



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΔΠΜΣ «Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις»

# ΑΜΕΣΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ LASER ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

---

ΚΑΛΠΥΡΗΣ Δ. ΙΩΑΝΝΗΣ

Επιβλέπουσα: Ι. Ζεργιώτη

Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2011



## Προλεγόμενα

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Φυσικής Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», από την Άνοιξη του 2010 μέχρι το Φθινόπωρο του 2011.

Πιο συγκεκριμένα, στο *Εργαστήριο Laser*, υπό την επίβλεψη της Επ. Καθηγήτριας κυρίας Ιωάννας Ζεργιώτη και την ενεργή υποστήριξη της Δρ. Μαρία Κάνδυλα.

Ευχαριστώ την Καθηγήτριά μου για την εμπιστοσύνη, την ενθάρρυνση και την βοήθειά της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου για τη φιλικό κλίμα, την υποστήριξη για το χρόνο που περάσαμε μαζί.

Τέλος, ευχαριστώ τους συναδέλφους μου στο διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» για τις φιλικές σχέσεις που αναπτύξαμε, τη συνεργασία και την αλληλοϋποστήριξη

## Σκοπός και περίληψη της μεταπτυχιακής εργασίας:

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συσκευών βασισμένων σε οργανικούς ημιαγωγούς. Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την κατασκευή τρανζίστορ και οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (LED). Ειδικά τα οργανικά LED (OLED) έχουν δείξει να κυριαρχούν σε συγκεκριμένους τομείς της αγοράς καθώς έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με την υπάρχουσα τεχνολογία, η οποία βασίζεται στους κλασσικούς ημιαγωγούς. Η ανάπτυξη των τεχνολογιών επεξεργασίας των οργανικών ημιαγωγών, λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους στην τεχνολογία, έχει δημιουργήσει τις προϋποθέσεις για έρευνα σε νέους τομείς που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν οι οργανικοί ημιαγωγοί και ένας από τους σημαντικότερους τομείς της έρευνας αυτής είναι η παραγωγή ενέργειας.

Τα φωτοβολταϊκά οργανικών ημιαγωγών προτείνονται ως μια εναλλακτική για τις χρήσεις όπου η παραδοσιακή τεχνολογία πυριτίου δεν μπορεί να δώσει λύσεις. Οι επιδόσεις των οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs) δείχνουν πως δε μπορούν να φανούν ανταγωνιστικά προς τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες, όμως οι δυνατότητες που παρουσιάζουν όπως εύκολη κάλυψη μεγάλης επιφάνειας, επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες, εναπόθεση σε εύκαμπτα υποστρώματα αλλά και το χαμηλό κόστος έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον τόσο της ερευνητικής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για την επεξεργασία των οργανικών ημιαγωγών διαφέρουν από αυτές της συμβατικής μικροηλεκτρονικής. Σε ερευνητικό επίπεδο οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή οργανικών ΦΒ είναι οι εκτύπωση επί της οθόνης (*screen-printing*), εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (*ink-jet printing*), εκτύπωση μικροεπαφών (*micro-contact printing*), εναπόθεση με από περιστροφή (*spin-coating*) και εκτύπωση με LIFT (*Laser-Induced Forward Transfer*).

Το ημιαγώγιμο πολυμερές *regioregular poly (3-hexylthiophene)* P3HT είναι ένας οργανικός ημιαγωγός επεξεργάσιμος σε μορφή διαλύματος (*solution-processable*) και είναι από τους πρώτους ημιαγωγούς τέτοιου τύπου που χρησιμοποιήθηκαν σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, παρουσιάζοντας τις υψηλότερες τιμές ευαισθησίας σε σχέση με τα άλλα πολυμερή. Συνδυαζόμενο με το PCBM, το οποίο αναλαμβάνει το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων, αποτελεί μία από τις καλύτερες επιλογές κατασκευής φωτοβολταϊκών διατάξεων αρχιτεκτονικής ομογενοποιημένης ετεροεπαφής.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της χρήσης laser στην εκτύπωση οργανικών ημιαγωγών, με απώτερο στόχο την κατασκευή ολοκληρωμένης φωτοβολταϊκής συσκευής.

Στο πρώτο κεφάλαιο επιχειρείται μία γενική επισκόπηση της θεωρίας των φωτοβολταϊκών. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των οργανικών ημιαγωγών και ο τρόπος λειτουργίας των διατάξεων οργανικών φωτοβολταϊκών (ΦΒ). Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται κάποιες τεχνικές παρασκευής των οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs), στο τέταρτο δίνεται η περιγραφή της τεχνικής LIFT (Laser-Induced forward transfer) με τη χρήση της οποίας έγινε η εκτύπωση του P3HT:PCBM και η περιγραφή της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα κάποιων διερευνητικών πειραμάτων που διεξήχθησαν για τη μελέτη της εναπόθεσης του P3HT:PCBM και μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου (silver nanoparticle ink) με laser και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Στο έκτο η διαδικασία παρασκευής των ηλιακών κελιών καθώς και τα αποτελέσματα από τις ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων που κατασκευάστηκαν. Τέλος στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται μια σύνοψη των αποτελεσμάτων.

## Abstract

In recent years there has been a surge in scientific research for the development of organic or plastic photovoltaics. Organic semiconductors have been successfully implemented in the fabrication of transistors and LEDs. Especially OLED screens are already being mass produced and occupy a significant part of the market share. This surge in interest for organic semiconductors has pushed researchers to investigate new ways to utilize them and one of the most prominent fields of research today is energy production.

Solar cells utilizing organic semiconductors seem to be a promising alternative to the already well-established silicon technologies. At the moment organic photovoltaics (OPVs) cannot compete in power conversion with the traditional inorganic photovoltaics but offer lower manufacturing cost, simpler, faster and environmental friendly production technics and because of the fact that they don't require any high temperature treatment they are ideal for use on flexible substrates. The methods that have been developed for processing organic semiconductors for research purposes are screen-printing, ink-jet printing, micro-contact printing ,spin-coating and some laser deposition techniques like MAPLE (matrix-assisted pulsed laser evaporation)or LIFT (Laser-Induced Forward Transfer).

The semiconducting polymer regioregularpoly(3-hexylthiophene) P3HT is a solution-processable organic semiconductor and is one of the first and still more commonly used on field effect transistors and shows a greater carrier mobility compared to other polymers. Combining P3HT with PCBM is the most commonly used material for developing organic photovoltaics. PCBM acts as an electron acceptor and the architecture used is that of a bulk heterojunction

The purpose of this work is to investigate the use of lasers in organic semiconductors printing with the ultimate goal of developing a functioning solar cell using this method.

The first part of the manuscript is the theoretical background in photovoltaics, organic semiconductors, organic photovoltaics and methods used for their fabrication. The second part consists of a description of the method used in the experiments, details about the experimental setup and the preparation procedures. After that the experimental process is explained, the results are presented and there is a summary and thoughts for future work.



# Περιεχόμενα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	9
Φωτοβολταϊκά Στοιχεία .....	9
1.1 Ιστορική Αναδρομή.....	9
1.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο .....	11
1.3 Ηλιακή ακτινοβολία .....	22
Οργανικοί Ημιαγωγοί.....	26
2.1 Ημιαγώγιμα Πολυμερή.....	26
2.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά .....	32
Τεχνικές παρασκευής.....	47
3.1 Εισαγωγή:.....	47
3.2 Τεχνικές εκτύπωσης:.....	48
3.3 Τεχνικές εναπόθεσης με Laser: .....	51
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	56
Πειραματική διάταξη: .....	56
4.1 Εισαγωγή.....	56
4.2 Πειραματική διάταξη: .....	56
Διαδικασία εκτύπωσης .....	59
5.1 Εισαγωγή.....	59
5.2 Υλικά.....	59
5.3 Προετοιμασία δειγμάτων.....	61
5.4 Διαδικασία Εκτύπωσης P3HT:PCBM.....	65
5.5 Χαρακτηρισμός εκτυπωμένων διατάξεων P3HT:PCBM.....	67
5.6 Εκτύπωση με laser μελανιού ΝΣ αργύρου.....	74
5.7 Χαρακτηρισμός εκτυπωμένων με laser δειγμάτων μελανιού ΝΣ αργύρου .....	77
Διαδικασία κατασκευής φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	81
6.1 Εισαγωγή.....	81
6.2 Εκτύπωση του ενεργού υλικού .....	81

6.3 Λήψεις Μετρήσεων.....	84
Σύνοψη-Συμπεράσματα .....	88
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b> .....	<b>I</b>
Παράρτημα 1: Πειράματα για την βελτιστοποίηση της εκτύπωσης P3HT:PCBM.....	I
Παράρτημα 2: Πειράματα για την βελτιστοποίηση της εκτύπωσης μελανιού ΝΣ αργύρου.....	XIII
Παράρτημα 3: Πειράματα για δημιουργία φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	XXX
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b> .....	<b>i</b>

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

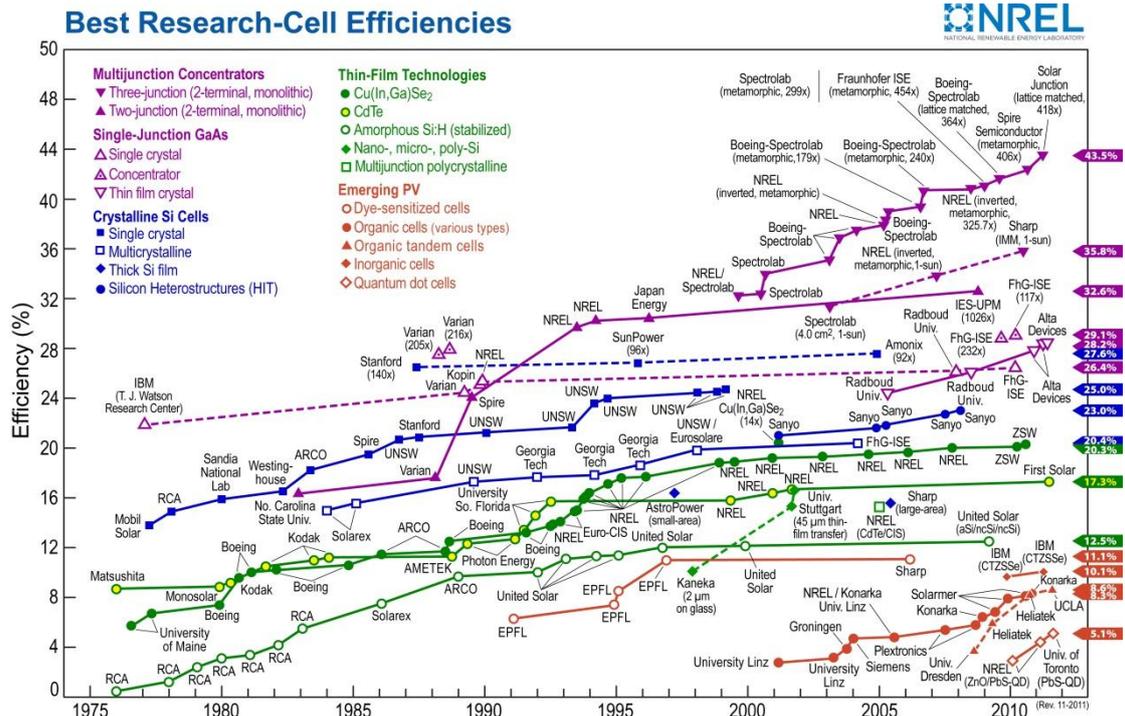
### Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

#### 1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ανάπτυξη του φωτοβολταϊκού στοιχείου έλκει την προέλευσή της από την εργασία του Γάλλου φυσικού Antoine-César Becquerel το 1839. Ο Becquerel ανακάλυψε τη φωτοβολταϊκή επίδραση καθώς πειραματιζόταν με ένα στερεό ηλεκτρόδιο σε ένα διάλυμα ηλεκτρολυτών, όπου παρατήρησε ότι αναπτύχθηκε τάση καθώς μειωνόταν το φως επάνω στο ηλεκτρόδιο.

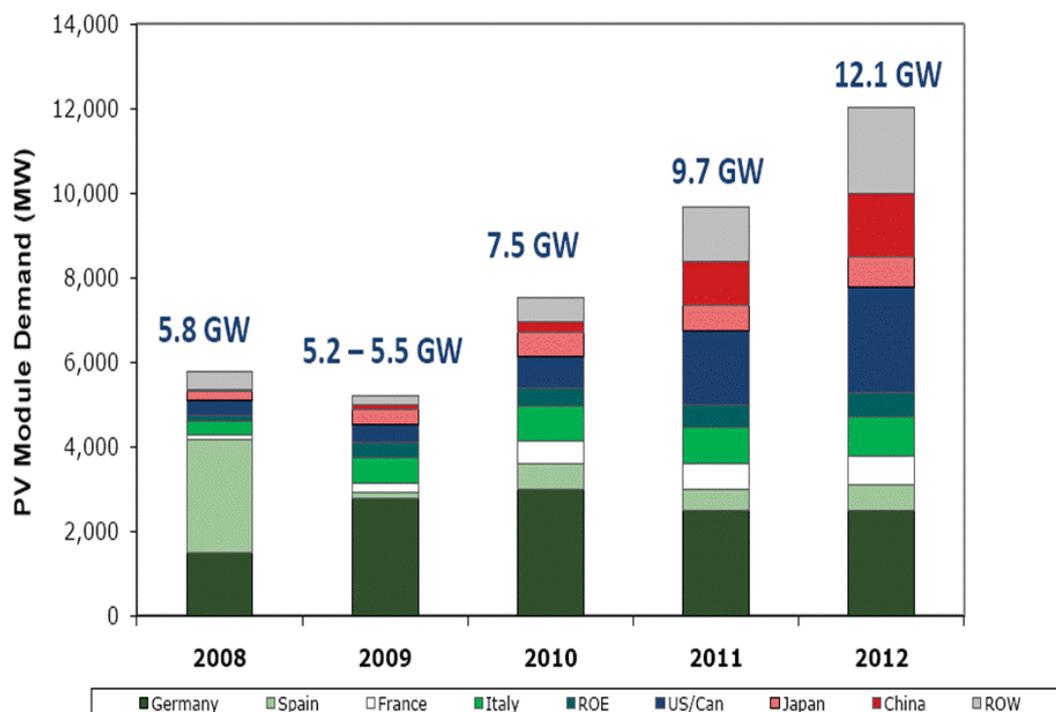
Περίπου μισό αιώνα αργότερα, ο Charles Fritts κατασκεύασε τα πρώτα φωτοβολταϊκά στοιχεία χρησιμοποιώντας επαφές, οι οποίες διαμορφώθηκαν με την επένδυση του ημιαγωγού σεληνίου (Se) με ένα υπέρλεπτο (ultrathin,) -σχεδόν διαφανές- στρώμα του χρυσού (Au). Οι συσκευές του Fritts ήταν ελάχιστα αποδοτικές, καθώς είχαν τη δυνατότητα να μετασχηματίζουν λιγότερο από το 1% του απορροφημένου φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια.

Περί το 1927 αναπτύχθηκε ένα άλλο ηλιακό στοιχείο, τύπου επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (metal-semiconductor-junction), όπου το μέταλλο ήταν ο χαλκός (Cu) και ο ημιαγωγός το μονοξείδιο του χαλκού (CuO). Μέχρι τη δεκαετία του '30 τα ηλιακά στοιχεία σεληνίου και οξειδίου του χαλκού χρησιμοποιούνταν σε κάποιες φωτοευαίσθητες συσκευές, όπως τα φωτόμετρα, τα οποία εύρισκαν εφαρμογή στη φωτογραφία. Η απόδοση μετατροπής ενέργειας των πρώιμων αυτών ηλιακών στοιχείων εξακολουθούσε να παραμένει μικρότερη από το 1%. Αυτό το αδιέξοδο υπερνικήθηκε τελικά με την ανάπτυξη του ηλιακού στοιχείου πυριτίου, από τον Russell Ohl το 1941.



Εικόνα 1: Σύγκριση των αποδόσεων διαφόρων φωτοβολταϊκών τεχνολογιών και η εξέλιξή τους. [1]

Το 1954, τρεις άλλοι Αμερικανοί ερευνητές, ο G.L. Pearson, ο Daryl Chapin, και ο Calvin Fuller, ανέδειξαν ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου, αποδοτικότητας μετατροπής ενέργειας της τάξης του 6%, όταν εκτίθεται στο άμεσο ηλιακό φως. Μέχρι τη δεκαετία του '80 τα ΦΒ στοιχεία πυριτίου, καθώς επίσης και εκείνα τα κατασκευασμένα από αρσενικούχο γάλλιο (GaAs), παρουσίαζαν αποδόσεις μετατροπής ενέργειας που μόλις ξεπερνούσε το 20%. Το 1989 ένας άλλος τύπος συσκευής, η λεγόμενη «συσκευή συγκεντρωμένου ηλιακού στοιχείου», πέτυχε αποδοτικότητα 37%. Η καινοτομία αυτής της συσκευής είναι η προσθήκη ενός συστήματος φακών εστίασης του ηλιακού φωτός στην επιφάνειά της, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ένταση της συλλεγόμενης ακτινοβολίας.



Εικόνα 2: Η απαίτηση για ενέργεια από φωτοβολταϊκά [2]

Σήμερα, που τα ΦΒ είναι ευρέως εφαρμόσιμα, είναι διαθέσιμα στην αγορά . Καθώς η αγορά αυτή μοιάζει διαρκώς να μεγαλώνει αυξάνονται οι απαιτήσεις τόσο για τον αριθμό των φωτοβολταϊκών όσο και για την απόδοσή τους.

## 1.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η εξήγηση του φαινομένου βασίζεται στην κβαντική θεωρία της ύλης. Το φως αποτελείται από πακέτα ενέργειας, που ονομάζονται φωτόνια, η ενέργεια των οποίων εξαρτάται μόνο από τη συχνότητα, ή το χρώμα, του φωτός. Η ενέργεια των φωτονίων του ορατού φάσματος επαρκεί για να διεγείρει τα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι δέσμια στα στερεά, σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, όπου είναι ελεύθερα να κυκλοφορούν ώστε να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Ένα ακριβό παράδειγμα αυτού του φαινομένου είναι το φωτοηλεκτρικό, το οποίο εξηγήθηκε από τον Αϊνστάιν το 1905, όπου μπλε ή υπεριώδες φως παρέχει αρκετή ενέργεια στα ηλεκτρόνια για να διαφύγουν εντελώς από την επιφάνεια του μετάλλου. Συνήθως, όταν το φως απορροφάται από την ύλη, η ενέργεια των

φωτονίων διεγείρει τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις εντός του υλικού, αλλά τα διεγερμένα ηλεκτρόνια γρήγορα επανέρχονται στην κατάσταση ηρεμίας τους. Σε μια φωτοβολταϊκή συσκευή, όμως, υπάρχει ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο οφείλεται στη αρχιτεκτονική τους, το οποίο τραβά τα διεγερμένα ηλεκτρόνια πριν προλάβουν να επανέρθουν στην κατάσταση ηρεμίας

Ένα Φωτοβολταϊκό (Ηλιακό) Στοιχείο είναι μια συσκευή, κατασκευασμένη από ημιαγώγιμα και αγώγιμα υλικά, που μετατρέπει τα φωτόνια (φως) σε ηλεκτρική ενέργεια. Η συσκευή πρέπει να εκπληρώσει δύο βασικές λειτουργίες:

1. Φωτογένεση (Photogeneration) των φορέων μεταφοράς (ηλεκτρονίων και οπών) σε ένα ελαφρά απορροφητικό υλικό, και
2. Διαχωρισμός των φορέων μεταφοράς, κατά προτίμηση σε μια αγώγιμη επαφή, η οποία θα διαβιβάσει την ηλεκτρική ενέργεια.

Η τυπική διάταξη ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι αυτή της μιας διόδου επαφής p-n. Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών μπορεί να διαχωριστεί με διάφορους τρόπους (π.χ. με βάση τα υλικά που χρησιμοποιούνται, την αρχιτεκτονική, τις αποδόσεις).

- 1<sup>ης</sup> Γενιάς Φωτοβολταϊκά (1st Generation Photovoltaics):

Η 1η Γενιά Φωτοβολταϊκής Τεχνολογίας εισάγει την πιο κοινή μορφή της συσκευής που αποτελείται από μια μεγάλη περιοχή μίας ενιαίας μονοστρωματικής διόδου p-n, η οποία παρουσία του ηλιακού φωτός είναι σε θέση να παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά τα στοιχεία συνήθως υλοποιούνται χρησιμοποιώντας μια επαφή p-n Si. Εντούτοις, οι νέες γενεές των ΦΒ Στοιχείων που αναπτύσσονται αυτήν την περίοδο μπορούν να βελτιώσουν την Φωτο-αποδοτικότητα (photoconversion) για τα μελλοντικά Φωτοβολταϊκά.

- 2<sup>ης</sup> Γενιάς Φωτοβολταϊκά (2nd Generation Photovoltaics):

Η 2η Γενιά Φωτοβολταϊκών Υλικών είναι βασισμένη στα πολλαπλά στρώματα των επαφών p-n των διόδων. Κάθε στρώμα έχει ως σκοπό να απορροφήσει ένα διαδοχικά αυξανόμενο μήκος κύματος του ηλιακού φωτός (χαμηλότερης ενέργειας), και έτσι απορροφάται περισσότερο μέρος του ηλιακού φάσματος, αυξάνοντας τις δυνατότητες της ΦΒ διάταξης ως προς το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγει.

- 3<sup>ης</sup> Γενιάς Φωτοβολταϊκά (3rd Generation Photovoltaics):

Η 3η Γενιά Φωτοβολταϊκών είναι πολύ διαφορετική από τις άλλες δύο. Είναι συσκευές που δεν στηρίζονται στην κλασική αρχιτεκτονική της επαφής p-n που να διαχωρίζει τους Φώτο-παραγόμενους φορείς φορτίων αλλά επιστρατεύει νέα υλικά και δομές για να μειώσει το κόστος και να αυξήσει την απόδοση. Αυτές οι νέες συσκευές περιλαμβάνουν φωτοβολταϊκά στοιχεία με χρωστικές ουσίες (dye sensitized cells), οργανικά ή πολυμερή (organic polymer solar cells) και ηλιακά στοιχεία κβαντικών τελείων (quantum dot solar cells).

### 1.2.1 Απορρόφηση Ηλεκτρομαγνητικής (ΗΜ) Ακτινοβολίας από Ημιαγωγό.

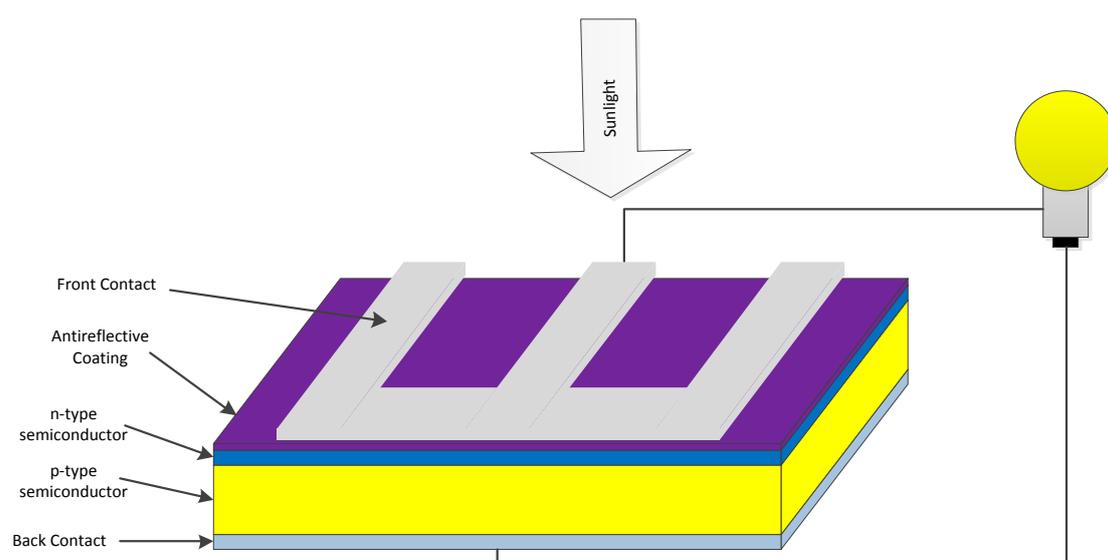
Η φωτοβολταϊκή μετατροπή ενέργειας στηρίζεται στην κβαντική θεωρία της ύλης και την κυματική φύση των φωτονίων ( $\text{photons} = \text{ph}$ ), ή «πακέτα» ενέργειας. Τα φωτόνια περιέχουν τα διάφορα ποσά ενέργειας που αντιστοιχούν στα διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός. Όταν τα φωτόνια χτυπήσουν ένα ΦΒ στοιχείο, μπορεί να αντανακλασθούν ή να απορροφηθούν, ή μπορεί να περάσουν στο εσωτερικό. Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο του υλικού που αποτελεί το ενεργό υλικό του φωτοβολταϊκού. Με την προσφάτως αποκτηθείσα ενέργειά του, το ηλεκτρόνιο είναι σε θέση να δραπετεύσει από την κανονική θέση του, στην οποία είναι συνδεδεμένο με το άτομο του ώστε να γίνει μέρος του ρεύματος σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Με την αναχώρηση από αυτήν τη θέση, το ηλεκτρόνιο αναγκάζει μια οπή να διαμορφωθεί. Με πρόσθετες ηλεκτρικές ιδιότητες του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου (χάρη σε μια επαφή p-n) παρέχεται η τάση που χρειάζεται να οδηγήσει το ρεύμα σ' ένα εξωτερικό φορτίο. Μια ηλιόλουστη ημέρα, περίπου  $4.4 \times 10^{17}$  φωτόνια χτυπούν  $1\text{cm}^2$  της γήινης επιφάνειας κάθε δευτερόλεπτο. Μόνο μερικά από αυτά τα φωτόνια (περίπου το 1/3 για το Si) μπορούν να συντελέσουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το ΦΒ στοιχείο. Εκείνα με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη  $E \geq E_{\text{gSEM}}$  (eV) της ενέργειας του Ενεργειακού Χάσματος  $E_{\text{gSEM}}$  (eV) που χαρακτηρίζει τον επίμαχο ημιαγωγό από τον οποίο είναι κατασκευασμένο το ΦΒ στοιχείο.

Όταν ένα τέτοιο φωτόνιο με  $E \geq E_{\text{gSEM}}$  (eV) προσπίπτει στην ημιαγώγιμη επιφάνεια, μπορεί να «απορροφηθεί» και να προαγάγει ένα ηλεκτρόνιο από τη Ζώνη Σθένους (Valence Band) στη Ζώνη Αγωγιμότητας (Conduction Band). Δεδομένου ότι μια οπή αφήνεται πίσω στη Ζώνη Σθένους, η διαδικασία απορρόφησης παράγει ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών (electron-hole pairs). Κάθε ημιαγωγός είναι περιορισμένος στη μετατροπή μόνο ενός μέρους του

ηλιακού φάσματος. Η φύση της διαδικασίας απορρόφησης δείχνει επίσης πώς ένα μέρος της συναφούς ενέργειας φωτονίων χάνεται σε κάθε περίπτωση. Πράγματι φαίνεται ότι σχεδόν όλα τα παραγόμενα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών ( $e^-h^+$  pairs) έχουν την ενέργεια  $E > E_{gSEM}$ . Αμέσως μετά από τη δημιουργία τους, το ηλεκτρόνιο και η οπή διαχωρίζονται μεταξύ τους στα επίπεδα κοντά στις άκρες των αντίστοιχων ζωνών τους. Η περίσσεια ενέργειας χάνεται ως θερμότητα και δεν μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμη ενέργεια. Αυτό αντιπροσωπεύει ένας από τους θεμελιώδεις μηχανισμούς απώλειας ενέργειας σ' ένα ΦΒ στοιχείο. Ένα ηλιακό στοιχείο είναι μια συσκευή που μετασχηματίζει αυτή την κυκλοφορία ηλεκτρονίων πέρα από το Ενεργειακό Χάσμα  $E_{gSEM}$  (Semiconductor Energy Band gap) σε ηλεκτρικό ρεύμα.

### 1.2.2 Λειτουργία ΦΒ Στοιχείων Κρυσταλλικού Πυριτίου (Si-c).

Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στον ημιαγωγό εξάγεται από τις επαφές στο εμπρός και στο πίσω τμήμα του στοιχείου. Η δομή των πάνω επαφών πρέπει να επιτρέψει στο φως να περάσει εντός και υλοποιείται υπό τη μορφή ευρέως-χωρισμένων κατά διαστήματα λεπτών μεταλλικών λωρίδων (fingers) (συνήθως αποκαλούμενων ως "δάκτυλα") που παρέχουν το ρεύμα σε μια μεγαλύτερη ράβδο τροφοδότησης (bus bar). Το στοιχείο καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα του διηλεκτρικού υλικού, το επίστρωμα αντί-αντανάκλασης (Anti-Reflection Coating, ARC), ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ελαφριά αντανάκλαση από την άνω επιφάνεια.



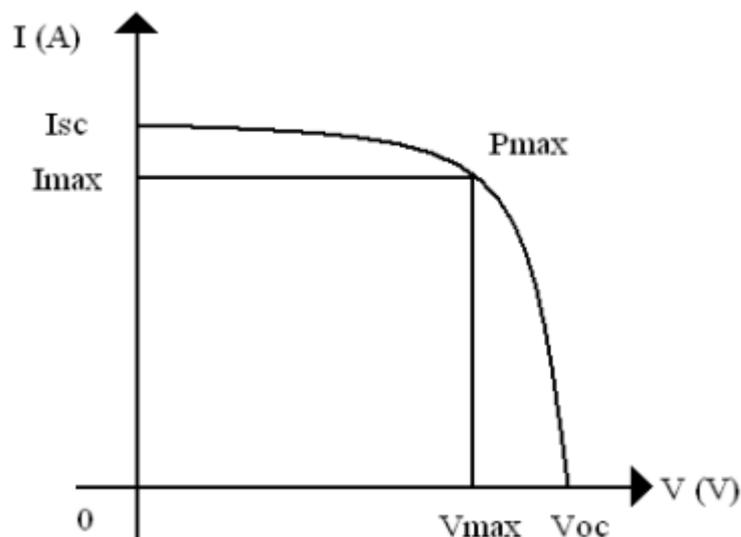
Εικόνα 3: Χαρακτηριστικό ΦΒ Στοιχείο Κρυσταλλικού Πυριτίου

Τα ηλιακά στοιχεία είναι ουσιαστικά επαφές ημιαγωγών κάτω από το φωτισμό. Το φως παράγει τα ζευγάρια σχεδόν όλα τα παραγόμενα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών και στις δύο πλευρές της σύνδεσης, στον εκπομπό n-τύπος και στη βάση p-τύπος. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια (από τη βάση) και οι οπές (από τον εκπομπό) έπειτα διασκορπίζονται στη σύνδεση και διαχέονται μακριά από το ηλεκτρικό πεδίο, παράγοντας κατά συνέπεια το ηλεκτρικό ρεύμα πέρα από τη συσκευή.

Σημειώνεται πως τα ηλεκτρικά ρεύματα των ηλεκτρονίων και των οπών ενισχύουν το ένα το άλλο δεδομένου ότι αυτά τα σωματίδια φέρουν αντίθετα φορτία. Η επαφή p-n επομένως χωρίζει τους φορείς με αντίθετα φορτία, και μετασχηματίζει το ρεύμα παραγωγής μεταξύ των ζωνών σε ένα ηλεκτρικό ρεύμα πέρα από την επαφή p-n.

Μια πιο λεπτομερής εκτίμηση καθιστά δυνατό να σχεδιαστεί ένα ισοδύναμο κύκλωμα ενός ηλιακού στοιχείου ως μιας γεννήτριας ρεύματος και μιας διόδου. Αυτό το ισοδύναμο κύκλωμα ΦΒ στοιχείου συσχετίζει Ρεύμα-Τάση (I-V Relationship).

Στις εφαρμογές ηλιακών στοιχείων αυτό το χαρακτηριστικό σχεδιάζεται συνήθως ανεστραμμένο για τον άξονα τάσης. Το στοιχείο δεν παράγει καμία ενέργεια στο βραχυκύκλωμα (όταν παράγεται ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ ) ή σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος (όταν το στοιχείο παράγει τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ ). Το στοιχείο δίνει Μέγιστη Ισχύ Λειτουργίας  $P_{max}$  σε ένα χαρακτηριστικό σημείο (σημείο λειτουργίας) όπου το γινόμενο  $I \times V$  είναι μέγιστο. Αυτό που παρουσιάζεται γραφικά είναι η θέση του Μέγιστου Σημείου Λειτουργίας που αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη περιοχή του ορθογωνίου που παρουσιάζεται.



Εικόνα 4: Η I-V χαρακτηριστική ενός Φωτοβολταϊκού Κυττάρου και το Μέγιστο σημείο Ισχύος.

Η απόδοση  $\eta$  ενός ηλιακού στοιχείου ορίζεται ως η Ισχύς  $P_{\max}$  που παρέχεται από αυτό στο μέγιστο σημείο λειτουργίας κάτω από τυποποιημένες συνθήκες δοκιμής (standard test conditions), που υποδιαιρούνται από την ενέργεια της ακτινοβολίας επάνω του. Οι συνθήκες είναι: ακτινοβολία  $100 \text{ mW/cm}^2$ , τυποποιημένο φάσμα αναφοράς και θερμοκρασία  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Η χρήση αυτής της τυποποιημένης τιμής της ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερα κατάλληλη δεδομένου ότι η αποδοτικότητα στοιχείων είναι σε ποσοστό αριθμητικά ίση με την παραγωγή ισχύος από το στοιχείο σε  $\text{mW/cm}^2$ .

### 1.2.3 Φυσικομαθηματικό Μοντέλο ΦΒ Στοιχείου Επαφής p-n

Στο επίκεντρο της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας είναι η επαφή p-n. Ένα τυποποιημένο ΦΒ αποτελείται από τύπου-p και τύπου-n στρώματα που διαμορφώνουν την επαφή p-n, μια αντι-ανακλαστική επιστρώση (anti-reflection coating), τις επαφές και ένα υπόστρωμα μετάλλου για τη συλλογή των φορέων αγωγής από τα τύπου p (οπές) και τύπου-n (ηλεκτρόνια) στρώματα αντίστοιχα.

