

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.): "ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ"

ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (ΡΟΜ) ΩΣ ΑΠΟΔΕΚΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΛΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α. ΒΙΤΣΑΡΑΣ

Πτυχιούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΔΡ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΑΡΓΕΙΤΗΣ

ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ $\Delta IEY\Theta YNTH\Sigma EPEYN\Omega N$ $E, K, E, \Phi, E,$ «AHMOKPITO Σ »

TOY

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.): "ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ"

ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (POM) ΩΣ ΑΠΟΔΕΚΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α. ΒΙΤΣΑΡΑΣ

Πτυχιούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΔΡ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΑΡΓΕΙΤΗΣ

$$\label{eq:alpha} \begin{split} \Delta IEY\Theta YNTH\Sigma & EPEYN\Omega N \quad \Sigma TO \quad TMHMA \quad MIKPOHAEKTPONIKH\Sigma \\ E.K.E.\Phi.E. & (\Delta HMOKPITO\Sigma) \end{split}$$

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013



2

TOY

Πρόλογος

Η αλματώδης πρόοδος της επιστημονικής έρευνας των τελευταίων δεκαετιών έχει πολλαπλασιάσει και διευρύνει το εύρος των ανθρωπίνων δυνατοτήτων, ενώ κατορθώματα που φαντάζουν απίστευτα έχουν γίνει αντικείμενο εργαστηριακής μελέτης, αλλάζοντας τα δεδομένα που είχαμε για την πραγματικότητα. Η μελέτη του Κόσμου σε μικροσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο αναπτύσσεται διαρκώς χάρη στην κατασκευή πρωτοποριακών εργαστηριακών οργάνων λύνοντας προηγούμενα ερωτήματα και ανακαλύπτωντας νέα. Η επικοινωνία και η μεταφορά έχουν βελτιωθεί στο έπακρο και η αμεσότητα και η ταχύτητα είναι το κύριο χαρακτηριστικό τους.

Η παραγωγή αξιοποιήσιμης ενέργειας αποτελεί τον βασικότερο πυλώνα στον οποίο έχει στηριχθεί η εξέλιξη της σημερινής τεχνολογικής κοινωνίας και η ανακάλυψη νέων, αποδοτικότερων και αφθονότερων πηγών έχει βασική προτεραιότητα. Παράλληλα με την ανάγκη προστασίας του οικολογικού περιβάλλοντος, η εύρεση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες, υδρογεννήτριες, κτλ) σε συνδυασμό με την νεοαναπτυχθείσα δυνατότητα κατασκευής υβριδικών υλικών με σημαντικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, έχει τεράστιο επιστημονικό, αλλά και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

Η κατασκευή υβριδικών υλικών τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν ως το ενεργό μέσο φωτοβολταϊκών διατάξεων και η ανάπτυξη αποδοτικότερων τέτοιων διατάξεων αποτελεί πρόσφορο και διαχρονικό αντικείμενο μελέτης και έρευνας. Το τεράστιο σημαντικών ιδιοτήτων (οπτικών, ηλεκτρονικών, μηχανικών) εύρος και πλεονεκτημάτων (κόστος, αφθονία, επεξεργασιμότητα) των αγώγιμων πολυμερών σε συνδυασμό με τις σπάνιες αλλά εξίσου σημαντικές ιδιότητες των πολυοξομεταλλικών μορίων, έχει μεγάλο ενδιαφέρον, με ποικίλες δυνατότητες και χαρακτηριστικά. Πληροί τα κριτήρια ενός αντικειμένου αξίου επιστημονικής διερεύνησης, και αποτελεί τον σκοπό της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π.

Ο εργαστηριακός χώρος διεξαγωγής των πειραμάτων, χαρακτηρισμών και μετρήσεων παρεσχέθη από το Τμήμα Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ.Αργείτη Παναγιώτη για την ανάθεση του θέματος, την βοήθεια του και τις ερευνητικές και πειραματικές δυνατότητες που μου δόθηκαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Η ανάγκη ευχαριστιών προς τον καθ. Λεωνίδα Παλίλη είναι μεγάλη και υποχρεωτική. Η υπομονετική διδασκαλία του, η ορθότατη καθοδήγησή του, οι χρησιμότατες συμβουλές και διορθώσεις, έδωσαν ουσιαστική μορφή στην εργασία αυτή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον Δρ.Αντώνη Δούβα, για την παρασκευή και παροχή των πολυοξομεταλλικών που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και για τις εργαστηριακές οδηγίες και συμβουλές.

4

.

Περίληψη

Υβριδικά υλικά βασισμένα σε μείγματα ημιαγώγιμων πολυμερών με ανόργανες πολυοξομεταλλικές ενώσεις (POMs) συνδυάζουν τις μοναδικές οπτικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες των πολυοξομεταλλικών μορίων (polyoxometalates, POMs) με την εύχρηστη ευπλαστότητα και σταθερότητα των πολυμερικών υλικών. Καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος ερευνών και κατά συνέπεια εφαρμογών σε πολλούς και ποικίλους τεχνολογικούς τομείς, όπως στην Οπτική, στην Ηλεκτρονική, στη Βιολογία, Φαρμακευτική, κατάλυση αντιδράσεων, κ.α. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν διστρωματικά υμένια και μείγματα ετεροεπαφών POM/πολυμερούς, με την προοπτική να εφαρμοσθούν σαν ενεργά υλικά φωτοβολταϊκών διατάξεων. Ερευνήθηκαν διάφορα είδη POM, ενώ για την πολυμερική μήτρα επιλέχθηκε και μελετήθηκε κυρίως το πολυθειοφαίνιο (P3HT) το οποίο ανήκει στην οικογένεια των αγώγιμων πολυμερών, η μελέτη και έρευνα των οποίων έχει ενταθεί σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκατίες.

Η ανακάλυψη των αγώγιμων πολυμερών προκάλεσε μια πραγματική επανάσταση στα οπτοηλεκτρονικά και στις ενεργειακές βιομηχανίες και τεχνολογίες. Τα αγώγιμα πολυμερή, μπορούν ουσιαστικά να λειτουργήσουν σαν «συνθετικά μέταλλα» λόγω των απεντοπισμένων (delocalised) ηλεκτρονίων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, τα οποία ενεργοποιούνται σε μεταβολές του δυναμικού, της θερμοκρασίας, του φωτός, παρουσίας πρόσμιξης, κ.α. Λειτουργούν σαν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των μετάλλων και προσδίδουν στο πολυμερές σημαντικότατες οπτολεκτρονικές ιδιότητες, ιδανικές για την χρήση που θέλαμε.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (polyoxometalates) ή POMs είναι διακριτές, μοριακώς καθορισμένες, μοριακές συστάδες οξειδίων μετάλλων μετάβασης (transition metal oxide clusters) μεγέθους μερικών νανομέτρων. Μια σημαντική ιδιότητα ορισμένων POMs, όπως το H₃PW₁₂O₄₀, είναι ότι είναι ισχυρά οξέα κατά Bronsted-Lowry. Επίσης, πολλά POMs μπορούν να ανχθούν θερμικά παίρνοντας ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, χωρίς σημαντική αλλαγή της ηλεκτρονιακής τους δομής και έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Λόγω των ιδιοτήτων τους αυτών έχουν προταθεί τελευταία για χρήση σε ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως οπτικούς διακόπτες (optical switches), μνήμες, κ.α.

Στην εργασία αυτή μελετήσαμε έναν αριθμό από POMs, τα οποία διέφεραν μεταξύ τους είτε ως προς τη θέση των ενεργειακών τους επιπέδων (HOMO-LUMO), είτε ως προς τη διαλυτότητα σε έναν συγκεκριμένο διαλύτη, για πιθανή αξιοποίηση σε υβριδικές φωβολταϊκές διατάξεις.

Απώτερος σκοπός είναι ο ιδανικός συνδυασμός ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων, με έναν δότη ηλεκτρονίων, ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί ως το ενεργό στρώμα μιας φωτοβολταϊκής διάταξης, η οποία θα ενεργοποιείται όταν «προσπέσει» φως, με αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος. Στον ρόλο του δότη ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές P3HT, ενώ τα μόρια POM λειτουργούν ως αποδέκτες.

Η εργασία χωρίζεται σε θεωρητικό μέρος (κεφ.1-5) και πειραματικό (κεφ. 6). Αναλύονται οι έννοιες των φωτοβολταϊκών (κεφ.1), των αγώγιμων πολυμερών (κεφ.2),

των πολυοξομεταλλικών ενώσεων (κεφ.3) και των τεχνικών κατασκευής και χαρακτηρισμού λεπτων υμενίων (κεφ. 4 και 5). Το δεύτερο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει το πειραματικό μέρος και τα αποτελέσματα.

Σημαντικές έννοιες (Λέξεις κλειδιά): υβριδικά φωτοβολταϊκά, υβριδικά υλικά, οργανικά φωτοβολταϊκά, P3HT, πολυοξομεταλλικά (POM), υψηλότερα κατειλημένα μοριακά τροχιακά (HOMO), χαμηλότερα μη-κατειλημένα μοριακά τροχιακά (LUMO).

Abstract

Hybrid materials based on the combination of conducting polymers with polyoxomatelate compounds combine the unique optical, electrical and catalytic properties of polyoxometalates and the favorable processability and stability of polymer matrices. These hybrid meterials cover a wide range of research and many applications in optics, electronics, biology, medicine, etc. In the present thesis monolayer films and heterojunction mixtures of POM/polymer are fabricated and studied to work as active layers in organic photovoltaic devices. Several types of polyoxometalates are studied, whereas P3HT, a semiconducting polymer thoroughly investigated and used in optoelectronic devices, has been chosen as the host material.

Polyoxometalates (POMs) are discrete, molecularly defined, transition metal oxide clusters, with sizes ranging from one to several nanometers. Certain POMs display very strong Bronsted acidity, which makes them efficient acid catalysts for certain reactions. On the other hand, they are very well known redox catalysts. Due to these properties they have bee recently proposed for use in optical switches, memories and other electronic devices.

A number of POMs with variations in solubility properties and electronic structure (levels of HOMO and LUMO) is investigated in this work.

The main purpose of this thesis is the ideal match of an electron-donor and an electron-acceptor that will be combined and form the active layer of a photovoltaic device, generated by incident light. P3HT will perform as the electron-donor and polyoxometalates as the acceptor.

This thesis consists of two main parts; the theoretical part (chapters 1-5) and the experimental part (chapter 6). In the theoretical part, the data of the literature concerning photovoltaics (chapter 1), conductive polymers (chapter 2), polyoxometalates and their properties (chapter 3) and the fabrication techinques and characterization methods of thin films (chapters 4 and 5) are summarised. The second part includes the experimental procedure and the results obtained.

Keywords: hybrid photovoltaics, hybrid materials, organic photovoltaics, polyoxometalates (POMs), P3HT, POM highest occupied molecular orbitasl (HOMO), lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO).

Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
Περίληψη	5

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

Φωτοβολταϊκά

1.1 Αρχή λειτουργίας

1.1.1 Χαρακτηριστική Ι – V διόδου pn σε συνθήκες ορθής και πόλωσης	ανάστροφης 14
1.1.2 Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας	15
1.1.3 Μικροσκοπική θεώρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένο	15
1.1.4 Φωτόρρευμα	16
1.2 Περιγραφή της Λειτουργίας των φωτοβολταϊκών με τη χρήση ηλεκτρικού κυκλώματος – Βασικές παράμετροι λειτουργίας	ισοδύναμου 18
 1.2 Περιγραφή της Λειτουργίας των φωτοβολταϊκών με τη χρήση ηλεκτρικού κυκλώματος – Βασικές παράμετροι λειτουργίας 1.3 Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου 	ισοδύναμου 18 20
 1.2 Περιγραφή της Λειτουργίας των φωτοβολταϊκών με τη χρήση ηλεκτρικού κυκλώματος – Βασικές παράμετροι λειτουργίας 1.3 Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου 1.3.1 Ομοσυζεύξεις (Ομοεπαφές, Homojunctions) 	ισοδύναμου 18 20 21
 1.2 Περιγραφή της Λειτουργίας των φωτοβολταϊκών με τη χρήση ηλεκτρικού κυκλώματος – Βασικές παράμετροι λειτουργίας 1.3 Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου 1.3.1 Ομοσυζεύξεις (Ομοεπαφές, Homojunctions) 1.3.2 Ετεροσυζεύξεις (Ετεροεπαφές, Heterojunctions) 	ισοδύναμου 18 20 21 22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

Αγώγιμα πολυμερή υλικά-εφαρμογές σε φωτοβολταικές διατάξεις

2.1 Αγώγιμα πολυμερή	27
2.1.1 Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή	28
2.1.2 Ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή	29
2.2 Χημικοί δεσμοί στις ενώσεις του Άνθρακα	32
2.3 Προσθήκη προσμίξεων στα συζυγιακά πολυμερή	35
2.4 Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα συζυγιακά Πολυμερή	36
2.4.1 Εξιτόνια	39
2.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας και φορείς μεταφοράς ηλεκτρικού φορ Πολαρόνια - Διπολαρόνια - Σολιτόνια (Polarons – Bipolarons - Solitons)	τίου: 40
2.6 Πολυθειοφαίνια (Polythiophenes): Poly(3-hexylthiophene-2,5- (P3HT)	diyl) 48
2.6.1 Εφαρμογές	52
2.7 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) -(PEDOT:PSS)	
2.7.1 Εμπλουτισμός του PEDOT	54
2.7.2 Αγωγιμότητα στο PEDOT:PSS	56
2.7.3 Εφαρμογές PEDOT:PSS	57
2.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις (Polyoxometalates, POMs)

3.1 Δομή & Ιδιότητες	65
----------------------	----

3.2 Τρόποι σύνθεσης και μέθοδοι ανάμειξης των ΡΟΜ με τις πολυμερικές μήτρες

3	3.3 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3	75
	3.2.2 Ανόργανα πολυμερή (πυριτίου) + ΡΟΜ	.72
	3.2.1Οργανικά πολυμερή + ΡΟΜ	69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

Τεχνικές κατασκευής λεπτών υμενίων οργανικών υλικών	
4.1 Χημική εναπόθεση	78
4.2 Φυσική εναπόθεση	
4.3 Διαδικασία κατασκευής λεπτών υμενίων που ακολουθήθηκε στην παροτ εργασία	ύσα
4.3.1 Κατασκευή δειγμάτων για φασματικές μετρήσεις	84
4.3.2 Διαδικασία κατασκευής των διατάξεων (devices)	89
4.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4	92

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

Τεχνικές χαρακτηρισμού διατάξεων λεπτών υμενίων	
5.1 Φασματοσκοπία ορατού (UV-vis)	93
5.2 Φασματοσκοπία φθορισμού	97
5.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδες (SRPES - UPS)	101
5.4 Χαρακτηρισμός επιφανείας με προφιλόμετρο	107
5.5 Ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων	109
5.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5	112

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:

Υβριδικές διατάξεις Ρ3ΗΤ/ΡΟΜ	
6.1 Διατάξεις με διστρωματική δομή	118
6.2 Διατάξεις με bulk δομή ετεροεπαφής	157

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:

7.1 Συμπεράσματα-αποτελέσματα	
7.2 Συντομεύσεις	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Φωτοβολταϊκά

Τα φωτοβολταϊκά κελιά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρικό ρεύμα και περιλαμβάνουν ένα στρώμα από αγώγιμο υλικό. Σε αυτό τον τομέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά ή άμορφα αγώγιμα υμένια μικρών μορίων (small molecules, δηλαδή με μοριακό βάρος μερικών εκατοντάδων), υμένια συζυγών πολυμερών ή ολιγομερών, ή οποιοσδήποτε συνδυασμός άλλων οργανικών ή ανόργανων υλικών ^[3,4,5,6,7,8,9,12,13]. Η δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελίου είναι παρόμοια με αυτή της LED και ο μηχανισμός της μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα είναι αντίθετος με αυτόν της εκπομπής φωτός, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1^[6,13].



Τα φωτοβολταϊκά κελία είναι συζεύξεις τύπου p-n. Εάν φως με ικανή ποσότητα ενέργειας προσπέσει πάνω ή πλησίον της διεπιφάνειας, τότε μεταβαίνουν ηλεκτρόνια της διεπιφάνειας από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγής, αφήνοντας οπές στην ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια της διεπιφάνειας μετακινούνται προς τον δέκτη ηλεκτρονίων και οι οπές προς τον δότη ηλεκτρονίων της σύζευξης. Οι επιπλέον δημιουργούμενοι φορείς μπορούν να μετρηθούν με εξωτερικό κύκλωμα ή να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Για να αυξηθεί η δραστική επιφάνεια της σύζευξης, το υλικό που είναι δότης ηλεκτρονίων έχει πολύ μικρό πάχος (1 μm) και είναι αυτό που εκτίθεται στην ακτινοβολία. Δεδομένου του μικρού πάχους αυτού του υλικού, η ηλεκτρική ενέργεια πρέπει να συλλέγεται από την εκτιθέμενη (μετωπική) επιφάνεια, με την χρήση στενών μεταλλικών ηλεκτροδίων, που είναι τοποθετημένα με την μορφή λωρίδων^[10,13].

1.1 Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας των ηλιακών στοιχείων στηρίζεται στη δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού, εκτεινόμενο κατά μήκος της επιφάνειάς τους. Η ηλιακή ακτινοβολία μεταδίδεται υπό την μορφή πακέτων ενέργειας ή φωτονίων. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό διάκενο του αγωγού, μπορεί να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να δημιουργηθεί έτσι ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων, δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας και μια οπή στη ζώνη σθένους. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού είναι ο διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου και η συγκέντρωσή τους πάνω στις δυο όψεις του ηλιακού στοιχείου-δηλαδή την φωτιζόμενη και την πίσω όψη τους.

1.1.1 Χαρακτηριστική Ι – V διόδου p
n σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης

Στο παρακάτω Σχήμα 2.2 φαίνεται η χαρακτηριστική I-V για μία δίοδο pn. Για αρνητικές τιμές δυναμικού (ανάστροφη πόλωση) παρατηρούμε ότι η τιμή της έντασης του ρεύματος είναι πολύ μικρή (σχεδόν μηδέν) κάτι που είναι αναμενόμενο βάσει της ανάλυσης που έγινε στην περίπτωση της ανάστροφης πόλωσης. Ουσιαστικά σε αυτή την περίπτωση η δίοδος συμπεριφέρεται σαν ανοιχτοκύκλωμα. Παρατηρούμε όμως ότι αν η τιμή της τάσης της αντίστροφης πόλωσης ξεπεράσει μία τιμή (V_Z) τότε η ένωση pn οδηγείται σε διάσπαση και το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Για θετικές τιμές τάσης (ορθή πόλωση) παρατηρούμε εκθετική αύξηση του ρεύματος με την τάση.



1.1.2 Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας

Το κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των διόδων είναι ότι περιέχουν ένα ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο. Μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι η δίοδος σχηματίζεται φέρνοντας σε επαφή δυο κομμάτια ημιαγωγών, ένα p- τύπου και ένα n- τύπου. Στο κομμάτι της επαφής n υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, ενώ στο κομμάτι επαφής p υπάρχει περίσσεια θετικών οπών.

Η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στη Γη υπό τη μορφή φωτονίων. Τα φωτόνια όταν προσκρούσουν πάνω σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη (που είναι ουσιαστικά ένα σύνολο ημιαγωγών), άλλα ανακλώνται, άλλα τη διαπερνούν και άλλα απορροφώνται. Τα φωτόνια που απορροφώνται αναγκάζουν τα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν σε άλλη θέση. Η βασική αρχή του ηλεκτρισμού είναι η κίνηση των ηλεκτρονίων από το θετικό προς το αρνητικό φορτίο. Αυτή η θεωρία αποτελεί το θεμέλια της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Με άλλα λόγια τα φωτόνια που έχουν απορροφηθεί περνούν ανεπηρέαστα από το λεπτό στρώμα τύπου-η και χτυπούν τα άτομα της περιοχής τύπου p. Τα ηλεκτρόνια της περιοχής τύπου-ρ αρχίζουν να κινούνται μεταξύ των οπών ώσπου τελικά καταλήγουν στην περιοχή της διόδου και έλκονται από το θετικό πεδίο της περιοχής.

Στην περίπτωση που ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα αυτής της περιοχής δεν είναι εφικτή η επιστροφή τους. Στην περιοχή τύπου-η υπάρχει μια περίσσεια ηλεκτρονίων, την οποία μπορούμε να εκμεταλλευτούμε προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν στο πάνω μέρος της επαφής η και στο κάτω μέρος της επαφής p τοποθετηθεί ένας μεταλλικός αγωγός και στο ενδιάμεσο ένα φορτίο, ώστε να κλείσει ένας αγώγιμος δρόμος για το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται.

1.1.3 Μικροσκοπική θεώρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου

Για να γίνει περισσότερο κατανοητός ο μηχανισμός του φαινομένου αυτού μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν σφαίρες μάζας m_e που κυλούν πάνω σε κεκλιμένο επίπεδο ενώ αντίστοιχα οι οπές συμπεριφέρονται σαν φυσαλίδες (θέσεις στις οποίες απουσιάζει η μάζα ενός ηλεκτρονίου) που αιωρούνται μέσα σε ένα υγρό. Στο μοντέλο αυτό, το ηλεκτρόνιο- σφαίρα για να ελαχιστοποιήσει την δυναμική του ενέργεια κινείται προς τα κάτω, ενώ η οπή- φυσαλίδα κινείται προς τα πάνω σε ένα διάγραμμα δυναμικής ενέργειας. Κατ' αντιστοιχία λοιπόν σε μια δίοδο p-n τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-p. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση φορτίου στις δυο αντικρινές επιφάνειες και κατ' επέκταση τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δυο τμημάτων του ηλιακού στοιχείου, για όσο διάστημα υπάρχει οπτική διέγερση^[13].

Στην περιοχή (Ι), το σχηματιζόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου- οπής διαχωρίζεται από το ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο. Στο σχήμα, τα ηλεκτρόνια- σφαίρες κυλούν πάνω στη ζώνη αγωγιμότητας και μεταφέρονται στην περιοχή τύπου-n. Ανάλογα, οι οπέςφυσαλίδες κατευθύνονται από την κορυφή της ζώνης σθένους στην περιοχή τύπου-p για να ελαχιστοποιήσουν την δυναμική τους ενέργεια. Στις περιοχές (ΙΙ), δεν διαχωρίζονται χωρικά οι παραγόμενοι φορείς οπότε, αφού ζήσουν τον χρόνο ζωής τους, επανασυνδέονται και χάνονται εκπέμποντας ένα φωτόνιο ενέργειας E=hv=Eg.



1.1.4 Φωτόρρευμα

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται μία κατάλληλη ακτινοβολία, διεγείρεται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρρευμα I_{Φ} , που η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Για την πυκνότητα του φωτορρεύματος ισχύει η σχέση:

$$I_{\varphi} = eg(L_n + L_p)$$

όπου e είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, g είναι ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας, και L_n και L_p είναι τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.

Ως φασματική απόκλιση S, ορίζεται το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε σχέση με τη φωτονική ροή Φ, δηλαδή με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου. Για ακτινοβολία μήκου κύματος λ, η φασματική απόκλιση S(λ) θα είναι:

$$S(\lambda) = \frac{I_{\varphi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)}$$

Όπου το Φ(λ) είναι το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από λ μέχρι και λ+dλ, και επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου, όταν δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι:

$$I_{\varphi} = \int_{0}^{\lambda_{\varepsilon}} S(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda$$

Η τιμή της φασματικής απόκρισης και συνεπώς του φωτορρεύματος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου εξαρτάται από πολλούς κατασκευαστικούς παράγοντες, όπως ο συντελεστής απορρόφησης και το πάχος του ημιαγωγού και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων.^[11,13]

1.2 Περιγραφή της Λειτουργίας των φωτοβολταϊκών με τη χρήση ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος – Βασικές παράμετροι λειτουργίας

Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, θα αποκατασταθεί μια ισορροπία όταν η τάση, που θα αναπτυχθεί ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου, θα προκαλεί αντίθετο ρεύμα που θα αντισταθμίζει το φωτόρρευμα. Δηλαδή θα πρέπει να ισχύει η σχέση:

$$I_{\varphi} = I_0[\exp(\frac{eV}{nkT}) - 1]$$

Έτσι η τάση ανοιχτού κυκλώματος θα ισούται με:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln[\frac{I_{\varphi}}{I_0} + 1]$$

Φαινομενικά το V_{oc} αυξάνεται με την αύξηση του n, όμως ουσιαστικά το I_0 , αυξάνεται τόσο γρήγορα σε σχέση με το n, όπου η μέγιστη τιμή για το V_{oc} δίνεται για εκείνη την τιμή του I_{Φ} όπου n=1.

Σε συνθήκες βραχυκύκλωσης ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου το ρεύμα I_{sc} , που ονομάζεται ρεύμα βραχυκύκλωσης (ή μηδενικής αντίστασης), θα ισούται με το παραγώμενο φωτόρρευμα I_{Φ} .

Αν το κύκλωμα του στοιχείου κλείσει με μέσω μίας αντίστασης R, τότε το ρεύμα θα ισούται με:

$$I = I_{\varphi} - I_0[\exp(e\frac{IR}{nkT}) - 1]$$

Η βέλτιστη τιμή της αντίστασης $R=R_m$ είναι η τιμή για την οποία η ισχύς γίνεται μέγιστη και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\frac{I_{\varphi}}{I_0} + 1 = (1 + \frac{eV_m}{nkT})\exp(\frac{eV_m}{nkT})$$

Η R_m εξαρτάται από το I_{Φ} , I_0 , και το n συνεπώς είναι συνάρτηση της πυκνότητας της ηλιακής ακτινοβολίας όπως και των ιδιοτήτων της ένωσης.

Ο λόγος της μέγιστης ισχύς $I_m V_m$, δια το γινόμενο της τάσης ανοιχτοκύκλωσης, V_{oc} και του I_{sc} , ρεύματος βραχυκύκλωσης ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης (fill factor):

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$$

18

και αντιπροσωπεύει το λόγο του εμβαδού του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στη χαρακτηριστική καμπύλη I-V του στοιχείου υπό συνθήκες ακτινοβόλησης, προς το εμβαδό που ορίζεται από τις τιμές I_{sc} , και V_{oc} (Σχήμα 1.4).



Αυτές οι τρεις παράμετροι, I_{sc} , V_{oc} , και FF είναι οι πλέον απαραίτητοι χαρακτηριστικοί παράμετροι για την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η απόδοση δίνεται από τη σχέση:

$$N = \frac{(FF)IV}{H \cdot A}$$

όπου Η είναι η ένταση (πυκνότητα της ισχύος) της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου εμβαδού Α.^[11,13]

1.3 Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το φωτοβολταϊκό στοιχείο έχει μια αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά. Δηλαδή σε αντίθεση με τις περισσότερες κοινές ηλεκτρικές πηγές (συσσωρευτές, ξηρά στοιχεία, ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη, μεγάλα δίκτυα διανομής), οι οποίες διατηρούν περίπου σταθερή τάση στην περιοχή της κανονικής τους λειτουργίας, η τάση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μεταβάλλεται ριζικά (και μη γραμμικά) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος που δίνουν στο κύκλωμα, έστω και αν η ακτινοβολία που δέχονται παραμένει σταθερή^[13].

Στην βραχυκυκλωμένη κατάσταση, η ένταση του ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή I_{sc} , ενώ η τάση θα μηδενιστεί. Αντίθετα, όταν η τιμή της αντίστασης τείνει στο άπειρο, δηλαδή στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση, μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος αλλά η τάση παίρνει την τιμή V_{oc} . Επομένως, στη βραχυκυκλωμένη και στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση η ηλεκτρική ισχύς που παράγει το στοιχείο (P=IV) είναι μηδενική, αφού αντίστοιχα είναι μηδενική η τάση, στην πρώτη περίπτωση, και η ένταση του ρεύματος στη δεύτερη περίπτωση.

Για σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας αλλά μεταβαλλόμενες τιμές της αντίστασης του κυκλώματος, ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5. Παράλληλα μεταβάλλεται ομαλά και η ισχύς που παράγει το στοιχείο, με μέγιστη P_m σε ένα ορισμένο ζεύγος τιμών τάσης V_m και έντασης I_m . Το ζεύγος αυτό καθορίζει, σε σχέση με το ζεύγος των τιμών V_{oc} , I_{sc} , τον συντελεστή απόδοσης του στοιχείου. Επομένως είναι πολύ σημαντικό η αντίσταση του κυκλώματος που τροφοδοτείται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε στις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας να παράγεται από το στοιχείο η μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική ισχύς.^[11,13]



Σχήμα 1.5. Η συνεχής καμπύλη δείχνει ένα παράδειγμα της μεταβολής της τάσης (V) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος (I) που παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου, σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (όπου V=0) μέχρι άπειρη (όπου I=0). Η ασυνεχής καμπύλη δείχνει την αντίστοιχη μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο (η κλίμακα της ισχύος είναι στον δεξιό άξονα του διαγράμματος). V_m, και I_m είναι η τάση και η ένταση που αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ P_m.^[11,13]

1.3.1 Ομοσυζεύξεις (Homojunctions)

Η απλούστερη δομή φωτοβολταϊκής διάταξης περιλαμβάνει ένα οργανικό υλικό, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφορετικές αγώγιμες επαφές, όπου συνήθως η μια είναι από ΙΤΟ και η άλλη από ένα μέταλλο, όπως Al, Ca ή Mg, Σχήμα 1.6. Η διαφορετική λειτουργία των δύο επαφών εξασφαλίζει ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο οδηγεί διαχωρισμένους φορείς φορτίου προς τη κατεύθυνση των αντίστοιχων επαφών (ανάλογα με τις p-i-n συζεύξεις του άμορφου πυριτίου). Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο συνήθως δεν είναι ικανό να απενεργοποιήσει τις φωτοπαραγόμενες διεγέρσεις. Αντίθετα, οι διεγέρσεις διαχέονται μέσα στο οργανικό υμένιο μέχρι να φτάσουν την επαφή, όπου μπορούν να απενεργοποιηθούν και να δώσουν μεμονωμένα φορτία ή να ανασυνδυαστούν ^[8,13].

Επειδή τα μήκη διάχυσης των εξιτονίων είναι μικρά, η διάχυση τους περιορίζει τη δημιουργία των φορέων φορτίου σε τέτοιες διατάξεις. Η δημιουργία των φορέων φωτός είναι συνεπώς συνάρτηση όχι μόνο της οπτικής απορρόφησης της μάζας του πολυμερούς αλλά και των διαθέσιμων μηχανισμών για την απενεργοποίηση των εξιτονίων ^[8,13].



1.3.2 Ετεροσυζεύξεις (Heterojunctions)

Οι περισσότερες φωτοβολταϊκές διατάξεις βασίζονται σε ετεροσυζεύξεις δότηδέκτη ηλεκτρονίων, Σχήμα 1.7. Στη διεπιφάνεια μεταξύ αυτών των δύο διαφορετικών υλικών δρουν ηλεκτροστατικές δυνάμεις, λόγω των διαφορών στη ηλεκτρονιακή έλξη και στο δυναμικό ιονισμού. Εάν το ένα υλικό (που είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων) έχει μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρονιακής έλξης και δυναμικού ιονισμού σε σχέση με το άλλο υλικό (που είναι ο δότης ηλεκτρονίων), τότε το ηλεκτρικό πεδίο της διεπιφάνειας των δύο αυτών υλικών προκαλεί διαχωρισμό φορτίων, Σχήμα 1.7(2). Αυτά τα τοπικά ηλεκτρικά πεδία είναι ισχυρά και μπορεί να απενεργοποιήσουν τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια, υπό την προϋπόθεση ότι οι διαφορές στο δυναμικό ενέργειας είναι μεγαλύτερες από την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου. Σε μια επίπεδη ετεροσύζευξη η διεπιφάνεια του οργανικού δότη-δέκτη ηλεκτρονίων διαχωρίζει τα εξιτόνια πολύ πιο ικανά από ότι οι διεπιφάνειες οργανικού υλικού-μετάλλου ^[8,13].



Σχήμα 1.7: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μίας ετεροσύζευξης δότη-δέκτη ηλεκτρονίων ^[8]. Εάν τόσο η διεγερμένη κατάσταση (LUMO) όσο και η θεμελιώδης κατάσταση (HOMO) του δότη βρίσκονται σε ενέργειες αρκετά υψηλότερες από αυτές του υλικού δέκτη, τότε ενεργειακά προτιμάται για ένα εξιτόνιο (exciton) φτάνοντας στην διεπιφάνεια, να διΐσταται (dissociate), αφήνοντας ένα θετικό πολαρόνιο στον δέκτη και ένα αρνητικό πολαρόνιο στον δότη. Για ικανοποιητική δημιουργία φωτορεύματος (photocurrent), ο διαχωρισμός φορτίου (2) οφείλει να ανταγωνιστεί επιτυχώς τον δίδυμο ανασυνδυασμό (geminate recombination) (4) μετά από ένα φαινόμενο απορρόφησης φωτονίου (1), και η μεταφορά στις επαφές (3) πρέπει να ανταγωνιστεί τον διεπιφανειακό ανασυνδυασμό (5).

* «Δέκτης ηλεκτρονίων» ως προς το μέσο ντοπαρίσματος που περιέχεται στη μάζα του πολυμερούς, δηλαδή p-τύπου ντοπαρισμένο αγώγιμο πολυμερές

** «Δότης ηλεκτρονίων» ως προς το μέσο ντοπαρίσματος που περιέχεται στη μάζα του πολυμερούς, δηλαδή n-τύπου ντοπαρισμένο αγώγιμο πολυμερές $^{[12,13]}$

Κβαντικές αποδόσεις πάνω από 29 % με ολική μετατροπή ενέργειας περίπου 2 % αναφέρονται σε φωτοβολταϊκά κελία στα οποία χρησιμοποιείται πολυθειοφαίνιο ως δέκτης οπών και παράγωγο πολυφαινυλενοβινυλενίου ως δέκτης ηλεκτρονίων. Υβριδικά φωτοβολταϊκά κελία που περιέχουν φουλλερένια και αγώγιμα πολυμερή αποτελούν σημαντικό πεδίο έρευνας, καθώς και ηλιακά κελία με ανόργανες νανοράμβους CdSe σε οργανικά πολυμερή ^[3].

Μία πολύ σημαντική εξέλιξη στα οργανικά φωτοβολταϊκά συνέβη στα μέσα της δεκαετίας του '90 με την κατασκευή διασκορπισμένων (dispersed) ετεροσυζεύξεων,

όπου ένας δέκτης ηλεκτρονίων και ένας δότης ηλεκτρονίων αναμιγνύονται μεταξύ τους. Εάν το μήκος του μίγματος είναι παρόμοιο με το μήκος διάχυσης του εξιτονίου, τότε ένα εξιτόνιο παράγεται οπουδήποτε, στο ένα ή στο άλλο υλικό και είναι πολύ πιθανό να διαχυθεί στη διεπιφάνεια και να απενεργοποιηθεί. Εάν υπάρχουν συνεχείς δρόμοι σε κάθε υλικό από τη διεπιφάνεια στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, τότε οι μεμονωμένοι φορείς φορτίου μπορεί να μεταφέρονται προς τις επαφές και να μεταφέρουν ρεύμα σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, Σχήμα 1.8^[8,12,13].



1.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

[1] R. G. Linford, Electrical and electrochemical properties of ion conducting polymers, in "Applications of Electroactive Polymers", ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.1-28.

[2] A. Moliton, Ion implantation doping of electroactive polymers and device fabrication in "Handbook of Conducting Polymers", 2nd ed., ed. T.A. Skotheim, R.I. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, pp. 589-638.

[3] P. J. S. Foot, A. B. Kaiser, Conducting Polymers, in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 2004, pp. 513-550.

[4] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar. Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, Mat. Chem. Phys., 61 (1999) 173-191.

[5]. G. Zotti, Electrochemical synthesis of polyheterocycles and their applications, in "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 137-170.

[6] D. Fichou, G. Horowitz, Molecular and Polymer Semiconductors, Conductors, and Superconductors: Overview, in "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", Elsevier, 2006, pp. 5748-5757.

[7] M. Jamal Deen, Organic semiconductor devices, in "Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering", J. Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 419-429.

[8].J. Nelson, Organic photovoltaic films, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6 (2002), 87-95.

[9].T. Kantzas, K. O' Neil, A. Semenikhin, The effect of preparation conditions on the photoelectrochemical properties of polybithiophene based photoelectrodes, Electrochim. Acta, 53 (2007), 1225-1234.

[10] R.E. Hummel, "Electronic Properties of Materials", 3rd ed., Springel-Verlag, New York, 2001, pp. 62-70, 104-112, 129-131.

