



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΜΕ LASER**

**Ευθύμιος Δ. Σερπετζόγλου**

**ΑΘΗΝΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΜΕ LASER**

**Ευθύμιος Δ. Σερπετζόγλου**

*Επιβλέπουσα: Ιωάννα Ζεργιώτη*

*Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΜΠ*

*Εξεταστική Επιτροπή: Ι. Ράπτης, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ*

*Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής ΕΜΠ*

**ΑΘΗΝΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012**



**Στους Γονείς μου**



## **Σκοπός και περίληψη της διπλωματικής εργασίας**

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συσκευών, οι οποίες θα είναι βασισμένες σε οργανικούς ημιαγωγούς.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την κατασκευή τρανζίστορ και οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (LED).

Η ανάπτυξη των τεχνολογιών επεξεργασίας των οργανικών ημιαγωγών έχει δημιουργήσει τις προϋποθέσεις για έρευνα σε νέους τομείς που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν οι οργανικοί ημιαγωγοί. Ένας από τους πλέον σημαντικούς τομείς της έρευνας είναι η παραγωγή ενέργειας.

Τα φωτοβολταϊκά οργανικών ημιαγωγών θεωρούνται ως μία εναλλακτική λύση στις περιπτώσεις κατά τις οποίες 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. Ωστόσο 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 η εκτύπωση επί της οθόνης (screen-printing), εκτύπωση

ψεκασμού μελάνης (*ink-jet printing*), εκτύπωση μικροεπαφών (*micro-contact printing*), εναπόθεση με περιστροφή (*spin-coating*) και εκτύπωση με LIFT (*Laser-Induced Forward Transfer*).

Το ημιαγώγιμο πολυμερές *regioregularpoly(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 ευκινησίας 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 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.





## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π κα. Ιωάννα Ζεργιώτη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία, για τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Επίσης, είναι υποχρέωση μου να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Ιωάννη Καλπύρη, για την βοήθεια που μου προσέφερε, τις οδηγίες που μου παρείχε ώστε να είναι πετυχημένο το πείραμα της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και το χρόνο που διέθεσε για να μου λύσει οποιαδήποτε απορία.

Τέλος, δεν πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας laser, με τα οποία συνεργάστηκα και ήταν δίπλα μου όποτε τα χρειάστηκα, Μαρίνα Μακρύγιαννη, Μαριανέζα Χατζηπέτρου και Σίμο Παπάζογλου.



# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.....	1
1.1 Ιστορική Αναδρομή.....	1
1.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	3
1.3 Ηλιακή Ακτινοβολία.....	18
Οργανικοί Ημιαγωγοί.....	23
2.1 Ημιαγώγιμα Πολυμερή.....	23
2.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	29
Τεχνικές Παρασκευής.....	49
3.1 Εισαγωγή.....	49
3.2 Τεχνικές εκτύπωσης.....	51
3.3 Τεχνικές εναπόθεσης με Laser.....	55
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	61
Πειραματική διάταξη.....	61
4.1 Εισαγωγή.....	61
4.2 Πειραματική Διάταξη.....	61
Διαδικασία Εκτύπωσης.....	65
5.1 Εισαγωγή.....	65
5.2 Υλικά.....	65
5.3 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	67
5.4 Διαδικασία Εκτύπωσης P3HT:PCBM.....	71
5.5 Χαρακτηρισμός Εκτυπωμένων Διατάξεων P3HT:PCBM.....	73
Διαδικασία Κατασκευής Φωτοβολταϊκού Στοιχείου.....	83
6.1 Εισαγωγή.....	83
6.2 Εκτύπωση του ενεργού υλικού.....	83

6.3 Λήψεις Μετρήσεων.....	87
ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	93
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	95

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

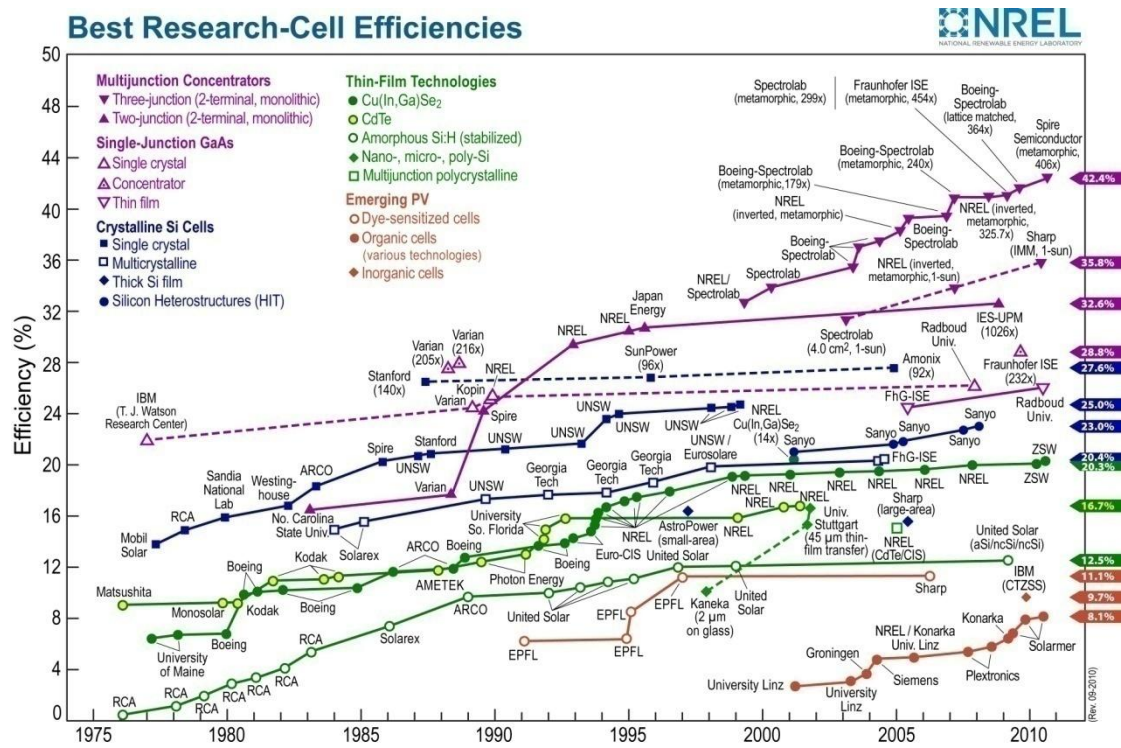
#### 1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ανάπτυξη του φωτοβολταϊκού στοιχείου έλκει την προέλευσή της από την εργασία του Γάλλου φυσικού Alexandre-Edmond Becquerel το 1839. Ο Becquerel ανακάλυψε τη φωτοβολταϊκή επίδραση καθώς πειραματιζόταν με ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελούμενο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια σε αγώγιμο υγρό. Η ροή αυξανόταν με την έκθεση στον ήλιο.

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 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%.

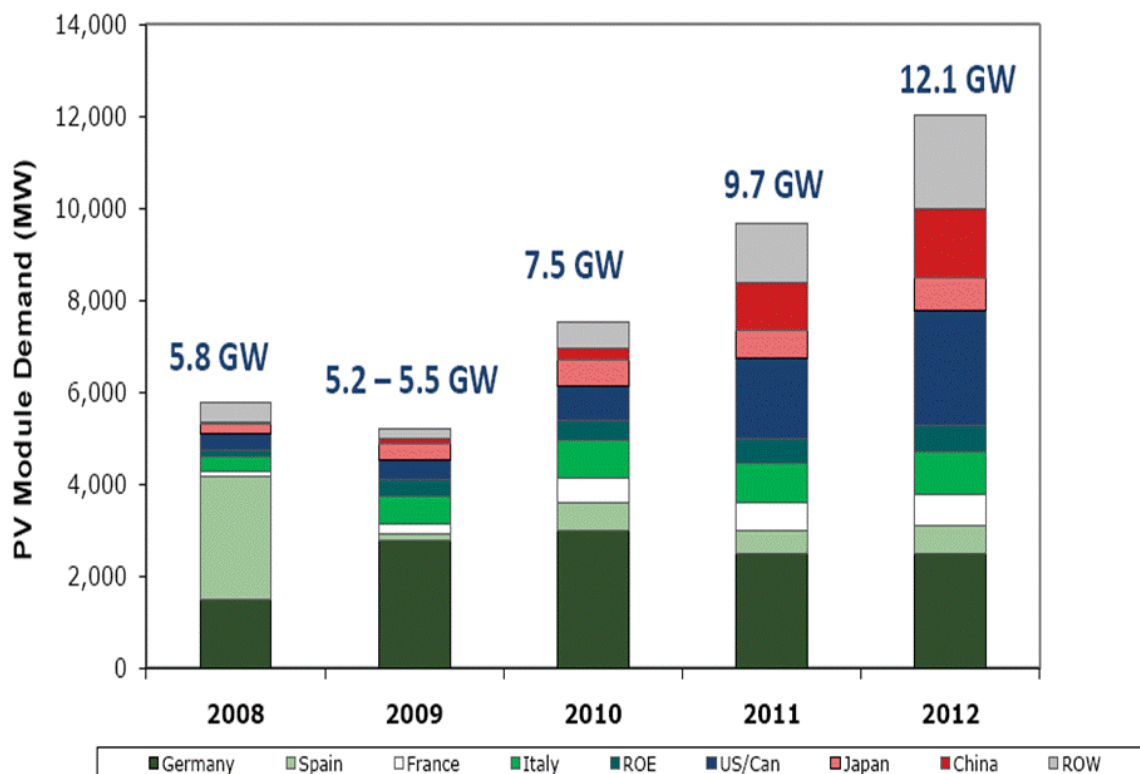
Αυτό το αδιέξοδο υπερνικήθηκε τελικά με την ανάπτυξη του ηλιακού στοιχείου πυριτίου, από τον Russell Ohl το 1941.



**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 Charin, 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 ακραίο 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>η</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 Φώτο-αποδοτικότητα (photoconversion) για τα μελλοντικά Φωτοβολταϊκά.

- **2<sup>η</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), με αποτέλεσμα να απορροφάται μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος αυξάνοντας τις δυνατότητες της ΦΒ διάταξης ως προς το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγει.

- **3<sup>η</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 ( $photons = \rho h$ ) 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
- Να περάσουν στο εσωτερικό του στοιχείου.

Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου του υλικού που αποτελεί το ενεργό υλικό του φωτοβολταϊκού. Με την προσφάτως αποκτηθείσα ενέργειά του, το ηλεκτρόνιο μπορεί να δραπετεύσει από την κανονική του θέση, στην οποία είναι συνδεδεμένο με το άτομό 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  $E \geq E_{gSEM}$  (eV) της ενέργειας του Ενεργειακού Χάσματος  $E_{gSEM}$  (eV) που χαρακτηρίζει τον επίμαχο ημιαγωγό από τον οποίο είναι κατασκευασμένο το ΦΒ στοιχείο.

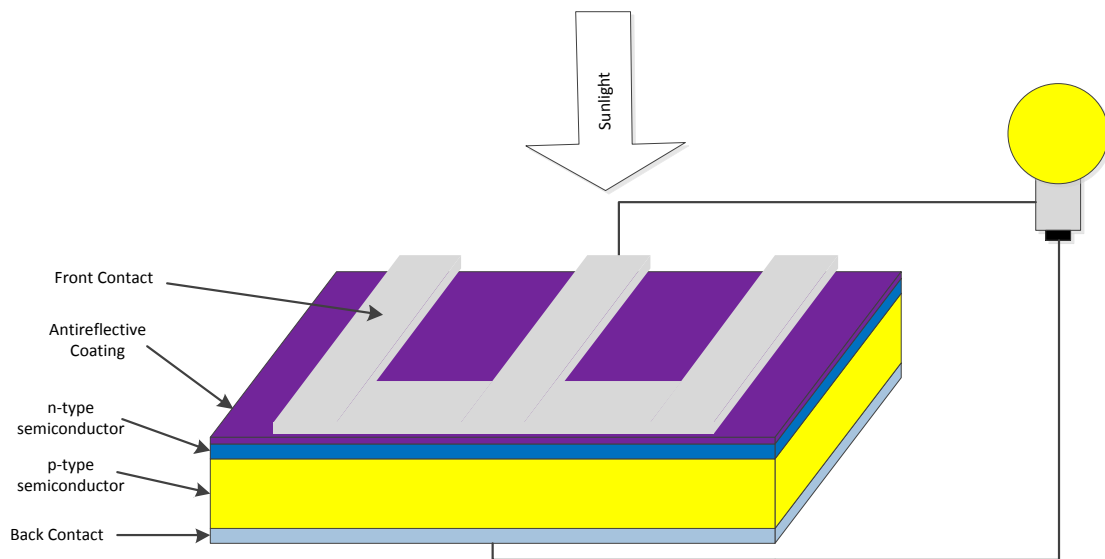
Όταν ένα τέτοιο φωτόνιο με  $E \geq E_{gSEM}$  (eV) προσπίπτει στην ημιαγωγική επιφάνεια, μπορεί να «απορροφηθεί» και να προαγάγει ένα ηλεκτρόνιο από τη Ζώνη Σθένους (Valence Band) στη Ζώνη Αγωγιμότητας (Conduction Band). Δεδομένου ότι μια οπή αφήνεται πίσω στη Ζώνη Σθένους, η διαδικασία απορρόφησης 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.



