HT:PC <sub>71</sub> BM υμενίων σε TiO <sub>2</sub> και TiO <sub>2</sub> /POM στρώματα.....	59
Σχήμα 5.10: 2D AFM τοπογραφίες επιφάνειας (10x10 μm) P3HT:PC <sub>71</sub> BM υμενίων πάχους ~150 nm εναποτιθέμενα σε (α) TiO <sub>2</sub> , (β) TiO <sub>2</sub> /B1-W, (γ) TiO <sub>2</sub> /B2-W και (δ) TiO <sub>2</sub> /B1-Mo υμένια.....	59

Σχήμα 5.11: Μετρήσεις υπό γωνία επαφής του P3HT:PC <sub>71</sub> BM σε TiO <sub>2</sub> με και χωρίς POM τροποποιήσεις.....	60
Σχήμα 5.12: Χρονική εξάρτηση των (α) J <sub>sc</sub> , (β) V <sub>oc</sub> και (γ) FF του P3HT:PC <sub>71</sub> BM σε μη εγκλωβισμένες συσκευές χρησιμοποιώντας στρώματα TiO <sub>2</sub> και TiO <sub>2</sub> /POM.....	62
Σχήμα 5.13: Μετρήσεις σταθερή κατάσταση φωτοδιαύγειας (PL) σε TiO <sub>2</sub> και TiO <sub>2</sub> /POM στρώματα (λ <sub>exc</sub> =325 nm).....	62
Σχήμα 5.14: Οι τιμές των PCE, J <sub>sc</sub> , V <sub>oc</sub> και FF μετά από 40 ώρες φωτισμού των συσκευών με βάση P3HT:PC <sub>71</sub> BM και διαφορετικά στρώματα TiO <sub>2</sub> .....	64
Σχήμα 5.15: J-V χαρακτηριστικές καμπύλες (υπό σκοτάδι) συσκευών εξαγωγής ηλεκτρονίων με βάση P3HT:PC <sub>71</sub> BM πριν και μετά την τροποποίηση των TiO <sub>2</sub> στρωμάτων.....	65
Σχήμα 5.16: α) Σταθερές καταστάσεις PL φάσματος και β) μεταβολή της PL δυναμικής των P3HT εναποτιθέμενα σε TiO <sub>2</sub> .....	66
Σχήμα 5.17: Επιτρεπτές μεταβάσεις σε P3HT εναποτιθέμενα σε TiO <sub>2</sub> (αριστερά) και POM (δεξιά) τροποποιημένα TiO <sub>2</sub> στρώματα.....	67
Σχήμα 5.18: (α) Τα φάσματα UPS και (β) η μεταβολή του W <sub>F</sub> όπως προκύπτει από την αρχή της περιοχής αποκοπής των ίδιων φασμάτων TiO <sub>2</sub> και μετά από την τροποποίηση των POM.....	68
Σχήμα 5.19: (α) Διάγραμμα μετρήσεων Kelvin παρόμοιων επιφανειών TiO <sub>2</sub> . (β) Ενεργειακό διάγραμμα της συσκευής με δομή FTO/TiO <sub>2</sub> /POM/ενεργό στρώμα(P3HT ή PTB7:PC <sub>71</sub> BM)/MoO <sub>x</sub> /Al. Φαίνεται η εξέλιξη του W <sub>F</sub> του TiO <sub>2</sub> προς χαμηλότερες τιμές μετά την τροποποίηση POM.....	69
Σχήμα 5.20: Οι XPS κορυφές πυρήνα των (α) και (β) W4f και (γ) Mo 3d μετρούμενες σε B1-W, B2-W και B1-Mo, αντίστοιχα.....	72

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 4.1: Υποστρώματα FTO/TiO <sub>x</sub> .....	42
Εικόνα 4.2: Spin Coater (Spinner).....	42
Εικόνα 4.3: Πιπέτα.....	42
Εικόνα 4.4: Αντιδραστήρας Συστήματος Εναπόθεσης Οξειδίου.....	43
Εικόνα 4.5: Εσωτερική Διάταξη του Αντιδραστήρα. ....	43
Εικόνα 4.6: Φιάλη Οξυγόνου.....	44
Εικόνα 4.7: Φιάλη Αζώτου.....	44
Εικόνα 4.8: (α) Βάνες πεπιεσμένου αέρα και (β) βάνες εισόδου αερίων στον αντιδραστήρα.....	44
Εικόνα 4.9: Συμπιεστής.....	44
Εικόνα 4.10: Αντλία Κενού.....	44
Εικόνα 4.11: Μονάδα Ελέγχου.....	45
Εικόνα 4.12: Μετασχηματιστής (δεξιά) και σταθεροποιητής τάσης (αριστερά).....	45
Εικόνα 4.13: Σύστημα Θερμικής Εξάχνωσης Αλουμινίου.....	46
Εικόνα 4.15: α) Μετρητής Keithley 2400, β) Προφιλόμετρο Ambios XP-2, γ) Oriel LCS- 100.....	47
Εικόνα 4.16: α) Ελλειψόμετρο M2000 Woolam β) Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lampda 40 UV/Vis.....	48

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά συσκευής πολυμερικών ηλιακών κελιών με δομή FTO/TiO <sub>2</sub> (POM)/active layer /MoO <sub>x</sub> /Al (βασικές τιμές και διακυμάνσεις ήταν αποτέλεσμα μιας συλλογής 15 ανεξάρτητων συσκευών).....	58
---	----

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες της διπλωματικής μου εργασίας, Μαρία Βασιλοπούλου και Παρασκευαΐδη Κωνσταντίνο για την επιστημονική καθοδήγηση, την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια τους για την επιτυχή εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τις Υποψήφιες Διδάκτορες Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης Ερμιόνη Πολυδώρου και Αναστασία Σουλτάτη για τις συμβουλές και γνώσεις που μου προσέφεραν αλλά και το ειλικρινές ενδιαφέρον που έδειξαν για την άρτια ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το επιστημονικό και τεχνικό προσωπικό του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας για την άψογη συνεργασία και πολύτιμη βοήθεια τους.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

#### ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

##### 1.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια τα οποία με τη σειρά τους αποτελούνται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου τοποθετημένα σε μονομερείς επαναλαμβανόμενες μονάδες. Μερικές επαναλαμβανόμενες μονάδες περιλαμβάνουν και άτομα αζώτου ή θείου μαζί με τον άνθρακα και το υδρογόνο.

##### 1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Πολυμερών

Η μελέτη των αγώγιμων πολυμερών οδήγησε στη σύνθεση υλικών με ποικίλες ηλεκτρικές ιδιότητες όπου υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να είναι όμοιες με αυτές του μονωτή, ημιαγωγού ή αγωγού. Τα νέα αυτά ημιαγωγιμα υλικά συνδυάζουν τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των ανόργανων ημιαγωγών με την ευκαμψία ενός πολυμερούς.

Τα πολυμερή χωρίζονται σε ομοπολυμερή (homopolymers) εάν προκύπτουν από ένα είδος επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας ή συμπολυμερή (copolymers) εάν προκύπτουν από την επανάληψη διαφορετικών μονάδων.

Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες (ηλεκτρική, μαγνητική και οπτική συμπεριφορά) καθορίζονται από το πλήθος ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων, δηλαδή τα ηλεκτρόνια σθένους (Valence Electrons). Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ στους ημιαγωγούς και τους μονωτές συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με αποτέλεσμα την εμφάνιση της μεγάλης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης.

Η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από τη πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων όπου μπορεί να υπάρξουν ηλεκτρόνια και τη συνάρτηση κατανομής ενέργειας των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και εκφράζει την πιθανότητα του να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας.

Οπότε για να είναι ένα πολυμερές ηλεκτρικά αγώγιμο απαιτείται η ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρονίων. Απαραίτητη, αλλά όχι ικανή προϋπόθεση για αυτό είναι η ύπαρξη εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών (συζυγείς διπλοί δεσμοί).

Το 1977, οι Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid, Hidik Shirakawa και οι συνεργάτες τους κατάφεραν να εισάγουν προσμίξεις στο πολυακετυλένιο προσδίδοντας του ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξεως των  $10^{+3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Από τότε τα πολυμερικά υλικά που παλαιότερα χρησιμοποιούνταν κυρίως ως διηλεκτρικά και ηλεκτρικοί μονωτές βρέθηκε ότι παρουσιάζουν αγωγιμότητα, πιεζοηλεκτρικές ή πυροηλεκτρικές ιδιότητες, μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα περιστρέφεται γύρω από τη χρήση ημιαγωγικών πολυμερών (semiconducting polymers) σε συσκευές μικροηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής.

Η οργανική δομή των συζευγμένων πολυμερών (conjugated polymers) αποτελείται από απλούς και διπλούς δεσμούς μεταξύ ανθράκων. Οι απλοί δεσμοί είναι γνωστοί σαν  $\sigma$  – δεσμοί και οι διπλοί δεσμοί περιέχουν τόσο  $\sigma$  – δεσμούς όσο και  $\pi$  – δεσμούς. Τα  $\pi$  – ηλεκτρόνια είναι πολύ πιο ευκίνητα από τα  $\sigma$  – ηλεκτρόνια και λόγω του συνεχούς συστήματος ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος του μορίου μπορούν να πηδούν ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Έτσι το ενεργειακό χάσμα των πολυμερών καθορίζεται από το βαθμό αλληλοεπικάλυψης των  $\pi$ -τροχιακών.

Μερικά ηλεκτρόνια των δεσμών της ζώνης σθένους αποδεσμεύονται από τον δεσμό τους και γίνονται ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στον δεσμό από τον οποίο έφυγε το ηλεκτρόνιο έμεινε μια θέση κενή που ονομάζεται οπή η οποία θεωρείται ότι έχει θετικό φορτίο και ίσο με αυτό του ηλεκτρονίου.



Σχήμα 1.1: Σχηματισμός Οπών

Στους εμπλουτισμένους ημιαγωγούς τύπου  $n$  έχουμε αύξηση του αριθμού των δοτών αυξάνοντας τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μικρού ρεύματος, όταν ο ημιαγωγός βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο. Οι ημιαγωγοί του τύπου αυτού καλούνται ημιαγωγοί τύπου  $n$ .

Στους εμπλουτισμένους ημιαγωγούς τύπου  $p$  η θέση του ηλεκτρονίου που «λείπει» για να συμπληρωθεί ο ομοιοπολικός δεσμός είναι μια οπή στο κρυσταλλικό πλέγμα και μπορεί να καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο σθένους ενός γειτονικού ατόμου που θα μεταπηδήσει στη θέση αυτή. Οι προσμίξεις αυτές των οποίων τα άτομα αποδίδουν οπές στο κρυσταλλικό πλέγμα και συνεπώς δέχονται ηλεκτρόνια ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου  $p$  (αποδέκτες).

Οι  $\pi$  – τύπου δεσμοί απομονώνονται από το υπόλοιπο μόριο και η επικάλυψη των  $p_z$  τροχιακών με κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο δύο ατόμων άνθρακα ( $sp^2$  υβριδισμένα

άτομα) διαχωρίζει τον εκφυλισμό τους και έτσι παράγονται δυο «νέα» τροχιακά, ένα δεσμικό (Bonding)  $\pi$  – τύπου τροχιακό και ένα αντι - δεσμικό (Anti – Bonding)  $\pi^*$ . Το τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας ( $\pi$  – τροχιακό) διαμορφώνει τη Ζώνη Σθένους, ενώ το τροχιακό υψηλότερης ενέργειας ( $\pi^*$  – τροχιακό) διαμορφώνει τη Ζώνη Αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια σθένους στο άτομο του άνθρακα καθορίζουν τον υβριδισμό, μια συνέπεια της ηλεκτρονικής διέργησης ενός ή περισσότερων 2s ηλεκτρονίων σε ένα κενό 2p τροχιακό. Ανάλογα με το πώς τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στον άνθρακα υβριδίζονται, ένας έχει την  $sp^3$ ,  $sp^2$  ή την υβριδοποίηση  $sp$ . Σε μια αλυσίδα πολυμερούς, ορισμένα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στο  $\pi$ -σύστημα με αποτέλεσμα τα δεσμικά και αντι – δεσμικά τροχιακά να γίνονται περαιτέρω εκφυλισμένα. Αυτό συνεπάγεται τη δημιουργία ευρέων και σχεδόν – συνεχών (Quasi – Continuous) Ενεργειακών Ζωνών.

Κατ' αντιστοιχία με τη Ζώνη Σθένους και τη Ζώνη Αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς, έτσι και στους οργανικούς παρατηρείται ότι η κατειλημμένη  $\pi$  – Ζώνη αντιστοιχεί στο Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital ή HOMO) και η Μη – Κατειλημμένη  $\pi^*$  – Ζώνη αντιστοιχεί στο Χαμηλότερο Μη – Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ή LUMO) του πολυμερούς. Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των παρακείμενων τροχιακών  $p_z$  και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο  $\pi$  – σύστημα αυξάνουν, τα πλάτη των Ζωνών γίνονται ευρύτερα, και το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  μεταξύ τους μειώνεται. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ του HOMO και του LUMO κυμαίνεται μεταξύ 1 με 4 eV.

Η ευκολία με την οποία μπορεί να οξειδώνεται ή ανάγεται η αλυσίδα ενός πολυμερούς είναι αυτό που το καθιστά αγωγίμο. Έτσι τα συζευγμένα πολυμερή με ακόρεστους  $\pi$ -δεσμούς ευνοούν τη μετακίνηση ηλεκτρονίων χωρίς να επηρεάζονται σχεδόν καθόλου οι κορεσμένοι  $\sigma$  – δεσμοί, που συγκρατούν το πολυμερές και είναι υπεύθυνοι για τις μηχανικές του ιδιότητες. Οι ιδιότητες των αγωγίμων πολυμερών μπορούν να μεταβληθούν αλλάζοντας το μέγεθος του ανιόντος, την τεχνική παρασκευής ή τη φύση της πρόσμιξης.

Παρόλα αυτά η οξείδωση ή η αναγωγή μιας αλυσίδας συνοδεύεται από διαταραχή των χημικών δεσμών, η οποία περιβάλλει την σπή ή το επιπλέον ηλεκτρόνιο που προσφέρθηκε από την πρόσμιξη. Αυτές οι διαταραχές προκαλούν την εμφάνιση επιπλέον ενεργειακών σταθμών μέσα στο ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα των πολυμερών παίζει και η δυνατότητα αντιστρεπτής προσθήκης προσμίξεων. Οφείλεται στο ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων είναι ασθενείς, γεγονός που επιτρέπει τη διάχυση των μορίων της πρόσμιξης ανάμεσά τους. Ταυτόχρονα, οι ισχυρές δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα διατηρούν την ακεραιότητα του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της διάχυσης και εξασφαλίζουν την αντιστρεπτότητα της προσθήκης προσμίξεων.

Μπορούμε να μεταβάλλουμε την αγωγιμότητα ενός πολυμερούς μεταβάλλοντας το ποσοστό των προσμίξεων χωρίς να χρειάζεται ανασύνθεση του υλικού λόγω της αντιστρεπτότητας της διαδικασίας. Αυτό οφείλεται στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων και τις ισχυρές δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα που διατηρούν την ακεραιότητα του πολυμερούς.



### 1.3 Βασικές κατηγορίες ημιαγωγίων πολυμερών

Συμπληρωμένα Ημιαγώγιμα Πολυμερή (Filled Polymers):

Τα συμπληρωμένα ημιαγώγιμα πολυμερή αποτελούνται από το πολυμερές, το συμπλήρωμα και τη διασύνδεση. Είναι πολυμερή τα οποία γίνονται αγωγοί με την προσθήκη αγώγιμου συμπληρώματος όπως μαύρο άνθρακα, γραφίτη, μόρια μετάλλων ή μόρια μεταλλικών οξειδίων. Παρά την εύκολη επεξεργασία τους, τη περιβαλλοντική τους σταθερότητα και την ποικιλία των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, λόγω της ανομοιογένειας τους και της έλλειψης δυνατότητας αναπαραγωγής τους δεν προτιμούνται για πολύπλοκες εφαρμογές.

Πολυμερή ως Αγωγοί Ιόντων (Ionically Conducting Polymers):

Η αγωγιμότητα αυτών των πολυμερών, τα οποία ονομάζονται και ιονομερή ή πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, οφείλουν την αγωγιμότητά τους στη μεταφορά ιόντων. Ο μηχανισμός λειτουργίας τους ως αγωγοί ιόντων στηρίζεται στην απελευθέρωση, μεταφορά και δέσμευση ιόντων σε θέσεις που έχουν δημιουργηθεί από την αργή κίνηση τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας ή σε συνδυασμό με υλικά που το χαλαρό κρυσταλλικό τους πλέγμα επιτρέπει τέτοιες μετακινήσεις ιόντων. Κατά συνέπεια, οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν χαμηλή αγωγιμότητα και υψηλή ευαισθησία στην υγρασία. Ένα μειονέκτημά τους είναι ότι κατά τη ξήρανση τους μπορεί να γίνουν ηλεκτρικά μη αγωγοί.

Τα πολυμερή ως Μεταφορείς Φορτίου (Charge Transport Polymers):

Η αγωγιμότητά τους δημιουργείται με τη μεταφορά φορτίων. Τα περισσότερα πολυμερή αυτή της κατηγορίας είναι p – τύπου. Η αγωγιμότητα αυτή προκύπτει από το σχηματισμό συστοιχιών συσσωματωμάτων μορίων δότη και αποδέκτη ηλεκτρονίων και μερική μεταφορά φορτίου ανάμεσα στα συσσωματώματα. Η κρυσταλλική δομή που απαιτείται για να υπάρχει καλή αγωγιμότητα σε οργανικά μοριακά σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου τα καθιστά συχνά εύθραυστα και δύσκολα στη κατεργασία. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι προσαρτώντας ομάδες δότη και αποδέκτη ηλεκτρονίων στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς έχουμε τη παραγωγή πολυμερών που λειτουργούν ως μεταφορείς φορτίου και είναι εύκολα επεξεργάσιμοι και με καλύτερες χημικές ιδιότητες.

Τα συζευγμένα πολυμερή (Conjugated Polymers):

Είναι οργανικά πολυμερή αποτελούμενα από μια ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών. Βασίζονται σε οργανικές συνθέσεις που έχουν εσωτερικές δομές μέσα στις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν πιο ελεύθερα. Ενώ οι ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες τους επιτρέπουν να χρησιμοποιηθούν για ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών, η δομή τους είναι τέτοια που τα καθιστά εύθραυστα και ευαίσθητα στον αέρα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ

#### 2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία σαράντα χρόνια ανόργανοι ημιαγωγοί από πυρίτιο (Silicon, Si) και αρσενικούχο γάλλιο (gallium arsenide), μονωτές από οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και μέταλλα, όπως το αλουμίνιο (Al) και ο χαλκός (Cu), είναι η ραχοκοκαλιά για την βιομηχανία των ημιαγωγών και της μικροηλεκτρονικής. Ωστόσο, υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα των «οργανικών ηλεκτρονικών», με σκοπό να βελτιώσουν τις ημιαγωγιμότητες, αγωγιμότητες και οπτικές ιδιότητες των οργανικών (πολυμερή και ολιγομερή) και των υβριδικών υλικών (μείγματα οργανικών και ανόργανων). Η μεγιστοποίηση της απόδοσης, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα οργανικά υλικά είναι δυνατό να επεξεργάζονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, σε μεγάλες επιφάνειες και πάνω σε υλικά όπως το χαρτί ή πλαστικά υποστρώματα, ίσως να οδηγήσει σε καινοτομίες και νέες εφαρμογές.

Καινούργια υλικά, όπως συζευμένα πολυμερή, μικρού μήκους ολιγομερή και σύνθετα οργανικά-ανόργανα υλικά συνεχώς αναπτύσσονται και είναι ικανά να εκπέμπουν φως, να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και να συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί.

Η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης φωτοβολταϊκών (Φ/Β) στοιχείων. Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στη δημιουργία ελεύθερων θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου μέσω της απορρόφησης της ενέργειας που μεταφέρει η ηλιακή ακτινοβολία.

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

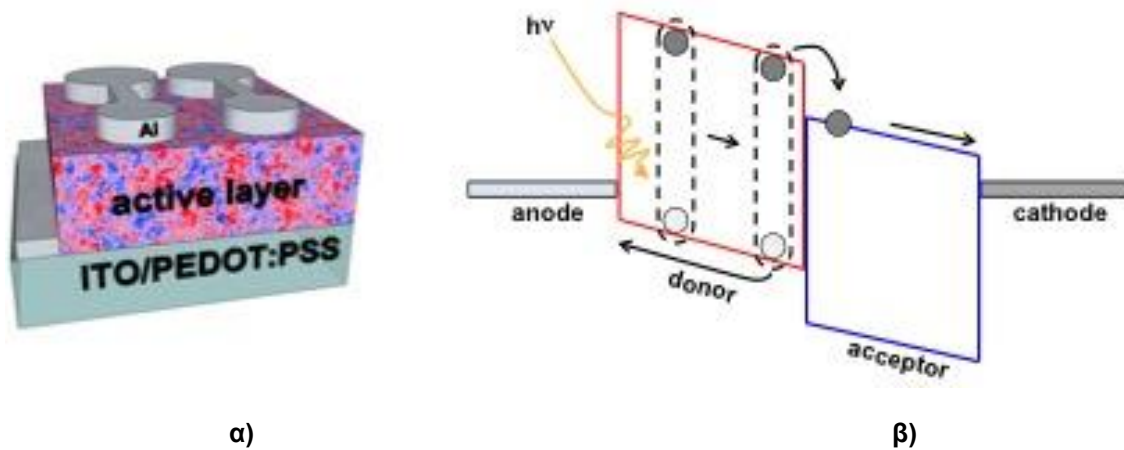
Σήμερα, στα περισσότερα φωτοβολταϊκά στοιχεία του εμπορίου χρησιμοποιούνται ως φωτοενεργό μέσο κρύσταλλοι πυριτίου (Si). Οι κρύσταλλοι πυριτίου όμως απαιτούν πολλαπλά βήματα ενεργοβόρας εντατικής επεξεργασίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας τις σχετικές διατάξεις σε ιδιαίτερα μεγάλο κόστος κατασκευής άρα και ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο οικονομικής απόσβεσης.

Η κύρια διαφορά των οργανικών από τις ανόργανες διατάξεις είναι ότι η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο (exciton). Το φωτοενεργό υλικό, που συνήθως είναι ένα μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή, τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός διαφανούς, απ' όπου εισέρχεται το φως, και ενός μεταλλικού, για παράδειγμα το αλουμίνιο. Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Η διέγερση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, οπότε το πολυμερές εμφανίζεται σαν να σχηματίζεται από δύο τμήματα, ένα με θετικό και ένα με αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε «ελεύθερα» φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου.

Σε πρώτη προσέγγιση, ο διαχωρισμός των εξιτονίων μπορεί να επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων. Όμως, τα «ελεύθερα» φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδεθούν μετά από μετακίνηση τους κατά μερικές δεκάδες nm ( $10^{-9}$  m), απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον υλικό, που συνήθως είναι ένας οργανικός αποδέκτης ηλεκτρονίων.

## 2.2 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών κελιών βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο κατά το οποίο έχουμε μετατροπή ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Το φωτοβολταϊκό κελί αποτελείται από ένα πλήθος κατάλληλα τοποθετημένων φωτοδιόδων τύπου p-n. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων του φωτοβολταϊκού κελιού απορροφούν την ενέργεια του φωτός και αποδρούν από της κανονικές τους θέσεις. Η απομάκρυνση των διεγερμένων ηλεκτρονίων από τον πυρήνα έχει σαν αποτέλεσμα τη διαχωρισμό του πολυμερούς σε δύο μέρη με αντίθετο φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο. Ο διαχωρισμός του εξιτονίου σε «ελεύθερα» φορτία επιτυγχάνεται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Για να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων του φορτίου στη διαδρομή τους προς τα ηλεκτρόδια ενσωματώνεται μέσα στο πολυμερές ένα ενεργό στρώμα δότη-αποδέκτη. Το υλικό αυτό είναι συνήθως ένα μείγμα πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια (δότης) και ενός υλικού που τα αποδέχεται (αποδέκτης). Έτσι επιτυγχάνεται η ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων και ευνοεί την επιτυχή μετακίνηση των φορέων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.



Σχήμα 2.1: α) Διαταξη Συσκευής με Μείγμα Πολυμερούς Δότη β) Σχηματική Αναπαράσταση Αρχής Λειτουργίας

Για τη μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας των διατάξεων είναι καθοριστική η μορφολογία και η επιλογή συστατικών του ενεργού στρώματος.

Το ημιαγώγιμο φωτοενεργό στρώμα, μέσα στο οποίο έχουμε δημιουργία φορτίων, αποτελείται από μία περιοχή τύπου p και μία τυπου n μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ηλεκτρικό πεδίο. Η αρχιτεκτονική της συσκευής επιτρέπει την δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, στο οποίο οφείλεται η κίνηση των διεγερμένων, από το φως, ηλεκτρονίων. Τη κίνηση αυτή των φορέων ονομάζουμε φωτόρευμα.

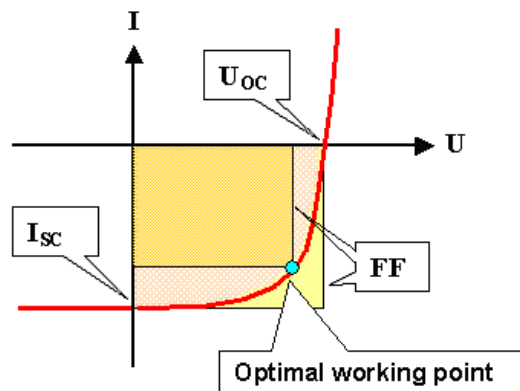
### 2.3 Στάδια εξέλιξης των διατάξεων των Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Τη πρώτη δομή οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσαν οι μονοστρωματικές διατάξεις (*Single Layer Devices*) τα οποία αποτελούνταν από δύο ηλεκτρόδια διαφορετικού δυναμικού στα οποία παρεμβalόταν ένα στρώμα φωτοενεργού υλικού. Βασικό μειονέκτημα της διάταξης αυτής ήταν η μη αυθόρμητη διάσπαση των εξιτονίων εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας σύζευξής τους. Το γεγονός αυτό οδήγησε στη παρασκευή νέων ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνταν από μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο υλικών, όπου το ένα συμπεριφέρεται σαν δότης ηλεκτρονίων και το άλλο σαν δέκτης, δηλαδή μιας ετεροεπαφής. Οι *Διπλοστρωματικές ή Επίπεδες Ετεροεπαφές (Bilayer or Planar Heterojunctions)* είχαν πολύ καλύτερη απόδοση λόγω της βελτίωσης της διάσπασης των εξιτονίων. Η παρατήρηση ότι η αύξηση της ποσότητας της διεπιφάνειας ευνοεί τη δημιουργία και διάσπαση των εξιτονίων σε συνδιασμό με την απαίτηση το μήκος διάχυσης να είναι μικρό, οδήγησε στην αναζήτηση νέων ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνται από διεπιφάνειες που εκτείνονται σε όλο τον όγκο του ενεργού υλικού. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μεικτών διατάξεων, των *Μεικτών ή Κυρίου Όγκου Ετεροδομών (Mixed or Bulk Heterojunctions)*. Παρατηρήθηκε, λοιπόν, ότι ενώ στις διπλοστρωματικές ετεροεπαφές συλλέγεται μια πολύ μικρή ποσότητα φωτονίων λόγω του περιορισμένου πάχους της ενεργής περιοχής, οι μεικτές ετεροεπαφές λόγω

της ανάμιξης δότη/αποδέκτη ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα αύξησε το πάχος της ενεργής περιοχής και κατέπεκτασε τη φωτοενεργή περιοχή και την απορρόφηση φωτονίων. Παρόλα αυτά το γεγονός ότι για την υψηλή απόδοση διάχυσης εξιτονίων απαιτούνται λεπτά υμένα οδήγησε στην ανάπτυξη ενός νέου είδους ετεροπεφής, της υβριδικής ετεροεπαφής. Η *Διπλοστρωματική – Κυρίου όγκου Ετεροεπαφή (Bilayer – Bulk Heterojunction)* αποτελείται από ένα στρώμα ανάμιξης δότη – αποδέκτη, τα οποία βρίσκονται ανάμεσα στο στρώμα δότη και αποδέκτη. Με σχετικά λεπτά υμένα, η συλλογή των φορέων στο μεικτό στρώμα και η διάχυση των εξιτονίων στα στρώματα του δότη και του αποδέκτη δεν περιορίζονται σημαντικά. Η χαμηλή απορρόφηση λόγω λεπτών στρωμάτων αντισταθμίζεται από το γεγονός πως και τα τρία στρώματα της ετεροεπαφής συνεισφέρουν στην απορρόφηση φωτός.

## 2.4 Παράμετροι Χαρακτηρισμού Οργανικών Φωτοβολταϊκών Κελιών

Η απόδοση των φωτοβολταϊκών κελιών χαρακτηρίζεται από τρεις βασικές παραμέτρους. Το ρεύμα βραχυκυκλώσεως ( $I_{sc}$ ), την τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ), και τον παράγοντα πλήρωσης ( $FF$ ). Τις παραμέτρους αυτές αντλούμε από το τέταρτο τεταρτημόριο της χαρακτηριστικής καμπύλης πυκνότητας ρεύματος – τάσης ( $J - V$ ) του κελιού. Υπό απουσία φωτός η χαρακτηριστική καμπύλη  $J - V$  είναι όμοια με αυτή της ηλεκτρικής διόδου, ενώ υπό παρουσία φωτός έχουμε μετατόπιση της γραφικής παράστασης στο τέταρτο τεταρτημόριο λόγω γέννησης φορέων.



Σχήμα 2.2: Χαρακτηριστική καμπύλη  $J - V$  φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός.