[11] Ευγενία Ι. Δουβογιάννη, «Παραγωγή και χαρακτηρισμός ηλεκτρολυτικών εναπόθεσεων σεληνιούχου καδμίου για φωτοβολταϊκές εφαρμογές», Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ, Αθήνα, 2008

[12] Δέσποινα Τριάντου, **"Ηλεκτρικά Αγώγιμα Συμπολυμερή Βάσεως** Πολυφαινυλενίων", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2008

[13] Κουρέλη Σοφία, «Παρασκευή Υμενίων Αγώγιμων Πολυμερών μέσω Ηλεκτροπολυμερισμού για εφαρμογή τους σε Φωτοβολταϊκά κελιά», Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2011

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή υλικά-εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές διατάξεις

2.1 Αγώγιμα πολυμερή

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες υπάρχει πολύ έντονο ενδιαφέρον και ευρεία έρευνα στην παραγωγή μιας καινούριας τάξης πολυμερών, των ηλεκτροενεργών πολυμερών υλικών. Πράγματι, η χρησιμοποίηση κατάλληλων πολυμερών υλικών, με τρόπο ώστε να συνδυάζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών ή των μετάλλων με άλλες ιδιότητες (π.χ. χαμηλή πυκνότητα), ανοίγει καινούριους ορίζοντες τόσο στην έρευνα όσο και στην εφαρμογή αυτών των υλικών στη βιομηχανία ^[1,5,6].

Τα ηλεκτροενεργά πολυμερή κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Στα πολυμερή όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιοντικό μηχανισμό και που ονομάζονται πολυμερείς ηλεκτρολύτες ή, με την ευρύτερη έννοια, ιοντικά πολυμερή, καθώς και στα πολυμερή όπου ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι κυρίως ηλεκτρονιακής φύσεως και που ονομάζονται αγώγιμα πολυμερή^[7].

2.1.1 Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή

Σε πολλά από τα πολυμερή που θεωρούνται μονωτές εμφανίζεται πεπερασμένη (μικρή) αγωγιμότητα, για την οποία θεωρείται πολύ συχνά υπεύθυνη η ιοντική αγωγή. Έτσι, σε μερικές περιπτώσεις, αποκλίσεις από τον νόμο του Ohm έχουν εξηγηθεί μέσω της ιοντικής αγωγής^[8]. Η ιοντική αγωγή έχει σαφώς παρατηρηθεί σε αρκετά συστήματα πολυμερών. Οι περιπτώσεις αυτές αφορούν πολυμερή που περιέχουν ιόντα (ιονομερή, πολυηλεκτρολύτες) ή ομάδες που μπορούν να ιονιστούν ή ιοντικά πρόσθετα.

Σε όλα αυτά τα πολυμερή το νερό παίζει πολύσημαντικό ρόλο. Το νερό μπορεί να αποτελέσει πηγή ιόντων, να παίζει το ρόλο του πλαστικοποιητή, να συμπεριφέρεται ως μέσο υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς ή ακόμα να είναι αιτία τοπικής τροποποίησης της δομής του πολυμερούς. Η επίδραση του νερού (υγρασία) στον μηχανισμό αγωγής δεν είναι απολύτως ξεκαθαρισμένη, ιδιαίτερα αν συμπεριλαμβάνεται και ηλεκτρονιακή αγωγή. Στην περίπτωση αυτή αυξάνεται τοπικά η διηλεκτρική σταθερά. Στα περισσότερα πολυμερή το νερό παίζει το ρόλο του πλαστικοποιητή. Στην περίπτωση αυτή αυξάνεται να διανύσει ο φορέας φορτίου. Το νερό εκτός από την πηγή των φορέων φορτίου δρα επίσης και ως δότης ηλεκτρονίων ^[8-13].

Στα ιοντικά αγώγιμα πολυμερή εμφανίζεται σαφώς μεταφορά μάζας που είναι το βασικό κριτήριο της ιοντικής αγωγής. Παράδειγμα μεταφοράς πρωτονίου και μάλιστα πάνω από τους 120 °C αποτελεί η περίπτωση του νάϋλον 6,6, όπου έχει παρατηρηθεί ότι με αυξανόμενη θερμοκρασία (από 25 έως 150 °C) αυξάνεται η αγωγιμότητα ^[8-11].

Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή είναι διαλύματα ιοντικών αλάτων σε ετεροπολυμερή, όπως είναι το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO). Το 1951 διαπιστώθηκε ότι τα άλατα αλληλεπιδρούν με τις πολυμερικές αλυσίδες του PEO και εμφανίστηκε επακόλουθα ενδιαφέρον στα 1960, για τις ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερούς – άλατος. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι κατ΄ αναλογία με τα σύμπλοκα αλκαλίων-μετάλλων-ιόντων / αιθέρων κορώνας (crown ether), το αιθερικό οξυγόνο αλληλεπιδρά απευθείας με τα κατιόντα. Οι πρώτες μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας συμπλόκων πολυμερούς – άλατος πραγματοποιήθηκαν από το Wright στα τέλη της δεκαετίας του '70. Η αρχική διαπίστωση ότι τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πολυμερείς ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες, έγινε από τον Armand ^[1].

Ιοντικά στερεά διαλύονται σε ετεροπολυμερή, όπως το ΡΕΟ, επειδή το ζεύγος ηλεκτρονίων των οξυγόνων του πολυμερούς συντονίζεται με τα κατιόντα, με τρόπο παρόμοιο με αυτό των αιθέρων κορώνας. Κατά παράξενο τρόπο, το πολυμεθυλενοξείδιο, [-CH2-O-], και το πολυτριμεθυλενοξείδιο [-CH2-CH2-CH2-O-], δεν δρουν ως διαλύτες για ιόντα. Αυτό σημαίνει ότι η απόσταση και η ευκαμψία διαμορφώσεων που προέρχεται από τη δομική μονάδα του PEO, CH₂- CH₂-O-, είναι η βέλτιστη για τη δημιουργία δεσμών μεταξύ οξυγόνου και μεταλλικών ιόντων μέσω συντονισμού και την δημιουργία συμπλόκου. Ένα μεμονωμένο κατιόν συνδέεται με διάφορα ετεροάτομα σε κάθε χρονική στιγμή, με παλιές συνδέσεις συντονισμού να σπάνε και καινούριες να δημιουργούνται, καθώς το ιόν μετακινείται κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων κατά την πορεία του διαμέσου του πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Τα ετεροάτομα, με τα οποία είναι συντονισμένα το κατιόν, μπορεί να ανήκουν σε περισσότερες από μια πολυμερικές αλυσίδες. Συνεπώς, αυτές οι αλυσίδες συνδέονται προσωρινά μεταξύ τους από τον κοινό δεσμό σε ένα μεμονωμένο κατιόν. Για τη διεργασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί και ο όρος μεταβατικές διασταυρώσεις πλέγματος (transient cross-links)^[1].

2.1.2 Ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή

Η άλλη κατηγορία των υλικών, όπου ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι κυρίως ηλεκτρονιακής φύσης, περιλαμβάνει συζυγή πολυμερή. Τέτοια συζυγή πολυμερή είναι το πολυακετυλένιο, η πολυπυρρόλη, η πολυανιλίνη, το πολυφαινυλένιο κλπ, Σχήμα 2.1^[14-18].

Η αρχή των αγώγιμων πολυμερών (conducting polymers CPs), χρονολογείται στα τέλη της δεκαετίας του '70, όταν οι Heeger και MacDiarmid ανακάλυψαν ότι το παραγόμενο σύμφωνα με τη μέθοδο Shirakawa πολυακετυλένιο, (CH)_x, ^[19] αυξάνει την αγωγιμότητά του κατά 12 τάξεις όταν υποστεί ντοπάρισμα ^[15,17,20-22,65,66]. Η βασική χαρακτηριστική δομή των αγώγιμων πολυμερών είναι το σύστημα των συζυγών διπλών δεσμών, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα αυτά τα υλικά να έχουν υψηλή ανισοτροπία στην αγωγιμότητά τους, η οποία είναι υψηλότερη κατά μήκος της αλυσίδας ^[14,15]. Το πολυακετυλένιο αποτελεί το απλούστερο αγώγιμο πολυμερές και, παρόλο που δεν είναι σταθερό στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις, παραμένει ακόμα και σήμερα αντικείμενο θεωρητικών και πειραματικών ερευνών ^[15]. Η ηλεκτρονιακή δομή των συζυγών πολυμερών από δέκτες (π.χ. οξέα Lewis) ή δότες η αναγωγή αυτών των συζυγών πολυμερών από δέκτες (π.χ. οξέα Lewis) ή δότες ηλεκτρονίων (π.χ. αλκαλιμέταλλα), αντίστοιχα. Η οξείδωση του μακρομορίου αντιστοιχεί σε ντοπάρισμα p-τύπου ενώ η αναγωγή σε ντοπάρισμα n-τύπου ^[14,23]. Τα

πάνω στην επιφάνεια ηλεκτροδίων, έχουν γίνει ένα από τα πιο ενεργά πεδία της έρευνας ^[24-27].



Στους Shirakawa, Heeger και MacDiarmid απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 2000, για την ανακάλυψη και την ανάπτυξη των ηλεκτρικά αγώγιμων πολυμερών, λόγω της μεγάλης σημασίας των πρακτικών εφαρμογών τους και της συνεργασίας Φυσικής και Χημείας στην παρασκευή και στον καθορισμό των ιδιοτήτων τους ^[38]. Ο λόγος του αυξημένου ενδιαφέροντος αυτών των υλικών έχει δύο πτυχές, την θεωρητική και την πρακτική. Από τη μία πλευρά, πεδίο έρευνας αποτελεί η κατανόηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, καθώς και η συσχέτιση αυτών των

χαρακτηριστικών με τη δομή τους. Από την άλλη πλευρά, έχουν σχεδιαστεί νέες ηλεκτροχημικές μέθοδοι σύνθεσης αυτών των υλικών, προκειμένου να αριστοποιηθούν οι ιδιότητές τους ^[24]. Τα αγώγιμα πολυμερή, λόγω του ότι συνδυάζουν χαμηλό κόστος, χαμηλή πυκνότητα, μηχανική ευκαμψία, εύκολη επεξεργασία μαζί με πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ^[4,6,28-30] αποτελούν υποψήφια υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές (π.χ. ασπίδες ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (electromagnetic shielding) ^[4,16,17], εύκαμπτα πολυμερικά τρανζίστορς (flexible "plastic" transistors) ^[16,17,29]), για ηλεκτροοπτικές εφαρμογές (π.χ. ηλεκτροφωτοβόλες πολυμερικές οθόνες (electroluminescent polymer displays) ^[17,31-33], δίοδοι εκπομπής φωτός (polymer lightemitting diodes) ^[4,16,17,29,32,34-36], φωτοβολταϊκά κελία (photovoltaic cells) ^[4,16,29,37,38]) και για ηλεκτροχημικές εφαρμογές (π.χ. επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ^[17,31,34-36,39], αναστολείς διάβρωσης ^[4,16,17,40], χημικοί και βιοχημικοί αισθητήρες ^[4,18,29-31]).

2.2 Χημικοί δεσμοί στις ενώσεις του Άνθρακα

Η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του Άνθρακα είναι η $1s^22s^23p^2$ και επομένως τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας είναι τα $2s^22p^2$. Άρα η εξώτατη στοιβάδα έχει τέσσερα ηλεκτρόνια, ένα ζεύγος ηλεκτρονίων και δύο μονήρη, οπότε ο άνθρακας θα έπρεπε να σχηματίζει δισθενείς ενώσεις. Όμως, οι δισθενείς ενώσεις του άνθρακα είναι πολύ λίγες, ενώ ο αριθμός των ενώσεων του τετρασθενούς άνθρακα είναι τεράστιος. Η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό των τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών, είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό των δισθενώς ενώσεων και επομένως οι ενώσεις του τετρασθενούς άνθρακας τετρασθενούς άνθρακα είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό των δισθενών ενώσεων και επομένως οι ενώσεις του τετρασθενούς άνθρακας τετρασθενούς άνθρακα είναι σταθερότερες^[38]. Έτσι λοιπόν, για να καταστεί ο άνθρακας τετρασθενής, ένα s-ηλεκτρόνιο προσλαμβάνει κατάλληλη ενέργεια μετάβασης και μεταπηδά στην ρυποστοιβάδα.

Όταν τα s και p τροχιακά του άνθρακα συνδυασθούν μεταξύ τους προξύπτουν νέα ατομικά τροχιακά με διαφορετικό γεωμετρικό σχήμα και μικρότερη ενέργεια και οι δεσμοί που δημιουργεί με άλλα άτομα είναι σταθερότεροι. Τα υβριδοποιημένα αυτά τροχιακά είναι τα εξής τρία:

- 1. τροχιακά sp, από ένα s και ένα p τροχιακό
- 2. τροχιακά sp², από ένα s και δύο p τροχιακά
- 3. τροχιακά sp³ από ένα s και τρία p τροχιακά



Στις κορεσμένες ενώσεις άνθρακα παρατηρείται υβριδισμός sp³, στις ενώσεις με διπλό δεσμό υβριδισμός sp² και στις ενώσεις με τριπλό δεσμό υβριδισμός sp. Τα υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν σ μοριακά τροχιακά και στη συνέχεια σ δεσμούς μεταξύ τους ή με s και p τροχιακά άλλων στοιχείων.

Στις κορεσμένες του ενώσεις του ο άνθρακας χρησιμοποιεί τέσσερα ισότιμα sp³ τροχιακά για τον σχηματισμό τεσσάρων σ δεσμών με διάφορα άτομα. Τα sp³ τροχιακά έχουν τέτοια διαμόρφωση στον χώρο ώστε σχηματίζουν γωνίες 109° και 30° μεταξύ τους. Το άτομο του C κατέχει το κέντρο ενός υποθετικού τετραέδρου, ενώ οι τέσσερεις υποκαταστάτες βρίσκονται στις κορυφές του. Μια τέτοια ένωση είναι το CH4^[38].

Στις ενώσεις με διπλό δεσμό (C=C) ο άνθρακας έχει υβριδισμό sp^2 , δηλαδή τρία όμοια υβριδοποιημένα τροχιακά που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° . Στο αιθυλένιο CH₂=CH₂, δύο sp^2 τροχιακά από κάθε άτομο του C σχηματίζουν σ δεσμούς με το 1s τροχιακό των ατόμων H, ενώ ένα sp^2 τροχιακό συνδυάζεται με ένα άλλο και σχηματίζεται ο σ δεσμός μεταξύ των ατόμων C. Από κάθε άτομο άνθρακα παραμένει ελεύθερο ένα π τροχιακό κάθετο στο επίπεδο που βρίσκονται οι πυρήνες του C και του H. Τα δύο p τροχιακά επικαλύπτονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα π δεσμό. Ο διπλός δεσμός δηλαδή αποτελείται από ένα σταθερό σ δεσμό και έναν λιγότερο σταθερό π δεσμό^[38].



Η περίπτωση του πολυακετυλενίου είναι παρόμοια, τα άτομα του άνθρακα κείνται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν τρείς κορεσμένους σ-δεσμούς, στους οποίους συμμετέχουν τα τρία sp² υβριδικά τροχιακά. Τα p_z τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα σχηματίζουν π-δεσμούς, οι οποίοι εκτείνονται κάθετα στο επίπεδο. Οι δεσμοί αυτοί είναι ακόρεστοι, διότι περιλαμβάνουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο ανά τροχιακό p_z, ενώ θα μπορούσε να φέρει δύο ηλεκτρόνια. Αν το πολυακετυλένιο είχε ως μονομερές το (-CH)_n και το μήκος των δεσμών μεταξύ ατόμων του άνθρακα ήταν το ίδιο,με ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο τότε θα είχε ενδογενή μεταλλική αγωγιμότητα και για αλυσίδα με n άτομα άνθρακα και κατ'επέκταση np_z ηλεκτρόνια θα καταλάμβαναν την μισή πρώτη ενεργειακή στάθμη (Σχήμα 2.4) η οποία μπορεί να δεχθεί 2n ηλεκτρόνια.

Η δομή του μονομερούς στην πραγματικότητα διμερίζεται με δύο άτομα άνθρακα στο καθένα (-CH=CH-). Έτσι η π στάθμη στην π και στη π* ενεργειακή στάθμη. Από την στιγμή που κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να έχει δύο ηλεκτρόνια ανά άτομο, η π στάθμη είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο και η π* είναι άδεια. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης κατάστασης (HOMO) και της χαμηλότερης ακαταληπτης κατάστασης (LUMO) είναι το ενεργειακό χάσμα Eg. Η εναλλαγή διπλού και μονού δεσμού στο πολυακετυλένιο είναι το χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν τα συζυγή πολυμερή. Το ενεργειακό χάσμα εξαρτάται από την μοριακή



δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας. Η ενεργειακή στάθμη γίνεται μισή αφού η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι η διπλάσια και θα χωράει η ηλεκτρόνια. (Σχήμα 2.4)

2.3 Προσθήκη προσμίξεων στα συζυγή πολυμερή

Τα συζυγή πολυμερή καθίστανται αγώγιμα με την προσθήκη προσμίξεων. Τόσο η προσθήκη προσμίξεων όμως, όσο και η αύξηση της αγωγιμότητας που αφορούν τα αγώγιμα πολυμερή, παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές σε σχέση με τις αντίστοιχες διαδικασίες στους ανόργανους ημιαγωγούς.

Η πρώτη ουσιαστική διαφορά είναι ότι στους ανόργανους ημιαγωγούς η προσθήκη προσμίξεων συνίσταται στην αντικατάσταση ατόμων του πλέγματος με άλλα, τα οποία έχουν διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους. Αντίθετα, οι προσμίξεις σε ένα πολυμερές δεν συμμετέχουν στην δομή της αλυσίδας, αλλά παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες και αποσπούν ή προσφέρουν ηλεκτρόνια σ'αυτές, δρώντας έτσι σαν οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα αντίστοιχα. Η οξείδωση της αλυσίδας αντιστοιχεί σε προσθήκη πρόσμιξης p-τύπου, ενώ η αναγωγή αυτής σε πρόσμιξη n-τύπου^[39]. Με μεταβολή της συγκέντρωσης προσμίζεων οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες ενός αγώγιμου πολυμερούς είναι δυνατόν να μεταβληθούν κατά συνεχή τρόπο από την κατάσταση μονωτή μέχρι την κατάσταση μετάλλου.

Μια δεύτερη ουσιαστική διαφορά των πολυμερών από τους συνηθισμένους ημιαγωγούς είναι ότι σ'αυτά η προσθήκη προσμίξεων είναι διαδικασία αντιστρεπτή. Έτσι, είναι δυνατόν να αυξήσουμε ή να μειώσουμε το ποσοστό των προσμίξεων σ'ένα δείγμα πολυμερούς με χημικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους, χωρίς να χρειαστεί επανασύνθεση του υλικού.

Η προσθήκη προσμίξεων μπορεί να γίνει με χημικές ή με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Στη πρώτη περίπτωση η προσθήκη γίνεται με έκθεση του πολυμερούς (σε μορφή λεπτού υμενίου ή σε διάλυμα) σε ατμούς ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων (οξειδωτικό μέσο), όπως είναι το I2 ή το AsF5, ή δότη ηλεκτρονίων (αναγωγικό μέσο), όπως είναι οι ατμοί των μετάλλων των αλκαλίων^[38]. Σε μερικές περιπτώσεις η οξείδωση ή η αναγωγή του πολυμερούς λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημικά σε ένα ηλεκτρικό στοιχείο, στο οποίο το πολυμερές αποτελεί το ένα ηλεκτρόδιο. Η ηλεκτρική ουδετερότητα εξασφαλίζεται με την απορρόφηφη ενός ιόντος αντίθετου φορτίου που υπάρχει στον ηλεκτροχημική οξείδωση και πολυμερισμό του μονομερούς στην άνοδο του ηλεκτρικού στοιχείου^[39].

Βασικό κριτήριο για την εκλογή ενός πολυμερούς, το οποίο θα είναι δυνατόν να καταστεί αγώγιμο, είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί η αλυσίδα του. Για αυτό τον λόγο αγώγιμα γίνονται τα συζυγή πολυμερή, που έχουν δηλαδή ακόρεστους π-δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας. Αυτοί οι ακόρεστοι δεσμοί μπορούν εύκολα να χάσουν ή να κερδίσουν ένα ηλεκτρόνιο μετατρέποντας έτσι την αλυσίδα σε ένα πολυμερικό ιόν, χωρίς να επηρρεάζονται σχεδόν καθόλου οι κορεσμένοι σ-δεσμοί, που συγκρατούν το πολυμερές και είναι υπεύθυνοι για τις μηχανικές του ιδιότητες^[39].

2.4 Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα Συζυγή Πολυμερή

Για τον υπολογισμό των ενεργειακών καταστάσεων των συζυγών πολυμερών λαμβάνονται υπόψη μόνο τα π και π* μοριακά τροχιακά, μέσα στα ενεργειακά όρια που καθορίζονται από την HOMO και την LUMO. Αυτο γίνεται γιατί η αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των π τροχιακών είναι πολύ ασθενέστερη από αυτή των σ και ο διαχωρισμός μεταξύ των π-π* δεσμών είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των σσ* δεσμών. Ακολουθούν τρία στάδια για προσδιορισμό του σχήματος ζωνών^[38]:

1. Προσδιορισμός των ενεργειακών καταστάσεων του μονωμένου βενζολίου (Σχήμα 2.5)

2. Οι αλληλεπιδράσεις των καταστάσεων του βενζολίου μέσα στην πολυμερική αλυσίδα, με αποτέλεσμα την διακοπή των π και π* ζωνών λόγω της σύζευξης των μοριακών τροχιακών (Σχήμα 2.5)

Αλλαγές λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (Σχήμα
 2.6)




Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων μέσα στο πολυμερές αλλάζουν αισθητά τις ενεργειακές καταστάσεις του υλικού. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα να επαλειφθούν οι ασυνέχεις που υπάρχουν στις άκρες των ενεργειακών ζωνών για μια μόνο αλυσίδα. Έτσι οι ενεργειακές ζώνες μοιάζουν με αυτές των άμορφων ανόργανων ημιαγωγών. Ακόμα προκύπτουν και άλλες ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα.

Η χαμηλότερη οπτική μετάπτωση είναι η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την HOMO στην LUMO. Η κατάσταση αυτή ισχύει σε μοριακό επίπεδο. Παρόλα αυτά μπορεί να θεωρηθεί ότι η συγκεκριμένη εικόνα ισχύει σε όλο το υλικό και να θεωρηθεί η LUMO ως η ζώνη αγωγιμότητας και η HOMO ως η ζώνη σθένους. Αυτό ισχύει γιατί συνήθως τα πολυμερή παρουσιάζουν πεπερασμένου μήκους αλυσίδες και τα μήκη όπου υπάρχει συζυγής δομή είναι πολύ μικρά (5-20 units)^[38]. Για τα CP το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ 1,5 και 3 eV.

Το πειραματικό αποτέλεσμα που παίρνουμε για την δομή των ενεργειακών ζωνών προκύπτει από το γεγονός ότι οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις συνοδεύονται με δονήσεις του μορίου. Η κατώτερη ενεργεακή κατάσταση των ηλεκτρονίων ζυγού αριθμού είναι η S_0 όπου το spin του καθενός αναιρεί το άλλο. Όταν ένα ηλεκτρόνιο απορροφήσει ενέργεια διεγείρεται και από την S_0 μεταβαίνει στην S_1 εξιτονική κατάσταση (singulet exciton).



Η δομή των ενεργειακών ζωνών προκύπτει από το ότι συνήθως οποιαδήποτε ηλεκτρονική διέγερση συνοδεύεται από δονήσεις του μορίου. Η ιδανική περίπτωση ηλεκτρονικής μετάπτωσης φαίνεται στο πάνω μέρος του Σχήματος 2.7. Η μεταβλητή X αντιστοιχεί σε μια συντεταγμένη παραμόρφωσης. Αν η μετάπτωση δεν επηρρεάσει καθόλου τη δομή του μορίου τότε γίνεται από την κατώτερη ενργειακή στάθμη της S₀ την $n_v=0$, στην κατώτερη ενεργειακή στάθμη της S₁. Έτσι, ως πειραματικό αποτέλεσμα έχουμε μια έντονη αιχμή απορρόφησης. Από την άλλη, αν η ηλεκτρονική διέγερση προκαλέσει κάποια διαταραχή στην ισορροπία της δομής (μήκος, γωνία δεσμών. κτλ) δηλαδή στην μεταβλητή X, τότε η διέγερση συνοδεύεται από μια αλλαγή στις δονητικές καταστάσεις. Η μετάπτωση φαίνεται στο κάτω μέρος του σχήματος όπου το ηλεκτρόνιο διεγείρεται στην $n_v=1$ της S₁. Έτσι σαν πειραματικό αποτέλεσμα παίρνουμε την δομή που φαίνεται στο σχήμα που είναι και το πιο σύνηθες πειραματικό αποτέλεσμα.

2.4.1 Εξιτόνια

Η χαμηλότερη διέγερση που μπορεί να συμβεί από την LUMO στο επόμενο ενεργειακό επίπεδο, δεν είναι κατ'ανάγκη στην HOMO. Όταν το ηλεκτρόνιο διεγείρεται, η HOMO ενεργειακή στάθμη μένει άδεια με αποτέλεσμα το μονομερές που τώρα είναι θετικά φορτισμένο, να ασκεί μια ελκτική δύναμη Coulomb. Η δύναμη αυτή μειώνει την ενέργεια διέγερσης, η οποία πάει κάτω από το χάσμα. Η κατάσταση αυτή που δημιουργείται μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ζεύγος οπής-ηλεκτρονίου, δηλαδή το εξιτόνιο. Αυτή η διεγερμένη κατάσταση είναι η S₁ (singulet state).

Αν ένα εξιτόνιο σε ένα μονομερές, με απορρόφηση ενός φωτονίου δεν θα μείνει στάσιμο αλλά διαδίδεται. Μετά από μικρό χρονικό διάστημα μπορεί να βρεθεί με ίση πιθανότητα σε οποιδήποτε μονομερές της αλυσίδας. Το εξιτόνιο κουβαλά ενέργεια.

Σε ένα κρυσταλλικό στερεό, τα εξιτόνια κινούνται ακολουθώντας τους νόμους της κβαντομηχανικής, δηλαδή σαν κυματοδέματα (κβάντα). Η κίνηση αυτή λέγεται κίνηση με συνοχή (coherent motion). Τα συζυγή πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά συστήματα που αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές και οι κρυσταλλίτες συνήθως περιέχουν πολλές ατέλειες. Σαν αποτέλεσμα η coherent motion συναντάται μόνο σε κρυσταλλικές περιοχές στην νανοκλίμακα. Η μεταφορά ενέργειας σε μεγάλες κλίμακες σε τέτοιες δομές μπορεί να γίνει, αλλά με μια πιο αργή, ασυνάρτητη (incoherent) κίνηση των εξιτονίων. Έτσι, στην στερεά κατάσταση ένα συζυγές πολυμερές μοιάζει σαν ένα σύνολο με περιοχές διαφόρων μεγεθών, με διατεταγμένες συνδεσμολογίες από αλληλουχίες αλυσίδων συσσωματωμένες μέσα στα σπειροειδή κομμάτια των αλυσίδων μέσα στις άμορφες περιοχές. Ακόμα και υπό αυτές τις συνθήκες με διάφορες ενέργειες διέγερσης, τα εξιτόνια μπορούν να αναπηδούν μεταξύ γειτονικών περιοχών. Οι πιο συχνές κινήσεις παρατηρούνται μεταξύ περιοχών με ίσες ενέργειες διέγερσης. Επίσης, είναι δυνατές και κινήσεις σε περιοχές με χαμηλότερες ή υψηλότερες ενέργειες, αλλά δεν είναι τόσο συχνές και συνοδεύονται απο απορρόφηση ή εκπομπή φωνονίου,

Λόγω της σύζευξης του διεγερμένου ηλεκτρονίου και της οπής που απομένει στην HOMO, τα εξιτόνια δεν είναι φορτισμένα σωματίδια και κατ'επέκταση δεν συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για να υπάρξει ρεύμα πρέπει να υπάρχει κίνηση ηλεκτρονίων ή οπών. Για να γίνει αυτό στα συζυγή πολυμερή πρέπει:

- Ένα εξιτόνιο να διαχωρίζεται σε ηλεκτρόνιο και οπή μετά από κάποια προσθήκη ενέργειας

- Το απορροφούμενο φωτόνιο δημιουργεί απευθείας ελεύθερο ηλεκτρόνιο και ελέυθερη οπή

- Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές παρέχονται από ντοπάρισμα.

2.5 Μηχανισμοί αγωγής: Πολαρόνια - Διπολαρόνια- Σολιτόνια (Polarons – Bipolarons- Solitons)

Η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα ντοπαρισμένα συζυγή πολυμερή θεωρήθηκε αρχικά ως αποτέλεσμα της απόσπασης ηλεκτρονίων από την κορυφή της ζώνης σθένους ή της προσθήκης ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, κατ΄ αναλογία με ότι συμβαίνει στους μεταλλικούς αγωγούς. Το μοντέλο αυτό στη συνέχεια θεωρήθηκε ανεπιτυχές, αφού συνδέεται με φορείς φορτίου με ελεύθερα spin και η μετρούμενη αγωγιμότητα των ντοπαρισμένων συζυγών πολυμερών βρέθηκε πολύ μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη με βάση τα ελεύθερα spin [65,66].

Η απουσία περιοδικού πλέγματος τριών διαστάσεων περιπλέκει τη διαδικασία περιγραφής φορτίων στα συζυγή πολυμερή. Στην ιδανική περίπτωση τρισδιάστατου κρυστάλλου που περιγράφεται από την περιοδική επανάληψη δομικών κομματιών, όπως στο Si ή στο Ge, υπάρχει η δημιουργία μεγάλης κλίμακας μη-εντοπισμένων ενεργειακών ζωνών που διαχωρίζονται από ένα απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα. Τα φορτία που προστίθενται στους ημιαγωγούς αυτούς κινούνται στις ενεργειακός χάσμα. Τα φορτία που προστίθενται στους ημιαγωγούς αυτούς κινούνται στις ενεργειακός αυτές ζώνες με μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή. Σε οργανικούς κρυστάλλους, όπως το pentacene, τα άτομα συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Walls ή London. Η ασθενής αυτή σύνδεση μεταξύ των μορίων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρού πλάτους ζώνης σθένους και αγωγιμότητας που εύκολα μπορούν να διαταραχθούν όταν προστεθεί μια διαταραχή στο σύστημα. Παρόλα αυτά οι μοριακοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν αγωγιμότητα ενεργειακών ζωνών, διεγέρσεις και οι αλληλεπιδράσεις εντοπισμένες σε ξεχωριστά μόρια παίζουν σημαντικό ρόλο. Προκειμένου για τα πολυφαινυλένια, η αρωματική κατάσταση αποκτά με το ντοπάρισμα κινοειδή μορφή, η οποία ενεργειακά είναι υψηλότερα, Σχήμα 2.8^[2,65,66].



Σε ένα συνηθισμένο ημιαγωγό, η απόσπαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους ή προσθήκη ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας, δεν συνοδεύεται συνήθως από παραμόρφωση του πλέγματος. Αντίθετα, η απόσπαση ή η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στις π-καταστάσεις ενός συζυγούς πολυμερούς, αντί να δημιουργήσει έναν ελεύθερο φορέα μέσα στην αδιατάρακτη αλυσίδα, είναι ενεργειακά πιο συμφέρον να περιορίσει τη δυνατότητα κίνησης του φορέα δημιουργώντας γύρω του μια παραμορφωμένη περιοχή. Η περιοχή αυτή εκτείνεται σε μήκος μερικών μονάδων της αλυσίδας. Η παραμόρφωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των χημικών δεσμών και την εμφάνιση συγκεκριμένων ενεργειακών σταθμών εντός του ενεργειακού χάσματος. Η ηλεκτρονιακή δομή των συζυγών πολυμερών περιγράφεται από την Su-Schrieffer-Heeger θεωρία όπου τα π-ηλεκτρόνια είναι συνδεδεμένα με διαταραχές στην πολυμερική αλυσίδα με αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου φωτονίου. Ακόμα τα p_z τροχιακά θεωρούνται ότι δεν είναι ίσα κατανεμημένα στις πολυμερικές αλυσίδες, αλλά μπορεί να είναι ελαφρώς συζευγμένα, για τον λόγο αυτό έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ενώ αν ήταν ίσα κατανεμημένα τότε θα ήταν μέταλλα.

Ακόμα ένα μοντέλο που περιγράφει την ηλεκτρονιακή δομή είναι το Peierls-Hubbard που λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων. Η εφαρμογή του μοντέλου έχει σαν αποτέλεσμα το φάσμα να αποτελείται από φορτισμένα και αφόρτιστα ψευδοσωματίδια. Δηλαδή, τα φορτία που δημιουργούνται με το ντοπάρισμα των πολυμερών, αποθηκεύονται σε νέες καταστάσεις, όπως σολιτόνια, πολαρόνια και διπολαρόνια, τα οποία εισάγουν πλεγματικές διαταραχές γύρω τους^[3,23,27,53,55].

Το πιο σημαντικό αφόρτιστο σωματίδιο είναι το σολιτόνιο που είναι μια τοπική διατάραξη της συζυγούς δομής. Είναι ουσιαστικά μια αντιστροφή των διπλών και μονών δεσμών. Ουσιαστικά μπορεί να υπάρξει μόνο στο πολυακετυλένιο το οποίο έχει την ιδιότητα κάθε άτομο άνθρακα να συνδέεται με ένα άλλο ακριβώς ίδιο άτομο στην πολυμερική αλυσίδα. Έτσι δεν πειράζει ποιά γειτονικά άτομα έχουν p_z τροχιακά συζευγμένα. Στα υπόλοιπα συζυγή πολυμερή παίζει ρόλο ποιά άτομα άνθρακα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με αποτέλεσμα το σολιτόνιο να μην μπορεί να υπάρξει. Σχετικά με τη δημιουργία του αντίθετου ιόντος, ως παράδειγμα αναφέρεται η περίπτωση του ντοπαρίσματος του πολυπαραφαινυλενίου με τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl₃) από διάλυμά του π.χ. σε ακετονιτρίλιο^[57,58]. Κατά το ντοπάρισμα, ο FeCl₃

2Fe Cl₃ +(Πολυφαινυλένιο) \longrightarrow (Πολυφαινυλένιο)⁺+FeCl₄⁻ + FeCl₂



Το πιο σημαντικό φορτισμένο σωματίδιο είναι το πολαρόνιο, το οποίο αποτελεί μια τοπική παραμόρφωση της συζυγούς δομής, αλλά έχει ένα φορτίο. Το πολαρόνιο είναι το μέσο που στα διάφορα μοντέλα προκαλεί τη μεταφορά φορτίων. Στα μοντέλα όπου τα συζυγή πολυμερή θεωρούνται ως κρύσταλλοι, το πολαρόνιο θεωρείται ως μη εντοπισμένο σε συγκεκριμένη έκταση. Η δέσμευση του προέρχεται από τον σχετκά μεγάλο χρόνο παραμονής του φορέα στην αλυσίδα. Έτσι ο πυρήνας έχει χρόνο να ηρεμήσει σε νέες θέσεις ισορροπίας λόγω της παρουσίας φορέων. Αν ο φορέας είναι εντελώς μη εντοπισμένος δεν σπαταλά χρόνο σε μια συγκεκριμένη θέση και η ενέργειά του είναι αυτή της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (LUMO). Παρόλα αυτά λόγω του ότι ο φορέας είναι εντοπισμένος σε συγκεκριμένη έκταση, προκαλέι παραμόρφωση του γύρω πλέγματος. Αυτό δημιουργεί μια εντοπισμένη ενεργειακή κατάσταση χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης, το πολαρόνιο. Η θεωρία των ζωνών, στην περίπτωση των αγώγιμων οργανικών πολυμερών αποκτά σχηματικά την μορφή του Σχήματος 2.10. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγής «γεφυρώνεται» με τα ενεργειακά επίπεδα των πολαρονίων και τις ενεργειακές ζώνες των διπολαρονίων $^{[3,4,27,52,53,\,65,66]}$.



Το υψηλό επίπεδο ντοπαρίσματος ενός πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση των πολαρονίων προς σχηματισμό ενός «πλέγματος πολαρονίων» (polaron lattice) ή μιας ηλεκτρικά αγώγιμης μερικώς πληρωμένης ζώνης. Με βάση τα θεωρητικά μοντέλα από το συνδυασμό δύο πολαρονίων που βρίσκονται στο ίδιο μακρομόριο, σχηματίζεται ένα δικατιόν, το οποίο ονομάζεται διπολαρόνιο. Το τελευταίο έχει δύο φορτία συνδεδεμένα με το εντοπισμένο τμήμα του πολυμερούς, ενώ δεν έχει στροφορμή (spinless). Τα δύο ιόντα του διπολαρονίου θα πρέπει να απομονωθούν το ένα από το άλλο, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις. Έχει προταθεί ότι, προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα πολαρόνια και τα διπολαρόνια, απαιτούνται τουλάχιστον πέντε αρωματικοί δακτύλιοι. Η μετατροπή μεταξύ ουδέτερης κατάστασης, πολαρονίων και διπολαρονίων είναι

αντιστρεπτή, χρησιμοποιώντας χημική ή ηλεκτροχημική οξείδωση ή αναγωγή του πολυμερούς (για p- ή n- ντοπαρισμένο πολυμερές, αντίστοιχα)^[3,4,23,27,30,44,53,55,60,61,65,66].