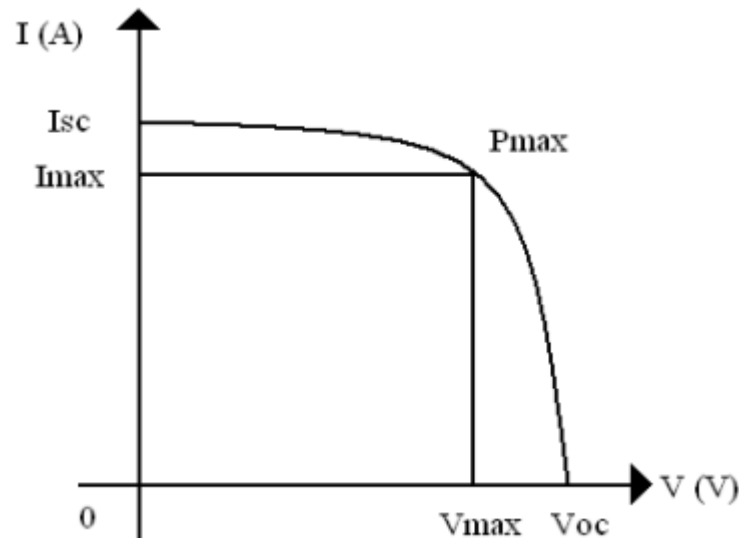
**Εικόνα 3: Χαρακτηριστικό ΦΒ Στοιχείο Κρυσταλλικού Πυριτίου**

Τα ηλιακά στοιχεία είναι ουσιαστικά επαφές ημιαγωγών κάτω από το φωτισμό. Το φως προκαλεί την παραγωγή όλων σχεδόν των ζευγαριών 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*) διαιρούμενο με 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 επίστρωση (*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. 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 αποδεκτών 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 στο υλικό  $n$ -τύπου θα οδηγήσει στον διασκορπισμό τους από το υλικό  $n$ -τύπου στο υλικό  $p$ -τύπου, και με παρόμοιο τρόπο, οι οπές θα διασκορπιστούν 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, με αποτέλεσμα ο ημιαγωγός  $n$ -τύπου να γίνει θετικά φορτισμένος. Ομοίως, οι οπές (θετικά φορτισμένες) διαχέονται κατά αντίστοιχο τρόπο στον ημιαγωγό  $n$ -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 ημιαγωγό  $p$ -τύπου προς το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό  $n$ -τύπου. Κατά τον ίδιο τρόπο κινούνται οι οπές από τον θετικό  $n$ -τύπο προς το αρνητικό υλικό  $p$ -τύπου.

Αρχικά το ρεύμα διάχυσης υπερिσχύει του ρεύματος κλίσης. Αλλά όσο περισσότερο ρεύμα διάχυσης ρέει, προκαλεί ενίσχυση της διαφοράς δυναμικού η οποία 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 των ηλεκτρονίων στην  $n$ -περιοχή. Παρέχει ένα πιθανό εμπόδιο, το οποίο αποτρέπει το ρεύμα να διαρρεύσει μέσα από την διεπαφή.

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  $E_{gSi-c}=1.12eV$ ). Τα ηλεκτρόνια και οι οπές χωρίζονται από το ενσωματωμένο 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 συμπεριλαμβάνοντας 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 φωτόρευμα 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 Schockley:

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

που συνήθως για τα ΦΒ στοιχεία, επιλέγουμε το πρόσημο του παραγόμενου φωτορεύματος θετικό. Όπως μπορούμε 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:

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

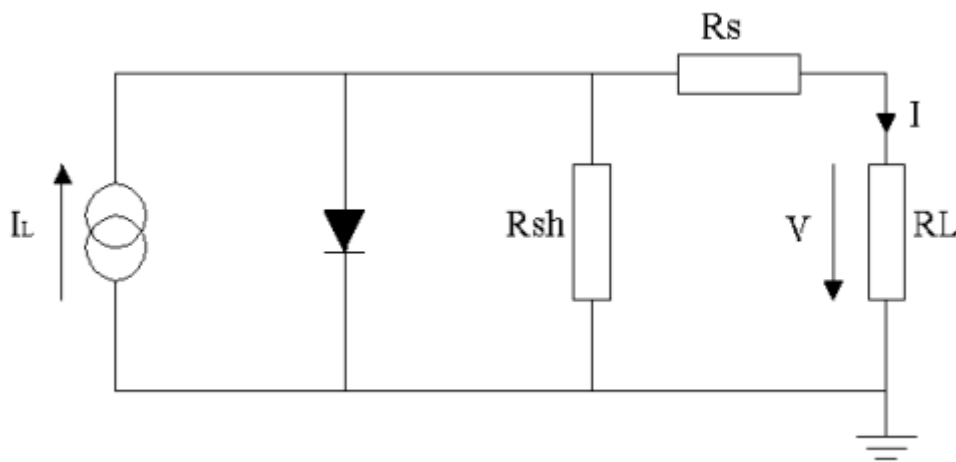
Το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο χωρίζει τα ηλεκτρόνια από τις οπές που παράγονται από το φως και παρέχει την ενσωματωμένη διαφορά δυναμικού,  $V_{bi}$ . Ως εκ τούτου, η ενσωματωμένη τάση δίνει το άνω όριο της τάσης ανοικτού κυκλώματος.

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. Αν συμπεριληφθεί η επίδραση των παρασιτικών αντιστάσεων σειράς  $R_s$  και διακλάδωσης  $R_{sh}$  στην εξίσωση Schockley έχουμε:

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

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 ημιαγωγικού υλικού, την αντίσταση των μεταλλικών επαφών και την αντίσταση επαφής μεταξύ των μεταλλικών επαφών και του ημιαγωγού. Η αντίσταση διακλάδωσης  $R_{sh}$ , 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, η απορρόφηση του φωτός προκαλεί τη διέγερση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό που περνούν το ενεργειακό του χάσμα με αποτέλεσμα τη δημιουργία εξιτονίων, το διαχωρισμό φορτίου στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής p-n και τη συλλογή φορτίων από τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.

#### **1.2.4 Χαρακτηριστικά Ηλιακών Στοιχείων (Solar Cells 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 σημαντικότεροι 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  $I-V$  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  $FF=1$ .

- **Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος**

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

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = FF \times \frac{I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad \text{Εξ(7)}$$

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:**

Η σημαντικότερη εφαρμογή των ηλιακών στοιχείων είναι η αξιοποίηση τους για την 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 να 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).

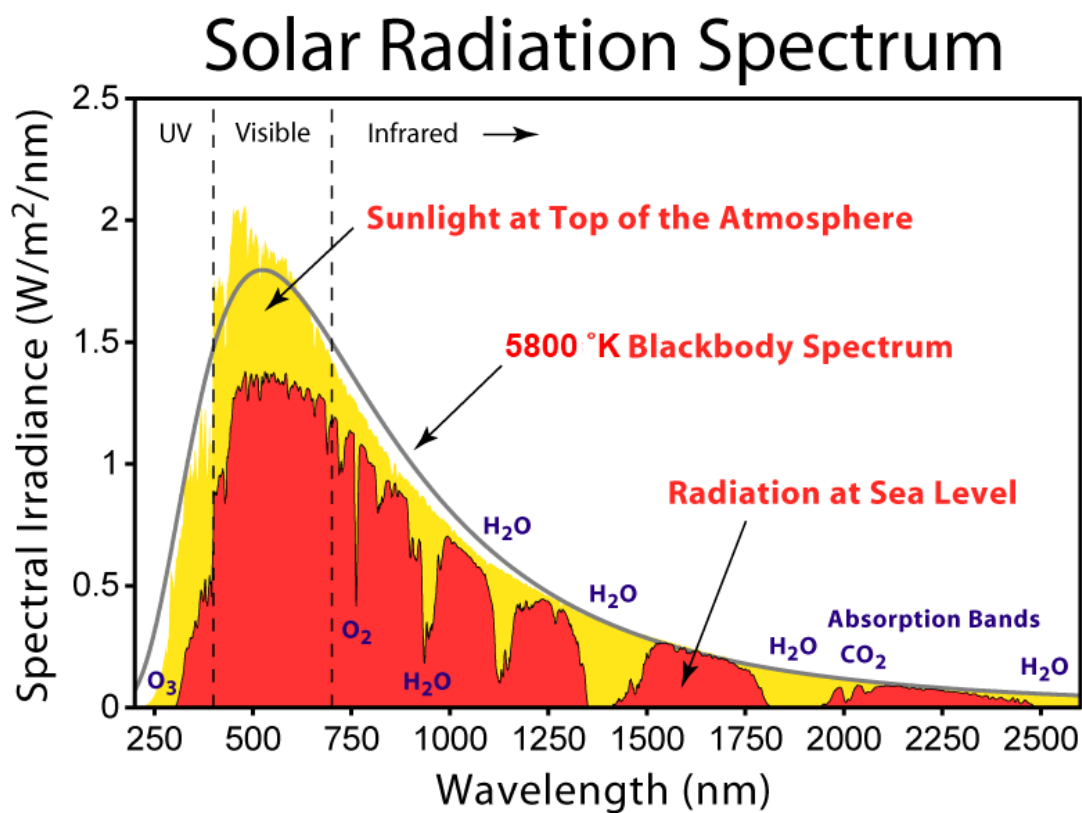
Στα ενεργά συστήματα συγκαταλέγονται αυτά που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε εσωτερική ενέργεια θερμικού ρευστού (θερμοσιφωνικά συστήματα) και αυτά που μετατρέπουν το ηλιακό φως απευθείας σε ηλεκτρισμό (φωτοβολταϊκά συστήματα).

Στο παρόν πόνημα 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 ενέργειας 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.



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  $100\text{m}$  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 ανάλογα με 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 ( $Z$ ), 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.

### **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 μέγιστης ισχύος που δέχεται επιφάνεια κάθετη προς την ακτινοβολία και στις ευνοϊκότερες δυνατές συνθήκες αιχμής (καλοκαίρι, μεσημέρι, καθαρός ουρανός κλπ.). Η παραπάνω πυκνότητα ισχύος στρογγυλεύεται - απλοποιείται 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, η χαμηλή τοξικότητα και η ευκολία εναπόθεσης σε μεγάλης επιφάνειας, εύκαμπτα υποστρώματα χαμηλού βάρους και η δυνατότητα παραμετροποίησης τους με βάση τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής.

Το βασικό στοιχείο ενός οργανικού δεσμού είναι ο άνθρακας. Ένα πολυμερές περιέχει μια μακρά ακολουθία διαδοχικών ατόμων άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται με 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 έναν εντοπισμένο (*localized*) π-δεσμό (π-bond) που περιέχει ένα ισχυρό χημικό δεσμό. Ακόμη κάθε διπλός δεσμός εμπεριέχει έναν 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  $2s$  χαρακτήρα αντίστοιχα, δημιουργούν τρεις  $sp^2$  υβριδικού χαρακτήρα στιβάδες. Αυτές δημιουργούν τρεις λοβούς διευθυνόμενους συμμετρικά στο  $xy$ -επίπεδο. Από αυτά, τα δυο θα σχηματίσουν την «ραχοκοκαλιά» του  $\sigma$ -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  $\sigma$ -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
- Ημιαγωγούς

Η Ενεργειακή Δομή (Band Structure) τους είναι ανάλογη αυτής των ανόργανων υλικών. Η προέλευση αυτών των ημιαγωγικών 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 η 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 τη δημιουργία ευρέων και σχεδόν-συνεχών (quasi-continuous) Ενεργειακών Ζωνών. Κατ' αντιστοιχία με τη Ζώνη Σθένους και τη Ζώνη Αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς έτσι και στους οργανικούς παρατηρείται ότι η κατειλημμένη π-Ζώνη αντιστοιχεί στο Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό

Τροχιακό (*Highest Occupied Molecular Orbital* ή *HOMO*) και η Μη-Κατειλημμένη  $\pi^*$ -Ζώνη αντιστοιχεί στο Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ή *LUMO*) του πολυμερούς. Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των παρακείμενων τροχιακών  $p_z$  και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο  $\pi$ -σύστημα αυξάνουν, τα πλάτη των Ζωνών γίνονται ευρύτερα, και το ενεργειακό-χάσμα  $E_g$  μεταξύ τους μειώνεται.

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των Ενεργειακών Επιπέδων *HOMO* και *LUMO* ορίζεται ως το Ενεργειακό Χάσμα του Πολυμερούς  $E_g$  (*Band gap*), 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 ότι οι ατέλειες και οι

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 Μακρά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που θα παρουσιάζουν 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.

- **Εξιτόνια**

Για τους ανόργανους ημιαγωγούς, ως εξιτόνιο ορίζεται 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 και συμπεριφέρεται σαν δίπολο.

Όταν ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στο Θεμελιώδες Επίπεδο, το ηλεκτρόνιο προωθείται από τη ζώνη σθένους (HOMO) στη ζώνη αγωγιμότητας (LUMO) ( $\pi - \pi^*$  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* 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  $E_{P2AT} = 0,5 \text{ eV}$ , ενώ για τα άμορφα πολυμερή σώματα όπως η Πολυθειοφάνη (*polythiophene*) και το PPV, ανέρχεται περίπου στα  $E_{P3OT} = E_{PPV} = 0,4 \text{ eV}$ .

## **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 δεκαετίες 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.[7,8,9]

Η ικανότητα των οργανικών ημιαγωγών να άγουν και να απορροφούν φως στο υπεριώδες (UV) και στο ορατό φάσμα του ηλιακού φάσματος οφείλεται στον  $sp^2$ -υβριδισμό των ατόμων του άνθρακα. Για παράδειγμα στα αγώγιμα 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). Λόγω αυτού του φαινομένου, τα  $\pi$ -ηλεκτρόνια έχουν μη-περιορισμένη (delocalized) φύση, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα υψηλή ηλεκτρονική πολωσιμότητα.