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

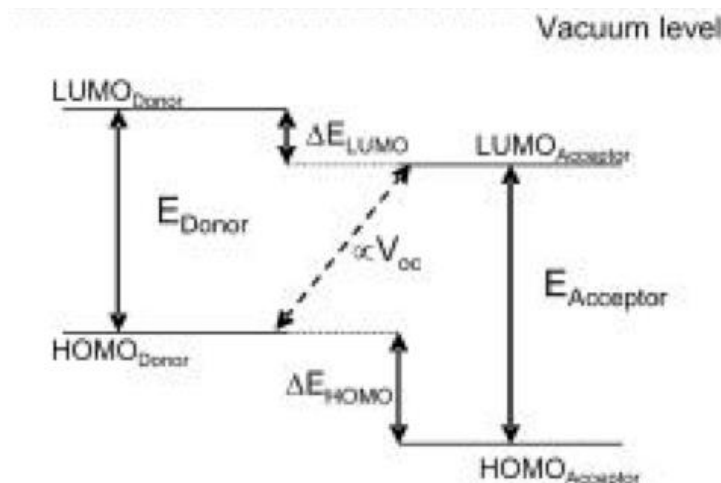
Λαμβάνοντας υπόψη το ισοδύναμο κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού κελιού, η χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης,  $I - V$ , περιγράφεται από τη σχέση:

$$I = I_0 \cdot \left[ \exp \left( e \cdot \frac{U - I \cdot R_S}{n \cdot k \cdot T} \right) \right] + \frac{U - I \cdot R_S}{R_{sh}} - I_{PH}$$

- όπου  $I_0$  : το ρεύμα απουσία φωτός (ανάστροφο ρεύμα κόρου)  
 $e$  : το φορτίο του ηλεκτρονίου  
 $n$  : ο συντελεστής ιδανικότητας διόδου με τιμή  $\geq 1 - 2$  (για ιδανική δίοδο  $n=1$ )  
 $U$  : η εφαρμοζόμενη τάση  
 $R_S$  : η σειριακή αντίσταση  
 $R_{sh}$  : η παράλληλη αντίσταση  
 $I_{PH}$  : το φωτόρευμα

Όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό το φωτόρευμα ισούται με το ρεύμα της διόδου  $I_{PH} = I_D$ , το οποίο προκαλείται από τη τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ , ενώ όταν είναι βραχυκυκλωμένο το φωτόρευμα ισούται με το ρεύμα βραχυκυκλώσεως  $I_{SC} = I_{PH}$ . Η τάση ανοιχτού κυκλώματος που αντιστοιχεί στη τάση για  $I=0$ , καθορίζεται από την διαφορά των επιπέδων HOMO και LUMO του δότη και αποδέκτη αντίστοιχα όπου έχει υπολογιστεί ότι για μέγιστες επιδόσεις πρέπει να κυμαίνεται στα 1.2 – 1.7 eV. Επίσης η διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων LUMO του δότη και του αποδέκτη θα πρέπει να είναι  $\Delta E_{LUMO} = 0.3$  eV. Προϋπόθεση για τα παραπάνω είναι το HOMO του δότη να κυμαίνεται στα - 5.2 έως - 5.7 eV, εφόσον ο αποδέκτης είναι PCBM, υλικό του οποίου το LUMO υπολογίζεται να είναι στα - 4.3 eV. Έτσι η τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  δίνεται από τη σχέση:

$$V_{oc} = e^{-1} \cdot (|E_{HOMO_{DONOR}}| - |E_{LUMO_{ACCEPTOR}}| - 0.3V)$$



Σχήμα 2.3: Σχηματική Αναπαράσταση Ενεργειακών Επιπέδων Δότη και Αποδέκτη

Ενώ θεωρητικά η τάση ανοιχτού κυκλώματος εξαρτάται από την επιλογή των οργανικών ημιαγωγών και τα μέταλλα των ηλεκτροδίων έχει παρατηρηθεί ότι η

παρουσία ανομοιογένειας της σύνθεσης κατά μήκος του ενεργού στρώματος και της διάταξης, τα διεπιφανειακά δίπολα μεταξύ του ενεργού στρώματος και των ηλεκτροδίων, καθώς επίσης, και η μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών ημιαγωγών λόγω της αύξησης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της θερμικής ανόπτησης μπορούν επίσης να την επηρεάσουν.

Ο παράγοντας πλήρωσης FF δίνεται από το εμβαδόν του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στη χαρακτηριστική καμπύλη  $I - V$  του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβολήσης, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές  $I_{SC}$  και  $V_{OC}$ . Ο συντελεστής πλήρωσης FF μεγιστοποιείται όταν το φωτόρευμα αυξάνεται απότομα καθώς η εφαρμοζόμενη τάση  $U$  προσεγγίζει την τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$ . Δηλαδή όταν οι φωτοπαραγόμενοι φορείς εξάγονται χωρίς απώλειες φορέων λόγω επανασύνδεσης. Από τα παραπάνω προκύπτει:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Η μέγιστη συλλογή φορέων επιτυγχάνεται όταν το μήκος μετατόπισης των φορέων  $L_d$  είναι μεγαλύτερο από το πάχος του ενεργού στρώματος. Δηλαδή υπάρχει υψηλή ευκινησία φορέων ή ένα λεπτό ενεργό στρώμα.

Η σειριακή αντίσταση,  $R_s$ , αφορά στην αντίσταση που παρουσιάζει η επαφή κατά την δίοδο του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το σώμα της διόδου. Η αύξηση της σειριακής αντίστασης, περιορίζει την περιοχή τάσεων στην οποία αντιστοιχεί σταθερό ρεύμα βραχυκυκλώσεως με αποτέλεσμα τη δραστική ελάττωση της αντίστοιχης μέγιστης ισχύος που αποδίδει το στοιχείο. Επομένως, η αύξηση της σειριακής αντίστασης μειώνει το συντελεστή πλήρωσης FF και το ρεύμα βραχυκυκλώσεως  $I_{SC}$ , ενώ δεν επηρεάζει την τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$ .

Επίσης, η αντίσταση διαμέσου της διόδου δεν είναι άπειρη, αφού λόγω αναπόφευκτων κατασκευαστικών ελαττωμάτων γίνονται διαρροές ρεύματος. Για το λόγο αυτό, το ισοδύναμο κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$ .

Αντίστοιχα, η μείωση της παράλληλης αντίστασης, μειώνει την τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{OC}$  και το συντελεστή πλήρωσης FF. Συνεπώς, ένα αποδοτικό φωτοβολταϊκό κελί θα πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη  $R_s$  και όσο το δυνατόν μεγαλύτερη  $R_{sh}$ .

Η απόδοση μετατροπής φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια,  $\eta_e$  ή PCE (Power Conversion Efficiency), ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ισχύος,  $P_{max}$ , που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας,  $P_o$ , που διέγειρε τη διάταξη κατά τη διάρκεια της μέτρησης:

$$\eta_e = \frac{P_{max}}{P_o} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_o} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_o}$$

Η απόδοση της διάταξης βελτιώνεται με την αύξηση των παραμέτρων του ρεύματος  $I_{SC}$ , της τάσης  $V_{OC}$ , του συντελεστή πλήρωσης FF και της φασματική απόκριση του οργάνου. Η φασματική απόκριση του οργάνου καθορίζεται κατασκευαστικά με την χρήση φίλτρων των οποίων η μέγιστη διαπερατότητα συμπίπτει με την φασματική

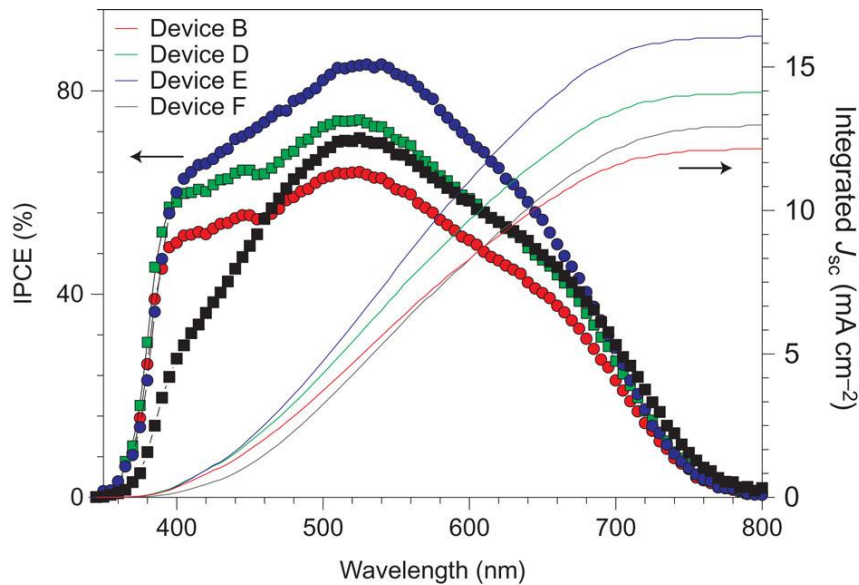
Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

περιοχή που μας ενδιαφέρει. Η κατασκευή φίλτρων καθορισμένης φασματικής περιοχής είναι δύσκολη και σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται συνδυασμός φίλτρων που απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα σύνθετο φίλτρο που παρουσιάζει την επιθυμητή απόκριση.

Η κβαντική απόδοση EQE (External Quantum Efficiency), ή αλλιώς IPCE (Incident Photon Conversion Efficiency), ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν ανά προσπίπτον φωτόνιο:

$$IPCE = \frac{n_g}{n_{ph}} = \frac{I_{sc}}{P_o} \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot e}$$

όπου  $h$  : η σταθερά του Planck  
 $c$  : η ταχύτητα του φωτός  
 $\lambda$  : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας  
 $e$  : το φορτίο του ηλεκτρονίου



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα IPCE (%) συναρτήσει του μήκους κύματος ακτινοβολίας.

Τέλος, σημαντικός παράγοντας για την απόδοση της διάταξης είναι η θερμοκρασία τους καθώς ή αύξηση της συνεπάγεται αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να ευνοείται η επανασύνδεση φορέων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και του συντελεστή πλήρωσης μειώνοντας έτσι την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου.

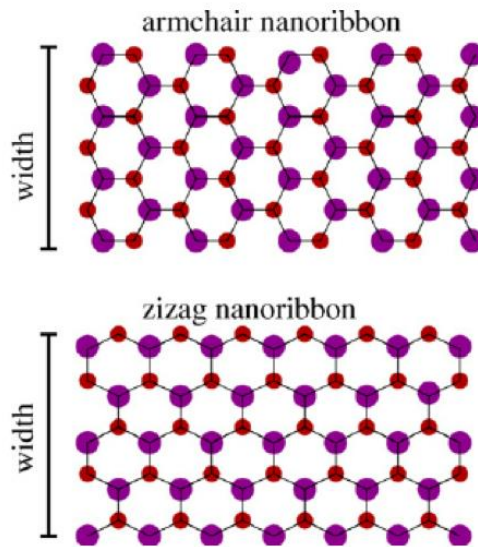


## 2.5 Μορφολογία Μείγματος Δότη – Αποδέκτη

Καθοριστικό ρόλο για τη λειτουργία και απόδοση της φωτοβολταϊκής διάταξης παίζει η μορφολογία του ενεργού στρώματος η οποία καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των εγγενών και εξωγενών μεταβλητών του στρώματος. Οι εγγενείς ιδιότητες είναι οι έμφυτες ιδιότητες του πολυμερούς και του φουλερενίου, όπως και οι θεμελιώδεις παράμετροι αλληλεπίδρασης των δύο υλικών. Στις τελευταίες περιλαμβάνονται η κρυσταλλικότητα των δύο υλικών και αντίστοιχη αναμειξιμότητά τους η οποία μπορεί να αυξηθεί με θερμική ανάκτηση. Οι εξωγενείς παράγοντες περιλαμβάνουν όλες τις εξωτερικές επιρροές που σχετίζονται με την κατασκευή των διατάξεων όπως η συνολική συγκέντρωση του μείγματος, η τεχνική εναπόθεσης του διαλύματος και ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη ενώ καθοριστική είναι η επιλογή του διαλύτη. Η πιο κοινή μέθοδος βελτιστοποίησης του ενεργού στρώματος είναι η θερμική ανάκτηση (Annealing), η οποία αναδιοργανώνει την πολυμερική αλυσίδα και οδηγεί σε μέγιστη ευκινησία φορέων και σε αύξηση απορρόφησης των φωτονίων με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης φωτοβολταϊκών διατάξεων. Παρόμοια βελτίωση στην απόδοση των διατάξεων μπορεί να επιφέρουν άλλες τεχνικές όπως η ανάκτηση του διαλύτη ή η ελεγχόμενη εξάτμιση του διαλύτη από το υμένιο.

Το μείγμα πολυμερούς-φουλερενίου που έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται ως ενεργό στρώμα δίνοντας τα καλύτερα αποτελέσματα είναι το P3HT:PCBM. Το P3HT είναι ένα μικροκρυσταλλικό πολυμερές, το οποίο παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές ευκινησίας (από  $10^{-5}$  έως  $10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο πολυμερές και δρα ως δότης ηλεκτρονίων. Η τιμή της ευκινησίας εξαρτάται από τις παραμέτρους εναπόθεσης και τα χαρακτηριστικά του στρώματος πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το P3HT. Η λειτουργία σε ευκινησία μικρότερη από  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  αποδίδεται σε μια πιο ισοτροπική κατεύθυνση των πολυμερικών κρυστάλλων καθώς και σε περιορισμούς λόγω της ύπαρξης κοκκωδών ορίων (Grain Boundaries). Το P3HT παρουσιάζει ελλιπή φωτοσταθερότητα όταν εκτίθεται σε UV φως και παρουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ατέλειες καρβονυλίου (Carbonyl) στο πολυμερές, όπως επίσης παρουσιάζεται απώλεια και στη συζυγία καθώς και σταδιακή μείωση της ευκινησίας. Για να πετύχουμε σύνθεση και αναδιάταξη του P3HT σε μια πιο ευνοϊκή θερμοδυναμική μορφή θερμαίνεται πάνω από τους  $110^\circ\text{C}$ , που είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) του P3HT, προκαλώντας αναδιοργάνωση της πολυμερικής αλυσίδας και ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου.

Τα λεπτά υμένια του P3HT, υιοθετούν μια μικροκρυσταλλική και ανισοτροπική μικροδομή, η οποία αποτελείται από δύο διαστάσεων συζυγή στρώματα με ισχυρές π – π αλληλεπιδράσεις, από μια αλυσίδα σε κάποια άλλη (Inter – Chain Interaction), χωρισμένα από στρώματα πλευρικών μονωτικών αλυσίδων. Έχει βρεθεί ότι οι μικροκρυσταλλοί έχουν τη μορφή του «νανορίβματος» (Nanoribbon).



Σχήμα 2.4: Γεωμετρική δομή νανονήματος

Οι διαλύτες του P3HT που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι το χλωροφόρμιο (Chloroform), το χλωροβενζόλιο (Chlorobenzene), το τολουένιο (Toluene), το 1,1,2,2 – τετραχλωροαιθάνιο (1,1,2,2–Tetrachloroethane), το τετραχλωροαιθυλένιο (Tetrachloroethylene) και το Π–ξυλένιο (P–Xylene). Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η ευκινησία του P3HT διαφέρει έως και δύο τάξεις μεγέθους ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται, με το χλωροφόρμιο να δίνει την μεγαλύτερη ευκινησία.

Το PCBM είναι η συνήθης συντομογραφία για το παράγωγο φουλερενίου [6,6] – phenyl – C<sub>61</sub> – Butyric acid Methyl ester. Το PCBM είναι παράγωγο φουλερενίων του C<sub>60</sub>. Αποτελεί μια πολύ καλή επιλογή για τα οργανικά ηλεκτρονικά ως δέκτης ηλεκτρονίων λόγω της ικανότητάς του να διαλύεται σε χλωροβενζόλιο που είναι διαλύτης και πολλών ημιαγωγικών πολυμερών όπως το P3HT. Αυτό επιτρέπει τη δημιουργία ενός διαλύματος P3HT:PCBM με διαλύτη χλωροβενζόλιο ή χλωροφόρμιο όπου θα είναι αναμειγμένος ο δότης και ο αποδέκτης ηλεκτρονίων. Μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος της παρασκευής φουλερενίων που αντιτίθεται στο βασικό πλεονέκτημα των οργανικών φωτοβολταϊκών που είναι το χαμηλό τους κόστος.

## 2.6 Διαφανή Αγωγή Οξειδία (Transparent Conductive Oxides – TCO)

Η εναπόθεση των υμενίων γίνεται είτε σε πλαστικά (εύκαμπτα) είτε γυάλινα (άκαμπτα) υποστρώματα. Τα γυάλινα υποστρώματα χαρακτηρίζονται από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή έχουν αντίσταση της τάξης των 10 – 15 Ω ανά τετραγωνικό και καλή διαπερατότητα που φθάνει το 80 – 85 % στην περιοχή του ορατού φάσματος όπου ψηλότερη αγωγιμότητα επιτυγχάνεται μειώνοντας τη διαπερατότητα και αντιστρόφως. Τα βασικότερα μειονεκτήματα των εύκαμπτων υποστρωμάτων είναι η μη καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που τα χαρακτηρίζει, καθώς και η θερμική αστάθεια που παρουσιάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες αφού για την παρασκευή του ηλεκτροδίου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (450°C), στις οποίες τα εύκαμπτα υποστρώματα

καταστρέφονται. Έτσι η παρασκευή ηλεκτροδίων σε εύκαμπτα υποστρώματα γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που φθάνουν τους 150°C με αποτέλεσμα να παράγονται ηλεκτρόδια μειωμένης απόδοσης. Ωστόσο, το οξειδίο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (Indium Tin Oxide - ITO) μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πλαστικό υπόστρωμα. Τα υποστρώματα ITO παρόλο που σε θερμοκρασίες δωματίου έχουν χαμηλή αντίσταση σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται σημαντική αύξησή της. Τέλος η περιορισμένη εμφάνιση του στη φύση κάνει τη τιμή του συνεχώς να αυξάνεται.

Στα γυάλινα υμένια χρησιμοποιείται ευρέως το οξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (Fluorine Tin Oxide –FTO) αδυνατεί όμως να χρησιμοποιηθεί στα πλαστικά υμένια καθώς η διαδικασία της απόθεσής του απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες. Τα γυαλιά στα οποία έχει γίνει απόθεση FTO είναι χημικά σταθερότερα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με το ITO και έχουν μικρότερη αντίσταση. Ένα άλλο πλεονέκτημα του FTO είναι ότι απορροφά την ορατή ακτινοβολία πιο γρήγορα έναντι του ITO.

Η δημιουργία τους βασίζεται στη κατάληψη κενών θέσεων ατόμων οξυγόνου (O) στα αρχικά οξειδία από άτομα κασσιτέρου (Sn) και φθορίου (F), αντίστοιχα, που αποτελούν δότες ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να συντελούν στη δημιουργία ενεργειακών επιπέδων αυξάνοντας την πυκνότητα καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi και προσδίδοντάς τους έτσι μεταλλική συμπεριφορά ( n – type συμπεριφορά).

Ένα τρίτο διαφανές αγωγίμο οξειδίο, το οποίο αποτίθεται σε γυάλινα υποστρώματα, είναι το οξειδίο του ψευδαργύρου  $\text{ZnO}$  με διάφορες προσμίξεις, όπως Al και Ag. Τα γυάλινα αυτά υποστρώματα δεν χρησιμοποιούνται μαζικά, όπως το ITO και το FTO, αφού η τεχνολογία τους βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη.

Η απόθεση των οξειδίων αυτών πάνω στην επιφάνεια των γυάλινων υποστρωμάτων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με πιο αποτελεσματική αυτή της απόθεσης από χημικό διάλυμα Sol-Gel. Η τεχνική Sol-Gel χρησιμοποιείται για την παρασκευή κεραμικών και υαλωδών υλικών που περιέχουν ένα ή περισσότερα χημικά στοιχεία. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων σε κατάλληλο διαλύτη και στη συνέχεια προσθήκη καταλύτη, συμπλοκοποιητή και νερού. Έτσι δημιουργείται ένα κολλοειδές, υγρό διάλυμα (sol) το οποίο με τη πάροδο του χρόνου μετατρέπεται σε πήκτωμα, στερεό (gel). Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται ανόργανα ή οργανικά άλατα μετάλλων, όπως αλκοξειδία μετάλλων και χλωριούχα μέταλλα.

Ο όρος κολλοειδής (sol) αναφέρεται στη διασπορά κολλοειδών σωματιδίων σε κάποιο ρευστό μέσο. Τα κολλοειδή σωματίδια είναι στερεά σωματίδια μεγέθους 1-100 nm και στη θερμοκρασία δωματίου είναι διασκορπισμένα λόγω της διαρκούς θερμικής τους κίνησης μέσα σε ένα μέσο, το οποίο μπορεί να είναι είτε αέρας, είτε κάποιο οργανικό υγρό, είτε νερό με αποτέλεσμα να σχηματίζονται αερολύματα, οργανικά λύματα και υδρολύματα αντίστοιχα. Με τον όρο γέλη-πήκτωμα (gel) ορίζεται ένα τριών διαστάσεων δίκτυο στερεής φάσης, στενά συνδεδεμένης με μία ακίνητη συνεχή υγρή φάση, η οποία είναι εγκλωβισμένη μέσα στη στερεά. Το gel περιέχει πόρους, οι οποίοι έχουν διαστάσεις μικρότερες του μικρομέτρου καθώς και αλυσίδες πολυμερούς των οποίων το μέγεθος κατά μέσο όρο είναι λίγο μεγαλύτερο του μικρομέτρου. Ωστόσο, ο τρόπος παρασκευής επηρεάζει τόσο τη σύσταση όσο και τη μορφολογία της επιφάνειάς τους, με αποτέλεσμα να ποικίλουν οι ιδιότητες των υμενίων που προκύπτουν άρα και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων συσκευών, όπου αυτά εφαρμόζονται.

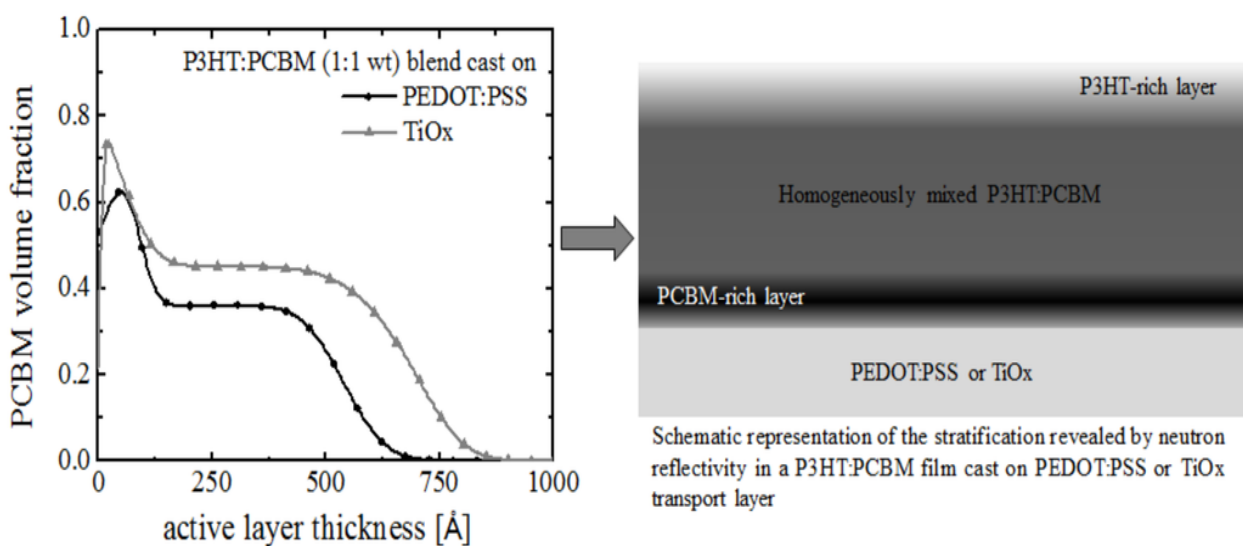
## 2.7 Οξειδία Μετάλλων Μετάπτωσης ως υμένια έγχυσης/εξαγωγής φορέων σε Οργανικά Φωτοβολταϊκά.

Σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη η άνοδος χαρακτηρίζεται από ένα αγωγικό διαφανές οξείδιο (ITO ή FTO) με υψηλό έργο εξόδου για τη συλλογή οπών και η κάθοδος από ένα μεταλλικό υμένιο με χαμηλό έργο εξόδου για τη συλλογή ηλεκτρονίων.

Προυπόθεση για τη βελτίωση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών είναι η αύξηση της τιμής της τάσεως  $V_{oc}$  η οποία απαιτεί τη μείωση του φραγμού δυναμικού εξαγωγής των οπών.

Για την ανταλλαγή φορέων μεταξύ δύο υλικών απαιτείται η ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων του δότη και του αποδέκτη με τα ενεργειακά επίπεδα των οξειδίων. Οι παράμετροι που καθορίζουν την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων είναι το έργο εξόδου του οξειδίου ( $\Phi$ ), η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων HOMO ή/και LUMO με το επίπεδο Fermi των ηλεκτροδίων και η ενέργεια ιονισμού ημιαγωγού ( $I E_{org}$ ).

Η ενσωμάτωση στρώματος οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σαν υμένιο εξαγωγής οπών ανάμεσα στο ITO και το ενεργό στρώμα της διάταξης οδηγεί σε αποτελεσματικότερη έγχυση και κατ'επέκταση συλλογή οπών βελτιώνοντας σημαντικά την απόδοση και τη σταθερότητα της. Για το σκοπό αυτό εισάχθηκε ένα υμένιο PEDOT:PSS (3,4 ethylenedioxythiophene):(poly(styrene sulfonate) σαν υμένιο έγχυσης/εξαγωγής οπών ανάμεσα στην άνοδο, που συνήθως είναι ένα υμένιο ITO, και του ενεργού στρώματος της διάταξης μειώνοντας, ταυτόχρονα, την τραχύτητα που παρουσιάζει το ITO.



Σχήμα 2.5: Σχηματική Αναπαράσταση Στρωμάτωσης Διάταξης Υμενίου PEDOT:PSS.

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

Η χρήση των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης σε οργανικές φωτοδιόδους (OLEDs) οδήγησε στη μείωση του φραγμού έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού ημιαγωγού με αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης της επαφής των οργανικών διατάξεων και την αύξηση του ρεύματος  $I_{sc}$  και του συντελεστή πλήρωσης FF. Έτσι η ιδιότητα των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης να ανταλλάσσουν φορείς με τα μόρια των οργανικών ημιαγωγών οδήγησε στη δημιουργία οργανικών φωτοδίων υψηλότερης απόδοσης.

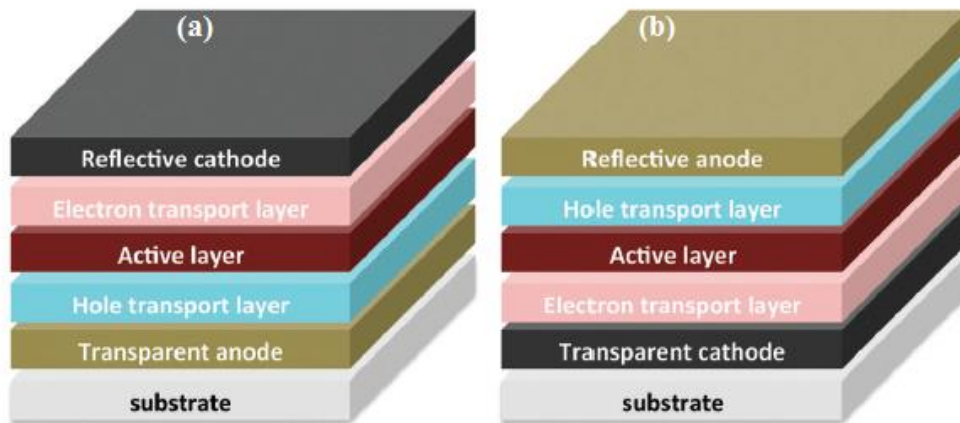
Το πλεονέκτημα της ενσωμάτωσης του υμενίου αυτού στα οργανικά φωτοβολταϊκά οφείλεται στις διάφορες ιδιότητες που σχετίζονται με την ωφέλιμη χρήση του στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs). Παρά το γεγονός, όμως, ότι αποτελεί το κυριότερο υμένιο εξαγωγής οπών στη διάταξη των φωτοβολταϊκών κελιών, παρατηρήθηκε ότι είναι και η κυριότερη πηγή υποβάθμισης της πρότυπης αρχιτεκτονικής οργανικών κελιών λόγω της όξινης και υγροσκοπικής φύσης του οδηγώντας έτσι στο σχεδιασμό υμενίων από οξείδια μετάλλων μετάπτωσης.

Λόγω του μεγάλου εύρους δυνατοτήτων για ευθυγράμμιση ενεργειακών επιπέδων, τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιούνται σήμερα σε όλους τους τύπους οργανικών ηλεκτρονικών, καθότι επιδεικνύουν μια μεγάλη ποικιλία φυσικών, χημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

## **2.8 Ανεστραμμένες Δομές Οργανικών Φωτοβολταϊκών και Τεχνικές Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων Οργανικών Ημιαγωγών**

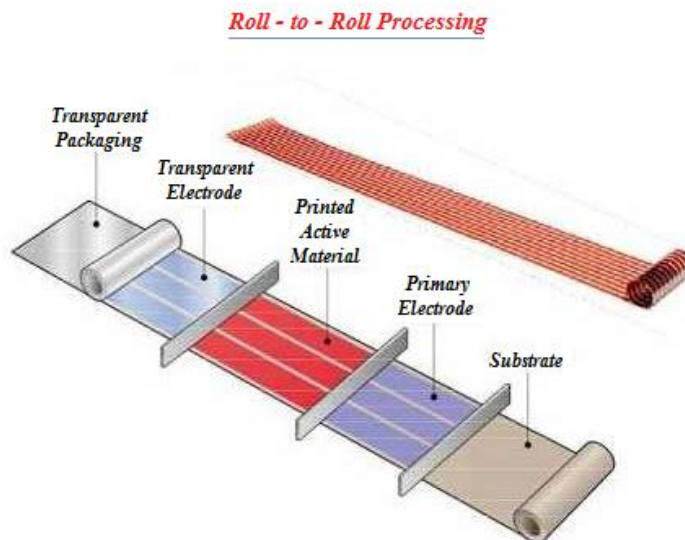
Με στόχο τη βελτιστοποίηση της φωτοβολταϊκής διάταξης γίνεται χρήση ανεστραμμένων δομών οι οποίες προσφέρουν σταθερότητα και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Στις ανεστραμμένες δομές η άνοδος δίνει τη θέση της στην κάθοδο και το αντίστροφο. Παρατηρήθηκε ότι αποτελεσματικά υλικά για την προστασία μιας δομής και κατάλληλα ως υμένια έγχυσης/εξαγωγής φορέων αποτελούν τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης καθώς η εισαγωγή τους ως ενδιάμεσα υμένια υποβοηθά την απορρόφηση μεγαλύτερης περιοχής του ηλιακού φάσματος και ταυτόχρονα προστατεύουν το οργανικό στρώμα. Έτσι η χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σε ανεστραμμένες δομές βοήθησε στην αύξηση της απόδοσης των οργανικών φωτοδίων.