Ο επικρατέστερος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου στα πολυμερή με μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση, όπως είναι τα πολυφαινυλένια, οι πολυπυρρόλες κλπ., θεωρείται αυτός της αγωγής μέσω πολαρονίων και διπολαρονίων. Τα πολαρόνια και τα διπολαρόνια είναι ευκίνητα και μπορούν να κινηθούν παρουσία ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας με αναδιάταξη απλών και διπλών δεσμών στο σύστημα συζυγίας^[23,27,56].

Στα πραγματικά πολυμερικά συστήματα η αταξία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη κίνηση των φορέων και κατ'επέκταση στην αγώγιμη ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά των υμενίων των συζυγών πολυμερών. Αυτό συμβαίνει γιατί μια αταξία μίας διάστασης με δέσμευση ενός ηλεκτρονίου από το πλέγμα δημιουργεί πλήρως εντοπισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις^[38]. Αν η αταξία είναι μεγάλη τότε τα φορτία αντί να κινούνται στο υλικό διαμέσου των αλληλοεπικαλυπτόμενων μοριακών τροχιακών σε μια σχεδόν συνεχή διαδρομή, πρέπει να αναπηδούν μεταξύ των εντοπισμένων καταστάσεων που ακολουθούνται από ένα διαταραγμένο δυναμικό, όπως στην περίπτωση άμορφων ανόργανων ημιαγωγών. Για τα πολυθειοφαίνια (polythiophenes) ο πιο αποδεκτός μηχανισμός, Σχήμα 2.12, έχει προταθεί από τον Bredas ^[55,63] και αφορά τη δημιουργία πολαρονίων και διπολαρονίων ως φορέων της ηλεκτρικής αγωγής.

Τα συζυγή πολυμερή δεν έχουν μονοκρυσταλλικές δομές. Όταν ένα πολυμερές ξηραίνεται και περνά από την υγρή φάση στην στερεά, τότε οι πολυμερικές αλυσίδες τυλίγονται μεταξύ τους και δημιουργούν ίνες οι οποίες περιπλέκονται μεταξύ τους. Αυτό δημιουργεί υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Κάθε μακρομόριο όμως μπορεί να τυλιχθεί ακανόνιστα αρκετές φορές διασταυρώνοντας άλλα μακρομόρια με αποτέλεσμα να ανήκει σε διάφορες κρυσταλλικές περιοχές. Έτσι γίνεται αντιληπτό ότι τέτοια συστήματα είναι πολυκρυσταλλικά, όπου οι άμορφες περιοχές διαχωρίζουν μονοκρυσταλλικές περιοχές. Ακόμα, η κρυσταλλική δομή των πολυμερών δεν είναι σταθερή και μπορεί να διαφέρει στο ίδιο υλικό από δείγμα σε δείγμα.

Η μορφολογία των πολυμερικών υλικών στην στερεά κατάσταση δεν είναι σταθερή αλλά διαφέρει, ακολουθώντας την θερμική διεργασία που υπέστει για την ξήρανσή του. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία ξήρανσης από την υγρή κατάσταση, θερμική επεξεργασία του στερεού δείγματος, έχουν επίδραση στην τελική μορφολογία του υλικού δηλαδή την κρυσταλλικότητα και τη διάταξη των μακρομορίων στη στερεά κατάσταση.

Η μεταφορά φορτίων στα υλικά αυτά είναι συνδεδεμένη με την δομική αταξία που προέρχεται από την ποιότητα του δείγματος. Τα φορτία κινούνται στο υλικό με τρείς διαφορετικούς μηχανισμούς (Σχήματα 2.12, 2.13). Η μεταφορά των φορέων στην ίδια αλυσίδα καλείται "intrachain transport". Η κίνηση αυτή κάνει τα αγώγιμα πολυμερή αγωγούς μίας διάστασης (one-dimensional conductors), ή ακριβέστερα, αγωγούς σχεδόν-μιας διάστασης (quasi-one dimensional conductors), αφού η κίνηση των φορέων εμποδίζεται από ατέλειες της δομής της αλυσίδας, καθώς και από το πεπερασμένο μήκος αυτής. Η μεταπήδηση των φορέων από μια αλυσίδα σε κάποια άλλη καλείται "interchain transport". Η ικανότητα μεταπήδησης ενός φορέα εξαρτάται από τη μορφολογία των αλυσίδων (ευθυγραμμισμένες ή συσπειρωμένες-coil like) και

πιο συγκεκριμένα από την ευθυγράμμιση των pz τροχιακών τους. Ο τρίτος μηχανισμός είναι ο "interfibillar" ο οποίος είναι η πηγή αντίστασης στα φορτία. Τα φορτία πρέπει να κινηθούν από μια κρυσταλλική περιοχή σε άλλη περνώντας μέσα από άμορφες περιοχές οι οποίες είναι μονωτικές.



Για ουσίες σε μορφή κόνεων η αντίσταση R_c μεταξύ των σωματιδίων είναι εκείνη, η οποία προσδιορίζει τη συνολική συμπεριφορά του υλικού σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Για ένα ηλεκτρικά αγώγιμο πολυμερές σε μορφή υμενίου, η αντίστασή του θα οφειλόταν στη διασωματιδιακή αντίσταση. Τέτοιες αντιστάσεις (εσωτερικής επαφής) εμφανίζονται επίσης σε πολυμερή με αγώγιμα σωματίδια και περιγράφονται με τη θεωρία της διακυμάνσεως-επαγωγής σήραγγας. Η διασωματιδιακή μεταφορά φορτίου περιγράφεται με το μοντέλο του διασολιτονιακού ή του διπολαρονιακού άλματος. Τα παραπάνω μοντέλα προσαρμόζονται σε όλα τα συζυγή πολυμερή και αποτελούν ειδικές περιπτώσεις του άλματος του φορέως φορτίου και δεν είναι προσιτά για απευθείας μέτρηση ^[56].



2.6 Πολυθειοφαίνια (Polythiophenes): Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)

Το P3HT ανήκει στην οικογένεια των πολυθειοφαινίων και είναι από τα πιο μελετημένα εξαιτίας της υψηλής κινητικότητας φορέων (0.1 cm² V/s) και υψηλή επεξεργασιμότητα^[44-46] σε μορφή διαλύματος. Τα πολυθειοφαίνια παρασκευάζονται με χημικό πολυμερισμό ή ηλεκτροπολυμερισμό και είναι χημικά σταθερά στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις (αέρας, υγρασία κλπ) στην ντοπαρισμένη και στην ουδέτερη κατάσταση ^[44-48]. Τα πολυθειοφαίνια και τα υποκατεστημένα πολυθειοφαίνια χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά κελιά, ηλεκτροχρωμικές οθόνες, κελιά αποθήκευσης ενέργειας (πχ. σε ηλεκτρόδια λιθίου με ηλεκτρολύτη υπερχλωρικό λίθιο σε ανθρακικό προπυλένιο), ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες χαμηλού βάρους, ως αναστολείς διάβρωσης, στη μικρολιθογραφία, κλπ ^[38,44,48-53].

Ολιγομερή πολυθειοφαινίου έχουν παρασκευαστεί με διάφορες χημικές μεθόδους και κάποιες από αυτές έχουν προταθεί ως γενικές μέθοδοι παραγωγής πολυμερών. Μίγματα διαφόρων ολιγομερών θειοφαινίου έχουν παρασκευαστεί μέσω αντίδρασης του 2-ιωδοθειοφαινίου με ορείγαλκο. Τριθειοφαίνιο έγει παρασκευαστεί μέσω κυκλοποίησης των 1,4-δικετονών που περιέχουν έναν ή περισσότερους δακτυλίους θειοφαινίου. Τετραθειοφαίνιο και πενταθειοφαίνιο έχουν παρασκευαστεί μέσω σύζευξης α-λιθιομένων θειοφαινίων (lithiated thiophene) παρουσία γλωριούγου χαλκού ή βορανίων, (BH). Έχει επίσης αναφερθεί η σύνθεση πολυθειοφαινίου μέσω οξειδωτικής σύζευξης παραγώγων του δι-λιθιομένου θειοφαινίου. Βέβαια για τη γημική παραγωγή του πολυθειοφαινίου ευρέως αναφέρεται η σύζευξη Grignard των 2,5-διαλογονοθειοφαινίων παρουσία συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης (Σχ. 2.14) [44,49,54,55] Πολυθειοφαίνιο παραγόμενο με την σύζευξη Grignard του 2,5-διιωδοθειοφαινίου παρουσία νικελίου, παρουσίασε αγωγιμότητα 14 S/cm. Έχει αναφερθεί επίσης και η παραγωγή του πολυθειοφαινίου με πολυμερισμό πλάσματος και με οξειδωτικό πολυμερισμό του θειοφαινίου και του διθειοφαινίου στην αέριο φάση με AsF^[44].

Η χημική σύνθεση των πολυθειοφαινίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους : με οξειδωτικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας χλωριούχο σίδηρο, μέθοδος η οποία είναι η πιο απλή ^[49,56], και με πολυσυμπύκνωση οργανομεταλλικών παραγώγων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το νικέλιο ή το παλλάδιο ^[49,57,58]. Η σύζευξη Grignard είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος με μεγάλη ποικιλία οργανομεταλλικών συμπλόκων που περιέχουν άλλα μέταλλα, όπως είναι το νικέλιο ή ο ψευδάργυρος ^[49].



Τα πολυθειοφαίνια που παράγονται από χημικό πολυμερισμό πρέπει στη συνέχεια να υποστούν ντοπάρισμα. Τα ντοπαρισμένα πολυμερή από χημικό πολυμερισμό έχουν χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας από τα αντίστοιχα πολυμερή που παρασκευάστηκαν μέσω ηλεκτροπολυμερισμού ^[55].

Η ηλεκτροχημική σύνθεση των πολυθειοφαινίων αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1981, με υμένια αγωγιμότητας 10⁻³ έως 10⁻¹ S/cm ^[44,59]. Το μήκος σύζευξης για το ντοπαρισμένο πολυθειοφαίνιο χημικού πολυμερισμού είναι περίπου 11 δακτύλιοι, ενώ το αντίστοιχο μήκος για πολυθειοφαίνια παρασκευασμένα με ηλεκτροπολυμερισμό κυμαίνεται από 15 έως 20 δακτυλίους ^[46]. Τα περισσότερα αγώγιμα πολυθειοφαίνια παράγονται σε άνυδρους απρωτικούς διαλύτες με υψηλή διηλεκτρική σταθερά και χαμηλή τάση απομάκρυνσης ηλεκτρονίων, όπως είναι το ακετονιτρίλιο, το βενζονιτρίλιο, το νιτροβενζόλιο και το ανθρακικό προπυλένιο. Η χρήση του ακετονιτρίλίου γενικά, οδηγεί σε εύθρυπτες αποθέσεις, λεπτές σαν σκόνη ή σε εύθρυπτα υμένια πολυθειοφαινίου με αγωγιμότητες μεταξύ 0.02 και 10 S/cm. Η χρήση του βενζονιτρίλίου, του νιτροβενζόλιο ή του ανθρακικού προπυλενίου οδηγεί στην παραγωγή συμπαγών υμενίων που μπορούν να αφαιρεθούν από το ηλεκτρόδιο διατηρώντας τη μορφή τους (ελεύθερα στεκόμενα υμένια / free-standing films), με αγωγιμότητες μεγαλύτερες από 100 S/cm.

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται το πολυ (2,5 –θειοφαίνιο) με συνδέσεις στην α,α΄ διεύθυνση και το πολυ (2,4-θειοφαίνιο) με συνδέσεις στην α,β΄ διεύθυνση ^[59-61].



Η μορφολογία των υμενίων πολυθειοφαινίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η φύση των μονομερών και γενικότερα των πρώτων υλών.

Υμένια μικρού πάχους (10² έως 2 x10³ Å) έχουν ιδιαίτερα ομοιογενή επιφάνεια, ενώ αυξάνοντας το πάχος του υμενίου η επιφάνειά του γίνεται λιγότερο ομοιογενής.

Συγκεκριμένα, σε υμένια μεγάλου πάχους παρατηρείται κοκκώδης δομή, η οποία περιέχει ατέλειες σε βαθμό που εξαρτάται από το πολυμερές και το μέσο ντοπαρίσματος [46].

Γενικά, τα πολυθειοφαίνια ηλεκτροαποτίθενται παρουσία ενός ανιόντος μικρού μεγέθους, προερχόμενου από ισχυρό οξύ (π.χ. ανιόντα υπερχλωρικά, τετραφθοροβορικά και εξαφθοροφωσφορικά) ενωμένα με κατιόντα λιθίου ή τετρααλκυλοαμμωνιακά κατιόντα. Η φύση του ανιόντος επηρεάζει πολύ την μορφολογία και τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των πολυθειοφαινίων που παράγονται ηλεκτροχημικά. Αρωματικά ανιόντα δεν οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερούς ή οδηγούν στο σχηματισμό μικρής ποσότητας πολυμερούς με χαμηλό βαθμό ντοπαρίσματος και χαμηλή αγωγιμότητα, αντίθετα με ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση της πολυπυρρόλης

Η αγωγιμότητα των παραγόμενων υμενίων, καθώς και οι μηχανικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από το σύστημα του ηλεκτροπολυμερισμού (διαλύτης, ηλεκτρολύτης, εφαρμοζόμενο δυναμικό, κλπ). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι τιμές αγωγιμότητας (μετρημένες με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων) υμενίων πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με σαρώσεις του δυναμικού από 0 έως +3 V σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει 0.1 Μ θειοφαίνιο και 0.2 Μ ηλεκτρολύτη. Από τις τιμές αυτού του πίνακα φαίνεται η επίδραση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στις τιμές της αγωγιμότητας ^[45].

Διαλύτης	Ηλεκτρολύτης	Αγωγιμότητα υμενίου(S/cm)
Ακετονιτρίλιο	Υπερχλωρικό λίθιο	3.5 x10 ⁻¹
	(L1ClO ₄)	. 5
Ακετονιτρίλιο	Τετραφθοροβορικό	2.0 x10 ⁻²
	τετραβουτυλεναμμώνιο	
	(Et ₄ NBF ₄)	
Ακετονιτρίλιο	Εξαφθοροφοσφωρικό	2.5 x10^{-3}
	τετραβουτυλεναμμώνιο	
	(Bt_4NPF_6)	
Βενζονιτρίλιο	Υπερχλωρικό λιθιο	5.5 x10 ⁻⁵
2	(LiClO ₄)	
Βενζονιτρίλιο	Τετραφθοροβορικό	4.5 x10 ⁻²
	τετραβουτυλεναμμώνιο	
	(Et ₄ NBF ₄)	
Βενζονιτρίλιο	Εξαφθοροφοσφωρικό	1.8 x10 ⁻²
	τετραβουτυλεναμμώνιο	
	(Bt ₄ NPF ₆)	
νακας 2.1. Ηλεκτρική αγα	ογιμότητα υμενίων πολυθειοφ	οαινίου, παρασκευασμένων σε
φορα ηλεκτρολυτικά διαλ	ύματα [45]	

Στο Σχήμα 2.16 αναπαρίσταται η μεταφορά ενός διπολαρονίου πάνω σε μια αλυσίδα πολυθειοφαινίου (intrachain transport). Το διπολαρόνιο, του οποίου το μήκος εκτείνεται εντός λίγων δακτυλίων θειοφαινίου, μεταφέρεται πάνω στην αλυσίδα αναδιατάσσοντας απλούς και διπλούς δεσμούς και σε αυτήν την κίνηση μαζί με το φορτίο που περικλείει αποδίδεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρατηρείται.



Στο Σχήμα $2.16(\beta)$ φαίνεται η μεταπήδηση ενός διπολαρονίου στο πολυπαραφαινυλένιο. Η διαδικασία της μεταπήδησης του φορέα από την μια αλυσίδα στην άλλη δεν συνοδεύεται από μεταβολή της ενέργειας συνολικά, αφού όλη την ενέργεια που χάνει μια αλυσίδα την κερδίζει η άλλη. Όμως, ο ενεργειακός φραγμός, δηλαδή η ενέργεια ενεργοποίησης που χαρακτηρίζει τη μεταπήδηση του φορέα, μπορεί να είναι σημαντική και αυτό εξαρτάται από το πλήθος των ατόμων άνθρακα που πρέπει να μετατοπισθούν, ώστε να επιτευγθεί η κατάλληλη αληλουγία απλών-διπλών δεσμών στις δύο αλυσίδες^[39]. Αν και η τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου για πολυμερή με μεγάλη συγκέντρωση προσμίξεων, καλό

προσανατολισμό των αλυσίδων και καλή κρυσταλλικότητα, πλησιάζει εκείνη των μετάλλων.

2.6.1 Εφαρμογές

Ένας αριθμός εφαρμογών έχει προταθεί για τα αγώγιμα πολυθειοφαίνια, αλλά κανένας δεν έχει εμπορευματοποιηθεί. Πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν τρανζιστορς επίδρασης-πεδίου^[41], διατάξεις ηλεκτροφωταύγειας, ηλιακά κύτταρα, φωτοχημικές αντιστάσεις, μη γραμμικές οπτικές συσκευές^[42], μπαταρίες, διόδους, και χημικούς αισθητήρες^[43]. Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν δύο κατηγορίες εφαρμογών για τη διεξαγωγή πολυμερών. Στατικές εφαρμογές βασίζονται στην ενδογενή αγωγιμότητα των υλικών, σε συνδυασμό με την ευκολία επεξεργασίας και ιδιοτήτων των υλικών κοινά σε πολυμερή υλικά. Δυναμικές εφαρμογές χρησιμοποιούν μεταβολές στις αγώγιμες και οπτικές ιδιότητες, που προκύπτουν είτε από την εφαρμογή του ηλεκτρικού δυναμικού ή από περιβαλλοντικά ερεθίσματα.

Επιπλέον, τα ανόργανα υλικά που συνδυάζονται με P3HT (π.χ. $\text{TiO}_2^{[48,49]}$, ZnO^[50], carbon nanotubes^[51], phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester^[52]) αποτελούν ιδανικά στοιχεία για φωτοβολταϊκά μικρού κόστους. Οι ηλιακές κυψελίδας με βάση το P3HT έχουν φτάσει αποδόσεις της τάξης περίπου 5%^[52].

2.7 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) -(PEDOT:PSS)

Το PEDOT είναι ένα αγώγιμο και διαφανές συζυγές πολυμερές που όμως δεν είναι διαλυτό στους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους διαλύτες με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να γίνει διάλυμα και να αναπτυχθεί σε λεπτά υμένια. Για να γίνει διαλυτό πρέπει να πολυμεριστεί με ένα υλικό με καλή διασπορά στο νερό όπως είναι το PSS. Το αποτέλεσμα του υδατικού οξειδωτικού πολυμερισμού του μονομερούς EDOT στην παρουσία του PSS (polystyrene sulfonic acid) είναι το PEDOT:PSS που είναι ένα υδάτινο διάλυμα με μπλε σκούρο χρώμα. Το PEDOT ειναι εμπλουτισμένο με θετικούς φορείς ενώ το PSS σταθεροποιεί αυτά τα θετικά φορτία και διαλύει τα συσσωματώματα του PEDOT στο νερό. Τελικά το PEDOT:PSS δεν είναι πραγματικά διαλυτό στο νερό απλά η αντίδραση δημιουργεί ένα σταθερό μικροδιάλυμα των σωματιδίων του πολυμερούς σε τζελοειδή μορφή.

Με το διάλυμα PEDOT:PSS μπορούν να δημιουργηθούν λεπτά υμένια με διάφορες υγρές τεχνικές όπως printing και spin coating που να είναι αρκετά διαφανή και με μια καλή αγωγιμότητα. Ένα άλλο πλεονέκτημά του συγκριτικά με τα μέταλλα ή οξείδια είναι ότι μπορεί να διαμορφωθεί σε διάφορες γεωμετρίες στην μικροκλίμακα ή στην νανοκλίμακα με λιθογραφία.

Η δομή του συστήματος φαίνεται στο Σχήμα 2.17. Στο μοντέλο αυτό φαίνεται ότι τα τμήματα του PEDOT που αποτελείται από 6-18 επαναλαμβανόμενα κομμάτια είναι ισχυρά κολλημένα με ηλεκτροστατικές δυνάμεις πάνω στις αλυσίδες του PSS που έχουν πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Η αγωγιμότητα που παρουσιάζει το PEDOT:PSS μπορεί να αποδοθεί στη διευθέτηση των αλυσίδων του PEDOT μέσα σε μια μεγαλύτερη δομή, αυτή των ενυδατωμένων τζελ σωματιδίων του PSS. Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται από 90-95% νερό. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι 20-70nm και κάθε σωματίδιο περιέχει πολλές αλυσίδες του PEDOT^[40]. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεό που να δημιουργεί όμως ένα σταθερό διάλυμα εξαρτάται από τον λόγο του PEDOT προς το PSS και επιτυγχάνεται με αύξηση του PSS. Τα τζελ σωματίδια του PEDOT:PSS έχουν εξαιρετικές ιδιότητες για δημιουργία λεπτών υμενίων και επικαλύψεων διαφόρων υποστρωμάτων.



Για υψηλή αγωγιμότητα πρέπει να υπάρχει μικρή περιεκτικότητα σε PSS. Σε αντίθεση για εφαρμογές ως hole injection layers σε OLEDs πρέπει να έχει υψηλότερη

περιεκτικότητα σε PSS, μικρότερα σωματίδια και χαμηλότερη αγωγιμότητα. (Πίνακας 2.2)

PEDT:PSS Ratio	Solids Content, Approximate (%)	Conductivity, Approximate (S/cm)	Typical Application
1:2.5	1.3	10	Conductive coatings
1:2.5	1.3	1	Antistatics
1:6	1.5	10^{-3}	OLEDs
1:20	3	10^{-5}	Passive matrix displays

Γενικότερα, η αγωγιμότητα με το μέγεθος των σωματιδίων είναι στενά συνδεδεμένα. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο μικρότερη είναι η αγωγιμότητα. Ακόμα, όσο μειώνεται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων τόσο μειώνεται και το ιξώδες του διαλύματος^[40].

2.7.1 Ντοπάρισμα του PEDOT

Η προσθήκη προσμίξεων στο PEDOT πραγματοποιείται συνήθως μέσω του πολυηλεκτρολύτη PSS. Η εισαγωγή του αντιστοιχεί σε προσθήκη πρόσμιξης p-τύπου αφού η δράση του οδηγεί σε οξείδωση της αλυσίδας. Το PEDOT δεν λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων αλλά δέχεται πρωτόνια από τις ομάδες θείου του PSS. Κάθε δακτύλιος στυρολίου περιέχει μια όξινη σουλφονομάδα SO3H. Ένας π-δεσμός (C=C) του μονομερούς EDOT ανοίγει και ένα κατιόν H^+ συνεισφέρεται από το οξύ (Σγήμα 2.18). Ως συνέπεια τούτου, το συγκεκριμένο τμήμα της αλυσίδας PEDOT φορτίζεται θετικά και έλκει ισχυρά το οξύ (αφού αυτό λόγω απομάκρυνσης του Η⁺ φορτίζεται αρντητικά). Δεδομένου ότι αυτό συμβαίνει σε πολλά σημεία των αλυσίδων, τα δύο πολυμερή εμφανίζονται ισχυρά συνδεδεμένα (ιοντική αλληλεπίδραση) τόσο που δεν μπορούν να χωριστούν με τριχοειδείς μεθόδους ηλεκτροφόρησης. Ο ρόλος του PSS λοιπόν είναι διπλής φύσεως. Πρώτον, βοηθά στην διασπορά των τμημάτων (αλυσίδων) περιβάλλον και δεύτερον, λειτουργεί σαν PEDOT στο υδατικό οορέας αντισταθμιστικών ιόντων για την σταθεροποίηση της p-προσθήκης^[40]. Εκτός του πολυηλεκτρολύτη PSS πρόσθετα πρόσμιξης (dopants) για το PEDOT αποτελούν και άλλες ουσίες όπως το Tosylate ή ανόργανα υλικά όπως phosphomolybdate κλπ.



Η ευσταθής κατάσταση μιας ουδέτερης αλυσίδας, απαιτεί την ελαχιστοποίηση της ενέργειας των χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Αν η προσθήκη ή η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από μια π-κατάσταση οδηγεί σε αύξηση αυτής της ενέργειας (ιονισμένη αλυσίδα), καλούμε το σύστημα μη-εκφυλισμένο (στην περίπτωση όπου δεν έχουμε μεταβολή το σύστημα καλείται εκφυλισμένο). Στα μη-εκφυλισμένα συστήματα, όπως και στο PEDOT, η προσθήκη ή η απόσπαση του ηλεκτρονίου προκαλεί για ενεργειακούς λόγους μια δομική «χαλάρωση» στο μακρομόριο. Το διαταραγμένο τμήμα της αλυσίδας μαζί με το εντοπισμένο φορτίο που περικλείει, ονομάζεται πολαρόνιο (polaron). Ως συνέπεια αυτού, είναι η δημιουργία δύο συμμετρικών πολαρονικών ενεργειακών σταθμών εντός του ενεργειακού χάσματος, επάνω και κάτω από τη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Η προσθήκη ή η απόσπαση ενός ακόμη ηλεκτρονίου θα οδηγήσει στη δημιουργία ενός δεύτερου πολαρονίου. Τα δύο πολαρόνια μπορούν να υπάρξουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο ή να συνδυαστούν και να δώσουν ένα διπολαρόνιο (bipolaron). Η συγκέντρωση των πολαρονίων και διπολαρονίων εξαρτάται από τον βαθμό της προσθήκης προσμίξεων, τα μήκη των αλυσίδων και το περιβάλλον (για παράδειγμα την παρουσία διαλυτών). Στο πολυθειοφαίνιο η δομική παραμόρφωση των πολαρονίων (ή διπολαρονίων) εξαναγκάζουν τον δακτύλιο τύπου benzenoid να ματατραπεί σε ένα quinoid, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί [38].

Στο Σχήμα 2.19, μπορεί να παρατηρήσει κανείς τις τρείς καταστάσεις που μπορεί να υπάρξει μια αλυσίδα πολυθειοφαινίου, πριν και κατά την διάρκεια της οξείδωσης (προσθήκη προσμίξεων p-τύπου). Το πιο πιθανό αποτέλεσμα της οξείδωσης μιας ουδέτερης αλυσίδας πολυθειοφαινίου είναι αρχικά η δημιουργία ενός πολαρονίου και έπειτα με απόσπαση ενός ακόμα ηλεκτρονίου από την αλυσίδα, σχηματίζεται ένα διπολαρόνιο. Στο σχήμα φαίνονται επίσης οι φάσεις (περιοχές) Β και Q. Η φάση Q αντιπροσωπεύει τα διαταραγμένα τμήματα της αλυσίδας που φέρουν φορτίο (διπολαρόνια) ενώ η B, η οποία είναι ενεργειακά σταθερότερη, τα ουδέτερα τμήματα αυτής ^[38].



2.7.2 Αγωγιμότητα στο PEDOT:PSS

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας, δηλαδή ο τρόπος που μεταφέρονται οι φορείς φορτίου (ηλεκτρικό φορτίο μαζί με την περιοχή των διαταραγμένων χημικών δεσμών που το περιβάλλει), στο εσωτερικό αυτών των υλικών δεν είναι ακόμη ξεκάθαρος. Η κίνηση των φορέων κατά μήκος μιας αλυσίδας ή από μια αλυσίδα σε μια γειτονική, οφείλετει στην ύπαρξη και επικάλυψη των p_z τροχιακών. Η μεταφορά των φορέων στην ίδια αλυσίδα (intrachain transport) κάνει τα αγώγιμα πολυμερή αγωγούς σχεδόν-μιας διάστασης (quasi-one dimensional conductors), αφού η κίνηση των φορέων

εμποδίζεται από ατέλεις της δομής της αλυσίδας, καθώς και από το πεπερασμένο μήκος αυτής. Η μεταπήδηση των φορέων από μια αλυσίδα σε κάποια άλλη καλείται "interchain transport". Η ικανότητα μεταπήδησης ενός φορέα εξαρτάται από τη μορφολογία των αλυσίδων (ευθυγραμμισμένες ή συσπειρωμένες-coil like) και πιο συγκεκριμένα από την ευθυγράμμιση των p_z τροχιακών τους. Έτσι, η επικάλυψη των p_z τροχιακών επιτρέπει στα π-ηλεκτρόνια να μεταβούν από τη μια αλυσίδα στην άλλη κάλλη κάνοντας το πολυμερές να μην είναι αυστηρά αγωγός μιας διάστασης.

2.7.3 Εφαρμογές PEDOT:PSS

Το PEDOT: PSS βρίσκει πολλές εφαρμογές κυρίως σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις:

- Αντιστατικές επικαλύψεις: Σε οθόνες CRT για να μην έλκεται η σκόνη και να αυξάνεται η φωτοαντίθεση. Για τέτοιες χρήσεις χρειάζεται διάλυμα με λιγοστά μεγάλα σωματίδια, μεγάλη πρόσφυση στο γυαλί και επιφανειακή αντίσταση. Ακόμα, άλλες εφαρμογές ως αντιστατικές επικαλύψεις είναι σε οθόνες, υφάσματα, προστατευτικά υμένια, πολωτές, κτλ.

- Ηλεκτρικά αγώγιμες επικαλύψεις: Οι αγώγιμες επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για να άγουν το ρεύμα που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία της διάταξης. Έτσι χρειάζονται επικαλύψεις μεγάλης αγωγιμότητας. Στις περισσότερες τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιείται ως διάφανος αγωγός. Το πάχος πρέπει να ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε να επιτυγχάνεται η αναγκαία διαπερατότητα που θα έχει το υμένιο.

- Διαφανής αγωγός σε φωσφορίζουσες διατάξεις: Σε ανόργανες φωσφορίζουσες διατάξεις τα στρώματα εκπομπής βρίσκονται μεταξύ δύο αγώγιμων στρωμάτων που το ένα από αυτά πρέπει να είναι διάφανο. Το διάφανο αυτό ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι από PEDOT:PSS, να αντικαταστήσει δηλαδή το μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενο ITO. Παρόλο που δεν έχει τόσο καλές ιδιότητες όπως το ITO, μπορεί όμως να εναποτεθεί με πολύ εύκολες και φθηνές τεχνικές, όπως το printing, πράγμα που δεν μπορεί να γίνει με το ITO. Επίσης, το PEDOT:PSS δημιουργεί εύκαμπτα υμένια, ενώ το ITO είναι εύθραυστο.

-PEDOT layers με ηλεκτρονικές ιδιότητες: PEDOT:PSS σαν hole-injection layer σε OLEDs μεταξύ του ηλεκτροδίου (ITO) και του emissive layer. Επίσης, εκτός από την υποβοήθηση στην έκχυση οπών, βοηθά και στο να λειαίνει την τραχεία επιφάνεια του ITO, με αποτέλεσμα να μειώνονται τα μικροβραχυκυκλώματα στα OLEDs, πράγμα που με τη σειρά του αυξάνει το χρόνο ζωής των διατάξεων^[40].

- PEDOT:PSS για φωτοβολταϊκά: Συνήθως το PEDOT:PSS χρησιμοποιείται ως ένα στρώμα μεταξύ των ενεργών στρωμάτων και της ανόδου (ITO ή κάποιου άλλου μετάλλου) του φωτοβολταϊκού ώστε να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση στις διατάξεις. Η παρουσία του βοηθά στη μεταφορά των οπών στην άνοδο και μπλοκάρει τα εξιτόνια. Ακόμα, λειαίνει την επιφάνεια του ITO και προφυλάσσει το ενεργό layer από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και τέλος, εμποδίζει τη διάχυση του υλικού της ανόδου μέσα στο ενεργό layer, πράγμα που μπορεί να δημιουργήσει πολλά προβλήματα^[38].

- Αγώγιμο layer σε οργανά τρανζίστορ λεπτών υμενίων: Οι επαφές της πύλης του απαγωγού και της πηγής κατασκευάζονται με PEDOT:PSS. Επίσης βιβλιογραφία έχει αναφερθεί και χρήση του για τη κατασκευή του διαύλου^[40].



2.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2

[1] R. G. Linford, Electrical and electrochemical properties of ion conducting polymers, in "Applications of Electroactive Polymers", ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.1-28.

[2] Ι. Χρ. Σιμιτζής, «Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 31-62.

[3] A. Moliton, Ion implantation doping of electroactive polymers and device fabrication in "Handbook of Conducting Polymers", 2nd ed., ed. T.A. Skotheim, R.I. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, pp. 589-638.

[4] P. J. S. Foot, A. B. Kaiser, Conducting Polymers, in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 2004, pp. 513-550.

[5] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar. Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, Mat. Chem. Phys., 61 (1999) 173-191.

[6] B. Stanley Pons, "Electrically conductive polyparaphenylene polymers and methods for their applications", US Patent 4,911,801, Mar. 27, 1990.

[7] H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, "Contemporary polymer chemistry", (3rd ed.), Pearson Education, Inc, USA, 2003, pp. 717-721.

[8] R. A. Wallace, Effect of membrane matrix on the transport of potassium ions, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 2855-2859.

[9] E. D. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Academic Press, New York, 1982, pp. 1-55.

[10] J. L. Crowley, R.A. Wallace, R.H. Bube, Ionic transport in a sulfonated polystyrene-polyethylene copolymer, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 14 (1976) 1769-1787.

[11] H. J. Tai, W. Y. Chiu, L. W. Chen, L. H. Chu, Study on the Crystallization Kinetics of PP/GF Composites, J. Appl. Polym. Sci., 42 (1971) 3111-3122.

[12] D. D. Eley, D. Leslie, Adsorption of water on solid proteins with special reference to hemoglobin, Adv. Chem. Phys., 7 (1964), 238-258.

[13] T. J. Lewis, R. Toomer, Time-of-flight studies of charge-carrier mobility in hydrated bovine serum albumin, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 77 (1981) 2087-2104.

[14] G. Zotti, Electrochemical synthesis of polyheterocycles and their applications, in "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 137-170.

[15] J. Roncali, Conjucated poly(thiophene): Synthesis, Functionalization and Applications, Chem. Rev., 92 (1992), 711-738.

[16] D. Fichou, G. Horowitz, Molecular and Polymer Semiconductors, Conductors, and Superconductors: Overview, in "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", Elsevier, 2006, pp. 5748-5757.

[17] A. Sezai Sarac, Electropolymerization, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2006, pp. 1-26.

[18] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, Review, Potentiometric ion sensors based on conducting polymers, Electroanalysis, 15 (2003), 366-374.

[19] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of a concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12 (1974), 11-20.

[20] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, Phys. Rev. Lett., 39 (1977), 1098-1101.

[21] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x, JCS Chem. Comm., 16 (1977), 578-580.

[22] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, Electrical properties of polyacetylene with various cis-trans compositions, Makromol. Chem., 179 (1978), 1565-1573.

[23] E. Riande, R. Díaz-Calleja, "Electrical properties of polymers", Marcel Dekker, New York, 2005, pp. 593-599.

[24] Z. Gao, C. Kvarnström, A. Ivaska, Electrochemical impedance spectroscopic study of electropolymerized poly(paraphenylene) film on platinum electrode surface, Electrochim. Acta, 39 (1994), 1419-1425.

[25] A. D. Schlüter, Synthesis of Poly(para-pheynylene)s, in "Handbook of Conducting Polymers", (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 209-224.

[26] P. Zarras, P. Irvin, Electrically Active Polymers, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 88-134.

[27] P. C. Lacaze, S. Aeiyach, J. C. Lacroix, Poly(p-phenylenes): Preparation Techniques and Properties, in "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Vol 2, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 205-270.

[28] G. Heimel, P. Puschnig, M. Oehzelt, K. Hummer, B. Koppelhuber-Bitschnau, F. Porsch, C. Ambrosch-Draxl, R. Resel, Chain-length-dependent intermolecular packing in polyphenylenes: A high pressure study, J. Phys.: Condens. Matter., 15 (2003), 3375-3389.

[29] M. Jamal Deen, Organic semiconductor devices, in "Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering", J. Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 419-429.

[30] N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering, Prog. Polym. Sci., 32 (2007), 876-921.

[31] N. Toshima, S. Hara, Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers, Prog. Polym. Sci., 20 (1995), 155-183.

[32] A. C. Grimsdale, K. Müllen, Polyphenylene-type emissive materials: Poly(para- phenylene)s, polyfluorenes, and ladder polymers, Adv. Polym. Sci., 199 (2006), 1-82.

[33] S. P. Huang, G. S. Huang, S. A. Chen, Deep blue electroluminescent phenylene-based polymers, Synth. Met., 157 (2007), 863-871.