Μια σημαντική διαφορά σε σχέση με τους ανόργανους ημιαγωγούς είναι η μικρότερη (μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη) κινητικότητα των φορέων φορτίου[10], 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,

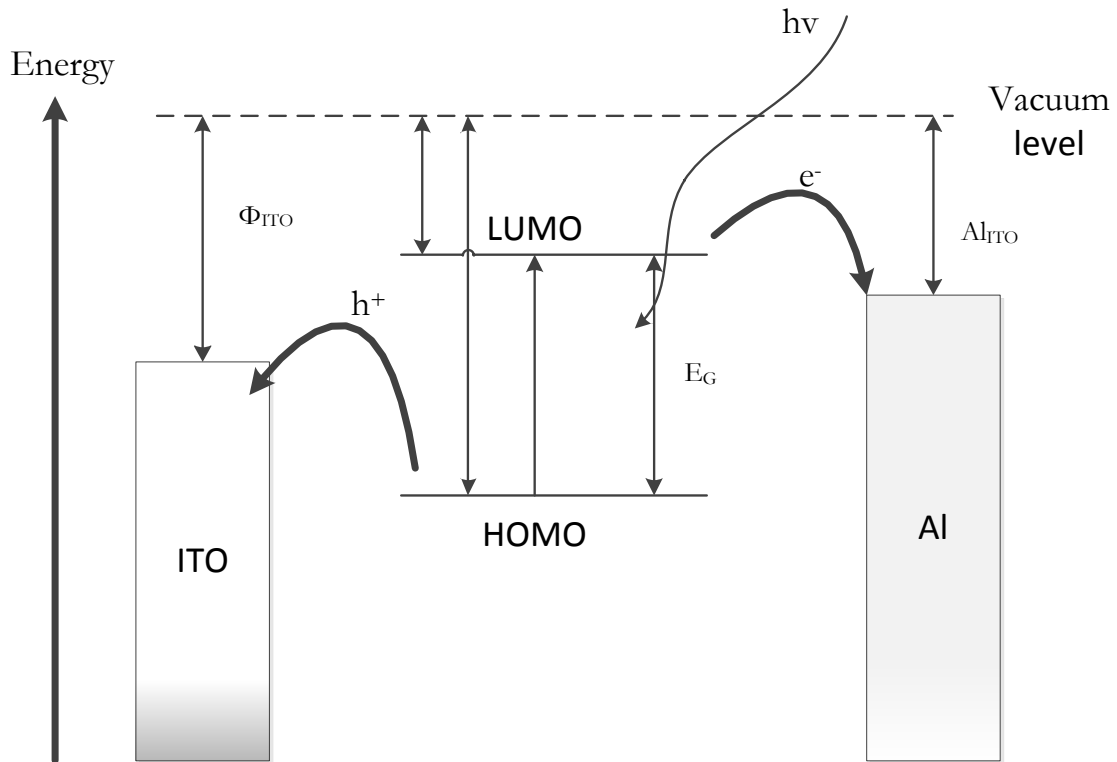
δίνοντας μεγάλη απορρόφηση ακόμα και σε πολύ λεπτές συσκευές (<100 nm).

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 ημιαγωγά 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 ηλιακή ενέργειας, και συνήθως απαιτούνται ισχυρά ηλεκτρικά πεδία 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 πάχος της τάξεως των 100nm.

Τα περισσότερα από τα οργανικά ημιαγωγά υλικά έχουν σαν 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 τροποποιήσεών 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 στη ρύθμιση των επιπέδων HOMO και LUMO των p- και n-τύπων αγωγικών υλικών προκειμένου να στενέψει αφενός το 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.

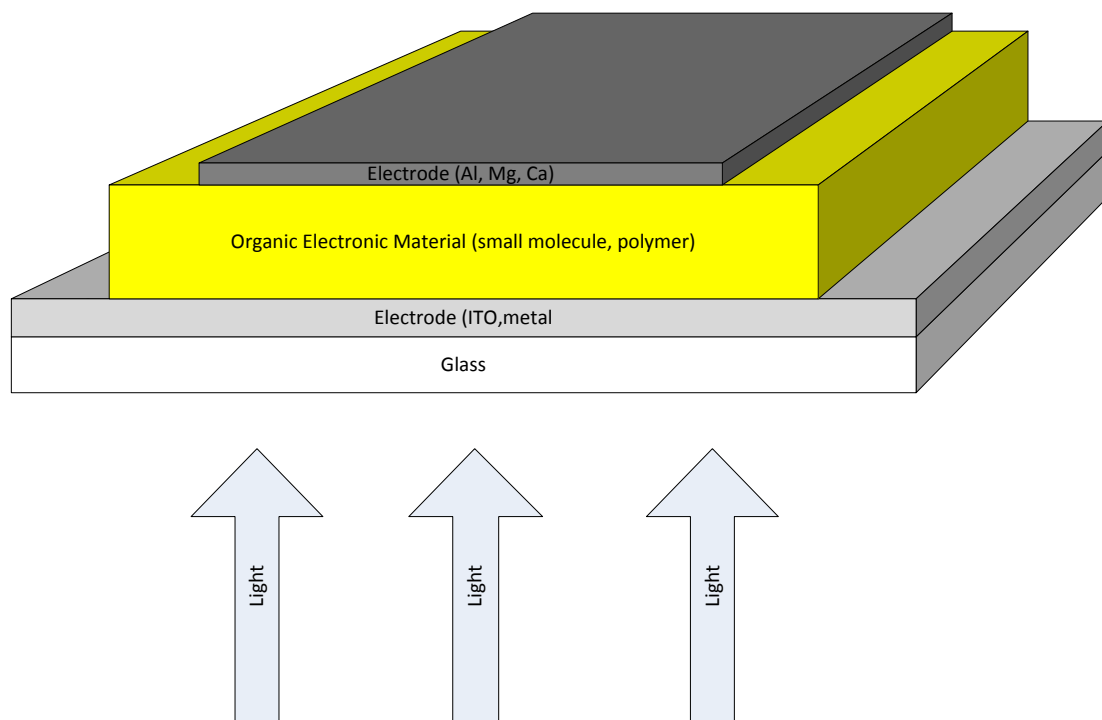
Παρά τις δυνατότητες να προσαρμοστούν οι ιδιότητες του οργανικού ημιαγωγού από χημικά μέσα παρουσιάζουν πάντα αρκετούς περιορισμούς σε σχέση με τους αντίστοιχους ανόργανους, επιβάλλοντας μερικούς περιορισμούς στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Αυτοί περιλαμβάνουν έναν περιορισμό στο πάχος στρώματος λόγω της χαμηλής κινητικότητας 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 ηλεκτρονίου-οπής σε χωριστά φορτία. Αφού η ενέργεια διαχωρισμού των ζευγαριών ηλεκτρονίων οπής δεν είναι αμελητέα, το φωτόρευμα 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.



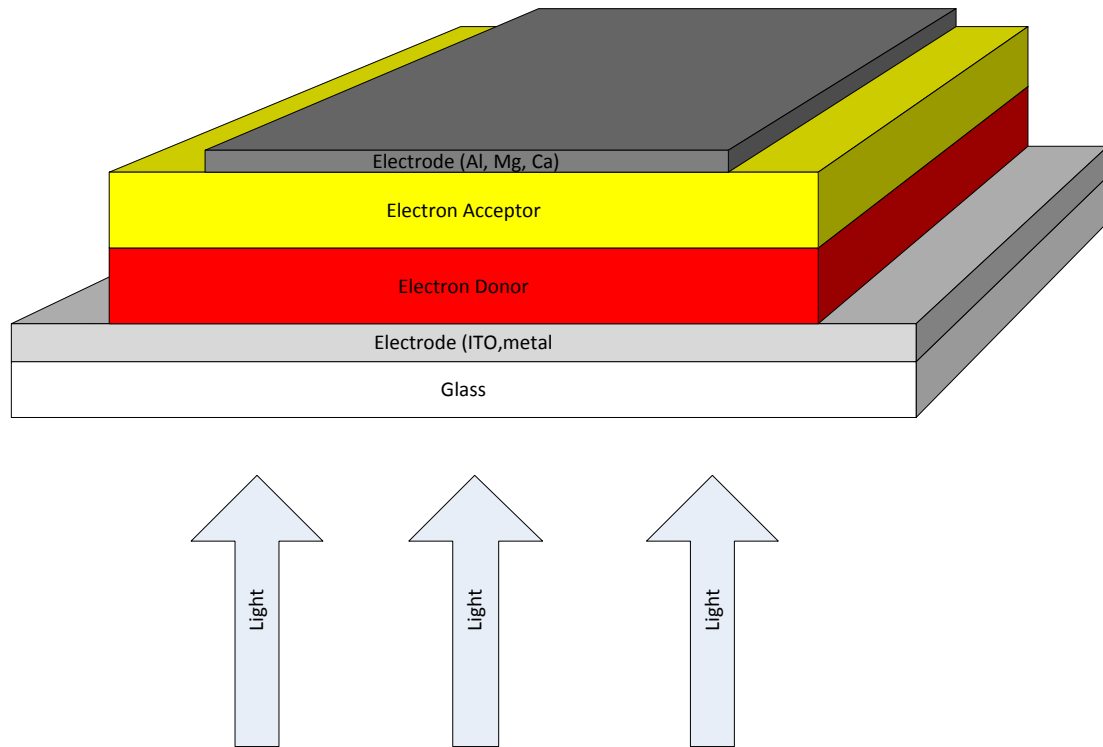
**Εικόνα 8 Τυπική διάταξη μονοστρωματικού οργανικού φωτοβολταϊκού**

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 καθώς επίσης είναι και διαπερατό από 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 ίνδιου (ITO), το οποίο καλύπτεται από ένα παχύ αγώγιμο 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. Έχει βρεθεί πως ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του ενεργού υλικού και του κάτω ηλεκτροδίου μπορεί να αυξήσει την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου κατά  $0,5 - 1,0$  %. Οι κυριότερες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για αυτό το πολύ λεπτό στρώμα είναι οι εξής:

- *Lithium Floride (LiF)*
- *Calcium Oxide (CaO)*
- *Cesium Carbonate (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)*
- *Lithium Benzoate (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOLi)*
- *Crystalline TiO<sub>2</sub>*
- *Sodium Hydroxide (NaOH)*

- **Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διστρωματικής Ετεροεπαφής**



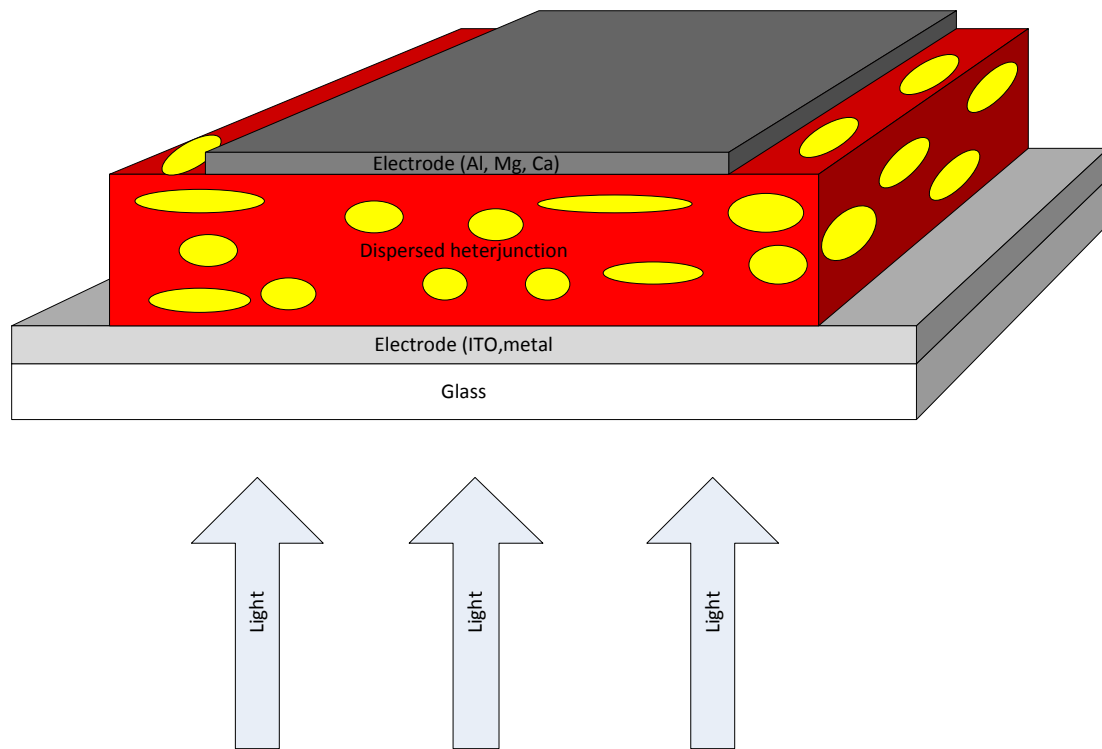
**Εικόνα 9 Τυπική διάταξη διστρωματικού οργανικού φωτοβολταϊκού**

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 να είναι αρκετά μεγάλη και να μπορούν να δημιουργήσουν ένα δυνατό ηλεκτρικό πεδίο, ικανό να διαχωρίσει τα εξιτόνια αποτελεσματικότερα από το μονοστρωματικό. Το στρώμα με την υψηλότερη ηλεκτροσυγγένεια και δυναμικό ιονισμού είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων ενώ το άλλο στρώμα είναι ο δότης. Αυτή η δομή ονομάζεται και δότη-αποδέκτη ετεροεπαφή.[11]