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες



Σχήμα 2.6: Σχηματική Αναπαράσταση Κανονικής και Ανεστραμμένης Φωτοβολταϊκής Δομής.

Η εναπόθεση λεπτών υμενίων οργανικών ημιαγωγών γίνεται με τη τεχνική roll – to – roll, τεχνική εναπόθεσης με περιστροφή (spin coating process), τεχνική doctor blade, τεχνική ψεκασμού (spray coating process), τεχνική βύθισης (dip coating process) και την εξάχνωση μικρών οργανικών μορίων (organic phase vapor deposition, opvd). Η τεχνική Roll – to – Roll μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εναπόθεσης οργανικών φωτοβολταϊκών πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα με μικρό βάρος. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για μαζική, βιομηχανική παραγωγή σε κελιά μεγάλου μεγέθους λόγω της δυνατότητας της για συνεχή και με γρήγορους ρυθμούς παραγωγή σε μεγάλους όγκους με χαμηλό κόστος.



Σχήμα 2.7: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Roll – to – Roll.

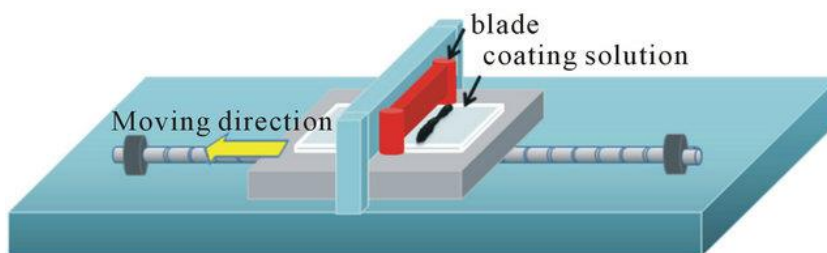
Τα πρώτα δείγματα οργανικών φωτοβολταϊκών συσκευών παρασκευάστηκαν με την τεχνική της εναπόθεσης μέσω μηχανικής περιστροφής (Spin Coating). Η εναπόθεση με

περιστροφή βασίζεται στο φαινόμενο της κεντρομόλου επιτάχυνσης και χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή δειγμάτων στο εργαστήριο αφού είναι ακατάλληλη για μαζική παραγωγή. Κατά την διαδικασία αυτή συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος εναποθέτεται πάνω στο υπόστρωμα το οποίο με τη σειρά του αρχίζει να περιστρέφεται με αποτέλεσμα το διάλυμα να απλωθεί σε όλη την έκταση του υποστρώματος σχηματίζοντας ένα ομογενές υμένιο. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, αλλά και μετά, ο διαλύτης εξατμίζεται και το διάλυμα στερεοποιείται. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την εναπόθεση είναι η περιστροφική ταχύτητα και επιτάχυνση καθώς και η διάρκεια της περιστροφής. Το πάχος, του προς δημιουργία υμενίου, και η ποιότητα του επηρεάζονται επίσης και από τη φύση του διαλύματος όσον αφορά το ιξώδες, το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τις επιφανειακές τάσεις. Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η απώλεια του 90% της πρώτης ύλης καθώς και η μη συμβατότητα με τη Roll – to – Roll.



Σχήμα 2.8: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Spin Coating.

Αντίθετα η μέθοδος Doctor Blade είναι περισσότερο συμβατή με τις κοινές διαδικασίες τυπώματος για μια Roll – to – Roll παραγωγή. Στην τεχνική αυτή το διάλυμα τοποθετείται μπροστά από μια λεπίδα, η οποία βρίσκεται σε απόσταση μερικών δεκάδων μικρομέτρων πάνω από το υπόστρωμα, και η εναπόθεση γίνεται με την μετακίνησή της κατά μήκος του υποστρώματος. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται τόσο από τη φύση του διαλύματος όσο και από τις παραμέτρους όπως η συγκέντρωση και το ιξώδες του διαλύματος, η ταχύτητα της λεπίδας, η απόσταση της από το υπόστρωμα και η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας.

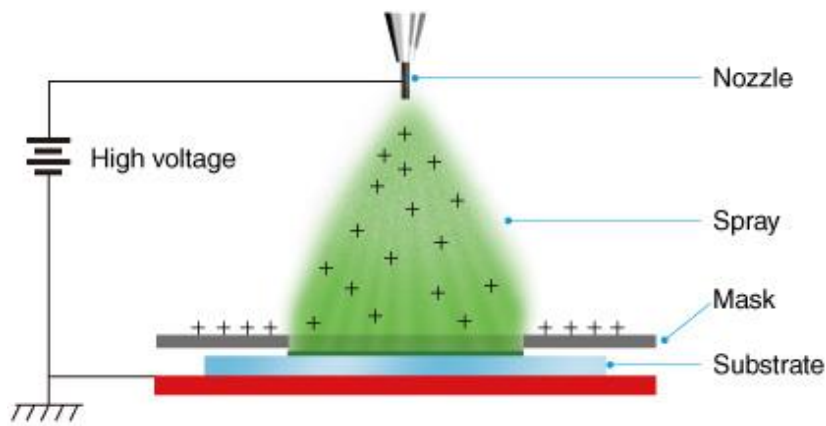


Σχήμα 2.9: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Doctor Blade.

Μια σχετικά εύκολη και πιο γρήγορη τεχνική θεωρείται η Spray Coating. Σε αυτήν την τεχνική το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα δημιουργηθεί το υμένιο ψεκάζεται από το επιθυμητό πολυμερές και επικαλύπτεται. Ο ψεκασμός, πραγματοποιείται, συνήθως, από ένα πιστόλι που περιέχει το διάλυμα. Στη μέθοδο αυτή αντί για αέρα

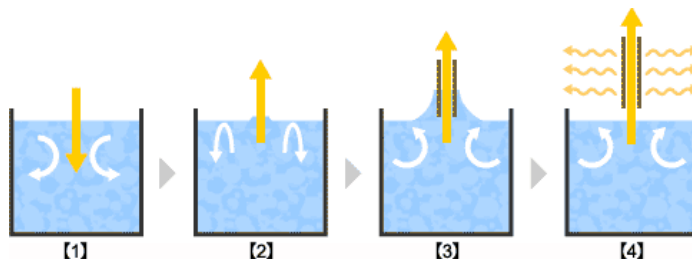


χρησιμοποιείται διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub> ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός φουσκαλών στην επιφάνεια του υμενίου οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του. Ο σχηματισμός των φουσκαλών αυτών οφείλεται στην υψηλή πίεση με την οποία ψεκάζεται το υπόστρωμα προκαλώντας έτσι τον εγκλωβισμό αέρα στα σταγονίδια που σχηματίζουν το υμένιο. Σημαντική παράμετρο αποτελεί η ταχύτητα ψεκασμού του διαλύματος, η οποία μπορεί να καθορίσει την ποιότητα του τρόπου εναπόθεσης των μορίων του διαλύματος κάνοντας σε κάποιες περιπτώσεις απαραίτητη τη χρήση μάσκας.



Σχήμα 2.10: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Spray Coating.

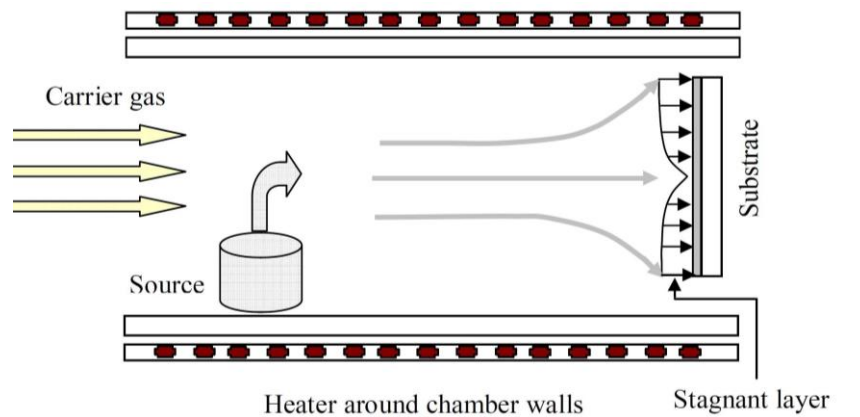
Μία άλλη τεχνική εναπόθεσης διαλυμάτων αποτελεί η Dip Coating σύμφωνα με την οποία το υπόστρωμα βυθίζεται αργά στο διάλυμα του πολυμερούς και σαν αποτέλεσμα είναι την επικάλυψη και στις δύο πλευρές. Βασική παράμετρος είναι η ταχύτητα με την οποία βυθίζεται και αποσύρεται από το διάλυμα το υποκείμενο υπόστρωμα. Όπως και στην τεχνική Spin Coating, το πάχος, του προς δημιουργία υμενίου, και η ποιότητά του και εδώ, επηρεάζονται επίσης και από τη φύση του διαλύματος όσον αφορά το ιξώδες, το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τις επιφανειακές τάσεις.



Σχήμα 2.11: Αρχή Λειτουργίας Τεχνικής Εναπόθεσης Διαλύματος Dip Coating.



Στην τεχνική εξάχνωσης μικρών οργανικών μορίων υπό κενό το υλικό (πηγή) θερμαίνεται έτσι ώστε να δημιουργηθούν μόρια ατμού, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται από ένα θερμό αδρανές αέριο προς ένα ψυχρό υπόστρωμα. Μόλις τα μικρά οργανικά μόρια φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος συμπυκνώνονται επιλεκτικά. Η παρασιτική συμπύκνωση του υλικού στο υπόστρωμα αποφεύγεται με ψύξη του υποστρώματος και θέρμανση των τοιχωμάτων του συστήματος. Για να αναπτυχθούν ενισχυμένα υμένα, αναμειγνύονται πολλές ροές υλικών καθοδόν προς το υπόστρωμα. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε μικρή πίεση, αυξάνοντας τη διάχυση του αερίου και συνεπώς βελτιώνοντας το ρυθμό μεταφοράς μάζας.



Σχήμα 2.12: Αρχή Λειτουργίας Τεχνολογίας Εξάχνωσης Μικρών Οργανικών Μορίων.

## 2.9 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Οι οργανικοί ημιαγωγοί συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές διατάξεις αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντριση (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που λειτουργούν σε θερμοκρασίες δωματίου. Παράλληλα, τα πολυμερικά φωτοβολταϊκά δεν εμπεριέχουν υγρά όπως τα αντίστοιχα ηλεκτροχημικά, υγρά τα οποία οδηγούν σε απαίτηση προστασίας από τον αέρα, ενώ μπορούν να εναποτεθούν εύκολα σε μεγάλες πλαστικές εύκαμπτες επιφάνειες.

Το κύριο εμπόδιο μέχρι σήμερα για την εμπορική ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών αυτών είναι οι φτωχές αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, ο μικρός χρόνος ζωής που είναι περίπου 1000 ώρες συνεχόμενης έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία και η ευαισθησία των διατάξεων στο οξυγόνο και την υγρασία. Οι αποδόσεις μέχρι 6% που έχουν αναφερθεί είναι αρκετά χαμηλές σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις πυριτίου, όπου έχουν αποδόσεις της τάξης του 25%. Η μη αξιόλογη απόδοση στα οργανικά φωτοβολταϊκά προέρχεται από τη χαμηλή απορρόφηση των πολυμερών στο κόκκινο του ηλιακού φάσματος αλλά και τη σχετικά φτωχή ικανότητα τους στο να δημιουργούν φορτία και να τα μετακινήσουν στα ηλεκτρόδια.

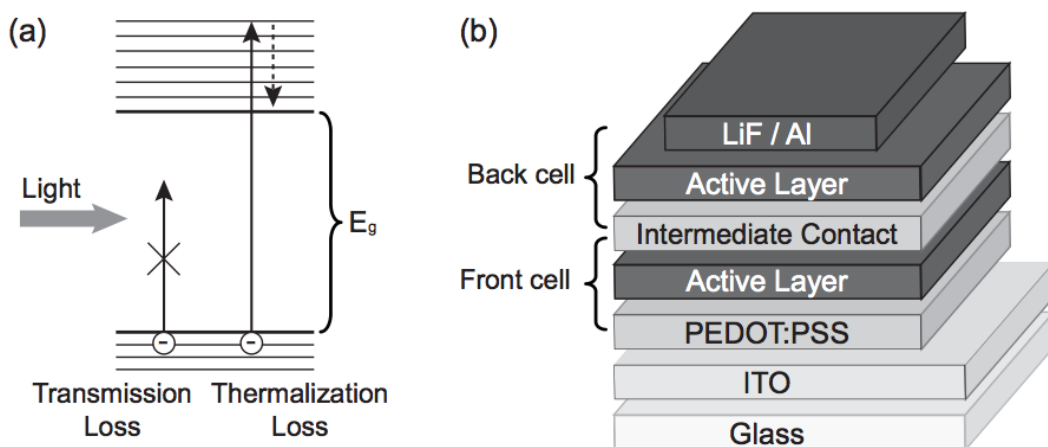
Παρόλα αυτά ο συνδυασμός χαμηλού κόστους, ευκολίας παρασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες, καλών μηχανικών ιδιοτήτων και εύκολης μεταβολής των ιδιοτήτων τους μαζί με την αντοχή σε θραύση/κρούση, ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διαστάσεις και τη δυνατότητα ανακύκλωσης αυτών επιτρέπουν στα συζυγή πολυμερή να θεωρούνται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση έναντι των ανόργανων φωτοβολταϊκών.

## 2.10 Tandem Δομές Οργανικών Φωτοβολταϊκών

Λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης των συζευγμένων πολυμερών σε σύγκριση με φουλερένια, η απόδοση ενός πολυμερικού ηλιακού κελιού εξαρτάται έντονα από το χάσμα ζωνών του πολυμερούς δότη ( $E_{g,donor}$ ). Μεταβολή του  $E_{g,donor}$  έχει αντίθετο αποτέλεσμα στο  $J_{sc}$  (αρνητική σχέση) και  $V_{oc}$  (θετική σχέση). Ένα μικρό χάσμα ζωνών επιτρέπει μεγαλύτερη απορρόφηση φωτόνιων και ως εκ τούτου υψηλότερο  $J_{sc}$ , ενώ ένα ευρύ χάσμα μπάντα επιτρέπει ένα υψηλό  $V_{oc}$ :

$$eV_{oc} \leq \min(E_{g,donor}; E_{g,acceptor}) - 0.6eV$$

Αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι τα φωτόνια με ενέργειες μικρότερες από το  $E_{g,donor}$  δεν μπορούν να απορροφηθούν και φωτόνια με μεγαλύτερες ενέργειες θα χάσουν τη πλεονάζουσα ενέργεια τους μέσω θερμικής ισορροπίας (Σχήμα 1.5α). Οι θερμοδυναμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν με τη χρήση ξεχωριστών υποκελιών (subcells) που μετατρέπουν ένα διαφορετικό τμήμα του ηλιακού φάσματος. Με το συνδυασμό ηλιακών κελιών, οι απώλειες λόγω θερμικής ισορροπίας μειώνονται με την απορρόφηση των φωτονίων χαμηλής ενέργειας στα υποκελιά με μικρό  $E_{g,donor}$ . Λόγω της χρήσης πολυμερών ηλιακών κελιών με πρόσθετες απώλειες, εξαιτίας της απαραίτητης σύνθεσης δότη/αποδέκτη, οδηγούμαστε στη μετάβαση από κελιά μονής επαφής σε tandem κελιά αυξημένης αποδοτικότητας.



Σχήμα 2.13: (a) Οπτικοποίηση των θερμοδυναμικών απωλειών που σχετίζονται με την απορρόφηση. (b) Διάταξη συσκευής ενός πολυμερούς tandem ηλιακού κελιού.

Τα πολυμερή είναι κατάλληλα για ηλιακά κελιά πολλαπλών επαφών καθώς οι ισχυρές και στενές ζώνες απορρόφησης ευνοούν τα υποκελιά με συμπληρωματικά φάσματα απορρόφησης. Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερή μικρού ενεργειακού χάσματος (π.χ.  $<1.7$  eV) είναι ένα ελκυστικό θέμα για την δημιουργία πολυμερών που

Πολυξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

θα αποτελούνται από εναλλασσόμενες μονάδες δότη και αποδέκτη. Αυτή η στρατηγική οδηγεί σε υβριδοποίηση των ενεργειακών επιπέδων δότη και αποδέκτη δίνοντας μικρότερα ενεργειακά κενά. Ο συνδυασμός πολυμερών μεγάλου και μικρού ενεργειακού χάσματος σε ένα tandem κελί επιτρέπει την κάλυψη του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου φάσματος με αποτέλεσμα βέλτιστη αξιοποίηση της ενέργειας των φωτονίων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

#### 3.1 Εισαγωγή

Το οξυγόνο ενωμένο χημικά στο νερό, στα μεταλλικά οξείδια, στα πυριτικά και λοιπά οξοανιόντα ανέρχεται περίπου στο 50% του βάρους του στερεού φλοιού της γης. Η χημεία αυτού του πιο άφθονου στοιχείου εμφανίζει δύο κύριες πλευρές: αυτή που παρατηρείται στο νερό και τα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών και αυτή που παρατηρείται στη στερεά κατάσταση.

Η μεθοδολογία και οι τεχνικές που είναι κατάλληλες για τη μελέτη των πεδίων αυτών είναι τόσο διαφορετικές μεταξύ τους, ώστε πολύ λίγα σημεία επαφής έχουν υπάρξει ανάμεσα στους χημικούς των διαλυμάτων και τους επιστήμονες της στερεάς κατάστασης. Ένα από τα σημεία αυτά αποτελεί η τάξη των πολυοξοανιόντων των στοιχείων μετάπτωσης της 5<sup>ης</sup> και 6<sup>ης</sup> ομάδας. Τα πολυοξοανιόντα αυτά συγκρινόμενα με την πλειοψηφία των μεταλλικών οξειδίων και των πολυοξοανιονικών αλάτων που είτε είναι αδιάλυτα είτε έχουν πολύ περιορισμένη χημεία σε διάλυμα, συνιστούν μια σημαντική εξαίρεση. Τόσο υπό μορφή αλάτων όσο και υπό μορφή οξέων είναι ευδιάλυτα και στο νερό και σε πολλούς οργανικούς διαλύτες.

Ανατρέχοντας στην ιστορία των πολυοξοανιόντων βρίσκουμε ότι το 1826 ο Berzelius παρασκεύασε άλας ετεροπολυανιόντος που σήμερα γνωρίζουμε ότι είναι το  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  και ότι η ένωση αυτή χρησιμοποιήθηκε στην αναλυτική χημεία το 1848. Από τότε πολλές άλλες ενώσεις των πολυανιόντων παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν. Το 1908 ο Miolati έκανε την πρώτη συστηματική προσπάθεια για να καταλάβει την φύση των ετεροπολικών ενώσεων. Η θεωρία του που αναπτύχθηκε από τον Rosenheim αργότερα απέτυχε στο να εξηγήσει τη σωστή βασικότητα των ετεροπολυανιόντων και τη στερεοχημεία τους. Η θεωρία αμφισβητήθηκε σοβαρά κυρίως από τον Pauling το 1929. Αργότερα, το 1933, ο προσδιορισμός της δομής του  $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  από τον Keggin αποτέλεσε σταθμό. Ο προσδιορισμός των δομών πολλών άλλων πολυανιόντων που ακολούθησε και γενικότερα η χρήση των σύγχρονων τεχνικών στη μελέτη των πολυανιόντων οδήγησε στη κατανόηση και ανάπτυξη της χημείας τους. Αρκετές παλαιότερες και πρόσφατες ανασκοπήσεις είναι αφιερωμένες στη χημεία αυτή, ενώ μικρή αναφορά γίνεται και σε βασικά πανεπιστημιακά συγγράμματα.

#### 3.2 Σχηματισμός σε Υδατικό Διάλυμα

Ο σχηματισμός πολυανιόντων σε υδατικό διάλυμα είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων ίδιας φύσης με εκείνες που οδηγούν στο σχηματισμό υδατικών, υδροξυ- και οξοσύμπλοκων. Όταν ένα κατιοντικό είδος διαλύεται στο νερό σχηματίζει ενυδατωμένα σύμπλοκα. Ακολούθως ο δεσμός O-H του συμπλοκοποιημένου νερού αδυνατίζει, κλασικό παράδειγμα υποκαταστάτη που οι οξινοβασικές του ιδιότητες επηρεάζονται από τη συμπλοκοποίησή του. Οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από τη φύση του μετάλλου,

ειδικότερα από το δυναμικό ιονισμού του. Τα παραδείγματα κλιμακώνονται από τις περιπτώσεις των μεγάλων μονοφορτισμένων κατιόντων των αλκαλίων που δεν έχουν καθορισμένο αριθμό μορίων νερού στη σφαίρα σύνταξης τους, μέχρι τις περιπτώσεις μικρών, ισχυρά φορτισμένων μεταλλικών κατιόντων όπου τα άτομα του O είναι ισχυρά συνδεδεμένα με το μέταλλο με δεσμούς ουσιαστικά τριπλούς (ένα κανονικό σ δεσμό και δύο π που σχηματίζονται από την εκχώρηση των  $p_x$ ,  $p_y$  ηλεκτρονίων του O στα κενά  $d_{xz}$   $d_{yz}$  τροχιακά του μολυβδαινίου). Μονομερή, μονομεταλλικά, είδη υπάρχουν μόνο σε σπάνιες περιπτώσεις σε διαλύματα. Η συνηθισμένη συμπεριφορά των ειδών αυτών είναι να πολυμερίζονται μέσω υδροξυ- ή οξο- γεφυρών η πορεία των οποίων συνεχίζεται ανάλογα με το συγκεκριμένο σύστημα. Το Mo (VI) συγκεκριμένα μπορεί να σχηματίσει  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  (ισοπολυανιόν). Η παρουσία κατιονικών κέντρων άλλων στοιχείων, π.χ. P(V), οδηγεί σε σχηματισμό πολυανιόντων όπως  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  (ετεροπολυανιόν).

O συγκεκριμένος μηχανισμός που ακολουθείται σε κάθε περίπτωση είναι δύσκολο να μελετηθεί. Εκτός από το είδος του μετάλλου σημαντικό ρόλο στις ισορροπίες που αποκαθίστανται παίζει το pH του διαλύματος.

### 3.3 Δομή Πολυοξομεταλλικών Ενώσεων

#### 3.3.1 Δομές Ετεροπολυανιόντων

Οι δομές των ετεροπολυανιόντων περιγράφονται συνήθως ως συγκροτήματα πολυέδρων  $Mo_n$  που έχουν στο κέντρο τους το μεταλλικό ιόν και συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών κορυφών και ακμών. Σύμφωνα με τον Pore οι αρχές που φαίνεται να καθορίζουν τις δομές αυτές είναι οι ίδιες που απαντώνται σε εκτεταμένα ιοντικά πλέγματα: ηλεκτροστατικές και σχέσεις ακτίνας – αριθμού σύνταξη τους.

Στην περίπτωση των πολυανιόντων παρατηρείται συνήθως αριθμός σύνταξης έξι. Οι κατά Shannon – Prewitt ιοντικές ακτίνες των ιόντων  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$  που κυρίως σχηματίζουν πολυανιόντα είναι σε συμφωνία με το γεγονός αυτό.

Το μεταλλικό ιόν γενικά δε βρίσκεται στο κέντρο του πολυέδρου αλλά είναι μετατοπισμένο προς το εξωτερικό της συνολικής δομής του πολυανιόντος. Μια τέτοια μετατόπιση μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθούν υπόψη οι ηλεκτροστατικές απώσεις που ασκούνται μέσα στο πλέγμα. Ένα πρότυπο που έχει προταθεί και υπολογίζει τη διεύθυνση της καθαρής ηλεκτροστατικής δύναμης σε κάθε άτομο του πλέγματος παρέχει ικανοποιητικές προβλέψεις για τα μήκη των δεσμών.

O Lipscomb ήταν αυτός που παρατήρησε μερικά χρόνια πριν ότι κανένα πολυανιόν δεν περιέχει οκτάεδρα  $MO_6$  με περισσότερα από 2 μη μοιρασμένα (εξωτερικά) άτομα O και πρότεινε το χαρακτηριστικό αυτό σαν γενικό για όλες τις δομές των πολυανιόντων. Αν και αρκετές καινούργιες δομές έχουν αναφερθεί από τότε, καμία δε παραβιάζει την αρχή αυτή του Lipscomb. Μια χρήσιμη τέλος παρατήρηση μας επισύρει τη προσοχή στην ομοιότητα δομής μεταξύ των  $MO_6$  οκτάεδρων των πολυανιόντων και των μονοπυρηνικών οξοσυμπόκων  $MO_5L$  και  $MO_2L_4$ . Στα οξοσύμπλοκα  $MO_5L$  για παράδειγμα το μέταλλο M σχηματίζει ισχυρό διπλό δεσμό με το O και η συνολική συμμετρία είναι  $C_{4v}$  με άξονα που περνά κατά μήκος του δεσμού  $M=O$ . Αντίστοιχη όπως θα δούμε στη συνέχεια είναι η κατάσταση στα οκτάεδρα των πολυανιόντων με δομή Keggin ή Dawson.

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε ακριβώς στις δομές αυτές (Keggin και Dawson) που μπορούν να θεωρηθούν οι βάσεις στις οποίες στηρίζονται όλες οι δομές που παρατηρούνται στα ετεροπλουανιόντα των σειρών 1:12 και 2:18 με ετεροάτομο τετραεδρικά ενωμένο.

### 3.3.2 Δομή Keggin

Η δομή που δείχνεται στο σχήμα 1 αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Keggin το 1933 για το 12-βολφραμοφωσφορικό οξύ. Στη συνέχεια έχει επιβεβαιωθεί και καθοριστεί με μεγαλύτερες λεπτομέρειες σε πολυάριθμες άλλες εργασίες. Έχει συνολική  $T_d$  συμμετρία και βασίζεται σε ένα κεντρικό  $XO_4$  τετράεδρο που περιβάλλεται από 12  $MO_6$  οκτάεδρα. Τα οκτάεδρα αυτά είναι οργανωμένα σε τέσσερις ομάδες των τριών οκταέδρων η κάθε μία. Τα οκτάεδρα της ίδιας ομάδας συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών κορυφών. Οι ομάδες αυτές των οκταέδρων γράφονται  $M_3O_{13}$  ή " $M_3$ ". Τέλος ο αριθμός ατόμων O που αντιστοιχεί σε μία τέτοια δομή είναι 40.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της δομής Keggin υπό τη μορφή πολυέδρων.

Όπως αναμένεται με βάση όσα ήδη έχουν αναφερθεί τα οκτάεδρα δεν είναι ιδανικά. Πρώτα η μελέτη της ένωσης  $K_5[Co^{3+}W^{12}O_{40}] \cdot 2OH_2O$  έδειξε ότι τα άτομα βολφραμίου στα οκτάεδρα  $WO_6$  είναι μετατοπισμένα προς το εξωτερικό του ανιόντος. Η παραμόρφωση αυτή αποδείχτηκε από τον Smith που μέτρησε με περίθλαση νετρονίων τα μήκη δεσμών της ένωσης  $\alpha-K_4[SiW_{12}O_{40} \cdot 7H_2O]$ . Στη περίπτωση αυτή το άτομο του βολφραμίου είναι τοποθετημένο  $0,3\text{\AA}$  πάνω από το επίπεδο ενός "καλού τετραγώνου". Το μήκος του δεσμού  $M-O_\alpha$  εξαρτάται από το κεντρικό άτομο X η φύση του οποίου επηρεάζει πρώτα την ισχύ του δεσμού  $X-O_\alpha$ . Ο δεσμός  $M-O_d$  έχει έντονα τα χαρακτηριστικά του π δεσμού.

Από τα προηγούμενα γίνεται εμφανής η ομοιότητα της δομής των οκταέδρων  $MO_6$  και των μονοοξοσυμπλόκων  $MOX_5$  στην οποία ήδη αναφερθήκαμε. Η αναλογία αυτή στη δομή αποτελεί τη βάση και για άλλες αντιστοιχήσεις ιδιοτήτων ανάμεσα στα δύο αυτά είδη συμπλόκων όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

Αναφερόμαστε στη συνέχεια στο τρόπο με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους τα οκτάεδρα  $MO_6$  και παρατηρούμε ότι οι αποστάσεις M-M και οι γωνίες M-O-M έχουν διαφορετική τιμή ανάλογα με το αν τα δύο μεταλλικά άτομα ανήκουν στην ίδια ή σε διαφορετικές τριάδες  $M_3O_{13}$ . Οι αντίστοιχες τιμές από την εργασία του Smith είναι  $3,4\text{\AA}$  και  $121^\circ$  έναντι  $3,7\text{\AA}$  και  $150^\circ$ .

Η βασική δομή Keggin την οποία περιγράψαμε προηγουμένως μπορεί να λειτουργήσει ως βάση για τη περιγραφή των δομών που απαντώνται στα ετεροπλουανιόντα της

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

σειράς 1:12 με τετραεδρικό ετεροάτομο. Στην περίπτωση των ετεροπολυανιόντων του Mo έχει παρατηρηθεί ότι η συνολική συμμετρία μειώνεται σε T λόγω μικρών μετατοπίσεων των ατόμων του Mo.