[34] R. M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska A, A spectroelectrochemical study on electrochemically synthesized poly(thienyl biphenyl) film, Synth. Met., 129 (2002), 135-145.

[35] R. M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska, In situ UV–vis and FTIR attenuated total reflectance studies on the electrochemically synthesized copolymer from biphenyl and 3-octylthiophene, J. Electroanal. Chem., 512 (2001), 36-48. 36.

[36] I. Cianga, Y. Yagci, New polyphenylene-based macromolecular architectures by using well defined macromonomers synthesized via controlled polymerization methods, Prog. Polym. Sci., 29 (2004), 387-399.

[38] Διπλωματική Εργασία Ευαγγέλη Χαράλαμπου, Δ.Π.Μ.Σ. «Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες»

[39] M. M. de Kok, M. Buechel, S. I. E. Vulto, P. van de Weijer, E. A. Meulenkamp, S. H. P. M. de Winter, A. J. G. Mank, H. J. M. Vorstenbosch, C. H. L. Weijtens and V. van Elsbergen, Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, phys. stat. sol. (a) 201, No. 6, 1342–1359 (2004)

[40] M. M. de Kok, M. Buechel, S. I. E. Vulto, P. van de Weijer, E. A. Meulenkamp, S. H. P. M. de Winter, A. J. G. Mank, H. J. M. Vorstenbosch, C. H. L. Weijtens and V. van Elsbergen, Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, phys. stat. sol. (a) 201, No. 6, 1342–1359 (2004)

[41] Garnier, F. Field-Effect Transistors Based on Conjugated Materials. In Electronic Materials: The Oligomer Approach (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. ISBN 3-527-29438-4

[42] Harrison, M. G.; Friend, R. H. Optical Applications. In Electronic Materials: The Oligomer Approach (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. ISBN 3-527-29438-4

[43] Martina, V.; Ionescu, K.; Pigani, L.; Terzi, F.; Ulrici, A.; Zanardi, C.; Seeber, R. Anal. Bioanal. Chem. **2007**, 387, 2101-2110.

[44] Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 4108-4110.

[45] Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. Science 1998, 280, 1741–1744.

[46] Raja, M.; Lloyd, G. C. R.; Sedghi, N.; Eccleston, W.; Lucrezia, R. D.; Higgins, S. J. J. Appl.Phys. 2002, 92, 1441–1445.

[48] Coakley, K. M.; McGehee, M. D. Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3380–3382.

[49] van Hal, P. A.; Christiaans, M. P. T.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Janssen, R. A. J. J. Phys.Chem. B 1999, 102, 4352–4359.

[50] Günes, S.; Sariciftci, N. S. Inorg. Chim. Acta 2008, 361, 581–588.

[51] Giulianini, M.; Waclawik, E. R.; Bell, J. M.; Scarselli, M.; Castrucci, P.; Crescenzi, M. D.; Motta, N. Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 143116–143119.

[52] Ma, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1617–1622.

[53] E. Riande, R. Díaz-Calleja, "Electrical properties of polymers", Marcel Dekker, New York, 2005, pp 575-577, 584-588, 593-599.

[54] H. Naarman, Perconjucated organic polymers-early synthesis attempts and applications, in "Handbook of Conductive Molecules and Polymers", Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 97-136.

[55] P. Zarras, J. Irvin, Electrically active polymers, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.6, John Wiley & Sons, New York, 2004, pp. 88-134.

[56] D. J. Walton, J. Phillip Lorimer, "Polymers", Oxford University Press, 2000, pp. 131-137.

[57] A. Pron, I. Kulszewicz, D. Billaud, J. Przyluski, Organic metals. Reaction of FeCl3 with polyacetylene, (CH)x, and poly-(p-phenylene), (p-C6H4)x, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 15 (1981), 783-784.

[58] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, Influence of FeCI3 dopant on the electrical conductivity of pyrolysed aromatic polymers, J. Mater. Sci., 31 (1996), 1615-1620

[59] R.E. Hummel, "Electronic Properties of Materials", 3rd ed., Springel-Verlag, New York, 2001, pp. 62-70, 104-112, 129-131.

[60] M. Mastragostino, Electrochromic devices, in "Applications of Electroactive Polymers", ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.223-249.

[61] W. H. Smyrl, M. Lien, Electrical and electrochemical properties of electrochemically conducting polymers, in "Applications of Electroactive Polymers", ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp. 29-74.

[62] J. L. Bredas, R.R. Chance, R. Silbey, Theoretical studies of charged defect states in doped polyacetylene and polyparaphenylene, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 77 (1981), 319-332.

[63] A. R. Bishop, D. K. Campbell, K. Fesser, Polyacetylene and relativistic field theory models, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 77 (1981), 253-264.

[64] R. H. Friend, N. C. Greenham, Electroluminescence in conjugated polymer, in "Handbook of Conductive Polymers", (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 823-846.

[65] Δέσποινα Τριάντου, "Ηλεκτρικά Αγώγιμα Συμπολυμερή Βάσεως Πολυφαινυλενίων", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2008

[66] Κουρέλη Σοφία, «Παρασκευή Υμενίων Αγώγιμων Πολυμερών μέσω Ηλεκτροπολυμερισμού για εφαρμογή τους σε Φωτοβολταϊκά κελιά», Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2011

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πολυοξομεταλλικές ενώσεις (Polyoxometalates, POMs)

3.1 Δομή & Ιδιότητες

Τα υβριδικά υλικά με βασική σύσταση POM/πολυμερές συνδυάζουν τις μοναδικές οπτικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες των πολυοξομεταλλικών ενώσεων (polyoxometalates, POMs) με την εύχρηστη ευπλαστότητα και σταθερότητα των πολυμερικών υλικών^[1-4]. Τα συνδυαζόμενα υβριδικά υλικά POM/πολυμερές καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος ερευνών και κατά συνέπεια εφαρμογών σε πολλούς και ποικίλους τεχνολογικούς τομείς, όπως στην Οπτική, στην Ηλεκτρονική, στη Βιολογία, Φαρμακευτική, κατάλυση αντιδράσεων, κ.α.

Όσον αφορά τα, πλέον γνωστά, πολυμερή, εξαιτίας της πολυγρησιμότητάς τους, της εύκολης επεξεργασίας τους και του φθηνού κόστους, είτε οργανικών είτε ανόργανων, κατέχουν επίκεντρη θέση στην βασική τεχνολογική έρευνα και στις σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές. Η συχνότατη χρήση τους ως περιβάλλοντα ή διάμεσα υλικά (host materials), γνωστά ως πολυμερικές μήτρες, οφείλεται στην ιδιότητα να «φιλοξενούν» ή να μεταφέρουν εντός τους ανόργανα στοιχεία με συγκεκριμένες ιδιότητες, σχηματίζοντας έτσι σύνθετα υλικά που συνδυάζουν, και σε μερικές περιπτώσεις ενισχύουν, τις επιθυμητές ιδιότητες των δύο συστατικών μερών, δηλαδή του πολυμερούς και του «φιλοξενούμενου» στοιχείου/συστατικού. Επιπλέον, λόγω της ταχείας ανάπτυξης της Νανοτεχνολογίας, τα πολυμερή μπορούν να γρησιμοποιηθούν σαν μέσα συσσώρευσης και σταθεροποίησης νανο-δομικών μονάδων (nano-building blocks)^[3], σαν μετεξέλιξη των παραδοσιακών μικρο-δομικών μονάδων (micro-building blocks), τα οποία ενισχύουν την μηχανική αντοχή, την θερμική και γημική σταθερότητα^[4] και γενικά τις λειτουργίες των πολυμερικών υλικών, ξεπερνώντας το ελάττωμα της μικρής οπτικής διαπερατότητας που εμφάνιζαν τα δεύτερα.

Τα πολυοξομεταλλικά ανιόντα (polyoxometalates) ή POM είναι διακριτά μοριακά καθορισμένα, πολυατομικά ϊόντα τα οποία αποτελούν μοριακές συστάδες, μεταλλικών οξειδίων μετάβασης (transition metal oxide clusters). Σχηματίζονται από πέντε στοιχεία μετάπτωσης^[5] (W, Mo, V, Nb, Ta), τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με κοινά άτομα οξυγόνου. Σχηματίζουν μια τρισδιάστατη δομή, μεγέθους από ένα έως μερικά nm, η μορφή της οποίας ποικίλει, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχεδιάγραμμα, ενώ πλήθουν και οι χημικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες.



Η δομή αυτή των μεταλλικών στοιχείων μετάπτωσης μπορεί επίσης να περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα ετεροάτομα, όπως το Πυρίτιο (Silicon, Si) ή ο Φώσφορος (Phosphorus, P) τα οποία μοιράζονται κοινά άτομα οξυγόνου με την υπόλοιπη δομή. Για παράδειγμα το Φωσφοβολφραμικό οξύ (Phosphotungstic acid), με χημικό τύπο H₃PW₁₂O₄₀, αποτελείται από μια δομή δώδεκα οκταεδρικών οξυανιόντων Βολφραμίου, γύρω από ένα κεντρικό άτομο Φωσφόρου, όπως φαίνεται και στη σχηματική αναπαράσταση που ακολουθεί:



Το πρώτο παράδειγμα πολυοξομεταλλικής χημικής ένωσης ήταν το Ammonium Phosphomolybdate, το οποίο βασίζεται στο ανιόν $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ που ανακαλύφθηκε το 1826. Το ανιόν αυτό έχει την ίδια δομή με το phosphotungstate, του οποίου η δομή καθορίστηκε το 1934 και είναι γνωστή σαν δομή του Keggin. Η δομή αυτή έχει γενικό

τύπο $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, όπου X είναι το ετεροάτομο (συνήθως P^{5+} , Si^{4+} , ή B^{3+}), M είναι το άτομο προσθήκης (συνήθως Βολφράμιο, Μολυβδένιο ή Βανάδιο) και Ο το Οξυγόνο^[5].

Μια σημαντική ιδιότητα που παρουσιάζουν ορισμένα POM είναι ότι είναι ισχυρά οξέα κατά Bronsted-Lowry^[5]. Η ιδιότητα αυτή τα καθιστά ιδανικούς καταλύτες σε αντιδράσεις όπως εστεροποίηση (=διαδικασία κατά την οποία προκύπτουν εστέρες από την αντίδραση αλκοολών με καρβονικά οξέα), υδρόλυση, αλκυλίωση Fiedel-Crafts (=σχηματισμός κατιόντος αλκυλίου με απόσπαση ενός αλογόνου από το αρχικό αλκυλαλογονίδιο-μια αλυσωτή αντίδραση η οποία σταματάει όταν δεν υπάρχουν πλέον εξωτερικής δακτύλιο, γρήζει διαθέσιμα υδρογόνα στον για αυτό παρεμπόδισης/κατάλυσης) και στον αλυσωτό πολυμερισμό «διάνοιξης δακτυλίου»^[5]. Επίσης, τα POM μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν οξειδοαναγωγικοί καταλύτες στην οξείδωση αλκοολών και σουλφίδων καθώς και στην εποξείδωση ολεφινών (δηλαδή αλκενίων=ακόρεστοι υδρογονάναθρακες με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς στο μόριό τους), επειδή μπορούν να εκδηλώνουν γρήγορες και αναστρέψιμες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ενώ αυτή η ιδιότητά τους, υπό συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας, καθιστά τα POM κατάλληλα για τη χρήση τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως οπτικοί διακόπτες (optical switches), μνήμες, κ.α. Επιπλέον, κάποια μόρια ΡΟΜ μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μεταφορά ή/και την συντεταγμένη αντίδραση (coordination interactions) συγκεκριμένων στοιχείων (π.χ. σπάνιες γαιές), διαδικασία κατά την οποία προσδίδονται στα ΡΟΜ μαγνητικές, και άλλες μοναδικές ιδιότητες.

Ωστόσο, οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις, έχουν συχνά μικρή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, για αυτό είναι πολύ δύσκολο να επεξεργασθούν. Σε αυτό οφείλεται ο περιορισμός των εφαρμογών των POM και ο μικρός αριθμός διατάξεων βασισμένων, μόνο, σε POM, συγκριτικά με την μεγάλη ποικιλία διαφορετικών και νέων τέτοιων μορίων^[7]. Για αυτόν τον λόγο, ο συνδυασμός πολυμερών και η χρήση τους σαν υποδοχείς-μήτρες των POM, είναι ένας έξυπνος, απλός και οικονομικός τρόπος να αναδειχθεί η λειτουργικότητά τους και να αξιοποιηθούν οι χρήσιμες και σημαντικές ιδιότητές τους, μέσω αυτών των υβριδικών υλικών που δημιουργούνται.

Λόγω του μεγάλου πλήθους πολυμερών και πολυοξομεταλλικών μορίων, είναι λογικό να προκύπτει ένας μεγαλύτερος αριθμός συνδυασμών αυτών, με τεράστια ποικιλία εφαρμογών και δυνατοτήτων^[1]. Μια προσπάθεια κατηγοριοποίησης των υβριδικών αυτών υλικών μπορεί να γίνει με κριτήριο το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται, δηλαδή αν είναι οργανικό ή ανόργανο, και ο τρόπος σύνθεσης/ανάμειξης των μορίων POM μέσα σε αυτό.

Οργανικά πολυμερή είναι τα υδατοδιαλυτά, τα αγώγιμα, τα δομικά (block polymers) και οι πολυηλεκτρολύτες. Χαρακτηρίζονται από εξαιρετική αντοχή και ευπλαστότητα, εύκολη επεξεργασία και σχηματισμό, όπως για παράδειγμα το poly(methyl methacrylate) (PMMA) που είναι ένα διαφανές πολυμερές, χρησιμοποιείται για να αναδείξει τις οπτικές ιδιότητες των POM, ενώ με την πολυανιλίνη (polyaniline) εκδηλώνονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες αυτών. Άξια αναφοράς είναι η πρωτοπόρα ανάπτυξη υβριδικών υλικών όπου τα POM «φιλοξενούνται» μέσα σε πολυμερικές κάψουλες, μεγέθους μερικών νανομέτρων, με σημαντικές εφαρμογές στη Φαρμακευτική και τη Βιολογία.

Ανόργανα είναι κυρίως τα πολυμερή βασισμένα στο πυρίτιο, γνωστά ως κεραμικά ή ύαλοι, που κατασκευάζονται από τον πολυμερισμό ανόργανων μορίων, μέσω της διαδικασίας sol-gel, όπως για παράδειγμα το tetraethyl orthosilicate (TEOS). Διακρίνονται για την υψηλή διαφάνειά τους και τις πορώδεις δομές που σχηματίζουν, κατάλληλα συνεπώς για την αξιοποίηση των φωσφοριζουσών και καταλυτικών ιδιοτήτων των POM αντίστοιχα. Κυριότερες εφαρμογές έχουν στα οπτοηλεκτρονικά και στην κατάλυση αντιδράσεων.

3.2 Τρόποι σύνθεσης και μέθοδοι ανάπτυξης των POM με τις πολυμερικές μήτρες

Οι τρόποι σύνθεσης και μέθοδοι ανάπτυξης των POM με τις πολυμερικές μήτρες διακρίνονται: 1) στη φυσική ανάμειξη (physical bonding), 2) στη σύνθεση μέσω ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων, 3) στη σύνθεση μέσω ομοιοπολικών δεσμών και 4) με υπερμοριακές τροποποιήσεις και πολυμερισμούς (supramolecular modifications and in situ polymerizations). Κάθε μέθοδος έχει τα δικά της χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία συνοψίζονται παρακάτω:

3.2.1Οργανικά πολυμερή + ΡΟΜ

1) Φυσική ανάμειξη (physical blending):



Απλός και βολικός τρόπος, κατά τον οποίο τα POM και το πολυμερές αναμειγνύονται σε υδάτινο διαλύτη, σχηματίζοντας ένα ομογενές διάλυμα, με το οποίο κατασκευάζονται υμένια με μεθόδους απλής εμβύθισης ή περιστροφής-spin coating, σε διάφορα υποστρώματα. Αναδεικνύονται τοσο οι φωτογρωμικές^[8] όσο και οι επαγωγικές ιδιότητες των POM, σε συνδυασμό με την διαφάνεια, την ελατότητα και την μηγανική σταθερότητα του πολυμερούς. Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής οφείλεται στην μη-διαλυτότητα των POM, σαν ανόργανες μοριακές συστάδες (clusters) που είναι, σε μη-πολικούς διαλύτες, καθιστώντας στις περισσότερες περιπτώσεις δύσκολη την συμβατότητα του POM με το πολυμερές. Παρατηρούνται φαινόμενα έντονης διαφοροποίησης φάσης (phase separation) δηλαδή. και συσσώρευσης (aggregation), περιορίζοντας έτσι την αποτελεσματικότητα των υβριδικών υλικών. Για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο, μπορούν να γίνουν τροποποιήσεις των POM με την προσθήκη κατάλληλων δραστικών ουσιών (surfactants) στο μόριό τους^[9], καθιστώντας τα διαλυτά ή ομοιόμορφα κατανεμημένα σε οργανικούς διαλύτες^[10].

2) Σύνθεση μέσω ηλεκτροστατκών αλληλεπιδράσεων:



Τεχνική εφαρμόσιμη μόνο για πολυμερικές μήτρες από πολυηλεκτρολύτες, με την οποία παρακάμπτονται τα εμπόδια συμβατότητας που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς τα μόρια POM έλκονται και σταθεροποιούνται μέσα στη πολυμερική μήτρα με την βοήθεια ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Γίνεται ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των POM και των πολυμερικών μορίων σχηματίζοντας υπερμοριακά συμπλέγματα (supramolecular complexes), ιδανικά για εφαρμογή στη κατάλυση αντιδράσεων^[11].

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιεί ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι η

τεχνική στρώμα-ανά-στρώμα (layer-by-layer,LBL technique)^[12,13], κατά την οποία «χτίζεται» μια υπερμοριακή με ελεγχόμενο πάχος και τροποποιήσιμες φυσικοχημικές ιδιότητες. Τα υβριδικά υμένια που φτιάχνονται με αυτόν τον τρόπο έχουν πολλές εφαρμογές στον ηλεκτροχρωματισμό, στην φωτοηλεκτροχημεία, σε αισθητήρες, κατάλυση αντιδράσεων, φωτοαπεικόνιση και άλλες παρόμοιες μοριακές διατάξεις λεπτών υμενίων^[14,15,16].



3) Με ομοιοπολικούς δεσμούς (covalent bonding):



Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε περισσότερα είδη πολυμερικών μητρών, σε αντίθεση με την προηγούμενη που απευθύνεται μόνο σε μήτρες πολυηλεκτρολυτών.

Η λογική αυτής της τεχνικής είναι η τροποποίηση των μορίων POM με οργανικά μόρια, δημιουργώντας ένα «υπερμοριακό μονομερές» με κέντρο το POM και περιβάλλουσες, οργανικές, ακόρεστες, συνδετικές ομάδες (unsaturated functional groyps). Αυτοί οι οργανικοί «συνδετικοί κρίκοι» συνδέονται είτε με άλλα τέτοια μόρια είτε/και με μονομερή της πολυμερικής μήτρας κατά την διαδικασία συμπολυμερισμού, σχηματίζοντας διάφορες δομές-αλυσίδες. Κύριο χαρακτηριστικό των υβριδικών υλικών που κατασκευάζονται είναι η εξαίρετη μηχανική αντοχή και σταθερότητα, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών, ενώ η προσαρμόσιμη φωτοφωταύγεια του πολυμερούς και οι αναδεικνυόμενες φωτονικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των POM, καθιστούν τα υλικά αυτά ιδανικά για εφαρμογές σε οπτικές απεικονίσεις και φωτοβολταϊκές διατάξεις^[17,18,19].

Ωστόσο ενδογενείς περιορισμοί εξακολουθούν να υπάρχουν και στην τεχνική αυτή, καθώς τα POM που μπορούν να υποστούν την προαναφερομένη τροποποίηση, αποτελούν ένα μικρό μέρος του μεγάλου πλήθους των POM, και πολλά από αυτά με μοναδικές ιδιότητες παραμένουν αχρησιμοποίητα.

<u>4)</u> Υπερμοριακές τροποποιήσεις και *in situ* πολυμερισμοί (supramolecular modifications and *in situ* polymerizations):



Η μέθοδος αυτή είναι ένας έξυπνος συνδυασμός των προηγούμενων δύο τεχνικών, καθώς ενσωματώνονται στα POM κατιονικές δραστικές ουσίες (cationic surfactants)

με την βοήθεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σχηματίζοντας υπερμοριακές δομές (surfactantencapsulated POM, SEP), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους αλλά και με την πολυμερική μήτρα μέσω



ομοιοπολικών δεσμών. Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να αξιοποιηθούν όλα τα POM, εφόσον η τεχνική αυτή βασίζεται στην ανιονική φύση τους, η οποία είναι κοινό χαρακτηριστικό (χάρις στο οποίο γίνεται η σύνδεση με ηλεκτροστατικές δυνάμεις),



αλλά και να επιτευχθούν υβριδικά υλικά εξαιρετικής μηχανικής αντοχής και σταθερότητας, με μεγάλους χρόνους ζωής έως και 3 χρόνια^[10], χωρίς φαινόμενα διαχωρισμού φάσης, αλλά ομοιόμορφα και απολύτως οπτικά διαπερατά (λόγω των ομοιοπολικών δεσμών).

Διακρίνονται από υψηλή φωταύγεια, προσαρμοστικότητα και υψηλές κβαντικές αποδόσεις^[20], διατηρώντας και συνδυάζοντας τις φωτοηλεκτρικές ιδιότητες των POM με την εξαιρετική επεξεργασιμότητα των πολυμερών, χωρίς να εμποδίζει το ένα το άλλο, αλλά συνυπάρχωντας με έναν απολύτως συμβατό τρόπο. Με αυτή την νέα μέθοδο κατασκευάζονται υβριδικά υλικά με εφαρμογές κυρίως σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις^[21] και ερευνώνται για πιθανή χρήση τους ως βιολογικούς καταδείκτες (biological markers), διαγνωστικές ουσίες, υλικά επίστρωσης (coating materials) και καταλύτες.

3.2.2 Ανόργανα πολυμερή (πυριτίου) + ΡΟΜ

Παρομοίως και εδώ, διακρίνονται οι ίδιες τέσσερεις βασικές μέθοδοι συνδυασμού με τα ανόργανα πολυμερή, σχηματίζοντας υβριδικά υλικά με ανάλογες και εξίσου χρησιμότατες ιδιότητες. Η πορώδης φύση των μητρών πυριτίου παρέχει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα όταν συνδυάζεται με την χρήση POM και τα υβριδικά υλικά που προκύπτουν έχουν ευρεία εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και στην κατάλυση αντιδράσεων^[1].

<u>1) Φυσική ανάμειξη</u>:

Τα POM μπορούν να τοποθετηθούν κατευθείαν στους πόρους της μήτρα πυριτίου, με άμεσο και φυσικό τρόπο. Φτιάχνεται ένα μείγμα με POM μέσα σε εναιώρημα πορώδους πυριτίας, το οποίο αναδεύεται σε υψηλή θερμοκρασία και για ορισμένο χρόνο. Κατόπιν εξατμίζονται οι διαλύτες και τα POM απορροφώνται και αυτοτοποθετούνται στους πόρους της μήτρα πυριτίου, διατηρώντας τις οξειδοαναγωγικές-καταλυτικές ιδιότητές τους (wetness impregnation method)^[24].

Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και η τεχνική sol-gel για να αναμειχθούν POM μέσα σε κατάλληλες, πρόδρομες ουσίες (precursors) (π.χ. tetraethyl orthosilicate, TEOS) και κατόπιν με πολυμερισμό *in situ* να σχηματισθούν τα επιθυμητά υβριδικά υλικά. Με αυτόν το τρόπο αποκτάται δομική σταθερότητα και ενισχύονται οι
οξειδοαναγωγικές ιδιότητες^[22], προτείνοντας νέους καταλύτες και ηλεκτροχημικούς αισθητήρες.

Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής οφείλεται στην μικρή διαλυτότητα των POM σε αλκοόλες, οι οποίες χρησιμοποιούνται κατ'εξοχήν στην τεχνική sol-gel, εμπόδιο το οποίο ξεπεράστηκε με την τροποποίηση των POM με την προσθήκη αμινοξέων^[21]. Επίσης, παρατηρούνται έντονα φαινόμενα συσσώρευσης και ανομοιόμορφης κατανομής.

2) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις:

Κατά την μέθοδο αυτή, τροποποιούνται οι μήτρες πυριτίου εισάγωντας αλμινοαλκυλ-σιλοξάνες (alminoalkyl-siloxanes, APS), με τις οποίες ουσιαστικά δημιουργούνται ελεύθερες αμινομάδες (amine groups), οι οποίες έλκουν τα POM με ηλεκτροστατικές δυνάμεις, σταθερές υπό κανονικές συνθήκες. Είναι εφαρμόσιμη τακτική στα περισσότερα POM και τα υβριδικά υλικά που προκύπτουν έχουν ιδιαίτερες ηλεκτροχημικές^[25], φωσφορίζουσες^[26] και καταλυτικές^[27] ιδιότητες, ενώ μπορούν να κατασκευαστούν με αυτό τον τρόπο και υβριδικά νανοσωματίδια POM/πυριτίου εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων^[28].

3) Σύνθεση με ομοιοπολικούς δεσμούς:

Όπως και για τα οργανικά πολυμερή, έτσι και εδώ, κάποια μόνο POM μπορούν να τροποποιηθούν με προσθήκη οργανικών σιλοξανών (organic siloxanes), με την βοήθεια των οποίων συνδέονται ομοιοπολικά με την πυριτική μήτρα (κατα την διαδικασία sol-gel). Η ομοιόμορφη κατανομή των τροποποιημένων POM και οι σταθερότατες δομές που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο^[29], χωρίς να επηρρεάζονται οι ιδιότητές τους, συντελούν υβριδικά υλικά με μοναδικές καταλυτικές ιδιότητες. Το μεγάλο μειονέκτημα όμως, του μικρού αριθμού τροποποιήσιμων POM παραμένει.

<u>4)</u> Υπερμοριακές τροποιήσεις και *in situ* συμπυκνώσεις (supramolecular modifications and *in situ* condensations):

Παρομοίως με τα οργανικά πολυμερή, κατασκευάζονται υπερμοριακά συμπλέγματα, με την προσθήκη δραστικών ουσιών στα POM (sulfactant-encapsulated POM, SEP) μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, και δημιουργούνται άμορφα υβριδικά υλικά με την *in situ* συμπύκνωση/τοποθέτηση (condensation) των SEP μέσα σε μήτρα πυριτίου (π.χ. TEOS). Τα SEP κατανέμονται εξαιρετικά ομοιόμορφα μέσα στην μήτρα, ακόμα και αναλογία 50% κατά βάρος SEP/πυριτίου^[30], προσδίδοντας πάρα πολύ υψηλή διαφάνεια και φωταύγεια στα σχηματισθέντα υβριδικά υλικά. Οι

φωσφορίζουσες ιδιότητες των POM, όχι μόνο διατηρούνται και αναδεικνύονται με αυτήν την μέθοδο, αλλά και προστατεύονται με την βοήθεια υδροφοβικών αλκυλικών αλυσίδων που τα περιβάλλουν, και μπορούν να τροποποιηθούν κατά βούληση μεταβάλλοντας την αναλογία συγκέντρωσης των SEP^[31]. Οι εφαρμογές αυτών των υβριδικών υλικών ποικίλουν, με κυριότερες την κατάλυση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων αλλά και τις καινοτόμους βιολογικές χρήσεις σε διατάξεις με αντιβακτηριακή δράση (με την συνέργεια μεταλλικών νανοσωματιδίων) και βιολογικό χαρακτηρισμό (biological labeling).

3.3 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

[1] Polyoxometalate/polymer hybridmaterials: fabrication and properties, Wei Qi and Lixin Wu, Mini-review, sci, published online in Wiley Interscience: 2 September 2009

[2] PaulDRandRobesonLM,Polymer 49:3187 (2008).

[3] Denchev ZZ and Dencheva NV, PolymInt 57:11 (2008).

[4] Althues H, Henle J and Kaskel S, Chem Soc Rev 36:1454 (2007).

[5] http://en.wikipedia.org/wiki/Polyoxometalate

[7] Liu S, Kurth DG, Bredenkotter B and Volkmer D, J Am Chem Soc 124:12279 (2002).

[8] Chen J,Ai LM, Feng W, Xiong DQ, Liu Y andCai WM,Mater Lett 61:5247 (2007).

[9] Kurth DG, Lehmann P, Volkmer D, C[•] olfen H, Koop MJ, M[•] uller A, et al, Chem Eur J 6:385 (2000).

[10] Li HL, Sun H, QiW, Xu MandWu LX, AngewChemIntEd 46:1300 (2007).

[11] Haimov A and Neumann R, J AmChemSoc 128:15697 (2006).

[12] Wang B, Vyas R and Shaik S, Langmuir 23:11120 (2007).

[13] Nagaoka Y, Shiratori S and Einaga Y, Chem Mater 20:4004 (2008).

[14] Liu SQ, Mohwald H, Volkmer D and Kurth DG, Langmuir 22:1949 (2006).

[15] Liu SQ, Kurth DG, Mohwald Hand Volkmer D, AdvMater 14:225 (2002).

[16] Kulesza PJ, Chojak M, Karnicka K, Miecznikowski K, Palys B and Lewera A, Chem Mater 16:4128 (2004).

[17] Moore AR, Kwen H, Beatty AM and Maatta EA, Chem Commun 1793 (2000).

[18] Wei YG, Xu BB, Barnes CL and Peng ZH, J Am Chem Soc 123:4083 (2001).

[19] Xu L, Lu M, Xu BB, Wei YG, Peng ZH and Powell DR, Angew Chem Int Ed 41:4129 (2002).

[20] Xu M, Liu CL, Li HL, LiW and Wu LX, J Colloid Interface Sci 323:176 (2008).

[21] Li HL, QiW, Sun H, Li P, Yang Y and Wu LX, Dyes Pigments 79:105 (2008).

[22] Polarz S, Smarsly B, Coltner C and Antonietti M, Adv Mater 12:1503 (2000).

[23] Green M, Harries J, Wakefield Gand Taylor R, JAmChemSoc 127:12812 (2005).

[24] Boujday S,Blanchard J, Villanneau R, Krafft JM,Geantet C, Louis C, et al, ChemPhysChem 8:2636 (2007).

[25] Hamidi H, Shamsb E, Yadollahi B and Esfahani FK, Talanta 74:909 (2008).

[26] Zhang XM, Zhang C, Guo HQ, Huang WL, Polenova T, Francesconi LC, et al, J Phys Chem B 109:19156 (2005).

[27] Inumaru K, Ishihara T, Kamiya Y, Okuhara T and Yamanaka S, Angew Chem Int Ed 46:7625 (2007).

[28] LiHL, PerkasN, LiQL, GoferY, KoltypinY and GedankenA, Langmuir 19:10409 (2003).

[29] Schroden RC, Blanford CF, Melde BJ, Johnson BJS and Stein A, Chem Mater 13:1074 (2001).

[30] Qi W, Li HL and Wu LX, AdvMater 19:1983 (2007).

[31] Qi W, Li HL and Wu LX, J Phys Chem B 112:8257 (2008).

[32] D. Velessiotis, N. Glezos, and V. Ioannou-Sougleridis: "Tungstate polyoxometalates as active components of molecular devices", Institute of Microelectronics, NCSR "Demokritos," 15310, Aghia Paraskevi, Greece

[33] N. Glezos,a) P. Argitis, D. Velessiotis, and C. D. Diakoumakos: "Tunneling transport in polyoxometalate based composite materials", Institute of Microelectronics, NCSR "Demokritos," 15310, Aghia Paraskevi, Greece

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Τεχνικές κατασκευής λεπτών υμενίων

Η πράξη της εφαρμογής ενός λεπτού φιλμ σε μια επιφάνεια είναι οποιαδήποτε τεχνική χρησιμοποιείται για την εναπόθεση ενός λεπτού φιλμ του υλικού επί ενός υποστρώματος ή επί προηγουμένως αποτεθέντος στρώμα. Ο όρος "λεπτή" είναι ένας σχετικός όρος, αλλά οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης σχηματίζουν στρώμα πάχους λίγων δεκάδων νανομέτρων. Η μοριακή επιταξία δέσμης (Molecular beam epitaxy) επιτρέπει την εναπόθεση σε ένα ενιαίο στρώμα ατόμων κάθε φορά.

Η εναπόθεση λεπτών υμενίων είναι χρήσιμη στην κατασκευή των οπτικών (όπως για ανακλαστικές/αντιανακλαστικές επιστρώσεις ή αυτοκαθαριζόμενο γυαλί), ηλεκτρονικών (στρώματα των μονωτών, ημιαγωγών, και αγωγοί σχηματίζουν ολοκληρωμένα κυκλώματα), συσκευασίων (δηλ. αργίλιο-επιστρωμένη μεμβράνη PET) και στην σύγχρονη τέχνη. Παρόμοιες μέθοδοι χρησιμοποιούνται μερικές φορές όταν το πάχος δεν είναι σημαντικό: για παράδειγμα, ο καθαρισμός του χαλκού με ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, και η εναπόθεση του πυριτίου και εμπλουτισμένου ουρανίου με CVD (διαδικασία που ακολουθεί την επεξεργασία αέριας φάσης).

Οι τεχνικές εναπόθεσης εμπίπτουν σε δύο ευρείες κατηγορίες, ανάλογα με το αν η διαδικασία είναι κυρίως χημική ή φυσική^[1].

4.1 Χημική εναπόθεση

Εδώ, ένα ρευστό-πρόδρομος (precursor) υφίσταται μία χημική αλλαγή σε μία στερεή επιφάνεια, αφήνοντας ένα στερεό στρώμα. Ένα καθημερινό παράδειγμα είναι ο σχηματισμός της αιθάλης (καπνιάς) σε ένα δροσερό αντικείμενο όταν αυτό τοποθετείται μέσα σε μια φλόγα. Δεδομένου ότι το ρευστό περιβάλλει το στερεό αντικείμενο, η απόθεση συμβαίνει σε κάθε επιφάνεια, με ελάχιστη εξάρτηση από την κατεύθυνση. Τα λεπτά υμένια από τεχνικές χημικής εναπόθεσης τείνουν να είναι σύμμορφα (conformal), παρά κατευθυντικά.

Η χημική απόθεση κατηγοριοποιείται περαιτέρω, σε σχέση τη φάση του προδρόμου:

- Επιμετάλλωση: βασίζεται σε υγρούς προδρόμους, συχνά ένα διάλυμα νερού με ένα άλας του μετάλλου που πρόκειται να εναποτεθεί. Ορισμένες διαδικασίες επιμετάλλωσης οδηγούνται αποκλειστικά από τα αντιδραστήρια μέσα στο διάλυμα (συνήθως για ευγενή μέταλλα), αλλά κατά πολύ η πιο σημαντικά από εμπορικής απόψεως διαδικασία είναι η ηλεκτρολυτική. - Χημική εναπόθεση διαλύματος (CSD) ή χημική εναπόθεση λουτρού (Chemical bath deposition, CBD) χρησιμοποιεί ένα υγρό πρόδρομο, συνήθως ένα διάλυμα οργανομεταλλικής σκόνης διαλυμένης σε έναν οργανικό διαλύτη. Αυτή είναι μια σχετικά φθηνή, απλή διεργασία λεπτού υμενίου που είναι σε θέση να παράγει στοιχειομετρικά ακριβείς, κρυσταλλικές φάσεις. Η τεχνική αυτή είναι επίσης γνωστή ως sol-gel μέθοδο, επειδή η «sol» (ή διάλυμα) εξελίσσεται βαθμιαία προς το σχηματισμό ενός πηκτώματος (gel-like) που μοιάζει με διφασικό σύστημα.

- Επικάλυψη με περιδίνηση ή περιστροφική χύτευση (spin-coating/ spin casting deposition): Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, γι'αυτό αναλύεται περισσότερο.

Η spin-coating τεχνική χρησιμοποιήθηκε για αρκετές δεκαετίες για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Θεωρείται στις μέρες μας η πλέον ικανή μέθοδος για την εναπόθεση κυρίως αγώγιμων και μη ανακλαστικών λεπτών υμενίων πάνω σε ποικίλων τύπων και υποστρώματα. Σε πολύ γενικές γραμμές η διαδικασία περιλαμβάνει την ενπόθεση μιας μικρής ποσότητας κολλοειδούς διαλύματος (sol) πάνω στο κέντρο ενός υποστρώματος και έπειτα την περιστροφή του υποστρώματος σε υψηλή ταχύτητα (συνήθως σε 2000 περιστροφές/λεπτό). Η κεντρομόλος επιτάχυνση αναγκάζει το ρευστό να ωθηθεί προς την άκρη του υποστρώματος αφήνωντας ένα λεπτό υμένιο στην επιφάνεια. Το τελικό πάχος του υμενίου και οι ιδιότητές του εξαρτώνται από την φύση του ρευστού (ιξώδες, ρυθμός ξήρανσης, επιφανειακή τάση, κτλ) και από τις παραμέτρους που επιλέγονται για την διαδικασία περιστροφής. Παράγοντες όπως η τελική ταχύτητα πειστροφής, η επιτάχυνση και η εξάτμιση των ατμών συμβάλλουν στον ορισμό των ιδιοτήτων του υμενίου.