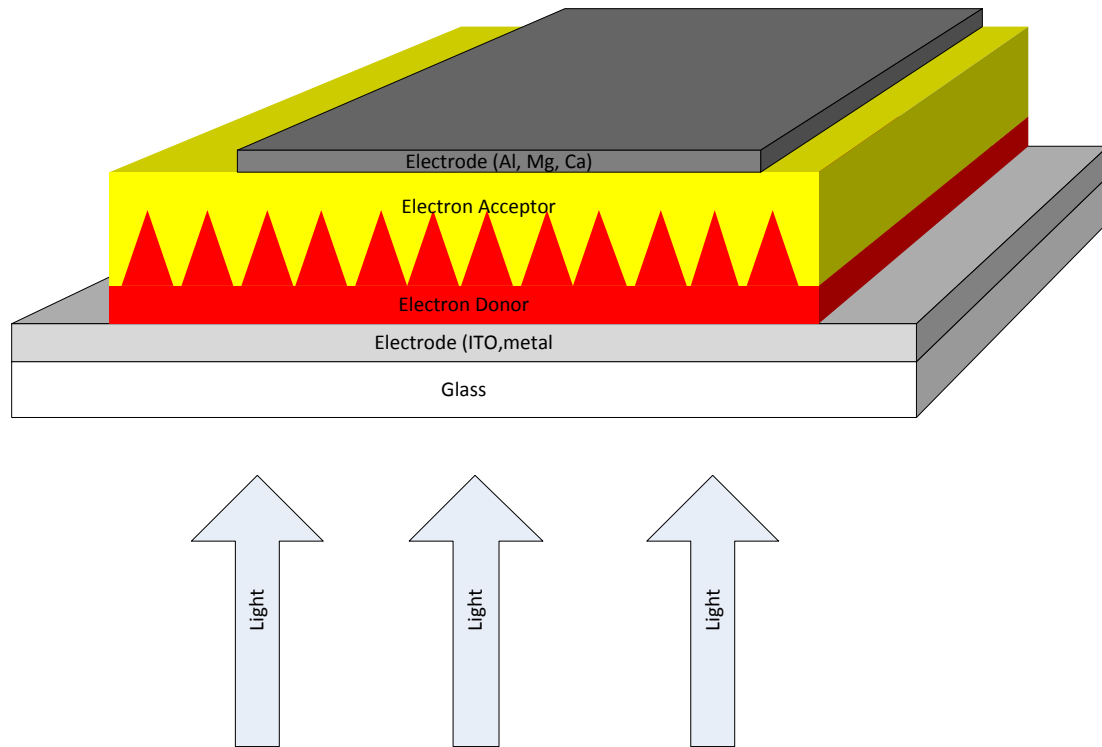
- **Φωτοβολταϊκά Ομογενοποιημένης Ετεροεπαφής**

Σε αυτού του τύπου ηλιακού κελιού ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι αναμεμειγμένοι 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]



**Εικόνα 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 αναμεμειγμένοι 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.[12]

### **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 οι επανακρυσταλλώσεις και οι μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν μείωση της απόδοσης τους με το χρόνο. Η επίδραση αυτών των παραγόντων διαφέρει 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 του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο επιτυγχάνεται μέσα από τρεις διαδοχικούς μηχανισμούς:

1. Η απορρόφηση ενός φωτονίου οδηγεί στον σχηματισμό μιας διεγερμένης κατάστασης, ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (εξιτόνιο), διάχυση εξιτονίου σε μια περιοχή όπου το εξιτόνιο διαχωρίζεται σε δυο ελεύθερους φορείς φορτίου.
2. Η μεταφορά του φορτίου στην άνοδο (οπές) και στη κάθοδο (ηλεκτρόνια), για την παροχή ρεύματος.
3. 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.

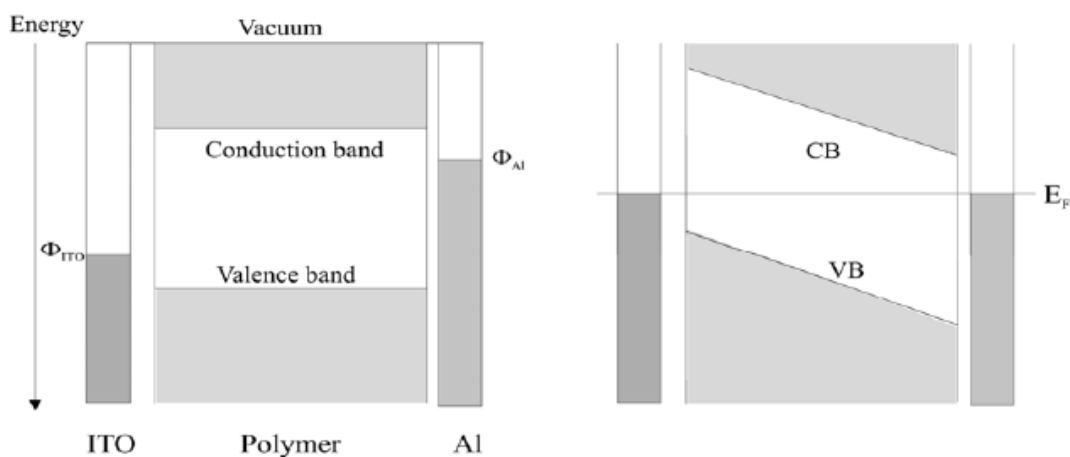
Το ηλεκτρικό ρεύμα που αποδίδει ένα φωτοβολταϊκό ηλιακό κελί αντιστοιχεί στον αριθμό των δημιουργημένων φορτίων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια. Ο αριθμός αυτός εξαρτάται από τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται ( $n_{abs}$ ), τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που διασπώνται ( $n_{diss}$ ), και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

$$n_j = n_{abs} \times n_{diss} \times n_{out} \quad \text{Εξ}(8)$$

Ο αριθμός των αναρροφούμενων φωτονίων είναι συνάρτηση του φάσματος απορρόφησης, του συντελεστή απορρόφησης, του πάχους της στρώσης που απορροφά και των εσωτερικών πολλαπλών ανακλάσεων. 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.

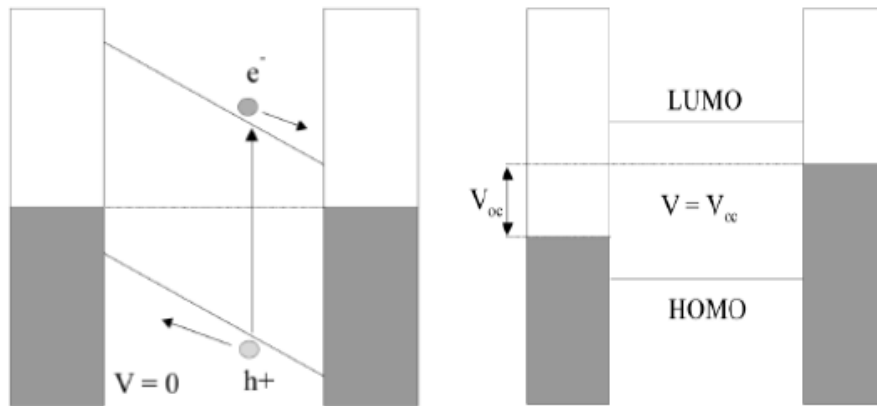
Για να φτάσουν στα ηλεκτρόδια, οι φορείς φορτίου, χρειάζονται μια κινητήρια δύναμη, η οποία συνήθως προκύπτει από μια διαβάθμιση στο ηλεκτροχημικό δυναμικό και βοηθούν στο διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών. Δύο "δυνάμεις" συμβάλουν σε αυτό: εσωτερικά ηλεκτρικά πεδία της διάταξης και οι διαβαθμίσεις στη συγκέντρωση των αντίστοιχων ειδών φορέων φορτίου. Η πρώτη οδηγεί στη μετατόπιση που προκαλείται από το 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.

Στην Εικόνα 12, φαίνεται ένας ημιαγωγός, τοποθετημένος ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια με διαφορετικό έργο εξόδου. Τα μέταλλα εκπροσωπούνται από το επίπεδο Fermi τους, ενώ ο ημιαγωγός από τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, 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 Εικόνα13(α) δεν εφαρμόζεται τάση (δηλαδή συνθήκη βραχυκυκλώματος). Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει ρεύμα όταν η συσκευή είναι στο σκοτάδι, και το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από τη διαφορά των έργων εξόδου των μετάλλων είναι ομοιόμορφα κατανομημένο σε όλη τη συσκευή.

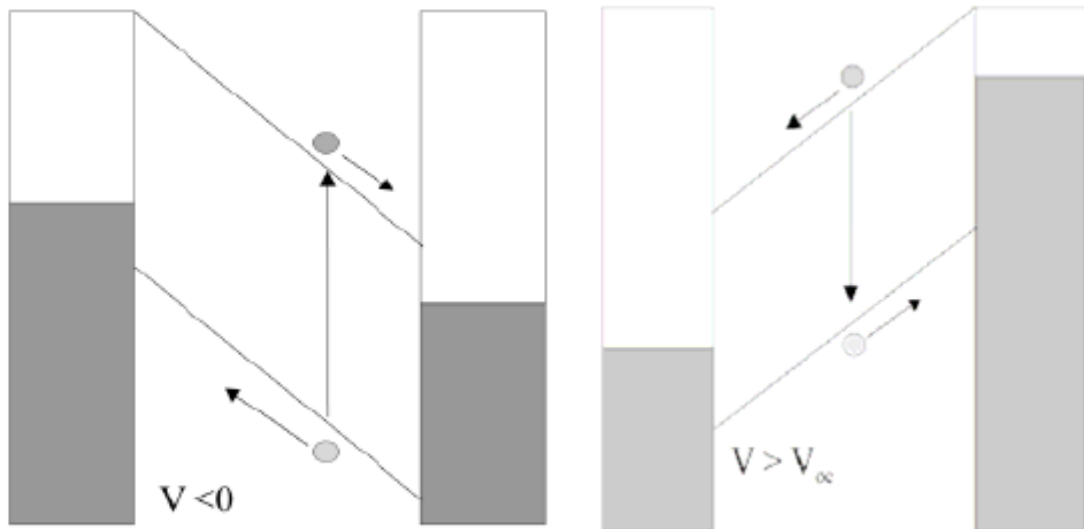


**Εικόνα13 Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων σε οργανικό φωτοβολταϊκό α) σε κατάσταση βραχυκυκλώματος (Αριστερά) και β) σε κατάσταση ανοικτού κυκλώματος (Δεξιά)**

Όταν η συσκευή βρεθεί υπό φως, οι διαχωρισμένοι φορείς φορτίου μετατοπίζονται από αυτό το ηλεκτρικό πεδίο και τα ηλεκτρόνια κινούνται προς το ηλεκτρόδιο με το χαμηλότερο έργο εξόδου και οι οπές προς το υψηλότερο. Η συσκευή επομένως λειτουργεί ως μια ηλιακή κυψέλη. Στην εικόνα 13(β), εμφανίζεται η κατάσταση για συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Η εφαρμοζόμενη τάση ονομάζεται τάση ανοικτού 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 ανάστροφης 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

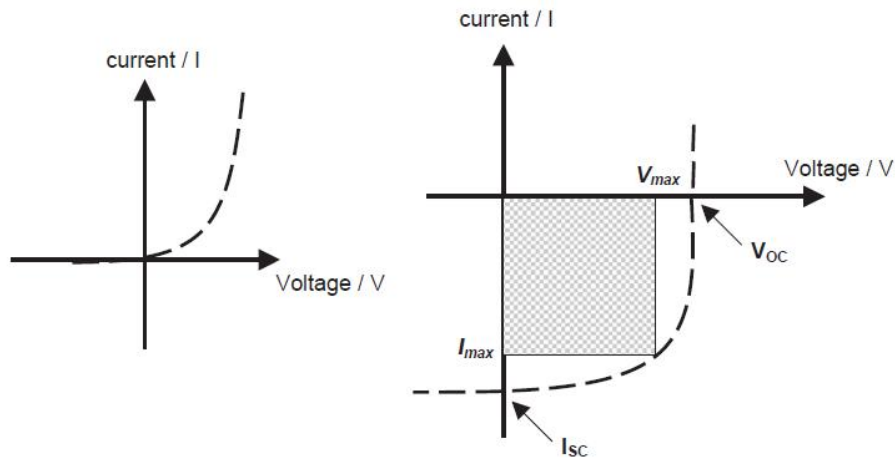
πεδία προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια και η δίοδος λειτουργεί ως φωτοκύτταρο.



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

Εάν εφαρμοστεί ένα δυναμικό με ορθή πόλωση μεγαλύτερη 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.

Στις εικόνες 15 (α) και (β), εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης για ένα ηλιακό κελί στο σκοτάδι και υπό φωτισμό, αντίστοιχα. 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.



**Εικόνα 15** Χαρακτηριστική I-V καμπύλη στο σκοτάδι(α) και υπό φως(β).

Είναι σαφές ότι στην εικόνα 15(β) η συσκευή παράγει ισχύ (Ρεύμα × Τάση). Σε ένα ορισμένο σημείο, το οποίο συμβολίζεται ως σημείο μέγιστης ισχύος (MPP), το γινόμενο του Ρεύματος-Τάσης 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.



### **2.2.4 Διαδικασία Φωτογένεσης**

Ο μηχανισμός φωτογένεσης στα οργανικά υλικά ημιαγωγών είναι παρόμοιος με αυτόν 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 ένα φωτόρευμα. Η διαφορά είναι ότι στους οργανικούς ημιαγωγούς, η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη δημιουργία συνδεδεμένων ζευγαριών ηλεκτρονίων οπών (εξιτονίου). Αυτά τα εξιτόνια μεταφέρουν ενέργεια και όχι 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.

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. 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

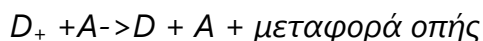
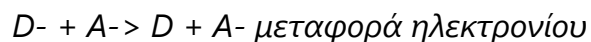
παγίδα οξυγόνου μπορεί περαιτέρω να μειώσει την ενέργεια του με την αποσύνθεση στο HOMO όπου αυτό επανασυνδέεται με μια ελεύθερη σπή εξιτονίου. Κατά συνέπεια, τρία σενάρια μπορούν να ληφθούν υπόψη:

- Το ηλεκτρόνιο από ένα όχι ακόμα χωρισμένο εξιτόνιο μπορεί να επανασυνδυαστεί με μια σπή που προέρχεται από ένα διαφορετικό εξιτόνιο.
- Και τα δύο εξιτόνια χωρίζονται αλλά μόνο δύο φορτία (η σπή 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.