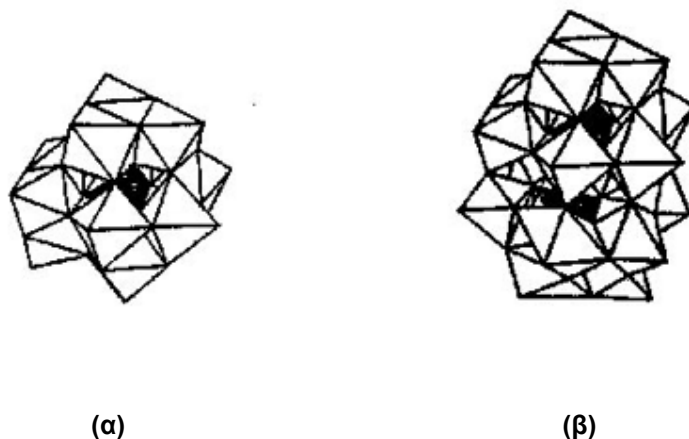
Έχει επίσης αποδειχθεί η ύπαρξη ισομερών. Έτσι η δομή που δείχνεται στο σχήμα 1 είναι α-μορφή. Έχουν προταθεί τέσσερα ακόμη ισομερή, ονομαζόμενα β, γ, δ και ε. Οι ισομερείς αυτές μορφές προκύπτουν από την α όταν 1, 2, 3 ή 4 αντίστοιχα τριάδες  $M_3O_{13}$  στραφούν γύρω από τους άξονες τους  $C_3$  κατά  $\pi/3$ . Από τις δυνατές αυτές μορφές γνωστή είναι η περίπτωση του  $\beta$ - $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  που προσδιορίστηκε από τον Sasaki κ.ά. επίσης έχουν αναφερθεί και άλλοι προσδιορισμοί ισομερών. Τα α ισομερή θεωρούνται γενικά θερμοδυναμικά σταθερότερα από τα β ισομερή. Οι λοιπές μορφές θεωρούνται ακόμη σταθερότερες λόγω ισχυρών τάσεων που αναπτύσσονται στο πλέγμα τους.

Μια επιπλέον ιδιομορφία παρουσιάζουν οι μικτές ετεροπολυενώσεις  $XM_{12-x}M_xO_{40}^{n-}$ . Στις περιπτώσεις αυτές για  $x \geq 2$  μπορούν να υπάρχουν ισομερή θέσης ανάλογα με τον τρόπο που τα είναι τοποθετημένα στο πλέγμα του ετεροπολυανιόντος. Τέτοια ισομερή έχουν πράγματι παρατηρηθεί με φασματοσκοπία NMR και ESR στην περίπτωση του  $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ .

Ανάλυση τέλος με ακτίνες X κεκορεσμένων υδατικών διαλυμάτων έχει δείξει ότι η δομή Keggin των  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  και  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  διατηρείται κατά τη διάλυση τους στο νερό. Όμοια αποτελέσματα αναφέρονται για υδατικά διαλύματα των  $\alpha$ - $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  και  $Pmo_{12}O_{40}^{3-}$ . Τα τελευταία χρόνια η χρήση της φασματοσκοπίας NMR έδωσε ώθηση στις μελέτες της δομής ετεροπολυανιόντων σε υδατικά διαλύματα.

### 3.3.3 Δομή Dawson

Η βασική δομή για τα ετεροπολυανιόντα της σειράς 2:18 είναι η δομή που ο Dawson το 1953 προσδιόρισε με περίθλαση ακτινών X στον κρύσταλλο  $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ . Η δομή αυτή μπορεί να προκύψει από την δομή Keggin με τον ακόλουθο τρόπο. Αν από ένα ανιόν Keggin αφαιρεθούν τρία οκτάεδρα που ανήκουν σε διαφορετικές τριάδες  $M_3O_{13}$  είναι όμως γειτονικά και έχουν κοινές κορυφές προκύπτει η μονάδα  $XM_9O_{34}$ .



Σχήμα 3.2: α) Η μισή μονάδα  $XM_9O_{34}$  β) Η δομή Dawson για ένα ετεροπολυανιόν  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$

Δύο τέτοιες μονάδες αν ενωθούν μέσω των ελεύθερων ατόμων οξυγόνου που έχουν προκύψει θα δώσουν το ανιόν  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ . Τα δύο ετεροάτομα X δεν ενώνονται μεταξύ τους μέσω κοινού οξυγόνου. Η συνολική συμμετρία της δομής Dawson είναι  $D_{3h}$  και έχει

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

σχήμα ελλειψοειδές. Υπάρχουν δύο ειδών οκτάεδρα  $MO_6$  τα έξι που βρίσκονται στους πόλους του μεγάλου άξονα και τα δώδεκα γύρω από το ισημερινό επίπεδο συμμετρίας.

Για το ανιόν  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  το 1975 ο Strandberg έχει αντίστοιχη δομή. Η συμμετρία όμως είναι μειωμένη ( $D_3$ ) όπως αντίστοιχα αναφέρθηκε και στη περίπτωση των 1:12 ετεροπολυμολυβδαινικών ανιόντων. Η μείωση αυτή στη συμμετρία προκύπτει γιατί οι δεσμοί Mo-O-Mo που αντιστοιχούν στα έξι άτομα οξυγόνου που είναι κοινά στα δύο μισά του ανιόντος είναι εναλλάξ μικροί και μεγάλοι. Τα άτομα δηλαδή αυτά του O δεν ανήκουν στο ισημερινό επίπεδο αλλά είναι μετατοπισμένα κατά  $0,2\text{\AA}$  εναλλάξ προς το ένα ή τον άλλο πόλο.

Και στη περίπτωση της δομής Dawson εμφανίζεται ισομέρεια. Η δομή που περιγράψαμε αναφέρεται στην α μορφή του  $P_2W_{12}^{6-}$ . Η δομή της β μορφής προκύπτει αν η μισή μονάδα του ανιόντος περιστραφεί κατά  $60^\circ$  γύρω από τον κύριο άξονα. Η δομή αυτή ονομάζεται και δομή Wells επειδή προτάθηκε από τον Wells για το  $P_2W_{12}^{6-}$  το 1945. Το ισομερές β-  $P_2W_{12}^{6-}$  αν και είναι πολύ σταθερό σε στερεά κατάσταση, σε διάλυμα είναι λιγότερο σταθερό από το α ισομερές. Αντίστοιχα α, β ισομερή έχουν αναφερθεί και για τα  $X_2MO_{18}^{n-}$ . Παλαιότερα η β-μορφή ονομαζόταν Α-μορφή και η α-μορφή Β-. Την ανταλλαγή στην ονομασία πρότεινε ο Pore για να υπάρχει αντιστοίχιση με την περίπτωση των 1:12 ετεροπολυανιόντων.

Ισομερείς θέσεις στα ετεροπολυανιόντα  $X_2M_{18-x}M_x^{m-}$  αναμένονται σε αντιστοιχία με όσα αναφέρθηκαν και στο περί δομής Keggin κεφάλαιο. Η επιπλέον ιδιομορφία που παρουσιάζεται εδώ είναι η μη ισοδυναμία των ισημερινών και αξονικών οκταέδρων.

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό σημειώνουμε ότι η στενή σχέση που υπάρχει ανάμεσα στις δομές που αναφέρονται για τα 1:12 και 2:18 ετεροπολυανιόντα. Η σχέση αυτή είναι πιθανόν υπεύθυνη για την εύκολη αλληλομετατροπή αντίστοιχων ανιόντων και για τις ομοιότητες πολλών ιδιοτήτων τους.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

#### ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ

##### 4.1 Εισαγωγή

Τα στάδια κατασκευής μια ανεστραμμένης φωτοβολταϊκής διάταξης είναι τα ακόλουθα:

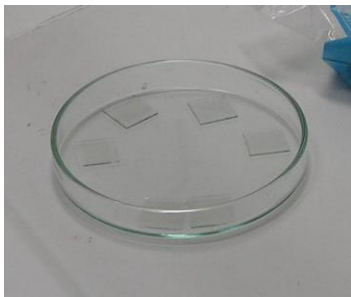
1. Καθαρισμός υποστρώματος.
2. Εναπόθεση Υμενίου Εξαγωγής Ηλεκτρονίων (Electron Extraction Layer EEL).
3. Εναπόθεση Πολυοξομεταλλικού Υμενίου (POM)
4. Εναπόθεση Ενεργού Στρώματος με μηχανική περιστροφή.
5. Εναπόθεση Υμενίου Εξαγωγής Οπών (Hole extraxtion Layer HEL).
6. Εναπόθεση της Καθόδου Αλουμινίου με θερμική εξάχνωση υπό κενό.

Η εναπόθεση των οξειδίων του μολυβδαινίου έγινε με Χημική Εναπόθεση με Ατμό Χαμηλής Πίεσης. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τον αντιδραστήρα, τις φιάλες αερίων, το σύστημα πίεσης και εξόδου αερίων, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, το σύστημα ελέγχου και τα ηλεκτρικά μέρη.

Πρέπει να αναφερθεί ότι τα υποστρώματα FTO/TiO<sub>x</sub> διαστάσεων 1.5cm x 2cm τα προμηθευτήκαμε από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Μονάχου (Department of Chemistry – Ludwig – Maximilians Universität München), και ήταν ήδη επιστρωμένα με το υμένιο εξαγωγής ηλεκτρονίων TiO<sub>x</sub> με την τεχνική εναπόθεσης διαλύματος Sol – Gel σε θερμοκρασία T = 450°C. Το TiO<sub>x</sub> που εναποτέθηκε είναι στοιχειομετρικός, κρυσταλλικός ανατάσης. Οι υπόλοιπες πειραματικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Δημόκριτου.

##### 4.2 Καθαρισμός Υποστρώματος FTO/TiO<sub>x</sub>

Ο καθαρισμός του υποστρώματος είναι απαραίτητος για τη καλή απόδοση της διάταξης. Λόγω της εναπόθεσης του TiO<sub>x</sub> με την τεχνική εναπόθεσης Sol – Gel, το υπόστρωμα FTO/TiO<sub>x</sub> καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό, έπειτα με ισοπροπανόλη και στεγνώθηκε με ροή αζώτου.



Εικόνα 4.1: Υποστρώματα FTO/TiO<sub>2</sub>.

### 4.3 Εναπόθεση Ενεργού Στρώματος P3HT:PC<sub>71</sub>BM

Η εναπόθεση όλων των οργανικών στρωμάτων έγινε με μηχανική περιστροφή (Spin Coating). Η επίστρωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με το διάλυμα να τοποθετείται στο υπόστρωμα με πιπέτα (Εικόνα 5.3), ενώ το υπόστρωμα συγκρατείται με υποπίεση σε μια μεταλλική πλάκα. Κατά τη περιστροφή της πλάκας, λόγω της κεντρομόλου επιτάχυνσης, το διάλυμα απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, σχηματίζοντας ένα ομογενές υμένιο. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, αλλά και μετά, ο διαλύτης εξατμίζεται και το διάλυμα στερεοποιείται. Μετά την επίστρωση, τα υμένια τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα και θερμαίνονται σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T<sub>g</sub>), που κατά κανόνα είναι και κοντά στο σημείο ζέσεως των συνήθων οργανικών διαλυτών, με σκοπό να εξατμιστεί τελείως ο διαλύτης και να ευθυγραμμιστούν οι πολυμερικές αλυσίδες ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν λεία και ομοιογενή υμένια.

Το ενεργό στρώμα P3HT:PC<sub>71</sub>BM, πάχους 100 nm εναποτέθηκε με ταχύτητα περιστροφής 600 rpm (στροφές ανά λεπτό) για 40 δευτερόλεπτα και έπειτα υποβλήθηκε σε θερμική ανάκτηση στους 130°C για 10 λεπτά.



Εικόνα 4.2: Spin Coater (Spinner)



Εικόνα 4.3: Πιπέτα

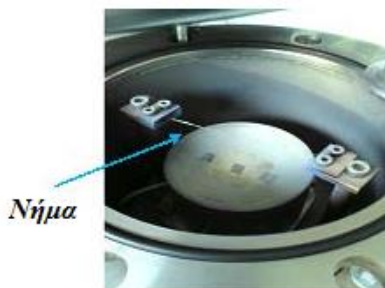
#### 4.4 Τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου ως υμένα μεταφοράς οπών.

Στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις της αέριας φάσης με το υπόστρωμα του συστήματος. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος παρουσιάζει υψηλή θερμική αντοχή, και κατά τη διαδικασία θέρμανσης δεν εκπέμπει ιόντα που θα μπορούσαν να μολύνουν το αναπτυσσόμενο οξείδιο.



Εικόνα 4.4: Αντιδραστήρας Συστήματος Εναπόθεσης Οξειδίου.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα βρίσκεται η βάση στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα με το νήμα μετάλλου να βρίσκεται τοποθετημένο μερικά εκατοστά ψηλότερα. Θερμαίνοντας το νήμα έχουμε εξαχνωση του υλικού και εναπόθεση του στο υπόστρωμα. Μεταξύ της ανοξείδωτης πόρτας και του αντιδραστήρα παρεμβάλλεται ένας ελαστικός δακτύλιος φραγής (ο – ring) για τη στεγανοποίηση του θαλάμου.



Εικόνα 4.5: Εσωτερική Διάταξη του Αντιδραστήρα.

Ανάλογα με το οξείδιο που θέλουμε να εναποθέσουμε χρησιμοποιούμε και τα αντίστοιχα αέρια. Πιο συγκεκριμένα, για πλήρως στοιχειομετρικά οξείδια γίνεται χρήση οξυγόνου ( $O_2$ ) σε περιβάλλον αζώτου ( $N_2$ ), ενώ για τα υποστοιχειομετρικά οξείδια χρησιμοποιούμε είτε υδρογόνο ( $H_2$ ) σε περιβάλλον αζώτου είτε Forming Gas, το οποίο περιέχει 10%  $H_2$  και 90%  $N_2$ .



Εικόνα 4.6: Φιάλη Οξυγόνου.



Εικόνα 4.7: Φιάλη Αζώτου.

Το σύστημα πίεσης και εισόδου/εξόδου των αερίων αποτελείται από τις βάνες εισόδου, τις βάνες πεπιεσμένου αέρα, το συμπιεστή και την αντλία κενού. Επειδή τα αέρια που εισάγονται είναι εύφλεκτα, για λόγους ασφαλείας, χρησιμοποιούνται πνευματικές βάνες αφού οι ηλεκτρομαγνητικές βάνες κατά το άνοιγμα ή κλείσιμό τους παράγουν σπινθήρες. Επομένως, με μια μικρή διαρροή αερίου (π.χ.  $H_2$ ) σε συνδυασμό με τον σπινθήρα θα μπορούσε να προκληθεί έκρηξη.



(α)



(β)

Εικόνα 4.8: (α) Βάνες πεπιεσμένου αέρα και (β) βάνες εισόδου αερίων στον αντιδραστήρα.

Οι βάνες πεπιεσμένου αέρα τροφοδοτούν με πεπιεσμένο αέρα, ο οποίος παράγεται από το συμπιεστή, τις βάνες εισόδου αερίων του αντιδραστήρα.



Εικόνα 4.9: Συμπιεστής.



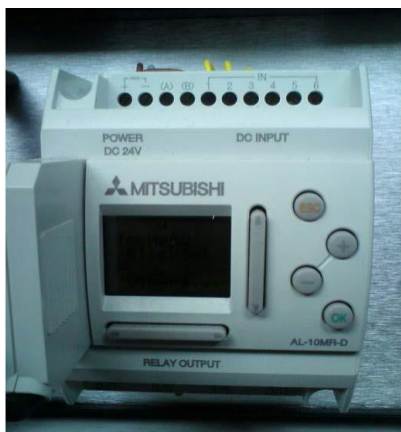
Εικόνα 4.10: Αντλία Κενού.

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

Η αντλία κενού (Εικόνα 4.10) δημιουργεί κενό μέσα στο θάλαμο. Η πίεση του θαλάμου ορίζεται από μια μικρή συνεχή ροή αερίου, όπως αζώτου ( $N_2$ ) ή Forming Gas (10%  $H_2$  και 90%  $N_2$ )

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής διαχειρίζεται τις ρυθμίσεις του λογισμικού που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των πιέσεων, της ροής των αερίων και των εκάστοτε καταστάσεων κατά την εναπόθεση των οξειδίων.

Το σύστημα ελέγχου αποτελείται από μια μονάδα ελέγχου που συνδέει τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με το σύστημα της πίεσης.



Εικόνα4.11: Μονάδα Ελέγχου.

Τα ηλεκτρικά μέρη του συστήματος που χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση του νήματος και του υποστρώματος είναι ο μετασχηματιστής και ο σταθεροποιητής τάσης.



Εικόνα 4.12: Μετασχηματιστής (δεξιά) και σταθεροποιητής τάσης (αριστερά).

#### 4.5 Εναπόθεση Καθόδου Αλουμινίου

Η κατασκευή των φωτοβολταϊκών ολοκληρώνεται με την εναπόθεση της Καθόδου Αλουμινίου που γίνεται με θερμική εξάχνωση υπό κενό. Συγκεκριμένα, μια πλάκα αλουμινίου τοποθετείται σε ειδικό μεταλλικό καλαθάκι (αντίσταση) σε απομονωμένο από το περιβάλλον θάλαμο, ενώ δημιουργούνται συνθήκες κενού, με χρήση μηχανικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως, έως ότου η πίεση φτάσει την τιμή περίπου  $5 \times 10^{-5}$  mbar. Στη συνέχεια, το μεταλλικό καλαθάκι καθώς διαρρέεται από ρεύμα θερμαίνεται με αποτέλεσμα το αλουμίνιο να εξαχνωθεί και να επικαθίσει στα δείγματα που είναι στερεωμένα ακριβώς από πάνω.



Εικόνα 4.13: Σύστημα Θερμικής Εξάχνωσης Αλουμινίου.

Αρχικά, τα δείγματα διαχωρίζονται από το αλουμίνιο με ένα προστατευτικό μεταλλικό κάλυμμα (Shutter), το οποίο παραμερίζεται μερικά δευτερόλεπτα αφότου αρχίσει η εξάχνωση του αλουμινίου, έτσι ώστε το λεπτό υμένιο του οξειδίου που υπάρχει πάνω στην πλάκα του αλουμινίου να μην εναποτεθεί πάνω στα δείγματα. Επίσης, τα δείγματα καλύπτονται με κατάλληλες μάσκες (Shadow Masks), ώστε το αλουμίνιο να εναποτεθεί μόνο σε συγκεκριμένες περιοχές. Το πάχος του αλουμινίου εξαρτάται από την απόσταση των δειγμάτων με το μεταλλικό καλαθάκι και το ρυθμό εξάχνωσης, που εξαρτάται από το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση. Οι συνθήκες της εξάχνωσης ρυθμίστηκαν εμπειρικά, έτσι ώστε να προκύπτει υμένιο αλουμινίου πάχους  $\sim 150$  nm.

#### 4.6 Μεθοδολογία Μετρήσεων- Μετρητικό Σύστημα

Τα σημερινά χαρακτηριστικά πυκνότητας τάσης των κατασκευασμένων OPVs μετρήθηκαν με το μετρητή Keithley 2400. Για τις μετρήσεις του φωτορεύματος οι συσκευές φωτίστηκαν με λάμπα Xenon και ένα φίλτρο AM1.5G ώστε να υπάρχει προσομοίωση συνθηκών ηλιακού φωτισμού με ένταση  $100 \text{ mW/cm}^2$ .





α)



β)



γ)

Εικόνα 4.15: α) Μετρητής Keithley 2400, β) Προφιλόμετρο Ambios XP-2, γ) Oriel LCS-100

Για να καθορίζονται επακριβώς οι ενεργές περιοχές όλων των συσκευών χρησιμοποιήσαμε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων aperture masks με περιοχές ίσες με εκείνες των επαφών Al ( $12,56 \text{ mm}^2$ ). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου. Το πάχος των μεμβρανών μετρήθηκε με προφιλόμετρο Ambios XP-2 και ελλειψόμετρο M2000 Woolam, αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό της ζώνης σθένους και έργο εξόδου των POMS, για τη φασματοσκοπία P3HT και ITO χρησιμοποιήσαμε μετρήσεις υπεριώδους φωτοηλεκτρονίων (UPS) με διέγερση He I ( $21.22 \text{ eV}$ ). Μια αρνητική τάση των  $12,28 \text{ V}$  εφαρμόστηκε στα δείγματα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων UPS με σκοπό το διαχωρισμό του δείγματος και την ανάλυση των cut-offs υψηλής ενέργειας σύνδεσης (BE) και την εκτίμηση του έργου εξόδου από τις δευτερεύουσες BE περιοχές αποκοπής των φασμάτων UPS. Η διακριτική ικανότητα του αναλυτή προσδιορίστηκε από το πλάτος της ακμής Au Fermi στα  $0,16 \text{ eV}$ . Οι μετρήσεις EQE διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT-30, με λάμπα Xe  $300 \text{ W}$  σε συνδυασμό με τον μονοχρωμάτορα Oriel LCS-100 για τη διασπορά του φωτός στη περιοχή των  $0,5 \text{ cm}^2$ . Για τη βαθμονόμηση των φασμάτων IPCE χρησιμοποιήθηκε φωτιδιόδος πυριτίου Thorlabs.



α)



β)

**Εικόνα 4.16: α) Ελλειψόμετρο M2000 Woolam β) Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 40 UV/Vis**

Η μορφολογία και η δομή της επιφάνειας ερευνήθηκαν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης NT-MDT (AFM), που λειτουργεί με πάτημα. Σταθερή κατάσταση φωτοφωταύγειας (PL) διεξήχθη χρησιμοποιώντας ως πηγή διέγερσης λέιζερ Ar<sup>+</sup>-ιόν στα 457,9 nm. Το σήμα αναλύθηκε με φασματόμετρο Jobin-Yvon spex HR-320 και ανιχνεύθηκε από σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή. Επίσης λήφθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 40 UV/Vis.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΩΣ ΥΜΕΝΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ

#### 5.1 Εισαγωγή

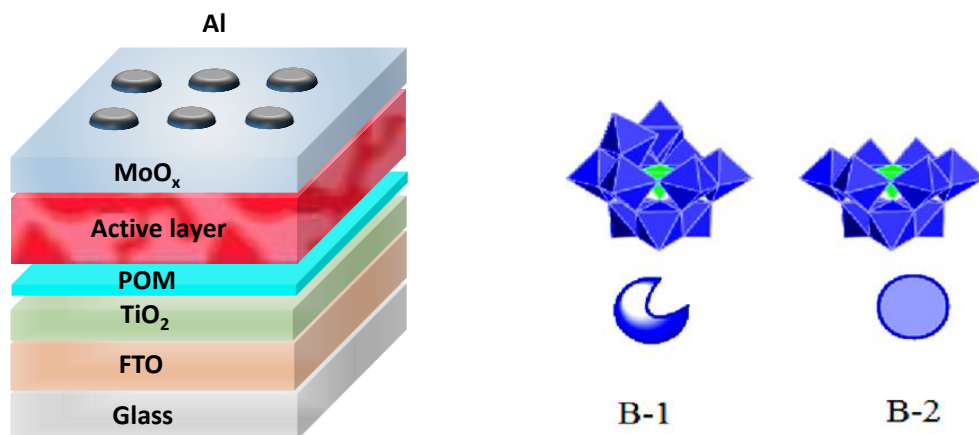
Το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι ένα γνωστό υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων, λόγω της εύκολης επεξεργασίας του διαλύματος, της σχετικά υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων, των κατάλληλων ενεργειακών επιπέδων, όπως το όριο της ζώνης αγωγιμότητας που βρίσκεται περίπου στα 4.0eV, όσο δηλαδή και το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO των φουλερενίων, και της υψηλής διαφάνειας σε ολόκληρο το ορατό φάσμα. Ωστόσο, η επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε οργανικά φωτοβολταϊκά με χρήση στρωμάτων  $\text{TiO}_2$  για τη συλλογή ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται από τα υψηλά ποσοστά επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου, η τροποποίηση της διεπιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα, προκειμένου να μειωθεί η επανασύνδεση των φορέων και να βελτιωθεί η εξαγωγή ηλεκτρονίων. Η νόθευση του  $\text{TiO}_2$  με μεταλλικά νανοσωματίδια, όπως Ag, Zn και Sn, ή με άζωτο, θα μπορούσε να είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας, και του εσωτερικού, αλλά και την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της συλλογής ηλεκτρονίων. Επιπροσθέτως, η τροποποίηση της επιφάνειας  $\text{TiO}_2$  με κβαντικές τελείες (quantum dots), αυτοργανούμενα μονοστρωματικά υμένα (self-assembled monolayers, SAMs), φουλερένια και την πολυαιθυλενιμίνη, έχει πρόσφατα αναδειχθεί ως μια ευεργετική προσέγγιση για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών υψηλής απόδοσης. Τέλος, διαπιστώνεται ότι οι ατέλειες στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  μπορούν να μειωθούν σημαντικά με την έκθεση τους σε υπεριώδη ακτινοβολία UV ("light-soaking" approach). Ωστόσο, ακόμη αναζητάτε λύση για την διατήρηση των βελτιωμένων αυτών ιδιοτήτων της επιφάνειας  $\text{TiO}_2$  σε πολυμερή ηλιακά κελιά μακροχρόνιας λειτουργίας.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (POMs), από την άλλη πλευρά, είναι μία μεγάλη οικογένεια ανόργανων νανοσυμπλεγμάτων μετάλλου-οξυγόνου-ανιόντος, με αρκετά άκαμπτο κλωβό όπως οι δομές που συντίθενται με συμβατικές και ήπιες μεθόδους. Κατέχουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή διαλυτότητα σε νερό και αλκοολούχους διαλύτες, υψηλή διαφάνεια στην περιοχή του ορατού και επαρκή κινητικότητα ηλεκτρονίων κάνοντάς τους εξαιρετικά ευέλικτους σε τομείς της έρευνας όπως την κατάλυση, την μετατροπή ενέργειας και τα μοριακά ηλεκτρονικά. Παλαιότερα έχει προταθεί η χρήση POMs, είτε Keggin είτε Dawson δομής, ως στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων ή οπών, ανάλογα με τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, με σκοπό την επιτυχή εφαρμογή τους σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) και οργανικά φωτοβολταϊκά, αντίστοιχα. Εδώ, χρησιμοποιούμε για πρώτη φορά ένα σύνολο ορθολογικά σχεδιασμένων POMs με ελλειμματική δομή (lacunary). Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται τα potassium sodium 11-tungstenphosphate ( $\alpha\text{-K}_{7-x}\text{Na}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , ως B1-W), potassium 9-tungstenphosphate ( $\alpha\text{-K}_9\text{PW}_9\text{O}_{34}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , ως B2-W) και potassium sodium 11-molybdophosphate ( $\alpha\text{-K}_{7-x}\text{Na}_x\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , ως B1-Mo), ως αποτελεσματικοί διεπιφανειακοί τροποποιητές (surface modifiers) για τη συλλογή ηλεκτρονίων στο στρώμα  $\text{TiO}_2$  των οργανικών φωτοβολταϊκών ανεστραμμένης δομής. Βρήκαμε ότι η τροποποίηση αυτή

οδηγεί σε αποτελεσματική ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων του  $\text{TiO}_2$ /φωτοενεργού μείγματος μέσω της σημαντικής μείωσης του έργου εξόδου (Work Function,  $W_F$ ) του οξειδίου μετάλλου, ενισχύοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της συλλογής ηλεκτρονίων. Επίσης μέσω της αδρανοποίησης των ατελειών της επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$ , που έχει σαν αποτέλεσμα την καταστολή της επανασύνδεσης στις οργανικές-ανόργανες διεπαφές, επιτυγχάνεται αύξηση της απόδοσης των διατάξεων. Ως αποτέλεσμα, οι συσκευές που βασίζονταν σε αυτό το είδος της διεπιφανειακής τροποποίησης των στρωμάτων συλλογής ηλεκτρονίων παρουσίασαν υψηλές αποδόσεις. Οι μηχανισμοί με τους οποίους η επανασύνδεση φορτίου, ο διαχωρισμός φορτίου και η εξαγωγή ηλεκτρονίων επηρεάζουν την απόδοση των ηλιακών κελιών μετά τη τροποποίηση διερευνώνται με μετρήσεις φωτοηλεκτρικής φασματοσκοπίας υπεριώδους (UPS), μετρήσεις επιφανειακού δυναμικού Kelvin Probe, μετρήσεις φωτοεκπομπής και θεωρητικούς υπολογισμούς, υποστηρίζοντας την παρατηρούμενη βελτίωση της απόδοσης των συσκευών μετά την διεπιφανειακή τροποποίηση.

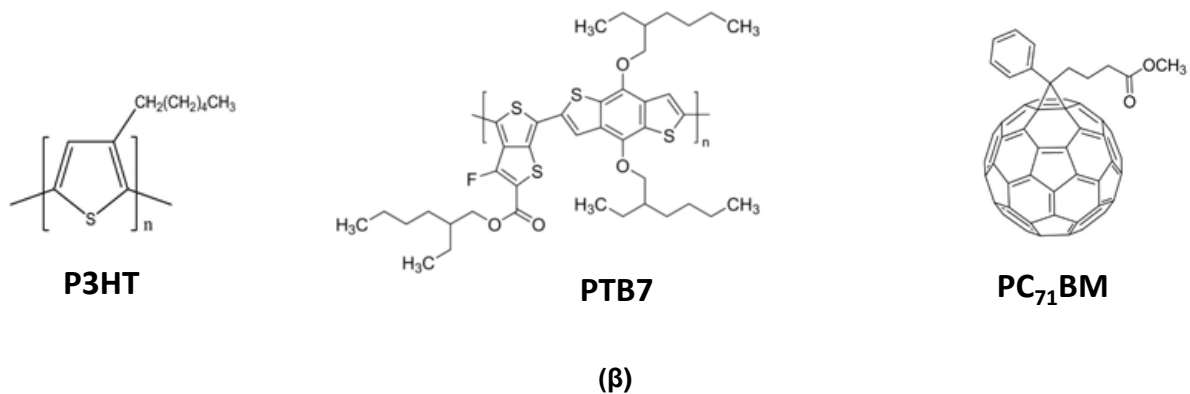
## 5.2 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Τα πολυμερικά ηλιακά κελιά ανεστραμμένης δομής (FTO/ $\text{TiO}_2$ (POM)/ενεργό στρώμα/ $\text{MoO}_x/\text{Al}$ ) που απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1α κατασκευάστηκαν με εναπόθεση, μέσω μηχανικής περιστροφής, υδατικού διαλύματος νανοσυμπλεγμάτων POM πάνω σε στρώμα  $\text{TiO}_2$ , και μετέπειτα εναπόθεση του φωτοενεργού μείγματος. Οι χημικές δομές των POM τροποποιητών φαίνονται στο σχήμα 5.1α. Τα B1-W και B2-W περιέχουν μονάδες  $\text{WO}_3$  (Σχήματα 5.2α και 5.3α), ενώ το B1-Mo αποτελείται από μονάδες  $\text{MoO}_3$  (Σχήμα 5.4 α). Οι δομές των οργανικών ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1β.

