

ΤΕΙ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Dr.ΚΥΜΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΒΕΛΙΒΑΣΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΠΑΓΩΜΕΝΟΥ ΚΛΕΟΠΑΤΡΑ

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	1
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	3
1.1 Περίληψη και Ιστορικό.....	3
Κεφάλαιο 2: Οργανικά Υλικά.....	8
2.1 Εισαγωγή.....	8
2.2 Συζυγή Πολυμερή.....	8
2.3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Συζυγή Πολυμερών.....	10
2.4 Σολιτόνια.....	12
2.5 Πολαρόνιο και Διπολαρόνιο.....	13
2.6 Εξιτόνια.....	15
Κεφάλαιο 3: Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	16
3.1 Εισαγωγή.....	16
3.2 Αρχιτεκτονική Διατάξεων ενός Οργανικού Στοιχείου.....	18
3.3 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	19
3.4 Διαδικασία Φωτογέννησης.....	20
3.5 Χαρακτηρισμός μιας Φωτοβολταϊκής Διάταξης.....	25
3.6 Ρεύμα Βραχυκυκλώματος I_{sc}	27
3.7 Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	28
Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία.....	31
4.1 Εισαγωγή.....	31
4.2 Προεργασία του Σταδίου Κατασκευής.....	31
4.3 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών.....	38

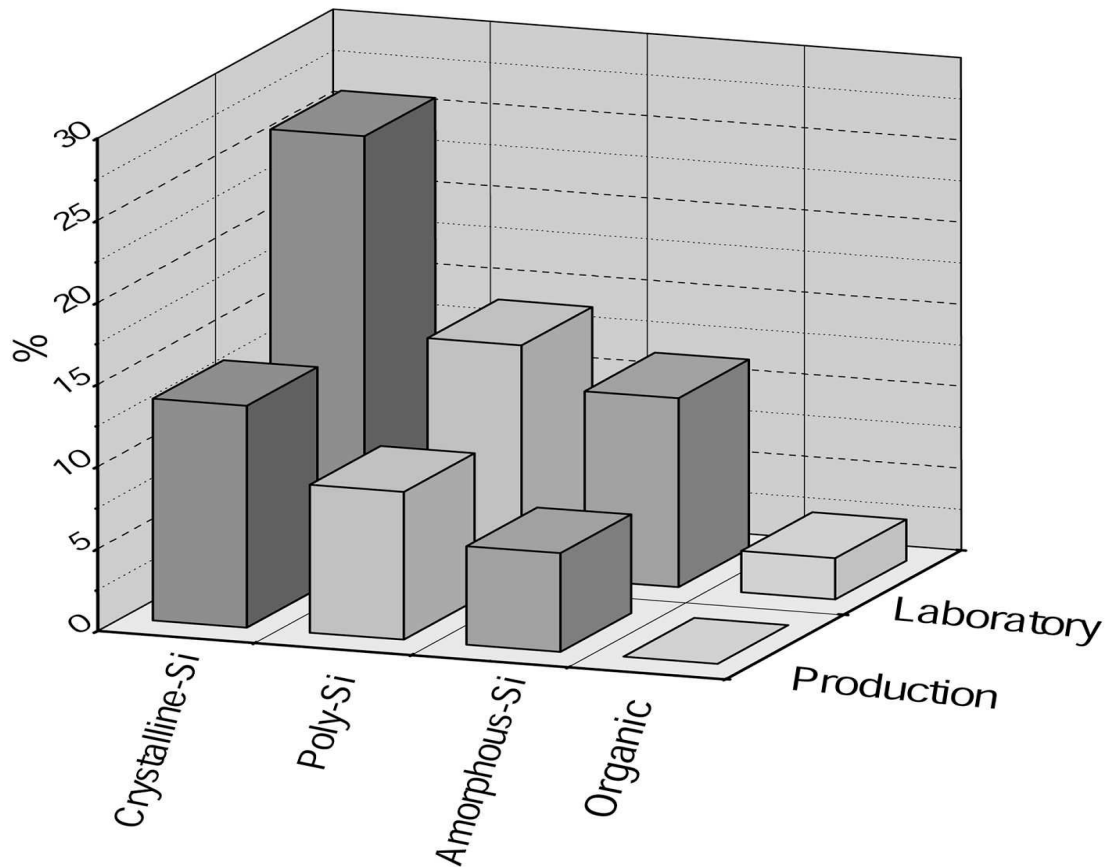
4.4 Προετοιμασία Διαλυμάτων.....	40
4.5 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων	43
4.6 Δημιουργία Λεπτών Υμενίων.....	50
4.7 Κατασκευή επαφής AL.....	53
Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	59
5.1 Διαδικασία Μετρήσεων	59
5.2 Λήψεις Μετρήσεων	62
5.3 Αποτελέσματα Μετρήσεων	68
5.4 :Συμπεράσματα	69
Βιβλιογραφία.....	71