Εν πάση περιπτώσει, το ηλεκτρόνιο στην παγίδα οξυγόνου μειώνει σημαντικά τη κινητικότητα του αρνητικού φορτίου, ενώ στηρίζει έτσι τον  $p$ -νοθευμένο χαρακτήρα του. Σημειώνουμε ότι βασικά οποιοδήποτε σφάλμα που οδηγεί σε ένα ελεύθερο ενεργειακό επίπεδο μεταξύ του μέσου της ζώνης χάσματος και του LUMO μπορεί να έχει την ίδια επίδραση με την αναφερόμενη εδώ παγίδα οξυγόνου. Ο Αντωνιάδης [13] 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 φωτόρευμα προκύπτει από το διαχωρισμό των αρχικά δημιουργημένων εξιτονίων κοντά σε Φώτο-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.



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 διεπαφή είναι 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 πίσω στο πολυμερές σώμα. Η οπή είναι έπειτα ελεύθερη να παρασυρθεί 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. 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 ξεμπλοκαρίσματος μεταξύ του πολυμερούς και των ηλεκτροδίων του στοιχείου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποδεκτή συλλογή φορτίων. Σε μερικές περιπτώσεις ένα πρόσθετο εξαιρετικά λεπτό στρώμα μπορεί να απαιτηθεί μεταξύ του μετάλλου και του οργανικού στρώματος για να διευκολύνει την καλή ωμική επαφή, όπως το  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ , μεταξύ του πολυμερούς και του  $\text{Al}$  και του  $\text{PEDOT:PSS}$ .



## 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 οι φυσικές ιδιότητες τους όπως το σημείο τήξης (*melting point*), η διαλυτότητα (*solubility*) και η 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 παρασκευάζονταν πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο έχοντας διαμορφώσει τις επαφές της πηγής και της 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 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 και 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 ανάπτυξης των διαφόρων φιλμ όπως:

- Εκτύπωση μικροεπαφών (*micro contact printing, μ-CP*),
- νάνο-αποτύπωση (*nano-imprinting*),
- εκτύπωση επί οθόνης (*screen printing*),
- εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (*inkjet printing*) και
- εκτύπωση με χρήση laser (*laser induced forward transfer(LIFT)*).[14][15][16]

Για το λόγο αυτό είναι αναγκαίες καινούργιες τεχνικές παρασκευής. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί καινούργιες τεχνικές όπως:

- εκτύπωση επί της οθόνης (*screen printing*)
- εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (*inkjet printing*) 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 αρκετά 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 καμία από τις 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*) [17]. 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. 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 υμένια 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 δουλειές που παρουσιάζουν την παρασκευή πολυμερικών 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. Η εν λόγω τεχνική παρουσιάζει δυσκολία στο να επεξεργαστεί άλλα υλικά εκτός από μέταλλα.

Με την τεχνική αυτή, παρασκευάζονται 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 [18,19]. 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 20μm. 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 ψεκασμού 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.

#### **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 ημιαγώγιμο οργανικό υμένιο, τυπώνεται 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 στριμώχνεται 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 παρασκευάστηκαν υψηλής ποιότητας διατάξεις TFTs βασισμένες μόνο σε πολυμερικά υλικά χρησιμοποιώντας για ημιαγωγικό 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 (0.18M $\Omega$  και 0.56M $\Omega$  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 (PDL)*. Στην PDL 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 ένα αέριο μείγμα 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. Η τεχνική MAPLE έχει όλα τα πλεονεκτήματα της PLD. Επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο του πάχους του υμενίου, την καλύτερη 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.

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. 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 [20]. Η τεχνική LITI έχει χρησιμοποιηθεί για τη παρασκευή οθονών από οργανικά LED [21](Samsung).

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

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/thin film*) 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 οξειδία, ημιαγωγούς, υπεραγωγούς και πρόσφατα για βιοϋλικά και οργανικά υλικά (π.χ. πολυμερή)[22].

Μια ομάδα που μελέτησε τη μεταφορά μετάλλου μέσω της τεχνικής LIFT είναι αυτή του *Sameshimaetal.*[23] 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)[24]. Όπως όμως έχει ήδη αναφερθεί το πλέον μελετημένο υλικό για την παρασκευή OTFTs είναι το πεντακένιο. Μια ομάδα που μελέτησε τη μεταφορά του πεντακενίου μέσω της τεχνικής LIFT είναι αυτή του *Blanchetetal.*[25]. 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 πεντακενίου μέσω laser επάνω σε δομές TFT και βρέθηκε ότι είναι συγκρίσιμη με την συμπεριφορά του πεντακενίου παραγόμενου με θερμική εξάχνωση.

Μία άλλη ομάδα που χρησιμοποίησε την συγκεκριμένη τεχνική είναι η ομάδα του B. Thomasetal [26] 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 ακτινοβολία του είναι με το να χρησιμοποιηθεί ένα μεταβατικό -απορροφητικό στρώμα (transition- absorbing layer).

Πρόσφατα παρασκευάστηκε από την ομάδα του Rappetal.[27] 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 μέρος 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.

### **3.3.4 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 ακτινοβολήση 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 μετακινηθεί 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.

### **3.3.5 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.

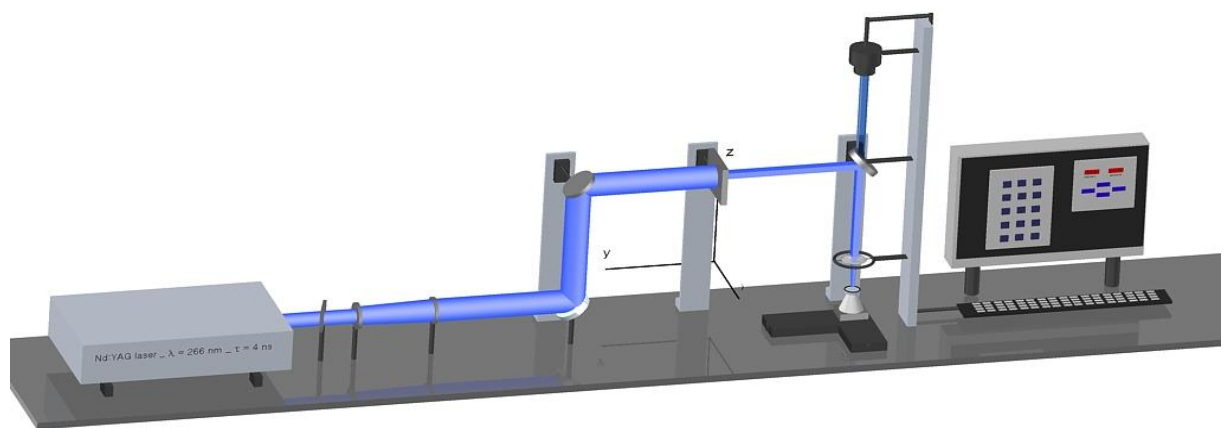
Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει ένα παλμικό Nd:YAGLASER (LITRON) με διάρκεια παλμού 4 ns. Το σύνολο των πειραμάτων LIFT πραγματοποιήθηκε με την τέταρτη αρμονική =266nm του Nd:YAGLASER.

#### **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 (μάσκα) 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.

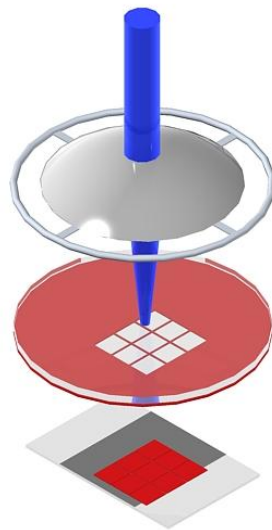
Ο σταθμός μικρομηχανικής αποτελείται από μια κατακόρυφα τοποθετημένη ράβδο στήριξης οπτικών και μικρομετρικών στηριγμάτων, δύο πλατφόρμες εφοδιασμένες με μοτέρ που παρέχουν δυνατότητα ελεγχόμενης κίνησης στους άξονες x-y από Η/Υ (ακρίβεια  $\mu\text{m}$ ) και ένα κελί στήριξης των δειγμάτων. Για την 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 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 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 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** Λεπτομέρεια 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 αφορά τη διαδικασία κατασκευής της ολοκληρωμένης διάταξης φωτοβολταϊκού στοιχείου.

### **5.2 Υλικά**

#### **5.2.1 Υπό εξέταση υλικό:P3HT**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το ημιαγώγιμο 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:

- Chloroform
- 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<sup>[28]</sup>. 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 μικροκρύσταλλοι έχουν τη μορφή του «νανονήματος» (*nanoribbon*)<sup>[29]</sup>.

Η λειτουργία σε ευκινησία μικρότερη από  $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$  αποδίδεται σε μια πιο ιστροπική κατεύθυνση των πολυμερικών κρυστάλλων καθώς και σε περιορισμούς λόγω της ύπαρξης κοκκωδών ορίων (*grain boundaries*). Το P3HT παρουσιάζει ελλειπή φωτοσταθερότητα όταν εκτίθεται σε UV φως και παρουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ατέλειες καρβονυλίου (*carbonyl*) στο πολυμερές όπως επίσης παρουσιάζεται απώλεια και στη συζυγία καθώς και σταδιακή μείωση της ευκινησίας.

### **5.2.2 Υπό εξέταση υλικό: PCBM**

Το PCBM είναι η συνήθης συντομογραφία για το παράγωγο φουλερένιου [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methylester[30]. Το PCBM είναι παράγωγο φουλερενίων του C<sub>60</sub> "bucky ball" το οποίο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 90 [31]. Είναι δέκτης ηλεκτρονίων και γι' 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 χλωροβενζόλιο που είναι διαλύτης και πολλών ημιαγωγικών πολυμερών όπως το P3HT. Αυτό επιτρέπει την δημιουργία ενός διαλύματος P3HT:PCBM με διαλύτη χλωροβενζόλιο ή χλωροφόρμιο όπου 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 φουλερενίων 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.

## **5.3 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, για να μην είναι εκτεθειμένο στο φως και παραμένει σφραγισμένο με παραφίλμ για 24 ώρες ώστε να διαλυθεί το P3HT. Αφού περάσουν οι πρώτες 24 ώρες προστίθενται και 30 mg PCBM το μπουκαλάκι σφραγίζεται πάλι με παραφίλμ και παραμένει έτσι για άλλες 24 ώρες ώστε να διαλυθεί και το PCBM. Για να επιτευχθεί επιτάχυνση της διαδικασίας αυτής αλλά και για την 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 φιλτραρισθεί με φίλτρο 0,25μm. [32, 33, 34]

Τέλος για τη δημιουργία των επαφών χρησιμοποιήθηκαν:

- Μελάνι ΝΣ αργύρου για το σχηματισμό των πίσω ηλεκτροδίων, η οποία έγινε με εναπόθεση με laser.
- Αλουμίνιο του οποίου η εναπόθεση πάνω στη φωτοβολταϊκή συσκευή έγινε με θερμική εξάχνωση (Thermal Evaporation).

### **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 σε ισοπροπανόλη
- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε υπερκάθαρο νερό
- ✓ 5 λεπτά πλύση με υπέρηχους σε ακετόνη
- ✓ Ξέπλυμα των δειγμάτων με υπερκάθαρο νερό
- ✓ Τέλος τα δείγματα στεγνώνονται με άζωτο.

Την πλευρά του υποστρώματος που έχει το υμένιο του ITO τη βρίσκουμε 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 υπερκάθαρο νερό
- ✓ Τέλος τα δείγματα στεγνώνονται με άζωτο.

### **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 στο οποίο έχει τοποθετηθεί το επιθυμητό υλικό. Το πάχος του πολυμερούς στρώματος μπορεί να υπολογιστεί είτε με την ρύθμιση της

συγκέντρωσης του πολυμερούς διαλύματος είτε 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 2200 rpm για 20 sec και ποσότητα 75  $\mu$ l. Η χρήση ειδικής συσκευής φυγοκέντρωσης (spin coater) είναι απαραίτητη. Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος PEDOT:PSS ακολουθεί στέγνωμα των δοκιμίων (90 °C) με τοποθέτησή τους σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε ειδικό φούρνο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται.

#### **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 [<sup>35</sup>, <sup>36</sup>, <sup>37</sup>], και επιτυγχάνεται με την μέθοδο Επίστρωσης εκ Περιστροφής (spin coating). Έγιναν αρκετές δοκιμές για να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες για τη δημιουργία των στόχων. Τελικά τα στρώματα ταινιών που κατασκευάστηκαν για τις συσκευές διαμορφώθηκαν με επικάλυψη εκ περιστροφής με ταχύτητα περιστροφής 1200 rpm για 30 sec και ποσότητες 150  $\mu$ l. Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος P3HT:PCBM ακολουθεί στέγνωμα των δοκιμίων (110°C) με τοποθέτησή τους σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε ειδικό φούρνο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται για 90 min.

Κατά τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή καθώς οι διαλύτες του P3HT:PCBM (χλωροφόρμιο, διχλωροβενζόλιο) 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.

#### **5.4 Διαδικασία Εκτύπωσης P3HT:PCBM**

Η πρώτη φάση της δουλειάς αυτής είναι να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες εκτύπωσης του P3HT:PCBM με τη τεχνική LIFT. Από το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος P3HT:PCBM βλέπουμε πως το παλμικό Nd:YAG laser, και συγκεκριμένα η τέταρτη αρμονική (=266nm), είναι ιδανική 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 μάσκας και σε διάφορες αποστάσεις στόχου-δότη και υποστρώματος.