Τα άτομα δοτών στο υλικό τύπου-n ιονίζονται εύκολα από τη θερμική διέγερση, λόγω της μικρής απόστασης των ενεργειακών επιπέδων των δοτών της Ζώνης Αγωγιμότητας, δηλαδή λόγω μικρού ενεργειακού χάσματος. Ο ιονισμός των ατόμων παράγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη Ζώνη Αγωγιμότητας και αφήνει κενά στο επίπεδο του δότη, τις οπές οι οποίες είναι επίσης φορείς φορτίου. Για τον ίδιο λόγο στο υλικό τύπου-p αρχικά τα κενά

επίπεδα αποδεικτών γεμίζουν εν μέρει από τα ηλεκτρόνια στη Ζώνη Σθένους αφήνοντας κινούμενες οπές στη Ζώνη Σθένους. Εάν ένας n-τύπου και ένας p-τύπου ημιαγωγός τοποθετούνται σε επαφή, τα επίπεδα Fermi του n-τύπου ( $E_{F,n}$ ) και του p-τύπου ( $E_{F,p}$ ) πρέπει να ευθυγραμμιστούν στο ίδιο επίπεδο. Κατόπιν η υψηλότερη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μέσα το υλικό n-τύπων θα οδηγήσει στον διασκορπισμό τους από το υλικό n-τύπου στο υλικό p τύπου, και με παρόμοιο τρόπο, οι οπές θα διασκορπίσουν από το υλικό p τύπου στο υλικό n-τύπου. Με την διάχυση τους τα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό p-τύπου, αφήνουν πίσω τους θετικά φορτισμένα άτομα που αναγκάζουν τον ημιαγωγό n-τύπου συνολικά για να γίνει θετικά φορτισμένο. Ομοίως, όπως τα ηλεκτρόνια οι οπές (θετικά φορτισμένες) διαχέονται κατά αντίστοιχο τρόπο από τον ημιαγωγό p-τύπου, και με την σειρά του αυτός καταλήγει να έχει αρνητικό φορτίο. Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας κίνησης φορέων είναι ότι δημιουργούνται στατικά φορτία και στους δύο τύπους υλικών p και n κοντά στην επαφή. Αυτή η φορτισμένη περιοχή καλείται περιοχή απογύμνωσης και δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο υλικών, που προκαλεί μία ροή ρεύματος. Αυτό το ρεύμα καλείται ρεύμα κλίσης (drift current). Η ροή του ρεύματος είναι στην αντίθετη κατεύθυνση του ρεύματος διάχυσης, και αποτελείται από τα ηλεκτρόνια που κινούνται από τον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγός τύπου-p προς το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό τύπου-n. Κατά τον ίδιο τρόπο κινούνται οι οπές από τον θετικό n-τύπο προς το αρνητικό υλικό p-τύπου. Αρχικά το ρεύμα διάχυσης υπερσχύει του ρεύματος κλίσης. Αλλά όσο περισσότερο ρεύμα διάχυσης ρέει, προκαλεί ενίσχυση της διαφοράς δυναμικού, που προκαλεί όλο και μεγαλύτερη αύξηση του ρεύματος κλίσης μέχρι τελικά να φτάσουν σε ισορροπία.

Η μετατόπιση των Ζωνών, η οποία είναι η διαφορά μεταξύ της θέσης του επιπέδου Fermi στην n-περιοχή και του επιπέδου Fermi στην p-περιοχή, καλείται εγγενής διαφορά δυναμικού (building potential),  $V_{bi}$ . Αυτή η ενσωματωμένη διαφορά δυναμικού κρατά την πλειοψηφία των οπών στην p-περιοχή, και τα ηλεκτρόνια στην n-περιοχή. Παρέχει ένα πιθανό εμπόδιο, το οποίο αποτρέπει το ρεύμα να διαρρεύσει μέσα από την διεπαφή.

Η ύπαρξη του εσωτερικού εγγενούς ηλεκτρικού πεδίου στην επαφή p-n είναι η πηγή φωτοβολταϊκής δραστηριότητας στο στοιχείο. Υπό φωτισμό, ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και οπών παράγονται στο υλικό του ημιαγωγού. Φορείς μειονότητας (οπές στο n-τύπο και ηλεκτρόνια στο p-τύπο στρώματος) που παράγονται στην περιοχή απογύμνωσης της επαφής p-n, ή στο εσωτερικό της περιοχής διάχυσής τους από το οποίο ξεπηδούν στην αντίθετη πλευρά της επαφής από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο της.

Κάτω από το φως, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στο υλικό n-τύπου και οι οπές στο υλικό p-τύπου παράγοντας τάση μεταξύ των αντίθετων πλευρών της επαφής p-n και των

ηλεκτρικών επαφών, καθώς επίσης και ρεύμα μέσω ενός εξωτερικού φορτίου συνδεδεμένου μεταξύ των επαφών.

Το φως που απορροφάται στη σύνδεση δημιουργεί τα ζευγάρια ηλεκτρονίων οπών των οποίων η συγκέντρωση είναι ανάλογη του αριθμού απορροφημένων φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (Π.χ. του πυριτίου  $E_{gSi-c}=1.12\text{eV}$  . Τα ηλεκτρόνια και οι οπές χωρίζονται από το εσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που είναι αρμόδιο για την παραγωγή ενός ηλεκτρικού ρεύματος,  $I_L$ , αποκαλούμενο ως και παραγόμενο φωτόρρευμα (Light Generated Current). Αμελώντας το φαινόμενο της επανασύνδεσης στην περιοχή απογύμνωσης και συμπεριλαμβανοντας το φαινόμενο της παραγωγής σ' αυτήν την περιοχή, το  $I_L$  μπορεί να εκφραστεί ως:

$$I_L = qA \int_0^W G(x)dx \quad \text{Εξ. (1)}$$

Εδώ το  $G(x)$  είναι ο ρυθμός παραγωγής των ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών, το  $A$  είναι το εμβαδόν της επαφής p-n, και το  $W$  είναι το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης. Η κατεύθυνση (και κατά συνέπεια το πρόσημο ) του παραγόμενου φωτορεύματος είναι αντίθετο από την κατεύθυνση του ρεύματος σκότους  $I_d$  (Dark Current), το οποίο υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$|I_d| = I_s \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad \text{Εξ. (2)}$$

όπου  $I_s$  είναι το ρεύμα κόρου της διόδου,  $q$  το στοιχειώδες φορτίο,  $n$  ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin.

Εάν το παραγόμενο φωτόρρευμα είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα σκότους δηλ.  $I_L > I_d$ , η συσκευή θα λειτουργεί ως πηγή ρεύματος, άρα και ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα το συνολικό ρεύμα διόδου υπό φωτισμό δίνεται από την εξίσωση Shockley:

$$I = I_L - I_d = I_L - I_s \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad \text{Εξ. (3)}$$

που συνήθως για τα ΦΒ στοιχεία, επιλέγουμε το πρόσημο του παραγόμενου φωτορεύματος θετικό. Όπως μπορεί να δούμε από την παραπάνω εξίσωση, θέτοντας  $I=0$ , η ιδανική τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος,  $V_{oc}$ , ενός ΦΒ στοιχείου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

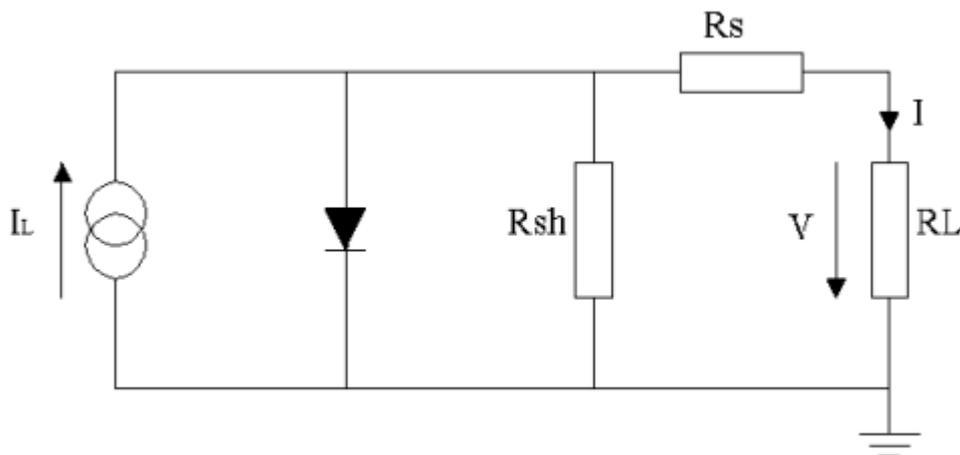
$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \left\{ \ln \left( \frac{I_S}{I_L} \right) + 1 \right\} \text{ Εξ. (4)}$$

Το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο χωρίζει τα ηλεκτρόνια από τις οπές που παράγονται από το φως και παρέχει την ενσωματωμένη διαφορά δυναμικού,  $V_{bi}$ . Ως εκ τούτου, η ενσωματωμένη τάση δίνει το άνω όριο της τάσης ανοικτού κυκλώματος.

Η επίδραση των παρασιτικών αντιστάσεων σειράς  $R_s$  και διακλάδωσης  $R_{SH}$  και συμπεριλαμβανοντας αυτές στην εξίσωση Schockley έχουμε:

$$I = I_S \left\{ e^{q \left[ \frac{V - IR_s}{nkT} \right]} - 1 \right\} + \left[ \frac{V - IR_s}{R_{SH}} \right] - I_L \text{ Εξ. (5)}$$

Η πηγή ρεύματος παράγει ένα ρεύμα  $I_L$  υπό φωτισμό. Το  $I_L$  μπορεί να περιγραφεί σαν αριθμός ελεύθερων ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών (εξιτόνια=exitons) αμέσως μετά από την παραγωγή - πριν από οποιαδήποτε επανασυνδυασμό. Η αντίσταση  $R_s$  σειράς οφείλεται στην αντίσταση του ημιαγωγίμου υλικού, την αντίσταση των μεταλλικών επαφών και την αντίσταση επαφής μεταξύ των μεταλλικών επαφών και του ημιαγωγού. Η αντίσταση διακλάδωσης  $R_{SH}$  που προκαλείται από τη διαρροή στην επαφή p-n γύρω από την άκρη του στοιχείου και μέσα στις μη-περιφερειακές περιοχές παρουσία των ατελειών και των ιζημάτων των ξένων ακαθαρσιών στην περιοχή της επαφής.



Εικόνα 5: Ισοδύναμο Κύκλωμα ΦΒ στοιχείου Επαφής P-N.

Συμπερασματικά, στο τυποποιημένο ΦΒ στοιχείο επαφής p-n, απορρόφηση του η φωτός προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό που περνούν το ενεργειακό του χάσμα, δημιουργία εξιτονίων και διαχωρισμός φορτίου στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής

p-n και της συλλογής φορτίων από τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.

#### 1.2.4 Χαρακτηριστικά Ηλιακών Στοιχείων (Solar Cell Characteristics).

Ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι μια συσκευή, η οποία μετατρέπει το προσπίπτον φως σε ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος υπό φωτισμό επιτυγχάνεται από την ικανότητα της φωτοβολταϊκής συσκευής να παράγει τάση σ' ένα εξωτερικό φορτίο και ρεύμα μέσω του φορτίου συγχρόνως. Αυτό χαρακτηρίζεται από την καμπύλη Ρεύματος-Τάσης (I-V) του κυττάρου σε ορισμένο φωτισμό και θερμοκρασία. Η Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος, η Τάση Ανοικτού Κυκλώματος, το Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως και ο Παράγοντας Πλήρωσης είναι οι σημαντικότερες που χρησιμοποιούνται παράμετροι για να αξιολογήσουμε την απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου.

#### Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως $I_{SC}$ (Short Circuit Current $I_{SC}$ ).

Αυτό είναι το ρεύμα που παρατηρείται εάν το ηλιακό στοιχείο βραχυκυκλωθεί, έρθουν σε επαφή τα δυο ηλεκτρόδια του και δεν εμφανίζεται καμία τάση σ' όλο το κύτταρο.

#### Τάση Ανοικτού Κυκλώματος $V_{OC}$ (Open Circuit Voltage $V_{OC}$ ).

Είναι η τάση που παρατηρείται στις επαφές του φωτοβολταϊκού στοιχείου εάν αυτό δεν είναι συνδεδεμένο σε κάποιο φορτίο και επομένως δεν παράγει ρεύμα.

#### Παράγοντας Πλήρωσης FF (Fill Factor FF).

Ο Παράγοντας Πλήρωσης ορίζεται ως:

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Εξ(6)}$$

όπου  $I_{max} V_{max}$  είναι το μέγιστο γινόμενο ρεύματος-τάσης που παρέχεται από το ηλιακό στοιχείο, όπως καθορίζεται από τη χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης.

Ο Παράγοντας Πλήρωσης εξαρτάται από τη μορφή των χαρακτηριστικών IV καμπυλών. Σε μια ιδανική, γεννήτρια, σταθερού ρεύματος η μέγιστη ισχύς που μπορεί να εξαχθεί είναι το προϊόν του  $V_{oc}$  και του  $I_{sc}$ , και  $FF=1$ . Σε μια γεννήτρια με σταθερή εσωτερική αντίσταση το I-V είναι τριγωνικός και  $FF=0.25$ .

Ένας εναλλακτικός τρόπος να περιγραφεί ο παράγοντας πλήρωσης είναι ως η συνολική περιοχή κάτω από την IV καμπύλη από μηδενική τάση μέχρι την τάση ανοικτού κυκλώματος. Ο παράγοντας πλήρωσης καθορίζεται ως:

$$FF = \int_0^{V_{oc}} \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} dV \quad \text{Εξ(7)}$$

Αυτός ο τύπος δίνει μεγαλύτερες τιμές για τον παράγοντα πλήρωσης από εκείνες υπολογισμένες βάση του προηγούμενου ορισμού. Στην περίπτωση τριγωνικής IV καμπύλης, η δεύτερη μέθοδος δίνει ένα  $FF=0.5$ , δύο φορές αυτήν που λαμβάνεται με την πρώτη μέθοδο.

### Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος

Η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος είναι η αναλογία μεταξύ της έντασης του προσπίπτον ηλιακού φωτός και της ηλεκτρικής ενέργειας που προμηθεύει το ηλιακό στοιχείο το κύκλωμα. Η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος ορίζεται ως:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = FF \times \frac{I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad \text{Εξ(8)}$$

όπου  $P_{in}$  είναι η ενέργεια του φωτός που φωτίζει το ηλιακό στοιχείο και λαμβάνεται όταν οι φωτεινές εντάσεις ολόκληρου του φάσματος λαμβάνονται υπόψη.

#### 1.2.5 Εφαρμογές ΦΒ Στοιχείων:

Τα ηλιακά στοιχεία έχουν πολλές εφαρμογές. Η σημαντικότερη εφαρμογή τους είναι για παραγωγή ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα και ειδικά για περιπτώσεις όπου δεν είναι διαθέσιμη ή λόγω κόστους ασύμφορη η λειτουργία άλλου τύπου μονάδας παραγωγής ενέργειας, όπως

συμβαίνει σε απομονωμένες ορεινές ή νησιωτικές περιοχές, αλλά και σε δορυφορικά συστήματα, σε στρατιωτικούς σκοπούς και σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Τα ηλιακά στοιχεία μπορούν που τοποθετηθούν στις στέγες κτιρίων και να συνδεθούν μέσω ενός αντιστροφέα (inverter) με το κεντρικό δίκτυο ηλεκτρικού ρεύματος.

### **1.3 Ηλιακή ακτινοβολία**

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας γίνεται κατά διάφορους τρόπους, που διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε εσωτερική ενέργεια δομικών κατασκευών (Παθητικά ηλιακά συστήματα) και στην δεύτερη, αυτά που προκαλούν μετατροπή της σε άλλης μορφής ενέργεια ή χρησιμοποιείται θερμικό ρευστό σε κίνηση (Ενεργά ηλιακά συστήματα). Στα ενεργά συστήματα συγκαταλέγονται αυτά που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε εσωτερική ενέργεια θερμικού ρευστού (θερμοσιφωνικά συστήματα) και αυτά που μετατρέπουν το ηλιακό φως απευθείας σε ηλεκτρισμό (φωτοβολταϊκά συστήματα). Στο παρόν πόννημα θα ασχοληθούμε αποκλειστικά με τα ενεργά ηλιακά συστήματα. Σε αυτό το σημείο κρίθηκε απαραίτητο να γίνει μια σύντομη αναφορά σε κάποιες βασικές έννοιες της ηλιακής ενέργεια που έχουν να κάνουν με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

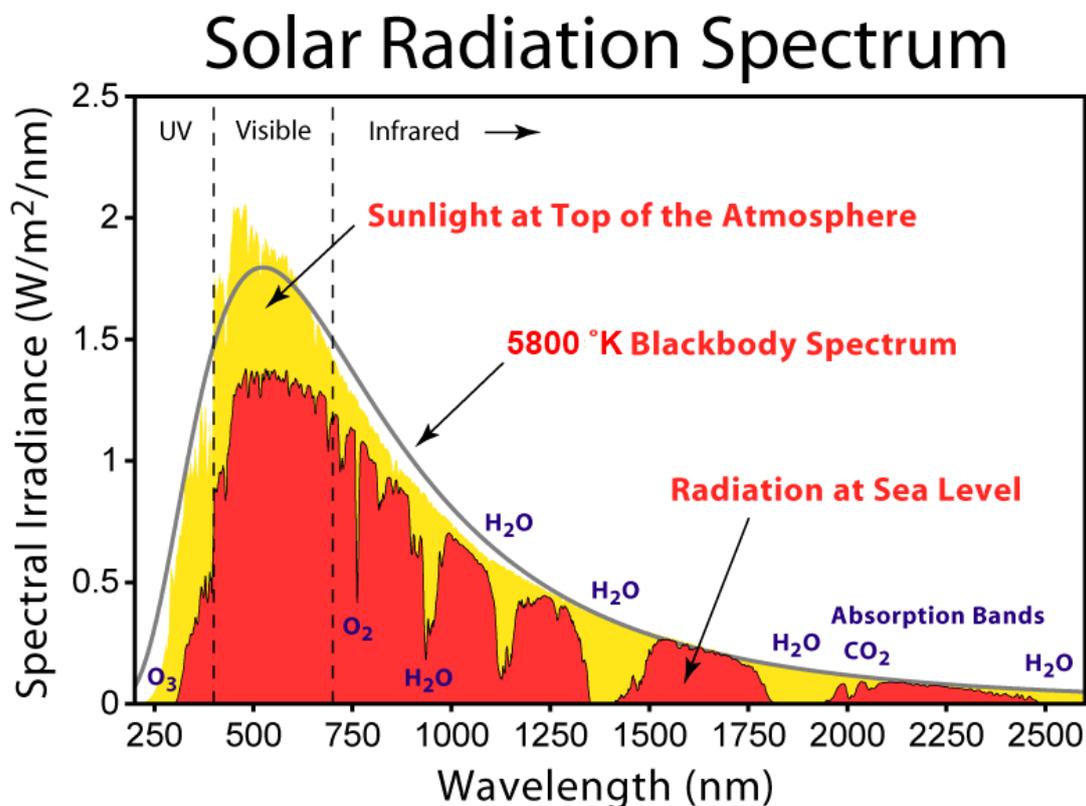
#### **1.3.1 Ηλιακό φάσμα**

Η ηλιακή ακτινοβολία παρέχει ένα τεράστιο ποσό ενέργειας στη γη. Το συνολικό ποσό ενεργείας που ακτινοβολείται από τον ήλιο στην επιφάνεια της γης είναι ίσο με 10.000 φορές περίπου την ετήσια παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση. Κατά μέσο όρο, προσπίπτουν 1.700KWh σε κάθε τετραγωνικό μέτρο κάθε χρόνο. Το φως του ήλιου που φθάνει στην επιφάνεια της γης αποτελείται κυρίως από δύο συνιστώσες, πιο συγκεκριμένα το άμεσο φως και το έμμεσο ή διάχυτο φως, το οποίο είναι το φως που έχει διασκορπιστεί από τα μόρια της σκόνης και του νερού στην ατμόσφαιρα. Η διαμόρφωση του ηλιακού φάσματος του φωτός που εκπέμπει ο ήλιος προσομοιάζεται συνήθως με την ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος θερμοκρασίας περίπου 5800 K. Αυτό προκύπτει βρίσκοντας την ένταση ακτινοβολίας στην επιφάνεια του ήλιου διαιρώντας την συνολική ισχύ του ήλιου με την σφαιρική επιφάνεια του. Κατόπιν εξισώνοντας την ένταση ακτινοβολίας του ήλιου στην

επιφάνεια του με την έκφραση Stefan Boltzman μπορεί να υπολογισθεί η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας του ήλιου με την οποία φαίνεται να ακτινοβολεί ο ήλιος. Έτσι προκύπτει ότι ακτινοβολεί ως μέλαν σώμα

θερμοκρασίας περίπου 5800K σε μήκος κύματος 0,48 μm. Η προσέγγιση αυτή είναι επαρκής για την μελέτη των θερμικών εφαρμογών της ηλιακής ακτινοβολίας όπως π.χ. η θέρμανση νερού με τη βοήθεια ηλιακών θερμοσιφώνων. Στις περιπτώσεις αυτές ενδιαφέρει συνήθως η συνολική θερμική ισχύς της ακτινοβολίας και ο μηχανισμός μετάδοσης θερμότητας.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στην εκπομπή μελανός σώματος θερμοκρασίας 5800 °K. Η μεγάλη διαφοροποίηση του πραγματικού φάσματος του ηλιακού φωτός στην επιφάνεια της γης σε σχέση με την προσέγγιση που αναφέρθηκε παραπάνω καθιστά επιβεβλημένη την ανάγκη εξέτασης της φασματικής σύστασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται από το σχήμα το ηλιακό φως αποκτά τελικά μια πολύ ανώμαλη φασματική κατανομή, που οφείλεται σε εκλεκτικές απορροφήσεις και σκεδάσεις στα συστατικά της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 6: Το Φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας

Η εξάρτηση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας από το υψόμετρο της γης που δέχεται την ακτινοβολία δείχνει και την επίδραση της ατμόσφαιρας στην ηλιακή ακτινοβολία. Έχει μετρηθεί ότι ενώ στη στάθμη της θάλασσας η μέγιστη ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας φτάνει μέχρι τα  $900-1000 \text{ W/m}^2$ , η τιμή της αυξάνεται κατά περίπου  $7\text{W/m}^2$  για κάθε 100m ύψους της τοποθεσίας, επειδή μειώνεται αντίστοιχα το πάχος του στρώματος της ατμόσφαιρας που διασχίζουν οι ηλιακές ακτίνες.

### 1.3.2 Χαρακτηριστικά της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης.

Πέρα από τη γεωγραφική θέση και το υψόμετρο, η τελική μορφή και η ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης, διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τις εκάστοτε μετεωρολογικές συνθήκες και κυρίως τη θέση του ήλιου στον ουρανό και την περιεκτικότητα της υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Συμβατικά, το μήκος της διαδρομής της ηλιακής ακτινοβολίας μέσα στη γήινη ατμόσφαιρα μέχρι τη στάθμη της θάλασσας, που είναι άμεση συνέπεια της θέσης του ήλιου, χαρακτηρίζεται από μια κλίμακα μάζας αέρα AM (Air Mass, ονομάζεται επίσης οπτική αέρια μάζα) βαθμονομημένης με την τέμνουσα (το αντίστροφο του συνημίτονου) της ζενιθιακής απόστασης ( $\zeta$ ), δηλαδή της γωνίας ανάμεσα στη θέση του ήλιου και στην κατακόρυφο. Δηλαδή η κλίμακα της μάζας αέρα δείχνει ουσιαστικά πόσες φορές μεγαλύτερη είναι η διαδρομή της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, σε σύγκριση με την κατακόρυφη διαδρομή της. Συγκεκριμένα, ως AM1 συμβολίζεται η συνθήκη για τη θέση του ήλιου στην κατακόρυφο, στο ζενίθ, που αντιστοιχεί στο ελάχιστο μήκος της διαδρομής της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα. Όμοια, ως AM1,5 συμβολίζεται η διαδρομή της ακτινοβολίας με τον ήλιο σε γωνία  $45^\circ$  από το ζενίθ, ως AM2 με τον ήλιο σε γωνία  $60^\circ$  κ.λ.π. Το μηδέν της κλίμακα AM0 συμβολίζει την πλήρη απουσία ατμοσφαιρικής παρεμβολής, δηλαδή την ηλιακή ακτινοβολία στο διάστημα σε θέση που να απέχει όση είναι η μέση απόσταση της γης από τον ήλιο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πυκνότητες της ισχύος και η μέση ενέργεια των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας σε διάφορες πρότυπες τιμές της στην κλίμακα αέρα (Air Mass).

### 1.3.3 Ακτινοβολία του «ενός ήλιου»

Η ηλιακή ακτινοβολία AM1,5 έχει πυκνότητα  $935 \text{ W/m}^2$  και αποτελεί χονδρικά μια αρκετά αντιπροσωπευτική προσέγγιση της μέσης μέγιστης ισχύος που περίπου δέχεται σε επιφάνεια κάθετη προς την ακτινοβολία και στις ευνοϊκότερες δυνατές συνθήκες αιχμής

(καλοκαιρι, μεσημέρι, καθαρός ουρανός κλπ.) ένα μεγάλο μέρος από τις περισσότερες κατοικημένες και ανεπτυγμένες περιοχές της γης. Για απλοποίηση, η παραπάνω πυκνότητα ισχύος στρογγυλεύεται στα  $1000 \text{ W/m}^2$ , ονομάζεται συμβατικά ακτινοβολία ενός ήλιου ή ενός πλήρους ήλιου και χρησιμοποιείται συχνά σαν βάση σύγκρισης της ακτινοβολίας που δέχονται τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Η μονάδα αυτή χρησιμοποιείται επίσης για την αναφορά της ισχύος αιχμής των φωτοβολταϊκών διατάξεων, καθώς και για την ακτινοβολία στις συγκεντρωτικές φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν φακούς ή κάτοπτρα. Για αντικειμενικές συγκρίσεις είναι απαραίτητο να γίνεται σαφής αναφορά των συνθηκών (AM0, AM1 κλπ.) διεξαγωγής των μετρήσεων, διότι οι ιδιότητες των ηλιακών στοιχείων, και γενικότερα η απόδοση τους επηρεάζονται σημαντικά από τη μορφή της ακτινοβολίας που δέχονται. [3][4][5]

## Οργανικοί Ημιαγωγοί

### 2.1 Ημιαγώγιμα Πολυμερή.

#### 2.1.1 Εισαγωγή.

Τα Συζυγή Πολυμερή (Conjugated Polymers) είναι μια νέα κατηγορία Οργανικών Υλικών με υποσχόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στην αρχική μορφή τους συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί, ενώ όταν υποβάλλονται σε εμπλουτισμό μετατρέπονται σε αγωγούς.

Μαζί με τις ηλεκτρικές ιδιότητες έρχονται και τα άλλα πλεονεκτήματα των πολυμερών, όπως το χαμηλότερο κόστος κατασκευής, τη χαμηλή τοξικότητα και την ευκολία εναπόθεσης σε μεγάλη επιφάνεια εύκαμπτα υποστρώματα χαμηλού βάρους και δυνατότητα παραμετροποίησης τους με βάση τις ανάγκες τις εκάστοτε εφαρμογής.

Το βασικό στοιχείο ενός οργανικού δεσμού είναι ο άνθρακας. Ένα πολυμερές σώμα περιέχει μια μακρά ακολουθία διαδοχικών ατόμων άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται από ομοιοπολικούς δεσμούς. Μια αλυσίδα πολυμερούς μπορεί να θεωρηθεί ως δημιουργημένη από πολλές επαναλαμβανόμενες μικρές μονάδες, ίδιες σε όλη την αλυσίδα. Αυτές οι μονάδες καλούνται μονομερή και είναι οι «βασικοί λίθοι» που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του πολυμερούς.

Η ιδιότητα των Συζυγών Πολυμερών που τα κάνει να ξεχωρίζουν είναι η παρουσία των διπλών δεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας ή αλλιώς «ραχοκοκαλιάς» (backbone) του πολυμερούς. Κατά την Συζυγία, οι δεσμοί των ατόμων Άνθρακα εναλλάσσονται σε απλούς και διπλούς. Κάθε δεσμός περιέχει ένα εντοπισμένο (localized) π-δεσμό (π-bond) που περιέχει ένα ισχυρό χημικό δεσμό. Ακόμη κάθε διπλός δεσμός εμπεριέχει ένα λιγότερο ισχυρό π-δεσμό που είναι ασθενέστερος.

Ρίχνοντας μία ματιά στην ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Άνθρακα θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε την συμπεριφορά τους στο χημικό δεσμό. Η ηλεκτρονική δομή του άνθρακα (C) είναι  $1s^2 2s^2 2p^2$ , έχοντας έξι ηλεκτρόνια εκ των οποίων τέσσερα καθίσταται δυνατόν να συνάψουν δεσμούς. Τα δύο  $1s$  ηλεκτρόνια αναφέρονται ως ηλεκτρόνια πυρήνα (core electrons) ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα είναι ηλεκτρόνια σθένους (valance electrons).

Αυτό έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου του άνθρακα να επιδεικνύουν Υβριδισμό, σαν συνέπεια της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή παραπάνω  $2s$  ηλεκτρονίων σε μία κενή  $2p$  στιβάδα. Αυτό εξαρτάται από το πώς τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους

επιδεικνύουν υβριδισμό ( $sp$ , ή  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Στα Συζυγή Πολυμερή τρία από αυτά τα ηλεκτρόνια δυο με  $2p$  ( $2p_x$  και  $2p_y$ ) και ένα με  $2s$  χαρακτηρα αντίστοιχα, δημιουργούν τρεις  $sp^2$  υβριδικού χαρακτηρα σιβάδες. Αυτές δημιουργούν τρεις λοβούς διευθυνόμενους συμμετρικά στο  $xy$ -επίπεδο. Από αυτά, τα δυο θα σχηματίσουν την «ραχοκοικαλιά» του σ-τύπου δεσμού, και το τρίτο θα ενωθεί με ένα άτομο Υδρογόνου (H).

Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους που απομένει θα σχηματίσει το  $p_z$  τροχιακό κάθετο ως προς το επίπεδο του σ-τύπου δεσμών, απομονωμένο από το όλο μόριο. Τα  $p_z$  ηλεκτρόνια θα σχηματίσουν π-τύπου δεσμούς με τα γειτονικά άτομα άνθρακα. Το συγκεκριμένο σύστημα αλληλεπιδρόμενων  $p_z$ -τροχιακών καλείται Συζυγές π-σύστημα. Τα ηλεκτρόνια του π-συστήματος μπορούν να κινηθούν ελεύθερα για ορισμένη απόσταση, η οποία ορίζει το Συζυγές μήκος (Conjugation Length).

Ο συνδυασμός περιέχει ένα από τους σ-τύπου και ένα από τους π-τύπου δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα που ορίζεται ως διπλός δεσμός.[6]

### 2.1.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Συζυγών Πολυμερών.

Με βάση τις ηλεκτρονικές ιδιότητες τους τα Συζυγή Πολυμερή χωρίζονται σε μονωτές και ημιαγωγούς και η Ενεργειακή Δομή (Band Structure) τους είναι ανάλογη αυτής των ανόργανων υλικών. Η προέλευση αυτών των ημιαγωγίμων ιδιοτήτων των συζυγών πολυμερών σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά των π-τύπου δεσμών τους.

Κατ' αρχάς οι π-τύπου δεσμοί απομονώνονται από το υπόλοιπο μόριο και επικάλυψη των  $p_z$  τροχιακών δυο ατόμων άνθρακα διαχωρίζει τον εκφυλισμό τους και έτσι παράγονται δυο «νέα» τροχιακά, ένα δεσμευμένο (bonding) π-τύπου τροχιακό και ένα αδέσμευτο (anti-bonding)  $\pi^*$ .

Το τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας π-τροχιακό διαμορφώνει τη Ζώνη Σθένους, ενώ το τροχιακό υψηλότερης ενέργειας  $\pi^*$ -τροχιακό διαμορφώνει τη Ζώνη Αγωγιμότητας.

Σε μια αλυσίδα πολυμερούς, ορισμένα ηλεκτρόνια συμβάλουν στο π-σύστημα με αποτέλεσμα τα δεσμευμένα και αδέσμευτα τροχιακά να γίνονται περαιτέρω εκφυλισμένα. Αυτό συνεπάγεται στην 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, η κατειλημμένη π-Ζώνη διαμορφώνει Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital ή

HOMO) και η Μη- Κατειλημμένη  $\pi^*$ -Ζώνη διαμορφώνει το 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.

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του Ενεργειακού Επιπέδου HOMO και LUMO ορίζεται ως το Ενεργειακό Χάσμα του Πολυμερούς  $E_g$  (Bandgap), και καθορίζει τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των Συζυγών Πολυμερών. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος ποικίλλει μεταξύ Συζυγών Πολυμερών ανάλογα με τη γεωμετρία και τον τύπο των μονομερών μονάδων που απαρτίζουν το πολυμερικό σώμα. Τα Ενεργειακά Χάσματα κυμαίνονται μεταξύ  $1,5 \leq E \leq 3,5 \text{ eV}$ , δηλώνοντας ότι τα περισσότερα από τα πολυμερή σώματα είναι ενεργά στην ορατή περιοχή.

Κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ότι ο τρόπος που το  $\Phi/B$  φαινόμενο λαμβάνει χώρα σ' ένα οργανικής φύσεως ημιαγωγό μπορεί να γίνει κατανοητός εάν τον συγκρίνουμε με τον τρόπο λειτουργίας και τις ηλεκτρονικές διαδικασίες που αναπτύσσονται σ' ένα συμβατικό ημιαγωγικό υλικό. Σύμφωνα με τα παραπάνω, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από την Ζώνη Σθένους στη Ζώνη Αγωγιμότητας (ανόργανοι ημιαγωγοί) είναι ισοδύναμο με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από ένα δεσμευμένο τροχιακό σ' ένα αδέσμευτο, με παροχή ενέργειας (υπό μορφή φωτονίου) μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα  $E_{ph} \geq E$  και στις δύο περιπτώσεις.

Σε μία πραγματική πολυμερική αλυσίδα η Συζυγία δυστυχώς δεν διατηρείται σε όλο το μήκος της, για τον λόγο του ότι ατέλειες και δυσμορφίες εμποδίζουν την επικάλυψη των τροχιακών. Αντιθέτως, υπάρχουν μία σειρά από τμήματα αλυσίδας, που το καθένα χαρακτηρίζεται από διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων και εμφανίζει διαφορετικό Ενεργειακό Χάσμα. Έτσι έπεται ότι υπάρχουν Κοντά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που εμφανίζουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα, και Μακριά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που θα χαρακτηρίζονται από στενό ενεργειακό χάσμα.

Στους στερεούς κρυστάλλους έχουμε μία τρισδιάστατη (3-D) ηλεκτρονική δομή αντίστοιχη της τρισδιάστατης φύσεως του κρυστάλλου. Στην ουσία τα πολυμερή είναι μονοδιάστατα (1-D) συστήματα λόγω του πολύ μεγάλου μήκους της αλυσίδας των ατόμων, τα οποία αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους ενώ έχουν πολύ μικρή αλληλεπίδραση με τις γειτονικές πολυμερείς αλυσίδες. Κυρίως, υπάρχει μια ισχυρή σύζευξη μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της ιδιαίτερης διαμόρφωσης της πολυμερικής αλυσίδας. Συγκεκριμένα υπάρχει ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της

σχετικής χαρακτηριστικής διαμόρφωσης της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μία σωρεία από διαφορετικές διεγερμένες καταστάσεις όπως τα σολιτόνια (solitons), πολαρόνια (polarons), διπολαρόνια (bipolarons) και εξιτόνια (excitons), τα οποία αντιπροσωπεύουν τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις του πολυμερούς σώματος σε συνδυασμό με τις σχετικές διαστρεβλώσεις πλέγματός τους.

## Σολιτόνια

Όπως προαναφέρθηκε μία συζυγής πολυμερική αλυσίδα δεν είναι τέλεια, όσον αφορά την δομή, καθώς ανωμαλίες δομικής αλληλουχίας είναι αρκετά εμφανείς. Αυτές οι ανωμαλίες μπορεί να εμφανιστούν κατά την χημική σύνθεση, από φωτοδιέγερση (photoexcitation), χημικό εμπλουτισμό ή από έγχυση φορτίου. Επομένως, είναι πολύ πιθανό να εμφανισθούν διακοπές στην Συζυγία κατά μήκος της αλυσίδας. Αυτή η δομική ατέλεια θεωρείται άμεσα συνδεδεμένη με το περιορισμένο ηλεκτρονικό επίπεδο και με ενέργεια ισότιμη του μέσου του ενεργειακού χάσματος (band gap), του θεμελιώδους επιπέδου (Ground State) (Κατάσταση Ελάχιστης Ενέργειας).