Η ταχύτητα περιστροφής είναι από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες της τεχνικής spin-coating. Η ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος επηρρεάζει τον βαθμό της φυγόκεντρης δύναμης που ασκείται στο ρευστό, τη γραμμική ταχύτητα (η οποία είναι μέγιστη στα άκρα) και τον στροβιλισμό του αέρα ακριβώς πάνω από το ρευστό. Το πάχος του υμενίου είναι σε μεγάλο ποσοστό αποτέλεσμα της ισορροπίας ανάμεσα στις δυνάμεις συνάφειας και στην φυγόκεντρο δύναμη, καθώς και στον ρυθμό ξήρανσης που επηρρεάζει τον συντελεστή ιξώδους. Καθώς το ρευστό ξηραίνεται, ο συντελεστής ιξώδους αυξάνεται μέχρι το σημείο που η ακτινική δύναμη δεν μπορεί πλέον να ωθήσει το ρευστό πάνω στο υπόστρωμα. Το πάχος του λεπτού υμενίου σταθεροποιείται, όταν επέλθει ισορροπία δυνάμεων στην επιφάνεια του ρευστού και δεν αλλάζει με αυξημένους χρόνους περιστροφής. Η spin-coating μέθοδος τείνει να επικρατήσει στην sol-gel τεχνική διότι παρουσιάζει μεγάλη ευκολία στην επίτευξη επαναλήψιμων μέγιστων γωνιακών ταχυτήτων με σφάλμα περίπου 5rpm^[5].

Η επιτάχυνση επίσης παίζει ένα σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του παραγόμενου υμενίου. Σε πολλές περπτώσεις το υπόστρωμα διατηρεί κάποια τοπογραφικά χαρακτηριστικά από προηγούμενες διαδικασίες και είναι σημαντικό το ρευστό να μπορεί να επικαλύψει ομοιόμορφα όλα αυτά τα χαρακτηριστικά. Ενώ η διαδικασία

περιστροφής παρέχει μια ακτινωτή (εξωτερική) δύναμη στο ρευστό, η επιτάχυνση παρέχει μια δύναμη στρέψης. Αυτή η στρέψη βοηθά στη διασπορά του ρευστού γύρω από τη τοπογραφία, που ειδάλλως μπορεί να σκιάζει περιοχές του υποστρώματος.

Είναι ευρέως γνωστό ότι παράγοντες όπως η θερμοκρασία του αέρα και η υγρασία διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων του επικαλυπτικού στρώματος. Είναι επίσης πολύ σημαντικό η ροή του αέρα και ο σχετικός στροβιλισμός του, πάνω από το υπόστρωμα να ελαχιστοποιούνται ή να κρατούνται τουλάχιστον σταθερά, κατά τη διαδικασία περιστροφής. Γι'αυτό πολλοί από τους spin-coaters είναι κλειστοί από πάνω. Καθώς δεν δημιουργείται ένα πραγματικά αεροστεγές περιβάλλον, το καπάκι επιτρέπει μια ελάχιστη εξάτμιση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας περιστροφής. Συνδυασμένο με τη θύρα κατώτατης εξάτμισης που βρίσκεται κάτω από το πιάτο περιστροφής, το καπάκι γίνεται μέρος ενός συστήματος ελαχιστοποίησης ανεπιθυμήτων τυχαίων στροβιλισμών. Υπάρχουν δύο ευδιάκριτα πλεονεκτήματα σε αυτό το σύστημα: η αργή ξήρανση του ρευστού και η ελαχιστοποιημένη ευαισθησία στις περιβαλλοντικές αλλαγές της υγρασίας.



Ένα άλλο πλεονέκτημα σε αυτό το κλειστό σύστημα είναι η μειωμένη ευαισθησία σε αλλαγές στη ροή του αέρα γύρω από το περιστρεφόμενο υπόστρωμα. Σε ένα τυπικό καθαρό δωμάρτιο (clean room) υπάρχει μια σταθερή ροή αέρα προς τα κάτω, περίπου 30m/min. Μικές αλλαγές στη φύση του περιβάλλοντος μπορούν να δημιουργήσουν δραστικές αλλαγές στην προς τα κάτω ροή του αέρα. Με το κλείσιμο της συσκευής με το καπάκι, οι αλλαγές και ο στροβιλισμός που προκαλούνται από τη παρουσία του προσωπικού και του υπόλοιπου εξοπλισμού δεν επηρρεάζουν τη διαδικασία περιστροφής^[4]

Επανειλημμένες εναποθέσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν για την αύξηση του πάχους των μεμβρανών, όπως είναι επιθυμητό. Η θερμική επεξεργασία πραγματοποιείται συχνά προκειμένου να κρυσταλλωθεί το άμορφου εναποτιθεμένο φιλμ. Τέτοια κρυσταλλικά φιλμ μπορούν να εμφανίζουν ορισμένες προτιμώμενες κατευθύνσεις μετά από κρυστάλλωση πάνω σε μονά κρυσταλλικά υποστρώματα^[2].

Ένα βασικό πρόβλημα είναι ότι λόγω της περιστροφής, το υλικό επίστρωσης στην άκρη του δοκιμίου τείνει να εκσφενδονισθεί μακριά, σπαταλώντας τουλάχιστον 90% του όγκου που εναποτίθεται στην αρχή. Επίσης, κατά την διάρκεια της περιστροφής έχουμε διακυμάνσεις στην θερμοκρασία, λόγω των ρευμάτων που δημιουργούνται πάνω στο υπόστρωμα^[6].

Ακόμα, κατά την εξάτμιση το πάνω στρώμα αποκτά μια διαφορετική σύνθεση και επομένως μια διαφορετική επιφανειακή τάση. Δημιουργούνται περιοχές με μεγαλύτερη επιφανειακή τάση από κάποιες άλλες, οι οποίες τραβούν περισσότερο από το υλικό επίστρωσης προς το μέρος τους. Έτσι δημιουργούνται διαγραμμίσεις (striations) ή ραβδώσεις κατά μήκος του υμενίου που σχηματίζεται. Τέλος, χρειάζεται μεγάλη ποσότητα υλικού επίστρωσης, έτσι ώστε να καλυφθεί όλη η επιφάνεια και όχι μόνο μέρος αυτής^[4].

- Χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD): Γενικά χρησιμοποιεί ένα πρόδρομου αέριας φάσης, συχνά ένα αλογονίδιο ή υδρίδιο του στοιχείου που πρόκειται να εναποτεθεί. Στην περίπτωση της MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition), χρησιμοποιείται ένα οργανομεταλλικό αέριο. Εμπορικές τεχνικές χρησιμοποιούν συχνά πολύ χαμηλές πιέσεις του αερίου προδρόμου.

- Ενίσχυση πλάσματος CVD (PECVD): Χρησιμοποιεί έναν ιονισμένο ατμό, ή πλάσμα, ως πρόδρομο. Σε αντίθεση με το παραπάνω παράδειγμα, η εμπορική PECVD βασίζεται σε ηλεκτρομαγνητικά μέσα (ηλεκτρικό ρεύμα, διέγερση μικροκυμάτων), παρά σε μια χημική αντίδραση, για την παραγωγή πλάσματος.

- Ατομική εναπόθεση υμενίου (atomic layer deposition, ALD): Χρησιμοποιεί αέριο πρόδρομο, για την εναπόθεση ομοιόμορφων λεπτών υμενίων ένα στρώμα κάθε φορά. Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο αντιδράσεις, πραγματοποιείται σε ακολουθία και επαναλαμβάνεται για κάθε στρώμα, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ο πλήρης κορεσμός του κάθε στρώματος πριν αρχίσει το επόμενο στρώμα. Συνεπώς, ένα αντιδραστήριο εναποτίθεται πρώτο, και στη συνέχεια εναποτίθεται το δεύτερο αντιδραστήριο, κατά την οποία μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα επί του υποστρώματος, σχηματίζοντας την επιθυμητή σύνθεση. Ως αποτέλεσμα, η μέθοδος είναι βραδύτερη από την CVD, όμως μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με CVD.

4.2 Φυσική εναπόθεση

Η φυσική εναπόθεση χρησιμοποιεί μηχανικά, ηλεκτρομηχανικά ή θερμοδυναμικά μέσα για να παραχθεί ένα λεπτό φιλμ του στερεού. Ένα καθημερινό παράδειγμα είναι ο σχηματισμός παγετού. Δεδομένου ότι τα περισσότερα μηχανικά υλικά (engeeniring materials) συγκρατούνται από σχετικώς υψηλές ενέργειες και δεν χρησιμοποιούνται χημικές αντιδράσεις για την αποθήκευση αυτών των ενεργειών, εμπορικά φυσικά συστήματα εναπόθεσης τείνουν να απαιτούν ένα περιβάλλον ατμών χαμηλής πίεσης για να λειτουργήσει σωστά. Τα περισσότερα μπορούν να χαρακτηρισθούν ως συστήματα φυσικής εναπόθεσης υπό ατμούς (physical vapor deposition, PVD).

Το υλικό που πρόκειται να εναποτεθεί τοποθετείται σε ένα ενεργητικό , περιβάλλον εντροπίας, έτσι ώστε τα σωματίδια του υλικού να διαφεύγουν από την επιφάνειά του. Μροστά από αυτή την πηγή είναι μία δροσερή επιφάνεια η οποία αντλεί ενέργεια από τα σωματίδια αυτά καθώς φτάνουν, επιτρέποντάς τους να σχηματίσουν ένα στερεό στρώμα. Το όλο σύστημα διατηρείται σε ένα θάλαμο εναποθέσεως κενού, ώστε τα σωματίδια να ταξιδεύουν όσο το δυνατόν πιο ελεύθερα. Δεδομένου ότι τα σωματίδια τείνουν να ακολουθούν μια ευθεία πορεία, τα υμένια που εναποτίθενται με φυσικά μέσα είναι συνήθως πιο κατευθυντικά (directional), παρά σύμμορφα (conformal).

Παραδείγματα φυσικής απόθεσης:

- Θερμικός εξατμιστήρας χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρικό θερμαντήρα αντίστασης για την τήξη του υλικού και να αυξήσει την πίεση των ατμών σε μια χρήσιμη κλίμακα. Αυτό γίνεται σε υψηλό κενό, τόσο για να επιτρέψει στον ατμό να φθάσει το υπόστρωμα χωρίς να αντιδρά με ή να σκεδάζεται από άλλα άτομα αερίου φάσεως (gasphase atoms) στον θάλαμο, και να μειώσει την ενσωμάτωση των ακαθαρσιών από το απομένον αέριο στο θάλαμο κενού. Προφανώς, μόνο υλικά με πολύ υψηλότερη πίεση ατμών από το θερμαντικό στοιχείο μπορούν να εναποτεθούν χωρίς μόλυνση του υμενίου. Η μοριακή επιταξία δέσμης είναι μια ιδιαίτερα εξελιγμένη μορφή της θερμικής εξάτμισης.

- Εξατμιστής δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam evaporator) εκτοξεύει μια δέσμη υψηλής ενέργειας από ένα electron gun να βράσει ένα μικρό σημείο του υλικού. Δεδομένου ότι η θέρμανση δεν είναι ομοιόμορφη, μπορούν να εναποτεθούν υλικά υπό μικρότερη πίεση ατμού.

- Επιταξία μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy. MBE) αργά ρεύματα ενός στοιχείου μπορεί να κατευθυνθούν στο υπόστρωμα, έτσι ώστε να εναποτίθεται ένα ατομικό στρώμα από το υλικό κάθε φορά. Ενώσεις όπως αρσενικούχο γάλλιο συνήθως εναποτίθενται με την κατ'επανάληψη εφαρμογή ενός στρώματος του ενός στοιχείου (δηλαδή, γάλλιο), έπειτα ένα στρώμα από το άλλο (δηλαδή, Αρσενικό), έτσι ώστε η διαδικασία να είναι τόσο χημική, όσο και φυσική. Η δέσμη του υλικού μπορεί

να παραχθεί είτε με φυσικά μέσα (δηλαδή, από ένα κλίβανο) ή με μια χημική αντίδραση (χημική επιταξία δέσμης).

- Sputtering: στηρίζεται σε πλάσμα (συνήθως ένα ευγενές αέριο, όπως το αργόν) για να διώξει υλικό από ένα "στόχο", μερικά άτομα κάθε φορά. Ο στόχος μπορεί να διατηρείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, δεδομένου ότι η μέθοδος δεν γίνεται με εξάτμιση, κάνοντας την μια από τις πιο ευέλικτες τεχνικές εναπόθεσης. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τις ενώσεις ή μίγματα, όπου διαφορετικά συστατικά θα έτειναν να εξατμισθεί σε διαφορετικούς ρυθμούς. Επίσης, το βήμα επικάλλυψης κατά το sputtering είναι περισσότερο ή λιγότερο σύμμορφο. Ακόμη, χρησιμοποιείται ευρέως στα οπτικά μέσα. Η κατασκευή όλων των μορφών των CD, DVD και BD έχουν γίνει με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής. Είναι μια γρήγορη τεχνική και επίσης παρέχει ένα αυτήν την διαδικασία.

- Παλμική εναπόθεση με λέιζερ συστήματα (pulsed laser deposition systems) λειτουργούν με αφαιρετική διαδικασία. Παλμοί της εστιασμένης δέσμης λέιζερ εξατμίσει την επιφάνεια του υλικού-στόχου και το μετατρέπουν σε πλάσμα. Το πλάσμα αυτό μετατρέπεται συνήθως σε ένα αέριο πριν φτάσει το υπόστρωμα.

- Εναπόθεση καθοδικής εκκένωσης τόξου (cathodic arc deposition, arc-PVD): Είναι ένα είδος εναπόθεσης δέσμης ιόντων, όπου δημιουργείται ένα ηλεκτρικό τόξο (arc) που κυριολεκτικά εκρηγνύει ιόντα από την κάθοδο. Το τόξο έχει μία εξαιρετικά υψηλή πυκνότητα ισχύος με αποτέλεσμα ένα υψηλό επίπεδο ιονισμού (30-100%), πολλαπλώς φορτισμένα ιόντα, ουδέτερα σωματίδια, συμπλέγματα και μακροσωματίδια (σταγονίδια). Εάν ένα δραστικό αέριο εισάγεται κατά τη διαδικασία εξάτμισης, διαστάση (dissociation), ιονισμός και διέγερση μπορεί να προκύψουν κατά την αλληλεπίδραση με την ροή ιόντων και ένα υμένιο της ένωσης θα εναποτίθεται.

- Ηλεκτροδυναμική εναπόθεση (Electrohydrodynamic deposition): Είναι μια σχετικά νέα διαδικασία εναπόθεσης λεπτού φιλμ. Το υγρό που πρόκειται να εναποτεθεί, είτε με τη μορφή του διαλύματος νανο-σωματιδίων ή απλά ένα διάλυμα, τροφοδοτείται σε ένα μικρό τριχοειδές ακροφύσιο (συνήθως μεταλλικό), το οποίο συνδέεται με μία πηγή υψηλής ισχύος. Το υπόστρωμα επί του οποίου το φιλμ έχει να εναποτεθεί συνδέεται με το επίγειο τερματικό της πηγής ισχύος. Μέσω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου, το υγρό που βγαίνει από το ακροφύσιο λαμβάνει ένα κωνικό σχήμα (Taylor κώνου) και στην κορυφή του κώνου μια βγαίνει μια λεπτή γραμμή που διασπάται σε πολύ λεπτά και μικρά, θετικά φορτισμένα σταγονίδια υπό την επίδραση του φαινομένου Rayleigh. Τα σταγονίδια γίνονται όλο και μικρότερα και τελικά εναποτίθεται επί του υποστρώματος ως μια ομοιόμορφη λεπτή στρώση

4.3 Διαδικασία κατασκευής λεπτών που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία

4.3.1 Κατασκευή δειγμάτων για φασματικές μετρήσεις

1.Κατασκευή μειγμάτων: Ζύγιση του κάθε υλικού στην προκαθορισμένη ποσότητα (της τάξης των mg). Τα POM είναι σε μορφή λευκής σκόνης και ζυγίζονται σχετιά εύκολα, ενώ το πολυμερές P3HT είναι σε μορφή μαύρων ρινισμάτων ποικίλων μεγεθών, καθιστώντας την ακριβή μέτρηση σχετικά δύσκολη. Αφού τα ζυγίσαμε, ρίξαμε σε μερικές περιπτώσεις το κάθε υλικό σε ξεχωριστά μπουκαλάκια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις στο ίδιο μπουκαλάκι και κατόπιν προσθέσαμε τους διαλύτες. Στην πρώτη περίπτωση, η οποία και προτιμάται, πετυχαίναμε καλύτερη διάλυση του υλικού στον εκάστοτε διαλύτη, ύστερα ρίχναμε το ένα διάλυμα μέσα στο άλλο και συνεχίζαμε την διαδικασία κατασκευής (εναπόθεση, κ.τ.λ.), με σκοπό πάντα τη δημιουργία bulk κατανομής του POM μέσα στη πολυμερική μήτρα. Όταν θέλαμε δημιουργία ξεχωριστών στρώσεων/φιλμ από το κάθε υλικό, τότε απλά δεν τα αναμειγνύαμε και εναποθέταμε το ένα πάνω στο άλλο. Για κάθε POM που διαλέγαμε να μελετήσουμε, παρασκευάζαμε τέσσερεις βασικές αναλογίες βάρους του πολυμερούς ως προς το βάρος του POM (P3HT:POM)(mg:mg) 4:1, 2:1, 1:1 και 1:2. Επίσης, κάθε φορά φτιάχναμε και ένα δείγμα μόνο με P3HT ως βάση αναφοράς/σύγκρισης.

P3HT (mg)	7	7	7	7	7
POM (mg)	1,8	3,5	7	14	-
Αναλογία					
P3HT:POM	4:1	2:1	1:1	1:2	-
(mg:mg)					

Πίνακας 4.1: Βασικοί συνδυασμο	ί των αναλογιών που	χρησιμοποιήθηκαν	από κάθε υλικό
--------------------------------	---------------------	------------------	----------------

2.Προσθήκη διαλυτών: Αντιμετωπίζαμε συχνά το πρόβλημα συμβατότητας των δύο υλικών ως προς την αναμιξιμότητα σε κοινό διαλύτη. Αυτό συμβαίνει γιατί τα πολυμερή ως πιο υδρόφοβα υλικά διαλύονται πολύ καλά σε οργανικούς διαλύτες, ενώ οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις ως πιο υδρόφιλα συστήματα διαλύονται πολύ καλά σε αλκοόλες ή και οργανικούς διαλύτες, στους οποίους όμως είτε δεν διαλύονται καθόλου είτε έχουν μικρή διαλυτότητα τα πολυμερή.

Όταν αυτό συνέβαινε το βλέπαμε και κατά την εναπόθεση πάνω στα γυαλάκια, όπου προέκυπταν όχι και τόσο καλά υμένια/φιλμ. Επίσης χρειάστηκε να δοκιμαστούν διάφοροι διαλύτες σε μερικά POM, για να βρούμε σε ποιούς διαλύονται τελειώς ή τουλάχιστον σε ικανοποιητικό βαθμό. Σκοπός ήταν να πετύχουμε έναν καλό συνδυασμό διαλυτών ώστε να έχουμε και καλώς διαλυμένα υλικά και κάπως συμβατούς ως προς την υδροφιλικότητα διαλύτες, για να φτιάξουμε καλά υμένια. Όταν κάποιο POM δεν διαλυόταν καλά, στο υμένιο που φτιάχναμε φαινόταν πως απλά είχε διασκορπισθεί πάνω στο γυαλάκι σε μορφή μικρών κόκκων.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιούσαμε συνήθως για το P3HT ήταν το χλωροφόρμιο (chloroform, CF) σε αναλογία βάρος κατ'όγκο 10(mg):1(ml), ενώ σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιήσαμε χλωροβενζόλιο (Chlorobenzole, CB), σε μεγαλύτερη αναλογία (17:1) για να πετύχουμε ίδιο πάχος υμενίου, καθώς έχει σχεδόν διπλάσιο σημείο ζέσεως από το χλωροφόρμιο. Για τα POM χρησιμοποιήσαμε κυρίως κυκλοεξανόνη (Cyclohexanone, CHN), στην οποία διαλύονται σχεδόν όλα σε ικανοποιητικό βαθμό σε αναλογία 10(mg):1(ml), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις τροποποιημένων POMs με οργανικά κατιόντα που διαλύονταν σε μικρή σχετικά (της τάξεως των μερικών mg/ml) συγκέντρωση σε οργανικούς διαλύτες, χρησιμοποιήσαμε χλωροβενζόλιο (επίσης σε αναλογία 17:1), ώστε να έχουμε κοινό διαλύτη με το P3HT.

Στην πλειοψηφία των μειγμάτων δηλαδή, είχαμε συνδυασμό χλωροφόρμιου και κυκλοεξανόνης, διαλύτες όχι και τόσο συμβατούς μεταξύ τους, παρ'όλα αυτά είχαμε ικανοποιητικές επιστρώσεις με αυτόν τον συνδυασμό. Μερικά POM διαλύθηκαν σε DMF, άλλα σε μεθανόλη και κάποια σε νερό, για αυτούς όμως τους τελευταίους διαλύτες οι επιστρώσεις ήταν κακές, ιδιαίτερα σε χαμηλές στροφές.

Ακολουθεί ένας πίνακας αναφοράς των υλικών και των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα σχεδόν τα πειράματα:

Πολυμερές	Διαλύτης πολυμερούς	РОМ	Διαλύτης ΡΟΜ	Παρατηρήσεις
РЗНТ	Chloroform	(NH ₄) ₆ -P ₂ W ₁₈ O ₆₂	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	$(Bu_4N)_3$ -PW ₁₂ O ₄₀	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	(Bu ₄ N) ₃ - P ₂ W ₁₈ O ₆₂	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
РЗНТ	Chlorobenzole	(BzMe ₃ NH ₄) ₃ - PW ₁₂ O ₄₀	Chlorobenzole	Μικρή βελτίωση στις επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	(BzEt ₃ N H ₄) ₃ - PW ₁₂ O ₄₀	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	HPV2W10O40	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	HPV2M010O40	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
P3HT, FABT	Chloroform	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	Cyclohexanone	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
P3HT, FABT	Chloroform	(BuN ₄)W ₁₀ O ₃₂	DMF	Όχι καλές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	(NH ₄) ₆ P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂	DMF	Όχι καλές επιστρώσεις
P3HT, FABT	Chloroform	H ₃ PM0 ₁₂ O ₄₀	Methanole	Ικανοποιητικές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	FeW ₁₂ O ₄₀	Νερό	Όχι καλές επιστρώσεις
РЗНТ	Chloroform	H ₂ W ₁₂ O ₄₀	Νερό	Όχι καλές επιστρώσεις

Πίνακας 4.2: Τα πολυμερή,τα POM και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Στην τελευταία στήλη χαρακτηρίζονται οι επιστρώσεις.

3. Ανάδευση: Απολύτως απαραίτητη για την δημιουργία καλών διαλυμάτων ήταν η ανάδευση (περί την 1 ώρα τουλάχιστον) με τη χρήση μαγνητών ανάδευσης, στον αναδευτήρα του εργαστηρίου, με ταυτόχρονη θέρμανση, στους 50°C περίπου. Επίσης τα μπουκαλάκια ήταν διαρκώς σφραγισμένα και τυλιγμένα με αλουμινόχαρτο για να αποφύγουμε τυχόν αντιδράσεις με το διάχυτο φως του περιβάλλοντος και για να μην εξατμιστούν οι διαλύτες.

4.Επίστρωση: Η επίστρωση των διαλυμάτων έγινε με spin-coating (εναπόθεση με περιστροφή). Χρησιμοποιώντας μια πιπέτα εναποθέσαμε το διάλυμα πάνω στο γυαλάκι, ενώ αυτό περιστρεφόταν δημιουργώντας μια ομοιόμορφη στρώση από το υλικό μας. Στα περισσότερα δείγματα οι επιστρώσεις έγιναν στις 1000 rpm για 40 sec

στον spinner. Δοκιμάσαμε και άλλες ταχύτητες για να πετύχουμε διαφορετικά πάχη υμενίων και να μελετήσουμε την επίδραση του πάχους στους συντελεστές απορρόφησης και εκπομπής και γενικότερα στην απόδοση λειτουργίας της διάταξης.

Παρατηρήσαμε πως η εναπόθεση έπρεπε να γίνει το δυνατόν αμέσως μόλις παίρναμε τα μπουκαλάκια από τον αναδευτήρα, αν θέλαμε να πετύχουμε καλές επιστρώσεις, γιατί όταν έμεναν εκτός θέρμανσης και ανάδευσης, έστω και για λίγα λεπτά αντιδρούσαν με ποικίλους τρόπους, είτε αλλάζοντας χρώμα (σκουραίνοντας, λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων τους, aggregation), είτε σε χειρότερες περιπτώσεις αλλάζοντας το ιξώδες τους σχηματίζοντας ένα πολύ πηχτό μείγμα, αδύνατο να επιστρωθεί. Επίσης, μετά την επίστρωση χρειάστηκε ο καθαρισμός (με λίγο χαρτί και ακετόνη) στην κάτω πλευρά του δείγματος, από τυχόν υπολείμματα από τη βάση στήριξης του spinner.

5.Φάσματα απορρόφησης στο υπεριώδες και ορατό και φάσματα φθορισμού: Πρώτα παίρναμε φάσματα απορρόφησης από ένα καθαρό γυαλάκι για να μην συμπεριληφθεί η απορρόφηση του γυαλιού στα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων. Χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό UVWINLAB και το εύρος του μήκου κύματος ήταν 1100-190 nm.

Έπειτα πήραμε τα φάσματα φθορισμού με το λογισμικό FLWINLAB για εύρος μήκους κύματος 520-850 nm και μήκος κύματος διέγερσης στα 515 nm.

6.Annealing (θέρμανση) των δειγμάτων: Θερμάναμε τα δείγματα σε θερμαινόμενη βάση (hot plate), στους 120 °C για 15 min.

7. Φάσματα απορρόφησης-φθορισμού για δεύτερη φορά

8. Annealing στους 150 °C για 15 min.

9. Φάσματα απορρόφησης-φθορισμού για τρίτη φορά.

10.Καθαρισμός των δειγμάτων: Τα βυθίζαμε στον διαλύτη του πολυμερούς (δηλαδή είτε σε CF ή σε CB) για αρκετή ώρα, πλύσιμο με ακετόνη, ισοπροπανόλη και απιονισμένο νερό.

11.Κατασκευή διαγραμμάτων σύγκρισης των φασμάτων απορρόφησης και φθορισμού για τις διάφορες θερμοκρασίες annealing. Για παράδειγμα όπως φαίνεται για το POM $(Bu_4N)_3$ - $P_2W_{18}O_{62}$ στα διαγράμματα παρακάτω:



4.3.2 Διαδικασία κατασκευής των διατάξεων (devices)

Οι διατάξεις κατασκευάστηκαν πάνω σε γυαλάκια με υπόστρωμα ΙΤΟ και είχαν τη μορφή:

ITO/PEDOT:PSS/υμένιο πολυμερούς (με ή χωρίς POM)/Al

1.Καθαρισμός γυαλιών με υπόστρωμα ITO:

 Βυθίζουμε τα γυαλάκια σε χλωροφόρμιο για να απομακρυνθεί το πολυμερές και το αλουμίνιο, διαδικασία η οποία μπορεί να χρειαστεί αρκετές ώρες και κάποιες φορές τη χρήση υπέρηχων ταυτόχρονα.

- Βυθίζουμε σε διάλυμα απιονισμένου νερού + AZ (10:1
- Βυθίζουμε σε ακετόνη για 15 min
- Βυθίζουμε σε ισοπροπανόλη για 15 min
- Καθαρισμός με plasma O₂

(ενδιάμεσα από κάθε βήμα φυσάμε τα δείγματα με άζωτο)

2. Κατασκευάζουμε τα διαλύματα του πολυμερούς (P3HT) και του προς μελέτη POM (ζύγιση των μειγμάτων, προσθήκη διαλυτών, ανάδευση).

3. Επίστρωση του PEDOT:PSS στις 4000 rpm για 40 sec. Τη ποσότητα του PEDOT:PSS που θέλαμε κάθε φορά την φιλτράραμε με φίλτρο 0.45μm PTFE, κατάλληλο για υδατικούς και οργανικούς διαλύτες.

4. Annealing στους 130 °C, για 10-15 min (βήμα το οποίο κάνουμε επειδή το PEDOT:PSS είναι πολύ υδρόφιλο απορροφά υγρασία από το περιβάλλον).

5i. Επίστρωση του μείγματος πολυμερές/POM όταν θέλαμε bulk κατανομή του POM, από 600-700 rpm (ανάλογα το πάχος που θέλαμε να πετύχουμε) για 40 sec. Έπειτα annealing στους 80 °C για 10 min.

5ii. Για μονοστρωματικές δομές κάναμε επίστρωση πρώτα του πολυμερούς, στις 750-800 rpm/40 sec και annealing στους 120 °C για 15 min. Έπειτα κάναμε επίστρωση του POM στις 1000 rpm/40 sec και annealing στους 100 °C /5 min.

6. Εισαγωγή στον εξαχνωτή για την δημουργία ηλεκτροδίων Αλουμινίου (Al). Στην πάνω πλευρά των διατάξεων έχουν τοποθετηθεί μάσκες με κυκλικά ανοίγματα εμβαδού 12,56 mm². Η συνολική διαδικασία εκκένωσης του εξαχνωτή χρειάζεται αρκετές (14-16) ώρες.

7.Μέτρηση των διατάξεων στη λάμπα Hg-Xe ισχύος 70 mW/cm², ή τη λάμπα Xe ισχύος 105 mW/cm² μια φορά υπό το φως της λάμπας και μια σε σκοτάδι.Δημιουργία χαρακτηριστικών I-V.

8.Annealing στους 120-140 °C /15 min

9.Ξανά μετρήσεις και χαρακτηριστικές Ι-V.

Ακολουθεί ένα παράδειγμα χαρακτηριστικών I-V για το POM $(BzMe_3NH_4)_3$ -PW₁₂O₄₀ και οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές J-V:





Αριστερά και δεξιά είναι αντιστοιχούν πριν και μετά από annealing

Σημείωση: Το πολυμερές και τα υποστρώματα ΙΤΟ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προμηθεύτηκαν από την εταιρεία SIGMA-ALDRICH. Τα POM παρασκευάσθησαν από τον Δρ.Αντώνιο Δούβα στο εργαστήριο του Τμήματος Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ με βασικές τεχνικές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία, για τις ανάγκες της παρούσης εργασίας.

4.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

[1] Functional Polymer Films Eds. R. Advincula and W. Knoll – Wiley, 2011, ISBN 978-3527321902.

[2] Hanaor, D; Triani G.; Sorrell C.C.; (2011). "Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films". Surface and Coatings Technology: 205 (12): 3658–3664. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.01.007

[3] http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film

[4] [2-1] Ali Alanazi, Chisato Nojiri, Takayuki Kido, T. Noguchi, Y. Ohgoe, T. Matsuda, Kenji Hirakuri, Akio Funakubo, Kiyotaka Sakai and Yasushiro Fukui, Engeneering Analysis of Diamond-Like Carbon Coated polymeric Materials for Biomedical Applications, Artificial Organs 24 (8) 624-627, 2000

[5] Διπλωματική Εργασία Ευαγγέλη Χαράλαμπου, Δ.Π.Μ.Σ. «Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες»

[6] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi, 15 (1966) 627

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Τεχνικές χαρακτηρισμού διατάξεων λεπτών υμενίων

5.1 Φασματοσκοπία ορατού (UV-vis)

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα ικανό να την απορροφήσει τότε η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής. Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα μιας ένωσης δεν χαρακτηρίζουν το μόριο σαν σύνολο, αλλά δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας που την απορροφά και από την απόσταση που διάνυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα^[1]. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με τον νόμο των Lambert-Beer και διατυπώνονται με τη μορφή:

 $A = \log(P_o/P) = -\log T = \log(100/\% T) = abc_{g/L} = \varepsilon bc_{mol/L}$

όπου A είναι η απορρόφηση (ή οπτική πυκνότητα), P_o η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά την διέλευση από το διάλυμα, Tη διαπερατότητα ίση με P/P₀ την θέτουμε T, α η σταθερά αναλογίας όταν η c εκφράζεται σε g/L και καλείται απορροφητικότητα (g⁻¹Lcm⁻¹), b το μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm, ε η σταθερά αναλογίας όταν η c εκφράζεται σε mol/L, η οποία καλείται μοριακή απορροφητικότητα (mol⁻¹Lcm⁻¹ ή M⁻¹cm⁻¹) (Σχήμα 5.1).



Επειδή πρακτικώς είναι αδύνατη η μέτρηση των P και P_o για την μέτρηση της απορρόφησης A, στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της ακτινοβολίας που διέρχεται από το διάλυμα του δείγματος, με την ισχύ της ακτινοβολίας που διέρχεται από το τυφλό. $A = \epsilon bc = log(P_o/P) = log(P_{\tau \cup \varphi \lambda o}/P_{\delta \epsilon i \gamma \mu \alpha})$

Θεωρητικά είναι δυνατός ο υπολογισμός της c με την παραπάνω εξίσωση, αυτό όμως είναι πρακτικά ανεφάρμοστο (διαφορά στην τιμή της ε με διάφορα φασματοφωτόμετρα) και γι' αυτό στην πράξη χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης (που λαμβάνεται με σειρά προτύπων διαλυμάτων). Η κλίση της καμπύλης αναφοράς, που αναφέρεται και ως διάγραμμα του νόμου του Beer, ισούται με εb ή ab και απ' αυτή μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ε ή α (b είναι γνωστό).

Απεικόνιση της Α ή της Τ ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ ή του κυματάριθμου ν παρέχει το φάσμα απορροφήσεως, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαπίστωση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων, για την διευκρίνηση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίησή της. Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ονομάζονται χρωμοφόρες ομάδες. Αυτές είναι δραστικές ομάδες, π.χ. ακόρεστοι δεσμοί, που αποτελούν μέρος ενός κεκορεσμένου μορίου, το οποίο δεν απορροφά ακτινοβολία και δεν έχει ελεύθερα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους (π.χ. μία αλυσίδα υδρογονάνθρακα). Οι χρωμοφόρες ομάδες απορροφούν στην εγγύς υπεριώδη ή ορατή περιοχή του φάσματος. Το υπεριώδες (190-400 nm) ή/ και ορατό (390-900 nm) φάσμα μιας ουσίας είναι το φάσμα απορρόφησης της με τεταγμένη την διαπερατότητα (%) ή απορρόφηση του διαλύματος και τετμημένη το μήκος κύματος σε nm^[2].



Η απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων εξωτερικών στοιβάδων. Το μόριο απορροφά φως με αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους από την βασική στην διεγερμένη κατάσταση. Υπάρχουν τρεις τύποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων κατά την απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας: οι μεταπτώσεις π, σ και η ηλεκτρονίων, οι μεταπτώσεις d και f ηλεκτρονίων και οι μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου. Στην περίπτωση των μεταλλικών ιόντων παρατηρούνται μεταπτώσεις d ηλεκτρονίων.^[1] Η απαιτούμενη ενέργεια για την μετάπτωση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ είναι πολύ μεγάλη γι αυτό ενώσεις που έχουν μόνο σ δεσμούς (π.χ. οι κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες) απορροφούν μόνο στην άπω υπεριώδη περιοχή και δεν προσφέρονται για μελέτη. Εν αντιθέσει ενώσεις που περιέχουν μη δεσμικά n ηλεκτρόνια παρουσιάζουν απορροφήσεις στο εγγύς υπεριώδες από n $\rightarrow \pi^*$ και n $\rightarrow \sigma^*$ μεταπτώσεις. Επίσης π $\rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δίνουν απορρόφηση που μετράται στο UV.

Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία, ενεργού μήκους 1 cm, στις οποίες τοποθετούνταν το προς μέτρηση διάλυμα. Τα φάσματα ελήφθησαν στην περιοχή μήκους κύματος 100- 1100 nm. Η καταγραφή της απορρόφησης των διαλυμάτων έγινε έχοντας ως αναφορά την καθαρή κυψελίδα χαλαζία ίδια με αυτή που τοποθετήθηκε το προς μέτρηση διάλυμα. Σε όλα τα παρακάτω φάσματα UV-Vis τεταγμένη είναι η απορροφητικότητα **α** [εκφρασμένη σε: L/(g*cm)], η οποία υπολογίστηκε για τα διαλύματα όλων των πολυμερών θεωρώντας ότι ισχύει ο νόμος του Beer^[10]. Η παρουσίαση των φασμάτων UV-VIS των οργανικών και ανόργανων ενώσεων γίνεται αυτόματα σε κατάλληλα βαθμολογημένο χαρτί (ανάλογα με το όργανο ή σε οθόνη H/Y με γραφική παράσταση της ε ή **loge** στον άξονα των x προς το μήκος κύματος στον άξονα των y (όπου ε ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης), είτε της **logIo/I**, γνωστής ως **οπτικής πυκνότητας** (optical density) ως προς το μήκος κύματος. Ακολουθεί ένα παράδειγμα διαγράμματος απορρόφησης υμενίου από διάλυμα του Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), όπου ως διαλύτη χρησιμοποιήθηκε χλωροφόρμιο.



Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούν 4 βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στην ορολογία της φασματοσκοπίας UV-VIS.

(a) βαθυχρωμική μετατόπιση ή ερυθρή μετατόπιση (bathochromic shift, red shift) όταν υπάρχει μετατόπιση μιας απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (προς το ερυθρό χρώμα του ορατού).

(β) υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (hypochromic shift, blue shift) όταν μια απορρόφηση μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (προς την πλευρά του μπλε χρώματος).

(γ) υπερχρωμικό φαινόμενο (hyperchromic effect) όταν προκαλείται αύξηση της έντασης της απορρόφησης.

(δ) υποχρωμικό φαινόμενο (hypochromic effect) όταν προκαλείται μείωση της έντασης μιας απορρόφησης.

5.2 Φασματοσκοπία φθορισμού

Κατά τα τελευταία χρόνια, λόγω της ανάπτυξης των υβριδικών συστημάτων στα οποία βιολογικά ή οργανικά μόρια ενσωματώνονται με μη βιολογικά ανόργανα στοιχεία (ηλεκτρόδια, κολλοειδή μετάλλων, κλπ.), το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων και των μεταλλικών επιφανειών ή νανοσωματιδίων, και, ακριβέστερα, ο τρόπος με τον οποίο μπορεί να επηρεάσει αμοιβαία τις οπτικές ιδιοτήτές τους, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών.

Η φασματοσκοπία φθορισμού ή φασματοφθοριομετρία, είναι ένας τύπος των ηλεκτρομαγνητικής φασματοσκοπίας που αναλύει τον φθορισμό από ένα δείγμα. Αφορά τη χρήση μίας δέσμης φωτός, συνήθως υπεριώδους, το οποίο διεγείρει τα ηλεκτρόνια σε μόρια ορισμένων ενώσεων και τα προκαλεί να εκπέμπουν φως, τυπικά αλλά όχι απαραίτητα, στο φάσμα του ορατού. Είναι μια συμπληρωματική τεχνική της φασματοσκοπίας απορρόφησης.

Σε ένα τυπικό πείραμα, τα διαφορετικά μήκη κύματος του φθορίζοντος φωτός που εκπέμπεται από ένα δείγμα μετρώνται χρησιμοποιώντας έναν μονοχρωμάτορα (monochromator), κρατώντας το φως διέγερσης σε ένα σταθερό μήκος κύματος. Αυτό ονομάζεται φάσμα εκπομπής. Ένα φάσμα διέγερσης είναι το αντίθετο, όπου η εκπομπή φωτός διατηρείται σε σταθερό μήκος κύματος, και το φως διέγερσης σαρώνεται μέσω πολλών διαφορετικών μηκών κύματος (μέσω ενός μονοχρωμάτορα). Ένας χάρτης εκπομπής (emission map) μετράται καταγράφωντας τα φάσματα εκπομπής που προκύπτουν από ένα εύρος μηκών κύματος διέγερσης και ο συνδυάζοντάς τα όλα μαζί. Προκύπτει ένα τρισδιάστατο σύνολο δεδομένων επιφανείας, περιλαμβάνοντας την ένταση εκπομπής ως συνάρτηση των μηκών κύματος διέγερσης και εκπομπής, και συνήθως απεικονίζεται ως ένα χάρτης περιγράμματος.

Αναλυτικότερα, το φως από μία πηγή διέγερσης περνά μέσα από ένα φίλτρο ή μονοχρωμάτορα, και προσπίπτει στο δείγμα. Ένα ποσοστό του προσπίπτοντος φωτός απορροφάται από το δείγμα, και μερικά από τα μόρια του δείγματος φθορίζουν. Το φθορίζον φως εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος από αυτό το φθορίζον φως περνά μέσα από ένα δεύτερο φίλτρο ή μονοχρωμάτορα και φτάνει σε έναν ανιχνευτή, ο οποίος συνήθως τοποθετείται σε 90° ως προς την προσπίπτουσα δέσμη φωτός για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος του μεταδιδόμενου ή ανακλώμενου φωτός να φθάσει στον ανιχνευτή.

Ένας μονοχρωμάτορας μεταδίδει το φως με ρυθμιζόμενου μήκους κύματος μέσω μιας ρυθμιζόμενης ανοχής. Ο πιο κοινός τύπος μονοχρωμάτορα χρησιμοποιεί ένα φράγμα περίθλασης, οπότε παραλληλισμένο φως προσπίπτει σε μια σχισμή και εξέρχεται με μια διαφορετική γωνία, ανάλογα με το μήκος κύματος. Ο μονοχρωμάτορας μπορεί στη συνέχεια να ρυθμιστεί για να επιλεχθούν ποια μήκη κύματος θα μεταδοθούν. Για να επιτραπούν μετρήσεις ανισοτροπίας είναι απαραίτητη η προσθήκη δύο φίλτρων πόλωσης, ένα μετά τον μονοχρωμάτορα διέγερσης ή το φίλτρο, και ένα πριν τον μονοχρωμάτορα εκπομπής ή φίλτρου.



Όπως αναφέρθηκε πριν, ο φθορισμός είναι συχνά μετράται σε γωνία 90° σε σχέση με το φωτεινή δέσμη διέγερσης. Αυτή η γεωμετρία χρησιμοποιείται, αντί της τοποθέτησης του αισθητήρα στη γραμμή του φωτός διέγερσης σε γωνία 180°, ώστε να του μεταδιδόμενου φωτός αποφευχθεί παρεμβολή διέγερσης. Κανένας μονογρωμάτορας δεν είναι τέλειος και θα μεταδίδει κάποιο παρασιτικό φωτός, δηλαδή φως με άλλα μήκη κύματος από το επιθυμητό. Ένας ιδανικός μονοχρωμάτορας μεταδίδει φως μόνο στο καθορισμένο εύρος και η εκπομπή του εξαρτάται σε υψηλό βαθμό από το μήκος κύματος. Όταν γίνεται μια μέτρηση σε γωνία 90°, μόνο το φως που σκεδάζεται από το δείγμα προκαλεί παρασιτικό φως. Αυτό οδηγεί σε μια καλύτερη αναλογία σήματος-προς-θόρυβο, και χαμηλώνει το όριο ανίχνευσης κατά περίπου έναν παράγοντα 10000^[2], σε σύγκριση με τη γεωμετρία των 180°. Επιπλέον, ο φθορισμός μπορεί επίσης να μετρηθεί από το μπροστινό μέρος, το οποίο γίνεται συνήθως για θολά ή αδιαφανή δείγματα. [3]

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις η ένταση του φθορισμού θα είναι γενικά ανάλογη με τη συγκέντρωση του φθοροφόρου στοιχείου. Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία UV/ ορατού, «ιδανικά» φάσματα ανεξάρτητα από τις διατάξεις δεν είναι εύκολο να επιτευχθούν. Αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν και στρεβλώνουν τα φάσματα, και διορθώσεις είναι απαραίτητες για την επίτευξη του «πραγματικού» φάσματος. Οι διαφορετικοί τύποι των στρεβλώσεων προκαλούνται είτε από το όργανο είτε από το δείγμα. Κατ'αρχήν, η φωτεινή ένταση της πηγής και τα χαρακτηριστικά μήκους κύματος μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος και μεταξύ πειραμάτων. Επιπλέον, κανένας λαμπτήρας δεν έχει σταθερή ένταση σε όλα τα μήκη κύματος. Για να διορθωθεί αυτό, ένας διαχωριστής δέσμης μπορεί να εφαρμοστεί μετά τον

μονοχρωμάτορα διέγερσης ή του φίλτρου για να κατευθύνει ένα μέρος του φωτός σε ένα ανιχνευτή αναφοράς.

Επιπλέον, η απόδοση εκπομπής των μονοχρωματόρων και των φίλτρων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, τα οποία επίσης μπορούν να αλάζουν με τη πάροδο του χρόνου. Η αποτελεσματικότητα εκπομπής του μονοχρωμάτορα επίσης ποικίλει ανάλογα με το μήκος κύματος κι αυτός είναι ο λόγος που ένας προαιρετικός ανιχνευτής αναφοράς πρέπει να τοποθετηθεί μετά το μονοχρωμάτορα διέγερσης. Επίσης, το ποσοστό του φθορισμού που ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή εξαρτάται από το σύστημα. Ακόμη, η κβαντική απόδοση του ανιχνευτή, δηλαδή, το ποσοστό των φωτονίων που ανιχνεύονται, ποικίλλει μεταξύ των διαφόρων ανιχνευτών, με το μήκος κύματος και με το χρόνο, καθώς ο ανιχνευτής αναπόφευκτα υποβαθμίζεται.

Δύο άλλοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη περιλαμβάνουν τα οπτικά που χρησιμοποιούνται για να κατευθύνουν την ακτινοβολία και τα μέσα που συγκρατούν ή περιέχουν το υλικό του δείγματος (που ονομάζεται μια κυψελίδα ή κύτταρο). Για τις περισσότερες UV, ορατές, και NIR μετρήσεις η χρήση κυψελιδών ακρίβειας από χαλαζία είναι απαραίτητη. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, είναι σημαντικό να επιλέγονται υλικά που έχουν σχετικά μικρή απορρόφηση στην περιοχή του επιθυμητού μήκους κύματος. Ο χαλαζίας είναι ιδανικός επειδή εκπέμπει από 200 nm-2500 nm, και χαλαζίας υψηλότερου βαθμού μπορεί να εκπέμπψει έως 3500 nm, ενώ οι ιδιότητες απορρόφησης των άλλων υλικών μπορεί να καλύψουν το φθορισμού από το δείγμα. Η διόρθωση όλων αυτών των παραγόντων είναι καθοριστικής σημασίας για να πάρουμε ένα «πραγματικό» φάσμα και είναι απολύτως απαραίτητο.



Στην παρούσα εργασία, τα υβριδικά υλικά που κατασκευάσθηκαν μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους, για τον καθορισμό των ιδιοτήτων τους. Η κεντρική ιδέα βασιζόταν στην «καλή συνεργασία» μεταξύ των συστατικών που συμμετείχαν στο μείγμα. τα οποία ήταν κυρίων κάποιο πολυοξομεταλλικό μόριο (POM) διαλυμένο/διεσπαρμένο σε μια πολυμερική μήτρα, συνήθως από πολυθειοφαίνιο (P3HT). Κατασκευάσθηκαν λεπτά υμένια διαφόρων συγκεντρώσεων POM/P3HT και φασματοσκοπήθηκαν πριν και μετά από διαδοχικά στάδια ανόπτησης σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού συγκρίθηκαν μεταξύ τους και παρατηρήθηκε κάποια μείωση της έντασης φθορισμού (quenching), μαρτυρώντας την «ενεργοποίηση» και την καλή λειτουργία της συγκεκριμένης διάταξης. Η απόσβεση στο φάσμα φθορισμού οφείλεται στην μεταφορά ενέργειας από τον δότη (P3HT), στον αποδέκτη (POM) και προκαλείται πιθανότατα από την παρουσία του ΡΟΜ, ενώ επηρρεάζεται και από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.^[4,5]

Χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό FLWINLAB, σε ένα εύρος 520-850 nm, μήκος κύματος διέγερσης (excitation) στα 515 nm (βασιζόμενοι στα φάσματα απορρόφησης), μέγιστο άνοιγμα στα slits επειδή ο φθορισμός είναι ασθενής και ταχύτητα δείγματος s.s.120. Τα φάσματα που μετρήθηκαν διαγραμματοποιήθηκαν με το λογισμικό OriginPro8. Επιπλέον, σε μετρήσεις που τα φάσματα εμφάνιζαν μεγάλες μειώσεις με την αύξηση της συγκέντρωσης της πρόσμιξης (POM) χρειάστηκε να ληφθεί υπόχη η ποσοστιαία μείωση του φάσματος απορρόφησης και με βάση αυτήν να κανονικοποιηθεί το αντίστοιχο φάσμα φθορισμού, συγκρίνοντας τόσο τις αντίστοιχες κορυφές των καμπυλών φθορισμού όσο και την κβαντική απόδοση η οποία υπολογίστηκε από το εμβαδόν που όριζε η κάθε καμπύλη. Δηλαδή, αν είγαμε για παράδειγμα μια μεταβολή 30% στην απορρόφηση ενός υλικού λόγω της προσθήκης ΡΟΜ σε σχέση με την απορρόφηση του καθαρού P3HT, η ίδια μείωση έπρεπε να παρατηρείται και στο αντίστοιχο φάσμα φθορισμού. Μετά την κανονικοποίηση μπορούμε να παρατηρήσουμε «καθαρότερα» το quenching του φθορισμού και να διαπιστώσουμε καλύτερα την μεταφορά ενέργειας από το πολυμερές στα πολυοξομεταλλικά.

5.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδες (SRPES - UPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) είναι μία επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική, συμπληρωματική σε κάποιο βαθμό της τεχνικής Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS), που παρουσίασε ιδιαίτερη ανάπτυξη τις τρεις τελευταίες δεκαετίες του περασμένου αιώνα. Το 1970 χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του D.W.Turner^[6] ως ακτινοβολία διέγερσης γραμμές του He, προκειμένου όμως να ληφθούν μετρήσεις UPS σε αέρια δείγματα. Την ίδια εποχή, από την ερευνητική ομάδα του Spicer^[7] λαμβάνονταν φάσματα φωτοηλεκτρονίων από στερεά δείγματα, χρησιμοποιώντας αρκετά χαμηλές ενέργειες φωτονίων, μέχρι τα 11,6 eV. Ένα χρόνο μετά, το 1971, οι Eastman και Cashion έδωσαν μεγάλη ώθηση στην ανάπτυξη της τεχνικής UPS χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά μια διαφορικά αντλούμενη λάμπα εκκένωσης Ηε σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV). Σύντομα τα απαραίτητα όργανα (πηγή ακτινοβολίας-UV, αναλύτης ηλεκτρονίων) έγιναν διαθέσιμα στο εμπόριο και άρχισε να προωθείται η συνδυασμένη χρησιμοποίηση της τεχνικής UPS με την τεχνική XPS σε κοινό σύστημα σαν ολοκληρωμένη πειραματικά λύση που καλύπτει ευρύτατο φάσμα ενεργειών, υψηλών και χαμηλών. Περαιτέρω έναυσμα στην ανάπτυξη και διάδοση της τεχνικής UPS έδωσε η διαρκώς αυξανόμενη χρήση της σε εγκαταστάσεις συγχρότρου (synchrotron radiation facilities), που διεύρυνε κατά πολύ τις δυνατότητές της σε (σχεδόν) ελεύθερη επιλογή ενεργειών φωτονίων και λήψη μετρήσεων μέσω ιδιαίτερα σύνθετων πειραμάτων (SRPES).

Στη φασματοσκοπία UPS η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ~10 – 100eV . Οι πληροφορίες που λαμβάνονται αφορούν κυρίως τη ζώνη σθένους. Για τη ζώνη σθένους $E_b = 0$ και ισχύει:

$$E_{\kappa\nu}(sp) = hv - e\Phi_{sp}$$

όπου

 E_{kin} : η κινητική ενέργεια των φωτολεκτρονίων hv : η ενέργεια των φωτονίων Φ_{sp} : το έργο εξόδου του φασματομέτρου

Για παράδειγμα στο Σχήμα (5.6) δείχνει ένα φάσμα UP της ζώνης σθένους καθαρού Ni που πάρθηκε από μονοκρύσταλλο Ni (100) με ακτινοβολία συγχροτρου hv : 60eV. Τα φωτοηλεκτρόνια που προέρχονται από το επίπεδο Fermi θα έχουν κινητική ενέργεια ίση με την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στο σημείο αυτό τοποθετούμε το μηδέν της ενέργειας σύνδεσης. Η εκπομπή ηλεκτρονίων με ενέργεια μερικά eV κάτω από το E_f δείχνει την πυκνότητα καταστάσεων του μετάλλου. Η εκπομπή ηλεκτρονίων με μικρότερη κινητική ενέργεια αφορά τη δευτερογενή εκπομπή και η απότομη ελάττωση το σημείο αποκοπής, στο οποίο ισχύει:

 $E_{\kappa\nu}(s) = 0$

δηλαδή ηλεκτρόνια με μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης από εκείνο το σημείο, δεν μπορούν να εξέλθουν από το δείγμα. Η μέγιστη κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων αφορά το επίπεδο Fermi και δίνεται από τη σχέση :

$$E_{\kappa u}(sp)max = hv - e\Phi_{sp}$$

όπου eΦ το έργο εξόδου του δείγματος. Έτσι το εύρος του φάσματος θα είναι :

 $\Delta E = (E_{\kappa \iota v}(sp)max - E_{\kappa \iota v}(sp)min) = hv - e\Phi_{sp}$

Από τη τελευταία σχέση μπορούμε να προσδιορίσουμε την απόλυτη τιμή του έργου εξόδου του δείγματος :



$$e\Phi = hv - \Delta E$$

Η ενέργεια των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας της γραμμής He ή της ακτινοβολίας συγχρότρου είναι αρκετά μικρότερη από αυτήν των μαλακών ακτίνων-X της τεχνικής XPS. Η διέγερση των ατομικών τροχιακών του στερεού δείγματος με υπεριώδη ακτινοβολία έχει σαν αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια με μικρές ενέργειες σύνδεσης, ηλεκτρόνια προερχόμενα από τη ζώνη σθένους του δείγματος. Βέβαια, ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους εκπέμπονται και με τη χρήση της τεχνικής XPS, όμως η τεχνική UPS υπερέχει σε αυτόν τον τομέα διότι :

1) Οι πηγές ακτινοβολίας UV έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή διακριτική ικανότητα (energy resolution) με συνέπεια οι κορυφές της ζώνης σθένους που απεικονίζονται στο φάσμα UV να έχουν μικρό πλάτος (FWHM)

2) Η ενεργός διατομή ιονισμού (ionization cross-section) των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους είναι αρκετά μεγάλη με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας^[8]. Επιπλέον, αν ανατρέξουμε στη γνωστή σχέση για τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια, μεταξύ της μέσης ελεύθερης διαδρομής τους (IMFP) και της κινητικής τους ενέργειας, θα διαπιστώσουμε ότι συγκριτικά με τις υπόλοιπες επιφανειακές τεχνικές, η τεχνική UPS περιορίζει το πεδίο μετρούμενων κινητικών ενεργειών σε μια μικρή περιοχή εκατέρωθεν του ελαχίστου της αντίστοιχης γενικευμένης καμπύλης της συμπεριφοράς της IMFP (10-50 eV), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.7.



Η παραπάνω διαπίστωση έχει σημαντικές συνέπειες που προσδιορίζουν τις πειραματικές συνθήκες με την τεχνική αυτή. Κατ' αρχήν, κρίνεται ιδιαίτερα απαραίτητη η καθαρότητα της επιφάνειας. δεδομένου ότι μας ενδιαφέρουν ηλεκτρόνια προερχόμενα από ένα βάθος ~3λ από την επιφάνεια του δείγματος, συμπεραίνουμε ότι με χρήση διεγείρουσας δέσμης φωτονίων ενέργειας μέχρι 50 eV, ένα βάθος ανάλυσης το πολύ μέχρι 10Å είναι προσιτό. Απαραίτητη προϋπόθεση λοιπόν αποτελεί ο σχολαστικός καθαρισμός της μελετώμενης επιφάνειας, αλλά και η διατήρηση ιδιαίτερα χαμηλών πιέσεων στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα στο θάλαμο υπερυψηλού κενού, της τάξης των 10-10 mbar.

Οι χαμηλές πιέσεις που απαιτούνται καθιστούν αναπόφευκτη (τουλάχιστον σε συμβατικά εργαστηριακά συστήματα) τη διαφορική άντληση του συστήματος παραγωγής της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η υπεριώδης ακτινοβολία (He ή Ne) σε τέτοια συστήματα παράγεται συνήθως μέσα σε τριχοειδείς σωλήνες, σε μια ατμόσφαιρα της τάξης μερικών δεκάτων του mbar, ενώ ο υπόλοιπος θάλαμος του πειραματικού συστήματος βρίσκεται σε πιέσεις της τάξης των 10-9 mbar. Το φάσμα της περιοχής της ζώνης σθένους παρέχει πληροφορίες για τον τρόπο που τα ατομικά τροχιακά επικαλύπτονται για να σχηματίσουν την ενεργειακή ζώνη. Έτσι το σχήμα αυτής της περιοχής απορρέει από τη φύση του δεσμού, κάνοντάς το πολύ ευαίσθητο σε ανεπαίσθητες αλλαγές στη χημική κατάσταση (οι οποίες δεν είναι διακριτές στις ενέργειες σύνδεσης των φωτοκορυφών ενεργειακών τροχιακών «καρδιάς»). Με τον συνδυασμό της μελέτης του σχήματος της ζώνης σθένους, της ενέργειας σύνδεσης και του πλάτους των φωτοκορυφών καθώς και της παραμέτρου Auger μπορούμε να μελετήσουμε τη χημική κατάσταση και τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις των συστατικών του δείγματος.



Οι μεταβολές της ζώνης σθένους είναι κατανοητές με το ακόλουθο απλό παράδειγμα. Στο Σχήμα (5.8) παρατηρούμε τη ζώνη σθένους του Si(111) σε τρεις περιπτώσεις με ενέργεια φωτονίου 60eV. Τα φάσματα (α) και (β) αναφέρονται σε καθαρή επιφάνεια Si(111) με τη διαφορά ότι στην περίπτωση (β) η επιφάνεια του Si(111) έχει υποστεί την αναδόμηση 7×7. Παρατηρείται ότι ακόμα και στην ίδια καθαρή επιφάνεια του ίδιου κρυστάλλου μια μικρή μετατόπιση των ατόμων των πρώτων στρωμάτων επιφέρει μεγάλες αλλαγές στη ζώνη σθένους. Στο φάσμα (β) φαίνονται καθαρά οι συνεισφορές με ενέργεια σύνδεσης 0,3eV, 0,9eV, 1,7eV που είναι χαρακτηριστικές μόνο της 7×7 αναδομημένης επιφάνειας του Si(111). Είναι

αναμενόμενο μετά την απόθεση 0,5 MΣ MgCl2 η μορφή της ζώνης σθένους να έχει αλλάξει δραστικά με νέες συνεισφορές από τροχιακά του Mg και του Cl.

Ακολουθεί ένα παράδειγμα φάσματος της πολυοξομεταλλικής ένωσης $H_3PW_{12}O_{40}$ όπου απεικονίζεται η περιοχή χαμηλής ενέργειας σύνδεσης^[12]. Η ζώνη σθένους εντοπίζεται στα 5,5 eV κάτω από το επίπεδο Fermi και η ενέργεια στην οποία παρατηρείται άνοδος (onset) (και αντιστοιχεί στην ενέργεια ιονισμού) στα 3,7 eV. Λαμβάνοντας υπόψη πως από μετρήσεις οπτικής απορρόφησης το ενεργειακό χάσμα εκτιμάται στα 3,8 eV περίπου, συμπεραίνουμε πως το κατώτερο μη-κατειλημένο μοριακό τροχιακό (LUMO) είναι απόλυτα ευθυγραμμισμένο με το επίπεδο Fermi, δείχνοντας πως πρόκειται για ένα ισχυρό ημιαγωγικό οξείδιο n-τύπου που διευκολύνει τη μεταφορά και απόσπαση ηλεκτρονίου.



Παρατίθεται ένα διάγραμμα με τα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα των κατώτερων μη-κατειλημένων μοριακών τροχιακών (LUMO) για διάφορες πολυοξομεταλλικές ενώσεις, όπως αυτά προκύπτουν με αφαίρεση του ενεργειακού χάσματος (όπως εκτιμάται από τα φάσματα απορρόφησης) από το ενεργειακό επίπεδο του ανωτέρου κατειλημένου μοριακού τροχιακού (HOMO) όπως αυτό εκτιμάται από τα αντίστοιχα φάσματα UPS.



5.4 Χαρακτηρισμός επιφανείας με προφιλόμετρο

Το προφιλόμετρο είναι ένα όργανο μέτρησης που χρησιμοποιείται για την μέτρηση μιας επιφάνειας του προφίλ, προκειμένου να προσδιορισθεί η τραχύτητα μιας επιφάνειας. Διακρίνονται σε προφιλόμετρα επαφής και σε μη-επαφής. Εμείς χρησιμοποιήσαμε προφιλόμετρο επαφής, για να μετρήσουμε το πάχος των χαραγών που κάναμε πάνω στα υμένια που κατασκευάσαμε, έτσι ώστε να προσδιορίσουμε το βάθος της χαραγής και συνεπώς το πάχος του υμενίου.

Η βασική λειτουργία του προφιλόμετρου βασίζεται σε μια διαμεντένια ακίδα η οποία κινείται κατακόρυφα, σε επαφή με ένα δείγμα και στη συνέχεια κινείται πλευρικά κατά μήκος του δείγματος για μία ορισμένη απόσταση και καθορισμένη δύναμη επαφής. Μπορεί να μετρήσει τις μικρές διακυμάνσεις της επιφάνειας κατά την κατακόρυφη μετατόπιση της ακίδας ως συνάρτηση της θέσης. Ένα τυπικό προφιλόμετρο μπορεί να μετρήσει τις μικρές κάθετες-στην κίνηση της ακίδαςδιακυμάνσεις που κυμαίνονται σε ύψος από 10 νανόμετρα έως 1 χιλιοστό. Η θέση του ύψους της ακίδας παράγει ένα αναλογικό σήμα το οποίο μετατρέπεται σε ένα ψηφιακό σήμα, αποθηκεύεται, αναλύεται και εμφανίζεται. Η ακτίνα της ακίδας κυμαίνεται από 20 νανόμετρα έως 50 μm, και η οριζόντια ανάλυση ελέγχεται από την ταχύτητα σάρωσης και τα δεδομένα ρυθμού δειγματοληψίας του σήματος. Η δύναμη που ασκεί η ακίδα μπορεί να κυμαίνεται από λιγότερο από 1 έως 50 mg.

Χρησιμοποιώντας αυτήν την μέθοδο, μπορούμε να προσδιορίσουμε έμμεσα το πάχος του ενεργού στρώματος, γνωρίζοντας πως το πάχος του PEDOT:PSS για τα συγκεκριμένα δεδομένα εναπόθεσης με spin-coating που χρησιμοποιήσαμε, είναι περίπου 70nm, και αφαιρώντας από το μετρούμενο συνολικό πάχος του υμενίου. Ωστόσο, υπάρχουν πολλές διακυμάνσεις στις τιμές καθώς οι επιστρώσεις δεν μπορούν να είναι τελείως ομοιόμορφες και με αυτή την μέθοδο δεν μπορούμε να διακρίνουμε τί είναι αυτό που μετράμε εκείνη την στιγμή και αν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, οπότε το προσεγγίζουμε στατιστικά. Επίσης, δεν μπορέσαμε να μετρήσουμε το πάχος των φιλμ στο profilometer, για ιδιαίτερα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του POM, καθώς ήταν πολύ δύσκολο να χαράξουμε την επιφάνεια, οπότε οι μετρήσεις ήταν αναξιόπιστες.


5.5 Ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων

Η απόδοση, η τάση ανοιχτού κυκλώματος, το ρεύμα βραχυκύκλωσης και ο συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor) είναι οι πιο σημαντικοί παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να πιστοποιήσουν τη ποιότητα της οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης. Οι παράμετροι αυτές υπολογίσθησαν μέσω των χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος που διαπερνά την διάταξη, συναρτήσει της τάσης. Ο βασικός χαρακτηρισμός των ηλιακών στοιχείων περιλαμβάνει την μέτρηση των διατάξεων ως μια λειτουργία της εφαρμοσμένης τάσης υπό σκοτεινές και φωτεινές συνθήκες.



Οι διατάξεις εξάγονται από τον εξαχνωτή, στον οποίο έχουν εναποτεθεί με θερμική εξάχνωση τα ηλεκτρόδια αλουμινίου και αμέσως μεταφέρονται στον χώρο όπου γίνονται οι μετρήσεις. Η έκθεσή τους στις συνθήκες περιβάλλοντος είναι όσο το δυνατόν περιορισμένη καθώς η οξείδωση του ενεργού υλικού από τον αέρα, όπως η επιρροή από το γύρω φως ,μετά την πάροδο ωρών είναι σημαντικά.

Κάθε διάταξη τοποθετείται στην ειδική υποδοχή του οργάνου μέτρησης και φέρνουμε σε επαφή τις ακίδες του οργάνου με τέτοιο τρόπο ώστε η μία ακίδα να εφάπτεται στον ενεργό υλικό κι η άλλη στο ηλεκτρόδιο, ώστε να δημιουργηθεί ένα κύκλωμα. Η πηγή φωτός (λάμπα Hg-Xe ισχύος 70 mW/cm² ή λάμπα Xe ισχύος 105 mW/cm²) βρίσκεται στην πίσω πλευρά των διατάξεων η οποία φωτίζει πρώτα την επιφάνεια του υποστρώματος από την κάτω πλευρά, συνεπώς η ενέργεια της ακτινοβολίας μεταφέρεται πρώτα στο στρώμα ITO, και διαδοχικά στο PEDOT:PSS έπειτα φθάνει στο ενεργό στρώμα.



Οι τιμές που πήραμε κατά τις μετρήσεις ήταν σε μΑ, εφόσον μετρούσαμε το ρεύμα συναρτήσει της τάσης V (Volts).Η μετατροπή του ρεύματος Ι σε πυκνότητα ρεύματος J έγινε διαιρώντας κάθε τιμή του ρεύματος με το εμβαδόν του ηλεκτροδίου από Αλουμίνιο (Al) με το οποίο έκανε επαφή η ακίδα του οργάνου μέτρησης. Όλα τα ηλεκτρόδια ήταν ίδιου εμβαδού ίσου με 12,56 mm² και σχηματίστηκαν τοποθετώντας πάνω σε κάθε διάταξη μάσκες με κυκλικά ανοίγματα του αυτού εμβαδού. Όταν κάνουμε λόγο για ρεύμα θα εννοούμε πυκνότητα ρεύματος και μετράμε σε μονάδες mA/cm².

Η επεξεργασία των διαγραμμάτων και η εύρεση και μελέτη της απόδοσης των διατάξεων γίνεται αναλυτικά για κάθε διάταξη στο κεφάλαιο επεξεργασίας μετρήσεων.



Σχήμα 5.14: Παράδειγμα χαρακτηριστικής καμπύλης πυκνότητας ρεύματος-τάση, (J-V), υβριδικής διάταξης P3HT/POM στο σκοτάδι (μαύρη γραμμή) και στο φως (κόκκινη γραμμή). (για POM έχουμε (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Για να υπολογίσουμε την απόδοση μετατροπής ισχύος, η οποία μας δείχνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παίρνουμε προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν, με βάση το διάγραμμα J-V θα χρησιμοποιήσουμε τον τύπο:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot J_{sc} \cdot V_{sc}}{\pi \upsilon \kappa v \delta \tau \eta \tau \alpha _ \iota \sigma \chi \delta \sigma \varsigma _ \lambda \dot{\alpha} \mu \pi \alpha \varsigma}$$

όπου ff ο παράγοντας πλήρωσης, J_{sc} το ρεύμα βραχυκύκλωσης, V_{oc} η τάση ανοιχτού κυκλώματος και η πυκνότητα ισχύος για τη συγκεκριμένη λάμπα είναι 70 mW/cm².

Μπορούμε να υπολογίσουμε τον παράγοντα πλήρωσης (fill factor, ff), ο οποίος μας δείχνει πόσο κοντά βρίσκεται η καμπύλη J-V του ηλιακού κυττάρου στο ορθογώνιο παραλληλόγραμμο σχήμα (που είναι το ιδανικό). Χρησιμοποιούμε τον τύπο:

$$ff = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}$$

όπου $J_m V_m$ είναι το μέγιστο από τα γινόμενα των τιμών πυκνότητας ρεύματος επί την αντίστοιχη τάση, για όλα τα ζεύγη τιμών από 0 έως V_{oc}

5.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5

[1] Χατζηιωάννου, Θ.Π.; Κουππάρης, Μ.Α. Ενόργανη Ανάλυση, Εκδόσεις Δ.Μαυρομμάτη 2000, Αθήνα

[2] Rendell, D. (1987). Fluorescence and Phosphorescence. Crown

[3] Eisinger, J; J Flores (1979-04-01). "Front-face fluorometry of liquid samples". Analytical Biochemistry 94 (1): 15–21. doi:10.1016/0003-2697(79)90783-8. ISSN 0003-2697. PMID 464277. Retrieved 2009-02-06.

[4] Cheng, Ping-Chin (2006). "The Contrast Formation in Optical Microscopy". In Pawley, James B. Handbook Of Biological Confocal Microscopy (3rd ed.). New York, NY: Springer. pp. 162–206. doi:10.1007/978-0-387-45524-2_8. ISBN 978-0-387-25921-5.

[5] Helms, Volkhard (2008). "Fluorescence Resonance Energy Transfer". Principles of Computational Cell Biology. Weinheim: Wiley-VCH. p. 202. ISBN 978-3-527-31555-0.

[6] D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker, C.R.Brundle "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Eds. Willey Interscience, London, UK, (1970)

[7] W.E.Spicer, Phys.Rev. 125, 1297, (1962)

[8] J.P.Biberian, G.A.Somorjai, Appl.Surf. Sci., 2, 352,(1979)

[9] G.Ertl, J.Kuppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Eds.VCH (1985)Weinheim, Germany

[10] F. Yilmaz, L. Cianga, Y. Guner, L. Toppare, Y. Yagci, Synthesis and characterization of alternating copolymers of thiophene-containing N-phenyl maleimide and styrene by photoinduced radical polymerization and their use in electropolymerization, Polymer, 45 (2004), 5765-5774.

[11] R. Singh, J. Kumar, R. K. Singh, A. Kaur, K. N. Sood, R. C. Rastogi, Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films, Polymer, 46 (2005), 9126-9132.

[12] Leonidas C. Palilis, Maria Vasilopoulou, Antonios M. Douvas, Dimitra G. Georgiadou, Stella Kennou, N. A. Stathopoulos, Vassilios Constantoudis and Panagiotis Argitis: "Solution processable tungsten polyoxometalate as highly effective cathode interlayer for improved efficiency and stability polymer solar cells"

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Υβριδικές διατάξεις Ρ3ΗΤ/ΡΟΜ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν διστρωματικές δομές ή μείγματα πολυμερών με POMs, με την προοπτική να εφαρμοσθούν σαν ενεργά υλικά φωτοβολταϊκών διατάξεων. Ερευνήθηκαν διάφορα είδη POM, ενώ για την πολυμερική μήτρα επιλέχθηκε και μελετήθηκε κυρίως το πολυθειοφαίνιο (polythiophene, P3HT) (και σε ένα μικρότερο βαθμό το FABT) το οποίο ανήκει στην οικογένεια των αγώγιμων πολυμερών, η μελέτη και έρευνα των οποίων έχει ενταθεί σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκατίες. Τα αγώγιμα πολυμερή, μπορούν ουσιαστικά να λειτουργήσουν σαν «συνθετικά μέταλλα» λόγω των απεντοπισμένων (delocalised) ηλεκτρονίων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, τα οποία ενεργοποιούνται σε περιβαλλοντικές αλλαγές, μεταβολές του δυναμικού, της θερμοκρασίας, του φωτός, της φύσης του διαλύτη, κ.α. Λειτουργούν σαν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των μετάλλων και προσδίδουν στο πολυμερές σημαντικότατες οπτολεκτρονικές ιδιότητες, ιδανικές για την χρήση που θέλαμε.

Απώτερος σκοπός είναι το ιδανικό «πάντρεμα» ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων, με έναν δότη ηλεκτρονίων ο οποίος θα ενεργοποιείται όταν «προσπέσει» φως πάνω του, με αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος. Η ενέργεια που θα φέρει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πρέπει να καλύπτει το ορατό φάσμα και να είναι αρκετή για «ενεργοποιήσει» τον δέκτη και να θέσει το σύστημα σε λειτουργία. Ο ρόλος του δότη ηλεκτρονίων απευθύνεται στο πολυμερές P3HT, ενώ τα μόρια POM λειτουργούν ως αποδέκτες.