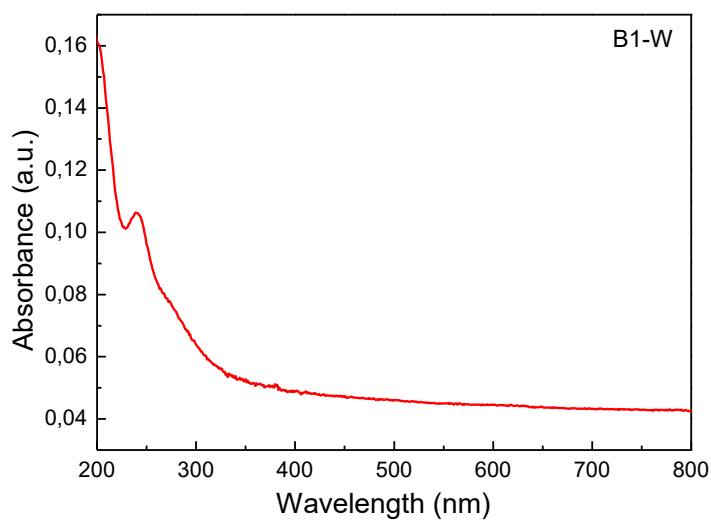
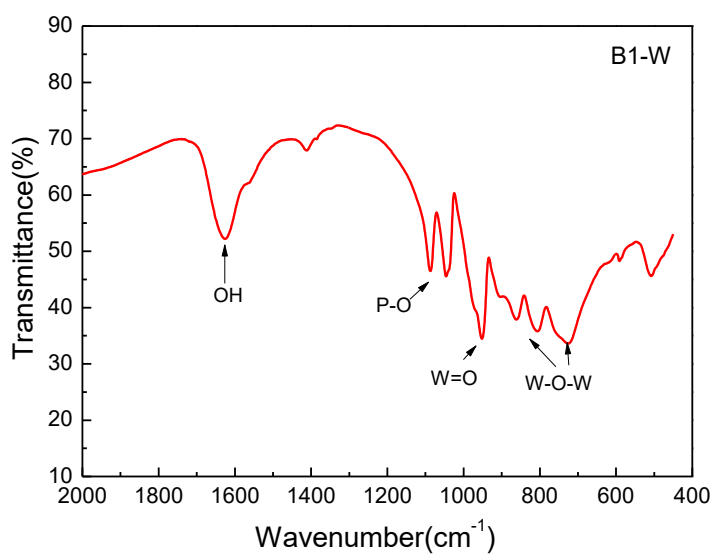


(α)

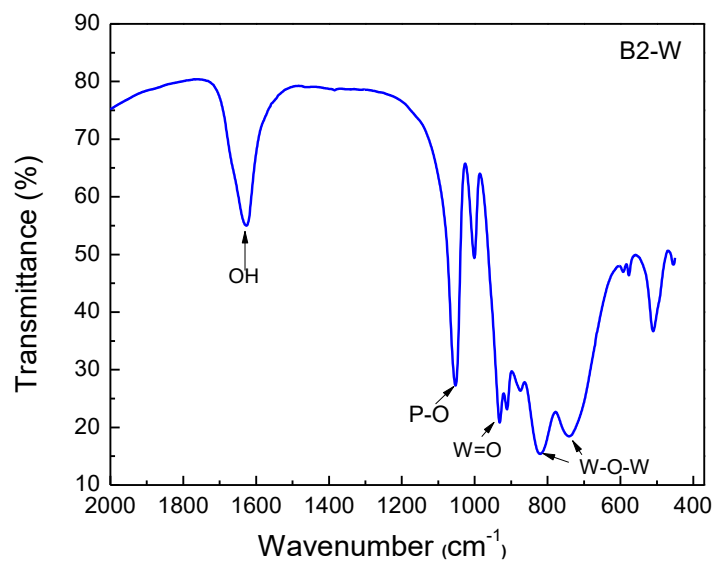
Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες



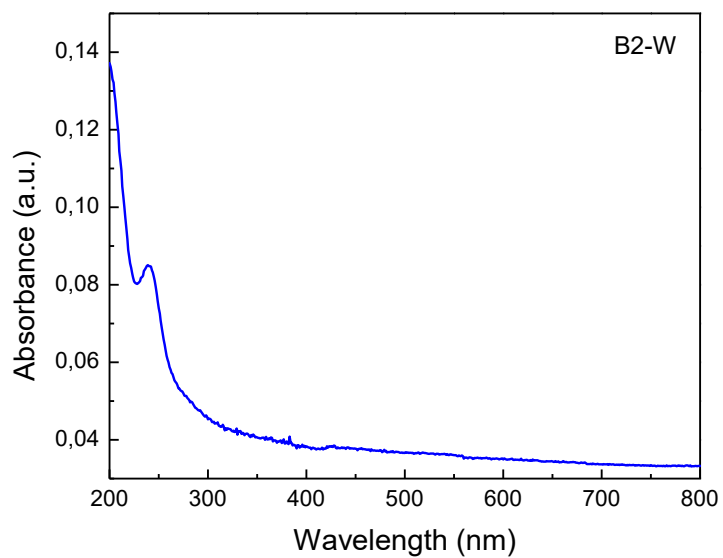
Σχήμα 5.1: α) Δομή πολυμερών ηλιακών κελιών ανεστραμμένης δομής (FTO/TiO<sub>2</sub>(POM)/ενεργό στρώμα/MoO<sub>x</sub>/Al), β) δομές οργανικών ημιαγωγών.



Σχήμα 5.2: (α) FTIR φάσμα διαπερατότητας και (β) UV-vis φάσμα απορρόφησης του B1-W.

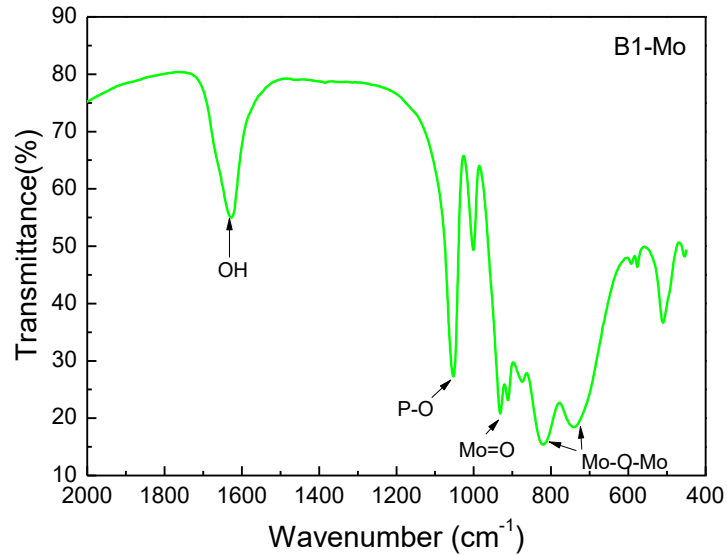


(α)

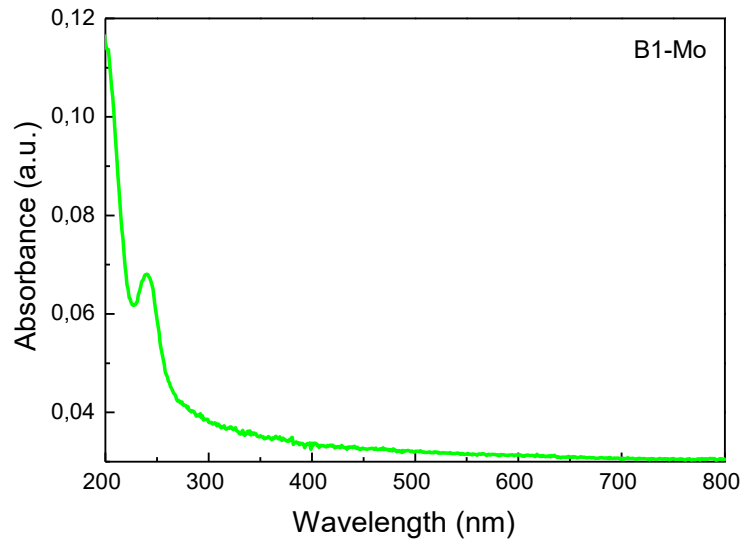


(β)

Σχήμα 5.3: (α) FTIR φάσμα διαπερατότητας και (β) UV-vis φάσμα απορρόφησης του B2-W.



(α)

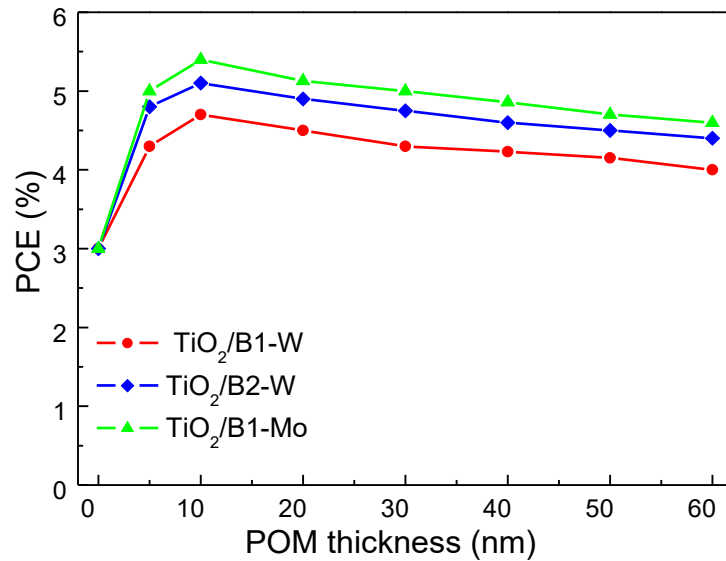


(β)

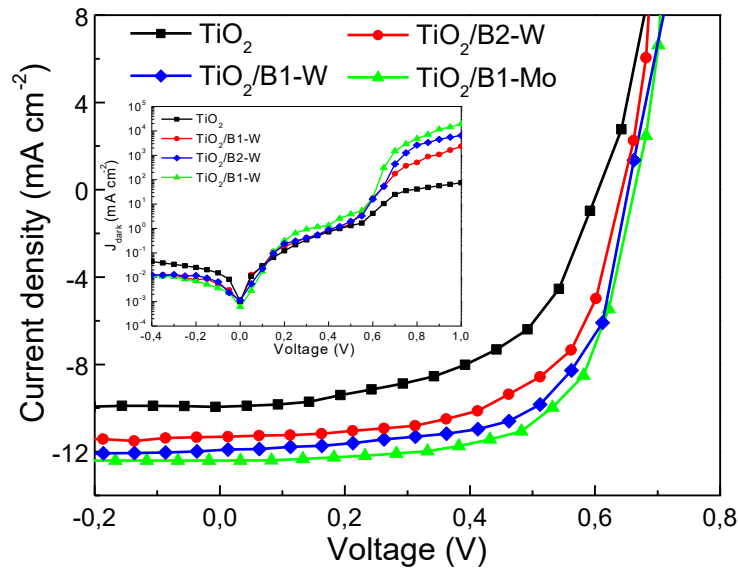
Σχήμα 5.4: (α) FTIR φάσμα διαπερατότητας και (β) UV-vis φάσμα απορρόφησης του B1-Mo.

Το φωτοενεργό στρώμα αποτελείται από ένα μείγμα πολυμερούς δότη, όπως το καλά μελετημένο P3HT (3-hexylthiophene) ή το πρόσφατα εισαχθέν, μικρού ενεργειακού χάσματος, PTB7 (poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] ) με τον δότη PC<sub>71</sub>BM ([6,6]-phenyl C<sub>71</sub> butyric acid methyl ester). Αρχικά, κατασκευάστηκε μια σειρά οργανικών φωτοβολταϊκών, βασιζόμενα σε P3HT:PC<sub>71</sub>BM, χρησιμοποιώντας ποικίλα διαφορετικά πάχη υμενίων POM, με στόχο την αξιολόγηση της επίδρασης του πάχους των διεπιφανειακών τροποποιητών στην απόδοση της συσκευής. Οι τιμές PCE των συσκευών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5α. Η απόδοση της συσκευής αποδείχθηκε ιδιαίτερα ευαίσθητη σε οποιαδήποτε μεταβολή του πάχους ή της δομής του στρώματος POM και ήταν πάντοτε υψηλότερη για πάχος 10 nm. Ακόμα και όταν το πάχος του στρώματος POM έφτανε περίπου τα 60 nm, η ποικιλία των PCE τιμών δεν είναι

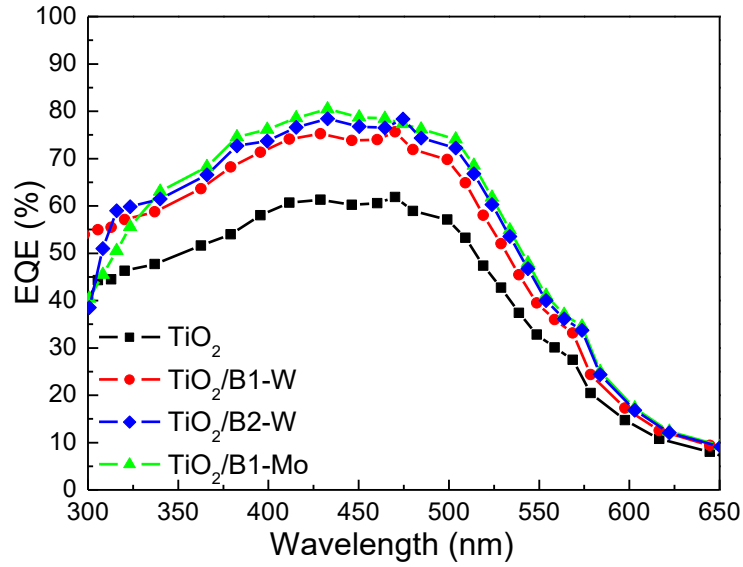
σημαντική, γεγονός που αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων των POMs στη στερεή κατάσταση. Σημειώνεται, ότι τα υμένια POM έχουν ένα νανοσωματίδιο με μορφολογία παρόμοια με αυτή της επιφάνειας, το οποίο δεν μεταβλήθηκε σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται από τις εικόνες AFM στα Σχήματα 5.6-5.8. Στο Σχήμα 5.5β φαίνονται τα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V), υπό προσομοίωση φωτός AM 1.5G ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , 1 ήλιος), για τις συσκευές P3HT:PC<sub>71</sub>BM τροποποιημένων στρωμάτων TiO<sub>2</sub> POM διαφοράς πάχους 10 nm, με τις καλύτερες επιδόσεις.



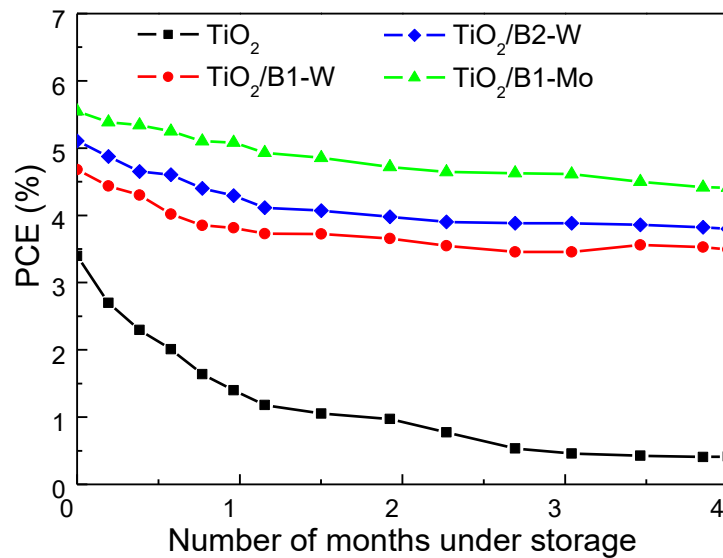
(α)



(β)

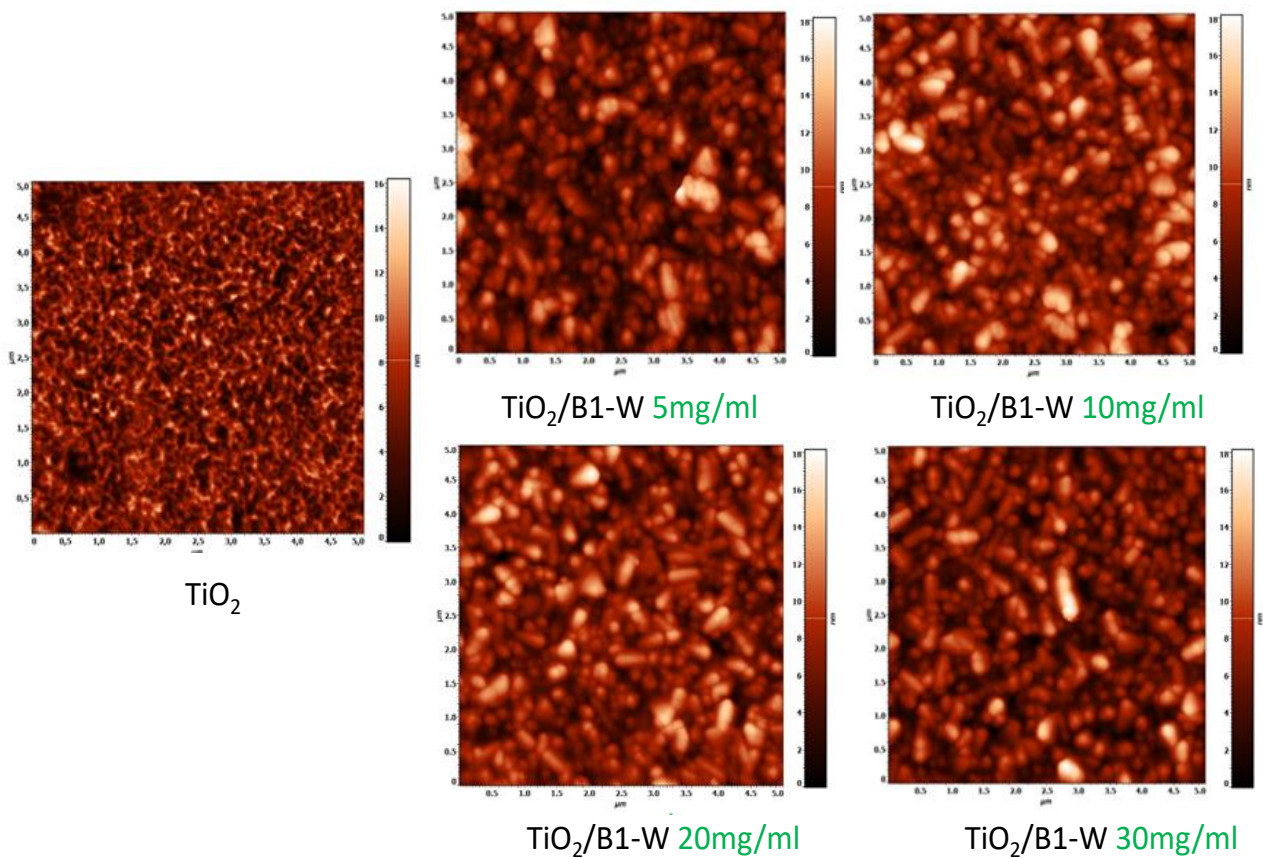


(γ)



(δ)

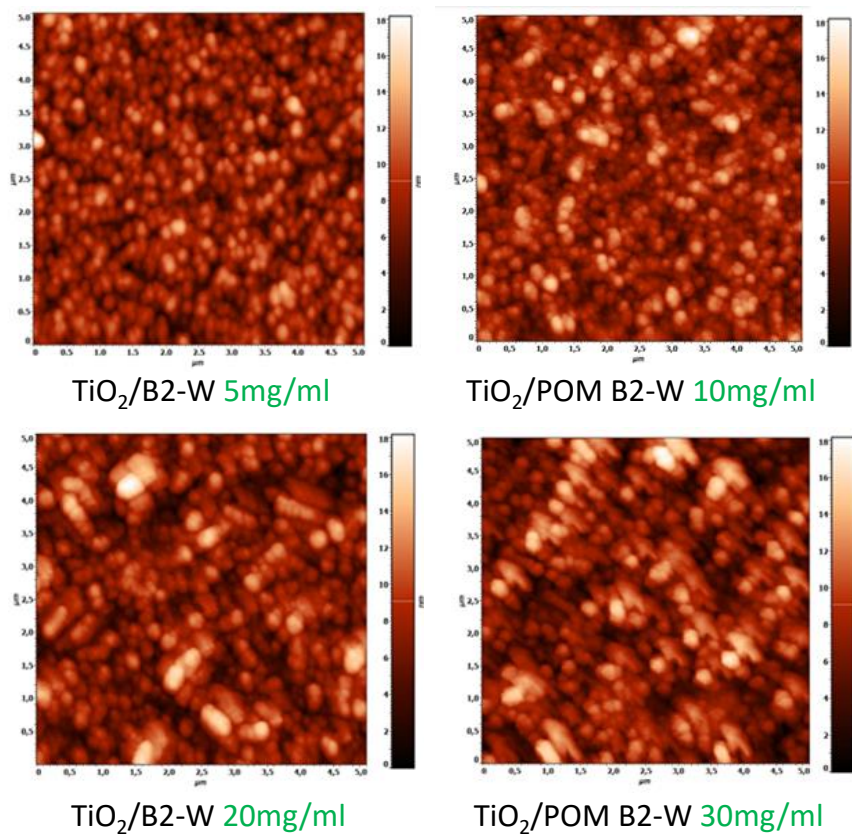
Σχήμα 5.5: α) Διακύμανση των τιμών PCE για συσκευές με βάση P3HT:PC<sub>71</sub>BM και τροποποιημένο TiO<sub>2</sub>, β) χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V), υπό φωτισμό (1 ήλιος) των ίδιων συσκευών, γ) τιμές εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (external quantum efficiency, EQE) πριν και μετά την τροποποίησή τους στη διεπαφή, δ) Χρονική εξάρτηση της απόδοσης των συσκευών.



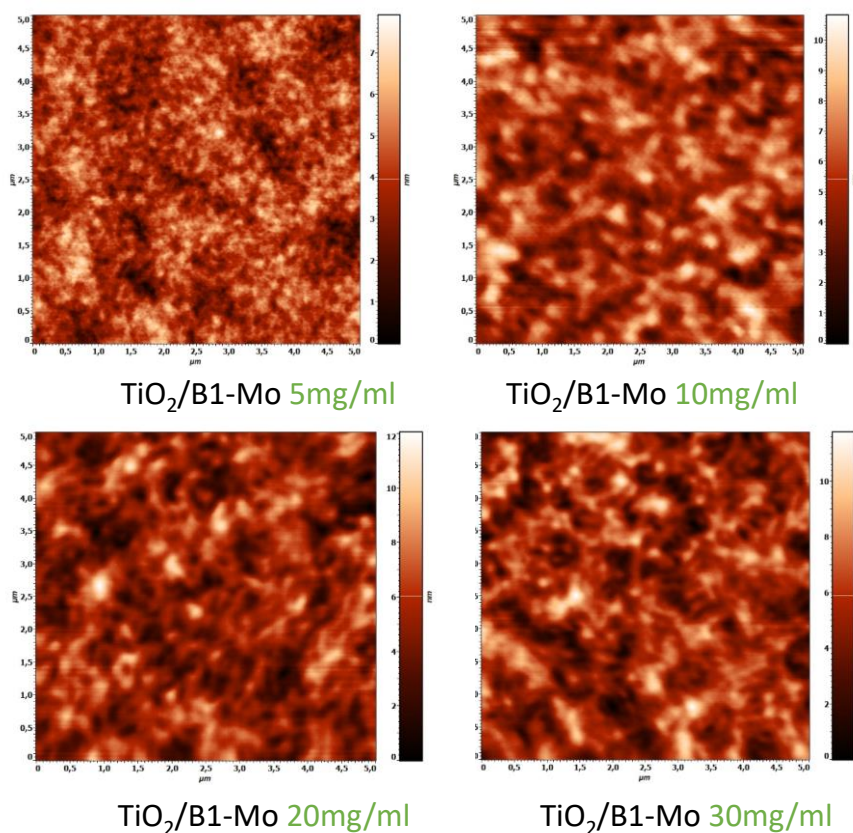
Σχήμα 5.6: 2D AFM τοπογραφία (5x5  $\mu\text{m}$ ) του  $\text{TiO}_2$  προ και μετά τροποποίησης με B1-W από διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.



Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες



Σχήμα 5.7: 2D AFM τοπογραφία (5x5 μm) του  $\text{TiO}_2$  τροποποιημένο με B2-W διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.

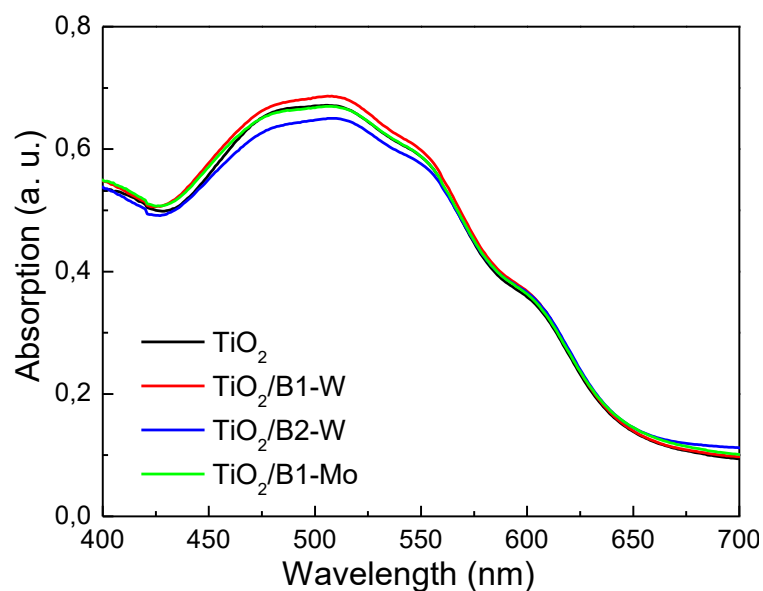


Σχήμα 5.8: 2D AFM τοπογραφία (5x5 μm) of  $\text{TiO}_2$  τροποποιημένα με B1-Mo διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.

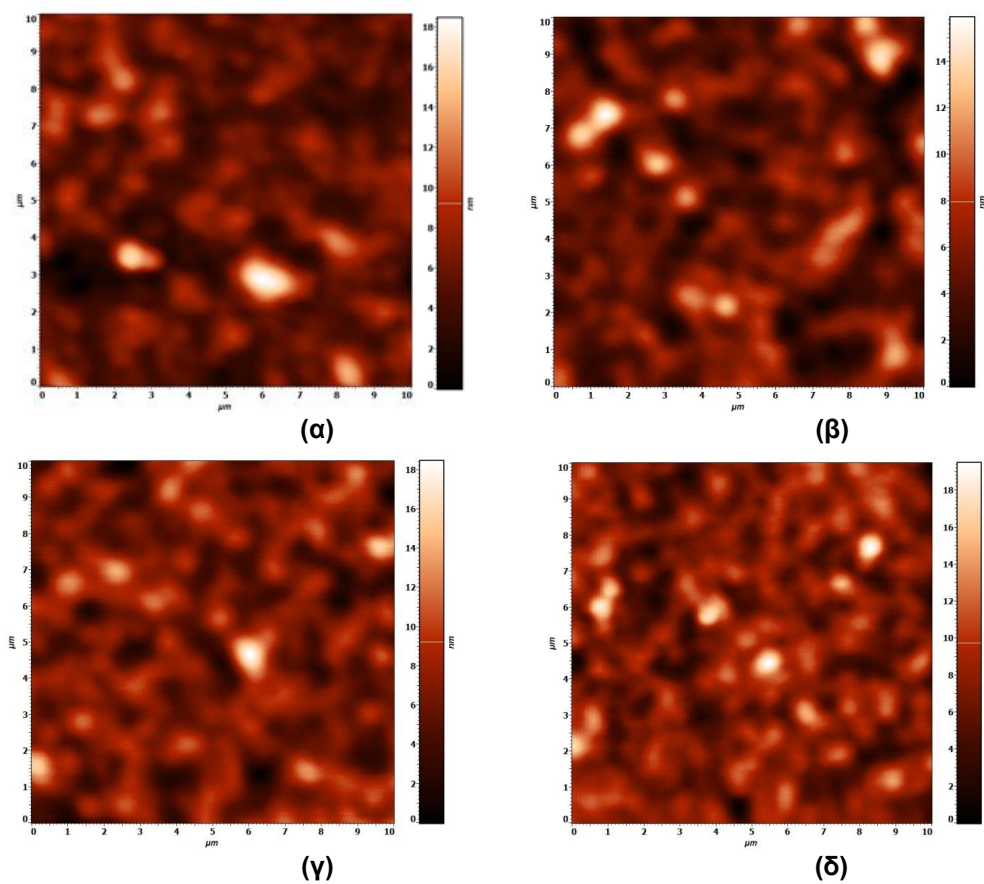
P3HT:PC <sub>71</sub> BM						
Modifier	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE(%)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
	9.9 (±0.10)	0.60 (±0.01)	0.57 (±0.02)	3.4 (±0.20)	3.7	1100
B1-W	11.4 (±0.12)	0.63 (±0.01)	0.65 (±0.02)	4.7 (±0.15)	1.9	2350
B2-W	12.0 (±0.14)	0.65 (±0.01)	0.66 (±0.02)	5.1 (±0.15)	1.9	2400
B1-Mo	12.5 (±0.11)	0.66 (±0.01)	0.67 (±0.02)	5.4 (±0.15)	1.4	2700
PTB7:PC <sub>71</sub> BM						
	13.2 (±0.25)	0.69 (±0.02)	0.64 (±0.01)	5.8 (±0.30)	7.1	600
B1-W	16.5 (±0.25)	0.75 (±0.01)	0.67 (±0.01)	8.3 (±0.25)	3.3	1780
B2-W	16.8 (±0.25)	0.76 (±0.01)	0.69 (±0.01)	8.8 (±0.20)	2.4	1990
B1-Mo	17.3 (±0.25)	0.76 (±0.01)	0.69 (±0.01)	9.1 (±0.20)	2.2	2260

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά συσκευής πολυμερικών ηλιακών κελιών με δομή FTO/TiO<sub>2</sub>(POM)/active layer /MoO<sub>x</sub>/Al (βασικές τιμές και διακυμάνσεις ήταν αποτέλεσμα μιας συλλογής 15 ανεξάρτητων συσκευών).