Το φαινόμενο εδώ μπορεί να συγκριθεί με την μετατόπιση της στάθμης Fermi που λαμβάνει χώρα στους ανόργανους ημιαγωγούς [τύπου-n (από την ΖΣ στην ΖΑ) ή τύπου-p (από την ΖΑ στην ΖΣ)] η οποία (μετατόπιση) εξαρτάται από το μέγεθος των προσμείξεων.

Στα συζυγικά πολυμερή σώματα, αυτό το θεμελιώδες επίπεδο έχει δύο διαμορφώσεις για καθένα ίδια (έχει ένα εκφυλισμένο επίγειο επίπεδο) ή διαφορετική ενέργεια (μη εκφυλισμένο επίπεδο), ανάλογα με τη γεωμετρική διαμόρφωσή τους.

Η ισοδυναμία της ενέργειας για δύο διαφορετικές γεωμετρικές σε δύο παρακείμενες τμήματα πολυμερικών αλυσίδων καταλήγει στις προφανείς ατέλειες εναλλαγής δεσμών. Η περιοχή μεταξύ δύο διαφορετικών, αλλά ενεργειακά ίσων, περιοχών καθορίζουν μια περιοχή μετάβασης όπου τα μήκη των δεσμών είναι σχεδόν ίσα. Αυτή η περιοχή καλείται σολιτόνιο (soliton = απομονώνιο) επειδή μπορεί να ταξιδέψει όπως ένα απομονωμένο κύμα (solitary wave), χωρίς τη διαστρέβλωση ή απώλεια ενέργειας.

Ως εκ τούτου, το σολιτόνιο αντιπροσωπεύεται ως η περιοχή μετάβασης μεταξύ δύο περιοχών με εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς. Μέσα στην περιοχή μετάβασης το μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι σχεδόν τα ίδια σε αντίθεση με τις διμερής διπλές και απλές περιοχές δεσμών γύρω από την περιοχή μετάβασης. Αυτό το νέο ενεργειακό επίπεδο μπορεί να φιλοξενήσει (accommodate) είτε ένα είτε δυο ηλεκτρόνια. Εάν ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μόνο αυτό το επίπεδο το σολιτόνιο είναι

ουδέτερο και φέρει  $1/2$  σπιν (spin). Τα άλλα δύο πιθανά επίπεδα είναι «φορτισμένα επίπεδα» με κανένα και δύο ηλεκτρόνια αντίστοιχα, αλλά χωρίς οποιοδήποτε πλήρες σπιν.

### **Πολαρόνια - Διπολαρόνια**

Στην κατηγορία των πολυμερικών στοιχείων με Μη-Εκφυλισμένο Θεμελιώδες Επίπεδο, όπως η Πολύ-(φενυλίνηβινυλίνη) [Poly(phenylenevinylene)] (PPV), μια απλή ανταλλαγή των απλών και διπλών δεσμών δεν αναπαράγει το ίδιο γεωμετρικό επίπεδο. Αντί αυτού, η ενέργεια του επιπέδου που παράγεται από την ανταλλαγή παρουσιάζει πάντα μια ενέργεια υψηλότερου θεμελιώδους επιπέδου.

Δεδομένου ότι η υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση του επιπέδου της ανάστροφης εναλλαγής δεσμών είναι ασταθής, η επακόλουθη αλλαγή στα μήκη δεσμών πρέπει να είναι τέτοια που η όψη της πολυμερικής αλυσίδας να παραμένει ίδια από κάθε πλευρά της ατέλειας.

Αυτή η αύξηση στην ενέργεια του θεμελιώδους επιπέδου, οδηγεί σε μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κινούμενων σολιτονίων, με συνέπεια μία δέσμευση (bonding) και μία αποδέσμευση (anti-bonding) των δύο αλληλεπιδρόμενων επιπέδων. Δύο νέα επίπεδα, ένας συμμετρικός και ένας ασύμμετρος συνδυασμός επιπέδων διαμορφώνονται με ενέργειες που βρίσκονται μέσα στο απαγορευμένο χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών. Ανάλογα με το εμπλεκόμενο ποσό φορτίου, θα υπάρξει ένα απλό ή διπλό φορτισμένο επίπεδο. Το απλό ενιαίο φορτισμένο επίπεδο (single-charged state) καλείται πολαρόνιο (polaron) και φέρει σπιν ένα, ενώ το διπλά φορτισμένο επίπεδο (double-charged state) καλείται διπολαρόνιο (bipolaron) και δεν φέρει κανένα σπιν.

Μια ποιοτικότερη ανάλυση και κατανόηση των πολαρονιακών φορέων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση PPV, που περιέχει αρωματικά δαχτυλίδια βενζολίου, ως πρότυπο σύστημα. Εξετάζοντας για λόγους απλότητας, τον p-τύπο μόνο παρατηρούμε ότι εάν ένα ηλεκτρόνιο αφαιρεθεί από την ουδέτερη αλυσίδα, ένας ελεύθερος φορέας (ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο με  $1/2$  σπιν) και ένα θετικό φορτίο χωρίς τροχιακό δημιουργούνται, συνδεδεμένα το ένα με το άλλο μέσω μιας απομονωμένης αναδιοργάνωσης δεσμών, η οποία παίρνει την μορφή μιας πενταπλούς (quinoid) ακολουθίας δαχτυλιδιών.

Αυτός ο συνδυασμός μιας φορτισμένης περιοχής συνδεδεμένης με τον ελεύθερο ριζοσπάστη μέσω μιας τοπικής επαναλαμβανόμενης διαστρέβλωσης του δικτυωτού πλέγματος, δημιουργεί ένα νέο απομονωμένο ηλεκτρονικό επίπεδο μέσα στο ενεργειακό χάσμα (polaron  $\pi^+$ ), με το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο που καταλαμβάνεται από ένα ενιαίο αταίριαστο ηλεκτρόνιο  $1/2$  σπιν.

Σε περαιτέρω οξείδωση, ο ελεύθερος ριζοσπάστης του πολαρονίου αφαιρείται και δημιουργείται ένα διπλό θετικά φορτισμένο ιόν (dication) αποτελούμενο από δύο θετικά φορτία συνδεδεμένα μέσω της διαστρέβλωσης του επαναλαμβανόμενου δικτυωτού πλέγματος. Αυτή η νέα χωρίς-τροχιακό ατέλεια καλείται θετικό διπολαρόνιο (positive bipolaron, BP ++).[7]

## Εξιτόνια

Η έννοια των εξιτονίων είναι ευρέως γνωστή στον τομέα των ημιαγωγών και των μοριακών κρυστάλλων αλλά η ύπαρξή της έχει αποτελέσει το αντικείμενο της διαμάχης στον τομέα των πολυμερών.

Για τους ανόργανους ημιαγωγούς, ως εξιτόνιο ορίζεται ως ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής που δεσμεύεται από την έλξη Coulomb (exciton Wannier). Στους μοριακούς κρυστάλλους, το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα συνδεδεμένο ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής που εντοπίζεται σε μια μοριακή ενότητα (μοριακό εξιτόνιο ή εξιτόνιο Frenkel). Είναι επίσης ηλεκτρικά ουδέτερο, μόνο με συμπεριφορά δίπολου.

Όταν ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στο Θεμελιώδες Επίπεδο, το ηλεκτρόνιο προωθείται από το HOMO (ζώνη σθένους) στο LUMO (ζώνη αγωγιμότητας) ( $\pi - \pi^*$  μετάβαση). Εντούτοις, τα επακόλουθα ηλεκτρόνια και οπές είναι δεσμευμένα, και κινούνται ως ζευγάρι εντός του υλικού. Αυτά τα συνδεδεμένα ζευγάρια είναι γνωστά ως εξιτόνια.

Ένα εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως εξιτόνιο Frenkel, εάν το ζευγάρι περιορίζεται σε μια μοριακή μονάδα ή ως εξιτόνιο Mott-Wannier και εάν επεκτείνεται σε πολλές μοριακές μονάδες. Η ενδιάμεση περίπτωση, όπου ένα εξιτόνιο επεκτείνεται πέρα από μερικές παρακείμενες μοριακές μονάδες, μπορεί να ονομαστεί εξιτόνιο μεταφοράς φορτίου (charge-transfer exciton).

Επίσης, οι όροι “inter-chain” και “intra-chain” εξιτόνιο χρησιμοποιούνται για τους πολυμερικούς ημιαγωγούς για να δείξουν ότι οι φορείς βρίσκονται σε ίδιες ή διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες αντίστοιχα.

Η ενέργεια δεσμών των εξιτονίων των συζυγών πολυμερών σωμάτων εξαρτάται έντονα από τη δομή. Για την ιδιαίτερα κρυσταλλική πολυδιασετιλίνη (polydiacetylene), η ενέργεια δεσμού έχει καθοριστεί να είναι  $E_{P2AT} = 0,5$  eV, ενώ για τα άμορφα πολυμερή σώματα όπως η Πολυθειοφηνή (polythiophene) και το PPV, ανέρχεται περίπου στα  $E_{P3OT} = E_{PPV} = 0,4$  eV.

## 2.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

### 2.2.1 Εισαγωγή

Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται στη κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών είναι ανόργανα, παρόλα αυτά όμως έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια τις τελευταίες για την ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Με την ανάπτυξη των ημιαγωγικών πολυμερών τα υλικά αυτά άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε οργανικά φωτοβολταϊκά με πολύ εντυπωσιακά αποτελέσματα τα τελευταία χρόνια.[8,9,10]

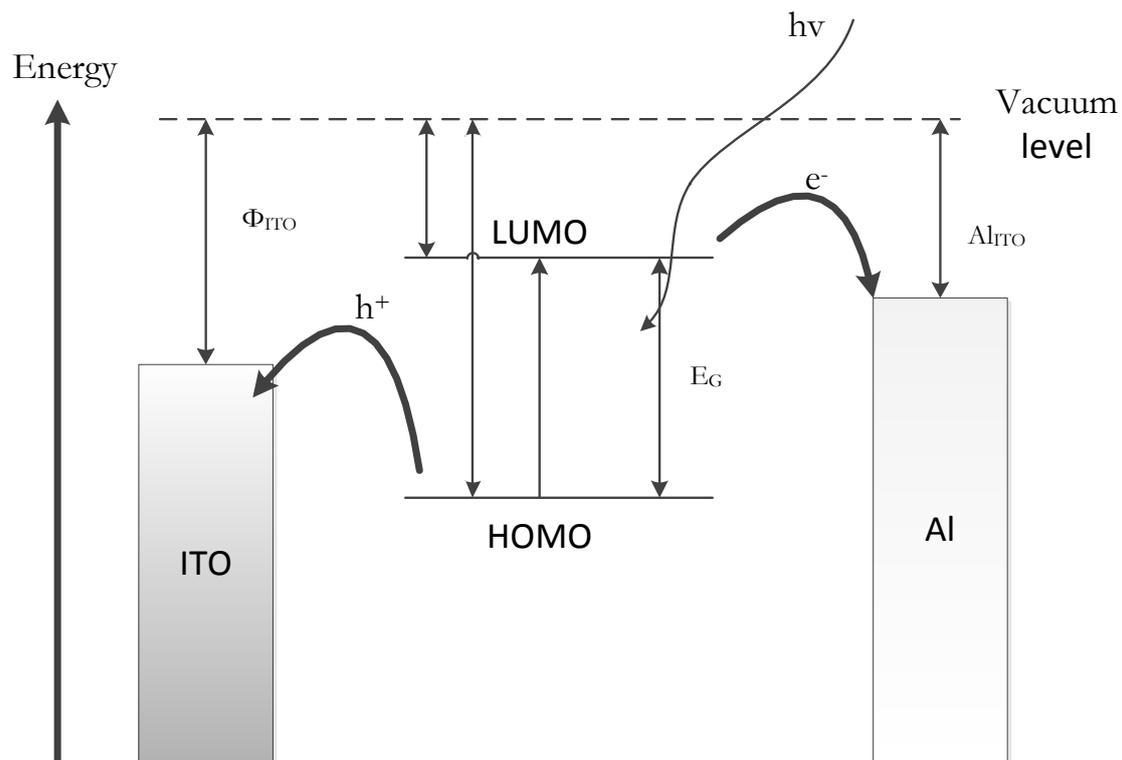
Η ικανότητα των οργανικών ημιαγωγών να άγουν και να απορροφούν φως υπεριώδες (UV) και στο ορατό του ηλιακού φάσματος οφείλεται στον  $sp^2$ -υβριδισμό των ατόμων του άνθρακα. Για παράδειγμα στα αγωγιμα πολυμερή τα ηλεκτρόνια στα  $p_z$ -τροχιακά κάθε  $sp^2$ -υβριδισμένου ατόμου άνθρακα θα σχηματίσει  $\pi$ -δεσμούς με τα γειτονικά  $p_z$  ηλεκτρόνια σε μια γραμμική αλυσίδα  $sp^2$ -υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, που οδηγεί σε διμερισμό (μια εναλλασσόμενη δομή από απλούς και διπλούς δεσμούς, π.χ. Peierls distortion). Λόγω αυτού του φαινομένου, τα  $\pi$ -ηλεκτρόνια μη-περιορισμένη (delocalized) φύση, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα υψηλή ηλεκτρονική πολωσιμότητα.

Μια σημαντική διαφορά σε σχέση με τους ανόργανους ημιαγωγούς είναι η πολύ μικρότερη (μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη) κινητικότητα των φορέων φορτίου[11], η οποία έχει σοβαρές επιπτώσεις στην απόδοση των οργανικών ημιαγωγικών συσκευών. Ωστόσο, οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν σχετικά ισχυρό συντελεστή απορρόφησης (συνήθως  $> 10^5 \text{cm}^{-1}$ ), η οποία εν μέρει εξισορροπεί τα προβλήματα που προκύπτουν από τη χαμηλή κινητικότητα, δίνοντας μεγάλη απορρόφηση ακόμα και σε πολύ λεπτές συσκευές ( $< 100 \text{nm}$ ). Μια άλλη σημαντική διαφορά σε σχέση με τους κρυσταλλικούς ανόργανους ημιαγωγούς είναι το σχετικά μικρό μήκος διάχυσης των αρχικών εξιτονίων σε αυτά τα άμορφα και ανοργάνωτα υλικά. Τα εξιτόνια στα οργανικά μόρια είναι σχετικά βραχύβια είδη που επανασυνδέονται μέσα σε λίγα νανοδευτερόλεπτα, ενώ στα ανόργανα αντίστοιχα, τα φωτογενή ζεύγη οπών ηλεκτρονίου έχουν διάρκεια ζωής της τάξεως των χιλιοστών του δευτερολέπτου. Γι' αυτούς τους λόγους τα εξιτόνια σε οργανικά ημιαγωγιμα υλικά παρουσιάζουν ένα μικρό μήκος διάχυσης της τάξεως των 1-10 nm.

Συνεπώς, μόνο 10% των φωτογενών εξιτονίων μετατρέπεται σε ελεύθερους μεταφορείς φορτίων σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ όλα τα άλλα εξιτόνια χάνονται λόγω επανασύνδεσης των φορέων.

Αυτά τα εξιτόνια είναι ένα σημαντικό κομμάτι στην διαδικασία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, και συνήθως ισχυρά ηλεκτρικά πεδία που απαιτούνται για να τα διαχωρίσει σε ελεύθερους φορείς φορτίου, τα οποία είναι τα επιθυμητά τελικά προϊόντα για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή. Αυτό είναι συνέπεια των δεσμευτικών δυνάμεων των εξιτονίων που υπερβαίνουν συνήθως εκείνα των οργανικών ημιαγωγών. Αυτά τα χαρακτηριστικά των οργανικών ημιαγωγικών υλικών οδηγούν γενικά σε συσκευές με πολύ μικρό πάχος της τάξεως 100nm.

Τα περισσότερα από τα οργανικά ημιαγωγικά υλικά έχουν σα φορείς αγωγιμότητας τις οπές, και έχουν ενεργειακό χάσμα ζωνών γύρω στα 2 eV, το οποίο είναι σημαντικά υψηλότερο από εκείνο του πυριτίου και έτσι περιορίζεται η ικανότητα συγκομιδής του ηλιακού φάσματος σε μεγάλο βαθμό.



Εικόνα 7

Πολλά από τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι ευαίσθητα στην παρουσία οξυγόνου και ύδατος, επομένως μια αποδοτική σφράγιση των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι απαραίτητη. Αν και διάφορα εγγενή προβλήματα

συσχετίζονται με τους οργανικούς ημιαγωγούς αυτά τα ζητήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν από την ευκολία των χημικών τροποποιήσεων τους. Νέες και προσαρμοσμένες συνθετικές στρατηγικές μπορούν να οδηγήσουν στις επιθυμητές ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγικών υλικών.

Οι συνθετικοί στόχοι περιλαμβάνουν τη σύνθεση υλικών μικρού ενεργειακού χάσματος για να αυξηθεί η συγκομιδή φωτονίων από τα φωτοενεργά στρώματα. Αυτή η προσπάθεια για την αλλαγή του ενεργειακού χάσματος έχει διπλό στόχο τη ρύθμιση των επιπέδων HOMO και LUMO των p- και n- τύπων αγώγιμων υλικών προκειμένου να στενέψει αφενός την ενεργειακό χάσμα μεταξύ των αντίστοιχων συνοριακών τροχιακών και αφετέρου τα έργα εξόδου των χρησιμοποιημένων ηλεκτροδίων. Επιπλέον, οργανικοί ημιαγωγοί με πολύ υψηλότερες κινητικότητες οπών ή ηλεκτρονίων είναι επίσης ιδιαίτερα επιθυμητοί. Παρά τις δυνατότητες να προσαρμοστούν οι ιδιότητες του οργανικού ημιαγωγού από χημικά μέσα παρουσιάζουν πάντα αρκετούς περιορισμούς σε σχέση με τους αντίστοιχους ανόργανους, επιβάλλοντας μερικούς περιορισμούς στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Αυτοί περιλαμβάνουν έναν περιορισμό στο πάχος στρώματος λόγω των χαμηλών κινητικότητων των φορέων φορτίων προκειμένου να εξαχθούν αποτελεσματικά τα φωτογενή φορτία. Επίσης, είναι αναπόφευκτο να εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο σε όλο το φωτοενεργό στρώμα, που να παρέχει μια ισχυρή κατευθυντήρια δύναμη για να χωρίσει τα φωτογενή ζευγάρια ηλεκτρόνιο-οπών σε χωριστά φορτία.

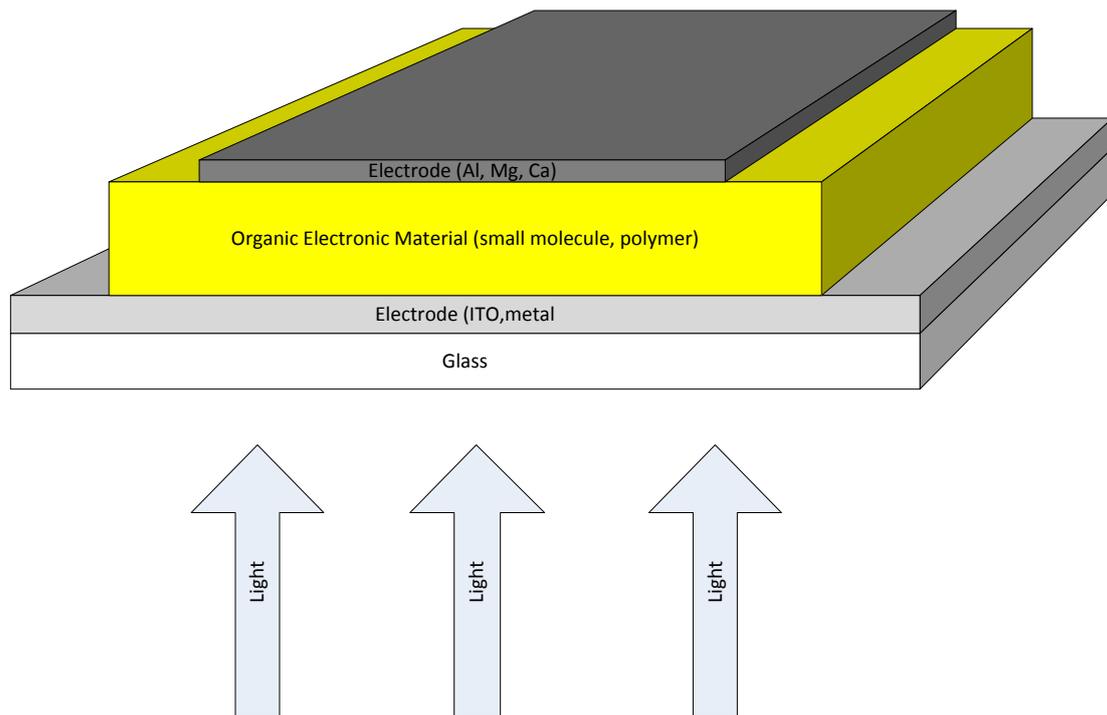
Αφού η ενέργεια διαχωρισμού των ζευγαριών ηλεκτρονίων οπής δεν είναι αμελητέα, το φωτορεύμα ενός οργανικού ηλιακού στοιχείου μπορεί να είναι ιδιαίτερα εξαρτημένο από τη θερμοκρασία.

Μια άλλη σημαντική πτυχή που αφορά το περιορισμένο πάχος του ενεργού στρώματος είναι το γεγονός των αποτελεσμάτων παρέμβασης της συναφούς ακτινοβολίας που μπορεί να μειώσει αρκετά την ελαφριά ένταση μέσα στα μέρη του λεπτού στρώματος.

### **2.2.2 Αρχιτεκτονική Διατάξεων Οργανικών Φωτοβολταϊκών Στοιχείων**

#### **Μονοστρωματικά Οργανικά φωτοβολταϊκά.**

Η απλούστερη δομή διατάξεων αποτελείται από έναν οργανικό ημιαγωγό που τοποθετείται μεταξύ δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων με άνιση εργασιακή λειτουργία και αναφέρεται σε μια ομοσυνδετική διάταξη.



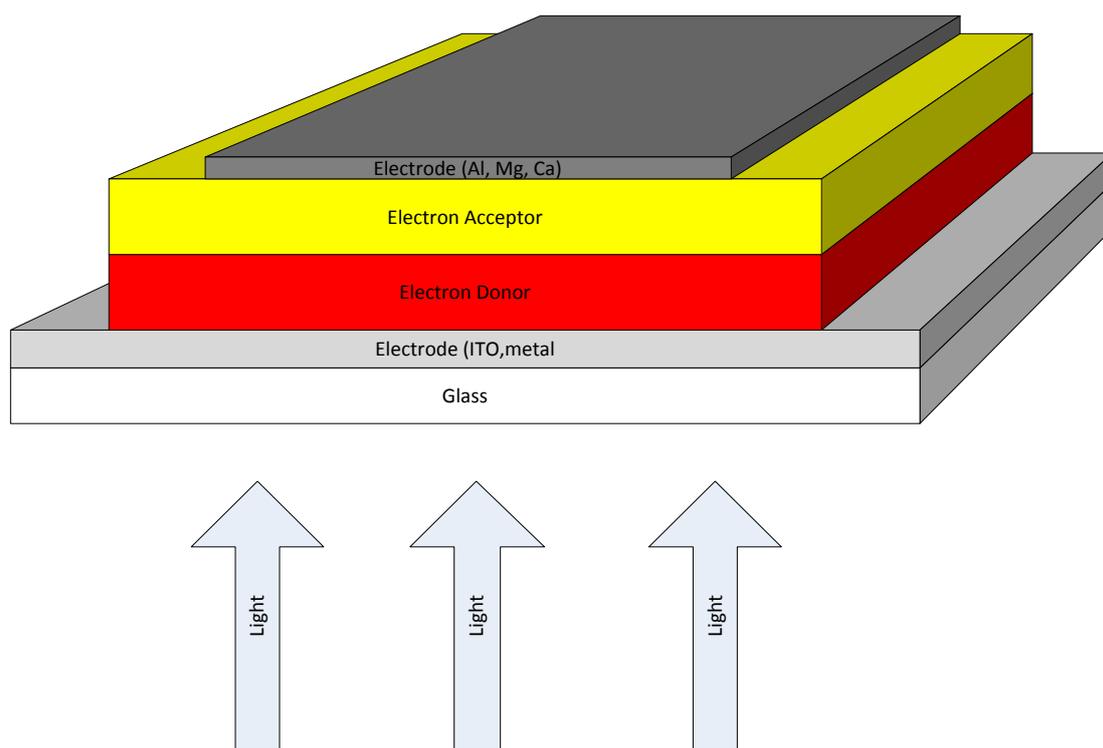
Εικόνα 8 Τυπική διάταξη μονοστρωματικού οργανικού φωτοβολταϊκού

Η διάταξη μπορεί να ενισχυθεί είτε από ένα διαφανές υπόστρωμα γυαλιού είτε από ένα φύλλο αλουμινίου πολυαιθυλενίου. Το τελευταίο, επιτρέπει την επεξεργασία των εύκαμπτων ηλιακών στοιχείων, αλλά χαρακτηριστικά είναι διαπερατό για το οξυγόνο, το οποίο μπορεί να προκαλέσει μακροπρόθεσμα προβλήματα σταθερότητας. Μια πλευρά του υποστρώματος καλύπτεται με ένα χαρακτηριστικό παχύ ομοιόμορφο στρώμα 100-200 nm ενός διαφανούς ηλεκτροδίου οξειδίων κασσίτερου ινδίου (ITO), το οποίο καλύπτεται από ένα παχύ αγωγικό στρώμα περίπου 100 nm. Λόγω της ιδιαίτερης p-νοθευμένης κατάστασης του, μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν ηλεκτρόδιο που μειώνει τη λειτουργία εργασίας του ITO από περίπου -4.7 eV σε περίπου -5.0 eV έναντι του κενού επιπέδου. Πάνω από την κάθοδο, το φωτοενεργό στρώμα εφαρμόζεται είτε με περιστροφή είτε με θερμική εξάτμιση. Σαν αρνητική κορυφή το ηλεκτρόδιο, ένα στρώμα μετάλλων όπως το αλουμίνιο, το ασβέστιο ή ο χρυσός κατατίθενται στο κενό με ένα κοινό πάχος 10-100 nm. Για να εγγυηθεί μια καλή ωμική επαφή μεταξύ του μετάλλου και του οργανικού στρώματος η απόθεση ενός ενδιάμεσου στρώματος θερμικά εναποθετημένου φθοριδίου του λιθίου (LiF) με ένα πάχος 1 nm έχει βρεθεί να είναι συμφέρουσα.

Στην περίπτωση μιας αρχιτεκτονικής ομοσύνδεσης, οι διαφορές στο έργο εξόδου δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο σε όλο το φωτοενεργό στρώμα το οποίο χωρίζει τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών και οδηγεί τους χωρισμένους φορείς στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας μιας οργανικής ομοσυνδετικής διάταξης αντιστοιχεί κατά προσέγγιση

στη λειτουργία μιας φωτοβολταϊκής διάταξης p-n επαφής άμορφου πυριτίου. Εντούτοις, το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι ικανό να διαχωρίσει τα εξιτόνια κάτι που οδηγεί κυρίως στον επανασυνδυασμό των φορέων φορτίων. Επομένως, η απόδοση τέτοιων ομοσυνδετικών διατάξεων είναι μάλλον κακή. Παρουσιάζοντας αποδόσεις μετατροπής ισχύος όχι υψηλότερες από 0.1% και 1%, αντίστοιχα. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση τέτοιων διατάξεων ο καθαρός οργανικός ημιαγωγός πρέπει να αντικατασταθεί από ένα σύστημα που αποτελείται από ένα p-τύπου και ένα n- τύπου αγώγιμου υλικού που αναφέρεται ως διάταξη ετεροεπαφής[12,13]

### Οργανικά φωτοβολταϊκά διστρωματικής ετεροεπαφής



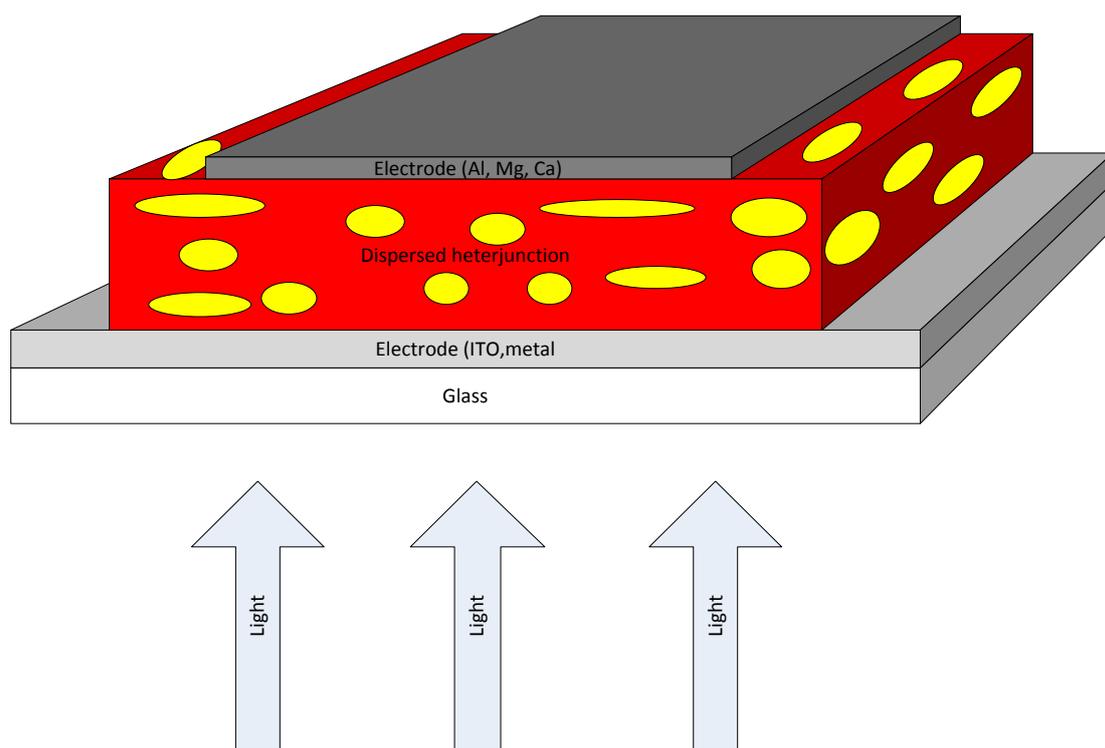
Εικόνα 9 Τυπική διάταξη διστρωματικού οργανικού φωτοβολταϊκού

Αυτή η αρχιτεκτονική οργανικών ηλιακών κελιών έχει δυο στρώματα οργανικών υλικών ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια. Αυτά τα δυο υλικά έχουν διαφορετικές ηλεκτροσυγγένειες και ενέργεια ιονισμού, οπότε ηλεκτροστατικές δυνάμεις δημιουργούνται στη διεπιφάνεια των δυο φιλμ. Τα υλικά επιλέγονται ώστε η διαφορά αν είναι αρκετά μεγάλες και να μπορούν να δημιουργήσουν ένα δυνατό ηλεκτρικό πεδίο, ικανό να διαχωρίσει τα εξιτόνια

αποτελεσματικότερα από το μονοστρωματικό. Το στρώμα με την υψηλότερη ηλεκτροσυγγένια και δυναμικό ιονισμού είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων ενώ το άλλο στρώμα είναι ο δότης. . Αυτή η δομή ονομάζεται και δότη-αποδέκτη ετεροεπαφή.[14]

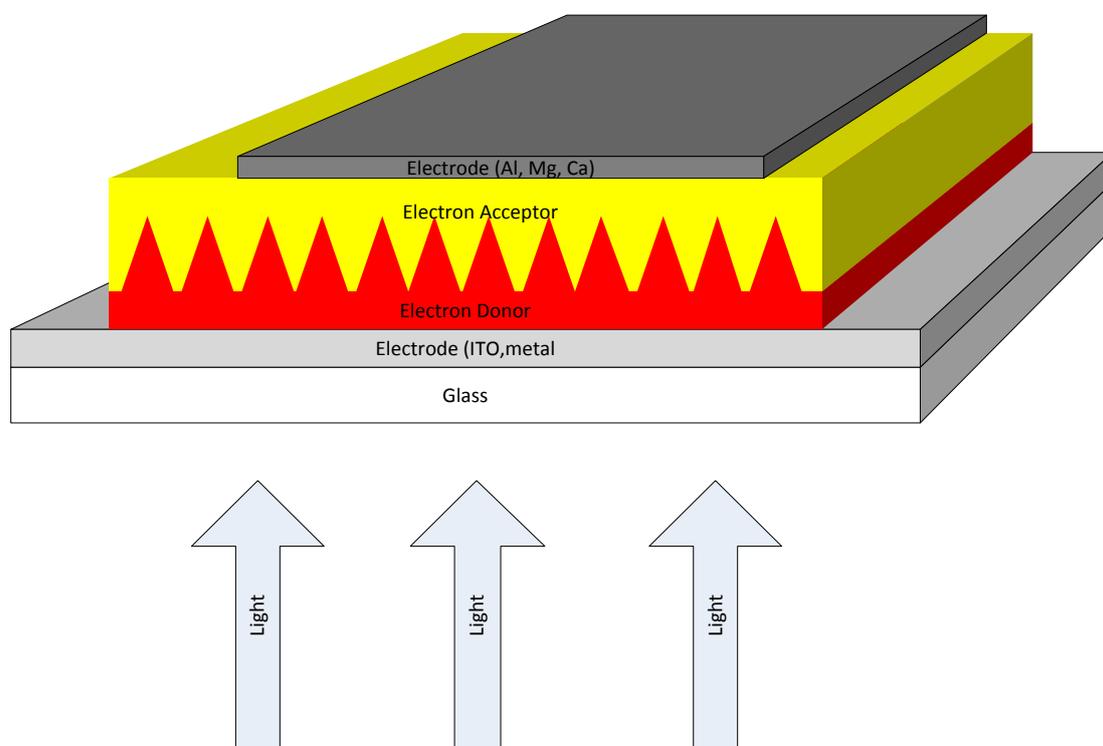
### Φωτοβολταϊκά Ομογενοποιημένης ετεροεπαφής

Σε αυτό τον τύπο ηλιακού κελιού ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι αναμειγμένοι δημιουργώντας ένα πολυμερικό μείγμα. Αν το πάχος του φιλμ του μείγματος είναι της τάξης μεγέθους του μήκους διάχυσης των εξιτονίων, τα περισσότερα εξιτόνια που παράγονται σε οποιαδήποτε από τα δυο υλικά φτάνουν στη διεπιφάνεια όπου χωρίζονται αποτελεσματικά. Τα ηλεκτρόνια κινούνται στις περιοχές του δέκτη και από εκεί συλλέγονται από το ένα ηλεκτρόδιο ενώ οι οπές έλκονται προς την αντίθετη κατεύθυνση και συλλέγονται στο άλλο ηλεκτρόδιο.[13, 14]



Έικονα 10 Τυπική διάταξη οργανικού φωτοβολταϊκού ομογενοποιημένης ετεροεπαφής

## Οργανικά φωτοβολταϊκά σχηματοποιημένης ετεροεπαφής



Εικόνα 11 Τυπική διάταξη οργανικού φωτοβολταϊκού σχηματοποιημένης ετεροεπαφής

Σε αυτού του τύπου φωτοβολταϊκά κελιά, ο δέκτης και ο δότης ηλεκτρονίων είναι αναμειγμένου όπως και στην περίπτωση της ομογενοποιημένης ετεροεπαφής αλλά με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει μια διαβάθμιση στο βαθμό ανάμιξης. Η αρχιτεκτονική αυτή συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της αρχιτεκτονικής ομογενοποιημένης ετεροεπαφής, δηλαδή τη μικρή απόσταση που χρειάζεται να διανύσουν τα ηλεκτρόνια, με το ισχυρό πεδίο για το διαχωρισμό των φορτίων που εμφανίζουν τα διστρωματικά φωτοβολταϊκά.[15]

### Προβλήματα στην παραγωγή

Πριν καταστεί δυνατή η εκμετάλλευση των δυνατοτήτων που προσφέρουν «πλαστικά φωτοβολταϊκά» υπάρχουν τουλάχιστον δυο βασικά θέματα τα οποία πρέπει να αντιμετωπιστούν. Πρώτον πρέπει να αναπτυχθούν τρόποι για τη κατασκευή συσκευών μεγάλων διαστάσεων. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται φωτοβολταϊκές διατάξεις με ενεργή επιφάνεια περίπου ~1mm. Το δεύτερο σοβαρό πρόβλημα είναι η διάρκεια ζωής τους. Τα πλαστικά φωτοβολταϊκά πρέπει να προστατεύονται από το οξυγόνο και τη φυσική φθορά ενώ η επανακρυσταλλώσεις και μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν μείωση

της απόδοσης τους με το χρόνο. Η επίδραση αυτών των παραγόντων είναι διαφορετική ανάλογα με τη σύνθεση και την αρχιτεκτονική των διατάξεων, και είναι ένα αντικείμενο στο οποίο υπάρχει εκτενής έρευνα.