##### **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  $280 \times 280 \mu\text{m}^2$ .

Μελετώντας τις εικόνες που τραβήχτηκαν με οπτικό μικροσκόπιο σε κάθε πείραμα, διαπιστώσαμε ότι με τις διαστάσεις του σποτ να είναι  $280 \times 280 \mu\text{m}^2$  φαίνεται και καλή εναπόθεση αλλά και αρκετά μεγάλο σποτ ώστε να μειωθεί ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας συσκευής.

#### **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 Ακτινοβολήση 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 ακτινοβολή 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:

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

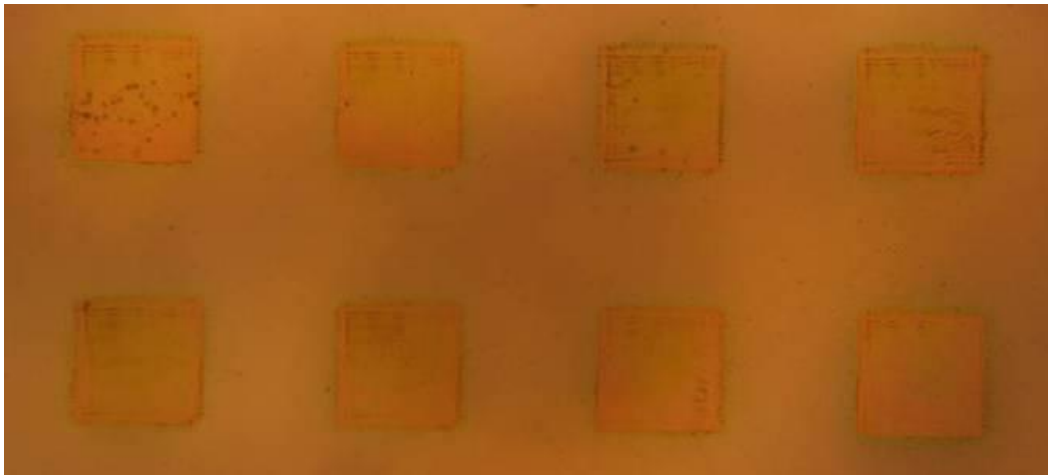
Σημειώνεται ότι αν η μάσκα έχει διαστάσεις μεγαλύτερες από  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  τότε η δέσμη είναι πολύ μεγάλη και δεν χωράει στο άνοιγμα του ενεργόμετρου. Στη περίπτωση αυτή τοποθετείται ανάμεσα στο καθρέφτη και το ενεργόμετρο ένας συγκεντρωτικός φακός έτσι ώστε να μικρύνει η δέσμη και να συγκεντρωθεί στο άνοιγμα του ενεργόμετρου.

### **5.5 Χαρακτηρισμός Εκτυπωμένων Διατάξεων P3HT:PCBM**

#### **5.5.1 Οπτικό μικροσκόπιο**

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 αλλάζουμε τη γωνία του εξασθενητή, δηλαδή αλλάζουμε την ενέργεια εκτύπωσης. Οι ενέργειες με τις οποίες έγιναν οι διάφορες εναποθέσεις κυμαίνονται μεταξύ των  $130 \text{ mJ/cm}^2$  και  $350 \text{ mJ/cm}^2$ . Τα δείγματα που προέκυψαν από αυτή τη διαδικασία μελετήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παρατηρήθηκε ότι κατώφλι ενέργειας είναι  $90 \text{ mJ/cm}^2$  ενώ από τα  $300 \text{ mJ/cm}^2$  τα στοιχεία αρχίζουν και αλλοιώνονται, δηλαδή παρουσιάζουν ατέλειες στα όρια του τετραγώνου και στο εσωτερικό τους, καθώς και το τετράγωνο έχει διαστάσεις μεγαλύτερες από τη μάσκα (Εικόνα 18 και 19).

130 mJ/cm<sup>2</sup>150 mJ/cm<sup>2</sup>160 mJ/cm<sup>2</sup>165 mJ/cm<sup>2</sup>

120 nm

150 nm

150 nm

140 nm

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



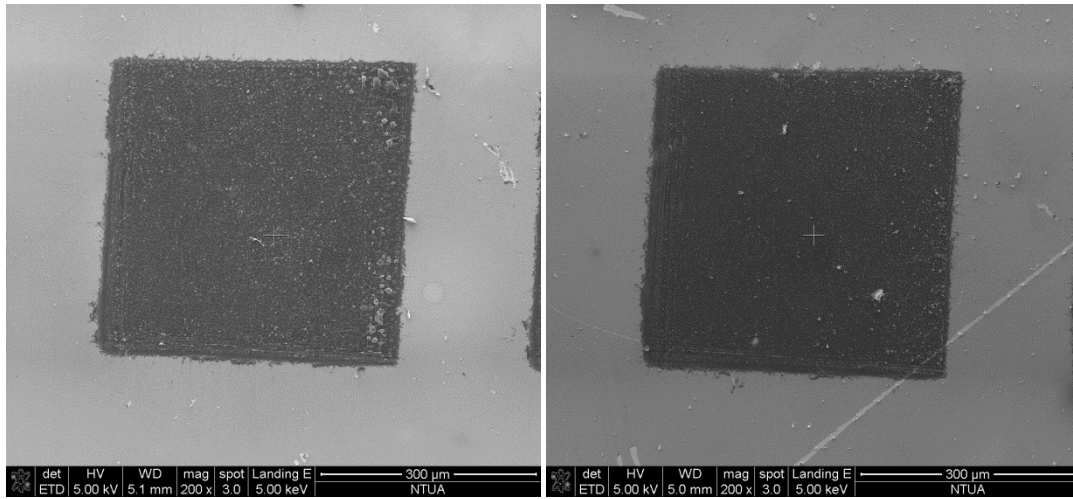
200 mJ/cm<sup>2</sup>      250 mJ/cm<sup>2</sup>      300 mJ/cm<sup>2</sup>      320 mJ/cm<sup>2</sup>      350 mJ/cm<sup>2</sup>  
120 nm              095 nm

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

### **5.5.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

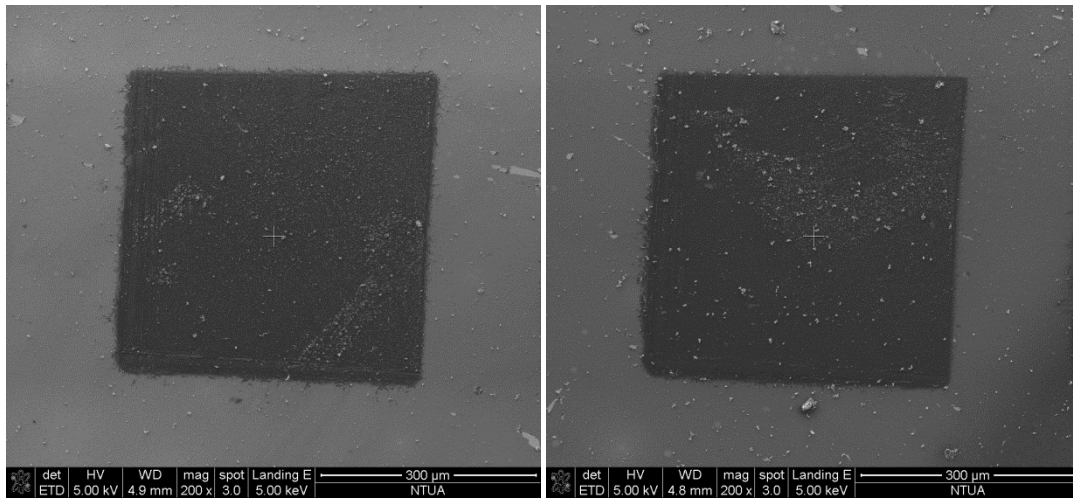
Το ίδια δείγματα μελετήθηκαν και στο SEM όπου το συμπέρασμα ήταν αντίστοιχο με αυτό του οπτικού μικροσκοπίου όσον αφορά τη δομή και την ποιότητα της εκτύπωσης. Όμως βλέπουμε πως στις υψηλότερες ενέργειες εκτύπωσης οι «φυσαλίδες» που υπάρχουν στα στοιχεία και φαίνεται να είναι τα δυο αναμεμειγμένα υλικά γίνονται πιο πολλές και πιο μικρές κάτι που αυξάνει την διεπιφάνεια και θεωρητικά μπορεί να βοηθήσει σε μεγαλύτερη απόδοση του φωτοβολταϊκού (Εικόνα 20 και 21).





$150 \text{ mJ/cm}^2$

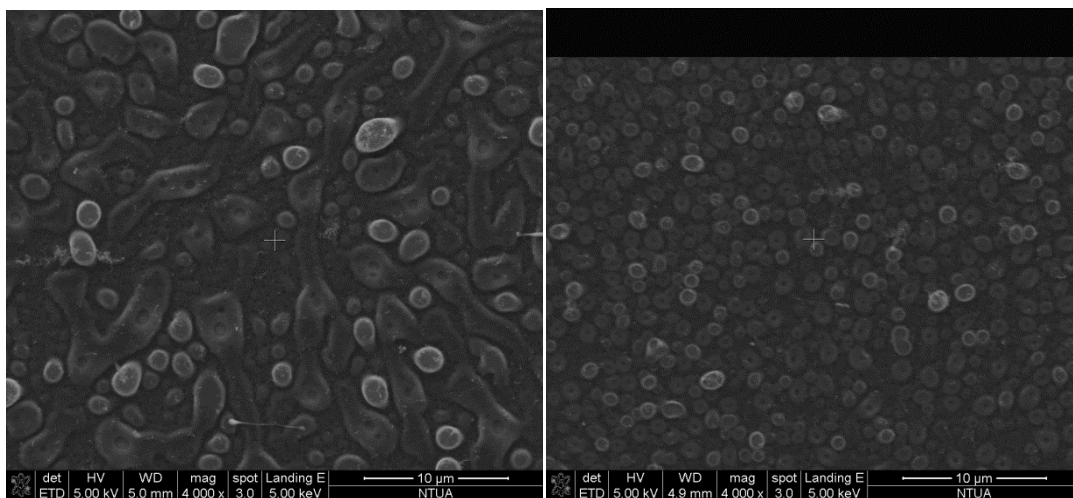
$200 \text{ mJ/cm}^2$



$250 \text{ mJ/cm}^2$

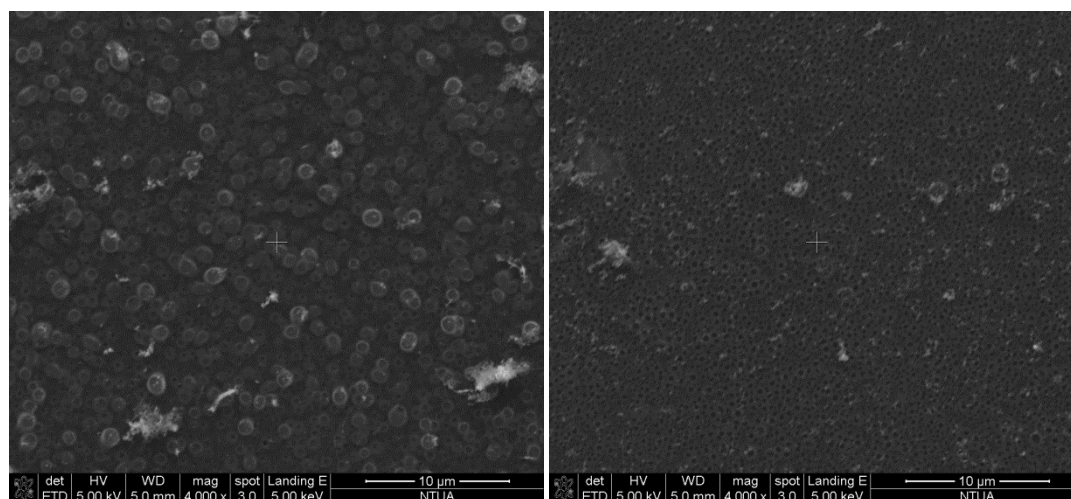
$350 \text{ mJ/cm}^2$

**Εικόνα 20 SEM εικόνες από εκτυπωμένα στοιχεία σε διαφορετικές ενέργειες**



$150 \text{ mJ/cm}^2$

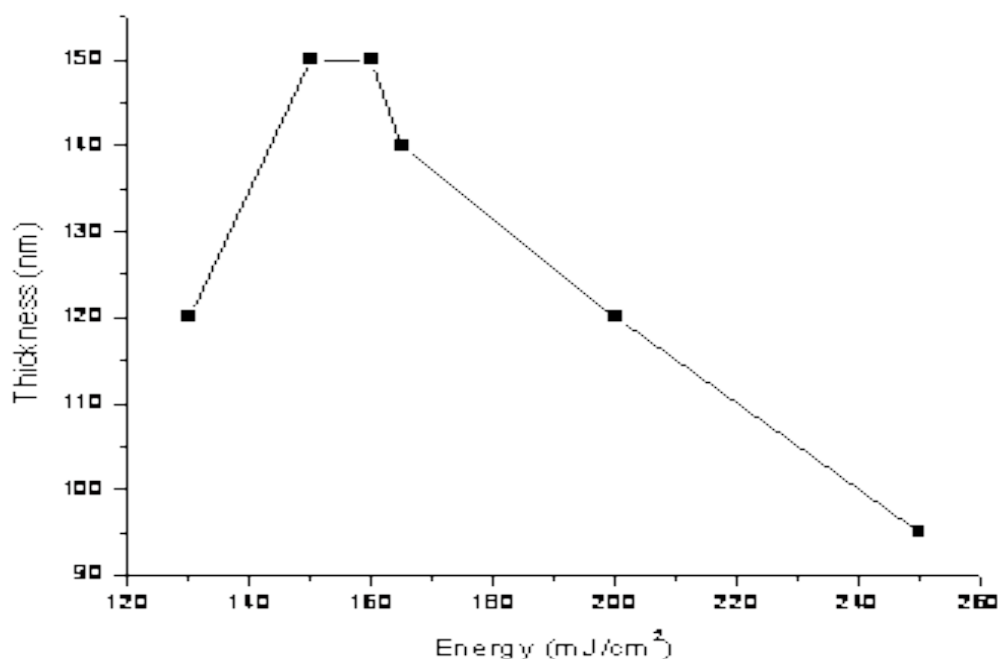
$200 \text{ mJ/cm}^2$

 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$  $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 

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

### **5.5.3 Προφιλόμετρο**

Για να μελετηθεί η ποιότητα της εναπόθεσης, μελετήθηκε στο προφιλόμετρο το δείγμα με τα στοιχεία διαφορετικών ενεργειών. Από τις μετρήσεις αυτές βγαίνει το συμπέρασμα πως 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  $130\text{mJ}/\text{cm}^2$  και  $250\text{mJ}/\text{cm}^2$  παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα.