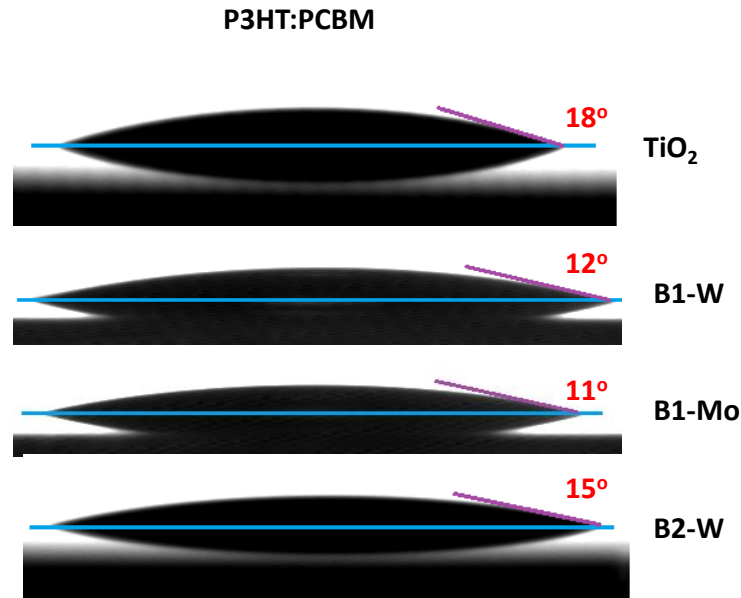
Ο πίνακας 5.1 παρουσιάζει τη συνολική φωτοβολταϊκή επίδοση των συσκευών. Μετά την εναπόθεση διεπιφανειακής στρώσης POM στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, όλες οι συσκευές έδειξαν αυξημένο ρεύμα βραχυκύκλωσης (J<sub>sc</sub>), τάση ανοικτού κυκλώματος (V<sub>oc</sub>) και συντελεστή πλήρωσης (FF) με τιμές που ξεκινούν από 9,9 mA cm<sup>-2</sup>, 0.60 V και 0.57, αντίστοιχα, για τη συσκευή με TiO<sub>2</sub> και φτάνοντας τα 12,5 mA cm<sup>-2</sup>, 0,66 V και 0,67, αντίστοιχα, για τη διάταξη όπου το TiO<sub>2</sub> τροποποιήθηκε επιφανειακά με χρήση του B1-Mo. Παρά το γεγονός ότι η συσκευή με B1-Mo POM επιδεικνύει την καλύτερη απόδοση, αποδίδοντας ένα PCE 5,4%, υψηλές αποδόσεις έχουν επίσης και οι συσκευές με B1-W και, ιδιαίτερα, με B2-W. Η αύξηση των ρευμάτων βραχυκύκλωσης (J<sub>sc</sub>) και συντελεστή πλήρωσης (FF) αποδίδεται στη μείωση της σειριακής αντίστασης και την αύξηση της παράλληλης αντίστασης των συσκευών κατά την τροποποίησή τους με POM. Αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω από την μείωση του ρεύματος κορεσμού υπό σκοτάδι και την ενίσχυση του ορθού ρεύματος των τροποποιημένων δίοδων, όπως αποδεικνύεται από τα χαρακτηριστικά J-V υπό σκοτάδι. Σημειώνεται ότι, η αύξηση του J<sub>sc</sub> δεν αποδόθηκε σε αυξημένη απορρόφηση φωτός (Σχήμα 5.9) ή/και στην καλύτερη νανομορφολογία του ενεργού στρώματος στην κορυφή του TiO<sub>2</sub>/POM υμενίου σε σύγκριση με το γυμνό TiO<sub>2</sub> (Σχήμα 5.10), αλλά θα μπορούσε εν μέρει να αποδοθεί στην καλύτερη πρόσφυση του φωτοενεργού μείγματος πάνω στο B1-Mo τροποποιημένο TiO<sub>2</sub> υπόστρωμα, όπως αποδεικνύεται από τις υπό γωνία μετρήσεις επαφής που φαίνονται στο Σχήμα 5.11. Επιπλέον, η παρατηρούμενη αύξηση της V<sub>oc</sub> πρέπει να αποδοθεί στη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια δεδομένου ότι οι απώλειες λόγω επανασύνδεσης είναι βασικές κατά το προσδιορισμό του V<sub>oc</sub>.



Σχήμα 5.9: UV-vis μετρήσεις απορρόφησης των P3HT:PC<sub>71</sub>BM υμενίων σε TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub>/POM στρώματα.



Σχήμα 5.10: 2D AFM τοπογραφίες επιφάνειας (10x10 μm) P3HT:PC<sub>71</sub>BM υμενίων πάχους ~150 nm εναποτιθέμενα σε (α) TiO<sub>2</sub>, (β) TiO<sub>2</sub>/B1-W, (γ) TiO<sub>2</sub>/B2-W και (δ) TiO<sub>2</sub>/B1-Mo υμένια.

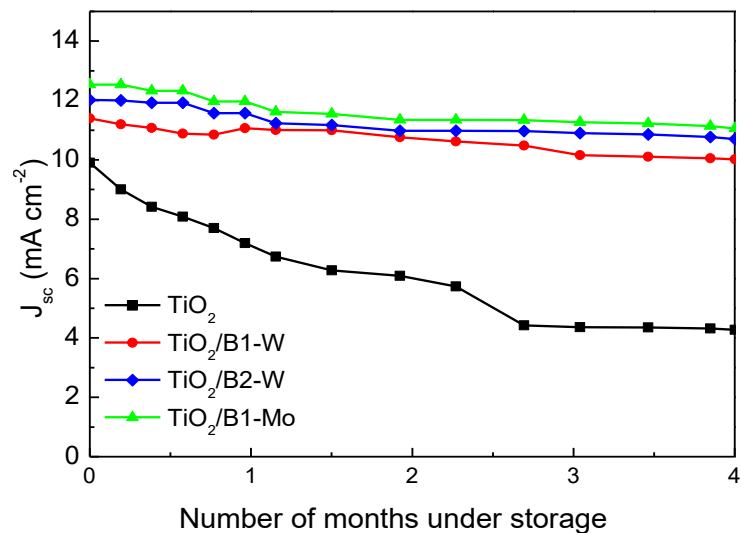


**Σχήμα 5.11:** Μετρήσεις υπό γωνία επαφής του P3HT:PC<sub>71</sub>BM σε TiO<sub>2</sub> με και χωρίς POM τροποποιήσεις.

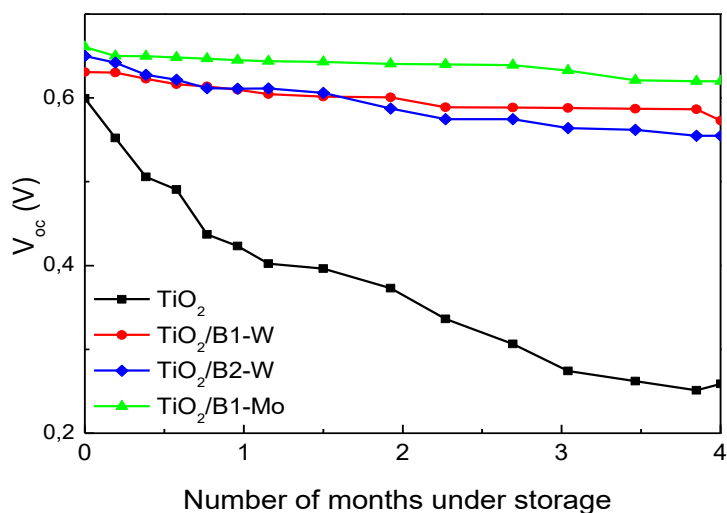
Το Σχήμα 5.5γ φαίνεται η αντίστοιχη εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) των συσκευών αυτών πριν και μετά την τροποποίηση στη διεπαφή. Ένα παρόμοιο σχήμα λαμβάνεται από τα φάσματα EQE των συσκευών αυτών, χωρίς να υπάρχει συνεισφορά πέρα από το όριο απορρόφησης του P3HT (Σχήμα 5.9), που συμφωνεί με την αμελητέα οπτική πυκνότητα των στρωμάτων διασύνδεσης αυτών των μορίων σε σχέση με εκείνη της P3HT. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η τροποποίηση της διεπιφάνειας προκλήθηκε από αυτά τα μόρια POM και όχι από τη συλλογή φωτός. Επιπλέον, εκτός από την αποτελεσματικότερη μετατροπή φωτονίων σε ρεύμα απόδοσης, η διάρκεια ζωής των συσκευών TiO<sub>2</sub> που χρησιμοποιούν POM στη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>/φωτοενεργού στρώματος βελτιώνεται ουσιαστικά όπως φαίνεται στα σχήματα 5.5δ, και 5.12 α, β και γ, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή συναρτήσεως του χρόνου του PCE, JSC, V<sub>oc</sub> και FF. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των συσκευών με τροποποιημένα στρώματα συλλογής ηλεκτρονίων έδειξαν υψηλή περιβαλλοντική σταθερότητα, έχοντας ως συνολικό αποτέλεσμα τη διατήρηση του 80% της αρχικής τιμής PCE μετά την αποθήκευση τους υπό σκοτάδι σε συνθήκες περιβάλλοντος για 4 μήνες. Αντίθετα, η τιμή PCE της συσκευής αναφοράς μειώθηκε σχεδόν στο 30% της αρχικής τιμής, κατά την αποθήκευση της υπό τις ίδιες συνθήκες. Αυτή η δραματική αύξηση της περιβαλλοντικής σταθερότητας, των συσκευών που χρησιμοποιούν POM τροποποιημένα TiO<sub>2</sub> στρώματα, αποδίδεται στην παθητικοποίηση των ελαττωμάτων και των παγίδων ηλεκτρονίων που υπάρχουν στην επιφάνεια των υμενίων TiO<sub>2</sub>. Αυτό υποστηρίζεται από τις μετρήσεις φωτοδιαύγειας σταθερής κατάστασης φωτοδιαύγειας (steady state photoluminescence, PL) σε γυμνά και POM επικαλυμμένα δείγματα TiO<sub>2</sub> όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13. Οι κορυφές που παρατηρήθηκαν στο φάσμα του TiO<sub>2</sub> υμενίου προέρχονται κυρίως από τις ατέλειες της επιφάνειας, όπως τα κενά οξυγόνου. Οι αντίστοιχες κορυφές έντασης των στρωμάτων TiO<sub>2</sub>/POM εμφανίζουν σημαντική μείωση, ενώ το συνολικό φάσμα είναι σημαντικά μικρότερης έντασης, σε σύγκριση με τα γυμνά TiO<sub>2</sub>. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι τα τελευταία δείγματα εμφανίζουν παθητικοποιημένες επιφάνειες. Η παθητικοποίηση των επιφανειακών ατελειών μειώνει

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

τις απώλειες λόγω επανασύνδεσης στη διεπαφή  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ , προωθώντας την αποτελεσματικότερη μεταφορά και διαχωρισμό τους, ενισχύοντας έτσι σημαντικά την απόδοση της συσκευής και τη διάρκεια ζωής της.

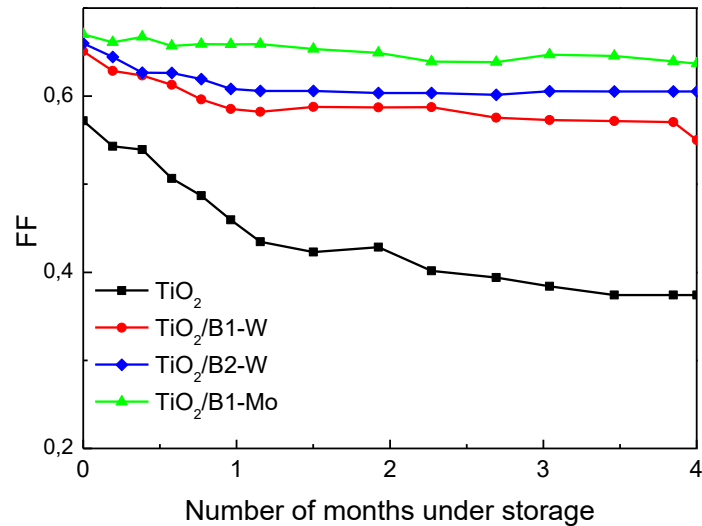


(α)



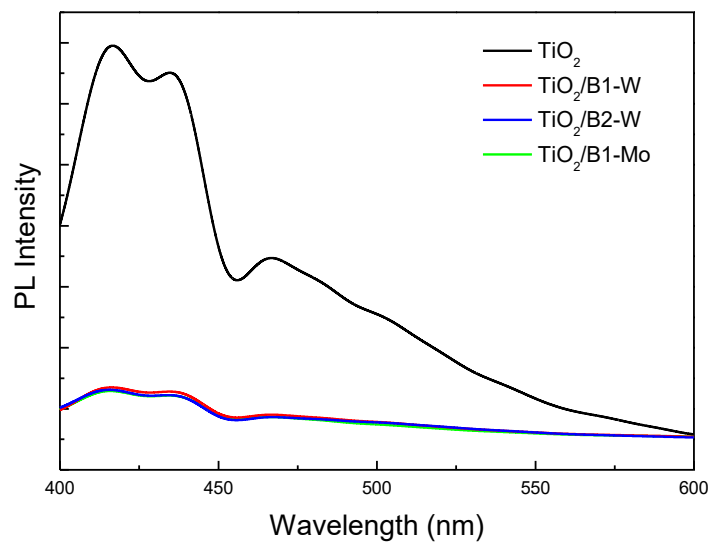
(β)





(γ)

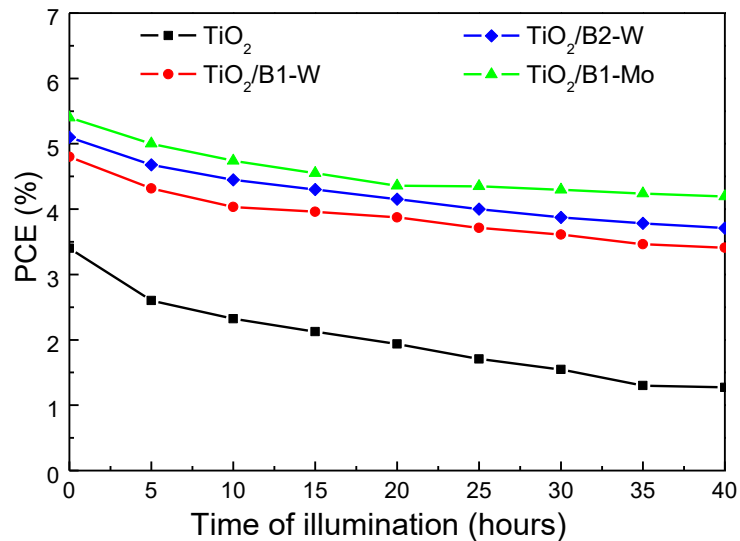
Σχήμα 5.12: Χρονική εξάρτηση των (α)  $J_{sc}$ , (β)  $V_{oc}$  και (γ) FF του P3HT:PC<sub>71</sub>BM σε μη εγκλωβισμένες συσκευές χρησιμοποιώντας στρώματα TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub>/POM.



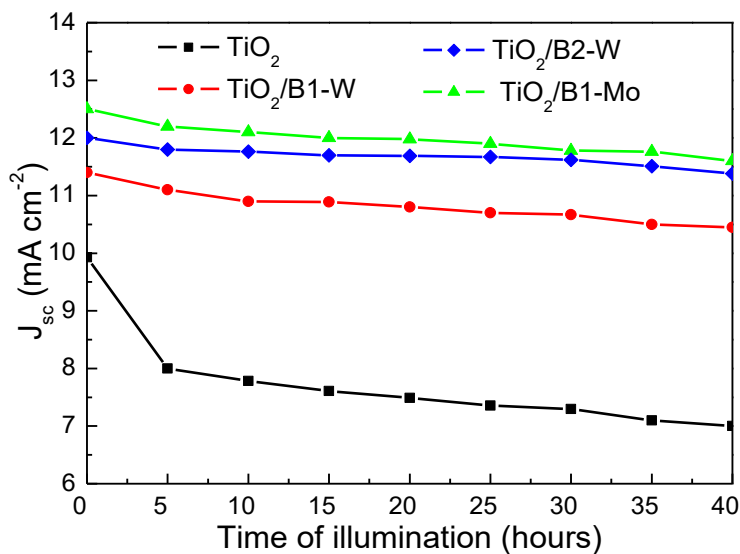
Σχήμα 5.13: Μετρήσεις σταθερή κατάσταση φωτοδιαύγειας (PL) σε TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub>/POM στρώματα ( $\lambda_{exc}=325$  nm).

Η φωτοσταθερότητα των ηλιακών κελιών αποτελεί επίσης βασική προϋπόθεση για την εμπορευματοποίηση αυτής της τεχνολογίας. Ένας από τους βασικούς στόχους της μελέτης είναι να δούμε αν η TiO<sub>2</sub> / P3HT διεπαφή μπορεί να τροποποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι διατάξεις να γίνουν πιο σταθερές υπό συνεχή φωτισμό. Ως εκ τούτου, διερευνήθηκε η φωτοσταθερότητα των οργανικών φωτοβολταϊκών, χρησιμοποιώντας συσκευές με στρώματα TiO<sub>2</sub>/POM για τη συλλογή ηλεκτρονίων και βάση P3HT:PC<sub>71</sub>BM, εκθέτωντας τα υπό συνεχή φωτισμό AM1.5G. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.14α, μετά από 40 ώρες φωτισμού το PCE της συσκευής με γυμνό στρώμα TiO<sub>2</sub> ουσιαστικά μειώνεται στο 40% της αρχικής τιμής, ενώ μια πολύ μικρότερη μείωση παρατηρείται στις συσκευές που χρησιμοποιούν το POM για διεπιφανειακή

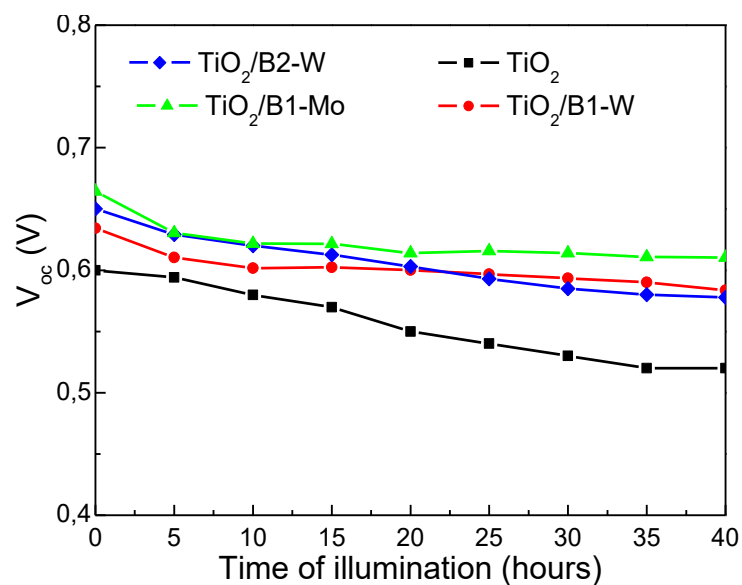
τροποποίηση του  $\text{TiO}_2$ . Οι τιμές των  $J_{\text{sc}}$ , και  $V_{\text{oc}}$  μειώνονται με παρόμοιο τρόπο με εκείνο του PCE στις συσκευές αυτές, ενώ ο FF παραμένει αρκετά σταθερός στις τροποποιημένες συσκευές (Σχήματα 5.14β, 5.14γ και 5.14δ). Δεδομένου ότι τα ηλιακά κελιά διαφέρουν μόνο στα στρώματα συλλογής ηλεκτρονίων, οι διαφορές στη συνολική φωτοσταθερότητα τους μπορούν να αποδοθούν στα στρώματα αυτά. Η μειωμένη σταθερότητα των μη τροποποιημένων συσκευών κατά την έκθεση τους στο φως μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Είναι γνωστό ότι τα άτομα οξυγόνου προσροφώνται επί των επιφανειακών ελαττωμάτων του  $\text{TiO}_2$  και αντιδρούν με τις σπές που δημιουργούνται κατά την έκθεση τους στο φως, δημιουργώντας έτσι βαθιές παγίδες που οδηγούν στην επανασύνδεση φορτίου. Η POM τροποποίηση στη διεπιφάνεια των  $\text{TiO}_2$  οδηγεί σε μια ισχυρή αδρανοποίηση των παγίδων, όπως αποδεικνύεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα μας. Κατά συνέπεια, η μείωση της ποσότητας των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου κάνει τα  $\text{TiO}_2$  υμένα μας πολύ ανθεκτικά στη διαδικασία φωτοϋποβάθμισης. Η μικρή μείωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της συσκευής, κατά τη χρήση τροποποιημένων στρωμάτων  $\text{TiO}_2$ , θα μπορούσε να αποδοθεί σε μηχανισμούς υποβάθμισης που επηρεάζουν το ενεργό στρώμα, κοινούς για όλες τις συσκευές.



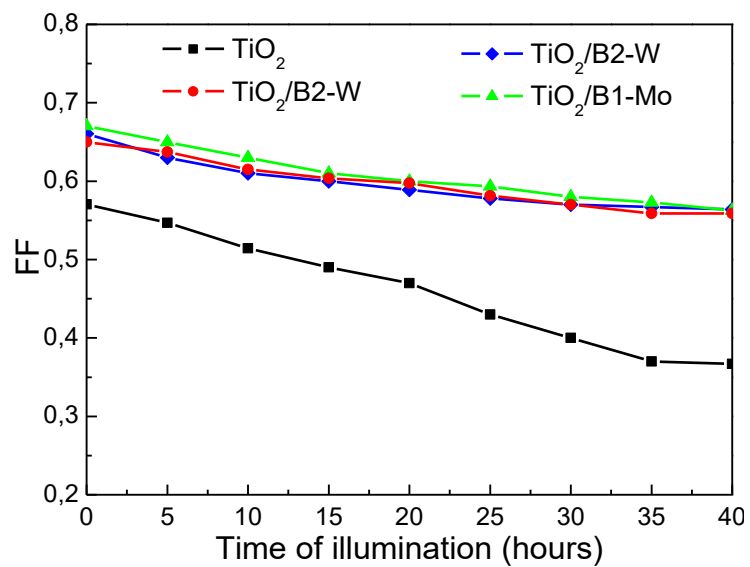
(α)



(β)



(γ)



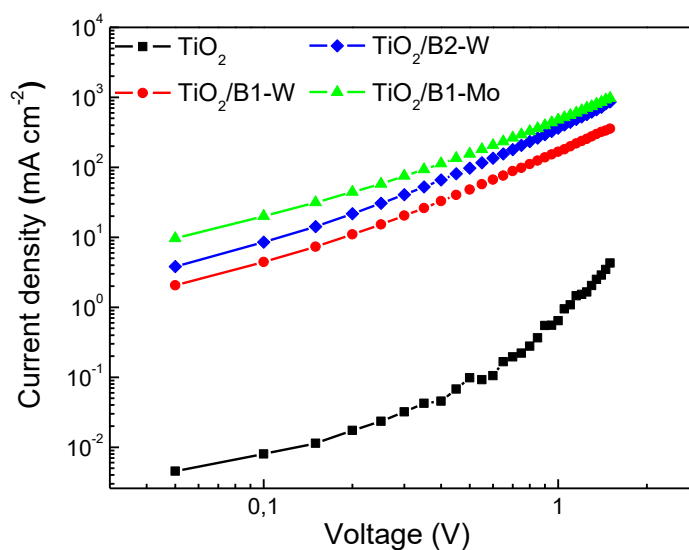
(δ)

Σχήμα 5.14: Οι τιμές των PCE, J<sub>SC</sub>, V<sub>oc</sub> και FF μετά από 40 ώρες φωτισμού των συσκευών με βάση P3HT:PC<sub>71</sub>BM και διαφορετικά στρώματα TiO<sub>2</sub>.

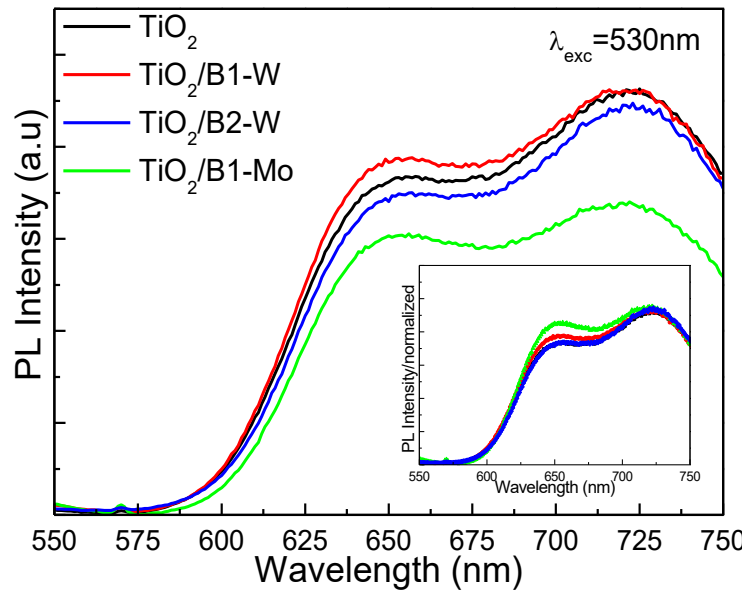


Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

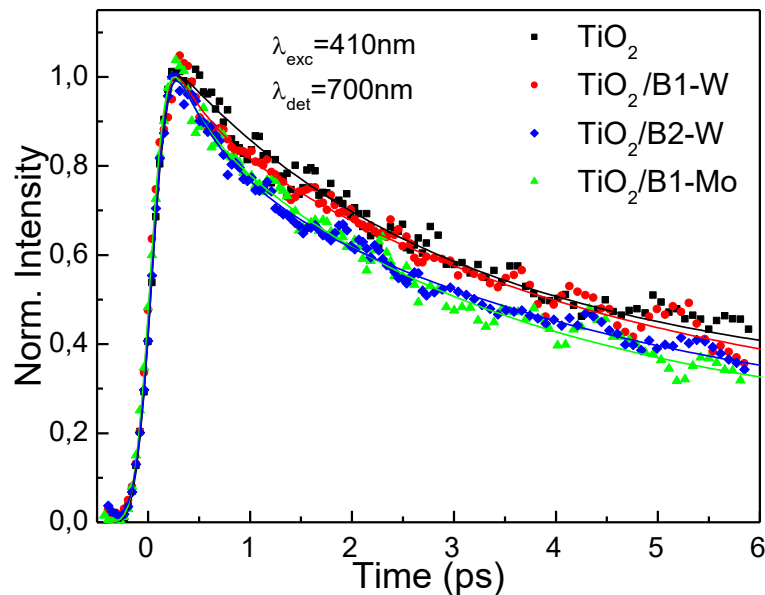
Η αδρανοποίηση παγίδων μειώνει τις επανασυνδέσεις των φωτοπαραγόμενων φορέων με αποτέλεσμα την σημαντική ενίσχυση του ρυθμού μεταφοράς και εξαγωγής ηλεκτρονίων, όπως αποδεικνύεται από τα J-V χαρακτηριστικά συσκευών εξαγωγής ηλεκτρονίων με δομή FTO/TiO<sub>2</sub>/POM/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/Al (Σχήμα 5.15). Σημαντικά αυξημένες πυκνότητες ρεύματος παρατηρήθηκαν για τις συσκευές TiO<sub>2</sub> με χρήση των POM, αποκαλύπτοντας βελτιωμένα χαρακτηριστικά μεταφοράς/συλλογής ηλεκτρονίων.



Σχήμα 5.15: J-V χαρακτηριστικές καμπύλες (υπό σκοτάδι) συσκευών εξαγωγής ηλεκτρονίων με βάση P3HT:PC<sub>71</sub>BM πριν και μετά την τροποποίηση των TiO<sub>2</sub> στρωμάτων.



(α)

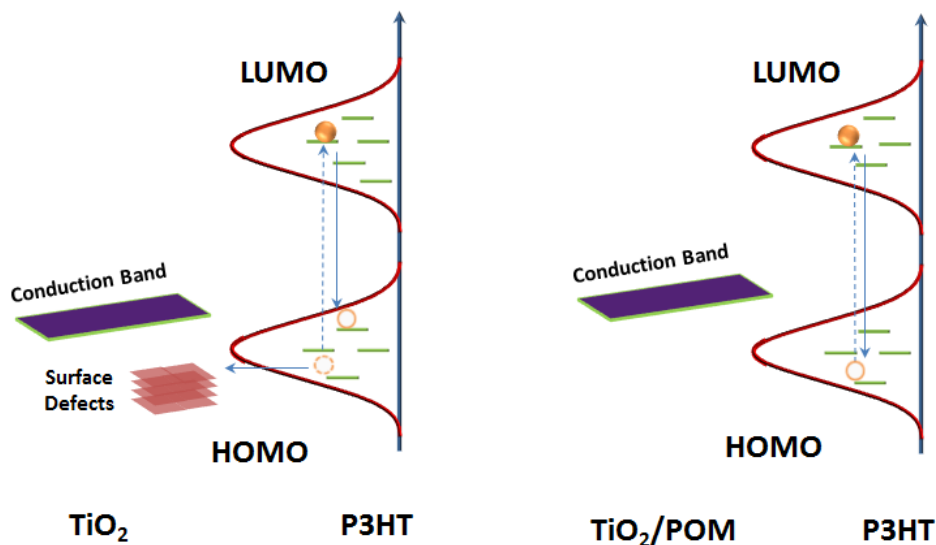


(β)

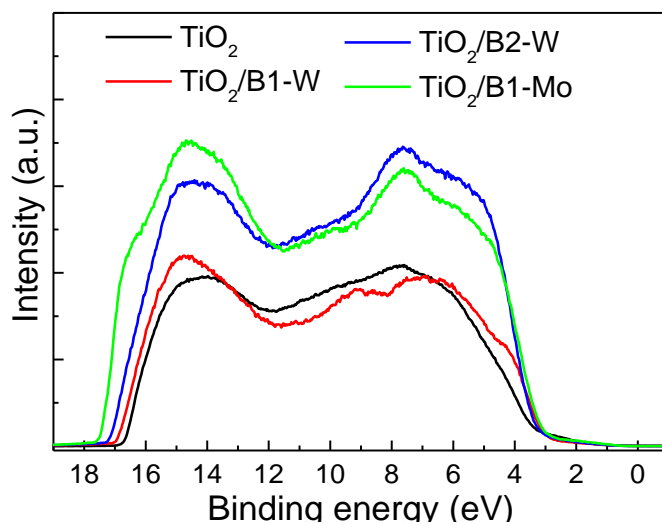
Σχήμα 5.16: α) Σταθερής κατάστασης PL φάσματος και β) μεταβολή της PL δυναμικής των P3HT εναποτιθέμενα σε  $\text{TiO}_2$ .