### 2.2.3 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Η διαδικασία της μετατροπής φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο επιτυγχάνεται από τέσσερις διαδοχικούς μηχανισμούς:

Η απορρόφηση ενός φωτονίου που οδηγεί στην σχηματισμό μιας διεγερμένης κατάστασης, ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (εξιτόνιο), διάχυση εξιτόνιου σε μια περιοχή όπου το εξιτόνιο διαχωρίζεται σε δυο ελεύθερους φορείς φορτίου. Τέλος, η μεταφορά του φορτίου στην άνοδο (οπές) και στη κάθοδο (ηλεκτρόνια), για την παροχή ρεύματος.

Η ενέργεια που αποθηκεύεται μέσα σε ένα ζευγάρι των χωρισμένων θετικά και αρνητικά φορτίων είναι ισοδύναμη με τη διαφορά στις αντίστοιχες στάθμες τους (quasi-Fermi στάθμες), ή με άλλα λόγια, αντιστοιχεί στη διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού τους.

Όσο μεγαλύτερη παραμένει η διαφορά ανάμεσα στα quasi-Fermi επίπεδα κατά τη μεταφορά του φορτίου μέσω των διεπαφών στα ηλεκτρόδια, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η φωτοτάση. Αν και για μια ιδανική (ωμική) επαφή δεν αναμένονται απώλειες στην πραγματικότητα οι διαφορές στα ενεργειακά επίπεδα ή οι στρεβλώσεις των ζωνών σε μη-ιδανικές επαφές (ευθυγραμμίσεις των ενεργειακών επιπέδων λόγω διαφορών στις στάθμες Fermi) οδηγούν στη μείωση της φωτοτάσης.

Το ηλεκτρικό ρεύμα που αποδίδει ένα φωτοβολταϊκό ηλιακό κελί αντιστοιχεί στον αριθμό των δημιουργημένων φορτίων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια. Ο αριθμός αυτός εξαρτάται από τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται ( $n_{abs}$ ), τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που διασπώνται ( $n_{diss}$ ), και τέλος τον αριθμό των (διαχωρισμένων) φορτίων που φτάνουν στα ηλεκτρόδια ( $n_{out}$ ), δίνοντας την συνολική απόδοση φωτορεύματος ( $\eta$ ).

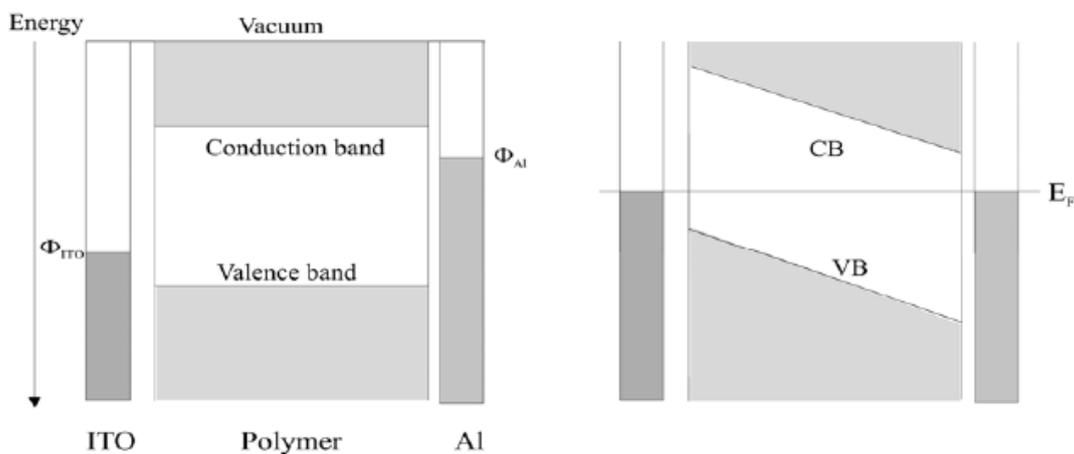
$$\eta_j = n_{abs} \times n_{diss} \times n_{out} \quad \text{Εξ(9)}$$

Ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων είναι συνάρτηση του φάσματος απορρόφησης, του συντελεστή απορρόφησης, του πάχους της στρώσης που απορροφά, και των εσωτερικών

πολλαπλών ανακλάσεων, για παράδειγμα στα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Από την άλλη πλευρά ο αριθμός των διαχωρισμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών καθορίζεται από το αν τα εξιτόνια διαχυθούν σε μια περιοχή όπου μπορεί να συμβεί διαχωρισμός φορτίων και από την πιθανότητα να γίνει ο διαχωρισμός φορτίου εκεί.

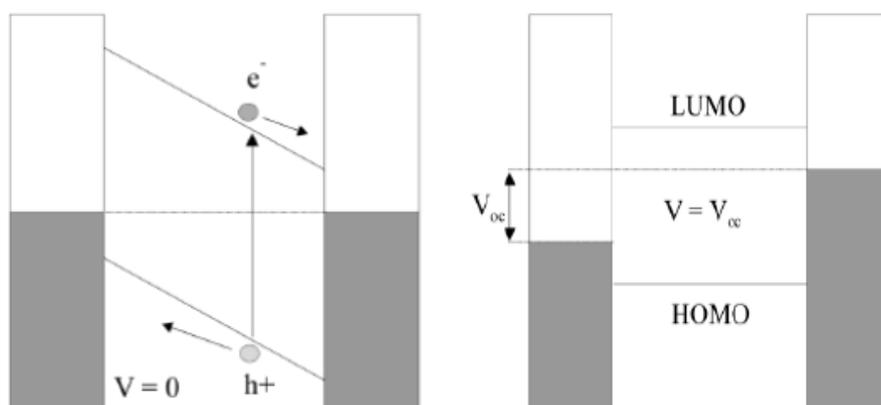
Για να φτάσουν στα ηλεκτρόδια, οι φορείς φορτίου, χρειάζονται μια κινητήρια δύναμη, η οποία συνήθως προκύπτει από μια διαβάθμιση στο ηλεκτροχημικό δυναμικό και βοηθούν στο διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών. Δύο "δυνάμεις" συμβάλουν σε αυτό: εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία της διάταξης και οι διαβαθμίσεις στη συγκέντρωση των αντίστοιχων ειδών φορέων φορτίου. Η πρώτη οδηγεί μετατόπιση που προκαλείται από πεδίο και η άλλη σε ένα ρεύμα διάχυσης. Αν και μια λεπτομερή ανάλυση απαιτεί τη γνώση των κατανομών των φορέων φορτίου στο σύνολο του πάχους του υμενίου, στις συσκευές λεπτού υμενίου (thin-film) (<100 nm) κυριαρχούν ως επί το πλείστον οι μετατοπίσεις πεδίου, ενώ σε συσκευές με μεγαλύτερο πάχος κυριαρχούν οι μετακινήσεις από τη διάχυση των φορέων φορτίου.

Για να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά μιας συσκευής ενδογενούς (Intrinsic) ημιαγωγού στο σκοτάδι, το μοντέλο Μέταλλο-μονωτής-μέταλλο (metal-insulator-metal ή MIM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Στην Εικόνα 12, φαίνεται ένας ημιαγωγός, τοποθετημένος ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια με διαφορετικό έργο εξόδου. Τα μέταλλα που εκπροσωπούνται από το επίπεδο Fermi τους, ενώ ο ημιαγωγός από τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, που αντιστοιχούν στο LUMO (χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) και το HOMO (υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) επίπεδα.



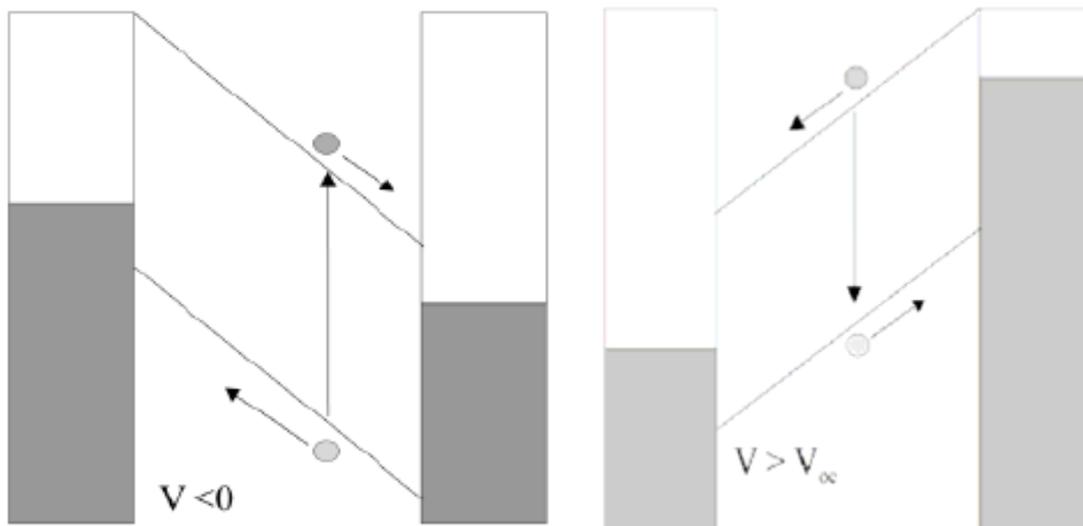
**Εικόνα 12 Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων σε οργανικό φωτοβολταϊκό α) πριν τα υλικά έρθουν σε επαφή (Αριστερά) και β) σε επαφή αλλά χωρίς εξωτερική τάση (Δεξιά)**

Στην Εικόνα 13α δεν εφαρμόζεται τάση (δηλαδή συνθήκη βραχυκυκλώματος). Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει ρεύμα που να ρέει όταν η συσκευή είναι στο σκοτάδι, και το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από τη διαφορά των έργων εξόδου των μετάλλων και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλη τη συσκευή.



**Εικόνα 13 Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων σε οργανικό φωτοβολταϊκό α) σε κατάσταση βραχυκυκλώματος (Αριστερά) και β) σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος (Δεξιά)**

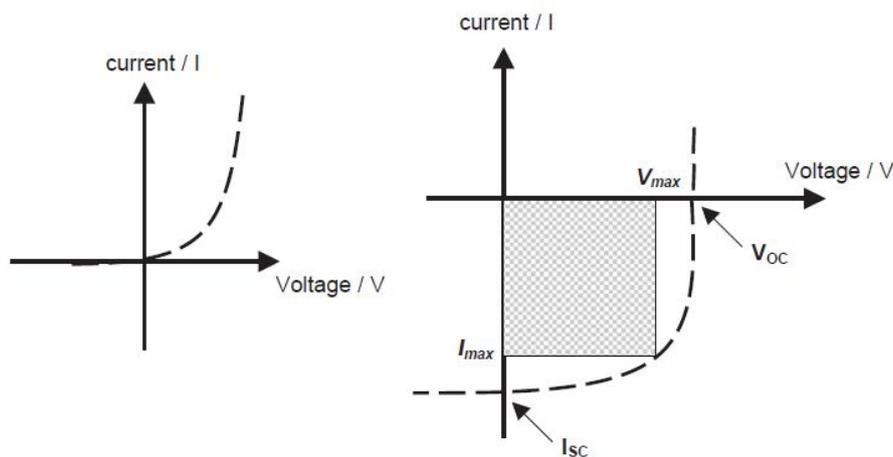
Όταν η συσκευή βρεθεί υπό φως, οι διαχωρισμένοι φορείς φορτίου μετατοπίζονται από αυτό το ηλεκτρικό πεδίο και κινούνται προς το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο, αυτό με το χαμηλότερο έργο εξόδου τα ηλεκτρόνια και το υψηλότερο οι οπές. Η συσκευή επομένως λειτουργεί ως μια ηλιακή κυψέλη. Στην εικόνα 13(β), εμφανίζεται η κατάσταση για συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Η εφαρμοζόμενη τάση ονομάζεται τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ , το οποίο αντιστοιχεί σε αυτή την περίπτωση με τη διαφορά στο έργο εξόδου των μετάλλων, και αντισταθμίζει το εσωτερικό πεδίο. Καθώς δεν υπάρχει κινητήρια δύναμη για τους φορείς φορτίου, το ρεύμα είναι μηδενικό. Στην εικόνα 14 (α) η κατάσταση που εμφανίζεται είναι σε περίπτωση εφαρμογής αντίστροφης πόλωσης και μόνο μια πολύ μικρή ροή σκοτεινού ρεύματος  $j_0$  διαρρέει τη συσκευή. Όταν η συσκευή βρεθεί υπό φως, οι παραγόμενοι φορείς φορτίου παρασύρονται κάτω από ισχυρά ηλεκτρικά πεδία προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια και η δίοδος λειτουργεί ως φωτοκύτταρο.



**Εικόνα 14 Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων σε οργανικό φωτοβολταϊκό α) σε ορθή πόλωση (Αριστερά) και β) σε ανάστροφη πόλωση (Δεξιά)**

Εάν εφαρμοστεί ένα δυναμικό με ορθή πόλωση μεγαλύτερο από την τάση ανοικτού κυκλώματος εικόνα 14(β), οι επαφές μπορούν να προσφέρουν αποτελεσματικά φορτία στον ημιαγωγό. Αυτοί επανασυνδεόμενοι, αποδίδουν ενέργεια με μορφή ακτινοβολίας και έτσι η συσκευή λειτουργεί σαν LED.

Στην εικόνα 15, εμφανίζεται η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης ηλιακό κελί στο σκοτάδι και υπό φωτισμό. Στο σκοτάδι, δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου ροή ρεύματος, έως ότου εφαρμοστεί μια θετική τάση μεγαλύτερη από την τάση ανοικτού κυκλώματος και οι επαφές αρχίσουν να προσφέρουν φορείς φορτίου στον ημιαγωγό. Φωτίζοντας τη συσκευή το ρεύμα ρέει προς την αντίθετη φορά από το ρεύμα που προκύπτει από το δυναμικό που εφαρμόζεται. Στο (α) το μέγιστο φωτορεύμα που παράγεται ρέει κάτω από συνθήκες βραχυκυκλώματος στο (β) το φωτόρεύμα γίνεται μηδέν (επίπεδη κατάσταση μπάντα).



Εικόνα 15 Χαρακτηριστική I-V καμπύλη στο σκοτάδι και υπό φώς.

Μεταξύ (α) και (β), στο τέταρτο τεταρτημόριο, η συσκευή παράγει ισχύ (δηλαδή, ρεύμα×τάση). Σε ένα ορισμένο σημείο, το οποίο συμβολίζεται ως σημείο μέγιστης ισχύος (MPP), το γινόμενο του ρεύματος με την τάση και ως εκ τούτου η ισχύς εξόδου μεγιστοποιείται. Για τον προσδιορισμό της απόδοσης ενός ηλιακού κελιού, η ισχύς αυτή πρέπει να συγκριθεί με την ένταση της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας. Σε γενικές γραμμές, ο συντελεστής πλήρωσης (FF) υπολογίζεται ως

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{(V_{OC} - I_{SC})} \quad \text{Εξ(10)}$$

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

#### 2.2.4 Διαδικασία Φωτογένεσης

Ο μηχανισμός φωτογένεσης στα οργανικά υλικά ημιαγωγών είναι παρόμοιος με αυτός που συναντάται σε ένα ανόργανο φωτοβολταϊκό στοιχείο p-n. Η απορρόφηση ενός φωτονίου

δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι χωρισμένα και κινούνται προς αντίθετες επαφές κάτω από την επιρροή του ενσωματωμένου πεδίου και συλλέγονται προκαλώντας έναν φωτόρρευμα. Η διαφορά στους οργανικούς ημιαγωγούς η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη δημιουργία συνδεδεμένων ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών (εξιτονίου) παρά το ελεύθερο φορτίο. Αυτά τα εξιτόνια που μεταφέρουν ενέργεια αλλά κανένα καθαρό φορτίο και διαχέονται στις περιοχές διαχωρισμού όπου τα φορτία τους μπορούν να διαχωριστούν. Το χωρισμένο φορτίο πρέπει έπειτα να μεταφερθεί στην αντίστοιχη διάταξη ηλεκτροδίων, οι οπές στην άνοδο και τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο για να παρέχουν την τάση και να είναι διαθέσιμα για την έγχυση σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Η απαίτηση για το διαχωρισμό του εξιτονίου είναι γνωστή να εμφανίζεται στις προσμείξεις (π.χ. οξυγόνο) ενεργώντας ως παγίδες ηλεκτρονίων στις διεπαφές πολυμερών σωμάτων/μετάλλων ή μεταξύ των υλικών με αρκετά διαφορετικές έλξεις ηλεκτρονίων.

Ένα πολυμερικό φιλμ έχει μια ορισμένη συγκέντρωση ατελειών και προσμείξεων στην οποία μπορεί κανείς να περιμένει να εμφανιστεί διαχωρισμός εξιτονίου. Το μοριακό οξυγόνο είναι ένας από τους μολυσματικούς παράγοντες που ενσωματώνεται σε συζυγή πολυμερικά φιλμ, το οποίο μπορεί να ενεργήσει ως παγίδα ηλεκτρονίων (ηλεκτρόνιο δέκτης) και με αυτόν τον τρόπο μπορεί να βοηθήσει στο διαχωρισμό των εξιτονίων. Ο ρόλος του οξυγόνου στον έλεγχο της φωτοαγωγιμότητας PPV ερευνήθηκε από τον Frankevich [7] και άλλους. Η φωτοαγωγιμότητα του πολυμερούς αυξήθηκε με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και αυτή η επίδραση μαγνητικού πεδίου ενισχύθηκε με την παρουσία οξυγόνου. Ένας απλός μηχανισμός φωτογένεσης στον οποίο η αύξηση ήταν συνδεδεμένη με την αντίδραση των εξιτονίων με τα μόρια οξυγόνου, μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Μετά από μια ορισμένη περίοδο ένα ηλεκτρόνιο στην παγίδα οξυγόνου μπορεί περαιτέρω να μειώσει την ενέργεια του με την αποσύνθεση στο HOMO όπου αυτό επανασυνδέεται είτε με μια ελεύθερη οπή εξιτονίου. Κατά συνέπεια, τρία σενάρια μπορούν να ληφθούν υπόψη:

Τα συστήματα ηλεκτρονίων από ένα όχι ακόμα χωρισμένο εξιτόνιο μπορούν να επανασυνδυαστούν με μια οπή που προέρχεται από ένα διαφορετικό εξιτόνιο. Και τα δύο εξιτόνια χωρίζονται αλλά μόνο δύο φορτία (η οπή από το πρώτο εξιτόνιο και το ηλεκτρόνιο από το άλλο) παράγονται δεδομένου ότι τα άλλα δύο επανασυνδέονται. Μόνο ένας συνεργάτης επανασυνδυασμού συνδέεται με ένα εξιτόνιο. Αυτό σημαίνει ότι ο διαχωρισμός του παράγει ένα ελεύθερο φορτίο αλλά ακόμα αποβάλλει δύο. Κανένας από τους φορείς που συνεργάζονται στον επανασυνδυασμό δεν ανήκει σε ένα εξιτόνιο. Δύο φορτία χάνονται, κανένα δεν παράγεται. Σημειώστε ότι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να παραχθούν

με την ίδια πιθανότητα σύμφωνα με τους παραπάνω μηχανισμούς. Εν πάση περιπτώσει, το ηλεκτρόνιο στην παγίδα οξυγόνου μειώνει ακόμα τη κινητικότητα του αρνητικού φορτίου σημαντικά ενώ στηρίζει έτσι τον p-νοθευμένο χαρακτήρα του. Σημειώνουμε ότι βασικά οποιαδήποτε σφάλμα που οδηγεί σε ένα ελεύθερο ενεργειακό επίπεδο μεταξύ της μέσης του χάσματος ζώνης και του LUMO μπορεί να έχει την ίδια επίδραση με την αναφερόμενη εδώ παγίδα οξυγόνου αν και άλλα αποτελέσματα μπορούν να γίνουν σημαντικότερα. Παραδείγματος χάριν, οι ομάδες καρβονυλίων μπορούν να διαμορφωθούν σε PPV κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης (θέρμανση) ή κάτω από φωτισμό με το ορατό φως το οποίο μπορεί να διευκολύνει το διαχωρισμό των εξιτονίων. Ο Αντωνιάδης [16] και άλλοι έδειξαν ότι η αποδοτικότητα παραγωγής φωτοφορτίου μιας λεπτής ταινίας PPV που εκτέθηκε στο λευκό φως παρουσία αέρα αυξάνεται από έναν παράγοντα 40. Μετρήσεις της σκοτεινής αγωγιμότητας απέκλεισαν το διαχωρισμό των χαλαρωμένων εξιτονίων ως τον κυρίαρχο μηχανισμό για τη φωτοπαραγωγή. Αντί αυτού, πρότεινε ότι το εγγενές φωτόρρευμα προκύπτει από το διαχωρισμό των αρχικά δημιουργημένων εξιτονίων κοντά σε Φωτο-οξειδωμένες εισαγμένες ατέλειες όπου ο διαχωρισμός είναι ιδιαίτερα πιθανός.

Είναι αξιοπρόσεκτο ότι το φαινόμενο παγίδευσης e ήταν η κρίσιμη καμπή για την εισαγωγή μορίων αποδεκτών ηλεκτρονίων ως κέντρα διαχωρισμού στην πολυμερή μήτρα. Το ένα υλικό μπορεί να ενεργήσει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων (A) ενώ το άλλο κρατά το θετικό φορτίο και αναφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων (D), δεδομένου ότι δίνει πραγματικά το ηλεκτρόνιο στο A.

$D^- + A^- \rightarrow D + A^-$  μεταφορά ηλεκτρονίου

$D^+ + A^- \rightarrow D + A$  μεταφορά οπής

Με τη δημιουργία των διεπαφών μεταξύ των μορίων διαφορετικών συγγενειών ηλεκτρονίων είναι πιθανό να ενισχυθεί η πιθανότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων. Αυτή η διαδικασία (μεταφοράς φωτοδιεγερμένου φορτίου) αναγκάζει τα συνδεδεμένα φορτία να χωρίσουν και η σύνδεση διαμορφωμένη στο δότη-αποδέκτη, η διεπαφή ανάλογη με έναν ημιαγωγό ετεροσύνδεσης.

Εντούτοις, εάν η διαφορά στις ηλεκτροσυγγένειες δεν είναι ικανοποιητική το εξιτόνιο μπορεί απλά να αναπηδήσει στο υλικό με το χαμηλότερο χάσμα ζώνης χωρίς διάσπαση του φορτίου.

Τελικά, θα επανασυνδέσει χωρίς να συνεισφέρει φορτία στο φωτόρευμα.

### **Διεπαφές Ηλεκτροδίων/Πολυμερών Σωμάτων**

Ο χωρισμός φορτίων μπορεί επίσης να εμφανιστεί στη διεπαφή μεταξύ του πολυμερούς σώματος και του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο ή μια κατάσταση παγίδων στο ηλεκτρόδιο δέχεται το ηλεκτρόνιο αφήνοντας την οπή στο πολυμερές σώμα πίσω, η οπή είναι έπειτα ελεύθερη να παρασύρει στο αντίθετο ηλεκτρόδιο κάτω από την επιρροή του ενσωματωμένου τομέα.

### **Συλλογή Φορτίων**

Στα ηλιακά στοιχεία πολυμερών, τα χωρισμένα ηλεκτρόνια και οι οπές μεταφέρονται στα αντίθετα ηλεκτρόδια από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την ασυμμετρία των ηλεκτροδίων. Αυτά τα φορτία μπορούν να παρασύρουν (κίνηση ένα ηλεκτρικό πεδίο) αλλά όχι διάχυτα (όπως στη σύνδεση pn) προς τα ηλεκτρόδια για τη συλλογή. Η φύση της διεπαφής μετάλλων/πολυμερών διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο αυτής της διαδικασίας. Η παρουσία ενός στρώματος μόνωσης μεταξύ του μετάλλου και του πολυμερούς ενεργεί όπως ένα εμπόδιο μέσω του οποίου τα φορτία πρέπει να ανοίξουν για να φθάσουν στις επαφές. Αλουμίνιο, νάτριο, και ασβέστιο σχηματίζουν καθαρές διεπαφές με τα πολυμερή. Το αλουμίνιο διαμορφώνει τους ομοιοπολικούς δεσμούς κοντά στην πολυμερή επιφάνεια. Το νάτριο και το ασβέστιο μπορούν να διασκορπιστούν στο πολυμερές και να το νοθεύσουν με το να δώσουν τα ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί διπολικές καταστάσεις στην πολυμερή περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο.

Καλές επαφές ζεμπλοκαρίσματος μεταξύ του πολυμερούς και των ηλεκτροδίων του στοιχείου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποδεκτή συλλογή φορτίων. Σε μερικές περιπτώσεις ένα πρόσθετο υλικό στρώμα μπορεί να απαιτηθεί μεταξύ του μετάλλου και του οργανικού στρώματος για να διευκολύνει την καλή ωμική επαφή, όπως το LiF (μεταφοράς ηλεκτρονίου) μεταξύ του πολυμερούς και του Al και του PEDOT:PSS (μεταφορέας οπών) μεταξύ του πολυμερούς και του ITO.

## Τεχνικές παρασκευής

### 3.1 Εισαγωγή:

Οι κλασικές μέθοδοι της μικροηλεκτρονικής όπως η εναπόθεση σε κενό και η φωτολιθογραφία είναι πλέον πολύ καλά ανεπτυγμένες και εισηγμένες στην βιομηχανία. Όμως στην περίπτωση των πολυμερικών (οργανικών) ημιαγωγών φυσικές ιδιότητες τους, σημείο τήξης (melting point), τη διαλυτότητα (solubility) και τη σκληρότητα (hardness), παρουσιάζουν πολλές διαφορές σε σχέση με τους συμβατικούς ημιαγωγούς με συνέπεια να μην είναι δυνατή η υιοθέτηση των ίδιων τεχνικών παρασκευής. Τα πολυμερικά υποστρώματα είναι χημικά ασύμβατα με τα φωτοευαίσθητα (resists), τους εγχάρακτες (etchants) και τους εμφανιστές (developers) που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία κατασκευής συμβατικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. (IC). Παρόλα αυτά, στα πρώτα χρόνια μελέτης και επεξεργασίας των οργανικών ηλεκτρονικών, ήταν κοινά αποδεκτή η χρήση πολύ γνωστών τεχνικών παρασκευής όπως η θερμική οξείδωση (thermal oxidation) και η φωτολιθογραφία (photolithography). Οι περισσότερες διατάξεις παρασκευαζόντουσαν πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο έχοντας διαμορφώσει τις επαφές πηγής και υποδοχής με τη φωτολιθογραφία. Η εναπόθεση του οργανικού ημιαγωγού γινόταν στο τελευταίο στάδιο της διαδικασίας.

Το γεγονός ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί δεν είναι συμβατοί με την υπάρχουσα τεχνολογία ανάπτυξης ολοκληρωμένων κυκλωμάτων δεν μπορεί να θεωρηθεί μόνο πρόβλημα καθώς οι συμβατικές μέθοδοι μικροηλεκτρονικής έχουν αρκετούς περιορισμούς όντας βηματικές, απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και έχουν τοξικά παραπροϊόντα επικίνδυνα προβλήματα τα οποία τις κάνουν να είναι ακριβές. Επίσης, αυτές οι τεχνικές δεν εκμεταλλεύονται τη δυνατότητα των οργανικών ηλεκτρονικών να έχουν χαμηλό κόστος παρασκευής και κυρίως τη δυνατότητα παρασκευής εύκαμπτων διατάξεων. Επιπρόσθετα η ανάγκη για όλο μεγαλύτερες ηλεκτρονικές συσκευές (οθόνες, ηλιακά πάνελ) φέρνει στην επιφάνεια και νέους περιορισμούς των συμβατικών μεθόδων μικροηλεκτρονικής. Οι μέθοδοι απ' ευθείας εκτύπωσης υψηλής ανάλυσης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως εναλλακτικές στις συμβατικές μεθόδους, σαν την εναπόθεση σε κενό και η φωτολιθογραφία, ανάπτυξης των διαφόρων φιλμ όπως εκτύπωση μικροεπαφών (micro contact printing,  $\mu$ -CP), νανο-αποτύπωση (nano-imprinting), εκτύπωση επί οθόνης (screen printing), εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing) και εκτύπωση με χρήση laser (laser induced forward transfer (LIFT)).[17][18][19]

Για το λόγο αυτό είναι αναγκαίες καινούργιες τεχνικές παρασκευής. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί καινούργιες τεχνικές, οι μη-λιθογραφικές μέθοδοι διαμόρφωσης (non lithographic patterning methods) όπως εκτύπωση επί της οθόνης (screen-printing), εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (ink-jetprinting) και εκτύπωση μικροεπαφών (micro contact printing) ενώ τα τελευταία χρόνια η βιομηχανία δείχνει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον σε τεχνικές roll-to-roll. Επίσης οι νέες αυτές τεχνικές δεν χρειάζονται τις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται στην κλασική μικροηλεκτρονική και μειώνουν αρκούντως το κόστος κατασκευής. Για τα οργανικά φωτοβολταϊκά συγκεκριμένα σε ερευνητικό επίπεδο η μέθοδος της εναπόθεσης από περιστροφή (spin-coating) και η απλή εναπόθεση από πιπέττα (drop casting) παραμένουν οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι παρασκευής όμως κανένας από τους δυο δε μπορεί να βρει εφαρμογή στη βιομηχανία.

## **3.2 Τεχνικές εκτύπωσης:**

### **3.2.1 Εκτύπωση επί οθόνης:**

Η εκτύπωση επί οθόνης (screen printing) είναι μια ευρύτατα διαδεδομένη τεχνική στη βιομηχανία για γρήγορη και φτηνή εναπόθεση υμενίων σε μεγάλες επιφάνειες. Συγκεκριμένα γίνεται εναπόθεση των βασικών στοιχείων της διάταξης σε μορφή διαλύματος μέσω ανοξείδωτων μηχανικών μασκών (stainless steel mechanical masks) [20]. Αυτό από μόνο του αρκεί για να θεωρηθεί μια πάρα πολύ καλή μέθοδος για την παραγωγή μεγάλων διαστάσεων οργανικών φωτοβολταϊκών. Επίσης η διαδικασία της εκτύπωσης επί οθόνης δίνει τη δυνατότητα για εύκολη σχηματοποίηση ώστε να καθορίζεται ποια κομμάτια του υποστρώματος θα δεχτούν την εναπόθεση. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, παραδείγματος χάριν, στην κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων ενσωματωμένων σε υποστρώματα που έχουν και άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις. Επίσης στην κατασκευή συστημάτων παραγωγής ενέργειας μεγάλων διαστάσεων είναι απαραίτητο να δημιουργούνται πολλά ξεχωριστά ηλιακά κελιά τα οποία συνδέονται μεταξύ τους. Με τη μέθοδο αυτή ξεχωριστές συσκευές μπορούν εύκολα να καθοριστούν πάνω στο ίδιο υπόστρωμα για τη βελτιστοποίηση της ενεργειακής παραγωγής ολόκληρου του συστήματος. Σε βιομηχανικό επίπεδο υμένα τα οποία φτιάχνονται με αυτή την τεχνική έχουν πάχος πάνω από 0,5mm το οποίο είναι πολύ παχύ για χρήση σε οργανικά ΦΒ αλλά έχουν υπάρξει δουλείες που παρουσιάζουν την

παρασκευή πολυμεριών υμενίων πάχους κάτω των 100nm που λειτουργούν σε στρώμα μεταφοράς οπών οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs)

### 3.2.2 Εκτύπωση μικροεπαφών (micro contact printing):

Στην εκτύπωση μικροεπαφών ένα «μελάνι» (ink) μεταφέρεται από μία διαμορφωμένη σφραγίδα από πολύ(διμεθυλοσιλοξάνιο) (patterned elastomeric stamp) πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος αυτοοργανούμενα μονοστρωματικά συστήματα (self-assembled monolayers SAMs) τα οποία λειτουργούν ως φωτοαντιστάτες για τη προστασία των υλικών που έχουν ήδη εναποτεθεί ή ενισχύουν την εναπόθεση υλικών. Με την τεχνική αυτή μια ομάδα στα Bell Labs[21] κατάφερε να επιτύχει διακριτική ικανότητα ίση με 2 $\mu$ m. Ωστόσο η εν λόγω τεχνική παρουσιάζει δυσκολία στο να επεξεργαστεί άλλα υλικά εκτός από μέταλλα. Με την τεχνική αυτή, η συγκεκριμένη ομάδα[18] παρασκεύασε τρανζίστορ με top-gate δομή. Αρχικά η παρασκευή ξεκίνησε με την εναπόθεση της στρώσης χρυσού σ' ένα ειδικά διαμορφωμένο υπόστρωμα. Στη συνέχεια γίνεται εκτύπωση με τη σφραγίδα για να δημιουργηθούν τα συστήματα SAM. Ακολουθεί η εγχάραξη του χρυσού στις περιοχές που δεν είναι προστατευμένες από το SAM, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν οι επαφές πηγής και υποδοχής. Τέλος απομακρύνεται το SAM και γίνεται διαδοχική εναπόθεση του ημιαγωγού P3HT του μονωτή PMMA και του ηλεκτροδίου πύλης (carbon ink).

### 3.2.3 Εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing):

Η τεχνική ψεκασμού μελάνης (inkjet) είναι μια εναλλακτική τεχνική εκτύπωσης για την παρασκευή τρανζίστορ αποτελούμενων μόνο από πολυμερικά υλικά, OLEDs και οργανικά φωτοβολταϊκά [22, 23]. Αυτή η μέθοδος στηρίζεται σε πιεζοηλεκτρικές και άλλες φόρμες προώθησης, όπου μικροσκοπικά σταγονίδια ωθούνται έξω από τα ακροφύσια της κεφαλής ψεκασμού μελάνης για να εναποτεθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Είναι μία μέθοδος που επιτυγχάνει διακριτική ικανότητα μεγαλύτερη των 20 $\mu$ m.

Η συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα:

- Είναι μια μέθοδος διαμόρφωσης όπου ο μηχανισμός προώθησης του υλικού δεν έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα εναπόθεσης (non-contact patterning method) με αποτέλεσμα να προστατεύεται η επιφάνεια της διάταξης.