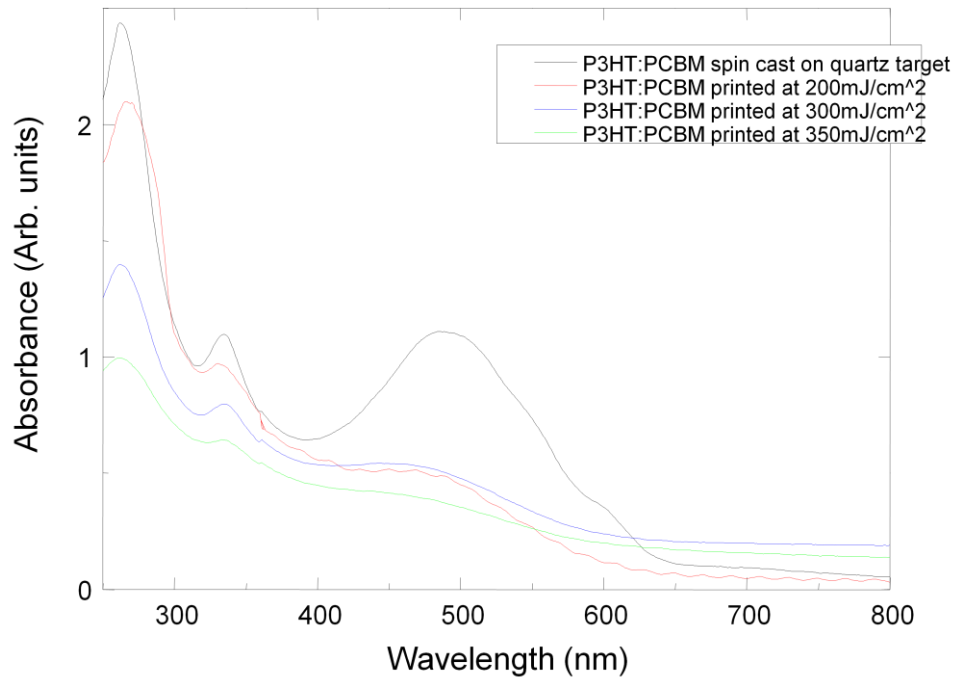


#### **5.5.4 Απορρόφηση**

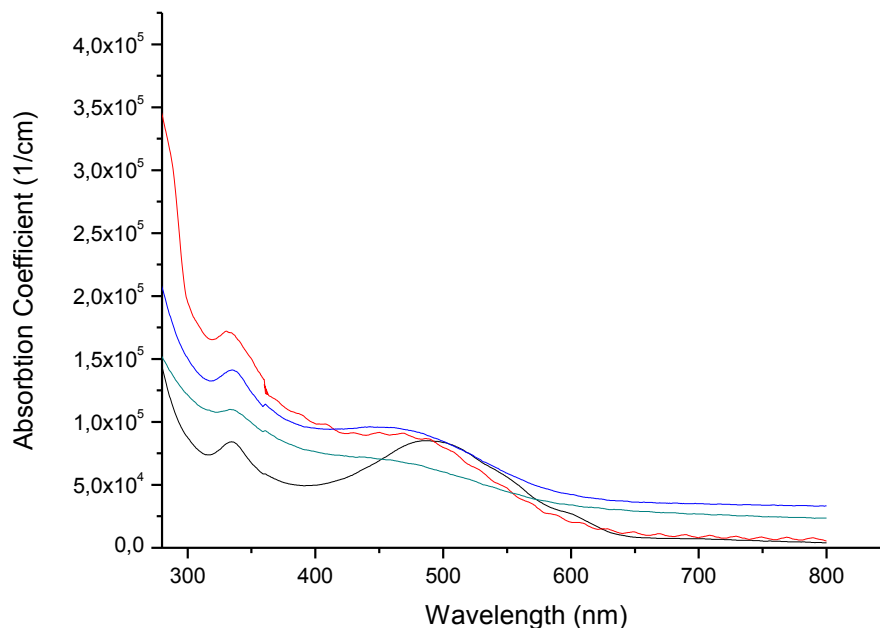
Για τον οπτικό χαρακτηρισμό προετοιμάστηκαν δείγματα για αυτή τη δουλειά και μόνο. Κατασκευάστηκαν στο μηχανουργείο ειδικές βάσεις για τη διάταξη UV στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών στο Δημόκριτο ώστε να τοποθετηθούν τα δείγματα. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από ένα φιλμ με διαστάσεις 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 το υπόστρωμα του στόχου-δότη είναι και αυτό quartz για να είναι το αποτέλεσμα πιο ακριβές δίνεται η δυνατότητα να συγκρίνουμε τα φάσματα. Ελήφθησαν 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 να μελετηθεί και η επίδραση του laser στην απορρόφηση του πολυμερούς.[<sup>38</sup>]



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

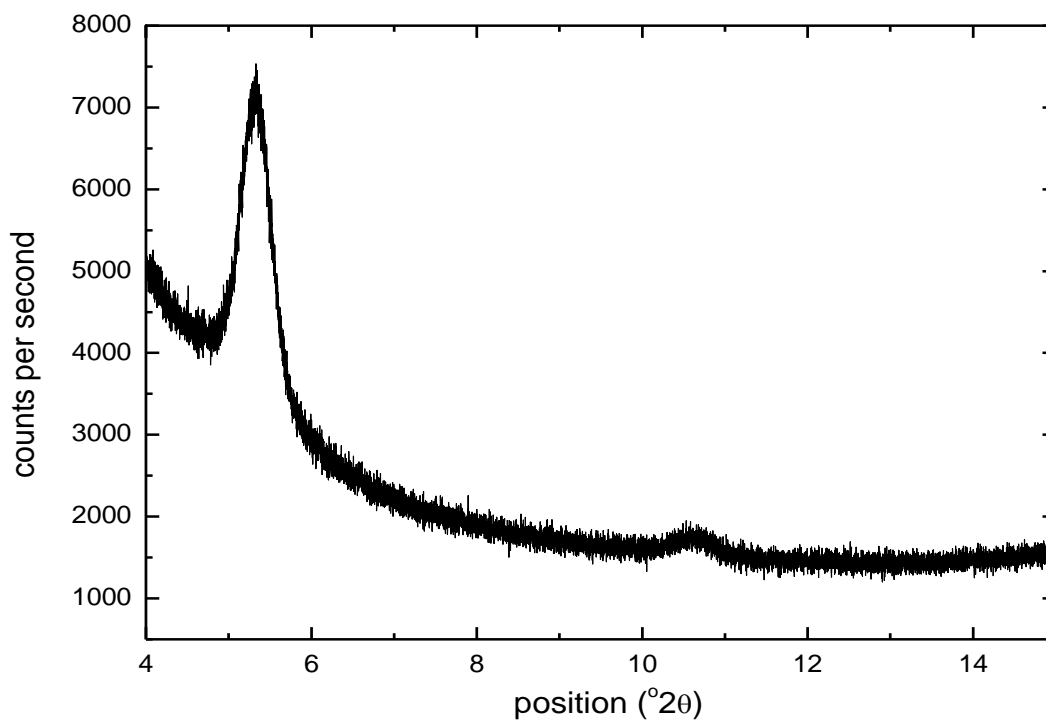


**Εικόνα 23 Συντελεστής απορρόφησης για εκτυπωμένες διατάξεις σε διάφορες ενέργειες αλλά και του αρχικού στόχου.**

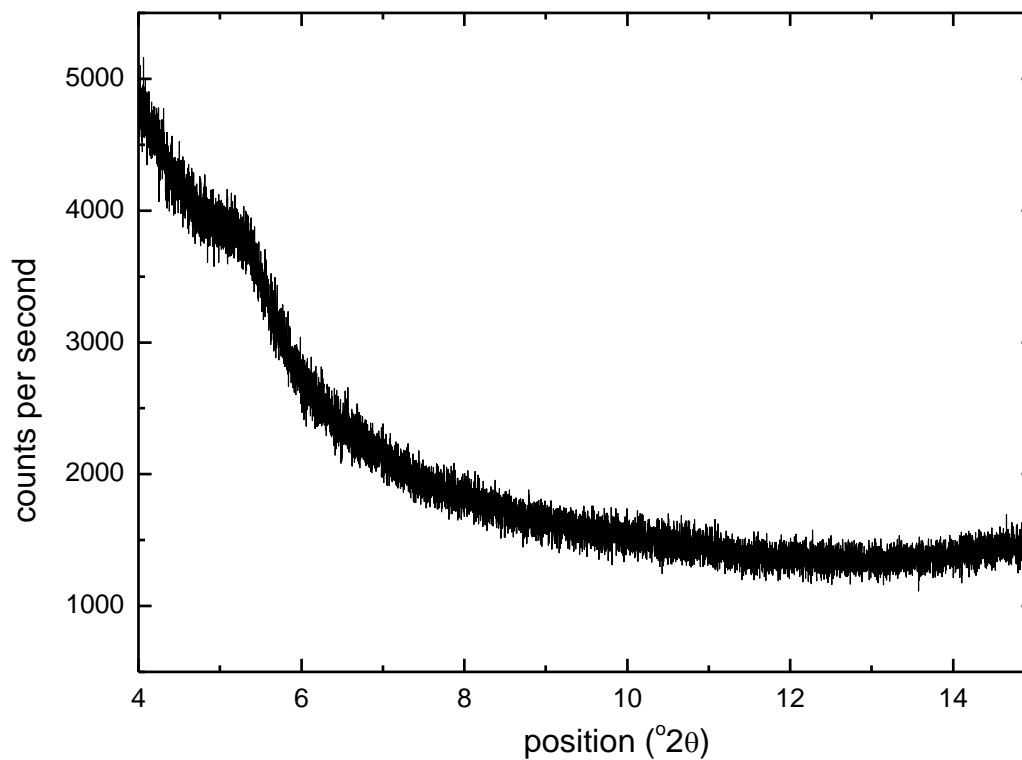
### **5.5.5 Περίθλαση ακτίνων Χ**

Δομικός χαρακτηρισμός έγινε στους στόχους-δότες. Οι μετρήσεις έγιναν στο XRD του τμήματος φυσικής της ΣΕΜΦΕ και χρησιμοποιήθηκαν δύο στόχοι με διαφορετικό διαλύτη του Ρ3ΗΤ. Στον πρώτο στόχο χρησιμοποιήθηκε διχλωροβενζόλιο, ενώ στον δεύτερο χλωροφόρμιο. Ο πρώτος στόχος δότης μας έδωσε την κορυφή που περιμένουμε ενώ ο δεύτερος όχι. Το αποτέλεσμα αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι το διάλυμα με διαλύτη το διχλωροβενζόλιο παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικότητας, ενώ αυτό με το χλωροφόρμιο είναι περισσότερο άμορφο.

Στην εικόνα 24 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του διαλύματος με διαλύτη το χλωροβενζόλιο. Παρατηρούμε ότι εμφανίζεται η αναμενόμενη χαρακτηριστική κορυφή του κρυσταλλικού Ρ3ΗΤ. Στην εικόνα 25 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του στόχου Ρ3ΗΤ:PCBM με διαλύτη χλωροφόρμιο αλλά η χαρακτηριστική κορυφή απουσιάζει.



**Εικόνα 24** Ακτινογράφημα στόχου P3HT:PCBM με διαλύτη χλωροβενζόλιο



**Εικόνα 25** Ακτινογράφημα στόχου P3HT:PCBM με διαλύτη χλωροφόρμιο



## **Διαδικασία Κατασκευής Φωτοβολταϊκού Στοιχείου**

### **6.1 Εισαγωγή**

Για την παρασκευή των ολοκληρωμένων διατάξεων η διαδικασία αποτελείται από τρία βασικά βήματα και έχει αρκετές δυσκολίες:

1. Αρχικά πρέπει να ετοιμαστεί το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το ενεργό στρώμα του ηλιακού κελιού.
2. 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.
3. 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 αλουμινίου ή με LIFT για την περίπτωση του μελανιού ΝΣ αργύρου[39] ή απλή επίστρωση silver paste.

### **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 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 σύμφωνα με τις ιδανικές συνθήκες που βρέθηκαν στην προηγούμενη φάση της πειραματικής διαδικασίας. Πολύ σημαντικό ρόλο στην κατασκευή και την καλή λειτουργία της διάταξης διαδραματίζει 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 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 [40, 41]. Τέλος το βήμα αυτό ολοκληρώνεται με το καθαρισμό ενός μέρους του υποστρώματος από το PEDOT:PSS. Αυτό γίνεται ώστε να έχουμε ένα καθαρό μέρος από το γυαλί πάνω στο οποίο θα ακουμπήσουμε το πάνω ηλεκτρόδιο, για τη διαδικασία του χαρακτηρισμού του ηλιακού κελιού. Τέλος, 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 μικρό-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 της διάταξης 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 300μm, 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, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω τεχνική:

- 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 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 προκαλούσε 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 βραχυκύκλωνε.[42]

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 ένα μικρό τμήμα της ενεργής επιφάνειας βρίσκεται πάνω στο γυαλί και το μεγαλύτερο μέρος της βρίσκεται πάνω στο ITO. Με την ολοκλήρωση της εκτύπωσης η διάταξη ψήνεται για 15 λεπτά στο 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 μάσκας και η ευθυγράμμιση της. Λόγω των παραπάνω ευκολιών, η τεχνική αυτή είναι που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις διατάξεις που φτιάχτηκαν με τα καινούρια υποστρώματα.