Επομένως, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι τα διεπιφανειακά υμένα POM μπορούν να διευκολύνουν το διαχωρισμό φορτίου και/ή την επανασύνδεση στις διεπαφές P3HT/ $\text{TiO}_2$ /POM. Έγιναν μετρήσεις φωτοφωταύγειας PL υπό σταθερές συνθήκες σε συνάρτηση με το χρόνο για να εξεταστούν οι φωτοφυσικές διαδικασίες πριν και μετά την τροποποίηση της διεπαφής. Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζονται τα φάσμα σταθερής κατάστασης PL του P3HT εναποτιθέμενο σε υποστρώματα  $\text{TiO}_2$  τροποποιημένα με POM ή όχι. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των εκπομπών P3HT εμφανίζονται περίπου στα 650 και 720 nm και αντιστοιχούν στη μετάβαση 0-0 και τις 0-1 και 0-2 πλευρικές

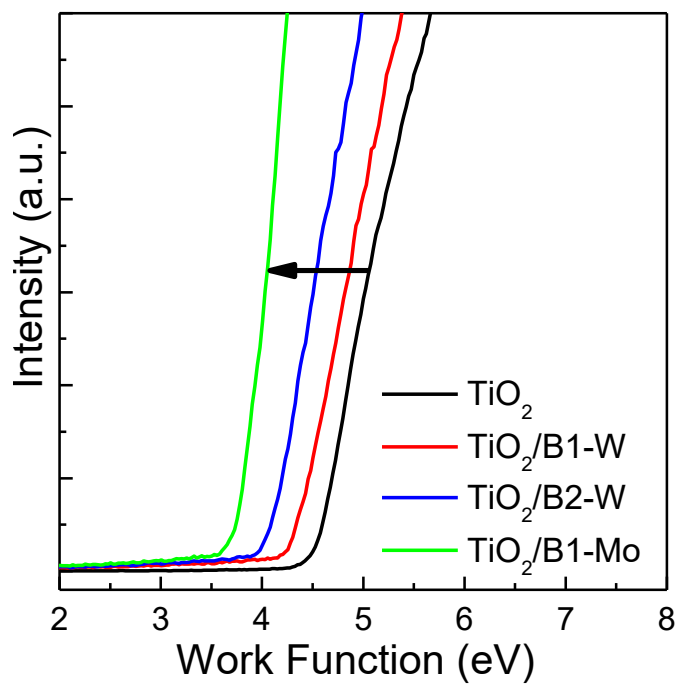
ζώνες. Η παθητικοποίηση των ελαττωματικών καταστάσεων του  $\text{TiO}_2$  κατά την επίστρωση του με τα στρώματα POM, αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση της έντασης PL του P3HT καθώς αναστέλλεται ο εγκλωβισμός ηλεκτρονίων από τις παγίδες του  $\text{TiO}_2$ . Από την άλλη πλευρά, λόγω της ιδιότητας των POMs να δέχονται ηλεκτρόνια, αναμένουμε διαχωρισμό εξιτονίων στη διεπιφάνεια πολυμερούς/POM. Τα φάσματα PL των P3HT σε  $\text{TiO}_2$ , B1-W/ $\text{TiO}_2$  και B2-W/ $\text{TiO}_2$  στρώματα είναι σχεδόν ίδιας έντασης, ενώ για P3HT σε B1-Mo/ $\text{TiO}_2$ , η ένταση PL είναι πολύ μειωμένη, γεγονός που αποτελεί σαφή ένδειξη της ενισχυμένης ικανότητας αποδοχής ηλεκτρονίων του B1-Mo. Σημειώνουμε ότι η απόσβεση είναι υψηλότερη για την κορυφή χαμηλότερης ενέργειας PL (720nm) έναντι της υψηλότερης (650nm), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.15 (όπου τα φάσματα εμφανίζονται κανονικοποιημένα). Αυτό θα μπορούσε να είναι το αποτέλεσμα της αδρανοποίησης των παγίδων στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , μέσω τροποποίησης της διεπαφής POM και την σχετική ενίσχυση των εκπομπών υψηλότερης ενέργειας του P3HT. Αυτές οι παγίδες βρίσκονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  και ως εκ τούτου είναι σχεδόν ευθυγραμμισμένες με τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις των υψηλότερα κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (HOMO) του P3HT (Σχήμα 5.17), υποθέτοντας ότι έχουμε κατανομή Gauss στο HOMO. Η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων οπών που προέρχονται από τα κατώτερα επίπεδα HOMO του P3HT, με τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια του  $\text{TiO}_2$ , μπορεί να απαλείψει τις υψηλότερες ενεργειακές μεταβάσεις του P3HT. Η αδρανοποίηση των παγίδων της επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  μειώνει τις συγκεκριμένες απώλειες επανασύνδεσης και αυξάνει τις ενεργειακά υψηλά μεταβάσεις της ακτινοβολίας του φωτοαπορροφητή.



Σχήμα 5.17: Επιτρεπτές μεταβάσεις σε P3HT εναποτιθέμενα σε  $\text{TiO}_2$  (αριστερά) και POM (δεξιά) τροποποιημένα  $\text{TiO}_2$  στρώματα.

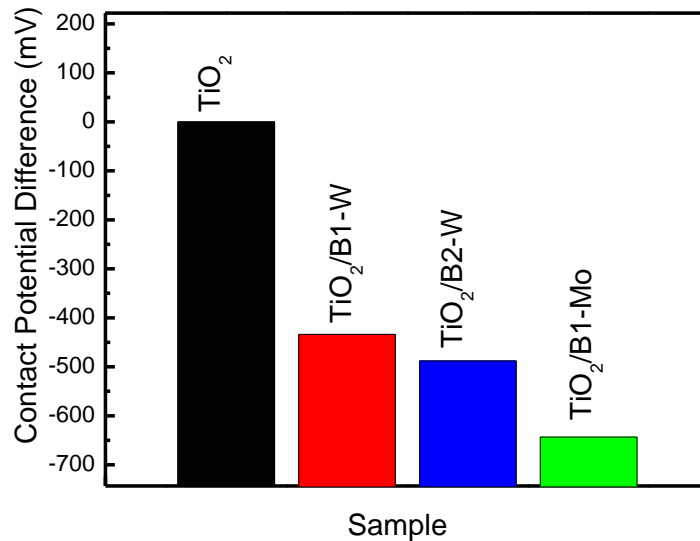


(α)

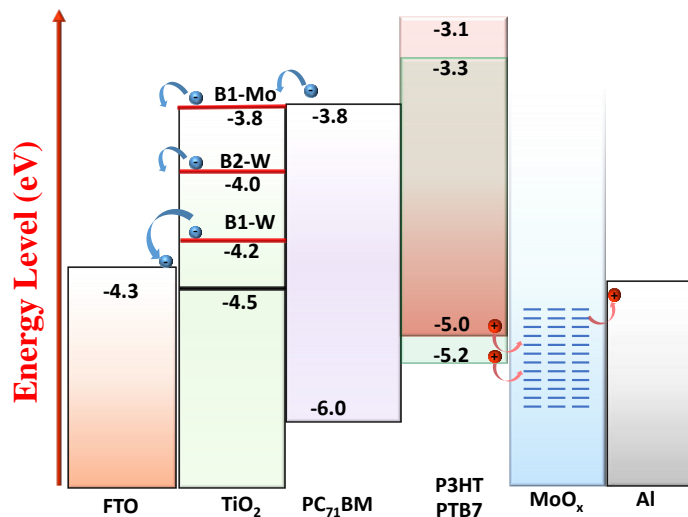


(β)

Σχήμα 5.18: (α) Τα φάσματα UPS και (β) η μεταβολή του  $W_F$  όπως προκύπτει από την αρχή της περιοχής αποκοπής των ίδιων φασμάτων  $\text{TiO}_2$  και μετά από την τροποποίηση των POM.



(α)

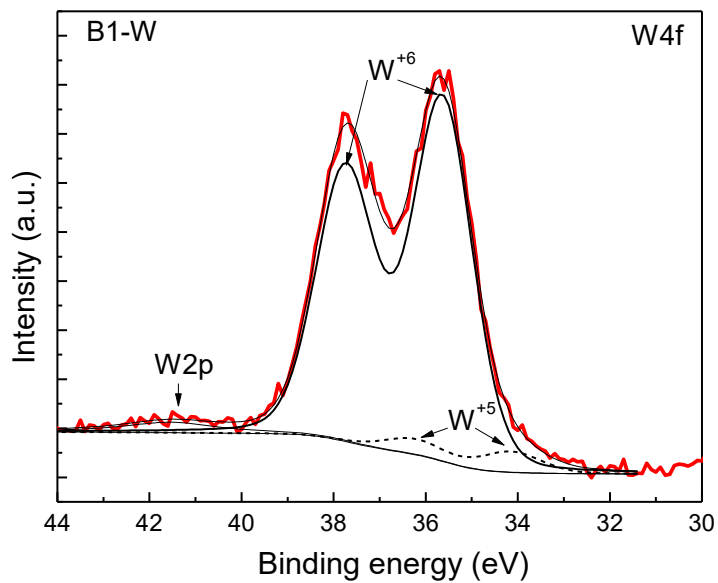


(β)

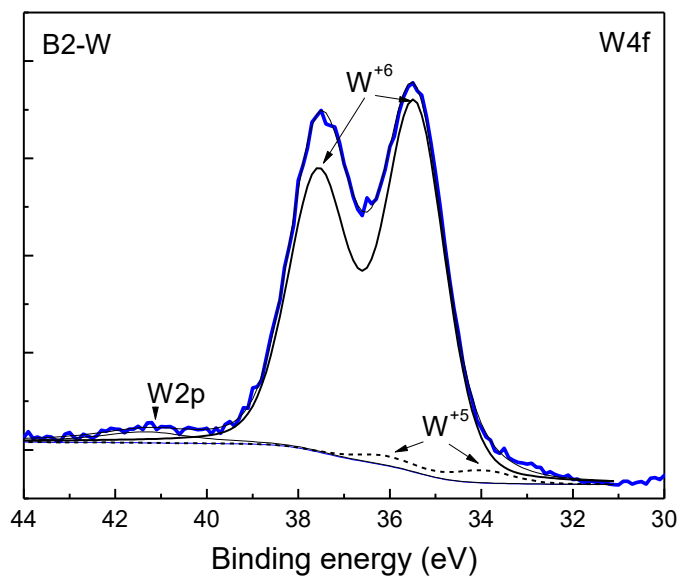
Σχήμα 5.19: (α) Διάγραμμα μετρήσεων Kelvin παρόμοιων επιφανειών TiO<sub>2</sub>. (β) Ενεργειακό διάγραμμα της συσκευής με δομή FTO/TiO<sub>2</sub>/POM/ενεργό στρώμα(P3HT ή PTB7:PC<sub>71</sub>BM)/MoO<sub>x</sub>/Al. Φαίνεται η εξέλιξη του W<sub>F</sub> του TiO<sub>2</sub> προς χαμηλότερες τιμές μετά την τροποποίηση POM.

Εξετάσαμε περαιτέρω τα στρώματα TiO<sub>2</sub>, με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) όπως δείχνουμε στο σχήμα 5.18α, προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει οποιαδήποτε αλλαγή στα ενεργειακά επίπεδα του TiO<sub>2</sub> πριν και μετά την τροποποίηση POM. Παρατηρούμε ότι το έργο εξόδου (W<sub>F</sub>) του TiO<sub>2</sub> (Σχήμα 5.18β) μειώνεται από 4,5 eV σε 4,2, 4,0 και 3,8 eV μετά την τροποποίηση με το B1-W, B2-W και B1-Mo, αντίστοιχα. Η επίστρωση ενός μεταλλικού οξειδίου με ένα λεπτό στρώμα από ένα άλλο υλικό μπορεί να προκαλέσει συχνά μια μετατόπιση στα επίπεδα ενέργειας λόγω τροποποίησης (αδρανοποίηση) στις καταστάσεις της επιφάνειας του οξειδίου και/ή στη μεταφορά φορτίου μεταξύ του τροποποιητή και του μεταλλικού

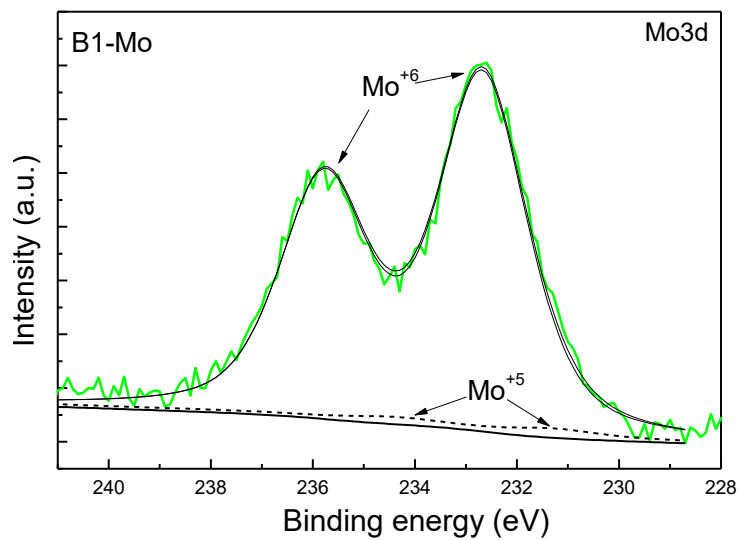
οξειδίου. Η αλλαγή στο έργο εξόδου του  $\text{TiO}_2$  μετά τη διεπιφανειακή τροποποίηση με POM, την οποία παρατηρούμε εδώ, θα μπορούσε να αποδοθεί στην αδρανοποίηση της επιφανείας του  $\text{TiO}_2$  μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από το POM. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι ατέλειες της επιφανείας του  $\text{TiO}_2$  είναι κυρίως οι κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες είναι επιρρεπείς στην παγίδευση ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας περιοχής διακένωσης στο αρχικό δείγμα. Χρησιμοποιώντας τα POM, η αδρανοποίηση των ατελειών προκαλείται από το σχηματισμό σταθερών αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια του οξειδίου μετάλλου, μειώνοντας έτσι την περιοχή απογύμνωσης που υπάρχει στα μη παθητικοποιημένα υμένια  $\text{TiO}_2$ . Το αρνητικό φορτίο προέρχεται από τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMOs) των ανιόντων POM, που σύμφωνα με τις προηγούμενες μας μετρήσεις, αναμένεται να βρίσκονται πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ . Αυτά τα LUMOs αναμένεται να καταληφθούν από ηλεκτρόνια, επειδή τα POM μας φαίνονται να είναι υποστοιχειομετρικά (όπως προκύπτει από τα επίπεδα του μεταλλικού πυρήνα των φασμάτων XPS που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.20). Ακόμα με την αύξηση του φορτίου του ανιόντος (από 7 για το B1-W και 9 για το B2-W) και την αποτελεσματικότερη μεταφορά ηλεκτρονίων από το POM, με το υψηλότερο ποσοστό αρνητικού επιφανειακού φορτίου στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$ , αναμένεται η μείωση του έργου εξόδου ( $W_F$ ) να είναι όλο και εντονότερη. Επιπλέον, η συσσώρευση αρνητικά φορτισμένων φορέων στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$  έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση του έργου εξόδου προς τα αρνητικά, κάτι στο οποίο φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο και το μεταλλικό άτομο. Με την αλλαγή από W (για B1-W) σε Mo (για B1-Mo) το  $W_F$  μειώνεται κατά 0,4 eV. Αυτό ενδέχεται να είναι συνέπεια των υψηλότερων τιμών της κινητικότητας που απορρέουν από την κατάληψη από ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του B1-Mo, η οποία αποτελείται κυρίως από 4d τροχιακά, σε σύγκριση με τα λιγότερο κινητικά ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν την ζώνη αγωγιμότητας του B1-W, που προκύπτουν από ατομικά τροχιακά 5d. Είναι γνωστό ότι τα 4d τροχιακά εμφανίζουν υψηλότερη υπερκάλυψη σε σύγκριση με εκείνη των 5d, λόγω της πιο εκτεταμένη κατανομής της ακτινικής πιθανότητας των τελευταίων. Αυξάνοντας τη τροχιακή υπερκάλυψη μειώνεται η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων η οποία αυξάνει την κινητικότητα των ηλεκτρονίων και, ως εκ τούτου, το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η μείωση του έργου εξόδου του  $\text{TiO}_2$  θα μπορούσε να αυξήσει το εσωτερικό δυναμικό των συσκευών, οι οποίες θα μπορούσαν, εν μέρει, να συμβάλλουν στην αυξημένη  $V_{oc}$ . Επιπλέον, αναμένεται η ενισχυμένη άντληση ηλεκτρονίων από το δέκτη φουλερενίου στο  $\text{TiO}_2$ , ως αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των επιπέδων LUMO, η οποία θα ωφελήσει και το ρεύμα της συσκευής. Σημειώνουμε ότι η μείωση του  $W_F$  του  $\text{TiO}_2$ , μετά την τροποποίηση με POM, υποστηρίχθηκε επίσης από τις μετρήσεις του επιφανειακού δυναμικού των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  με την τεχνική Kelvin Probe. Μετά την εναπόθεση των POM τροποποιητών παρατηρήθηκε έντονη μείωση του επιφανειακού δυναμικού. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά δυναμικού της επαφής σε σχέση με του  $\text{TiO}_2$  ήταν -0,43 V, -0,50 V και -0,65 V για B1-W, B2-W και B1-Mo τροποποιημένα στρώματα  $\text{TiO}_2$ , αντίστοιχα, ακολουθώντας την ίδια τάση με την μείωση των τιμών του  $W_F$  που μετρήθηκαν με την τεχνική UPS σε παρόμοια δείγματα. Έτσι βλέπουμε ότι η μεταφορά και συσσώρευση ηλεκτρονίων στο υμένιο  $\text{TiO}_2$ , μετά την επικάλυψη του με POM, προκαλεί συντονισμό του έργου εξόδου  $W_F$  του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων  $\text{TiO}_2$ . Αυτή η μείωση του  $W_F$  φαίνεται στο σχήμα 5.19β όπου απεικονίζεται το διάγραμμα επιπέδου ενέργειας των διεπαφών FTO/ $\text{TiO}_2$ /POM/P3HT ή PTB7:PC<sub>71</sub>BM, υποθέτοντας ότι υπάρχει ευθυγράμμιση επιπέδων κενού. Για λόγους πληρότητας, παρουσιάζονται επίσης τα επίπεδα ενέργειας του στρώματος συγκέντρωσης οπών  $\text{MoO}_x$ , όπου έχουμε μεταφορά οπών μέσω καταστάσεων κενού, και Al, τα οποία χρησιμοποιούνται στα ολοκληρωμένα ηλιακά κελιά.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.20: Οι XPS κορυφές πυρήνα των (α) και (β) W4f και (γ) Mo 3d μετρούμενες σε B1-W, B2-W και B1-Mo, αντίστοιχα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ-ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ POMs

Δείξαμε, με επιτυχία, ότι σε οργανικά φωτοβολταϊκά η χρήση υδατοδιαλυτών νανοσυμπλεγμάτων POM με ελλειμματική δομή (lacunary), ως διεπιφανειακοί τροποποιητές του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων  $\text{TiO}_2$ , έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση των PCEs, της διάρκειας ζωής και της φωτοσταθερότητας τους υπό συνεχή φωτισμό. Οι τροποποιητές αυτοί προκάλεσαν μείωση του έργου εξόδου  $W_F$  και αύξηση των ποσοστών εξαγωγής ηλεκτρονίων, καθώς και μείωση των απωλειών επανασύνδεσης, σε σύγκριση με το γυμνό  $\text{TiO}_2$  στρώμα, με αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση του PCE. Αυτοί οι διεπιφανειακοί τροποποιητές είναι συμβατοί με οργανικά φωτοβολταϊκά ποικίλων διαφορετικών βάσεων. Επιπλέον, με στόχο τη μείωση της χημειοαπορρόφησης του οξυγόνου, προτείνεται η επικάλυψη του  $\text{TiO}_2$  με POM ώστε να αδρανοποιηθούν οι παγίδες της επιφάνειας, βελτιώνοντας έτσι σημαντικά τη διάρκεια ζωής και τη φωτοσταθερότητα των συσκευών κατά τη παρατεταμένη έκθεση τους στο φως. Η συνολική απόδοση της συσκευής βρέθηκε να εξαρτάται από το συνολικό φορτίο του POM ανιόντος καθώς και από τον τύπο των προσθηκών. Δείξαμε ότι με τη χρήση υδατοδιαλυτών μορίων τύπου-n, όπως POMs με ελλειμματική δομή, ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων, μπορούμε με συστηματικό μοριακό σχεδιασμό να κατασκευάσουμε οργανικά φωτοβολταϊκά εξαιρετικά υψηλής απόδοσης. Τέλος, αναμένουμε ότι τα ευρήματά μας θα είναι καταλυτικά στην ανάπτυξη νέων διεπιφανειακών υλικών, βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα άλλων οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών όπως τα perovskite ηλιακά κελιά.

Σημαντικό βήμα για να πλησιάσουμε στην υλοποίηση οργανικών φωτοβολταϊκών υψηλής απόδοσης είναι η εισαγωγή κατάλληλων υμενίων εξαγωγής φορτίου καθώς και περιοχές επανασύνδεσης φορτίου με στόχο τη μέγιστη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών. Τα τελευταία χρόνια έχει διευρυνθεί αρκετά η χρήση ανόργανων υλικών στη διεπιφάνεια λόγω των καλών ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων αλλά και της καλής περιβαλλοντικής σταθερότητας που παρουσιάζουν. Τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης καθώς έχουν υψηλό έργο εξόδου και deep-lying energy levels έχει αποδειχθεί ότι δημιουργούν καλή ωμική επαφή με το ITO της ανόδου και το δότη της ετεροεπαφής γεγονός που τα κάνει εξαιρετικά ως υμένα εξαγωγής οπών. Έτσι χρησιμοποιούνται επιτυχώς στη διεπιφάνεια εξασφαλίζοντας τη μετακίνηση των φορέων φορτίου με ελάχιστη αντίσταση, οπτικές και ενεργειακές απώλειες. Δίνοντας έμφαση στη βελτίωση των τεχνικών διάλυσης των υμενίων εξαγωγής οπών, που έχουν σα βάση οξειδία μετάλλων μετάπτωσης, θα μπορούσαν να δημιουργηθούν συσκευές ικανές να ανταπεξέλθουν σε κατασκευές οργανικών φωτοβολταϊκών μεγάλης κλίμακας.

Ακόμα οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (POM) έχουν χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή αποδοτικών και μακροπρόθεσμα σταθερών πολυμερών φωτοβολταϊκών κελιών μονής σύνδεσης (single-junction). Με το συνδυασμό δότη-αποδέκτη στο φωτοενεργό μείγμα και tandem πολυμερικά κελιά που λειτουργούν ως αποτελεσματικά στρώματα εξαγωγής οπών και στρώματα επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια θα ήταν δυνατός ο έλεγχος των χαρακτηριστικών των οπτικοηλεκτρονικών συσκευών εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους, όπως το εξαιρετικά υψηλό Έργο Εξόδου ( $W_F$ ), την υψηλού επιπέδου κρυσταλλικότητα στη δομή τους, χωρίς μετέπειτα να απαιτείται θερμική ανάκτηση (annealing) και την εξαιρετικά ευνοϊκή θέση του χαμηλότερου μη κατειλημμένου

μοριακού τροχιακού τους (LUMO). Ακόμα τα POMs των οποίων το επίπεδο LUMO βρίσκεται χαμηλότερα από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) του δότη, είναι ιδιαίτερα αποδοτικά λόγω διεπιφανειακού p-type doping του δότη και το στρώμα POM λειτουργεί ως στρώμα εξαγωγής οπών ελαχιστοποιώντας τις απώλειες στο επίπεδο επανασύνδεσης.

Τέλος παραμένει μεγάλη πρόκληση η σύνθεση ανόργανων ανιόντων πολυμερικών οξειδίων TMO που θα εναποτίθενται με διάλυμα και θα είναι κατάλληλα για OPVs τα οποία δεν θα απαιτούν θέρμανση μετά την εναπόθεση. Αυτή τη στιγμή τα περισσότερα TMOs που εναποτίθενται με διάλυμα είναι κατασκευασμένα με τη μέθοδο sol gel, η οποία συνήθως απαιτεί υψηλές θέρμανση μετά την εναπόθεση θερμοκρασίες της τάξεως των 300-600 °C με στόχο τη δημιουργία φιλμ υψηλής κρυσταλλικότητας τα οποία θα εμφανίζουν μεγαλύτερη κινητικότητα και θα ευνοούν τη μεταφορά φορτίου. Έτσι παραμένει μεγάλη πρόκληση η σύνθεση ανόργανων ανιόντων πολυμερικών οξειδίων TMO που θα εναποτίθενται με διάλυμα και θα είναι κατάλληλα για OPVs τα οποία δεν θα απαιτούν θέρμανση μετά την εναπόθεση. Πιστεύουμε ότι οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις θα μπορούσαν να είναι μια ιδανική επιλογή για τη δημιουργία υμενίων που χρησιμοποιούνται για να διευκόλυνση εξαγωγής οπών και επανασύνδεση φορτίων σε οργανικά φωτοβολταϊκά και tandem κελιά, δεδομένου ότι: 1) έχουν κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα, όπως υψηλό έργο εξόδου και ένα LUMO που βρίσκεται κοντά ή κάτω από το HOMO των περισσοτέρων δοτών, επιτρέποντας έτσι ευνοϊκές διεπιφανειακές ευθυγραμμίσεις ενεργειακών επιπέδων και p-type doping του πολυμερούς, 2) είναι υδατοδιαλυτά υλικά που σχηματίζουν υψηλής ποιότητας και επαρκώς κρυσταλλικά υμένια, χωρίς την ανάγκη μετέπειτα θερμικής ανόπτησης, 3) είναι πλήρως ανόργανα μοριακά μεταλλικά οξείδια με εξαιρετική περιβαλλοντική σταθερότητα, και 4) λαμβάνονται μέσω ήπιων συνθετικών μεθόδων.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
Photoluminescence	Φωτοδιαύγεια
Bulk	Στερεό
Chemical Vapor Deposition	ΧΕΑ – Χημική Εναπόθεση Ατμών
Physical Vapor Deposition	ΦΕΑ – Φυσική Εναπόθεση από Ατμό
Vacuum Evaporation	Εξάχνωση υπό Κενό
Electron Beam	Δέσμη Ηλεκτρονίων
Atomic Layer Deposition	Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος
Sol – Gel	Κολλοειδές Διάλυμα σε Πήκτωμα
Lacunary	Ελλειματικής Δομής
Spectroscopic Ellipsometry	Φασματική Ελλειψομετρία
Parallel	Παράλληλος
Senkrecht	Κάθετος
X – ray Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ
Atomic Force Microscopy	Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης
Probe	Διερευνητής
Scanning Electron Microscope	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης
Transmission Electron Microscope	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διαπερατότητας
Contrast	Αντίθεση
Thickness Contrast	Αντίθεση μεταξύ περιοχών δείγματος λεπτού πάχους
X – Ray Diffraction	Περίθλαση Ακτίνων Χ
Ultraviolet – Visible Spectroscopy	Φασματομετρία Υπεριώδους – Ορατού
Patterning	Μορφοποίηση

<b>Light – Emitting Diodes</b>	<b>Δίοδοι Εκπομπής Φωτός</b>
<b>Doping</b>	<b>Νόθευση (Πρόσμιξη)</b>
<b>Filled Polymers</b>	<b>Συμπληρωμένα Πολυμερή</b>
<b>Ion Conducting Polymers</b>	<b>Πολυμερή ως Αγωγοί Ιόντων</b>
<b>Charge Transport Polymers</b>	<b>Πολυμερή ως Μεταφορείς Φορτίου</b>
<b>Exciton</b>	<b>Εξιτόνιο</b>
<b>Conjugated Polymers</b>	<b>Συζευγμένα Πολυμερή</b>
<b>Insulators</b>	<b>Μονωτές</b>
<b>Semiconductors</b>	<b>Ημιαγωγοί</b>
<b>Valence Electrons</b>	<b>Ηλεκτρόνια Σθένους</b>
<b>Bonding</b>	<b>Δεσμικό</b>
<b>Anti – Bonding</b>	<b>Αντι – Δεσμικό</b>
<b>Quasi - Continuous</b>	<b>Σχεδόν – Συνεχή</b>
<b>Highest Occupied Molecular Orbital</b>	<b>Ανώτατο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό</b>
<b>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</b>	<b>Κατώτατο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό</b>
<b>Organic Light Emitting Diode</b>	<b>Οργανικά Φωτοβολταϊκά</b>
<b>Heterojunction with Intrinsic Thin – Layer</b>	<b>Υβριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Ετεροεπαφή με ενσωματωμένα λεπτά υμένια</b>
<b>P – N Junction</b>	<b>P – N Επαφή</b>
<b>Single Layer Device</b>	<b>Μονοστρωματική Διάταξη</b>
<b>Homojunction</b>	<b>Μονή Επαφή</b>
<b>Heterojunction</b>	<b>Ετεροεπαφή</b>
<b>Bilayer or Planar Heterojunction</b>	<b>Διπλοστρωματική ή Επίπεδη Ετεροεπαφή</b>
<b>Organic Photovoltaics</b>	<b>Οργανικά Φωτοβολταϊκά</b>
<b>Internal Quantum Efficiency</b>	<b>Εσωτερική Κβαντική Απόδοση</b>
<b>External Quantum Efficiency</b>	<b>Εξωτερική Κβαντική Απόδοση</b>
<b>Exciton Blocking Layer</b>	<b>Υμένιο Παρεμπόδισης Εξιτονίου</b>