- Η επεξεργασία τελειώνει όταν εναποτίθεται το υλικό. Έτσι απλοποιείται η διαδικασία επεξεργασίας και μειώνεται η κατανάλωση των υλικών και της ενέργειας. Συνεπώς δεν είναι απαραίτητα κάποια χημικά όπως οι ρητίνες ή οι εμφανιστές τα οποία μειώνουν την απόδοση των οργανικών στρωμάτων.

- Η ταχύτητα εκτύπωσης ψευκασμού μελάνης είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε η τεχνική αυτή να χρησιμοποιείται για μαζική παραγωγή.

Ωστόσο η τεχνική αυτή παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες στη συμβατότητα μεταξύ των ιδιοτήτων του επιλεγμένου μελανιού (τύπος διαλύτη, ιξώδες) και των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υποστρώματος.

Η ομάδα του Kawaseetal [19], επιχείρησαν να παρασκευάσουν OTFTs με top-gate δομή. Με τη τεχνική inkjet εκτύπωσαν ηλεκτρόδια πηγής/υποδοχής και πύλης από PEDOT σε υπόστρωμα που αποτελείτο από ημιαγωγό F8T2 και μονωτή PVP. Η κάθε σταγόνα είχε διάμετρο 38μm και όγκο 30pl. Από ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε OTFTs με μήκος καναλιού 50μm παρατηρήθηκε ότι ένα τέτοιο μήκος είναι αρκετά μεγάλο και δεν λαμβάνεται επαρκές ρεύμα για χαμηλές τάσεις VDS. Από την άλλη βρέθηκε ότι για μήκος καναλιού 20μm, η απόδοση του τρανζίστορ είναι μικρότερη από 50%. Τέλος κατάφεραν να παρασκευάσουν OTFTs με μήκος καναλιού 5μm εναποθέτοντας το PEDOT σε ήδη διαμορφωμένο υπόστρωμα.

### **3.2.4 Μέθοδος εκτύπωσης με μεταφορά (Transfer printing method):**

Η διαδικασία εκτύπωσης σε στερεά μορφή (dry printing process), ονομαζόμενη και ως εκτύπωση με μεταφορά (transfer process) επιτρέπει τη διαδοχική εναπόθεση όλων των συστατικών που χρειάζονται για την παρασκευή ενός OTFT επάνω σε ένα ενιαίο, εύκαμπτο πλαστικό υπόστρωμα. Το κάθε συστατικό είτε είναι μεταλλικό ηλεκτρόδιο, είτε είναι πολυμερικό διηλεκτρικό υμένιο, είτε είναι το ημιαγωγικό οργανικό υμένιο τυπώνονται με τον ίδιο τρόπο αποφεύγοντας έτσι τη χρήση πολλών μεθόδων επεξεργασίας. Οι διατάξεις που παρασκευάζονται με την τεχνική αυτή φαίνεται ότι λειτουργούν όσο καλά ή και καλύτερα από παρόμοιες διατάξεις βασισμένες σε ανόργανα άκαμπτα υλικά που παρασκευάστηκαν με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας.

Η διαδικασία είναι απλή και συμβατή με πολλά διαφορετικά υλικά. Αρχικά, το στρώμα προς εκτύπωση (printable layer PL) παρασκευάζεται πάνω σε ένα υπόστρωμα μεταφοράς (transfer substrate TS). Στη συνέχεια, το υπόστρωμα TS και το στρώμα PL τοποθετούνται

πάνω στο υπόστρωμα της διάταξης (device substrate DS), με το στρώμα PL να στριμώνχεται μεταξύ των δυο υποστρωμάτων. Τέλος αν η προσκόλληση του στρώματος PL είναι μεγαλύτερη στη διεπιφάνεια DS/PL από τη διεπιφάνεια TS/PL τότε το στρώμα PL θα παραμείνει στο υπόστρωμα DS μετά την απομάκρυνση του TS.

Με την τεχνική αυτή, οι Hinesetal.[24] παρασκεύασαν υψηλής ποιότητας διατάξεις TFTs βασισμένες μόνο σε πολυμερικά υλικά χρησιμοποιώντας για ημιαγωγίμο στρώμα το P3HT. Η ευκινησία φορέων των διατάξεων αυτών έπαιρνε τιμές από 0.019 έως 0.041  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , τιμές μεγαλύτερες από αυτή που έπαιρναν κάποιες διατάξεις αναφοράς (0.007 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) αποτελούμενες από το  $\text{SiO}_2$  ως διηλεκτρικό στρώμα και το Si ως υπόστρωμα. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αντίσταση επαφής (contact resistance) στις διατάξεις παρασκευασμένες με την τεχνική της εκτύπωσης με μεταφορά είναι μικρότερη από αυτή των διατάξεων αναφοράς (0.18MX και 0.56MΩ αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα αυτά απεικονίζουν τη απλότητα και τη μεταβλητότητα της εν λόγω τεχνικής για την Παρασκευή υψηλής ποιότητας εύκαμπτων ηλεκτρονικών.

### 3.3 Τεχνικές εναπόθεσης με Laser:

#### 3.3.1 Η τεχνική matrix-assisted pulsed laser evaporation/direct-write (MAPLE/DW):

Η τεχνική MAPLE βασίστηκε στην ιδέα της τεχνικής Pulsed Laser Deposition (PLD). Στην PLD, ευρύτατα χρησιμοποιούμενη για την εναπόθεση λεπτών υμενίων ανόργανων υλικών, ένας στερεός στόχος θερμαίνεται από μια παλμική δέσμη laser και το ablated υλικό εναποτίθεται σε ένα υπόστρωμα. Σε αντίθεση με το PLD, στην τεχνική MAPLE ο στόχος δεν είναι ένα στέρεο υλικό αλλά ένα παγωμένο διάλυμα των προς εναπόθεση μορίων σε ένα πτητικό και φωτοαπορροφητικό διαλύτη. Όταν η παλμική δέσμη laser χτυπά στο στόχο, η ενέργειά του απορροφάται από το διαλύτη μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια μέσω φωτοχημικών διεργασιών [17] Έτσι ο διαλύτης εξαχνώνεται παγιδεύοντας τα μόρια του πολυμερούς. Σχηματίζεται αέριο μείγμα το αποτελούμενο από τα μόρια του πτητικού διαλύτη και τα μόρια του πολυμερούς. Τα μόρια του πτητικού διαλύτη απομακρύνονται με μια αντλία κενού ενώ τα οργανικά/πολυμερικά μόρια εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τη χρήση του PLD σε οργανικά/πολυμερικά υλικά τα οποία θα καταστρέφονταν αν η διαδικασία γινόταν με το παραδοσιακό τρόπο. Συγκρινόμενο με άλλες

τεχνικές οι οποίες βασίζονται στην επεξεργασία διαλυμάτων, η τεχνική MAPLE έχει όλα τα πλεονεκτήματα της PLD, και συγκεκριμένα επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο του πάχους του υμενίου και της, βελτιωμένη προσκόλληση φιλμ/υποστρώματος, πολυστρωματική εναπόθεση και μορφοποίηση, εξάλειψη πιθανότητας μόλυνσης των δειγμάτων καθώς η τεχνική γίνεται στο κενό και είναι δυνατό να ενσωματωθεί σε άλλες διεργασίες σε . Ωστόσο η πειραματική διαδικασία αυτής της τεχνικής είναι αρκετά σύνθετη και δεν είναι δυνατός ο έλεγχος της γεωμετρίας του εναποτιθέμενου υλικού. Επιπρόσθετα, ο μηχανισμός εναπόθεσης λειτουργεί σε συνθήκες κενού ή σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης. Η τεχνική μελετήθηκε αρχικά στο "Naval Research Laboratory-NRL, USA". Η MAPLE έχει χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση συζυγών πολυμερών όπως η πολυθειοφήνη (polythiophene) αλλά λόγω της σύνθετης διαδικασίας δεν προτείνεται για εφαρμογές στα οργανικά ηλεκτρονικά. Τέλος με την τεχνική αυτή έχουν παρασκευασθεί αντιστάτες μερικών εκατοντάδων  $\mu\text{m}$  και πυκνωτές μερικών  $\text{mm}$ .

### **3.3.2 Η τεχνική laser-induced thermal imaging (LITI):**

Στη τεχνική LITI η δέσμη ενός συνεχούς laser (cw) εστιάζεται στην επιφάνεια ενός στόχου δότη που βρίσκεται σε επαφή με υπόστρωμα αποδέκτη. Ο στόχος δότη αποτελείται από ένα διαφανή φορέα, ένα στρώμα μετατροπής φωτός σε θερμότητα (light-to-heat conversion layer, LTHC), μια διεπιφάνεια, και ένα στρώμα πολυμερούς εκπομπής φωτός (Light-emitting polymer, LEP). Η δέσμη laser εστιάζεται μέσω του διαφανή φορέα στην επιφάνεια του LTHC όπου το φως μετατρέπεται σε θερμότητα. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στη μεταφορά του πολυμερούς στο υπόστρωμα αποδέκτη [25]. Η τεχνική LITI έχει χρησιμοποιηθεί για τη παρασκευή οθονών από οργανικά LED [26](Samsung).

### **3.3.3 Η τεχνική LIFT (Laser-Induced Forward Transfer process):**

Η τεχνική LIFT αποτελεί μια εξειδικευμένη μέθοδο για ελεγχόμενη μεταφορά υλικών από ένα διαφανή φορέα, τον στόχο δότη (donor target), σε ένα υπόστρωμα υποδοχής (receiver substrate). Το υπόστρωμα υποδοχής τοποθετείται παράλληλα και σε πολύ κοντινή απόσταση ( $\mu\text{m}$ ) ή σχεδόν σε επαφή (near contact) με τον διαφανή φορέα του προς εναπόθεση υλικού, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ή κενού. Στη συνέχεια, η δέσμη ενός

παλμικού laser εστιάζεται στη διεπιφάνεια φορέα/λεπτού υμενίου (carrier/thinfilm) για να γίνει η μεταφορά του υλικού από τον φορέα στο υπόστρωμα υποδοχής. Η επιτυχία μια τέτοιας μεταφοράς εξαρτάται από την επιλογή του laser (μήκος κύματος, ένταση, μήκος παλμού) και από τη δομή των υπόλοιπων εξαρτημάτων.

Αρχικά η τεχνική χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση μετάλλων. Στη συνέχεια η χρήση της τεχνικής επεκτάθηκε στην εναπόθεση ενός μεγάλου εύρους υλικών που περιλαμβάνουν οξείδια, ημιαγωγούς, υπεραγωγούς και πρόσφατα για βιολικά και οργανικά υλικά (π.χ. πολυμερή)[27].

Μια ομάδα που μελέτησε τη μεταφορά μετάλλου μέσω της τεχνικής LIFT είναι αυτή του Sameshima et al.[28] το 1996 για την παρασκευή TFTs με δομή top-gate. Αρχικά εναποτέθηκε στρώμα αλουμινίου σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο χρησιμοποιώντας ένα ενδιάμεσο λεπτό στρώμα a-Si:H (sacrificial layer). Μέσω της διαδικασίας θέρμανσης του στρώματος a-Si:H και εξάτμισης του περιορισμένου υδρογόνου, πραγματοποιείται η μεταφορά του αλουμινίου. Ως πηγή laser χρησιμοποιήθηκε ένα laser XeCl, 308nm, 30ns, και πυκνότητα ενέργειας στα 0.2J/cm<sup>2</sup>. Παρατηρήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου αυτής για τη παρασκευή top-gate TFT.

Το πιο διαδεδομένο υλικό στις πρώτες μελέτες μεταφοράς πολυμερικών υλικών μέσω της τεχνικής LIFT, υπήρξε το poly(methylmethacrylate) (PMMA)[29]. Όπως όμως έχει ήδη αναφερθεί το πιο μελετημένο υλικό για την παρασκευή OTFTs είναι το πεντακένιο. Μια ομάδα που μελέτησε τη μεταφορά του πεντακένιου μέσω της τεχνικής LIFT είναι αυτή του Blanchetetal.[30]. Η ομάδα αυτή χρησιμοποίησε ένα παλμικό laser Nd:YAG (266nm, 10ns) και τα πειράματα διεξήχθησαν σε συνθήκες κενού (10<sup>-7</sup>Torr). Παρατήρησαν ότι η μεταφορά του λεπτού υμενίου γίνεται μέσω μιας διαδικασίας εξάχνωσης (evaporation) παρά λόγω μιας διαδικασίας αποκοπής (ablation). Επίσης, μελέτησαν την αγωγή συμπεριφορά των εναποτιθέμενων υμενίων πεντακένιου μέσω laser επάνω σε δομές TFT και βρέθηκε ότι είναι συγκρίσιμη με την συμπεριφορά του πεντακένιου παραγόμενου με θερμική εξάχνωση.

Μία άλλη ομάδα που χρησιμοποίησε την συγκεκριμένη τεχνική είναι η ομάδα του B. Thomasetal.[31] για τη μεταφορά ενός αγώγιμου πολυμερούς του poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) με σκοπό την παρασκευή οργανικών ηλεκτρονικών. Τα αποτελέσματα που έλαβαν παρουσίασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, και ειδικότερα με τη προσπίπτουσα δέσμη στα 248nm, αφού το PEDOT απορροφά στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αναλυτικότερα παρατήρησαν ότι:

Το υμένιο κρατά τη συνοχή του κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και η μεταφορά συμβαίνει με χαμηλή πυκνότητα ακτινοβολίας (fluence).

Παρατηρείται δυσκολία στη μεταφορά κατά τη λειτουργία μικρότερων παλμικών περιοχών (shorter pulse regimes). Ωστόσο, ηλεκτρικές μετρήσεις σε μερικώς μεταφερόμενα υμένια έδειξαν ότι το υμένιο παρουσιάζει ηλεκτρικά αγώγιμες ιδιότητες.

Τέλος, ένας τρόπος να προστατευτεί το πολυμερικό υλικό από την άμεση ακτινοβόληση του είναι με το να χρησιμοποιηθεί ένα μεταβατικό -απορροφητικό στρώμα (transition-absorbing layer).

Πρόσφατα η ομάδα του Rappetal.[32] παρασκεύασαν απολύτως λειτουργικά OTFTs και με δομή TC και με BC. Εναπόθεσαν με την τεχνική LIFT τις μεταλλικές επαφές καθώς και την ημιαγώγιμη οργανική στρώση επάνω σε SiO<sub>2</sub>/Si. Επέλεξαν για τον οργανικό ημιαγωγό, το p- τύπου copperphthalocyanine (CuPc) γιατί παρουσιάζει καλή ηλεκτρική απόδοση όντας μέλος του τρανζίστορ. Η μεταφορά του υλικού έγινε με πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος (0.10 J/cm<sup>2</sup>) με αποτέλεσμα το εναποτιθέμενο υλικό να έχει μια καλά τετραγωνισμένη μορφή. Επιπλέον στη δομή BC δεν παρατηρήθηκε καταστροφή των γραμμών των ηλεκτροδίων. Σημειώνεται ότι και τα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής εναποτέθηκαν με την τεχνική LIFT και το υλικό που επιλέχθηκε ήταν το silver nanoparticles ink. Τέλος παρατήρησαν ότι η απόδοση των TC διατάξεων είναι ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με αυτή των διατάξεων BC που μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη αντίσταση επαφής που παρουσιάζουν οι διατάξεις TC.

Πλεονεκτήματα της τεχνικής LIFT:

Η τεχνική LIFT παρουσιάζει μια σειρά από ενδιαφέρουσες ιδιότητες που καθιστούν αυτή τη τεχνική πολύ ελκυστική για την εναπόθεση οργανικών υλικών:

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.
- Διαμορφώνοντας την προσπίπτουσα ακτινοβολία του παλμικού laser προκαθορίζεται το μέγεθος του εναποτιθέμενου σποτ.
- Είναι μια διαδικασία με ακτινοβόληση μίας φορές (single-shot process).
- Ο ρυθμός της διαδικασίας εκτύπωσης περιορίζεται είτε από τη συχνότητα επανάληψης παλμού (pulse repetition frequency) ή από το χρόνο που χρειάζεται να μετακινήθει το υπόστρωμα από το ένα σποτ στο άλλο.
- Μπορεί να εναποτεθεί ένα μεγάλο εύρος υλικών (σε υγρή ή στερεά φάση).
- Η διαδικασία αυτή επιτρέπει τη παρασκευή πολυστρωματικών δομών (Σωροί λεπτών στρωμάτων από διαφορετικά υλικά.) με έναν απλό και άμεσο τρόπο.

Περιορισμοί της τεχνικής LIFT:

- Τα περισσότερα laser που χρησιμοποιούνται στην τεχνική LIFT εκπέμπουν στην υπεριώδη (UV) ή στην υπέρυθη (IR) ακτινοβολία με σχετικά μεγάλες πυκνότητες ρεύματος έτσι ώστε η μεταφορά του υλικού να είναι επιτυχής. Ωστόσο για τέτοια laser είναι απαραίτητα σύνθετα και ακριβά οπτικά συστήματα. Επίσης για UV ή IR laser η πιθανότητα καταστροφής (damage) των οργανικών υλικών, κατά τη διάρκεια της μεταφοράς, μεγαλώνει δεδομένου ότι τα οργανικά υλικά παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση για UV και IR ακτινοβολίες.
- Δεύτερον, η δέσμη του laser μπορεί να προκαλέσει μηχανικές ρωγμές (mechanical cracks) στο μεταφερόμενο υλικό καθώς και οξύτητα στις άκρες του.
- Τρίτον, η χρήση UV laser μπορεί να δημιουργήσει κέντρα παγίδευσης, τις παγίδες, στο κύριο όγκο του υλικού (bulk) στις δομές TC και BC καθώς και κοντά στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίων/ημιαγωγού στη δομή TC.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

## Πειραματική διάταξη:

### 4.1 Εισαγωγή

Η διεξαγωγή των πειραμάτων LIFT πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια LASER του Τομέα Φυσικής, όπου χρησιμοποιήθηκε ένας σταθμός μικρομηχανικής με προσαρμοσμένο σύστημα μικροσκοπίου.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει ένα παλμικό Nd:YAGLASER (LITRON) με διάρκεια παλμού 4 ns. Το σύνολο των πειραμάτων LIFT πραγματοποιήθηκε με την τέταρτη αρμονική (=266nm) του Nd:YAGLASER.

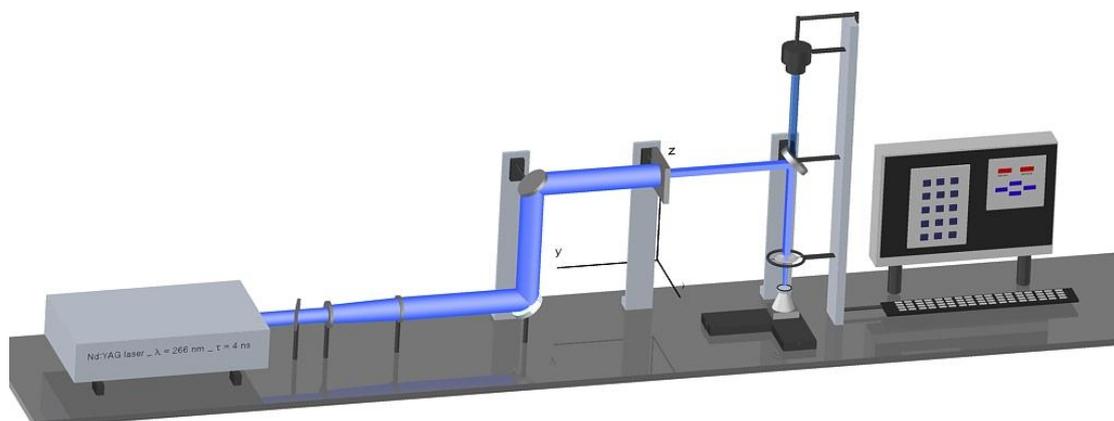
### 4.2 Πειραματική διάταξη:

Η μεταφορά και ευθυγράμμιση της δέσμης LASER με το σταθμό μικρομηχανικής γίνεται με τη χρήση δύο κατόπτρων κατάλληλα τοποθετημένων στο οπτικό τραπέζι που βρίσκεται το LASER.

Στο οπτικό τραπέζι, και πριν το σταθμό μικρομηχανικής, είναι τοποθετημένα κατά σειρά ένας εξασθενήτης (*attenuator*) προσαρμοσμένος σε περιστροφική βάση, ένας αποκεντρωτικός UV φακός ( $f=-150\text{mm}$ ) και ένας συγκεντρωτικός UV φακός ( $f=300\text{mm}$ ) σε απόσταση 150mm από τον πρώτο φακό. Το σύστημα των φακών δρα ως τηλεσκόπιο μεγεθύνοντας την διάμετρο της δέσμης κατά δυο φορές. Το σχήμα και οι διαστάσεις της δέσμης LASER πάνω στο υλικό-στόχο ρυθμίζονται μέσω ενός μεταβλητού διαφράγματος σε διάφορα σχήματα έτσι ώστε κάθε φορά να εκτίθεται συγκεκριμένο τμήμα του υλικού - στόχου, με σκοπό μόνο μία καθορισμένη και ακριβής ποσότητα υλικού με ελεγχόμενο σχήμα να μεταφέρεται πάνω στο υπόστρωμα.

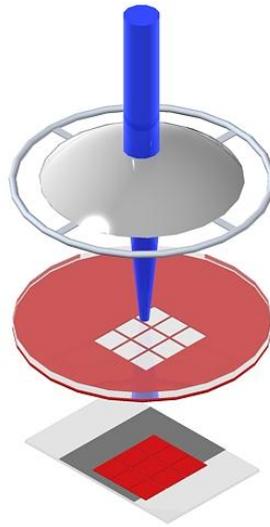
Ο σταθμός μικρομηχανικής αποτελείται από μια κατακόρυφα τοποθετημένη ράβδο στήριξης οπτικών και μικρομετρικών στηριγμάτων, δύο πλατφόρμες εφοδιασμένες με μοτέρ που παρέχουν δυνατότητα x-y κίνησης ελεγχόμενης από H/Y (ακρίβεια  $\mu\text{m}$ ) και ένα κελί στήριξης των δειγμάτων. Για την εστίαση της δέσμης του LASER έγινε χρήση ενός 15x

(OFR, NA=0.32) αντικειμενικού φακού. Παράλληλα, το σύστημα αντικειμενικού φακού - προσοφθάλμιου φακού ( $f=100\text{mm}$ ) - κάμερας (UNIBRAIN) παρείχαν την δυνατότητα της on-line παρακολούθησης και καταγραφής των πειραμάτων.



Εικόνα 16 Γραφική απεικόνιση της διάταξης LIFT

Η δέσμη laser οδηγείται πάνω στον στόχο-δότη και τον ακτινοβολεί. Η ενέργεια που απορροφάται από το προς εναπόθεση υλικό είναι ικανή να αφαιρέσει και να μεταφέρει ένα συγκεκριμένο μέρος του επάνω στο υπόστρωμα. Η επανάληψη της διαδικασίας μεταφοράς σε διαφορετικές θέσεις στόχου και υποστρώματος, πραγματοποιείται είτε με μέσω του υπολογιστή, με τον οδηγό των βηματικών κινητήρων με δυνατότητα δημιουργίας μικροσυστοιχιών, είτε χειροκίνητα. Η δέσμη του laser περνά πρώτα από ένα σύστημα ελεγχόμενης εξασθένησης, στην συνέχεια από ένα σύστημα φακών που διπλασιάζει την διάμετρο της και καταλήγει να "φωτίζει" την μάσκα. Το σχήμα της μάσκας προβάλλεται στην διεπιφάνεια διαφανής φορέας - ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα με χρήση ενός αντικειμενικού φακού. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων LIFT τα διάφορα υποστρώματα στερεώθηκαν στην βάση του κελιού με τη βοήθεια μιας ρητίνης.



**Εικόνα 17** Λεπτομερία της διάταξης. Αντικειμενικός φακός και δείγμα

Όλα τα πειράματα στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες κενού. Για το λόγο αυτό το κελί στο οποίο στερεώνεται το υπόστρωμα και ο αντεστραμμένος στόχος δότης είναι συνδεδεμένο με μια αντλία κενού.

## Διαδικασία εκτύπωσης

### 5.1 Εισαγωγή

Η διαδικασία εκτύπωσης χωρίζεται σε δυο βασικές κατηγορίες πειραμάτων. Η πρώτη περιλαμβάνει τα πειράματα που έγιναν για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου εκτύπωσης (προετοιμασία υλικών, πειραματικών διατάξεων κλπ). Για το σκοπό αυτό έγινε μεγάλος αριθμός εκτυπώσεων και χαρακτηρισμός τους ώστε να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες εκτύπωσης. Η δεύτερη έχει να κάνει με τη διαδικασία κατασκευής της ολοκληρωμένης διάταξης φωτοβολταϊκού στοιχείου.

### 5.2 Υλικά

#### 5.2.1 Υπό εξέταση υλικό:P3HT

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το ημιαγωγίμο πολυμερές regioregularpoly(3-hexylthiophene) P3HT της Rieke. Πρόκειται για έναν οργανικό ημιαγωγό, επεξεργάσιμο σε μορφή διαλύματος (solution-processable), ο οποίος είναι ένας από του πρώτους ημιαγωγούς τέτοιου τύπου που χρησιμοποιήθηκαν σε οργανικά ηλεκτρονικά.

Οι διαλύτες του P3HT που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μελέτες είναι:

Το χλωροφόρμιο

- Chlorobenzene
- Toluene
- 1,1,2,2-tetrachloroethane
- Tetrachloroethylene
- P-xylene

Οι διάφοροι διαλύτες παράγουν διαφορετικά υμένια P3HT. Έχει βρεθεί 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[33]. Το P3HT είναι ένα μικροκρυσταλλικό πολυμερές, το οποίο παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές ευκινησίας (από  $10^{-5}$  έως  $10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο πολυμερές. Η τιμή της ευκινησίας εξαρτάται από τις παραμέτρους εναπόθεσης και τα χαρακτηριστικά του στρώματος πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το P3HT. 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 μικροκρυστάλλοι έχουν τη μορφή του «νανορίβον» (nanoribbon)[34].

Η λειτουργία σε ευκίνησια 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 ευκίνησιας

### 5.2.2 Υπό εξέταση υλικό: PCBM

Το PCBM είναι η συνήθης συντομογραφία για το παράγωγο φουλερένιου [6,6]-phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methylester [35]. Το PCBM είναι παράγωγο φουλερενίων του  $\text{C}_{60}$  «buckyball» το οποίο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 90 [36]. Είναι δέκτης ηλεκτρονίων και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συχνά στα πλαστικά (οργανικά) φωτοβολταϊκά ή σε άλλα οργανικά ηλεκτρονικά, σε συνδυασμό με κάποιο υλικό που δρα ως δότης ηλεκτρονίων, όπως το P3HT ή άλλα πολυμερή. Αποτελεί μια πολύ καλή επιλογή για τα οργανικά ηλεκτρονικά ως δέκτης ηλεκτρονίων, λόγω της ικανότητάς του να διαλύεται σε χλωροβενζίνη που είναι διαλύτης και πολλών ημιαγώγιμων πολυμερών όπως το P3HT. Αυτό επιτρέπει την δημιουργία ενός διαλύματος P3HT:PCBM με διαλύτη χλωροβενζίνη ή χλωροφόρμιο οπότε θα είναι αναμεμειγμένος ο δότης και ο αποδέκτης ηλεκτρονίων. Είναι δυνατή η δημιουργία λεπτών φιλμ από το διάλυμα αυτό που αποτελούν το ενεργό υλικό του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Από την άλλη όμως πλευρά, το υψηλό κόστος της παρασκευής φουλερένιων καθιστά τη χρήση αμφίβολη όσον αφορά τις ευρείας κλίμακας εμπορικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, καθώς ο βασικός λόγος ανάπτυξης των οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs) είναι το χαμηλό κόστος σε σχέση με τη συμβατική τεχνολογία πυριτίου.

### 5.2.3 Υπό εξέταση υλικό: Μελάνι Νανοσωματιδίων Αργύρου

Για την κατασκευή των πίσω επαφών του φωτοβολταϊκού μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν είναι η εκτύπωση με LIFT νανοσωματιδίων αργύρου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου (silver nanoparticles ink) Sun Tronic

Jetttable Silver U5603, το οποίο είναι κατασκευασμένο για χρήση από διατάξεις ψευδασημίου μελάνης.

Περιέχει νανοσωματίδια αργύρου μεγέθους 80-110nm σε διαλύτη με βάση αλκοόλη/γλυκερόλη. Το περιεχόμενο τους σε άργυρο είναι 20% κατά βάρος, το ιξώδες του διαλύματος είναι 10-13mPa.s και τέλος η αντίσταση που παρουσιάζει είναι 5-30 $\mu\Omega$ cm εφόσον έχει ψηθεί για να φύγει ο διαλύτης στους 150 με 300 °C [37].

### 5.3 Προετοιμασία δειγμάτων

#### 5.3.1 Παρασκευή των διαλυμάτων

Η διαδικασία κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών περιλαμβάνει την προετοιμασία του διαλύματος του πολυμερούς P3HT με το PCBM που θα χρησιμοποιηθεί στην εναπόθεση για τη δημιουργία του ενεργού στρώματος του φωτοβολταϊκού. Επίσης η αρχιτεκτονική αυτή περιλαμβάνει και ένα φιλμ PEDOT:PSS, ανάμεσα στο ITO και στο ενεργό φιλμ του φωτοβολταϊκού, το οποίο λειτουργεί σαν στρώμα μεταφοράς οπών. Επιλέχθηκε ως διαλύτης του P3HT το χλωροφόρμιο και προετοιμάστηκαν διαλύματα 15mg/ml P3HT:PCBM. Για να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες του μίγματος πολυμερούς-νανοδομών σε 2ml χλωροφόρμιο προσθέτουμε 30mg P3HT το μπουκαλάκι τυλίγεται με αλουμινόχαρτο και το παραμένει σφραγισμένο με παραφίλμ για 24 ώρες ώστε να διαλυθεί. Αφού περάσουν οι πρώτες 24 ώρες προστίθενται και 30mg PCBM το μπουκαλάκι σφραγίζεται πάλι με παραφίλμ και το παραμένει έτσι για άλλες 24 ώρες ώστε να διαλυθεί. Για να επιτευχθεί επιτάχυνση της διαδικασίας αυτής ή και για να την ακόμα καλύτερη ανάμιξη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και ένας μαγνητικός αναδευτήρας τοποθετώντας ένα μικρό μαγνήτη μέσα στο διάλυμα και αφήνοντας το να αναδευτεί για μερικές ώρες. Πριν χρησιμοποιηθεί το διάλυμα για εναπόθεση πρέπει να φιλτραριστεί με φίλτρο 0,25 $\mu$ m. [38, 39, 40]

Επίσης χρησιμοποιήθηκε PEDOT:PSS της εταιρίας Stark για το στρώμα μεταφοράς οπών το οποίο δεν χρειάζεται κάποια προετοιμασία παρά μόνο φιλτράρισμα με φίλτρο 0,25 $\mu$ m.

Τέλος χρησιμοποιήθηκε, για τη δημιουργία των επαφών, μελάνι ΝΣ αργύρου για το σχηματισμό των πίσω ηλεκτροδίων, η οποία έγινε με εναπόθεση με laser.

### 5.3.2 Καθαρισμός και προετοιμασία των υποστρωμάτων.

Τα γυαλιά με το ITO και τα quartz που παίζουν το ρόλο του υποστρώματος δότη πρέπει πριν γίνει οποιαδήποτε εναπόθεση πάνω τους να καθαριστούν. Για τα μεν υποστρώματα ITO η διαδικασία είναι:

- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε 2% διάλυμα σαπουνιού σε νερό
- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε ακετόνη
- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους ισοπροπανόλη
- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε υπερικάθαρο νερό
- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε ακετόνη
- ✓ Τέλος τα δείγματα στεγνώνονται με άζωτο.

Την πλευρά του υποστρώματος που έχει το υμένιο του ITO βρίσκεται μετρώντας με ένα πολύμετρο την αντίσταση. Η πλευρά που έχει το φιλμ του ITO παρουσιάζει αγωγιμότητα σε αντίθεση με την άλλη πλευρά.

- ✓ Για τα quartz η διαδικασία είναι πιο απλή
- ✓ 10 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε ακετόνη
- ✓ 10 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε μεθανόλη
- ✓ Ξεπλένουμε με υπερικάθαρο νερό
- ✓ Τέλος τα δείγματα στεγνώνονται με άζωτο.

Για τα υποστρώματα-δότες από Ti/quartz τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα δότη σε κάποια από τα πειράματα εκτύπωσης μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου η διαδικασία διαφέρει καθώς δε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε του μπάνιο υπερήχων λόγω

της στρώσης Ti η οποία μπορεί να ξεκολλήσει. Οπότε για το καθαρισμό τους ξεπλένονται με ακετόνη Κι υπερχάθαρο νερό και τέλος στεγνώνονται με άζωτο. [41, 42]

### 5.3.3 Δημιουργία του στρώματος PEDOT:PSS

Το στρώμα PEDOT:PSS βελτιώνει την ποιότητα του ηλεκτροδίου ITO, η τραχύτητα επιφάνειας του ITO ελαχιστοποιείται και έτσι η ηλεκτρική επαφή στο πολυμερές σώμα βελτιώνεται. Η επιθυμητή στρώση PEDOT:PSS ανέρχεται περίπου στα 100nm, και επιτυγχάνεται με την μέθοδο Επίστρωσης εκ Περιστροφής (Spin Coating). Στην διαδικασία της Επίστρωσης εκ Περιστροφής δημιουργείται μία επίστρωση υλικού μέσω φυγοκέντρωσης του δοκιμίου που έχει τοποθετηθεί επάνω του το επιθυμητό υλικό. Το πάχος του πολυμερούς στρώματος μπορεί να υπολογιστεί είτε με την ρύθμιση της συγκέντρωσης του πολυμερούς διαλύματος ή με την ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής που προκαλεί την φυγοκέντρωση. Τα στρώματα ταινιών που κατασκευάστηκαν για τις συσκευές διαμορφώθηκαν με επικάλυψη εκ περιστροφής με ταχύτητες μεταξύ 800 και 3000 rpm. Η χρήση ειδικής συσκευής φυγοκέντρωσης (spin coater) είναι απαραίτητη. Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος PEDOT:PSS ακολουθεί στέγνωμα των δοκιμίων (120 °C) με τοποθέτησή τους σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε ειδικό φούρνο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται. Πριν τη διαδικασία της επίστρωσης από περιστροφή (spin coating) το διάλυμα του PEDOT:PSS έχει φιλτραριστεί με φίλτρο 0,25.[43]

### 5.3.4 Προετοιμασία του στόχου P3HT:PCBM

Το στρώμα P3HT:PCBM εναποτίθεται πάνω σε ένα quartz το οποίο είναι ο στόχος-δότης για τη διαδικασία εκτύπωσης με laser. Η επιθυμητή στρώση P3HT:PCBM ανέρχεται περίπου στα 200-250nm [44, 45, 46], και επιτυγχάνεται με την μέθοδο Επίστρωσης εκ Περιστροφής (spin coating). Έγιναν αρκετές δοκιμές για να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες για τη δημιουργία των στόχων. Οι πρώτες προσπάθειες έγιναν με δυο ή και τρεις στρώσεις και μικρές ποσότητες διαλύματος (100μl) όμως ακολουθώντας το διάλυμα της δεύτερης ή της τρίτης στρώσης πάνω στο είδη απλωμένο P3HT:PCBM, ο διαλύτης αντιδρά μαζί του

και έτσι το αποτέλεσμα είναι αρκετά ανομοιόμορφο και δε βοηθά στη διαδικασία της εκτύπωσης. Τελικά τα στρώματα ταινιών που κατασκευάστηκαν για τις συσκευές διαμορφώθηκαν με επικάλυψη εκ περιστροφής με ταχύτητα περιστροφής 1200rpm για 30 δευτερόλεπτα. Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος P3HT:PCBM ακολουθεί στέγνωμα των δοκιμών (90°C) με τοποθέτησή τους σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε ειδικό φούρνο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται για 15 λεπτά.