Στο θεωρητικό μοντέλο βασιζόμαστε σε δύο σημαντικές συνιστώσες: το υψηλότερο κατειλημμένο (Highest Occupied Molecular μοριακό τροχιακό Orbital, HOMO) και το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο (Lowest Occupied Molecular μοριακό τροχιακό Orbital, LUMO) των μορίων των δύο υλικών. Οι παίζουν σημαντικό ρόλο έννοιες αυτές στην Νανοτεχνολογία γενικότερα, καθώς εξελίσσεται ένα «παιχνίδι» με τα HOMO και τα LUMO με στόγο την μεταπήδηση ηλεκτρονίου από το LUMO του δότη στο LUMO του αποδέκτη. Έτσι, παραβλέπουμε την αντίληψη μακροσκοπική των υλικών και επικεντρωνόμαστε δημιουργία στη μοριακών συμπλεγμάτων, που θα διευκολύνουν την μετάβαση/μεταφορά φορτίου, επιτυγχάνοντας την



συλλογή του από τα ηλεκτρόδια και την αξιοποίηση αυτού. Στα υβριδικά υλικά που κατασκευάζονται λαμβάνεται υπόψη τόσο η «ενεργοποίηση» της μεταφοράς φορτίου, όσο κι η τελική αξιοποίησή του, για αυτόν τον λόγο πρέπει τα δύο υλικά να αναμειχθούν όσο το δυνατόν καλύτερα και ταυτόχρονα με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορέσουν να φτάσουν τα φορτία στον προορισμό τους, δηλαδή στο ηλεκτρόδιο. Πέραν των πολλών συνδυασμών των υλικών που διατίθενται, προκύπτουν πολλοί και αλληλένδετοι παράγοντες που επηρρεάζουν την λειτουργία της διάταξης.

Με το συγκεκριμένο πολυμερές που επιλέξαμε (P3HT) κατασκευάσαμε διαλύματα στα οποία προσθέσαμε το POM σε μορφή σκόνης και με τα νέα υβριδικά μείγματα επιστρώσαμε λεπτά υμένια. Αν και το σκεπτικό αυτό φαίνεται απλό, ωστόσο η καλή λειτουργία της διάταξης είναι συνάρτηση πολλών μεταβλητών, καθώς παίζει μεγάλο ρόλο το πάχος του υμενίου, η συγκέντρωση των δύο υλικών, η καλή συμβατότητα των διαλυτών, η ανόπτηση, ο χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων και οι περιβαλλοντικές συνθήκες.

Το πάχος του υμενίου επηρρεάζει σημαντικά την διάταξη, εφόσον οι φορείς φορτίου που θα δημιουργηθούν θα πρέπει να διανύσουν την απόσταση αυτή και να φτάσουν στο ηλεκτρόδιο. Επίσης, επειδή η ίδια η φύση της διάταξης απαιτεί την «είσοδο» του φωτός όσο το δυνατόν σε όλο το υμένιο, το πάχος δεν μπορεί να είναι πολύ μεγάλο. Ωστόσο, για πολύ μικρά πάχη, παρατηρούνται φαινόμενα μόνιμης αγωγιμότητας, όπου το υμένιο συμπεριφέρεται σαν απλός αγωγός Coulomb, παύοντας τον σκοπό του σαν φωτοβολταϊκό, οπότε έπρεπε να μελετηθούν διάφορα πάχη και να συγκριθούν.

Η συγκέντρωση των δύο υλικών και η αναλογία μεταξύ τους καθορίζει την αναμειξιμότητα που χρειάζεται για την καλή μεταφορά των φορέων φορτίου. Συναρτήσει του πάχους έπρεπε να μελετηθούν και διάφορες συγκεντρώσεις, γιατί η αναλογία δοτών/αποδεκτών ηλεκτρονίων, σε συνδυασμό με τις περιορισμένες διαστάσεις, πρέπει να οδηγήσει στην αποδοτική απορρόφηση του φωτός και δημιουργία εξιτονίων με επαγόμενη παραγωγή φορτίου, χωρίς να εμποδιστεί η μετάβασή των φορέων φορτίου στα ηλεκτρόδια. Επίσης, έπρεπε να ληφθεί υπόχη και η διαλυτότητα των δύο υλικών στους διαλύτες τους, για αυτό οι υψηλές συγκεντρώσεις ήταν οριοθετημένες, ιδιαίτερα για τα διαλύματα με το POM. Παράλληλα, η συμβατότητα και το είδος των δύο διαλυτών επηρρέαζε την ποιότητα και την ομοιορφία των υμενίων και αποτέλεσε έναν επιπλέον παράγοντα που χρειαζόταν να διερευνηθεί.

Όσον αφορά την ανόπτηση, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, για ορισμένο χρόνο, παρατηρήσαμε σημαντικές αλλαγές, καθώς φάνηκε να γίνεται κάποιου είδους αναδιαμόρφωση στις πολυμερικές αλυσίδες που βελτίωναν την λειτουργία των (περισσοτέρων) διατάξεων. Όπως φάνηκε από τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης οι βελτιωτικές αλλαγές συμπερήχθησαν από την αλλαγή των σχετικών εντάσεων των κορυφών των φασμάτων και η σχετική ενίχυση αυτών σε μεγαλύτερα μήκη σε κύματος, κυρίως της κορυφής που βρίσκεται στα περίπου 610 nm και σχετίζεται με την κρυστάλλωση του πολυμερούς και μπορούν να διεξαχθούν συμπεράσματα για την interchain μεταφορά των φορέων φορτίου. Παράλληλα, ο αριθμός των πειραμάτων που μπορούσαμε να διεξάγουμε, όπως και διάρκεια αυτών ήταν περιορισμένα, γιατί τα πειράματα έπρεπε να γίνουν το συντομότερο δυνατό για να αποφευχθεί πολύωρη έκθεση στο περιβάλλον (μικρός χρόνος ζωής), ενώ μετά από κάποιον αριθμό πειραμάτων οι διατάξεις εμφάνιζαν μόνιμη αγωγιμότητα (περιορισμένη επαναληψιμότητα).

Για κάθε POM που μελετήσαμε πρώτα φτιάξαμε δείγματα τεσσάρων συνδυασμών αναλογίας κατά βάρος P3HT:POM (4:1, 2:1, 1:1, 1:2) πάνω σε απλά γυαλάκια, τα οποία χρησιμοποιήσαμε για να πάρουμε τα φάσματα απορρόφησης (UV) και φθορισμού. Με αυτή τη διαδικασία προσπαθούμε να καταλάβουμε καλύτερα τη συμπεριφορά ενός POM όταν αντιδρά με το φως, την αλληλεπίδραση του με το πολυμερές (P3HT), την επαλήθευση του θεωρητικού μοντέλου δότη-αποδέκτη, και την συμβατικότητα των διαλυτών που δοκιμάσαμε (ευκολία επίστρωσης, ποιότητα υμενίων).

Έπειτα κατασκευάσαμε τις διατάξεις (devices) πάνω σε γυαλάκια με υπόστρωμα ITO, για δύο δομές: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:POM/Al για bulk κατανομή του POM μέσα στο P3HT και ITO/PEDOT:PSS/P3HT/POM/Al για μονοστρωματικές δομές του POM πάνω στο P3HT. Κάποιες μετρήσεις έγιναν σε λάμπα υδραργύρου-ξένου (Hg-Xe) ισχύος 70 mW/cm² και οι υπόλοιπες σε λάμπα ξένου (Xe) ισχύος 105 mW/cm².

Απώτερος σκοπός ήταν η δημιουργία μιας διάταξης που θα λειτουργούσε σαν φωτοβολταϊκό, δηλαδή θα έδινε ρεύμα όταν έπαιρνε ενέργεια από μια φωτεινή πηγή. Ο συνδυασμός πολυμερούς P3HT με τα μόρια POM εξυπηρετούσε το πρότυπο «δότηαποδέκτη», τουλάχιστον σε θεωρητικό επίπεδο, και στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είδαμε ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη δυνατότητα λειτουργίας μιας τέτοιας διάταξης. Βέβαια η απόδοση που παίρναμε ήταν συνήθως πολύ μικρή, (της τάξης 0,01%), και είδαμε πως επηρρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η αναλογία P3HT/POM, το πάχος του υμενίου, μεταβολές της θερμοκρασίας, αν έχει γίνει ανόπτηση ή όχι, από τη πάροδο του χρόνου, τη ποιότητα του καθαρισμού (με ή χωρίς plasma O₂) των υποστρωμάτων και συνδυασμούς αυτών των παραγόντων. Για αυτούς τους λόγους οποιαδήποτε εργασία λάμβανε μέρος έπρεπε να γίνει το δυνατόν αυθημερόν ή τουλάχιστον χωρίς τη πάροδο πολύ χρόνου. Γενικά είδαμε πως αυτά τα υβριδικά υλικά είναι ευαίσθητα, και όλα αυτά με την προϋπόθεση πως είχαμε καλής ποιότητας υμένια, άρα καλές επιστρώσεις και συνεπώς κατάλληλους συνδυασμούς διαλυτών.

Μελετήσαμε έναν αριθμό από POM, τα οποία διέφεραν μεταξύ τους είτε ως προς τη θέση των ενεργειακών τους επιπέδων (HOMO-LUMO), είτε ως προς την διαλυτότητα σε έναν συγκεκριμένο διαλύτη. Κάθε ένα από τα POM αυτά αναφέρονται παρακάτω, μαζί με αντιπροσωπευτικά διαγράμματα απορρόφησης-φθορισμού, τις συνθήκες κατασκευής των διατάξεων, χαρακτηριστικές I-V, οι αποδόσεις που υπολογίσαμε και γενικότερα το σύνολο της έρευνας που κάναμε για το καθένα. Η κατασκευή των καμπυλών έγινε με τη χρήση του λογισμικού OriginPro8.

Η φασματική μελέτη των υμενίων έγινε σε υμένια με bulk δομή με μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης και φθορισμού για να μελετηθεί η τυχόν αλλαγή της οπτικής

απορρόφησης και της μορφολογίας του P3HT παρουσία των POMs και η απόσβεση του φθορισμού του P3HT λόγω της φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων από το P3HT στα POMς. Οι διατάξεις κατασκευάσθηκαν σε δύο δομές, σε bulk και μονοστρωματικές. Ακολουθούν δύο υποκεφάλαια στα οποία έχουν διακριθεί οι διατάξεις ως προς την δομή τους, δηλαδή σε μονοστρωματικές και σε bulk διατάξεις Αναφέρεται κάθε POM που χρησιμοποιήθηκε, χαρακτηριστικά στοιχεία των διαλυμάτων (διαλυτότητα, επίστρωση), αντιπροσωπευτικά φάσματα απορρόφησης/φθορισμού και επεξεργασία των καμπύλων ρεύματος-τάσης.

6.1 Διατάξεις με μονοστρωματική δομή

POM: (Bu₄N)₃-P₂W₁₈O₆₂

Φασματική μελέτη

Ακολουθεί ένας πίνακα με τα διαλύματα που φτιάξαμε και τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού που πήραμε:

P3HT :CF	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:
(10mg:1ml)	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml
POM:CHN		1,8mg:	3,5mg:	7mg:	14mg:
(10mg:1ml)	-	0,18ml	0,35ml	0,7ml	1,4ml
P3HT:POM	-	4:1	2:1	1:1	1:2
επίστρωση	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/
	40 sec				

Πίνακας 6.1.1: Ποσότητες & αναλογίες P3HT/POM που χρημοποιήθηκαν στην κατασκευή των υβριδικών υλικών (για POM έχουμε $(Bu_4N)_3$ -P₂W₁₈O₆₂)



Σχήμα 6.1.1: Φάσματα απορρόφησης υβριδικών υλικών P3HT/POM σε διάφορες αναλογίες πριν από annealing (πάνω αριστερά), μετά από annealing στους 120° C (πάνω δεξιά) και μετά από annealing στους 150° C (κάτω) (για POM έχουμε (Bu₄N)₃-P₂W₁₈O₆₂)

Παρατηρώντας τις κορυφές στα 515 nm για κάθε καμπύλη βλέπουμε πως η απορρόφηση του πολυμερούς μειώνεται αισθητά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του POM. Μετά από διαδοχικά annealing η μείωση είναι πολύ μικρή, ενώ δείχνει να κρυσταλλώνεται καλύτερα (σχετική ενίσχυση τρίτης κορυφής ως προς τις άλλες δύο κορυφές), πιθανώς λόγω αναδιαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Από τα διαλύματα, σημαντικότερη διαφορά σε σχέση πριν και μετά την ανόπτηση παρατηρούμε για αυτό με αναλογία P3HT:POM 1:1. Μετά την πρώτη ανόπτηση (120°C) φαίνεται να αυξάνεται η απορρόφηση, ενώ μετά την δεύτερη (150°C) μειώνεται. Ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο φαίνονται και τα τρία φάσματα απορρόφησης για το συγκεκριμένο συνδυασμό POM/πολυμερούς (Σχήμα 6.1.2).



Ακολουθούν τα φάσματα φθορισμού, στα οποία παρατηρούμε σημαντικές αλλαγές πριν και μετά την ανόπτηση, ενώ μόνο για το δείγμα με αναλογία P3HT:POM 1:1 φαίνεται να αυξάνεται ο φθορισμός μετά την ανόπτηση σε αντιστοιχία με τα φάσματα απορρόφησης. Μπορούμε να παρατηρήσουμε τη σχετική μείωση του φθορισμού, η οποία είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μείωση της απορρόφησης (quenching), συμπεραίνοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίου από τον δότη στον αποδέκτη:



(για POM έχουμε $(Bu_4N)_3$ - $P_2W_{18}O_{62}$)

Διατάξεις

Κατασκευάσαμε διατάξεις με μονοστρωματικές δομές του P3HT και POM. Πρώτα έχει γίνει επίστρωση του PEDOT:PSS, έπειτα το διάλυμα του P3HT (σε αναλογία P3HT:CF 10mg:1ml, 750rpm/40sec) και πάνω από το πολυμερές επιστρώθηκε το διάλυμα του POM (με αναλογία POM:CHN 30mg:1ml, 1000rpm/40sec). Το πάχος, όπως μετρήθηκε στο profilometer μετά τη μέτρηση της διάταξης, είναι της τάξης των 150-170 nm.

Ακολουθεί η χαρακτηριστική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την τάση, (J-V), ενώ φαίνεται και η πυκνότητα ρεύματος στο σκοτάδι (μαύρη γραμμή):



Το ρεύμα βραχυκύκλωσης J_{sc} είναι το μέγιστο δυνατό ρεύμα (δηλαδή για V=0) και ισχύει J_{sc} =- J_{ph} όπου I_{ph} το φωτόρευμα. Από το διάγραμμα παρατηρούμε:

$$J_{sc} \simeq -0,63 \frac{mA}{cm^2}$$

Επίσης, η τιμή της τάσης στην οποία η καμπύλη τέμνει τον άξονα-V (για J=0) αντιστοιχεί στη τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} και παρατηρούμε πως:

$$V_{oc} \simeq 0,43V$$

Υπολογίζοντας όλα τα γινόμενα βρίσκουμε πως το μέγιστο αντιστοιχεί για τάση V_m =0,25V και πυκνότητα ρεύματος J_m =-0,29008 mA/cm² και είναι:

$$V_m J_m = (-0, 29008) \cdot 0, 25 = -0,07252(\frac{mA}{cm^2}V)$$

Συνεπώς ο παράγοντας πλήρωσης θα είναι:

$$ff = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{-0.07252(\frac{mA}{cm^2}V)}{(-0,63) \cdot 0,43(\frac{mA}{cm^2}V)} \approx 0,2677$$

Οπότε, σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς θα έχουμε:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{0,2677 \cdot 0,63 \cdot 0,43(\frac{mA}{cm^2}V)}{70\frac{mW}{cm^2}} \simeq 0,001036 \simeq 0,1\%$$

Συνεπώς η συγκεκριμένη διάταξη έχει απόδοση μετατροπής ισχύος 0,1%. (Σε κάθε γυαλάκι ΙΤΟ δημιουργήθηκαν έξι με επτά διατάξεις και αυτές που παρουσιάζονται στη παρούσα εργασία είναι οι πιο αντιπροσωπευτικές).

POM: (Bu₄N)₃-PW₁₂O₄₀

Φασματική μελέτη

Το κατιόν $(Bu_4N)_3$ («butyl-ammonium») χρησιμοποιείται για να πετύχουμε καλύτερη συνάφεια με το πολυμερές P3HT, κυρίως ως προς την επεξεργασία του μείγματος σε κοινό διαλύτη αφού το οργανικό κατιόν στο POM αναμένεται να βελτιώσει τη διαλυτότητά του σε οργανικούς διαλύτες. Ακολουθεί ένας πίνακα με τα διαλύματα που φτιάξαμε και τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού που πήραμε:

P3HT :CF	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:
(10mg:1ml)	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml
POM:CHN		1,8mg:	3,5mg:	7mg:	14mg:
(10mg:1ml)	-	0,18ml	0,35ml	0,7ml	1,4ml
P3HT:POM	-	4:1	2:1	1:1	1:2
επίστρωση	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/
	40 sec				

Πίνακας 6.1.2: Ποσότητες & αναλογίες P3HT/POM που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των υβριδικών υλικών (για POM έχουμε $(Bu_4N)_3$ -PW $_{12}O_{40}$)



(για POM έχουμε (Bu₄N)₃-PW₁₂O₄₀)

Παρατηρούμε παρομοίως την μείωση της απορρόφησης του P3HT καθώς αυξάνεται η συγκέτρωση του POM. Για συγκεντρώσεις P3HT: POM 2:1 και 1:1 η απορρόφηση αυξάνεται σημαντικά μετά από διαδοχικά annealing, μαρτυρώντας την έντονη αναδιάταξη των πολυμερικών αλυσίδων. Για συγκεντρώσεις 1:2 η απορρόφηση είναι πολύ χαμηλή και δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες αλλαγές. Σημαντική διαφορά πριν και μετά την ανόπτηση παρατηρούμε για το διάλυμα με αναλογία (2:1) :



Ακολουθεί το φάσμα φθορισμού μετά την 2^{η} ανόπτηση (150 °C/15 min) :



(για POM έχουμε $(Bu_4N)_3$ - $PW_{12}O_{40}$)

Διατάξεις

Μονοστρωματικές διατάξεις με ίδια στοιχεία κατασκευής: στρώμα PEDOT:PSS, έπειτα P3HT (750rpm/40sec) και POM (1000rpm/40sec). Ακολουθεί η χαρακτηριστική J-V που μετρήσαμε και ο υπολογισμός της απόδοσης. Το πάχος όπως μετρήσαμε στο profilometer κυμαινόταν από 140 έως 170 nm



Έχουμε:

$$J_{sc}$$
=-0,57161 mA/cm²

V_{oc}=0,42 V

$$J_m V_m = 0,25(-0,26644) VmA/cm^2 = -0,06661 VmA/cm^2$$

Οπότε ο παράγοντας πλήρωσης θα είναι: $ff = \frac{-0,06661}{(-0,57161) \cdot 0,42} \simeq 0,2775$

και
$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,00095 \approx 0,095\%$$

POM: (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀

Φασματική μελέτη

Το POM αυτό φάνηκε να διαλύεται καλύτερα σε χλωροβενζόλιο (CB) σε σχέση με τη κυκλοεξανόνη, γεγονός που βοήθησε στο να γίνουν καλύτερες επιστρώσεις, εφόσον είχαμε κοινό διαλύτη για το P3HT και για το POM. Δοκιμάσαμε εάν διαλύεται και σε χλωροφόρμιο αλλά δεν διαλυόταν. Επειδή το χλωροβενζόλιο έχει σχεδόν διπλάσιο σημείο ζέσης από το χλωροφόρμιο (και είναι πολύ τοξικότερο) έπρεπε να βάλουμε λιγότερη ποσότητα για να πετύχουμε περίπου ίδιο πάχος στα υμένια. Οι αναλογίες των ποσοτήτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

P3HT:CB	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:
(10mg:0,6ml)	0,4ml	0,4ml	0,4ml	0,4ml	0,4ml
POM:CB		1,8mg:	3,5mg:	7mg:	14mg:
(10mg:0,6ml)	-	0,1ml	0,2ml	0,4ml	0,8ml
P3HT:POM	-	4:1	2:1	1:1	1:2
επίστρωση	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/
	40 sec				

Πίνακας 6.1.3: Ποσότητες & αναλογίες P3HT/POM που χρημοποιήθηκαν στην κατασκευή των υβριδικών υλικών (για POM έχουμε $(BzMe_3NH_4)_3$ -PW₁₂O₄₀)

Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης για τα παραπάνω διαλύματα, πριν από ανόπτηση, μετα από την 1^{η} ανόπτηση στους 120°C/15min και μετά από 2^{η} ανόπτηση στους 150°C/15 min:



 2χ ημά 6.1.9: Φασμάτα απορροφησης υρριδικών υλικών P3H 1/POM σε διαφορες αναλογιές πριν από annealing (πάνω αριστερά), μετά από annealing στους 120°C (πάνω δεξιά) και μετά από annealing στους 150°C (κάτω) (για POM έχουμε (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Οι διαφορές είναι μικρές, ωστόσο μπορούμε να δούμε μικρή ενίσχυση της τρίτης κορυφής (610 nm) που σχετίζεται με την κρυστάλλωση του P3HT και τη βελτίωση της interchain μετφοράς των φορέων φορτίου.

Τα αντίστοιχα φάσματα φθορισμού που πήραμε πριν και μετά την ανόπτηση φαίνονται παρακάτω, όπου παρατηρούμε σημαντική μείωση (quenching) του φθορισμού συγκριτικά με την αντίστοιχη απορρόφηση, πριν και μετά την ανόπτηση (150°C/15min):



Σχήμα 6.1.10: Φάσματα φθορισμού υβριδικών υλικών P3HT/POM σε διάφορες αναλογίες πριν από annealing (αριστερά), μετά από annealing στους 150°C (δεξιά) (για POM έχουμε (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Διατάξεις

Κατασκευάσαμε διατάξεις με μονοστρωματικές δομές. Το P3HT διαλύθηκε σε χλωροφόρμιο (10mg/1ml) και επιστρώθηκε στις 750rpm/40sec. Το POM διαλύθηκε σε κυκλοεξανόνη (30mg/1ml) και επιστρώθηκε στις 1000rpm/40sec. Το πάχος, όπως μετρήθηκε στο profilometer μετά τη μέτρηση της διάταξης, είναι της τάξης των 150-170 nm. Οι χαρακτηριστικές J-V που μετρήσαμε πριν και μετά από ανόπτηση είναι οι παρακάτω:

Πριν την ανόπτηση:



Το ρεύμα βραχυκύκλωσης είναι (για V=0): I_{sc} =-0,50145 mA/cm²

Η τάση εξόδου ανοιχτού κυκλώματος (για J=0): Voc=0,46 Volts

Το μέγιστο από τα γινόμενα $J_m V_m$ στο διάστημα από V=0 έως V= V_{oc} είναι για τάση V=0,25 Volts και πυκνότητα ρεύματος J=-0,22594 και είναι:

$$J_m V_m = -0.056485 (VmA/cm^2)$$

Οπότε ο παράγοντας πλήρωσης θα είναι:

$$ff = \frac{-0,056485 \frac{mA}{cm^2}}{(-0,50145) \cdot 0,46 \frac{mA}{cm^2}} \simeq 0,2449$$

Συνεπώς μπορούμε να υπολογίσουμε την απόδοση μετατροπής ισχύος σύμφωνα με την σχέση:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \eta = \frac{ff \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{70 \frac{mW}{cm^2}} = \frac{0,2449 \cdot 0,50145 \cdot 0,46(\frac{mA}{cm^2}V)}{70 \frac{mW}{cm^2}} \approx 0,00080701 \approx 0,08\%$$

Μετά την ανόπτηση:



Ρεύμα βραχυκύλωσης: J_{sc}=-0,17714 mA/cm²

Τάση ανοιχτού κυκλώματος: Voc=0,42 V

Το μέγιστο από τα γινόμενα $J_m V_m$ στο διάστημα από V=0 έως V=V_{oc} είναι για τάση V=0,2 V και πυκνότητα ρεύματος J=-0,05986 mA/cm² και είναι:

$$J_m V_m = -0.056485 (VmA/cm^2)$$

Ο παράγοντας πλήρωσης θα είναι:

$$ff = \frac{-0,011972}{(-0,17714) \cdot 0,42} \simeq 0,16092$$

Συνεπώς η απόδοση γίνεται:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{0,16092 \cdot 0,17714 \cdot 0,42}{70} \simeq 0,000171 \simeq 0,017\%$$

Πολύ χαμηλή απόδοση, αλλά το αξιοσημείωτο που παρατηρούμε είναι η μείωση της απόδοσης της συγκεκριμένης διάταξης μετά την ανόπτηση, σε σχέση με απόδοση 0,08% που είχαμε πριν.

POM: (BzEt₃N H₄)₃-PW₁₂O₄₀

Φασματική μελέτη

Για το POM αυτό δοκιμάσαμε διάφορους διαλύτες, αλλά μόνο σε κυκλοεξανόνη φάνηκε να διαλύεται ικανοποιητικά. Κατασκευάσαμε μια σειρά δειγμάτων με τις αναλογίες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

P3HT :CF	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:
(10mg:1ml)	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml
POM:CHN		1,8mg:	3,5mg:	7mg:	14mg:
(10mg:1ml)	-	0,18ml	0,35ml	0,7ml	1,4ml
P3HT:POM	-	4:1	2:1	1:1	1:2
επίστρωση	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/
	40 sec				

Πίνακας 6.1.4: Ποσότητες & αναλογίες P3HT/POM που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των υβριδικών υλικών (για POM έχουμε (BzEt₃N H₄)₃-PW₁₂O₄₀



Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης UV, πριν και μετά από ανόπτηση όπου δεν βλέπουμε μεγάλη διαφορά πριν και μετά την ανόπτηση:

Σχήμα 6.1.13: Φάσματα απορρόφησης υβριδικών υλικών P3HT/POM σε διάφορες αναλογίες πριν από annealing (πάνω αριστερά), μετά από annealing στους 120° C (πάνω δεξιά) και μετά από annealing στους 150° C (κάτω) (για POM έχουμε (BzEt₃N H₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Στα φάσματα φθορισμού όμως, φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά η ένταση της φθορίζουσας ακτινοβολίας μετά την ανόπτηση για τις διατάξεις που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις POM, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 6.1.14: Φάσματα φθορισμού υβριδικών υλικών P3HT/POM σε διάφορες αναλογίες πριν από annealing (αριστερά), μετά από annealing στους 150°C (δεξιά) (για POM έχουμε (BzEt₃N H₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Διατάξεις

Διατάξεις με μονοστρωματικές δομές, σε αναλογίες P3HT:CF 10mg:1ml (επίστρωση στις 750rpm/40sec) και POM:CHN 30mg:1ml (επίστρωση στις 1000rpm/40sec). Το πάχος του φιλμ όπως μετρήθηκε αργότερα σε profilometer είναι της τάξης των 140-160nm (εκ των οποίων περίπου 70nm είναι για το PEDOT:PSS, 80-90nm για το P3HT και τα υπόλοιπα περίπου 10nm για το POM). Ακολουθεί η χαρακτηριστική J-V που μετρήσαμε:



Από τις μετρήσεις που πήραμε έχουμε:

 $J_{sc}=-0,45897 \text{ mA/cm}^2$ $V_{oc}=0,37 \text{ V}$ $J_m V_m=0,25(-0,19817) \text{ VmA/cm}^2=-0,0495425 \text{ VmA/cm}^2$ $Oπότε: ff = \frac{-0,0495425}{(-0,45897)\cdot 0,37} \approx 0,2917$ και $απόδοση = \frac{ff \cdot J_{SC} \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0007 \approx 0,07\%$

Αξίζει να αναφερθεί πως σε μια σειρά πειραμάτων προσπαθήσαμε να φτιάξουμε διατάξεις με bulk κατανομή αυτού του POM μέσα στο P3HT. Φτιαξαμε διαλύματα της μορφής P3HT:POM σε διάφορες αναλογίες, με τις αντίστοιχες ποσοτητες CF και κυκλοεξανόνης, τα οποία όμως έδειξαν «περίεργη» συμπεριφορά καθώς φάνηκε να αντιδρούν με το πλαστικό καπάκι που είχαν τα μπουκαλάκια που χρησιμοποιούσαμε.

Επίσης δεν μπορέσαμε να κάνουμε επιστρώσεις, γιατί μόλις τα παίρναμε από το hotplate μετά την πάροδο λίγων δευτερολέπτων τα διαλύματα σκούραιναν, έπηζαν και δεν έσταζαν από την πιπέτα. Δοκιμάσαμε και με γυάλινες πιπέτες, μήπως έφταιγε το πλαστικό και αντιδρούσαν με αυτό, αλλά δεν είδαμε διαφορές.

POM: H₄SiW₁₂O₄₀

Φασματική μελέτη

Το POM αυτό διαλύεται σε κυκλοεξανόνη. Πρόκειται για ένα οξύ το οποίο έχει πιο υψηλά το επίπεδο LUMO σε σχέση με άλλα POMs (Σχήμα 5.10). Φτιάχτηκαν δείγματα με αναλογίες P3HT:POM 1:1, σε συγκεντρώσεις 10mg:1ml με τους αντίστοιχους διαλύτες. Τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού πριν και μετά από annealing έδειξαν τα παρακάτω:



Σχήμα 6.1.16: Φάσματα απορρόφησης (αριστερά) και φθορισμού (δεξιά) πριν και μετά από annealing (για POM έχουμε $H_4SiW_{12}O_{40}$)

Διατάξεις

Κατασκευάσθηκαν υμένια με μονοστρωματικές δομές δοκιμάζοντας διάφορους συνδυασμούς με τα πάχη του P3HT και του POM. Για το διάλυμα του P3HT η συγκέντρωση ήταν 10mg:1ml CF, ενώ για το διάλυμα του POM 30mg:1ml CHN. Πρώτα έγινε η επίστρωση του P3HT και annealing (120°C/15min) και έπειτα η επίστρωση του POM και πάλι annealing (100°C/5min).

Οι συνδυασμοί με τα πάχη που φτιάξαμε ήταν οι εξής:

P3HT (rpm/40sec)	600-650	1250	2500	600-650
POM (rpm/40sec)	700	700	700	2000-2500

Ακολουθεί η επεξεργασία των μετρήσεων για κάθε συνδυασμό πριν και μετά από ανόπτηση:

1^{ος} συνδυασμός P3HT(600-650rpm)/POM(700rpm)

Πριν την ανόπτηση παρατηρούμε υψηλό ρεύμα και σχεδόν μηδενική τάση. Το υψηλο ρεύμα διαρροής όταν βάζουμε ανάστροφη πόλωση, σημαίνει πως δεν λειτουργεί καλά σαν δίοδος. Αξίζει να αναφερθεί πως σε αυτή την σειρά πειραμάτων κάναμε καθαρισμό των ITO με plasma, και η διαφορά που παρατηρήσαμε σε σύγκριση με διατάξεις στις οποίες δεν είχε γίνει plasma, ήταν το υψηλό ρεύμα διαρροής και η χαμηλή τάση που βλέπουμε.

Μετά την ανόπτηση (120°C/15min), έχουμε κάποια βελτίωση, καθώς το ρεύμα διαρροής είναι μικρότερο. Μάλλον κατά την ανόπτηση βελτιώνεται η μορφολογία μεταξύ του P3HT του PEDOT:PSS και του ITO.



Σχήμα 6.1.17: Χαρακτηριστικές πυκνότητας ρεύματος-τάσης για τον 1° συνδυασμό πάχους υμενίου P3HT(600-650rpm)/POM(700rpm) πριν από ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά) (για POM έχουμε $H_4SiW_{12}O_{40}$)

Μετά την ανόπτηση, το ρεύμα βραχυκύκλωσης είναι:

$$Jsc=-0.31326 \text{ mA/cm}^2$$

και η τάση ανοικτού κυκλώματος:

Voc=0,37 Volts

Από τα γινόμενα J_mV_m το μεγαλύτερο είναι για τάση 0,2 Volts και ρεύμα -0,1609 $mA/cm^2,$ και είναι:

 $J_m V_m = 0.2(-0.1609) = -0.03218 (VmA/cm^2)$

Συνεπώς ο παράγοντας πλήρωσης θα είναι:

$$ff = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{0.2 \cdot (-0.1609)}{0.37 \cdot (-0.31326)} \approx 0.2776$$

και η απόδοση προκύπτει:

 $\alpha \pi \delta \delta \sigma \eta = \frac{ff \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{\pi \upsilon \kappa \nu \delta \tau \eta \tau \alpha _ i \sigma \chi \dot{\upsilon} \varsigma _ \lambda \dot{\alpha} \mu \pi \alpha \varsigma} = \frac{0.2776 \cdot 0.31326 \cdot 0.37 (VmA / cm^2)}{70 (mW / cm^2)} \simeq 0,0005 \simeq 0,05\%$

<u>2°ς συνδυασμός P3HT(1250rpm)/POM(700rpm)</u>

Βλέπουμε παρόμοια συμπεριφορά με την προηγούμενη διάταξη, μόνο που το ρεύμα φαίνεται μικρότερο:



Σχήμα 6.1.18: Χαρακτηριστικές πυκνότητας ρεύματος-τάσης για τον 2° συνδυασμό πάχους υμενίου P3HT(1250rpm)/POM(700rpm) πριν από ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά) (για POM έχουμε $H_4SiW_{12}O_{40}$)

Η απόδοση της διάταξης μετά την ανόπτηση:

 J_{sc} =-0,37595 mA/cm² V_{oc} =0,27 V

$$J_m V_m = 0,15(-0,22851) VmA/cm^2 = -0,0342765 VmA/cm^2$$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,0342765}{(-0,37895) \cdot 0,27} \approx 0,3350$$

και

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0005 \approx 0,05\%$$

<u>3°ς συνδυασμός P3HT(2500rpm)/POM(700rpm)</u>

Παρόμοια συμπεριφορά και εδώ, με υψηλό ρεύμα. Συγκρίνοντας με τις παραπάνω διατάξεις παρατηρούμε πως όσο το πάχος του υμενίου με το P3HT μειώνεται, φαίνεται να μειώνεται μαζί και η τάση, ενώ το φωτόρευμα γίνεται λίγο καλύτερο. Επίσης, θα μπορούσαμε να πούμε γενικά πως με το annealing «κερδίζουμε» σε τάση, αλλά «χάνουμε» σε φωτόρευμα, πιθανώς λόγω αναδιαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 6.1.19: Χαρακτηριστικές πυκνότητας ρεύματος-τάσης για τον 3° συνδυασμό πάχους υμενίου P3HT(2500rpm)/POM(700rpm) πριν από ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά) (για POM έχουμε $H_4SiW_{12}O_{40}$)

Μετά την ανόπτηση έχουμε:

$$J_{sc}$$
=-0,57119 mA/cm²

V_{oc}=0,27 V

$$J_m V_m = 0,15(-0,33752) VmA/cm^2 = -0,050628 VmA/cm^2$$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,050628}{(-0,57119) \cdot 0,27} \approx 0,3283$$

και

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0007 \approx 0,07\%$$

4^{ος} συνδυασμός P3HT(600-650rpm)/POM(2000-2500rpm)

Η διάταξη αυτή δεν είχε καλή συμπεριφορά (χαμηλότερο ρεύμα), αλλά γενικά ήταν παρόμοια με τις παραπάνω. Μετά την ανόπτηση παρατηρούμε αντίστοιχη βελτίωση, καθώς και εδώ το ρεύμα διαρροής ελαττώνεται.



Σχήμα 6.1.20: Χαρακτηριστικές πυκνότητας ρεύματος-τάσης για τον 4° συνδυασμό πάχους υμενίου P3HT(600-650rpm)/POM(2000-2500rpm)πριν από ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά) (για POM έχουμε H₄SiW₁₂O₄₀)

Μετά την ανόπτηση έχουμε:

$$J_{sc}$$
=-0,2601 mA/cm²
 V_{oc} =0,32 V

$$J_m V_m = 0.2(-0.12639) VmA/cm^2 = -0.025278 VmA/cm^2$$

$$ff = \frac{-0,025278}{(-0,2601) \cdot 0,32} \simeq 0,3037$$

συνεπώς:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW / cm^2)} \approx 0,0004 \approx 0,04\%$$

-Αναφορικά, έγινε και μια σειρά διατάξεων με μονοστρωματική δομή, αλλά με διαφορετικά πάχη στο υμένιο του POM. Το διάλυμα P3HT, συγκέντρωσης 36mg/4ml CF, επιστρώθηκε στις 800rpm/40sec και μετά έγινε annealing (130°C/5min). Το διάλυμα με το POM είχε συγκέντρωση 30mg/1ml και για το παχύ υμένιο έγινε επίστρωση στις 800rpm/40sec, ενώ για το λεπτό στις 2000rpm/40sec. Το φωτόρευμα που πήραμε ήταν μικρό, όπως και πολύ χαμηλή ήταν η τάση ανοικτού κυκλώματος, ενώ μετά το annealing δεν είδαμε σημαντικές διαφορές. Ακολουθούν ενδεικτικά οι χαρακτηριστικές J-V που μετρήσαμε:



Σχήμα 6.1.21: Χαρακτηριστικές πυκνότητας ρεύματος-τάσης για διαφορετικά πάχη στα υμένια με POM. Τα πάνω διαγράμματα αναφέρονται στο λεπτό υμένιο POM πριν (αρ.) και μετά (δξ) την ανόπτηση. Τα κάτω διαγράμματα αναφέρονται στο παχύ υμένιο POM πριν (αρ.) και μετά (δξ) την ανόπτηση. (για POM έχουμε H₄SiW₁₂O₄₀)

POM: H₃PM0₁₂O₄₀

Φασματική μελέτη

Το POM αυτό διαλύεται σε μεθανόλη (methanole), η χρήση της οποίας δεν μας δίνει τόσο καλές επιστρώσεις. Κατασκευάσαμε δείγματα με μονοστρωματική δομή, όπου έγινε επίστρωση διαλύματος P3HT (10mg:1ml CF) στις 2000rpm/40sec και annealing (120°C/15min). Έπειτα επιστρώθηκε το διάλυμα POM (30mg:1ml methanole) στις 1000rpm/40sec και έγινε πάλι annealing (110°C/5min). Πήραμε τα παρακάτω φάσματα:



Σχήμα 6.1.22: Φάσματα απορρόφησης (αριστερά) και φθορισμού (δεξιά) πριν και μετά από annealing (για POM έχουμε $H_3PMo_{12}O_{40}$)
Διατάξεις

Φτιάξαμε μονοστρωματικές διατάξεις, όπου αντί για P3HT χρησιμοποιήσαμε FABT, σε συγκέντρωση 6mg:1ml CF. Το διάλυμα FABT επιστρώθηκε στις 1500rpm/40sec και έγινε annealing (90°C/15min). Το διάλυμα του POM, συγκέντρωσης 30mg:1ml methanole, επιστρώθηκε στις 1000rpm/40sec και έγινε πάλι annealing (100°C/5min). Ακολουθεί η χαρακτηριστική J-V που μετρήσαμε, στην οποία παρατηρούμε ιδιαίτερα χαμηλό ρεύμα και γενικότερα συμπεριφορά που δικαιολογείται λόγω του υψηλού έργου εξόδου που χαρακτηρίζει το FABT . Η ζώνη σθένους για το FABT είναι περίπου 0,8eV χαμηλότερη από το P3HT, η ενέργεια ιονισμού είναι μεγαλύτερη και αυτό έχει σαν συνέπεια να αυξάνεται η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} .