<b>Double Heterojunction</b>	<b>Διπλή Ετεροεπαφή</b>
<b>Mixed or Bulk Heterojunction</b>	<b>Μεικτή ή Κυρίου Όγκου Ετεροεπαφή</b>
<b>Bilayer – Bulk Heterojunction</b>	<b>Διπλοστρωματική – Κυρίου Όγκου Ετεροεπαφή</b>
<b>Short Circuit Current</b>	<b>Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως</b>
<b>Open Circuit Voltage</b>	<b>Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος</b>
<b>Fill Factor</b>	<b>Συντελεστής Πλήρωσης</b>
<b>Serial Resistance</b>	<b>Σειριακή Αντίσταση</b>
<b>Shunt Resistance</b>	<b>Παράλληλη Αντίσταση</b>
<b>Photocurrent</b>	<b>Φωτόρευμα</b>
<b>Incident Photon Conversion Efficiency</b>	<b>Απόδοση Μετατροπής Προσπίπτοντος Φωτονίου</b>
<b>Grain Boundaries</b>	<b>Κοκκώδη Όρια</b>
<b>Inter – Chain Interaction</b>	<b>Εσωτερική Αλληλεπίδραση Αλυσίδας</b>
<b>Nanoribbon</b>	<b>Νανονήμα</b>
<b>Transparent Conductive Oxides</b>	<b>Διαφανή Αγώγιμα Οξειδία</b>
<b>Indium Tin Oxide</b>	<b>Οξειδίου του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου</b>
<b>Fluorine Tin Oxide</b>	<b>Οξείδιο του ινδίου με προσμίξεις φθορίου</b>
<b>Doping Level</b>	<b>Επίπεδο Προσμίξεων</b>
<b>Hole Injection /Extraction Layer</b>	<b>Υμένιο Έγχυσης/Εξαγωγής Οπών</b>
<b>Electron Injection/Extraction Layer</b>	<b>Υμένιο Έγχυσης/Εξαγωγής Ηλεκτρονίων</b>
<b>Hole Blocking Layer</b>	<b>Υμένιο Φραγμού Οπών</b>
<b>Electron Blocking Layer</b>	<b>Υμένιο Φραγμού Ηλεκτρονίων</b>
<b>Spin Coating Process</b>	<b>Τεχνική Φυγοκέντρισης</b>
<b>Dip Coating Process</b>	<b>Τεχνική Βύθισης</b>
<b>Spray Coating Process</b>	<b>Τεχνική Ψεκασμού</b>
<b>Roll – to – Roll Processing</b>	<b>Τεχνική Ρολού</b>
<b>Organic Phase Vapor Deposition</b>	<b>Εξάχνωση Μικρών Οργανικών Μορίων</b>

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες

<b>Printing</b>	<b>Εκτύπωση</b>
<b>Drop Casting</b>	<b>Σταγόνες</b>
<b>Spin-Coating</b>	<b>Φυγοκέντριση</b>

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

<b>PL</b>	<b>Photoluminescence</b>
<b>DC</b>	<b>Direct Current</b>
<b>RF</b>	<b>Radio Frequency</b>
<b>TMOS</b>	<b>TetraMethoxySilane</b>
<b>SE</b>	<b>Spectroscopic Ellipsometry</b>
<b>XPS</b>	<b>X – Ray Photoelectron Spectroscopy</b>
<b>SEM</b>	<b>Scanning Electron Microscope</b>
<b>TEM</b>	<b>Transmission Electron Microscope</b>
<b>AFM</b>	<b>Atomic Force Microscopy</b>
<b>XRD</b>	<b>X – Ray Diffraction</b>
<b>UV - VIS</b>	<b>Ultraviolet – Visible Spectroscopy</b>
<b>HIT</b>	<b>Heterojunction with Intrinsic Thin – Layer</b>
<b>HOMO</b>	<b>Highest Occupied Molecular Orbital</b>
<b>LUMO</b>	<b>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</b>
<b>OPVs</b>	<b>Organic Photovoltaics</b>
<b><math>n_{EQE}</math></b>	<b>External Quantum Efficiency</b>
<b><math>n_{IQE}</math></b>	<b>Internal Quantum Efficiency</b>
<b><math>I_{sc}</math></b>	<b>Short Circuit Current</b>
<b><math>V_{oc}</math></b>	<b>Open Circuit Voltage</b>
<b>FF</b>	<b>Fill Factor</b>
<b><math>R_s</math></b>	<b>Serial Resistance</b>
<b><math>R_{sh}</math></b>	<b>Shunt Resistance</b>

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις για μεταφορά φορτίου σε οργανικά φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

<b><math>I_{PH}</math></b>	<b>Photocurrent</b>
<b>IPCE</b>	<b>Incident Photo Conversion Efficiency</b>
<b>TCO</b>	<b>Transparent Conductive Oxides</b>
<b>HIL/HEL</b>	<b>Hole Injection /Extraction Layer</b>
<b>EIL/EEL</b>	<b>Electron Injection/Extraction Layer</b>
<b>HBL</b>	<b>Hole Blocking Layer</b>
<b>EBL</b>	<b>Electron Blocking Layer</b>
<b>OPVD</b>	<b>Organic Phase Vapor Deposition</b>
<b>OLED</b>	<b>Organic Light Emitting Diode</b>



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

- 1839: Ο 19χρονος φυσικός Edmund Becquerel ανακαλύπτει το φωτοβολταϊκό φαινόμενο καθώς πειραματιζόταν με ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελούμενο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια σε αγώγιμο υγρό. Η ροή αυξανόταν με την έκθεση στον ήλιο. Οι σημειώσεις του γύρω από το φαινόμενο είχαν φανεί πολύ ενδιαφέρουσες στην επιστημονική κοινότητα αλλά χωρίς πρακτική εφαρμογή.
- 1883: Ο Charles Fritz παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 1 – 2 %.
- 1904: Ο Albert Einstein γράφει την πληρέστερη θεωρία γύρω από το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Για τη θεωρητική του εξήγηση τιμήθηκε με βραβείο Nobel το 1921.
- 1918: Ο Πολωνός Jan Czochralski κατασκευάζει το πρώτο στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου.
- 1932: Παρατηρείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στο κάδμιο (Cd)–σελήνιο (Se). Σήμερα το CdSe αποτελεί πολύ σημαντικό υλικό παραγωγής φωτοβολταϊκών panel.
- 1954: Το 1954, τα Bell Labs κατασκεύασαν το πρώτο φωτοβολταϊκό κελί πυριτίου το οποίο λειτουργούσε βασισμένο σε μια διεπιφάνεια θετικού και αρνητικού ντοπαρισμένου πυριτίου και το οποίο σημείωσε απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) 6% [76]. Ανακαλύπτεται το φαινόμενο αγωγιμότητας σε οργανικές ουσίες εμπλουτισμένες με αλογόνα το 1954 [77].
- 1958: Κατασκευάζεται φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 9%. Στις 17 Μαρτίου εκτοξεύεται το Vanguard I, ο πρώτος δορυφόρος τροφοδοτούμενος από φωτοβολταϊκά, που θα δουλέψει συνεχόμενα για 8 χρόνια. Δύο ακόμη δορυφόροι ο Explorer III & ο Vanguard II εκτοξεύονται από τους Αμερικάνους και ο Sputnik III από τους Σοβιετικούς. Στην Georgia κατασκευάζεται ο πρώτος τροφοδοτούμενος από φωτοβολταϊκά στοιχεία τηλεφωνικός αναμεταδότης.
- 1959: Παράγονται φωτοβολταϊκά με 10% απόδοση. Η Αμερική εκτοξεύει τους δορυφόρους Explorer VI & VII με 9.600 φωτοβολταϊκά στοιχεία.
- 1960: Παράγονται φωτοβολταϊκά με 14% απόδοση.
- 1963: Η Ιαπωνία εγκαθιστά φωτοβολταϊκά σε φάρους – η μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή διάταξη της εποχής.
- 1972: Οι Γάλλοι εγκαθιστούν άμορφα CdSe φωτοβολταϊκά σε ένα σχολείο στην επαρχία Niger.
- 1976: Ξεκινούν οι πρώτες εφαρμογές φωτοβολταϊκών για την

**τροφοδότηση ψυγείων, τηλεπικοινωνιακού & ιατρικού εξοπλισμού, άντλησης νερού και φωτισμού.**

**1977:** Η συνολική παραγωγή φωτοβολταϊκών ξεπερνά τα 500 kW. Στην Αυστραλία στο Pentax World Solar Challenge νικά ένα κινούμενο από φωτοβολταϊκά αυτοκίνητο της General Motors με μέση ταχύτητα 71 km/h.

Ανακαλύπτεται η αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου, ενός πολυμερούς εμπλουτισμένου με αλογόνα από τους Shirakawa, Heeger και MacDiarmid, οι οποίοι τιμούνται με το Νόμπελ Χημείας το 2000.

**1983:** Η παγκόσμια παραγωγή φωτοβολταϊκών ξεπερνά τα 21.3 MW

**1984:** Κυκλοφορούν τα άμορφα φωτοβολταϊκά.

**1985:** Γίνεται η εισαγωγή ενός δεύτερου οργανικού ημιαγώγιμου στρώματος στη μονοστρωματική φωτοβολταϊκή δομή από τον C. Tang φτάνοντας σε απόδοση 1%.

**1995:** Γίνεται η πρώτη εμφάνιση των BHJ φωτοβολταϊκών συστημάτων με αποδόσεις κάτω από 1%.

**1999:** Η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ σε φωτοβολταϊκά φτάνει τα 1000 MW.

**2002:** Η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ σε φωτοβολταϊκά φτάνει τα 2000 MW.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Cao, W.; Xue, J. Recent Progress in Organic Photovoltaics: Device Architecture and Optical Design. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2123–2144.
2. Irimia-Vladu, M. “Green” Electronics: Biodegradable and Biocompatible Materials and Devices for Sustainable Future. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 588–610.
3. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables (Version 45). *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2015, 23, 1–9 .
4. Sista, S.; Hong, Z.; Chen, L.-M.; Yang, Y. Tandem Polymer Photovoltaic Cells – Current Status, Challenges and Future Outlook. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1606–1620.
5. Nian, L.; Zhang, W.; Zhu, N.; Liu, L.; Xie, Z.; Wu, H.; Würthner, F.; Ma, Y. Photoconductive Cathode Interlayer for Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6995–6998.
6. He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y. Single-Junction Polymer Solar Cells with High Efficiency and Photovoltage. *Nat. Photonics* 2015, 9, 174–179.
7. He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.-Y.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 2011, 23, 4636–4643.
8. Liao, S.-H.; Li, Y.-L.; Jen, T.-H.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. Multiple Functionalities of Polyfluorene Grafted with Metal Ion-Intercalated Crown Ether as an Electron Transport Layer for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells: Optical Interference, Hole Blocking, Interfacial Dipole, and Electron Conduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14271–14274.
9. Seo, J. H.; Gutacker, A.; Sun, Y.; Wu, H.; Huang, F.; Cao, Y.; Scherf, U.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Improved High-Efficiency Organic Solar Cells via Incorporation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8416–8419.
10. Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Baek, N. S.; Zou, J. ; O’Malley, K.; Jen, A. K.-Y. Air-Stable Inverted Flexible Polymer Solar Cells using Zinc Oxide Nanoparticles as an Electron Selective Layer. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 253301.
11. Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar

**Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance. *Adv. Mater.* 2013, 25, 4766–4771.**

12. Chen, S.; Du, X.; Ye, G.; Cao, J.; Sun, H.; Xiao, Z.; Ding, L. Thermo-Cleavable Fullerene Materials as Buffer Layers for Efficient Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 11170–11176.
13. Lin, Y.-Y.; Chu, T.-H.; Li, S.-S.; Chuang, C.-H.; Chang, C.-H.; Su, W.-F.; Chang, C.-P.; Chu, M.-W.; Chen, C.-W. Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> Nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3644–3649.
14. Liao, H.-C.; Lee, C.-H.; Ho, Y.-C.; Jao, M.-H.; Tsai, C.-M.; Chuang, C.-M.; Shyue, J.-J.; Chen, Y.-F.; Su, W.-F. Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomer Modified TiO<sub>2</sub> Nanorods for Air-Stable and All Solution Processed Poly(3-hexylthiophene):TiO<sub>2</sub> Bulk Heterojunction Inverted Solar Cell. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 10589–10596.
15. Pang, X.; Yang, M.-Q.; Fu, X.; Zhang, N.; Xu, Y.-J. Defective TiO<sub>2</sub> with Oxygen Vacancies: Synthesis, Properties and Photocatalytic Applications. *Nanoscale* 2013, 5, 3601–3614.
16. Papageorgiou, A. C.; Beglitis, N. S.; Pang, C. L.; Teobaldi, G.; Cabailh, G.; Chen, Q.; Fisher, A. J.; Hofer, W. A.; Thornton, G. Electron Traps and their Effect on the Surface Chemistry of TiO<sub>2</sub>(110). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, 107, 2391–2396.
17. Henderson, M. A.; Epling, W. S.; Peden, C. H. F.; Perkins, C. L. Insights into Photoexcited Electron Scavenging Processes on TiO<sub>2</sub> Obtained from Studies of the Reaction of O<sub>2</sub> with OH Groups Adsorbed at Electronic Defects on TiO<sub>2</sub>(110). *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 534–545.
18. Wendt, S.; Schaub, R.; Matthiesen, J.; Vestergaard, E. K.; Wahlström, E.; Rasmussen, M. D.; Thostrup, P.; Molina, L. M.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Hammer, B.; Besenbacher, F. Oxygen Vacancies on TiO<sub>2</sub>(1 1 0) and their Interaction with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>: A Combined High-Resolution STM and DFT Study. *Surf. Sci.* 2005, 598, 226–245.
19. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735–758.
20. Weickert, J.; Auras, F.; Bein, T.; Schmidt-Mende, L. Characterization of Interfacial Modifiers for Hybrid Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 15081–15088.
21. Vasilopoulou, M.; Georgiadou, D. G.; Soultati, A.; Boukos, N.; Gardelis, S.; Palilis, L. C.; Fakis, M.; Skoulatakis, G.; Kennou, S.; Botzakaki, M.; Georga, S.; Krontiras, C. A.; Auras, F.; Fattakhova-Rohlfing, D.; Bein, T.; Papadopoulos, T. A.; Davazoglou, D.; Argitis, P. Atomic-Layer-Deposited Aluminum and Zirconium Oxides for Surface Passivation of TiO<sub>2</sub> in High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1400214.

22. Thambidurai, M.; Kim, J. Y.; Ko, Y.; Song, H.-J.; Shin, H.; Song, J.; Lee, Y.; Muthukumarasamy, N.; Velauthapillai, D.; Lee, C. High-Efficiency Inverted Organic Solar Cells with Polyethylene Oxide-Modified Zn-Doped TiO<sub>2</sub> as an Interfacial Electron Transport Layer. *Nanoscale*, 2014, 6, 8585–8589.
23. Ranjitha, A.; Muthukumarasamy, N.; Thambidurai, M.; Velauthapillai, D.; Kumar, A. M.; Gasem, Z. M. Inverted Organic Solar Cells Based on Cd-Doped TiO<sub>2</sub> as an Electron Extraction Layer. *Superlattices Microstruct.* 2014, 74, 114–122.
24. Xu, M.-F.; Zhu, X.-Z.; Shi, X.-B.; Liang, J.; Jin, Y.; Wang, Z.-K.; Liao, L.-S. Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption in Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells with Metal Nanoparticle-Doped Solution-Processable TiO<sub>2</sub> Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 2935–2942.
25. Kim, G.; Kong, J.; Kim, J.; Kang, H.; Back, H.; Kim, H.; Lee, K. Overcoming the Light-Soaking Problem in Inverted Polymer Solar Cells by Introducing a Heavily Doped Titanium Sub-Oxide Functional Layer. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1401298.
26. [Li, Z.](#); [Li, S.](#); [Zhang, Z.](#); [Zhang, X.](#); [Li, J.](#); [Liu, C.](#); [Shen, L.](#); [Guo, W.](#); [Ruan, S.](#) Enhanced Electron Extraction Capability of Polymer Solar Cells via Modifying the Cathode Buffer Layer with Inorganic Quantum Dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 11435–11442.
27. Li, Z.; Zhang, X.; Liu, C.; Zhang, Z.; Li, J.; Shen, L.; Guo, W.; Ruan, S. Enhanced Electron Extraction Capability of Polymer Solar Cells via Employing Electrostatically Self-Assembled Molecule on Cathode Interfacial Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 8224–8231.
28. Sun, C.; Li, X.; Wang, G.; Li, P.; Zhang, W.; Jiu, T.; Jiang, N.; Fang, J. Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells Using Fullerene Derivative Modified TiO<sub>2</sub> Nanorods as the Buffer Layer. *RSC Adv.* 2014, 4, 19529–19532.
29. D. Yang, P. Fu, F. Zhang, N. Wang, J. Zhang, C. Li, High Efficiency Inverted Polymer Solar Cells with Room-Temperature Titanium Oxide/Polyethylenimine Films as Electron Transport Layers. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 17281–17285.
30. Lilliedal, M. R.; Medford, A. J.; Madsen, M. V.; Norrman, K.; Krebs, F. C. The Effect of Post-Processing Treatments on Inflection Points in Current–Voltage Curves of Roll-to-Roll Processed Polymer Photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94, 2018–2031.
31. Steim, R.; Choulis, S. A.; Schilinsky, P.; Brabec, C. J. Interface Modification for Highly Efficient Organic Photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 093303.
32. Kim, J.; Kim, G.; Choi, Y.; Lee, J.; Park, S. H.; Lee, K. Light-Soaking Issue in Polymer Solar Cells: Photoinduced Energy Level Alignment at the Sol-

**Gel Processed Metal Oxide and Indium Tin Oxide Interface. *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 114511.**

33. Kim, C. S.; Lee, S. S.; Gomez, E. D.; Kim, J. B.; Loo, Y.-L. Transient Photovoltaic Behavior of Air-Stable, Inverted Organic Solar Cells with Solution-Processed Electron Transport Layer. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 113302.
34. Sista, S.; Park, M.-H.; Hong, Z.; Wu, Y.; Ho, J.; Kwa, W. L.; Li, G.; Yang, Y. Highly Efficient Tandem Polymer Photovoltaic Cells. *Adv. Mater.* 2010, 22, 380–383.
35. Schmidt, H.; Zilberberg, K.; Schmale, S.; Flügge, H.; Riedl, T.; Kowalsky, W. Transient Characteristics of Inverted Polymer Solar Cells Using Titaniumoxide Interlayers. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 243305.
36. Trost, S.; Zilberberg, K.; Behrendt, A.; Polywka, A.; Görrn, P.; Reckers, P.; Maibach, J.; Mayer, T.; Riedl, T. Overcoming the “Light-Soaking” Issue in Inverted Organic Solar Cells by the Use of Al:ZnO Electron Extraction Layers. *Adv. Energy Mater.* 2013, 3, 1437–1444.
37. Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. Double and Triple Junction Polymer Solar Cells Processed from Solution. *Appl. Phys, Lett.* 2007, 90, 143512.
38. Lin, Z.; Jiang, C.; Zhu, C.; Zhang, J. Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO<sub>2</sub> Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 713–718.
39. Mizuno, N.; Yamaguchi, K.; Kamata, K. Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxometalates. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1944–1956.
40. Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* 1998, 98, 327–358.
41. Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34–48.
42. Neumann, R.; Dahan, M. A Ruthenium-Substituted Polyoxometalate as an Inorganic Dioxygenase for Activation of Molecular Oxygen. *Nature* 1997, 388, 353–355.
43. Palilis, L. C.; Vasilopoulou, M.; Georgiadou, D. G.; Argitis, P. A Water Soluble Inorganic Molecular Oxide as a Novel Efficient Electron Injection Layer for Hybrid Light-Emitting Diodes (HyLEDs). *Org. Electron.* 2010, 11, 887–894.
44. Palilis, L. C.; Vasilopoulou, M.; Douvas, A. M.; Georgiadou, D. G.; Kennou, S.; Stathopoulos, N. A.; Constantoudis, V.; Argitis, P. Solution Processable Tungsten Polyoxometalate as Highly Effective Cathode

**Interlayer for Improved Efficiency and Stability Polymer Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2013, 114, 205–213.**

45. Vasilopoulou, M.; Douvas, A. M.; Palilis, L. C.; Kennou, S.; Argitis, P. Old Metal Oxide Clusters in New Applications: Spontaneous Reduction of Keggin and Dawson Polyoxometalate Layers by a Metallic Electrode for Improving Efficiency in Organic Optoelectronics. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6844–6856.
46. Vasilopoulou, M.; Polydorou, E.; Douvas, A. M.; Palilis, L. C.; Kennou, S.; Argitis, P. Annealing-Free Highly Crystalline Solution-Processed Molecular Metal Oxides for Efficient Single-Junction and Tandem Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 2448–2463.
47. Jia, X.; Shen, L.; Yao, M.; Liu, Y.; Yu, W.; Guo, W.; Ruan, S. Highly Efficient Low-Bandgap Polymer Solar Cells with Solution-Processed and Annealing-Free Phosphomolybdic Acid as Hole-Transport Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 5367–5372.
48. Zhu, Y.; Yuan, Z.; Cui, W.; Wu, Z.; Sun, Q.; Wang, S.; Kang, Z.; Sun, B. A Cost-Effective Commercial Soluble Oxide Cluster for Highly Efficient and Stable Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 1436–1442.
49. Alaaeddine, M.; Zhu, Q.; Fichou, D.; Izzet, G.; Rault, J. E.; Barrett, N.; Proust, A.; Tortech, L. Enhancement of Photovoltaic Efficiency by Insertion of a Polyoxometalate Layer at the Anode of an Organic Solar Cell. *Inorg. Chem. Front.* 2014, 1, 682–688.
50. Tountas, M.; Topal, Y.; Kus, M.; Ersöz, M.; Fakis, M.; Argitis, P.; Vasilopoulou, M. Water-Soluble Lacunary Polyoxometalates with Excellent Electron Mobilities and Hole Blocking Capabilities for High Efficiency Fluorescent and Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 2655–2665.
51. Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. Recombination in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B* 2010, 82, 245207.
52. Maurano, A.; Hamilton, R.; Shuttle, C. G.; Ballantyne, A. M.; Nelson, J.; O'Regan, B.; Zhang, W.; McCulloch, I.; Azimi, H.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Durrant, J. R. Recombination Dynamics as a Key Determinant of Open Circuit Voltage in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: A Comparison of Four Different Donor Polymers. *Adv. Mater.* 2010, 22, 4987–4992.
53. Hawks, S. A.; Deledalle, F.; Yao, J.; Rebois, D. G.; Li, G.; Nelson, J.; Yang, Y.; Kirchartz, T.; Durrant, J. R. Relating Recombination, Density of States, and Device Performance in an Efficient Polymer:Fullerene Organic Solar Cell Blend. *Adv. Energy Mater.* 2013, 3, 1201–1209.
54. Lei, Y.; Zhang, L. D.; Meng, G. W.; Li, G. H.; Zhang, X. Y.; Liang, C. H.; Chen, W.; Wang, S. X. Preparation and Photoluminescence of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 1125–1127.

55. Wang, M.; Zheng, S.; Wan, X.; Su, Y.; Ke, N.; Zhao, N.; Wong, K. Y.; Xu, J. Limit of  $V_{oc}$  in Polymeric Bulk Heterojunction Solar Cells Predicted by a Double-Junction Model. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2013, *108*, 17–21.
56. Li, W.; Zhang, W.; Van Reenen, S.; Sutton, R. J.; Fan, J.; Haghighirad, A. A.; Johnston, M. B.; Wang, L.; Snaith, H. J. Enhanced UV-Light Stability of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Caesium Bromide Interface Modification. *Energy Environ. Sci.* 2016, *9*, 490–498.
57. Nayak, P. K.; Barnea-Nehoshtan, L.; Kim, R. S.; Shu, A.; Man, G.; Kahn, A.; Lederman, D.; Feldman, Y.; Cahen, D. The Effect of Structural Order on Solar Cell Parameters, as illustrated in a SiC-Organic Junction Model. *Energy Environ. Sci.* 2013, *6*, 3272–3279.
58. Pingel, P.; Neher, D. Comprehensive Picture of P-Type Doping of P3HT with the Molecular Acceptor F4TCNQ. *Phys. Rev. B* 2013, *87*, 115209.
59. Zhang, Y.; de Boer, B.; Blom, P. W. M. Controllable Molecular Doping and Charge Transport in Solution-Processed Polymer Semiconducting Layers. *Adv. Funct. Mater.* 2009, *19*, 1901–1905.
60. Manassen, J.; Cahen, D.; Hodes, G.; Sofer, A. Electrochemical, Solid State, Photochemical and Technological Aspects of Photoelectrochemical Energy Converters. *Nature* 1976, *263*, 97–100.
61. Cahen, D.; Kahn, A. Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments. *Adv. Mater.* 2003, *15*, 271–277.
62. Dong, H. P.; Li, Y.; Wang, S. F.; Li, W. Z.; Li, N.; Guo, X. D.; Wang, L. D. Interface Engineering of Perovskite Solar Cells with PEO for Improved Performance. *J. Mater. Chem. A* 2015, *3*, 9999–10004.
63. Abazović, N. D.; Čomor, M. I.; Dramićanin, M. D.; Jovanović, D. J.; Ahrenkiel, S. P.; Nedeljković, J. M. Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Particles. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 25366–25370.
64. Diebold, U. The Surface Science of Titanium Oxide. *Surf. Sci. Rep.* 2003, *48*, 53–229.
65. Goodenough, J. B. Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides. *Phys. Rev.* 1960, *117*, 1442–1451.
66. Song, S.; Moon, B. J.; Hörantner, M. T.; Lim, J.; Kang, G.; Park, M.; Kim, J. Y.; Snaith, H. J.; Park, T. Interfacial Electron Accumulation for Efficient Homo-Junction Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* 2016, DOI:[10.1016/j.nanoen.2016.06.046](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.046).
67. Vasilopoulou, M.; Douvas, A. M.; Georgiadou, D. G.; Palilis, L. C.; Kennou, S.; Sygellou, L.; Soutati, A.; Kostis, I.; Papadimitropoulos, G.; Davazoglou, D.; Argyris, P. The Influence of Hydrogenation and Oxygen Vacancies on Molybdenum Oxides Work Function and Gap States for Application in Organic Optoelectronics. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 16178–16187.



68. Papadopoulos, T. A.; Li, H.; Kim, E.-G.; Liu, J.; Cella, J. A.; Heller, C. M.; Shu, A.; Kahn, A.; Duggal, A.; Brédas, J.-L. Impact of Functionalized Polystyrenes as the Electron Injection Layer on Gold and Aluminum Surfaces: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Isr. J. Chem.* 2014, **54**, 779–788.
69. Wang, K.; Liu, C.; Meng, T.; Yi, C.; Gong, X. Inverted Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Soc. Rev.* 2016, **45**, 2937–2975.
70. Yin, Z.; Zheng, Q.; Chen, S.-C.; Li, J. Cai, D.; Ma, Y.; Wei, J. Solution-Derived Poly(ethylene glycol)-TiO<sub>x</sub> Nanocomposite Film as a Universal Cathode Buffer Layer for Enhancing Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells. *Nano Res.* 2015, **8**, 456–468.
71. Nian, L.; Zhang, W.; Zhu, N.; Liu, L.; Xie, Z.; Wu, H.; Würthner, F.; Ma, Y. Photoconductive Cathode Interlayer for Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 6995–6998.
72. Nian, L.; Zhang, W.; Wu, S.; Qin, L.; Liu, L.; Xie, Z.; Wu, H.; Ma, Y. Perylene Bisimide as a Promising Zinc Oxide Surface Modifier: Enhanced Interfacial Combination for Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, **7**, 25821–25827.
73. Nian, L.; Gao, K.; Liu, F.; Kan, Y.; Jiang, X.; Liu, L.; Xie, Z.; Peng, X.; Russell, T. P.; Ma, Y. 11% Efficient Ternary Organic Solar Cells with High Composition Tolerance via Integrated Near-IR Sensitization and Interface Engineering. *Adv. Mater.* 2016, DOI: 10.1002/adma.201602834.
74. Yin, Z.; Wei, J.; Zheng, Q. Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Sci.* 2016, 1500362, DOI: 10.1002/advs.201500362.
75. Contant, R. Relations entre les Tungstophosphates Apparentés à l'Anion PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Synthèse et Propriétés d'un Nouveau Polyoxotungstophosphate Lacunaire K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>20</sub>O<sub>70</sub>•24H<sub>2</sub>O. *Can. J. Chem.* 1987, **65**, 568–573.
76. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set *Comp. Mater. Sci.* 1996, **6**, 15–50.
77. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865–3868.
78. Harl, J.; Schimka, L.; Kresse, G. Assessing the Quality of the Random Phase Approximation for Lattice Constants and Atomization Energies of Solids. *Phys. Rev. Lett. B* 2010, **81**, 115126.
79. Muñoz, L.; Cuentas-Gallegos, A. K.; Robles, M.; Valdéz, M. Bond Formation, Electronic Structure, and Energy Storage Properties on Polyoxometalate–Carbon Nanocomposites. *Theor. Chem. Acc.* 2016, **135**:92, 1–17.

80. Mizuno, N.; Min, J.-S.; Taguchi, A. Preparation and Characterization of  $\text{Cs}_{2.8}\text{H}_{1.2}\text{PMo}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Investigation of Effects of Iron-Substitution on Heterogeneous Oxidative Dehydrogenation of 2-Propanol. *Chem. Mater.* 2004, 16, 2819–2825.
81. Li, X.-X.; Fang, W.-H.; Zhao, J.-W.; Yang, G.-Y. The First 3-Connected  $\text{SrSi}_2$ -Type 3D Chiral Framework Constructed from  $\{\text{Ni}_6\text{PW}_9\}$  Building Units. *Chem. – Eur. J.* 2015, 21, 2315–2318.