Πριν τη διαδικασία της επίστρωσης εκ περιστροφής το διάλυμα του P3HT:PCBM φιλτράρεται με φίλτρο 0,25. Κατά τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή καθώς οι διαλύτες του P3HT:PCBM (χλωροφόρμιο, διχλωροβενζίνη) είναι πολύ επικίνδυνοι. Η χρήση μάσκας ρόμπας εργαστηρίου και ειδικών γαντιών για χημικά είναι απαραίτητη ενώ και ο καθαρισμός των εργαλείων που χρησιμοποιήθηκαν πρέπει να είναι διεξοδικός.

Οι στόχοι P3HT:PCBM μέχρι τη χρήση τους φυλάσσονται σε τριβλία καλυμμένα με αλουμινόχαρτο για να προστατεύεται το φωτοευαίσθητο P3HT:PCBM και βέβαια πάντα μέσα σε δοχείο κενού.

### **5.3.5 Προετοιμασία του στόχου δότη μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου σε Quartz και Ti/Quartz**

Για την προετοιμασία των στόχων-δοτών από μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου η χρησιμοποιείται και σε αυτή την περίπτωση η μέθοδος της επίστρωσης εκ περιστροφής (spin coating). Η διαφορά σε σχέση με τα άλλα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι πως το μελάνι είναι αρκετά παχύρευστο οπότε για να καλυφθεί πλήρως ο στόχος πριν ξεκινήσει η διαδικασία της φυγοκέντρωσης με την πιπέτα απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του quartz. Για τα δείγματα παρασκευάστηκαν βρέθηκε χρησιμοποιήθηκαν και υποστρώματα-δότες quartz αλλά και quartz/Ti ενώ οι συνθήκες εναπόθεσης ήταν 35μl μελάνι ΝΣ αργύρου με ταχύτητα περιστροφής 3000 RPM για 30 δευτερόλεπτα. Έγιναν επίσης και δοκιμές με για το πώς επηρεάζεται η ποιότητα της εκτύπωσης αν αφαιρεθεί ο στόχος να στεγνώσει για λίγη ώρα είτε στη ατμόσφαιρα είτε σε φούρνο σε διάφορες θερμοκρασίες.

## 5.4 Διαδικασία Εκτύπωσης P3HT:PCBM

Η πρώτη φάση της δουλείας αυτής είναι να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες εκτύπωσης του P3HT:PCBM με τη τεχνική LIFT. Από το φάσμα απορρόφησης των του διαλύματος P3HT:PCBM βλέπουμε πως το παλμικό Nd:YAG laser, και συγκεκριμένα η τέταρτη αρμονική ( $=266\text{nm}$ ), είναι ιδανικό για τη μέθοδο αυτή καθώς εκεί παρουσιάζει το P3HT:PCBM τη μέγιστη απορρόφηση και επομένως δεν είναι απαραίτητη η χρήση του στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (DRL) τιτανίου. Η μικρορύθμιση της διάταξης για να επιτευχθούν οι ιδανικές συνθήκες για τη διεξαγωγή του πειράματος περιλαμβάνει εκτύπωση με διαφορετικές ενέργειες, με διαφορετικά μεγέθη της μάζας και σε διάφορες αποστάσεις στόχου-δότη και υποστρώματος.

Στα πειράματα αυτά τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απλά γυαλιά στα οποία είχε γίνει εναπόθεση PEDOT:PSS, για να γίνει όσο το δυνατό καλύτερη εξομείωση με τη διαδικασία κατασκευής της ολοκληρωμένης διάταξης, και σε ορισμένες περιπτώσεις όπου απαιτούνταν χρησιμοποιήθηκαν και quartz.

### 5.4.1 Εναπόθεση για διαφορετικά μεγέθη σποτ:

Το διάφραγμα, στα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν στη διπλωματική αυτή, είχε ρυθμιστεί έτσι ώστε το σποτ να είναι τετραγωνικό με μικρό μέγεθος  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ . Στη συνέχεια, το διάφραγμα ανοίχθηκε με αποτέλεσμα το μέγεθος του σποτ να είναι μεγαλύτερο. Συγκεκριμένα τα μεγαλύτερα στοιχεία που προέκυψαν ήταν με διαστάσεις σποτ  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ .

Μελετώντας τις εικόνες που τραβήχτηκαν με οπτικό μικροσκόπιο σε κάθε πείραμα, φαίνεται ότι για να έχουμε και καλή εναπόθεση αλλά και αρκετά μεγάλο σποτ ώστε να μειωθεί ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας συσκευής οι διαστάσεις του σποτ πρέπει να είναι από  $300 \times 300 \mu\text{m}$  ως  $400 \times 400 \mu\text{m}$ .

#### 5.4.2 Απόσταση στόχου-υποστρώματος

Το δεύτερο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας που αφορά τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας εκτύπωσης του P3HT:PCBM με laser είναι να βρεθεί η κατάλληλη απόσταση ανάμεσα στο στόχο-δότη και στο υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων δείχνουν πως στόχος και υπόστρωμα πρέπει να είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους. Ο εύκολος τρόπος για να επιτευχθεί η ιδανική απόσταση μεταξύ στόχου και υποστρώματος είναι ακούγοντας τότε «σπάει» το κενό στο κελί όταν μετακινήσουμε το υπόστρωμα προς τον στόχο. Η καλύτερη θέση φαίνεται να είναι λίγο πριν σπάσει το κενό και επομένως στόχος και υπόστρωμα είναι σχεδόν σε επαφή.

#### 5.4.3 Ακτινοβόληση με διάφορες ενέργειες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στόχος-δότης ακτινοβολείται ώστε να αποκολληθεί ένα κομμάτι του ημιαγώγιμου πολυμερούς P3HT:PCBM και να εναποτεθεί στο υπόστρωμα. Αναλυτικότερα, ο στόχος-δότης ακτινοβολήθηκε με διάφορες ενέργειες με σκοπό να βρεθεί η πυκνότητα ενέργειας που επιτυγχάνει τη μεταφορά του πολυμερούς από το στόχο στο υπόστρωμα ενώ παράλληλα επιφέρει τη μικρότερη δυνατή καταστροφή P3HT:PCBM.

Για να μελετηθούν οι καταστροφικές συνέπειες που μπορεί να προκαλέσει η ακτινοβόληση στο πολυμερές έγινε μελέτη των εκτυπωμένων δοκιμίων με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, προφιλόμετρο καθώς και μετρήσεις απορρόφησης.

#### 5.4.4 Μέτρηση της ενέργειας:

Στο τέλος κάθε πειράματος υπολογίζεται η πυκνότητα ενέργειας. Η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά αφαιρείται το κελί που περιέχει το δείγμα και στη θέση του τοποθετείται ένας καθρέφτης. Ο καθρέφτης αυτός κατευθύνει τη δέσμη του laser στο άνοιγμα ενός ενεργόμετρου. Το ενεργόμετρο συνδέεται με ένα παλμογράφο από όπου υπολογίζεται η ενέργεια της δέσμης.

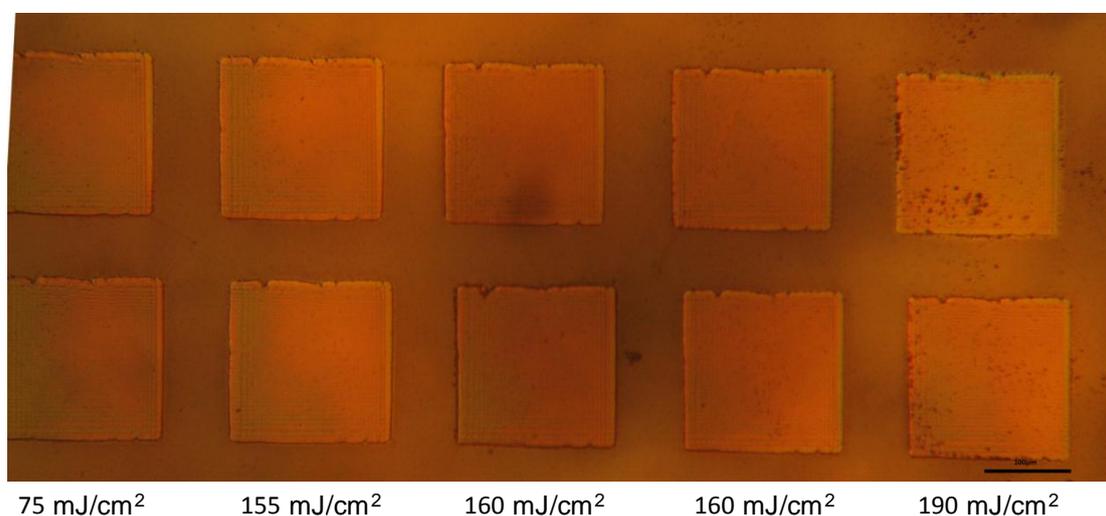
Σημειώνεται ότι αν η μάσκα έχει διαστάσεις μεγαλύτερες από  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  τότε η δέσμη είναι πολύ μεγάλη και δεν χωράει στο άνοιγμα του ενεργόμετρου. Στη περίπτωση αυτή

τοποθετείται ανάμεσα στο καθρέφτη και το ενεργόμετρο ένας συγκεντρωτικός φακός έτσι ώστε να μικρύνει η δέσμη και να συγκεντρωθεί στο άνοιγμα του ενεργόμετρου.

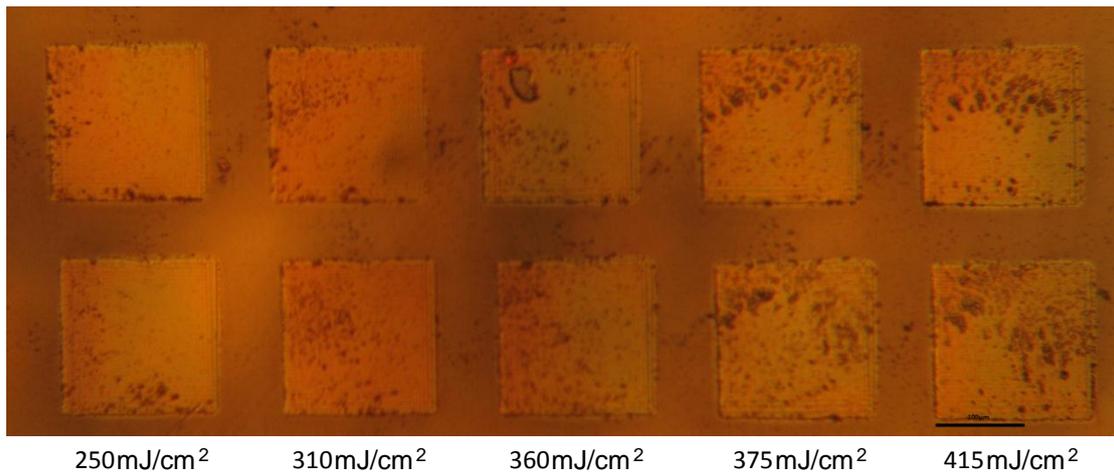
## 5.5 Χαρακτηρισμός εκτυπωμένων διατάξεων P3HT:PCBM

### 5.5.1 Οπτικό μικροσκόπιο και Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στην προσπάθεια εύρεσης των ιδανικών συνθηκών εκτύπωσης με laser έγινε εκτύπωση ενός μεγάλου αριθμού στοιχείων (pixels) σε ένα πίνακα (matrix) 12 στήλες x 5 γραμμές όπου σε κάθε στήλη άλλαζε η γωνία του εξασθενητή, δηλαδή άλλαζε η ενέργεια εκτύπωσης. Οι ενέργειες με τις οποίες έγιναν οι διάφορες εναποθέσεις κυμαίνονται μεταξύ των  $70 \text{ mJ/cm}^2$  και  $550 \text{ mJ/cm}^2$ . Τα δείγματα που προέκυψαν από αυτή τη διαδικασία μελετήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παρατηρήθηκε ότι κατώφλι ενέργειας, το οποίο αφού ξεπεραστεί η εναπόθεση γίνεται, είναι  $90 \text{ mJ/cm}^2$  ενώ από τα  $300 \text{ mJ/cm}^2$  τα στοιχεία αρχίζουν και αλλοιώνονται, έχουν διαστάσεις λίγο μεγαλύτερες από αυτές της μάσκας και τα όρια τους έχουν πολύ τραχεία όψη.

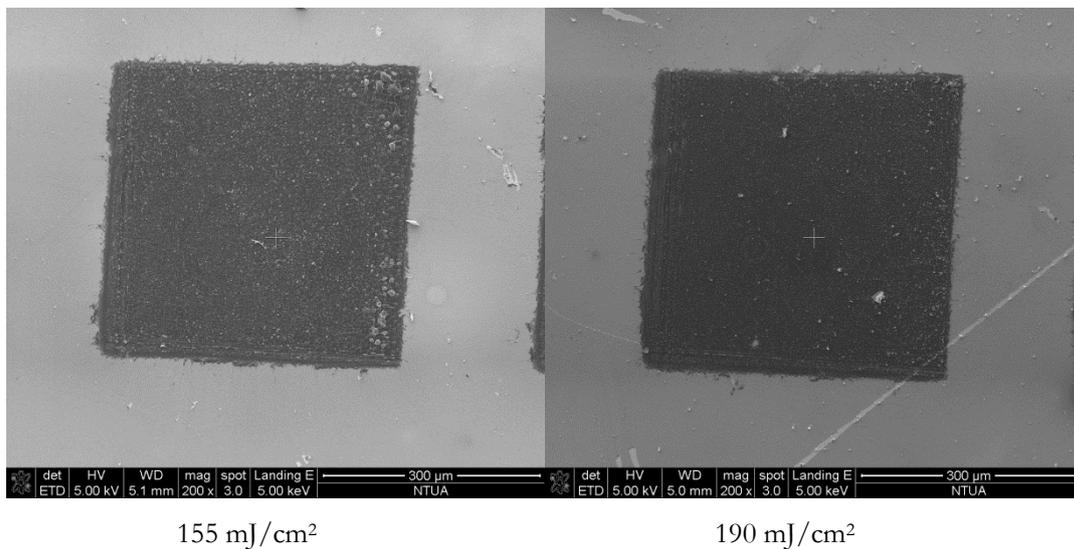


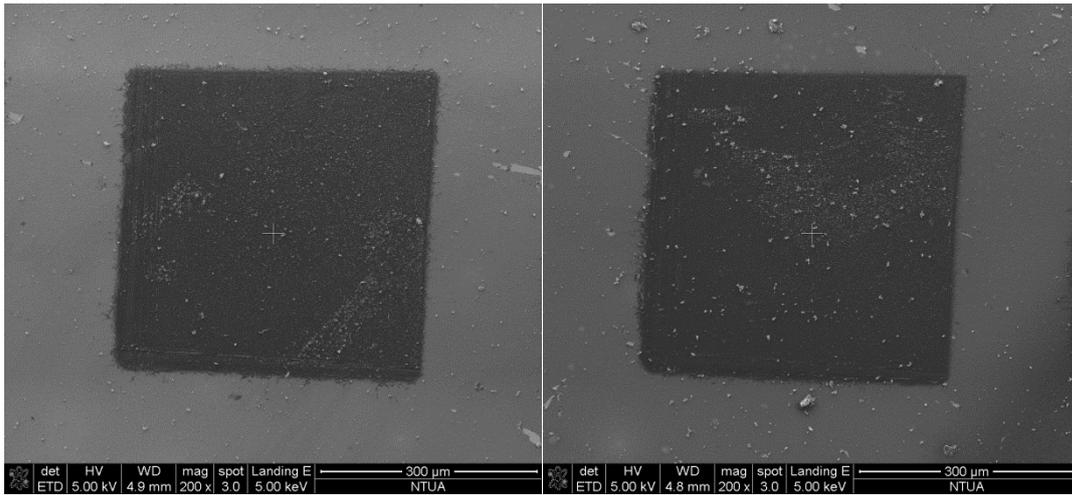
Εικόνα 18 Πίνακας από εκτυπωμένα στοιχεία (pixel) σε διάφορες ενέργειες εναπόθεσης



**Εικόνα 19 Πίνακας από εκτυπωμένα στοιχεία (pixel)σε διάφορες ενέργειες εναπόθεσης**

Το ίδια δείγματα μελετήθηκαν και στο SEM όπου το συμπέρασμα ήταν αντίστοιχο με αυτό του οπτικού μικροσκοπίου όσον αφορά τη δομή και την ποιότητα της εκτύπωσης. Όμως βλέπουμε πως στις υψηλότερες ενέργειες εκτύπωσης οι «φυσαλίδες» που υπάρχουν στα στοιχεία και φαίνεται να είναι τα δυο αναμεμειγμένα υλικά γίνονται πιο πολλές και πιο μικρές κάτι που αυξάνει την διεπιφάνεια και θεωρητικά μπορεί να βοηθήσει σε μεγαλύτερη απόδοση του φωτοβολταϊκού.

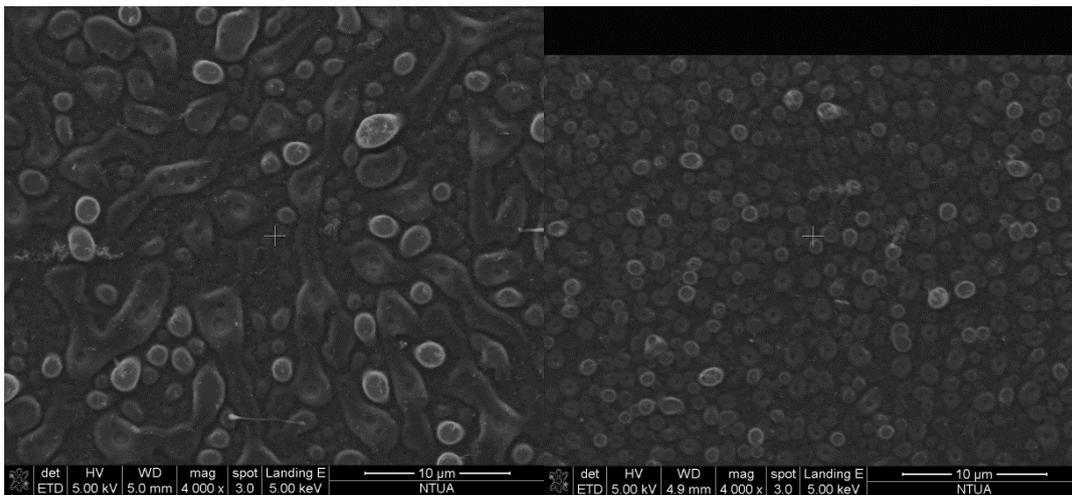




250mJ/cm<sup>2</sup>

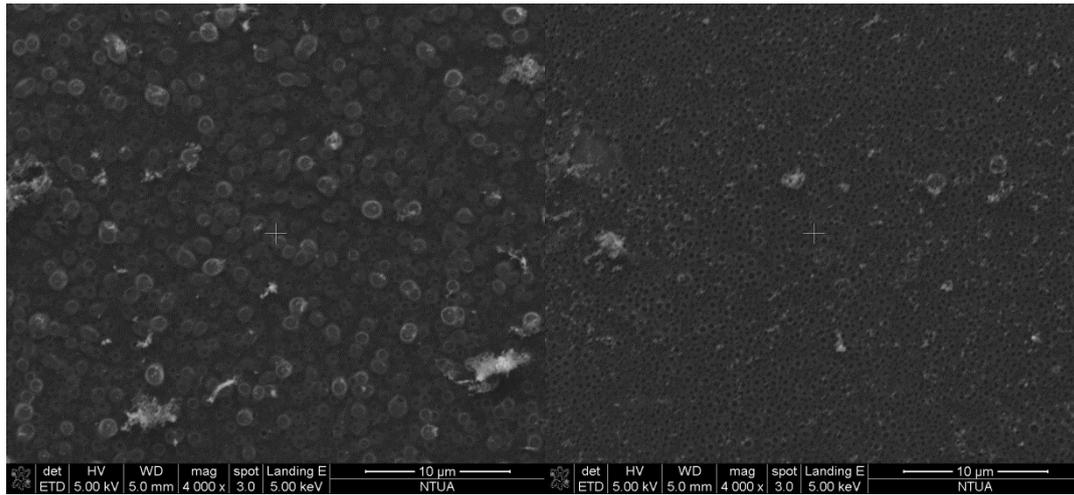
375mJ/cm<sup>2</sup>

Εικόνα 20 SEM εικόνες από εκτυπωμένα στοιχεία σε διαφορετικές ενέργειες



155 mJ/cm<sup>2</sup>

190 mJ/cm<sup>2</sup>



250mJ/cm<sup>2</sup>

375mJ/cm<sup>2</sup>

Εικόνα 21 SEM εικόνες από εκτυπωμένα στοιχεία σε διαφορετικές ενέργειες μεγαλύτερη μεγέθυνση

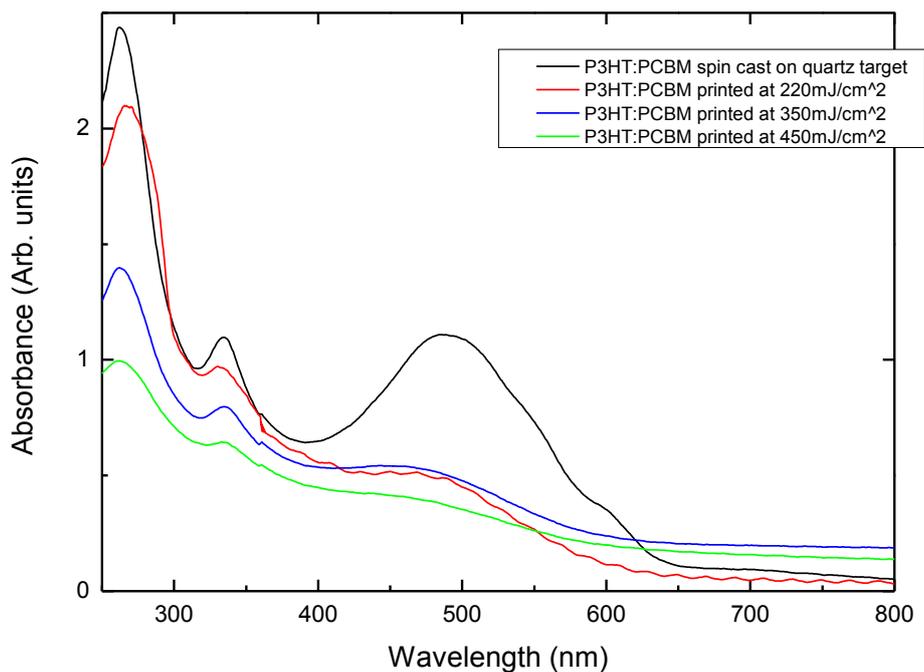
### 5.5.2 Προφιλόμετρο

Για να μελετηθεί η ποιότητα της εναπόθεσης το δείγμα με τα στοιχεία διαφορετικών ενεργειών μελετήθηκε και στο προφιλόμετρο. Από τις μετρήσεις αυτές βγαίνει το συμπέρασμα πως η το πάχος του εναποτιθέμενου υλικού σχετίζεται με την ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση. Στο παράθυρο ενεργειών στο οποίο παρατηρήθηκε οπτικά το καλύτερο αποτέλεσμα φαίνεται να είναι και από άποψης μεταφοράς υλικού το καλύτερο. Το πάχος των στοιχείων στο παράθυρο ενεργειών μεταξύ 100mJ/cm<sup>2</sup> και 350mJ/cm<sup>2</sup> είναι λίγο μικρότερο από αυτό που μετρήθηκε ως πάχος του στόχου-δότη ενώ από αυτή την ενέργεια και πάνω το πάχος αρχίζει και μειώνεται.

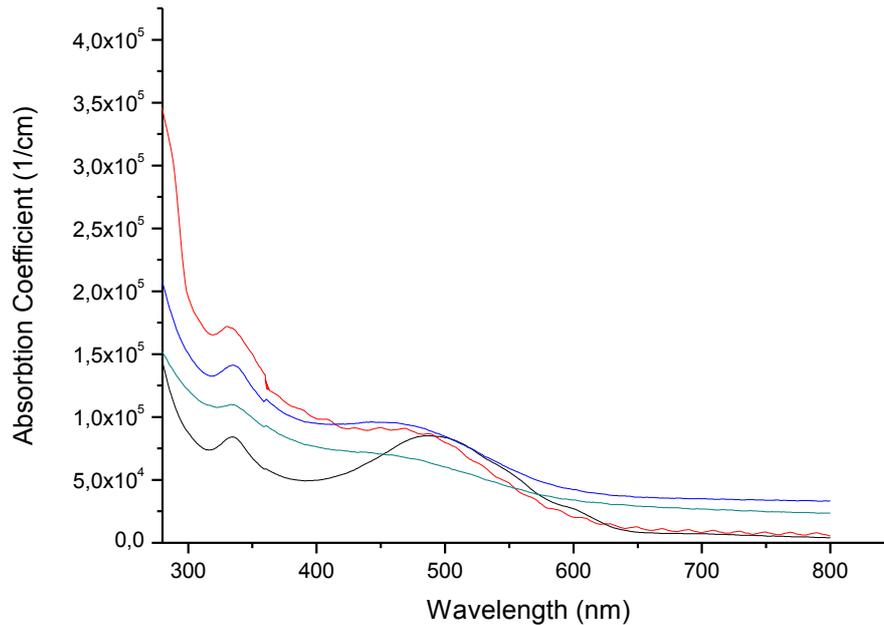
### 5.5.3 Απορρόφηση

Για τον οπτικό χαρακτηρισμό προετοιμάστηκαν δείγματα για αυτή τη δουλεία και μόνο. Κατασκευάστηκαν στο μηχανουργείο ειδικές βάσεις για τη διάταξη UV στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών στο Δημόκριτο ώστε να τοποθετηθούν τα δείγματα. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από ένα φιλμ με διαστάσεις 3x3mm και πάχος 150nm πάνω σε quartz, το οποίο για να επιτευχθεί έγινε εκτύπωση ενός πίνακα (matrix 10x10) από 100 pixel διαστάσεων 300x300µm. Η επιλογή του quartz ως υπόστρωμα για τον χαρακτηρισμό αυτό έχει σημασία λόγω της πειραματικής διάταξης που έγιναν οι μετρήσεις απορρόφησης. Επειδή ο το υπόστρωμα του στόχου-δότη είναι και αυτό quartz για να είναι

το αποτέλεσμα ποιο ακριβές δίνει τη δυνατότητα να συγκρίνουμε τα φάσματα. Λείφθηκαν τα φάσματα από 250 ως 800nm για φιλμ εκτυπωμένα σε τρεις χαρακτηριστικές ενέργειες καθώς και στο στόχο-δότη από τον οποίο έγιναν οι εκτυπώσεις ώστε μελετηθεί και η επίδραση του laser στην απορρόφηση του πολυμερούς.[47]



Εικόνα 22 Διαγράμματα απορρόφησης για εκτυπωμένες διατάξεις σε διάφορες ενέργειες αλλά και του αρχικού στόχου.



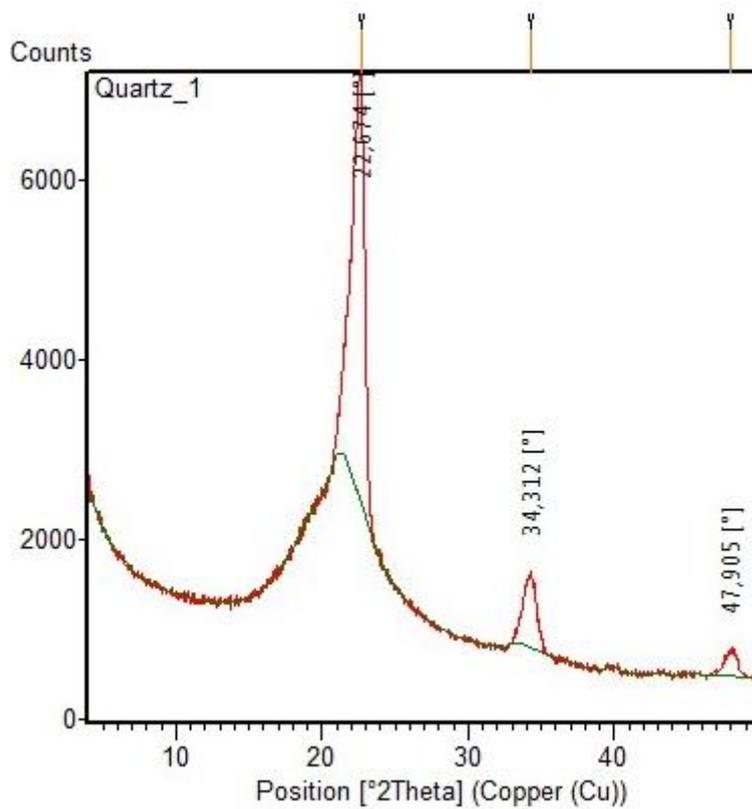
Εικόνα 23 Συντελεστής απορρόφησης για εκτυπωμένες διατάξεις σε διάφορες ενέργειες αλλά και του αρχικού στόχου.

#### 5.5.4 Περίθλαση ακτίνων X

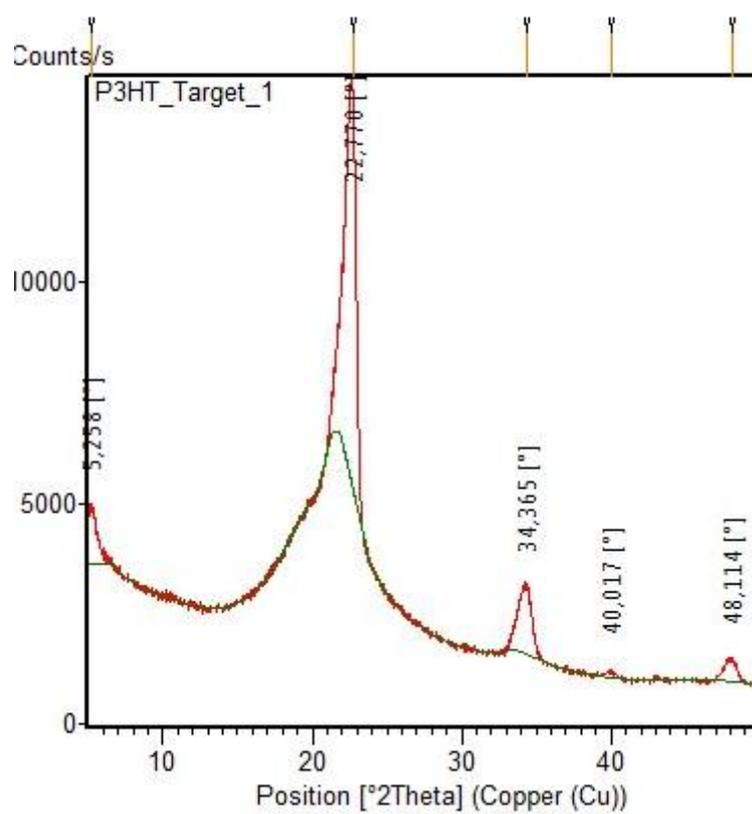
Δομικός χαρακτηρισμός έγινε και στα υποστρώματα-δότες αλλά και στα εκτυπωμένα. Οι μετρήσεις έγιναν στο XRD του τμήματος φυσικής της ΣΕΜΦΕ και χρησιμοποιήθηκαν δείγματα εκτυπωμένα με αρκετές διαφορετικές συνθήκες αλλά και στόχοι-δότες ώστε να γίνει σύγκριση των διαγραμμάτων ακτίνων X πριν και μετά την αλληλεπίδραση του πολυμερούς με την ακτινοβολία του Laser.

Ο στόχος δότης μας έδωσε την κορυφή που περιμένουμε και από τη βιβλιογραφία και το κρυσταλλικό P3HT:PCBM όμως από τα υποστρώματα δε ήταν δυνατό να παρθούν τα ακτινογραφήματα καθώς δεν έδωσε αρκετό σήμα.

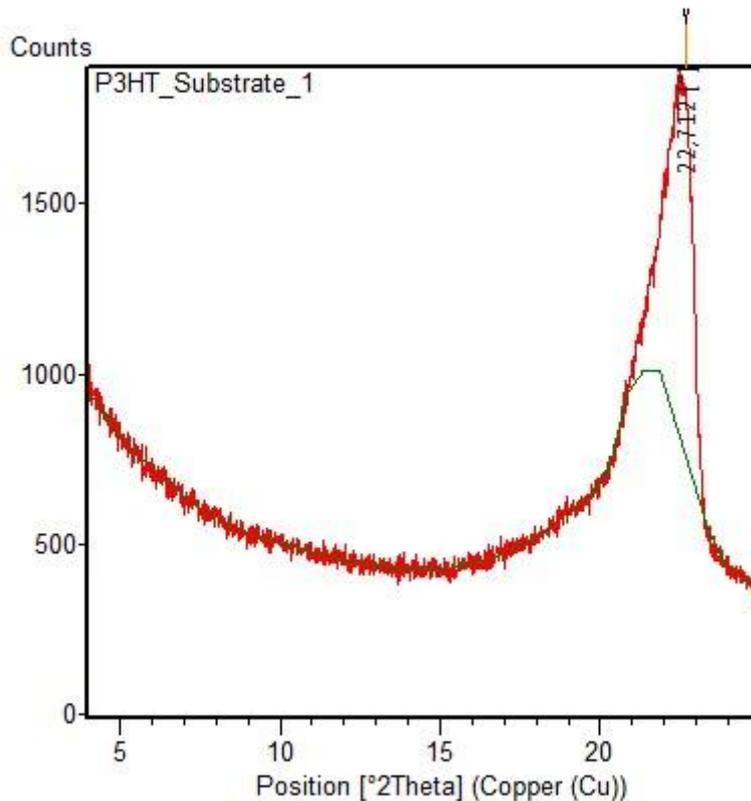
Στην εικόνα 24 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του δίσκου quartzχωρίς το προς αναπόθεση υλικό ενώ στην εικόνα 25 με το P3HT:PCBM. Εμφανίζεται στις  $5.2^\circ$  [48] η χαρακτηριστική κορυφή του κρυσταλλικού P3HT. Στην εικόνα 26 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του υποστρώματος με εκτυπωμένο P3HT:PCBM αλλά η χαρακτηριστική κορυφή απουσιάζει.