Οι φωτοβολταϊκές συσκευές παρασκευάστηκαν στις ιδανικές συνθήκες εναπόθεσης, οι οποίες βρέθηκαν στην πρώτη φάση των πειραμάτων.

### **6.3 Λήψεις Μετρήσεων**

Η συνήθης εργαστηριακή μέθοδος για τον I-V χαρακτηρισμό των φωτοβολταϊκών κελιών πραγματοποιείται 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 I-V του φωτοβολταϊκού η διαδικασία είναι μέσω της SMU να εφαρμόζονται διάφορες τιμές ρεύματος και να μετράται η αντίστοιχη τάση.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Ερευνητικό Εργαστήριο Laser και Εφαρμογών του κτιρίου Φυσικής με τη βοήθεια της ομάδας της Επ. Καθηγήτριας Ε.Μ.Π Ιωάννας Ζεργιώτη.

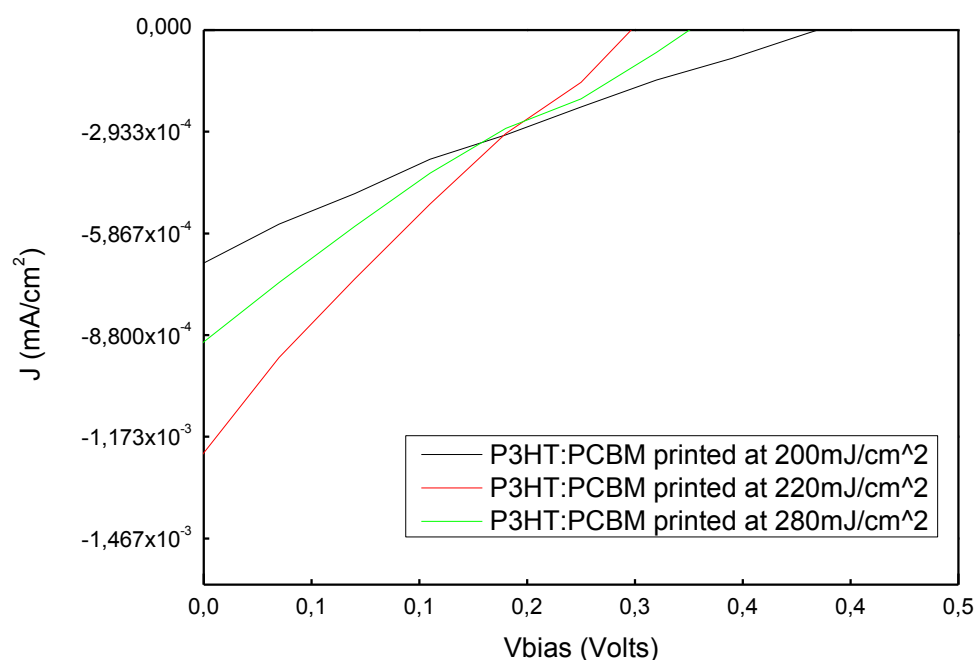
Για τη λήψη των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η μετρητική συσκευή της *National Instrument, Keithley 2400*, με το κατάλληλο πρόγραμμα που δημιουργήθηκε μέσω του *Lab View*. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε τεχνητό φως  $100\text{mW/cm}^2$  AM1.5 σε διάταξη προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας που διαθέτει το εργαστήριο.

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  $T=110^\circ\text{C}$  για 90min. Έπειτα ηλεκτρόδια Al μέσω εναπόθεσης με Εξάτμιση (Evaporation) δημιουργήθηκαν για την συλλογή φορτίου (ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια του πολυμερούς φιλμ.

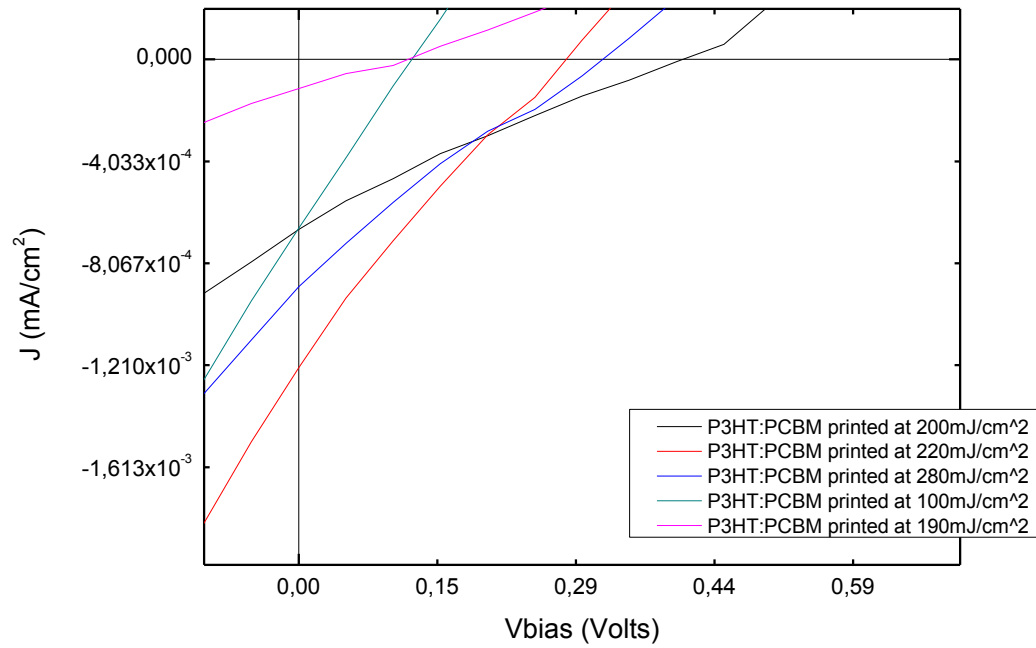
Τέλος δημιουργήθηκαν και φωτοβολταϊκές διατάξεις *-reference-* με spin coating. Το στρώμα του PEDOT:PSS δημιουργήθηκε με 75 μl στις 2200 rpm για 30 sec. Ενώ το στρώμα του P3HT:PCBM χρησιμοποιώντας 150 μl στις 1200 rpm για 20 sec. Και τα δύο στρώματα δεν κάλυπταν όλο το μέρος του γυαλιού με το ITO έτσι ώστε κατά τη διαδικασία της μέτρησης να μην υπάρχει ο κίνδυνος βραχυκυκλώματος.

### 6.3.1 Χαρακτηριστικές Ρεύματος-Τάσης

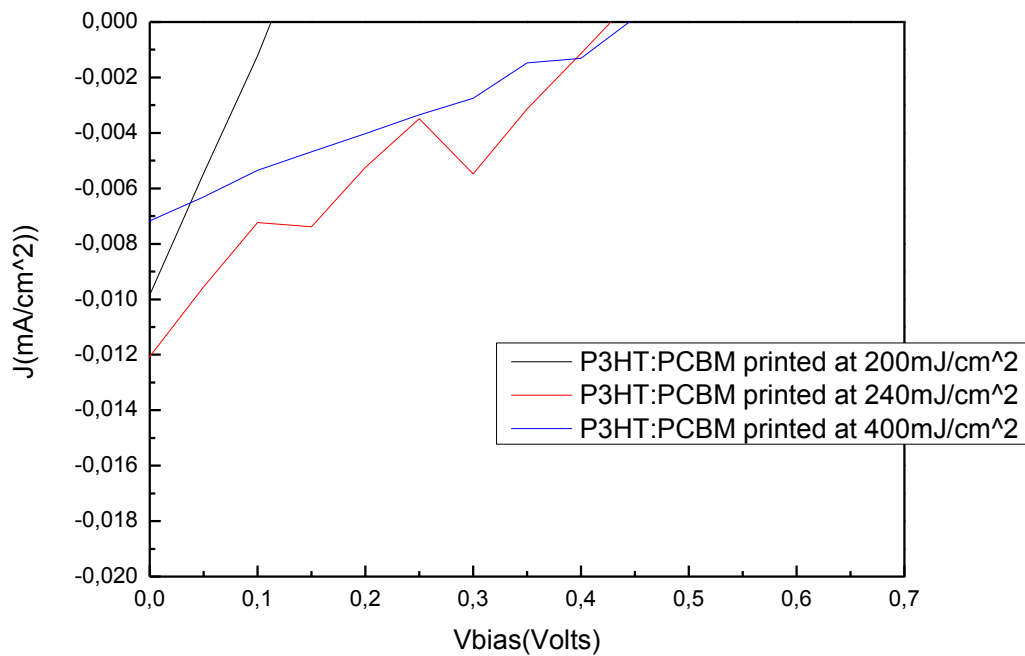
Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των συσκευών που παρασκευάστηκαν ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα. Σ' αυτή την εργασία, η θετική πολικότητα αντιστοιχεί στο ITO όντας θετικό σχετικά με το χαμηλό έργο εξόδου (work function) της μεταλλικής επαφής. Από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις που παρατίθενται βλέπουμε ότι εμφανίζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε όλα τα δείγματα. Είναι επίσης προφανές πως οι αποδόσεις και το FF τους αρχικά (Εικόνα 26 και Εικόνα 27) είναι πολύ χαμηλές. Είναι εμφανής επίσης και η βελτίωση στις τιμές που έδωσαν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία με το λεπτότερο στρώμα PEDOT:PSS (Εικόνα 28).



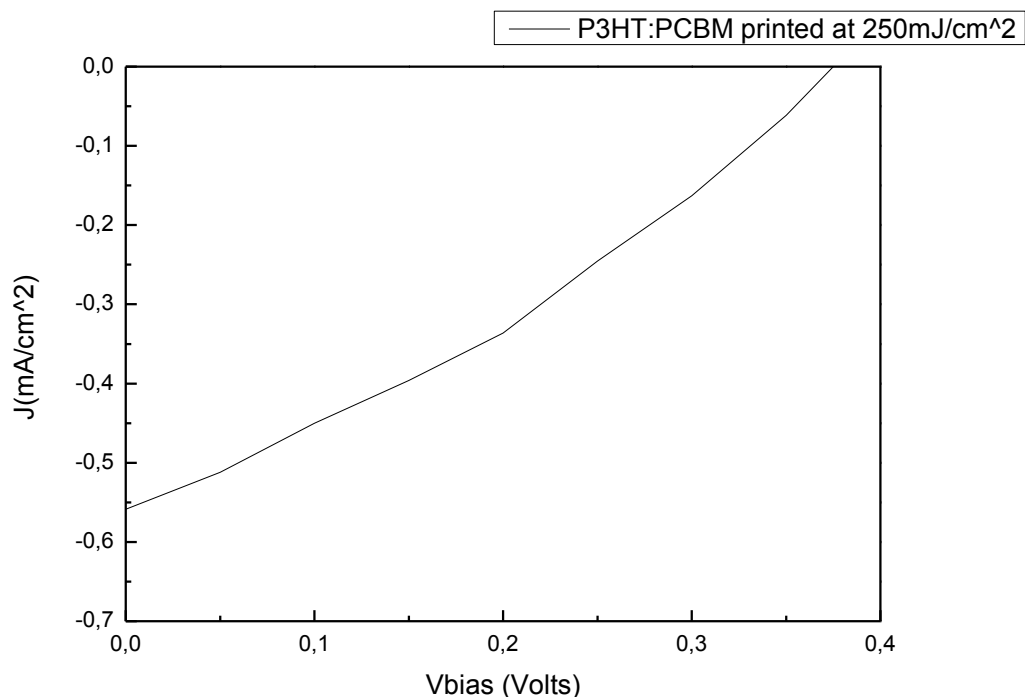
Εικόνα 26 Χαρακτηριστικές IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα με διάφορες ενέργειες



**Εικόνα 27** Χαρακτηριστικές IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ΙΤΟ/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα με διάφορες ενέργειες



**Εικόνα 28** Χαρακτηριστικές IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ΙΤΟ/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα με διάφορες ενέργειες



**Εικόνα 29** Χαρακτηριστική IV φωτοβολταϊκών στοιχείων ΙΤΟ/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al εκτυπωμένα στην ιδανική ενέργεια

Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων δεν είναι ενθαρρυντικά 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 κορυφαίες αποδόσεις είναι ακόμα αρκετά μεγάλη αλλά η προσπάθεια να παρασκευαστούν φωτοβολταϊκές διατάξεις με τη μέθοδο LIFT μπορούμε να πούμε ότι πέτυχε.





## **ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε πως καταφέραμε να φτιάξουμε φωτοβολταϊκές συσκευές από οργανικά ημιαγώγιμα υλικά με τη χρήση της τεχνικής LIFT. Οι αποδόσεις που μετρήθηκαν απέχουν πολύ από το 5% που αναφέρεται ως μέγιστη απόδοση σε πολλές δημοσιεύσεις. Ωστόσο, 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. Επίσης είναι μια μέθοδος εκτύπωσης χωρίς επαφή η οποία επιτρέπει και τη χρήση 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 πλέον υποσχόμενη χρήση της μεθόδου καθώς μπορεί όχι μόνο να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και χωρίς την ύπαρξη 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 πιο αγώγιμου στρώματος PEDOT:PSS που παίζει 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 ταχύτητας 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.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- <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 process able 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. Volume 22, Issue 46, pages 5301–5305.
- <sup>16</sup> H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenhke, 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 Poulikakos, "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 Poulikakos, "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. Mastro, "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 Videlot -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>Uladimir 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>49</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

---