Σχήμα 6.1.23: Χαρακτηριστικές πυκνότητας ρεύματος-τάσης πριν από ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά) (για POM έχουμε H₃PMo₁₂O₄₀)

Πριν την ανόπτηση:

$$J_{sc}$$
=-0,14051 mA/cm²
 V_{oc} =0,77 V

$$J_m V_m = 0,4(-0,07333) VmA/cm^2 = -0,02933 VmA/cm^2$$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,02933}{(-0,14051) \cdot 0,77} \simeq 0,2711$$

και

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0004 \approx 0,04\%$$

Μετά την ανόπτηση:

$$J_{sc}$$
=-0,02506 mA/cm²
 V_{oc} =0,82 V

$$J_m V_m = 0,5(-0,01311) VmA/cm^2 = -0,00655 VmA/cm^2$$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,00655}{(-0,02506) \cdot 0,82} \simeq 0,3188$$

και

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW / cm^2)} \approx 0,0001 \approx 0,01\%$$

$POM = (BuN_4)W_{10}O_{32}$

Φασματική μελέτη

Ύστερα από δοκιμές είδαμε πως το POM αυτό διαλύεται μόνο σε DMF (Dimethylformamide), με αυτόν τον διαλύτη όμως δεν μπορέσαμε να κάνουμε πολύ καλές επιστρώσεις, λόγω κακής συμβατότητας των δύο διαλυτών (του DMF με το CF). Σε μια σειρά δειγμάτων που φτιάξαμε, αναλογίας P3HT:POM 1:1 και συγκέντρωσης 10mg:1ml με τους διαλύτες, τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού, όπως φαίνονται παρακάτω:



Σχήμα 6.1.24: Φάσματα απορρόφησης (αρ.) και φθορισμού (δξ) για υμένια με bulk κατανομή του POM μέσα στο P3HT. Σημειώνεται η κακή συμβατότητα του POM (DMF) και του P3HT (CF) (για POM έχουμε $(BuN_4)W_{10}O_{32}$)

Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων, για να αποφύγουμε την κακή συμβατότητα των δύο διαλυτών, φτιάξαμε δείγματα με μονοστρωματικές δομές, όπου το διάλυμα P3HT συγκέντρωσης 10mg:1ml CF, επιστρώθηκε στις 2000rpm/40sec και έγινε annealing (120°C/15min) και έπειτα το διάλυμα του POM συγκέντρωσης 15mg:1ml DMF, επιστρώθηκε στις 1000rpm/40sec και πάλι annealing (110°C/5min). Ακολουθούν τα φάσματα που πήραμε:



(για POM έχουμε $(BuN_4)W_{10}O_{32}$)

Διατάξεις

<u>1^η σειρά διατάξεων</u>

Έγιναν μονοστρωματικές διατάξεις, στις οποίες δεν έγινε καθαρισμός των ΙΤΟ με plasma: το διάλυμα P3HT, συγκέντρωσης 9mg:1ml CF, επιστρώθηκε στις 4000rpm/40sec και έγινε annealing (130°C/10min). Το διάλυμα του POM,

συγκέντρωσης 30mg:1ml DMF, επιστρώθηκε στις 1000rpm/40sec και έγινε annealing (100°C/5min). Ακολουθούν οι χαρακτηριστικές J-V που μετρήσαμε πριν και μετά από διαδοχικά annealing, όπου παρατηρούμε πως μετά από annealing μειώνεται το φωτόρευμα και αυξάνεται η τάση:



2η σειρά διατάξεων

Φτιάξαμε μονοστρωματικές διατάξεις, όπου έγινε καθαρισμός με plasma των ITO, σε αντίθεση με τις προηγούμενες. Σε μια διάταξη αντί για P3HT χρησιμοποιήσαμε FABT, σε συγκέντρωση 6mg:1ml CF. Το διάλυμα FABT επιστρώθηκε στις 1500rpm/40sec και έγινε annealing (90°C/15min). Το διάλυμα του POM,

συγκέντρωσης 30mg:1ml DMF, επιστρώθηκε στις 1000rpm/40sec και πάλι annealing $(100^{\circ}C/5min)$.

Επίσης φτιάξαμε και διατάξεις με P3HT, όπου δοκιμάστηκαν δύο συνδυασμοί με τα πάχη των υμενίων του P3HT και του POM, όπως φαίνονται και στον πίνακα παρακάτω. Μετά την επίστρωση του P3HT, συγκέντρωσης 10mg:1ml CF, έγινε annealing ($120^{\circ}C/15min$) και μετά επίστρωση του POM (30mg:1ml DMF) και πάλι annealing ($100^{\circ}C/5min$):

P3HT (rpm/40sec)	600-650	600-650
POM (rpm/40sec)	700 («παχύ»)	2000 («λεπτό»)

Αναφορικά, ακολουθούν οι χαρακτηριστικές J-V που πήραμε, όπου παρατηρούμε πως έχουμε υψηλό ρεύμα διαρροής, μικρό φωτόρευμα και μηδαμινή τάση.





Φασματική μελέτη

Τα POM αυτά (τα οποία είναι άλατα) τα μελετήσαμε μαζί εφόσον και τα δύο διαλύονται μόνο σε νερό, και οι επιστρώσεις δεν ήταν καλές επειδή το νερό είναι πολύ πολικός διαλύτης.

Φτιάξαμε δείγματα με μονοστρωματικές δομές. Το διάλυμα του P3HT (10mg:1ml CF) επιστρώθηκε στις 2000rpm/40sec και ακολούθησε annealing ($120^{\circ}C/15$ min). Τα διαλύματα των POM (30mg:1ml H₂O και τα δύο) επιστρώθηκαν στις 1000rpm:40sec και πάλι annealing ($110^{\circ}C/5$ min). Τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού που πήραμε είναι τα παρακάτω και μπορούμε να δούμε πως για το FeW₁₂O₄₀ η απόσβεση φθορισμού είναι μεγαλύτερη:



Σχήμα 6.1.28: Φάσματα απορρόφησης (αρ.) και φθορισμού (δξ) για υμένια P3HT/POM όπου για POM χρησιμοποιήσαμε το $FeW_{12}O_{40}$





Σε μια σειρά διατάξεων με μονοστρωματική δομή, όπου επιστρώσαμε το P3HT (9mg:1ml CF, 800rpm/40sec, annealing 130° C/5min) και από πάνω το διάλυμα με το POM (30mg:1ml H₂O, 1000rpm/40sec, annealing 100°C/5min), παρατηρήσαμε πως μετά το annealing βελτιώνονταν κάπως οι διατάξεις. Γενικά είδαμε χαμηλό φωτόρευμα, αλλά φάνηκαν να δουλεύουν. Ακολουθούν οι χαρακτηριστικές J-V που μετρήσαμε για κάθε POM:



Σχήμα 6.1.30: Χαρακτηριστικές J-V πριν από ανόπτηση (αριστερά) και μετά (δεξιά) (POM: $FeW_{12}O_{40}$)



 $(POM: H_2W_{12} O_{40})$

Το POM FeW₁₂ δείχνει να έχει χαμηλότερο ρεύμα από το H_2W_{12} , ενώ και τα δύο φαίνονται να βελτιώνονται μετά από annealing.

POM: (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂

Το POM αυτό ύστερα από δοκιμές με διάφορους διαλύτες είδαμε πως διαλύεται μόνο σε DMF. Πάλι όμως είχαμε προβλήματα με την επίστρωση, χρησιμοποιώντας τον συγκεκριμένο διαλύτη. Γενικά δεν μπορούσαμε να δουλέψουμε λόγω του διαλύτη που γρησιμοποιούσαμε, καθώς οι επιστρώσεις που κάναμε ήταν πολύ κακές. Σε μια σειρά κατασκευάσαμε διατάξεις όπου δεν χρησιμοποιήσαμε καθόλου πειραμάτων PEDOT:PSS, αλλά επιστρώσαμε πάνω στο ITO (το οποίο δεν καθαρίστηκε με plasma) πρώτα διάλυμα του POM (1000rpm/40sec). Μετά από πάνω επιστρώσαμε το διάλυμα πολυμερούς (600rpm/40sec), το οποίο φτιάξαμε με P3HT και PCBM (φουλερένιο) μέσα σε χλωροφόρμιο σε αναλογία 10mg:1ml. Η αναλογία P3HT:PCBM ήταν 1:0,8 κατά βάρος. Οι ακριβείς ποσότητες ήταν 14mg P3HT και 11mg PCBM σε 2,5ml CF. Οι μετρήσεις που πήραμε έδειξαν υψηλό ρεύμα (οπότε δεν έχει καλή συμπεριφορά σαν δίοδος), ενώ μετά από ανόπτηση κάπως βελτιώθηκε. Αξίζει να σημειωθεί πως μετά την ανόπτηση παρατηρήσαμε πάνω στην διάταξη άσπρες κουκκίδες, πιθανώς λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης. Ακολουθούν χάριν αναφοράς οι χαρακτηριστικές J-V που πήραμε:



POM: $HPV_2W_{10}O_{40}$ kai POM: $HPV_2Mo_{10}O_{40}$

Φασματική μελέτη

Μετά από δοκιμές που κάναμε για να ελέγξουμε τη διαλυτότητα, καταλήξαμε πως μόνο σε κυκλοεξανόνη διαλύεται σε ικανοποιητικό βαθμό. Παράλληλα με αυτό το POM ελέγθηκε και το $HPV_2Mo_{10}O_{40}$ το οποίο εμφάνιζε παρόμοια συμπεριφορά. Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης (αριστερά) και φθορισμού (δεξιά) που πήραμε πρώτα σε δείγματα με bulk κατανομή του POM μέσα στο P3HT, για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (12mg:1ml και 10mg:1ml) (επιστρωμένα στις 1000rpm/40sec) πριν και μετά από annealing.

Έπειτα σε δείγματα με μονοστρωματικές δομές όπου πρώτα επιστρώθηκε P3HT (10mg:1ml στις 2500rpm/40sec και annealing 120° C/15min) και από πάνω το POM (30mg:1ml στις 1000rpm/40sec και annealing 110° C/5min):



Σχήμα 6.1.33 : Φάσματα απορρόφησης (αρ.) και φθορισμού (δξ) για υμένια με bulk δομή πριν και μετά από annealing, για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις 12mg:1ml (πάνω) και 10mg:1ml (κάτω) (POM: HPV₂W₁₀ O₄₀)



Σχήμα 6.1.34 : Φάσματα απορρόφησης (αρ.) και φθορισμού (δξ) για υμένια με μονοστρωματική δομή πριν (αρ.) και μετά από annealing (δεξ.) (POM: HPV₂W₁₀O₄₀)

Διατάξεις

1^η σειρά πειραμάτων

Κατασκευάσαμε διατάξεις με bulk κατανομή του POM μέσα στο P3HT και διατάξεις με μονοστρωματική δομή των δύο υλικών. Για την πρώτη σειρά φτιάξαμε μείγματα με αναλογία P3HT:POM 1:1, με συγκεντρώσεις P3HT:CF 10mg:1ml ίδια και για το POM:CHN 10mg:1ml. Το μείγμα επιστρώθηκε σε 600rpm/40sec και μετά έγινε annealing (80°C/10min).

Για τα υμένια με μονοστρωματικές δομές, πρώτα έγινε επίστρωση του P3HT στις 800rpm/40sec, έπειτα επίστρωση του POM στις 1000rpm/40sec και μετά κάναμε annealing (145°C/5min).

Δεν μετρήσαμε κάτι άξιο αναφοράς, καθώς οι διατάξεις φαίνεται να είχαν οξειδωθεί. Το μόνο ίσως που αξίζει να σημειώσουμε είναι μια μικρή βελτίωση που είδαμε στις διατάξεις με μονοστρωματική δομή, ύστερα από annealing. Αντιθέτως, στις διατάξεις με bulk κατανομή το annealing πιθανόν προκαλεί συσσωμάτωση (aggregation) το οποίο είναι ανεπιθύμητο.

2η σειρά πειραμάτων

Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων κατασκευάσαμε διατάξεις με μονοστρωματικές δομές, αλλά με διαφορετικά πάχη στο υμένιο του POM. Κατά τον καθαρισμό των ITO δεν έγινε καθαρισμός με plasma O₂. Το διάλυμα P3HT, συγκέντρωσης 36mg:4ml CF, επιστρώθηκε στις 750rpm/40sec και ακολούθησε annealing 130°C/5min. Το διάλυμα POM, συγκέντρωσης 30mg:1ml CHN, επιστρώθηκε στις 2000rpm/40sec (λεπτό φιλμ) και στις 800rpm/40sec (παχύ φιλμ) και έγινε annealing στους100°C/5min. Στις χαρακτηριστικές που μετρήσαμε δεν είδαμε αξιόλογα αποτελέσματα, καθώς το φωτόρευμα ήταν πολύ χαμηλό έως μηδαμινό και για τις δύο διατάξεις. Ακόμα και ύστερα από annealing δεν είδαμε διαφορές.

6.2 Διατάξεις με bulk δομή

POM: (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀

Διατάξεις

Γνωρίζοντας πως με το συγκεκριμένο POM έχουμε το πλεονέκτημα ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε κοινό διαλύτη με το P3HT, εφόσον και τα δύο διαλύονται σε χλωροβενζόλιο (CB), φτιάξαμε μια σειρά διατάξεων με μείγματα P3HT:POM σε διάφορες αναλογίες και διάφορα πάχη υμενίων. Ακολουθεί ο πίνακας των αναλογιών που χρησιμοποιήσαμε:

P3HT:POM	6mg:0	8mg: 4mg	6mg:6mg	17mg:17mg		6mg:12mg	6mg:18mg
СВ	0,6 ml	0,6 ml	0,6 ml	1,2 ml		0,6 ml	0,6ml
P3HT:POM	-	2:1	1:1	1:1		1:2	1:3
επίστρωση	600rpm/ 40 sec	500rpm/ 40 sec	500rpm/ 40 sec	500rpm/ 40sec (παχύ)	1000rpm/ 40sec (λεπτό)	500rpm/ 40 sec	500rpm/ 40 sec
Ονομασία	«1»	«2»	«3»	«4»	«5»	«6»	«7»
Peak A	0,45	0,375	0,20	0,35	0,30	0,28	0,28

Πίνακας 6.2.1: Ποσότητες & αναλογίες P3HT/POM και των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των υβριδικών υλικών (για POM έχουμε (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Οι στροφές επίστρωσης είναι ιδιαίτερα χαμηλές (500-600 rpm) γτατί θέλαμε να πετύχουμε παχύτερα φιλμ (δεν τα θέλουμε πολύ λεπτά γιατί φοβόμαστε για βραχυκύκλωση). Το πάχος το ελέγξαμε κοιτάζοντας τα φάσματα απορρόφησης UV και συγκεκριμένα την κορυφή αυτού (Peak) (π.χ. για απορρόφηση 0,5 στο σκέτο P3HT αντιστοιχεί σε πάχος περίπου 80 nm), βέβαια υπάρχει και μεγάλο scattering που πρέπει να ληφθεί υπόψη. Οι κορυφές του φάσματος απορρόφησης φαίνονται στον πίνακα ως «Peak A». Για παράδειγμα, παρατηρούμε ότι το «5» ενώ έχει επιστρωθεί στις 1000 rpm, εμφανίζει απορρόφηση 0,30 που σημαίνει πως είναι πιο παχύ (άρα και προτιμότερο) από το «3» που επιστρώθηκε στις 500 rpm και εμφανίζει απορρόφηση 0,20 (σημειώνουμε πως το διάλυμα «5» ήταν πυκνότερο του «3»). Δεν μπορέσαμε να μετρήσουμε το πάχος των φιλμ στο profilometer, ιδιαίτερα για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, καθώς ήταν πολύ δύσκολο να χαράξουμε την επιφάνεια, οπότε οι μετρήσεις ήταν αναξιόπιστες.

Ακολουθούν οι πιο αντιπροσωπευτικές χαρακτηριστικές J-V που πήραμε για κάθε διάταξη που φτιάξαμε με τους παραπάνω συνδυασμούς, πριν και μετά από ανόπτηση, και οι αποδόσεις που συνάγονται (μόνο για την διάταξη «7» δεν μετρήσαμε χαρακτηριστικές διότι το υμένιο ήταν πολύ κακής ποιότητας):

Διάταξη «2», P3HT:POM (2:1), 500 rpm





Έχουμε:

$$J_{sc}$$
=-0,37884 mA/cm²

V_{oc}=0,52 V

 $J_m V_m = (0,2 \text{ Volts})(-0,19066 \text{mA/cm}^2) = -0,03813 \text{ VmA/cm}^2$

Οπότε ο παράγοντας πλήρωσης είναι:

$$ff = \frac{-0,03813}{(-0,37884) \cdot 0,52} \simeq 0,1936$$

Συνεπώς η απόδοση προκύπτει:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,00054 \approx 0,05\%$$

Μετά την ανόπτηση (120°C/15min)



Σχήμα 6.2.2: Χαρακτηριστική J-V υβριδικής διάταξης P3HT/POM με bulk δομή αναλογίας (2:1) μετά από ανόπτηση (POM: $(BzMe_3NH_4)_3$ -PW₁₂O₄₀)

Έχουμε:

$$J_{sc}$$
=-0,07657 mA/cm²

V_{oc}=0,37 V

$$J_m V_m = 0,2(-0,03086) VmA/cm^2 = -0,006172 VmA/cm^2$$

Οπότε θα είναι:

$$ff = \frac{-0,006172}{(-0,07657) \cdot 0,37} \simeq 0,21785$$

και η απόδοση:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW / cm^2)} \approx 0,0001 \approx 0,01\%$$

δηλαδή έχει μειωθεί μετά την ανόπτηση.

Διάταξη «3», P3HT:POM (1:1), 500 rpm (12mg σε 0,6ml)

Όλες οι μετρήσεις που πήραμε σε αυτή τη διάταξη δεν ήταν τόσο καλές, καθώς είχαν την παρακάτω μορφή. Ωστόσο, γίνεται μια προσπάθεια καθορισμού της απόδοσης:





Έχουμε:

$$J_{sc}$$
=-0,25543 mA/cm²

$$J_m V_m = 0,15(-0,12246) VmA/cm^2 = -0,018369 VmA/cm^2$$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,018369}{(-0,25543) \cdot 0,32} \simeq 0,2247$$

και η απόδοση:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0003 \approx 0,03\%$$

Διάταξη «4», P3HT:POM (1:1), παχύ υμένιο (500 rpm)





Είναι:

$$J_{sc}$$
=-0,09843 mA/cm²

V_{oc}=0,22 V

J_mV_m=0,1(-0,05332) VmA/cm²=-0,005332 VmA/cm²

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,005332}{(-0,09843) \cdot 0,22} \simeq 0,2462$$

και τελικά:

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,00008 \approx 0,008\%$$

Διάταξη «5», P3HT:POM (1:1), λεπτό υμένιο (1000 rpm)

Πριν την ανόπτηση



(POM: (BzMe₃NH₄)₃-PW₁₂O₄₀)

Είναι:

$$J_{sc}$$
=-0,42142 mA/cm²
 V_{oc} =0,37 V

$$J_m V_m = 0,2(-0,17572) VmA/cm^2 = -0,035144 VmA/cm^2$$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,035144}{(-0,42142) \cdot 0,37} \simeq 0,2254$$

και

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW / cm^2)} \approx 0,0005 \approx 0,05\%$$

Μετά από ανόπτηση (120°C/15min)



Είναι:

$$J_{sc}$$
=-0,16258 mA/cm²
V_{oc}=0,37 V

 $J_mV_m=0,2(-0,06695) VmA/cm^2=-0,01339 VmA/cm^2$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,01339}{(-0,16258) \cdot 0,37} \simeq 0,2226$$

και

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0002 \approx 0,02\%$$

Διάταξη «6», P3HT:POM (1:2), 500 rpm



Είναι:

 $J_m V_m = 0,15(-0,18393) VmA/cm^2 = -0,02759 VmA/cm^2$

Οπότε:

$$ff = \frac{-0,02759}{(-0,34375) \cdot 0,32} \approx 0,2508$$

άρα

$$\alpha \pi \delta \delta \sigma \eta = \frac{ff \cdot Jsc \cdot Voc}{70(mW/cm^2)} \approx 0,0004 \approx 0,04\%$$

Παρατηρήσεις:

-Γενικά για όλες τις παραπάνω διατάξεις, παρατηρούμε πως το φωτόρευμα που παίρνουμε δεν είναι πολύ καλό, διότι το συγκεκριμένο POM με το χλωροβενζόλιο κάνει έντονη συσσωμάτωση (aggregation). Δεν είναι θέμα πάχους του φιλμ, αντιθέτως στα παχύτερα φιλμ έχουμε εντονότερο aggregation (παρόλα αυτά έχουν αναμιχθεί σε κάποιο βαθμό). Θα πρέπει λοιπόν να αλλάξουμε διαλύτη.

-Στα δείγματα με μεγάλες συγκεντρώσεις δεν βλέπουμε σχεδόν τίποτα. Σε αυτά δεν φταίει το πάχος του φιλμ, αλλά η μορφολογία. Με αυτή την «κακή» μορφολογία μειώνεται η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των οπών.

-Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήσαμε πως με τις διαδοχικές μετρήσεις χαλούσε το φιλμ, ενώ μπορεί και να οξειδωνόταν λόγω της έκθεσης στον αέρα του περιβάλλοντος.

-Μετά την ανόπτηση μάλλον μείωση της απόδοσης βλέπουμε, παρά βελτίωση.

POM: (NH₄)₆-P₂W₁₈O₆₂

Γενικά αντιμετωπίσαμε κάποιο πρόβλημα διαλυτότητας αυτού του POM στην κυκλοεξανόνη (CHN) καθώς δεν διαλυόταν τελείως, αλλά το διάλυμα του ήταν κάπως θολό. Δοκιμάσαμε σε ακετονιτρίλια,όπου και διαλύθηκε, αλλά σε αυτή τη περίπτωση δεν μπορέσαμε να κάνουμε επίστρωση γιατί το διάλυμα έφευγε εντελώς όταν το επιστρώναμε πάνω στο δείγμα. Μόνο όταν δοκιμάσαμε να το διαλύσουμε σε μεθανόλη, το διάλυμα ήταν καλό και μπορέσαμε να κάνουμε επίστρωση αυτού.

Φασματική μελέτη

1^η μελέτη

Φτιάξαμε πέντε διαλύματα: ένα μόνο με P3HT διαλυμένο σε χλωροφόρμιο (CF) και τέσσερα διαλύματα με διαφορετικές αναλογίες P3HT:POM. Για το POM χρησικοποιήσαμε κυκλοεξανόνη (CHN). Οι αναλογίες των διαλυμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

P3HT :CF	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:	7mg:
(10mg:1ml)	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml	0,7ml
POM:CHN		1,8mg:	3,5mg:	7mg:	14mg:
(10mg:1ml)	-	0,18ml	0,35ml	0,7ml	1,4ml
P3HT:POM	-	4:1	2:1	1:1	1:2
επίστρωση	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/	1000rpm/
	40 sec				

Πίνακας 6.2.2 Ποσότητες & αναλογίες P3HT/POM και των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των υβριδικών υλικών (για POM: $(NH_4)_6$ - $P_2W_{18}O_{62}$)

Τα υμένια που φτιάξαμε ήταν μέτριας ποιότητας, καθώς ο συνδυασμός χλωροφορμίου/κυκλοεξανόνης δεν μας βοηθά να κάνουμε καλές επιστρώσεις. Επίσης όπως προαναφέρθηκε, το συγκεκριμένο POM δεν διαλύεται τελείως στην κυκλοεξανόνη (θολό διάλυμα) και μπορέσαμε να το δούμε αυτό πάνω στα φιλμ, καθώς φαινόταν σαν να είχε διασκορπισθεί το POM πάνω στο υμένιο σε μορφή κόκκων.

Όπως φαίνεται παρακάτω, παρατηρούμε μια έντονη κορυφή περίπου στα 520 nm, η οποία είναι χαρακτηριστική για το P3HT. Στα δείγματα που περιέχουν POM βλέπουμε την εμάνιση μικρών κορυφών, που μαρτυρούν την αλλαγή της κρυσταλλικότητας του υλικού, ενώ όσο αυξάνεται η ποσότητα του διαλύτη (άρα και λεπτότερα φιλμ) μειώνεται κι η ένταση των κορυφών.

Επίσης μπορούμε να δούμε και τις αλλαγές που προκαλούνται μετά από ανόπτηση (annealing) σε θερμοκρασίες 120 και 150 °C, καθώς φαίνεται να αλλάζει κάπως η διευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων μέσα στο υλικό και αυτό επηρρεάζει λίγο το φάσμα απορρόφησης-μικρή αύξηση στην οπτική πυκνότητα στα δείγματα που περιέχουν POM.



Σχήμα 6.2.8: Φάσματα απορρόφησης υβριδικών υμενίων P3HT/POM σε διάφορες θερμοκρασίες annealing και κάτω δεξιά το φάσμα απορρόφησης του P3HT/POM με αναλογία 1:1 πριν και μετά από annealing (POM: $(NH_4)_6$ - $P_2W_{18}O_{62}$)

Τα φάσματα που πήραμε από αυτά τα δείγματα φαίνονται παρακάτω και όπως μπορούμε να δούμε ο φθορισμός των δειγμάτων που περιέχουν POM είναι πολύ ασθενής:



(POM: $(NH_4)_6$ -P₂W₁₈O₆₂)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 Συμπέρασμα-αποτελέσματα

Ο βασικός κορμός της σύγρονης τεχνολογικής έρευνας στον «νανό-κοσμο» είναι η δημιουργία υπερμοριακών συμπλεγμάτων, τα οποία αξιοποιούν και συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών μορίων που τα απαρτίζουν. Η Μηχανική Επιστήμη που εδραιώνει αυτήν την έρευνα παραβλέπει την παραδοσιακή, μακροσκοπική αντίληψη της ύλης και επικεντρώνεται στην δημιουργία νέων, υβριδικών υλικών, η οποία φαίνεται να μην έχει περιορισμούς, καθώς το πλήθος των πρωτογενών στοιχείων που μπορούν να αξιοποιηθούν και ο συνδυασμός αυτών είναι τεράστιος. Για αυτόν τον λόγο δίνεται προτεραιότητα στις κυρίαρχες ενεργειακές ανάγκες, αποβλέποντας σε υλικά που είναι οικονομικά, εύχρηστα και ευέλικτα. Επίσης, λόγω της ευρείας και εξελισσομένης περιβαλλοντικής καταστροφής, παράλληλα με δυστυχώς την επαύξουσα ενεργειακή κατανάλωση και ζήτηση, η επιστημονική κοινότητα διερευνά, όπως οφείλει, την «ανώδυνη» και οικολογική εκμετάλλευση της φύσης. Τα οργανικά υλικά με τις πολύπτυχες ιδιότητές, σε συνδυασμό με τα εξελισσόμενα μοριακά νανοσύνθετα υλικά πληρούν αυτά τα κριτήρια και έρχονται να συμπληρώσουν, ίσως τεχνολογικό και μελλοντικά κυριαργήσουν, τον κόσμο. Παράλληλα, η «χαλιναγώγηση» της ηλιακής ενέργειας παραμένει ένας ανεπίτευκτος άθλος και το απλό και προφανές παραμένει κρυφό και δύσκολο.

Τα υβριδικά υλικά ΡΟΜ/πολυμερούς που κατασκευάσθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έδειξαν την θετικά αποτελέσματα στην εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Ερευνήθηκαν διάφορα είδη POM, ενώ για την πολυμερική μήτρα επιλέχθηκε και μελετήθηκε κυρίως πολυθειοφαίνιο το (polythiophene, P3HT) (και σε ένα μικρότερο βαθμό το FABT) τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των αγώγιμων πολυμερών. Κατά την κατασκευή των υβριδικών υμενίων αντιμετωπίσθηκαν προβλήματα, όπως η διαλυτότητα ορισμένων POM, ενώ η δημιουργία bulk δομών ήταν δύσκολη από την στιγμή που οι διαλύτες του P3HT (CF ή CB) δεν ήταν συμβατοί με τους περισσότερους διαλύτες των POM, καθιστώντας δύσκολη την επίστρωση καλών υμενίων. Παράλληλα, η υψηλή ευαισθησία τους στη θερμοκρασία και στο περιβάλλον φως, έδινε μικρό χρόνο ζωής και μικρή επαναληψιμότητα. Τροποποιημένα POM έδειξαν καλύτερη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες (CB) και έγιναν διατάξεις με bulk δομή, οι οποίες όμως απόδοσαν μικρό φωτόρευμα. Οι καλύτερες αποδόσεις μετρήθηκαν σε διατάξεις με μονοστρωματική δομή, όπου αποφεύγεται το πρόβλημα συμβατότητας των διαλυμάτων και ελέγχονται καλύτερα οι παράμετροι της διαδικασίας κατασκευής.

Μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων απορρόφησης UV και φθορισμού, παρατηρήθηκε η καλή λειτουργία του υβριδικού υλικού κι μετάδοση ενέργειας από τον δότη (P3HT) στον αποδέκτη (POM). Μελετήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί αναλογιών

για τα δύο υλικά και καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για μέτριες συγκεντρώσεις του POM (1:1 και 1:2 w/w) ως προς τη συγκέντρωση του πολυμερούς.

Έγινε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων, πριν και μετά από annealing και συνοπτικά ακολουθεί ένας πίνακας στον οποίο φαίνονται οι καλύτερες αποδόσεις που μετρήθηκαν καθώς και η δομή των υμενίων:

Πολυμερές	РОМ	Δομή	Απόδοση	
РЗНТ		μονοστρωματική	0,1%	
	$(NH_4)_6 - P_2 W_{18} O_{62}$	bulk	κακή επίστρωση	
P3HT	(Bu ₄ N) ₃ -PW ₁₂ O ₄₀	μονοστρωματική	0.095%	
P3HT	(Bu ₄ N) ₃ - P ₂ W ₁₈ O ₆₂	μονοστρωματική	0.1%	
РЗНТ	(BzMe3NH4)3-	μονοστρωματική	0.08% (πριν την ανόπτηση) 0,017% (μετά την ανόπτηση)	
	PW ₁₂ O ₄₀	bulk	0,05% (πριν την ανόπτηση) 0,01% (μετά την ανόπτηση)	
РЗНТ	(BzEt ₃ N H ₄) ₃ - PW ₁₂ O ₄₀	μονοστρωματική	0,07%	
РЗНТ	HPV ₂ Mo ₁₀	μονοστρωματική	κακή επίστρωση	
P3HT, FABT	H4SiW12O40	μονοστρωματική P3HT(650rpm)/POM(700rpm) μονοστρωματική P3HT(1250rpm)/POM(700rpm)	0,05% (μετά την ανόπτηση) 0,05% (μετά	
		μονοστρωματική P3HT(2500rpm)/POM(700rpm)	την ανοπτηση) 0,07% (μετά την ανόπτηση)	
		μονοστρωματική P3HT(650rpm)/POM(2500rpm)	0,04% (μετά την ανόπτηση)	
P3HT, FABT	(BuN ₄)W ₁₀ O ₃₂	μονοστρωματική	κακή επίστρωση	
P3HT	(NH ₄) ₆ P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂	μονοστρωματική	κακή επίστρωση	
P3HT, FABT	H ₃ PM0 ₁₂ O ₄₀	μονοστρωματική	0.04% (πριν την ανόπτηση) 0.01% υτην ανόπτηση) (μετά	
РЗНТ	FeW ₁₂ O ₄₀	μονοστρωματική	κακή επίστρωση	
РЗНТ	H ₂ W ₁₂ O ₄₀	μονοστρωματική	κακή επίστοωση	

Οι καλύτερες αποδόσεις που μετρήθηκαν δεν ξεπέρασαν το 0,1% ωστόσο η χρήση αυτών των υβριδικών υλικών σαν φωτοβολταϊκά είναι ακόμα στην αρχή, καθώς το πλήθος τόσο των πολυοξομεταλλικών όσο και των αγώγιμων πολυμερών που μπορούν να συνδυασθούν είναι πολύ μεγάλο. Ακόμη, οι επιπλέον διεργασίες (ανόπτηση) που μπορούν να εφαρμοσθούν, δείχνουν να επηρρεάζουν σημαντικά και προς το καλύτερο την λειτουργία των υβριδικών διατάξεων, προσθέτοντας μια ακόμη παράμετρο που χρήζει περαιτέρω έρευνας και μελλοντικής μελέτης. Καθώς τα πολυοξομεταλλικά είναι στοιχεία που παρασκευάζονται στο εργαστήριο, η διαρκής έρευνα νέων POM και η εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές και γενικά οπτοηλεκτρονικές διατάξεις εισάγει ένα νέο πεδίο τεχνολογικής έρευνας. Ωστόσο, η μικρή επεξεργασιμότητά τους καθιστά μάλλον απαραίτητη τη χρήση αγώγιμων πολυμερών ως μήτρες υποδοχείς των POM που θα αναδείξουν και βελτιώσουν τις μοναδικές ιδιότητές τους.

7.2 Συντομεύσεις

POM= polyoxometalates, πολυοξομεταλικά

HOMO=Highest Occupied Molecular Orbital, Υψηλότερο Κατειλημένο Μοριακό Τροχιακό

LUMO= Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Χαμηλότερο Μη-κατειλημένο Μοριακό Τροχιακό

P3HT= Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

ITO= Indium Tin Oxide

OLED= Organic Light Emitting Diode

V = Voltage

Voc= Open Circuit Voltage, τάση ανοικτού κυκλώματος

 I_{sc} = Short Circuit current, ρεύμα βραχυκυκλώσεως

I = current

J = current density

C=Carbon

Al= Aluminum

O = Oxygen

Si= Silicon

H= Hydrogen

PEO= Polyethylene glycol

PEDOT:PSS= Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

CP= Conducting Polymers, αγώγιμα πολυμερή.

intrachain transport = Μεταφορά των φορέων στην ίδια πολυμερική αλυσίδα.

interchain transport = Μεταπήδηση των φορέων από μια αλυσίδα σε κάποια άλλη.

interfibillar transport = Τα φορτία κινούνται από μια κρυσταλλική περιοχή σε άλλη περνώντας μέσα από άμορφες περιοχές οι οποίες είναι μονωτικές.

nano-building blocks= νανο-δομικές μονάδες

PMMA= poly(methyl methacrylate)

TEOS = tetraethyl orthosilicate

CF = Chloroform

CB = Chlorobenzole

CHN = Cyclohexanone

DMF = Dimethylformamide

Bulk = Δομή υμενίου όπου τα POM είναι διασπαρμένα ομοιόμορφα μέσα στον όγκο του πολυμερούς.

In situ = επί τόπου

SEP = sulfactant-encapsulated POM

UV = Ultra-Violet

CVD = Chemical Vapor Deposition

Spin-coating = Μέθοδος επίστρωσης με περιδίνηση

Spinner = όργανο στο οποίο διεξάγεται η μέθοδος spin-coating

rpm = στροφές ανα λεπτό

ff = fill factor, παράγοντας πλήρωσης

annealing = $\alpha v \delta \pi \tau \eta \sigma \eta$

quenching = απόσβεση στο φάσμα φθορισμού, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης.

•