Εικόνα 24 Ακτινογράφημα δίσκου στόχου quartz



Εικόνα 25 Ακτινογράφημα στόχου P3HT:PCBM



Εικόνα 26 Ακτινογράφημα υποστρώματος P3HT:PCBM

## 5.6 Εκτύπωση με laser μελανιού ΝΣ αργύρου

Η διαδικασία εκτύπωσης για το silver ink διαφέρει σε σχέση με αυτό που περιγράφηκε στα προηγούμενα. Σε αντίθεση με τα ημιαγώγιμα πολυμερή τα οποία εκτυπώνονται όντας σε στερεή φάση εδώ τα νανοσωματίδια αργύρου βρίσκονται διαλυμένα σε ένα διαλύτη. Επομένως τώρα η διαδικασία θα γίνει με τον στόχο σε υγρή φάση. Και για αυτή την εναπόθεση χρησιμοποιείται το Nd:YAG Laser και συγκεκριμένα η τέταρτη αρμονική του αλλά ο στόχος πάνω στον οποίο θα απλώθηκε το μελάνι ΝΣ αργύρου, για να δημιουργηθεί ο στόχος-δότης για τη διαδικασία του LIFT, είναι καλυμμένος με ένα λεπτό στρώμα τιτανίου. Το στρώμα αυτό ονομάζεται θυσιαζόμενο στρώμα (sacrificial layer) και είναι αυτό που απορροφά τον παλμό του laser και δρα ως ενδιάμεσο που εκτοξεύει το προς εναπόθεση υλικό, στη συγκεκριμένη περίπτωση το μελάνι ΝΣ αργύρου. Έχει παρατηρηθεί ότι με τη χρήση quartz επιστρωμένου με λεπτό στρώμα τιτανίου (Ti) η ταχύτητα εκτίναξης του υλικού μειώνεται δραματικά. Στην προκειμένη περίπτωση για το μελάνι ΝΣ αργύρου αναφέρεται

ότι υπήρξε μείωση της ταχύτητας εκτίναξης κατά μια τάξη μεγέθους (14 m/s στα 240 m/s) σε σχέση με αυτή από ένα απλό quartz (105 m/s στα 830 m/s). Αυτό καταδεικνύει ένα εντελώς διαφορετικό μηχανισμό μεταφοράς ανάμεσα στους δυο διαφορετικούς τύπους υποστρώματος του στόχου. Η χρήση του στρώματος Τι συνίσταται στην περίπτωση που ο το προς εκτύπωση υλικό είναι σε υγρή μορφή καθώς η χαμηλότερη ταχύτητα εκτίναξης οδηγεί σε μια πιο ήπια διαδικασία εκτύπωσης με καλύτερο έλεγχο στο μέγεθος των σταγονιδίων που μεταφέρονται και περιορίζει σημαντικά την δημιουργία ανεπιθύμητων σταγόνων γύρω από το εκτυπωμένο υλικό. Τέλος πρέπει να αναφερθεί πως για την εναπόθεση από υγρή φάση δεν χρειάζεται να υπάρχει κενό ανάμεσα στο στόχο-δότη και το υπόστρωμα κάνοντας η διάταξη LIFT σε υγρή φάση είναι αρκετά πιο απλή.

Έγινε και εδώ μια προκαταρκτική μελέτη της διαδικασίας εναπόθεσης ώστε να βρεθούν οι συνθήκες που δίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μελετήθηκε η επίδραση της ενέργειας της ακτινοβολίας, της διάστασης της μάζας, της απόστασης στόχου-δότη και υποστρώματος-δέκτη αλλά και το αν θα έπρεπε το προς εναπόθεση υλικό να ψηθεί πριν τη διαδικασία εκτύπωσης.

Οι δοκιμές περιελάμβαναν τόσο την εκτύπωση ξεχωριστών σταγονιδίων σε διάφορες συνθήκες, ώστε να βρεθούν οι συνθήκες που δίνουν το καλύτερο στοιχείων, αλλά και εκτύπωση συνεχόμενων γραμμών σχετικά μεγάλου μήκους (ακόμα και μερικά χιλιοστά) οι οποίες θα μπορούσαν να λειτουργήσουν σαν ηλεκτρόδια. Σε αντίθεση με το LIFT σε στερεά φάση η διαδικασία σε υγρή επιτρέπει το σχηματισμό συνεχόμενων διατάξεων χωρίς να είναι απαραίτητο να διακοπεί η διαδικασία και να αλλάξει θέση ο στόχο-δότης ώστε να είναι καθαρό το νέο σημείο ακτινοβολίας και να μην αφήσει κενό στο υπόστρωμα. Υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα για τη εύκολη και γρήγορη δημιουργία μεγάλων διατάξεων, κάτι πολύ χρήσιμο για τη κατασκευή των ηλεκτροδίων καθώς δε θέλουμε ούτε να παραμείνει πολύ ώρα εκτεθειμένο το φωτοβολταϊκό στην ατμόσφαιρα, καθώς και το γεγονός ότι είναι μια πάρα πολύ ακριβής άνευ επαφής μέθοδος εκτύπωσης η οποία δε χρειάζεται και πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, AFM για την μελέτη της επιφάνειας, προφιλόμετρο ενώ τέλος στις γραμμές που παρασκευάστηκαν έγιναν και μετρήσεις αγωγιμότητας.

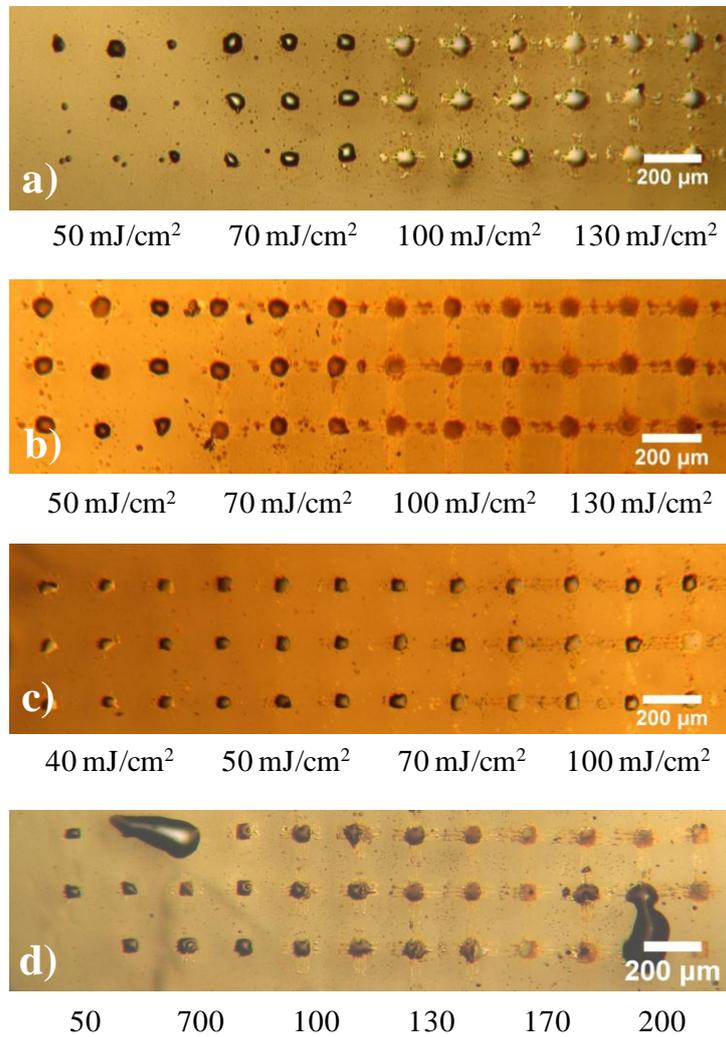
### **Εκτύπωση με Laser με τη χρήση δότη με στρώμα DynamicRelease Layer (DRL)**

Η χρήση ενός στρώματος τιτανίου ως DRL βελτιώνει δραματικά την ποιότητα των εναποτιθέμενων σταγόνων από μελάνι ΝΣ αργύρου. Οι ιδανικές συνθήκες για την

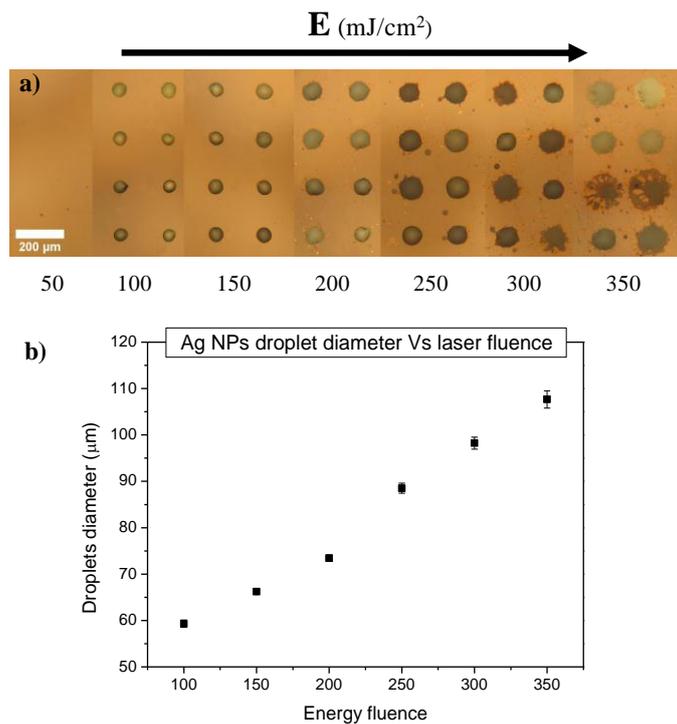
προετοιμασία του στόχου δότη Ti/quartz βρέθηκε να είναι επίστρωση εκ περιστροφής 35μl στις 3000RPM για 30 δευτερόλεπτα και τέλος ψήσιμο του στόχου στους 90 °C – 10 min. Η διαδικασία εκτύπωσης με Laser έγινε στα 266 nm με κυκλική ή τετράγωνη μάσκα για τη διαμόρφωση της δέσμης με μέγεθος από 20 ως 60 μm. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο των pixel από silver NPs ink εκτυπωμένων με ενέργεια δέσμης laser από 50 mJ/cm<sup>2</sup> and 350 mJ/cm<sup>2</sup>. Η ιδανική laser ενέργεια δέσμης με την οποία επιτυγχάνεται εναπόθεση ομοιόμορφων σταγόνων βρέθηκε μεταξύ των ενεργειών 100 mJ/cm<sup>2</sup> και 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Πάνω από τα 200 mJ/cm<sup>2</sup> τα εναποτιθέμενα στοιχεία παρουσίαζαν σταγονίδια «δορυφόρους». Τέλος πάνω από τα 300 mJ/cm<sup>2</sup> παρατηρείται διασπορά του υλικού σε ακαθόριστες διευθύνσεις (splash). Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα η διάμετρος των εναποτιθέμενων στοιχείων για μάσκα διαστάσεων 55μm είναι μεταξύ 60 μm (100 mJ/cm<sup>2</sup>) ως και 110 μm (350 mJ/cm<sup>2</sup>) και παρουσιάζει μια γραμμική εξάρτηση με την ενέργεια εκτύπωσης.

Η εκτύπωση με μάσκα μικτότερων διαστάσεων βελτιώνει την χωρική ανάλυση της διαδικασίας. Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε «πίνακες» από στοιχεία εκτυπωμένα με ενέργεια 150 mJ/cm<sup>2</sup> η οποία είναι στο εύρος της ιδανικής ενέργειας εκτύπωσης με κυκλική μάσκα διαμέτρου 20 μm και το μέγεθος των σταγόνων βρέθηκε στα 25 μm. Τα υποστρώματα μετά την εναπόθεση ψήθηκαν στους 100 °C για 60 λεπτά ώστε να γίνει μορφολογικός έλεγχος των pixel με AFM. Στην εικόνα 27b φαίνεται ένας πίνακας από στοιχεία μετά το ψήσιμο. Από το AFM (εικόνα 27c) φαίνεται ότι τα στοιχεία έχουν πάχος περίπου 350 nm και παρουσιάζουν πολύ καλή ομοιομορφία και δεν εμφανίζουν σχήμα τόρου «donut» κάτι το οποίο εμφανίζεται συνήθως σε στοιχεία από εκτύπωση ψεκασμού μελάνης ή laser εκτύπωση από μη ψημένο υπόστρωμα. Η δημιουργία νανοδομών μετά την ανόπτηση το υποστρώματος παρατηρήθηκε στην επιφάνεια των στοιχείων με το AFM. Τα νανοσωματίδια αργύρου (60-80 nm διάμετρο στο αρχικό διάλυμα) επίσης παρατηρήθηκαν με το AFM μετά την ανόπτηση στους 100 °C – 60 min (εικόνα 27d).

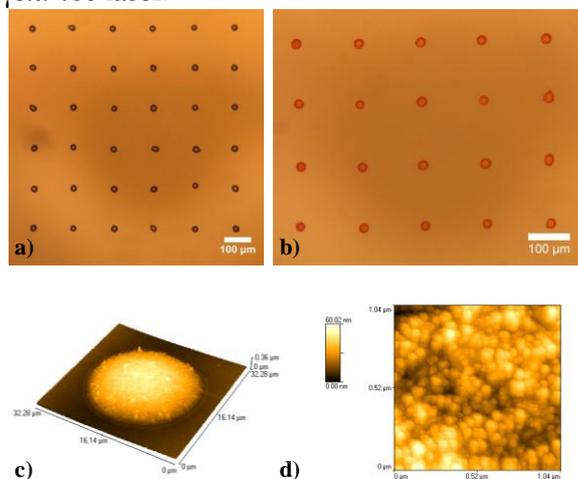
### 5.7 Χαρακτηρισμός εκτυπωμένων με Laser δειγμάτων μελανιού ΝΣ αργύρου



**Εικόνα27:** Εκτύπωση με Laser μελανιού ΝΣ αργύρου για διάφορες θερμοκρασίες ψησίματος του στόχου δότη a) 70 °C – 5 min b) 80 °C – 5 min c) 80 °C – 10 min d) 90 °C – 10 min



**Εικόνα 28:** a) Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου από σταγόνες μελανιού ΝΣ αργύρου που εναποτέθηκαν με αυξανόμενη ενέργεια του laser b) Η διάμετρος των εκτυπωμένων σταγόνων σε συνάρτηση με ενέργεια του laser.



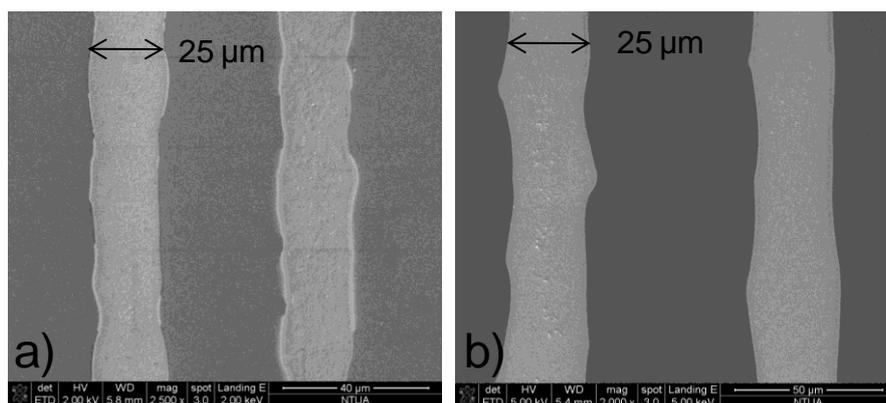
**Εικόνα 29:** Σταγόνες μελανιού ΝΣ αργύρου εναποθεθειμένες σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub>/Si με ενέργεια εκτύπωσης 150 mJ/cm<sup>2</sup> a) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από συστοιχία σταγόνων μελανιού ΝΣ αργύρου πριν την ανόπτυση του υποστρώματος b) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από συστοιχία σταγόνων μελανιού ΝΣ αργύρου μετά την ανόπτυση του υποστρώματος 100 °C – 60 min c) Εικόνα από το AFM μιας σταγόνας μελανιού ΝΣ αργύρου μετά την ανόπτυση του υποστρώματος d) Εικόνα από το AFM τον νανοδομών αργύρου στην επιφάνεια της σταγόνας μετά την ανόπτυση.

### Εκτύπωση με Laser γραμμών μελανιού ΝΣ αργύρου:

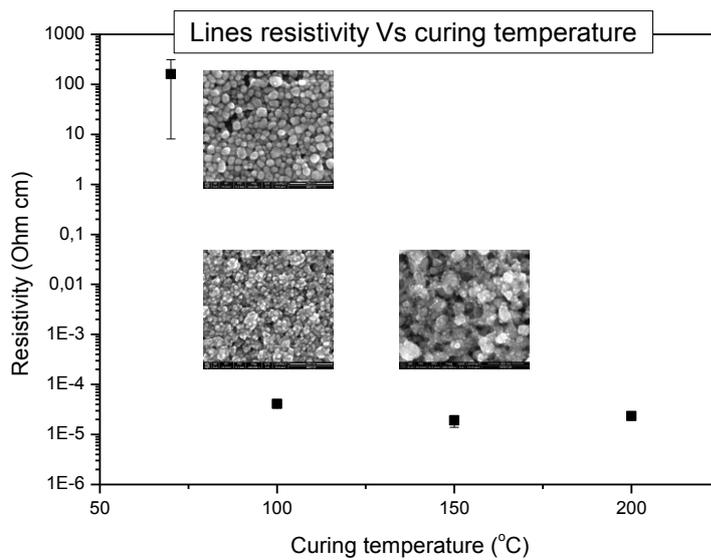
Η εκτύπωση με Laser συνεχόμενων γραμμών από μελάνι ΝΣ αργύρου κατορθώθηκε ρυθμίζοντας το την απόσταση ανάμεσα στα συνεχόμενα σποτ . Ειμεταλλευόμενοι το

γεγονός πως ο στόχος είναι σε υγρή φάση ρυθμίζετε την απόσταση μεταξύ δυο σταγόνων να είναι λίγο μικρότερη του μεγέθους της σταγόνας. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία κατασκευάζονται συνεχόμενες γραμμές στο υπόστρωμα. Με τη βοήθεια εξειδικευμένου λογισμικού η διαδικασία αυτή γίνεται αυτόματα και υπάρχει δυνατότητα για ρύθμιση της ταχύτητας εκτύπωσης ελέγχοντας την κίνηση του υποστρώματος με τα μικρομοτέρ. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν οι ταχύτητες εκτύπωσης κυμάνθησαν μεταξύ 20  $\mu\text{m}/\text{sec}$  και 100  $\mu\text{m}/\text{sec}$ . Οι ιδανικές συνθήκες εκτύπωσης για την περίπτωση του υποστρώματος-δότη quartz και για την περίπτωση του Ti/Quartz βρέθηκε να είναι 80mJ/cm<sup>2</sup> και 100mJ/cm<sup>2</sup>, αντίστοιχα. Στην Εικόνα 30 φαίνονται εικόνες από το SEM εκτυπωμένων γραμμών από μελάνι ΝΣ αργύρου (25  $\mu\text{m}$  σε πλάτος) οι οποίες έχουν εκτυπωθεί στις ιδανικές συνθήκες και εν συνεχεία το υπόστρωμα έχει ψηθεί.

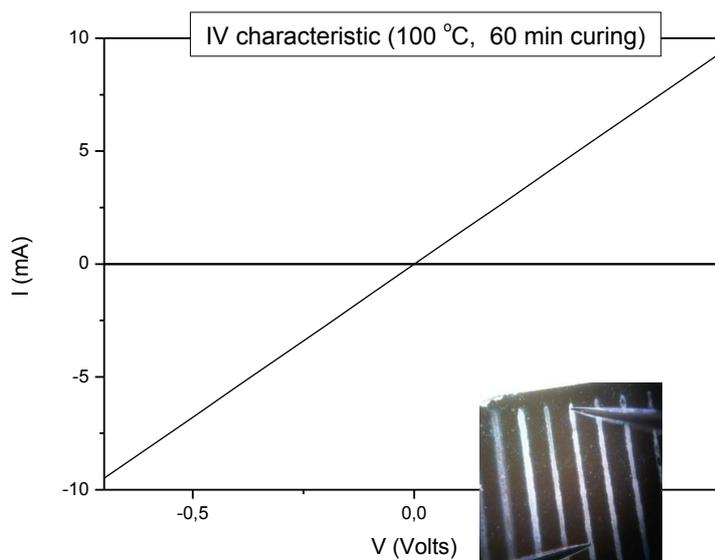
Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των γραμμών αυτών έγινε κάνοντας μετρήσεις IV. Στην εικόνα 20 φαίνεται η ηλεκτρική αντίσταση των εκτυπωμένων με LIFT γραμμών μελανιού ΝΣ αργύρου οι οποίες έχουν υποστεί διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης. Η ανόπτηση στους 150°C για 60 λεπτά είχε ως αποτέλεσμα η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης να είναι  $1,9 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  η οποία είναι πολύ κοντά στη τιμή της βιβλιογραφίας για γραμμές τυπωμένες με τη μέθοδο ψεκασμού μελάνης ( $3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ ). Μια τυπική μέτρηση IV των εκτυπωμένων με laser γραμμών από μελάνι ΝΣ αργύρου φαίνεται στην εικόνα 32. Οι εκτυπωμένες γραμμές παρουσιάζουν ξεκάθαρη ωμική συμπεριφορά μετά από 60 λεπτά ανόπτησης στους 100°C.



**Εικόνα 30:** Γραμμές από μελάνι ΝΣ αργύρου εκτυπωμένες με laser a) χρησιμοποιώντας δότη quartz και ενέργεια εκτύπωσης 80 mJ/cm<sup>2</sup> b) χρησιμοποιώντας δότη Ti/quartz και ενέργεια εκτύπωσης 100 mJ/cm<sup>2</sup>.



**Εικόνα 31:** Ηλεκτρική αντίσταση των εκτυπωμένων με laser μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου για διάφορες θερμοκρασίες ανόπτυσης



**Εικόνα 32:** Χαρακτηριστική IV εκτυπωμένων με LIFT εκτυπωμένων γραμμών μετά από ανόπτυση για 60 min στους 100°C.

## Διαδικασία κατασκευής φωτοβολταϊκού στοιχείου

### 6.1 Εισαγωγή

Για την παρασκευή των ολοκληρωμένων διατάξεων η διαδικασία αποτελείται από τρία βασικά βήματα και έχει αρκετές δυσκολίες. Αρχικά πρέπει να ετοιμαστεί το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποθεθεί το ενεργό στρώμα του ηλιακού κελιού. Το επόμενο βήμα στη διαδικασία είναι η εναπόθεση του λεπτού στρώματος PEDOT:PSS με επίστρωση εκ περιστροφής και εν συνεχεία το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα της διάταξης LIFT. Αυτή είναι η κυριότερη φάση της διαδικασίας που απαιτείται για την κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών διατάξεων, καθώς χαρακτηρίζεται ως η πιο κρίσιμη για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων σε ότι αφορά την λειτουργική τους απόδοση. Το πάχος του φιλμ PEDOT:PSS και η ομοιομορφία του επηρεάζει δραματικά την απόδοση του φωτοβολταϊκού. Τέλος η ομοιομορφία του P3HT:PCBM είναι πάρα πολύ σημαντική στη διαδικασία εκτύπωσης με laser ώστε τα κομμάτια που μεταφέρονται στο υπόστρωμα να είναι όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφα και χωρίς κενά.

Γίνεται η εκτύπωση του ενεργού στρώματος και το δείγμα θερμαίνεται. Τέλος κατασκευάζεται η πίσω επαφή του φωτοβολταϊκού στοιχείου με θερμική εναπόθεση ή με LIFT για την περίπτωση του μελανιού ΝΣ αργύρου.[49]

### 6.2 Εκτύπωση του ενεργού υλικού

Η προετοιμασία για την εκτύπωση με laser της φωτοβολταϊκής διάταξης είναι αντίστοιχη με αυτή που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα υποστρώματα και τα οι στόχοι-δότες quartz καθαρίζονται σύμφωνα με το πρωτόκολλο που αναφέρθηκε ενώ και η διαδικασία προετοιμασίας του διαλύματος P3HT:PCBM είναι ίδια. Με τη διαδικασία της επίστρωσης εκ περιστροφής προετοιμάζονται τα υποστρώματα Glass/ITO/PEDOT:PSS οι στόχοι δότες quartz με το P3HT:PCBM και οι quartz/Ti με το μελάνι ΝΣ αργύρου σύμφωνα με τις ιδανικές συνθήκες που βρέθηκαν στην προηγούμενη φάση της πειραματικής διαδικασίας. Πολύ σημαντικό ρόλο στην κατασκευή και την καλή λειτουργία της διάταξης συντελεί το ενδιάμεσο στρώμα του PEDOT:PSS, που γεφυρώνει το έργο εξόδου της επαφής (ITO) και του ενεργού υλικού (P3HT:PCBM) δρώντας ως μεταφορέας οπών. Εκτός από αυτή την

ιδιότητά του το στρώμα αυτό φαίνεται να βοηθά και στη διαδικασία της εκτύπωσης δρώντας σαν «στρώμα» απορροφώντας την ορμή του εναποτιθέμενου υλικού με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη ποιότητα εκτύπωσης. Οι συνθήκες εναπόθεσης βρέθηκαν μετά από αρκετές δοκιμές και μετρήσεις στο προφιλόμετρο ώστε να επιτευχθεί το πάχος του στρώματος που θεωρείτε σωστό με βάση τη βιβλιογραφία καθώς το πάχος του στρώματος αυτού πρέπει να είναι μεταξύ 50-80nm [50, 51]. Τέλος το βήμα αυτό ολοκληρώνεται με το καθαρισμό ενός μέρους του υποστρώματος από το PEDOT:PSS, ώστε να είναι δυνατό να ακουμπήσουν εκεί τα ηλεκτρόδια στη διαδικασία ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του κελιού, και το υπόστρωμα ψήνεται στο φούρνο 120 °C για τριάντα λεπτά.

Εφόσον πλέον το υπόστρωμα είναι έτοιμο ξεκινά το δεύτερο βήμα της διαδικασίας που είναι η εκτύπωση της ενεργής περιοχής του φωτοβολταϊκού. Το υπόστρωμα ITO/PEDOT:PSS τοποθετείται στο ειδικό κελί της διάταξης LIFT και σταθεροποιείται με τη χρήση ρητίνης. Η στόχευση γίνεται με τα μικρο-μοτέρ πριν μπει ο στόχος-δότης. Μετά τη στόχευση τοποθετείται ο στόχος-δότης P3HT:PCBM πάνω από το υπόστρωμα και συνδέεται το σύστημα κενού ώστε ανάμεσα στο υπόστρωμα και το στόχο-δότη να υπάρχει κενό. Τέλος ρυθμίζεται η απόσταση του υποστρώματος από το στόχο έτσι ώστε να είναι σχεδόν σε επαφή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στόχος-δότης ακτινοβολείται ώστε να αποκολληθεί ένα κομμάτι του ημιαγώγιμου πολυμερούς P3HT:PCBM και να εναποτεθεί στο υπόστρωμα. Η διαδικασία για τη κατασκευή τη διάταξη ξεκινά αφού επιλεγεί η κατάλληλη ενέργεια εκτύπωσης και ευθυγραμμιστεί η δέσμη του laser ώστε η εναπόθεση του P3HT:PCBM να ξεκινήσει στο σημείο όπου έχει επιλεγεί. Η μάσκα ανοίγεται όσο το δυνατόν περισσότερο καθώς για το φωτοβολταϊκό θέλουμε τη μεγαλύτερη επιφάνεια που μπορούμε να έχουμε. Με αυτή τη μέθοδο ήταν δυνατό να εκτυπωθεί διάταξη με μέγιστη διάσταση τα 500μm, καθώς για μεγαλύτερες διαστάσεις η δέσμη δεν ήταν αρκετά ομοιόμορφη με αποτέλεσμα να μην γίνεται πλήρη μεταφορά του υλικού από το δότη στο υπόστρωμα. Επομένως για να κατασκευαστεί μια διάταξη με ενεργή επιφάνεια αρκετά μεγάλη ώστε να δώσει αρκετό φωτόρευμα η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εκτύπωση ενός «πίνακα» (matrix) πολλών στοιχείων το ένα δίπλα στο άλλο. Για να μην υπάρχουν κενά στη ενεργή επιφάνεια του φωτοβολταϊκού, τα οποία θα δημιουργήσουν πρόβλημα κατά την εναπόθεση της πίσω επαφής, χρησιμοποιήθηκαν δυο τεχνικές. Στην πρώτη γίνεται εκτύπωση με τη μορφή πίνακα με απόσταση μεταξύ των στοιχείων (pixel) είναι λίγο μικρότερη των διαστάσεων τους (περίπου το 70-80%). Στη συνέχεια στοχεύετε το κενό ανάμεσα στο πρώτο και το δεύτερο στοιχείο στον άξονα X, μετακινείται ο στόχος ώστε να βρεθεί σε καθαρή περιοχή και με το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη εκτύπωση συμπληρώνονται τα κενά στις

γραμμές. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία και στον άξονα Y και έτσι συμπληρώνονται και οι στήλες. Τέλος επαναλαμβάνεται για τα κενά που υπάρχουν διαγώνια των στοιχείων και έτσι ολοκληρώνεται η διαδικασία με τη δημιουργία μιας επιφάνειας χωρίς κενά αλλά με μικρές ανωμαλίες στην επιφάνειά της συγκεκριμένα εκεί που υπάρχει επικάλυψη μεταξύ των στοιχείων. Η δεύτερη τεχνική ξεκινά και αυτή με εκτύπωση ενός πίνακα (matrix) αλλά η απόσταση των στοιχείων είναι μηδενική, δηλαδή τα μοτέρ μετακινούνται μετά από κάθε ακτινοβολήση σε απόσταση ίση με το μέγεθος του στοιχείου οπότε θεωρητικά δεν υπάρχει κενό ανάμεσά τους. Επειδή όμως αυτό είναι αδύνατο να επιτευχθεί γίνεται και μια δεύτερη εκτύπωση πάνω από το πρώτο φιλμ αφού η διάταξη μετακινηθεί κατά τη μισή απόσταση από όσο είναι η διάσταση της εκτυπωμένης διάταξης και στους δυο άξονες κίνησης και χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες εκτύπωσης (ενέργεια, απόσταση στόχου από το υπόστρωμα, μέγεθος του πίνακα και απόσταση των στοιχείων του πίνακα). Με τον τρόπο αυτό θα καλυφτούν όλα τα κενά που μπορεί να αφήσει η πρώτη εκτύπωση και αποφεύγεται η περίπτωση βραχυκυκλώματος μετά την εναπόθεση της πίσω επαφής.

Στα πρώτα δείγματα που παρασκευάστηκαν τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πλήρως καλυμμένα με ITO οπότε δε χρειαζόταν κάποια ιδιαίτερη διαδικασία στόχευσης. Το πρόβλημα που παρουσιάστηκε από αυτό ήταν ο περιορισμός στο μέγεθος της πίσω επαφής καθώς δε θα έπρεπε να βγει εκτός της ενεργής περιοχής. Η προϋπόθεση αυτή δημιούργησε δυσκολίες και στη εύρεση κατάλληλης μάσκας, για την κατασκευή της πίσω επαφής με θερμική εναπόθεση, αλλά και στη ευθυγράμμιση της. Ο πιο εύκολος τρόπος για τη δημιουργία των επαφών σε αυτές τις συσκευές ήταν το LIFT του μελανιού ΝΣ αργύρου καθώς επέτρεπε την πολύ καλή στόχευση και όντας μια μέθοδος εκτύπωσης χωρίς επαφή δεν προοικαλούσε ζημιά στο δείγμα. Οι διατάξεις που δημιουργήθηκαν με αυτό τον τρόπο ήταν λίγες και παρουσίαζαν ένα βασικό πρόβλημα. Οι ακίδες των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους τρυπούσαν την μεταλλική επαφή και το ενεργό υλικό και η συσκευή βραχυκυκλώνει.[52]

Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα έγινε χρήση νέων υποστρωμάτων glass/ITO από τα οποία έχει αφαιρεθεί ένα κομμάτι του ITO. Αυτό γίνεται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος και καλύπτοντας με ταινία το κομμάτι του υποστρώματος που δεν θέλουμε να καθαριστεί από το ITO. Δημιουργείται έτσι μια περιοχή πάνω στην οποία μπορεί να ακουμπήσει η πίσω επαφή και να μην υπάρχει κίνδυνος βραχυκυκλώματος όταν θα ακουμπούν οι ακίδες για τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Στα νέα αυτά υποστρώματα η εναπόθεση της ενεργής επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου έπρεπε να ξεκινήσει από συγκεκριμένο σημείο. Για να μην υπάρξει περίπτωση βραχυκυκλώματος από την εναπόθεση του πίσω

ηλεκτροδίου η εκτύπωση των στοιχείων που αποτελούν το ενεργό στρώμα του φωτοβολταϊκού ξεκινά στα «σύνορα του γυαλιού με το ITO και μάλιστα από τη μεριά του γυαλιού με κατεύθυνση προς το ITO. Έτσι υπάρχει ένα μικρό τμήμα της ενεργής επιφάνειας πάνω στο γυαλί και το μεγαλύτερο μέρος της να βρίσκεται πάνω στο ITO. Με την ολοκλήρωση της εκτύπωσης η διάταξη ψήνεται για 15 λεπτά στους 110°C [36] και στη συνέχεια οδηγείται για την εναπόθεση της επαφής. Σε αυτή την αρχιτεκτονική η θερμική εναπόθεση είναι αρκετά εύκολη καθώς είναι εύκολη η δημιουργία της μάζας και η ευθυγράμμιση της οπότε είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις διατάξεις που φτιάχτηκαν με τα καινούρια υποστρώματα.

Παρασκευάστηκαν συσκευές κυρίως με βάση τις ιδανικές συνθήκες εναπόθεσης, όπως αυτές βρέθηκαν στη πρώτη φάση των πειραμάτων, αλλά και σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές. Ο στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν να διερευνηθούν και οι όποιες επιπτώσεις της διαδικασίας εκτύπωσης με laser ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.

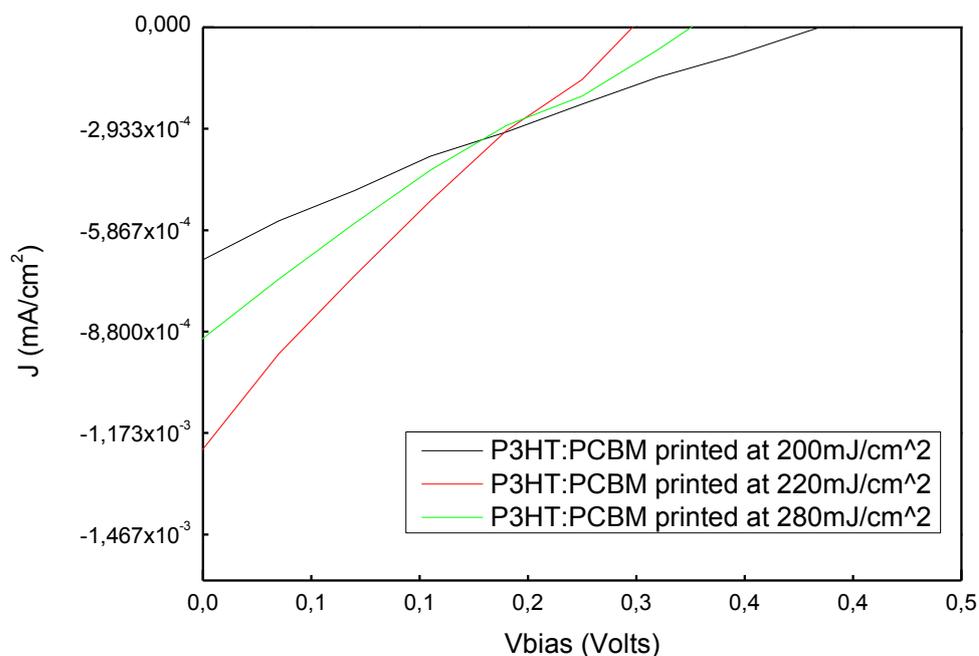
### 6.3 Λήψεις Μετρήσεων.

Η συνήθης εργαστηριακή μέθοδος για τον I-V χαρακτηρισμό των φωτοβολταϊκών κελιών είναι με τη χρήση προσομοιωτή ηλιακού φωτός και μιας μετρητικής διάταξης σε συνδυασμό με πηγή (Source-Measurement Unit ή SMU). Μια τέτοια μονάδα μπορεί να δίνει γνωστή τάση και να μετράει το ρεύμα που προκύπτει αλλά και το αντίστροφο. Για το χαρακτηρισμό V-I του φωτοβολταϊκού η διαδικασία είναι μέσω της SMU να εφαρμόζονται διάφορες τιμές ρεύματος και να μετράται η αντίστοιχη τάση. Τα πειράματα έγιναν στο τμήμα ηλεκτρολόγων μηχανικών του ΤΕΙ Κρήτης από την ομάδα του Dr. Εμμανουήλ Κυμάκη. Αποτελέσματα πάρθηκαν βάση τεχνητού φωτός 100mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 σε διάταξη προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας που διαθέτει το εργαστήριο νανυλικών και οργανικών ηλεκτρονικών του τμήματος ηλεκτρολόγων μηχανικών.

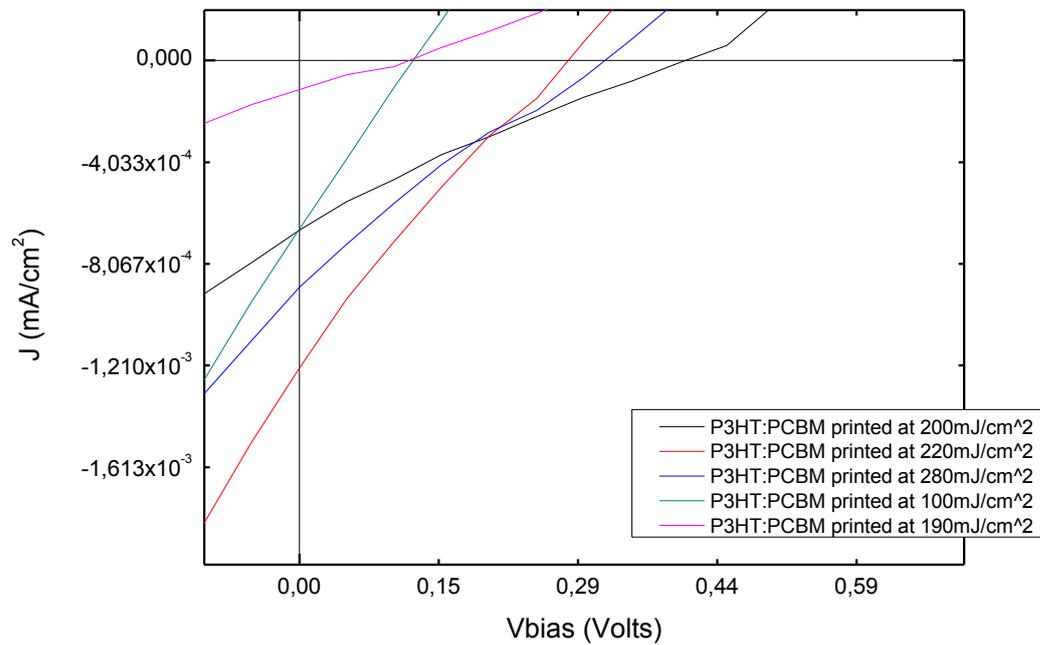
Οργανικές Φωτοβολταϊκές διατάξεις προετοιμάστηκαν με LIFT ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM υπόστρωμα ITO που θα χρησιμοποιηθεί ως επαφή (συλλογή οπών) σε γυαλί και αφού στέγνωσαν τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε θερμαινόμενη εστία σε θερμοκρασία T=100°C για 10min. Έπειτα ηλεκτρόδια Al μέσω εναπόθεσης με Εξάτμιση (Evaporation) δημιουργήθηκαν για την συλλογή φορτίου (ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια του πολυμερούς φιλμ.

### Χαρακτηριστικές Ρεύματος-Τάσης

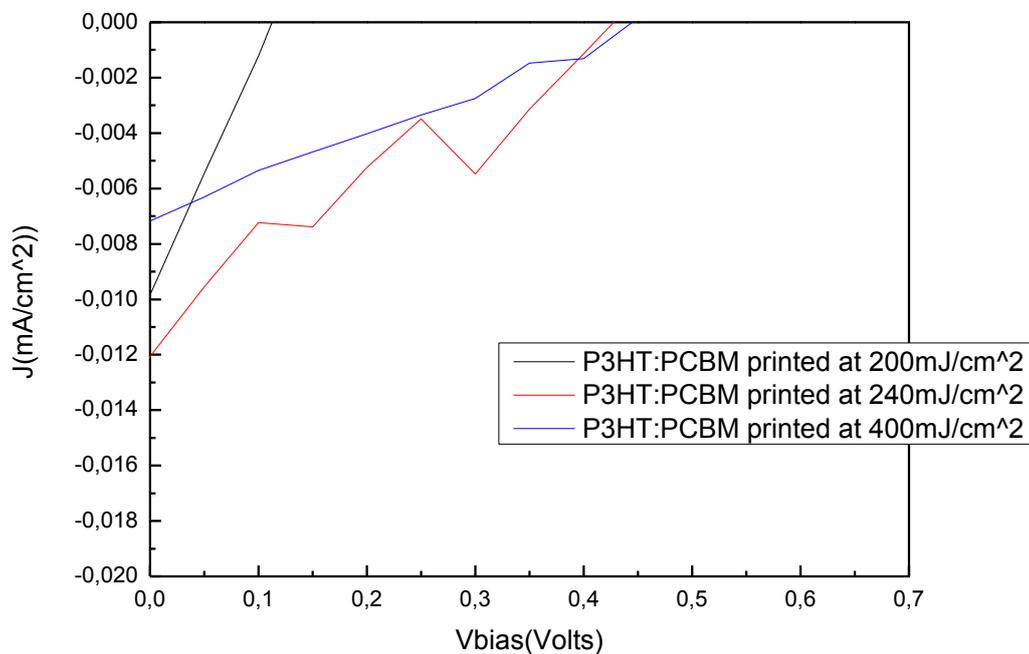
Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των συσκευών που παρασκευάστηκαν ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα. Σ' αυτή την εργασία, η θετική πολικότητα αντιστοιχεί στο ITO όντας θετικό σχετικά με το χαμηλό έργο εξόδου (work function) της μεταλλικής επαφής. Από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις που παρατίθενται βλέπουμε ότι εμφανίζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε όλα τα δείγματα. Είναι επίσης προφανές πως οι αποδόσεις και το FF τους αρχικά (Εικόνα 33 και Εικόνα 34) είναι πολύ χαμηλές. Είναι εμφανής επίσης και η βελτίωση στις τιμές που έδωσαν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία με το λεπτότερο στρώμα PEDOT:PSS (Εικόνα 35 και Εικόνα 36) .



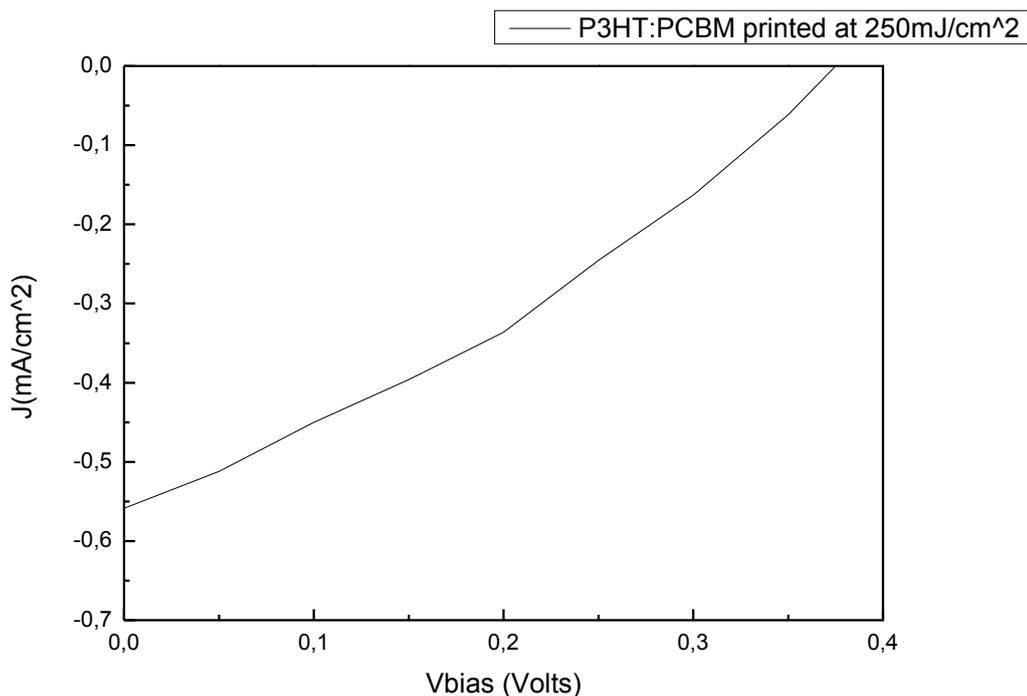
Εικόνα 33 Χαρακτηριστικές IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AI εκτυπωμένα με διάφορες ενέργειες



**Εικόνα 34** Χαρακτηριστικές IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ΙΤΟ/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα με διάφορες ενέργειες



**Εικόνα 35** Χαρακτηριστικές IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ΙΤΟ/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα με διάφορες ενέργειες



**Εικόνα 36 Χαρακτηριστική IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα στην ιδανική ενέργεια**

Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων δεν είναι ενθαρρυντικές καθώς οι αποδόσεις που έχουμε είναι πολύ μικρότερες από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Ένας παράγοντας που βελτίωσε την απόδοση των φωτοβολταϊκών ήταν το πάχος του στρώματος PEDOT:PSS. Στις πρώτες συσκευές που παρασκευάστηκαν το πάχος του στρώματος ήταν από 100nm ως 150nm ενώ στις συσκευές που το πάχος ήταν από 50nm ως 80nm η απόδοση αυξήθηκε μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους. Σίγουρα η απόσταση από τις κορυφαιές αποδόσεις είναι ακόμα αρκετά μεγάλη αλλά η προσπάθεια να παρασκευαστούν φωτοβολταϊκές διατάξεις με τη μέθοδο LIFT μπορούμε να πούμε ότι πέτυχε.

## Σύνοψη-Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε πως καταφέραμε να φτιάξουμε φωτοβολταϊκές συσκευές από οργανικά ημιαγώγημα υλικά με τη χρήση της τεχνικής LIFT. Οι αποδόσεις που μετρήθηκαν απέχουν πολύ από το 5% που αναφέρεται ως μέγιστη απόδοση σε πολλές δημοσιεύσεις αλλά ο πρωταρχικός σκοπός της εργασίας δεν ήταν να βελτιστοποιήσει την απόδοση αυτής της αρχιτεκτονικής οργανικών φωτοβολταϊκών αλλά να δοκιμαστεί και να βελτιστοποιηθεί μια διαφορετική μέθοδος παρασκευής.

Η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα για πολύ εντοπισμένη εναπόθεση, με πολύ μικρή επίδραση στο υλικό και καμία στο υπόστρωμα ενώ καθώς είναι μια μέθοδος εκτύπωσης χωρίς επαφή επιτρέπει και τη χρήση και υλικών των οποίων οι διαλύτες είναι συμβατοί. Αυτό είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου καθώς οι μέχρι στιγμής περιορισμοί στο μέγεθος εκτύπωσης την καθιστά μια αποκλειστικά ερευνητική μέθοδο παραγωγής φωτοβολταϊκών για δοκιμή νέων υλικών.

Ο χαρακτηρισμός έδειξε πως είναι δυνατό να γίνει μεταφορά οργανικών υλικών μέσω της μεθόδου LIFT με μεγάλη ακρίβεια και πολύ καλή μορφολογία. Το γεγονός ότι δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες κατά την εναπόθεση την κάνει ιδανική για χρήση σε εύκαμπτα υποστρώματα και ειδικά στην περίπτωση της εναπόθεσης σε υγρή φάση. Αυτό δείχνει να είναι και η πιο υποσχόμενη χρήση της μεθόδου καθώς μπορεί όχι μόνο να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και χωρίς κενού. Η ακρίβεια με την οποία μπορεί να εναποθέσει πολύ μικρές ποσότητες υλικού και σε συνθήκες περιβάλλοντος ανεξαρτήτως των ιδιοτήτων του εναποτιθέμενου υλικού (με χρήση DRL) επιτρέπουν τη χρήση της μεθόδου για κατασκευή ηλεκτροδίων για εφαρμογές μικροηλεκτρονικής και ειδικά για οργανικά-πλαστικά ηλεκτρονικά όπου η χρήση υψηλών θερμοκρασιών στην επεξεργασία είναι απαγορευτική.

Όσον αφορά το κομμάτι της παρασκευής φωτοβολταϊκών συσκευών σίγουρα πρέπει να γίνουν αρκετά βήματα για την βελτίωση της απόδοσής τους. Χρειάζεται βελτιστοποίηση του διαλύματος P3HT:PCBM σύμφωνα με τη νεότερη βιβλιογραφία, να γίνει χρήση ενός ποιο αγωγίμου στρώματος PEDOT:PSS που παίζει πάρα πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του φωτοβολταϊκού. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ένα ενδιάμεσο στρώμα και προς το δεύτερο ηλεκτρόδιο που θα βοηθά στη συλλογή ηλεκτρονίων. Τέλος για να είναι εφαρμόσιμη η μέθοδος θα πρέπει να λυθούν τα προβλήματα μεγέθους εκτύπωσης και η ταχύτητα καθώς δεν μπορεί υπό αυτές τις συνθήκες να ανταγωνιστεί τις καθιερωμένες μεθόδους σε επίπεδα μαζικής παραγωγής παρά μόνο στη δυνατότητα που παρέχει σε

ερευνητικό επίπεδο για δοκιμή νέων υλικών χωρίς να υπάρχει η ανάγκη για χρήση μη συμβατών διαλυτών.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### Παράρτημα 1: Πειράματα για την βελτιστοποίηση της εκτύπωσης P3HT:PCBM

Date	Experiment	Substrate	Target	Target preparation	Laser beam size (μm)		Sub - Target distance (μm)	V(mV)	Fluence (mJ/cm <sup>2</sup> )	Pattern
3/7/2010	P3HT:PCBM_100703-01	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150μl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	15,8	15	1×10
	P3HT:PCBM_100703-02	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150μl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	21,2	35	1×10
	P3HT:PCBM_100703-03	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150μl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	25,3	45	1×10
	P3HT:PCBM_100703-04	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150μl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	26,4	150	1×10
	P3HT:PCBM_100703-05	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150μl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	31,4	200	1×10

	P3HT:PCBM_100703-06	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	32,2	180	1×10
	P3HT:PCBM_100703-07	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	1×10
	P3HT:PCBM_100703-08	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	1×10
	P3HT:PCBM_100703-09	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	44,8	380	1×10
	P3HT:PCBM_100703-10	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	46,3	460	1×10
	P3HT:PCBM_100703-11	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	47,5	520	1×10
	P3HT:PCBM_100703-12	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	49,8	550	1×10
	P3HT:PCBM_100703-13	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	44,8	500	1×10
	P3HT:PCBM_100703-14	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	45,6	500	1×10
	P3HT:PCBM_100703-15	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	47,1	520	1×10
	P3HT:PCBM_100703-16	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 3times x 150µl times spin-coated at 1000RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	49,8	550	1×10

4/7/2010	P3HT:PCBM_100704-01	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-02	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-03	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-04	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-05	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-06	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-07	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
	P3HT:PCBM_100704-08	Glass	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	36,8	220	2×5
15/7/2010	P3HT:PCBM_100715-01	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-02	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5

	P3HT:PCBM_100715-03	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-04	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-05	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-06	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-07	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-08	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-09	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-10	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-11	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
	P3HT:PCBM_100715-12	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	100	100	near contact	38,7	260	2×5
21/7/2010	P3HT:PCBM_100721-01	Glass/ITO/ PEDOT:PS	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM,	200	200	near contact	31,5	15	1×10

		S		10min bake at 80C							
	P3HT:PCBM_100721-02	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	42,5	35	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-03	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	50,5	45	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-04	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	52,8	150	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-05	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	62,8	200	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-06	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	64,3	180	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-07	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	73,5	220	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-08	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	77,3	260	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-09	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	77,3	380	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-10	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	79,6	460	1×10	
	P3HT:PCBM_100721-11	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	89,6	520	1×10	

	P3HT:PCBM_100721-12	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	91,1	550	1×10
	P3HT:PCBM_100721-13	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	94,2	500	1×10
	P3HT:PCBM_100721-14	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	94,9	500	1×10
	P3HT:PCBM_100721-15	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	99,5	520	1×10
	P3HT:PCBM_100721-16	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 2times x 200µl times spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	99,5	550	1×10
11/10/2010	P3HT:PCBM_101011-01	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	15,5	15	1×10
	P3HT:PCBM_101011-02	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	20,8	35	1×10
	P3HT:PCBM_101011-03	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	24,8	45	1×10
	P3HT:PCBM_101011-04	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	25,9	150	1×10

	P3HT:PCBM_101011-05	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	30,8	200	1×10
	P3HT:PCBM_101011-06	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	31,5	180	1×10
	P3HT:PCBM_101011-07	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	37,9	220	1×10
	P3HT:PCBM_101011-08	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	37,9	260	1×10
	P3HT:PCBM_101011-09	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	37,9	380	1×10
	P3HT:PCBM_101011-10	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	39,0	460	1×10
	P3HT:PCBM_101011-11	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	43,9	520	1×10
	P3HT:PCBM_101011-12	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	44,6	550	1×10

	P3HT:PCBM_101011-13	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	45,4	500	1×10
	P3HT:PCBM_101011-14	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	46,1	500	1×10
	P3HT:PCBM_101011-15	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	46,5	520	1×10
	P3HT:PCBM_101011-16	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 80C	200	200	near contact	48,8	550	1×10
	P3HT:PCBM_101011-17	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	25,4	220	2×5
	P3HT:PCBM_101011-18	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	31,5	260	2×5
	P3HT:PCBM_101011-19	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	36,9	380	2×5
	P3HT:PCBM_101011-20	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	38,8	460	2×5

17/10/2010	P3HT:PCBM_101017-01	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	18,0	70	2x5
	P3HT:PCBM_101017-02	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	21,1	80	2x5
	P3HT:PCBM_101017-03	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	22,2	90	2x5
	P3HT:PCBM_101017-04	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	25,7	100	2x5
	P3HT:PCBM_101017-05	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	300	300	near contact	26,5	100	2x5
	P3HT:PCBM_101017-06	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	400	400	near contact	14,1	15	2x5
	P3HT:PCBM_101017-07	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	400	400	near contact	16,5	35	2x5
	P3HT:PCBM_101017-08	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min	400	400	near contact	17,4	45	2x5

				bake at 100C							
	P3HT:PCBM_101017-09	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	400	400	near contact	20,1	150	2x5	
	P3HT:PCBM_101017-10	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	400	400	near contact	20,8	200	2x5	
	P3HT:PCBM_101017-11	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	400	400	near contact	21,3	250	2x5	
11/1/2011	P3HT:PCBM_110111-01	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	85,1	260	1x10	
	P3HT:PCBM_110111-02	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	94,8	380	1x10	
	P3HT:PCBM_110111-03	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	101,4	460	1x10	
	P3HT:PCBM_110111-04	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	106,9	460	1x10	

	P3HT:PCBM_110111-05	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	109,6	460	1×10
	P3HT:PCBM_110111-06	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	112,3	520	1×10
	P3HT:PCBM_110111-07	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	114,7	520	1×10
	P3HT:PCBM_110111-08	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	118,0	550	1×10
	P3HT:PCBM_110111-09	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	119,2	550	1×10
	P3HT:PCBM_110111-10	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	120,2	550	1×10
	P3HT:PCBM_110111-11	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	122,0	550	1×10
	P3HT:PCBM_110111-12	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	122,9	550	1×10

	P3HT:PCBM_110111-13	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	123,5	580	1×10
	P3HT:PCBM_110111-14	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	126,2	580	1×10
	P3HT:PCBM_110111-15	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	104,6	580	1×10
	P3HT:PCBM_110111-16	Glass/ITO/ PEDOT:PS S	quartz	30mg P3HT & 30mg PCBM in 2 ml Chloroform 1 x 200µl spin-coated at 800RPM, 10min bake at 80C and 1 x 200µl spin-coated at 1200RPM, 10min bake at 100C	200	200	near contact	105,1	580	1×10

Παράρτημα 2: Πειράματα για την βελτιστοποίηση της εκτύπωσης μελανιού ΝΣ αργύρου

Date	Experiment	Receiving substrate	LIFT-ed solution	Target	Spin coating	Donor substrate Curing	Laser beam size (μm)	Sub - Target distance (μm)	Pixel distance	Energy density (mJ/cm <sup>2</sup> )	Array	Receiving substrate curing	Laser Frequency (Hz)	Motor Speed (μm/sec)
21/2/2011	AgL_01_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	50μm	100	6x10	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	50μm	125	6x10	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	10μm	100	2x30	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	8μm	100	2x30	no	no	no

21/2/2011	AgL_01_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	100	2x30	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	100	2x80	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	75	2x80	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_08	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	110	2x80	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_09	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	125	2x80	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_10	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	150	2x80	no	no	no

21/2/2011	AgL_01_11	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_12	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_13	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_14	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_15	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_16	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x100	no	no	no

21/2/2011	AgL_01_17	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	100	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_18	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	100	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_19	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	125	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_20	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	125	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_21	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	125	2x100	no	no	no
21/2/2011	AgL_01_22	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	125	2x100	no	no	no

22/2/2011	AgL_02_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	50μm	100	6x10	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	50μm	100	6x10	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	50μm	75	6x10	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	50μm	125	6x10	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	75	2x50x4	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 μl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15μm	near contact	12μm	100	2x50x4	no	no	no

22/2/2011	AgL_02_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x50x3	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_08	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x50x3	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_09	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x50x3	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_10	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	2x50x3	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_11	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	2x50x3	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_12	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	125	2x50x4	no	no	no

22/2/2011	AgL_02_13	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	125	2x50x4	no	no	no
22/2/2011	AgL_02_14	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	125	2x50x4	no	no	no
23/2/2011	AgL_03_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	50µm	75	6x10	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	50µm	75	6x10	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	50µm	100	6x10	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	50µm	125	6x10	100 °C, 90 min	no	no

23/2/2011	AgL_03_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_08	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_09	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_10	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no

23/2/2011	AgL_03_11	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_12	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_13	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_14	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_15	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_16	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no

23/2/2011	AgL_03_17	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
23/2/2011	AgL_03_18	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	17x17µm	near contact	12µm	100	2x50	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	50µm	75	6x10	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	50µm	75	6x10	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	50µm	100	6x10	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	50µm	125	6x10	100 °C, 90 min	no	no

25/2/2011	AgL_04_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x50x3	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x50x3	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x50x3	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_08	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_09	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_10	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no

25/2/2011	AgL_04_11	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	2x400	100 °C, 90 min	no	no
25/2/2011	AgL_04_12	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_04_13	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_04_14	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_04_15	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_04_16	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6

25/2/2011	AgL_05_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	500	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	450	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	400	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	350	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	300	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	250	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6

25/2/2011	AgL_05_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	200	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_08	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	150	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_09	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	125	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_10	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	100	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_11	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
25/2/2011	AgL_05_12	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	75	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6

25/2/2011	AgL_05_13	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	15x15µm	near contact	12µm	87	continuous run	100 °C, 90 min	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_06_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	75	6x10	no	no	no
5/5/2011	AgL_06_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	6x10	no	no	no
5/5/2011	AgL_06_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	75	continuous run	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_06_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	continuous run	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_06_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	125	continuous run	no	5,5	66,6

5/5/2011	AgL_06_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	110	continuous run	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_06_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	125	continuous run	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_07_01	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	75	6x10	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_07_02	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	6x10	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_07_03	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	125	6x10	no	5,5	66,6
5/5/2011	AgL_07_04	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	90	continuous run	no	5	66,6

5/5/2011	AgL_07_05	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	90	continuous run	no	5	66,6
5/5/2011	AgL_07_06	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	90	continuous run	no	5	66,6
5/5/2011	AgL_07_07	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	continuous run	no	2	23
5/5/2011	AgL_07_08	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	continuous run	no	2	23
5/5/2011	AgL_07_09	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	continuous run	no	2	23
5/5/2011	AgL_07_10	SiO <sub>2</sub> /Si	Ag NPs ink (Sun Chemicals)	quartz Ti plate	35 µl, 30 sec, 3000 rpm	no	20x20µm	near contact	15µm	100	continuous run	no	2	23

### Παράρτημα 3: Πειράματα για δημιουργία φωτοβολταϊκών στοιχείων

Sample name	Electrodes	Angle	Fluency (mJ/cm <sup>2</sup> )	Pedot Annealing	P3HT:PCBM Annealing	Pedot Thickness	P3HT:PCBM Thickness	Number of pixels
110906 - 58	no electrodes	58	201,6	120 C 30min	80 C 15min	30-50nm	160nm	20x13
110906 - 64A	no electrodes	64	260,4	120 C 30min	80 C 15min	30-50nm	170nm	20x20
110906 - 64B	no electrodes	64	254,4	120 C 30min	80 C 15min	30-50nm	180nm	20x20
110706 - 68	no electrodes	68	460,8	120 C 30min	80 C 15min	30-50nm	150nm	20x20
Sample name	Electrodes	Angle	Fluency (mJ/cm <sup>2</sup> )	Pedot Annealing	P3HT:PCBM Annealing	Pedot Thickness	P3HT:PCBM Thickness	Number of pixels
110706 - 60	no electrodes	60	211,6	120 C 30min	80 C 15min	100-120nm	120nm	20x20
110706 - 62	no electrodes	62	220,4	120 C 30min	80 C 15min	100-120nm	180nm	20x20
110706 - 64	no electrodes	64	254,4	120 C 30min	80 C 15min	100-120nm	180nm	20x20
110706 - 66	no electrodes	66	350,6	120 C 30min	80 C 15min	100-120nm	160nm	20x20
Sample	Electrodes	Angle	Fluency (mJ/cm <sup>2</sup> )	Pedot Annealing	P3HT:PCBM Annealing	Pedot Thickness	P3HT:PCBM Thickness	Number of pixels
110615 - 58	no electrodes	58	168	120 C 30min	80 C 15min	120-150nm	120nm	20x20

110615 - 62	no electrodes	62	220,4	120 C 30min	80 C 15min	120-150nm	200nm	20x20
110615 - 68	no electrodes	68	360,6	120 C 30min	80 C 15min	120-150nm	160nm	20x20
110615 - 72	no electrodes	72	470,8	120 C 30min	80 C 15min	120-150nm	140nm	20x20

- <sup>1</sup>National Renewable Energy Laboratory, L.L. Kazmerski
- <sup>2</sup>First Solar Corporate Overview, March 1, 2010
- <sup>3</sup> Gilbert M. Masters, Renewable and efficient electric power systems, 2004 by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- <sup>4</sup> Peter Würfel, Uli Würfel, Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts. 2004 by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- <sup>5</sup> S.M. Sze, Semiconductor devices, physics and technology--2nd Ed. 1985,2002 by John Wiley & Sons, Inc.
- <sup>6</sup>Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) by Sam-Shajing Sun and Niyazi Serdar Sariciftci (eds.), CRC Press (2005)
- <sup>7</sup> E.L. Frankevich, A.A. Lymarev, I. Sokolik, F.E. Karasz, S. Blumstengel, R.H. Baughman, H.H. Horhold, "Polaron-pair generation in poly(phenylene vinylenes)", Phys. Rev. B 46 (1992) 9320.
- <sup>8</sup> W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1617 – 1622.
- <sup>9</sup> G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends", Nat. Mater. 2005, 4, 864 – 868
- <sup>10</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, "High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl(6,6) C<sub>61</sub> blends", Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 083506.
- <sup>11</sup> Barry C. Thompson, Jean M. J. Frechet, "Polymer–Fullerene Composite Solar Cells", Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 58 – 77
- <sup>12</sup>McGehee D.G., Topinka M.A., "Solar cells: Pictures from the blended zone", Nature Mater. 5, 675-676 (2006)
- <sup>13</sup>Nelson J., "Organic photovoltaic films", Current Opinion in Solid State and Materials Science 6, 87-95 (2002)
- <sup>14</sup>H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview", J. Mater. Res. 19, 1924-1945 (2004)
- <sup>15</sup>Richa Pandey, Russell J. Holmes, "Graded Donor-Acceptor Heterojunctions for Efficient Organic Photovoltaic Cells", Adv. Mater. 2010. Volume22, Issue 46, pages 5301–5305.
- <sup>16</sup>H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenehke, M. Stolka, "Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces", Synth. Met.1994, 62, 265.
- <sup>17</sup>Seung H Ko, Heng Pan, Costas P Grigoropoulos, Christine K Luscombe, Jean M J Frechet, Dimos Poulidakos, "All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles", Nanotechnology (2007) Volume: 18, Issue: 34, Publisher: IOP PUBLISHING LTD, Pages: 345202
- <sup>18</sup> D. A. Pardo, G. E. Jabbour, N. Peyghambarian, "Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices", Adv. Mater. 2000, 12, No. 17,
- <sup>19</sup> Seung Hwan Ko, Jaewon Chung, Heng Pan, Costas P. Grigoropoulos, Dimos Poulidakos, "Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing", Sensors and Actuators A 134 (2007) 161–168

- 
- <sup>20</sup> Hagen Klauk, "Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications", Wiley-VCH, Weinheim 2006
- <sup>21</sup> J.A. Rogers, Z.N. Bao, A. Makhija, and P. Braun, "Printing process suitable for reel-to-reel production of high-performance organic transistors and circuits." *Adv. Mater.* 11, 741 (1999).
- <sup>22</sup> Takeo Kawase, Tatsuya Shimoda, Christopher Newsome, Henning Sirringhaus, Richard H. Friend, "Inkjet printing of polymer thin film transistors", *Thin Solid Films* 438–439 (2003) 279–287
- <sup>23</sup> Stuart P. Speakman, Gregor G. Rozenberg, Kim J. Clay, William I. Milne, Adelinalle, Ian A. Gardner, Eric Bresler, Joachim H.G. Steinke, "High performance semiconducting thin films: Inkjet printed polythiophene [rr-P3HT]", *Organic Electronics* 2 (2001) 65-73
- <sup>24</sup> D. R. Hines, V. W. Ballarotto, E. D. Williams, Y. Shao, S. A. Solin, "Transfer printing methods for the fabrication of flexible organic electronics", *J. Appl. Phys.* 101, 024503 (2007)
- <sup>25</sup> M. B. Wolk, P. F. Florezak, F. B. McCormick, Y. Hsu, "Thermal transfer element and process for forming organic electroluminescent devices." US Patent 6582876 (2003)
- <sup>26</sup> J.Y. Lee, S.T. Lee, "Laser-Induced Thermal Imaging of Polymer Light-Emitting Material on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Silane Hole-Transport Layer", *Advanced Materials*, 16 (1), 51-54, (2004)
- <sup>27</sup> C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances", *IBM J. Res. & Dev.* Vol. 45 No. 1 January 2001.
- <sup>28</sup> D. H. Kim, J. T. Han, Y. Don Park, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, K. Cho, "Single-Crystal Polythiophene Microwires Grown by Self-Assembly", *Adv. Mater.* 2006, 18, 719–723
- <sup>29</sup> K.D. Kyrkis, A.A. Andreadaki, D.G. Papazoglou and I. Zergioti, "Direct Transfer and Microprinting of Functional Materials by Laser-Induced Forward Transfer", 2006 Elsevier Ltd, Oxford.
- <sup>30</sup> Blanchet, G.B. Fincher, C.R. and Malajovich I., "Laser evaporation and the production of pentacene films", *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(9), 6181–6184.
- <sup>31</sup> Benjamin Thomas, Anne Patricia Alloncle, Philippe Delaporte, Marc Sentis, Sebastien Sanaur, Michael Barret, Philippe Collot, "Experimental investigations of laser-induced forward transfer process of organic thin films", *Applied Surface Science* 254 (2007) 1206–1210
- <sup>32</sup> Ludovic Rapp, Abdou Karim Diallo, Anne Patricia Alloncle, Christine Vidélot -Ackermann, Frédéric Fages and Philippe Delaporte, "Pulsed-laser printing of organic thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 95, 171109 (2009)
- <sup>33</sup> Chih-Wei Chu, Hoichang Yang, Wei-Jen Hou, Jinsong Huang, Gang Li, Yang Yang, "Control of the nanoscale crystallinity and phase separation in polymer solar cells", *Appl. Phys. Lett.* 92, 103306 (2008)
- <sup>34</sup> Uladzimir Zhokhavets, Tobias Erb, Gerhard Gobsch, Maher Al-Ibrahim, Oliver Ambacher, "Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells", *Chemical Physics Letters* 418 (2006) 347–350
- <sup>35</sup> Björström, Cecilia; Bernasik, Andrzej; Rysz, Jakub; Budkowski, Andrzej; Nilsson, Svante; Svensson, Mattias; Andersson, Mats; Magnusson, Kjell et al. (December 21, 2005). "Multilayer formation in spin-coated thin films of low-bandgap polyfluorene: PCBM blends". *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (50): L529–L534
- <sup>36</sup> Hummelen, Jan C.; Knight, Brian W.; Lepeq, F.; Wudl, Fred; Yao, Jie; Wilkins, Charles L., "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives". *The Journal of Organic Chemistry* 60 (3): 532–538 (1995)
- <sup>37</sup> Sun Chemicals, [www.sunchemicals.com](http://www.sunchemicals.com)
- <sup>38</sup> Green et al., "Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by airbrush spray deposition", *Appl. Phys. Lett.* 92, 033301, 2008

- 
- <sup>39</sup> Zhao et al., "Solvent-vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells", *Appl. Phys. Lett.* 90, 043504, 2007
- <sup>40</sup> Sivula et al., "Amphiphilic Diblock Copolymer Compatibilizers and Their Effect on the Morphology and Performance of Polythiophene:Fullerene Solar Cells", *Adv. Mater.* 18, 206, 2006
- <sup>41</sup> Aernouts et al., "Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers", *Appl. Phys. Lett.* 92, 033306, 2008
- <sup>42</sup> Backer et al., "High Efficiency Organic Photovoltaics Incorporating a New Family of Soluble Fullerene Derivatives", *Chem. Mater.* 19, 2927, 2007
- <sup>43</sup> Padinger et al., "Effects of Postproduction Treatment on Plastic solar cells", *Adv. Funct. Mater.* 13, 85, 2003
- <sup>44</sup> Shuttle et al., "Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell", *Appl. Phys. Lett.* 92, 093311, 2008
- <sup>45</sup> Schilinsky et al., "Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* 16, 1669, 2006
- <sup>46</sup> Reese et al. "Optimal negative electrodes for poly(3-hexylthiophene): 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices", *Appl. Phys. Lett.* 92, 053307, 2008
- <sup>47</sup> Tobias Erb, Uladzimir Zhokhavets, Harald Hoppe, Gerhard Gobsch, Maher Al-Ibrahim, Oliver Ambacher, "Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene blends independence on annealing temperature", *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 483 – 485
- <sup>48</sup> Kui Zhao, Longjian Xue, Jiangang Liu, Xiang Gao, Shupeng Wu, Yanchun Han, and Yanhou Geng, "A New Method to Improve Poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) Crystalline Behavior: Decreasing Chains Entanglement To Promote Order-Disorder Transformation in Solution", *Langmuir* 2010, 26(1), 471–477
- <sup>49</sup> Qi-Dan Ling, Der-Jang Liaw, Chunxiang Zhu, Daniel Siu-Hung Chan, En-Tang Kang, Koon-Gee Neoh, "Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms", *Progress in Polymer Science* Volume 33, Issue 10, October 2008, Pages 917-978
- <sup>50</sup> Hoth et al., "Printing Highly Efficient Organic Solar Cells", *Nano Letters* 8, 2806, 2008
- <sup>51</sup> Kim et al., "New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer", *Adv. Mater.* 18, 572, 2006
- <sup>52</sup> H Kim, R C Y Auyeung, S H Lee, A L Huston, A Pique, "Laser-printed interdigitated Ag electrodes for organic thin film transistors", *Applied Physics A* (2009) Volume: 96, Issue: 2, Pages: 441-445