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Περίληψη και Ιστορικό

Οι νέες τεχνολογίες φωτοβολταϊκής ενέργειας μπορούν να συμβάλουν στη φιλική προς το περιβάλλον, ανανεώσιμη παραγωγή ενέργειας και μπορούν να οδηγήσουν στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα που ελευθερώνεται με το κάψιμο της καύσιμης ύλης και της βιομάζας (μαζούτ). Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, η παγκόσμια κοινότητα έχει αντιμετωπίσει την μείωση στα αποθέματα πετρελαίου, τα ανεπιθύμητα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου και την ανάγκη ενέργειας στις απομακρυσμένες περιοχές των αναπτυσσόμενων χωρών, όπου η ηλεκτρική ενέργεια και το φυσικό αέριο δεν είναι διαθέσιμο. Αυτοί οι παράγοντες είναι μια σημαντική κατευθυντήρια δύναμη για τη «πράσινη» ηλεκτρική παραγωγή.

Η πιο κοινή μορφή ηλιακών στοιχείων είναι βασισμένη στη φωτοβολταϊκή επίδραση (PV) στην οποία το φως πέφτει σε μια διάταξη ημιαγωγών δύο στρωμάτων (σύνδεση πυριτίου PN) παράγει ένα φωτοβολταϊκό ή μια πιθανή διαφορά μεταξύ των στρωμάτων, ικανό να οδηγήσει μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Σήμερα, η πλειοψηφία των ηλιακών στοιχείων αποτελείται από ανόργανους ημιαγωγούς, όπως το Si και GaAs. Μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου μπορούν να φθάσουν στις αποδόσεις δύναμης μέχρι 25% (σχήμα 1.1). Όμως το να κατασκευάσεις αυτά τα στοιχεία απαιτεί πολλά βήματα ενεργειακής εντατικής επεξεργασίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες οδηγώντας σε σχετικά υψηλές δαπάνες παραγωγής (ο χρόνος που απαιτείται για ένα ηλιακό κύτταρο να μετατρέψει ένα ποσό ενέργειας ισοδύναμο με αυτήν που κατανάλωσε στην παραγωγή του). Ως εκ τούτου αυτά τα ηλιακά στοιχεία είναι ακόμα πάρα πολύ ακριβά να αντικαταστήσουν μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.



Αφετέρου, τα οργανικά ηλιακά στοιχεία που χρησιμοποιούν τα συζυγή πολυμερή προσφέρουν την πιθανότητα χαμηλού κόστους, λιγότερες τοξικές μεθόδους κατασκευής και την πιθανότητα μεγάλης περιοχής, ελαφρύ βάρους, εύκαμπτους πίνακες. Τα συζυγή πολυμερή είναι οργανικά μόρια με το να εναλλάσσουν μονά και διπλά δεμένα άτομα του άνθρακα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους κυμαίνεται από εκείνη των μονωτών σε αυτό των μετάλλων. Συνδυάζουν και τα δύο τις οπτικοηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών και τις άριστες μηχανικές και ιδιότητες επεξεργασίας των πολυμερών υλικών και μπορούν να κατασκευαστούν εύκολα και φτηνά από το επίστρωμα περιστροφής από τις διαλύσεις επάνω σε οποιοδήποτε επιθυμητό υπόστρωμα. Εντατική έρευνα στα συζυγή πολυμερή στα πρόσφατα έτη έχει οδηγήσει σε μια ευρεία ποικιλία οπτοηλεκτρονικών και ηλεκτρονικών διατάξεων όπως Φώτο-διόδους που εκπέμπουν φως του τομέα κρυσταλλολυχνιών επίδρασης και των ηλιακών στοιχείων με αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα.

Αυτή η ενότητα δίνει μια συνοπτική εισαγωγή στα φωτοβολταϊκά και στις προκλήσεις που πρέπει να επιτευχθούν στη διαδρομή για αποδοτικά οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.

Τα φωτοβολταϊκά είναι μια από τις πιο ταχεία αναπτυσσόμενες από όλες τις τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, στην πραγματικότητα, είναι μια από τις πιο ταχεία αυξανόμενες βιομηχανίες αυτή τη στιγμή.

Οι αποδόσεις των βελτιστοποιημένων εργαστηριακών ανόργανων φωτοβολταϊκών στοιχείων με τις περιοχές στοιχείων στο τετραγωνικό εκατοστόμετρο κυμαίνονται από 10% σε 32% και συνοψίζονται στον πίνακα 1:

Material System	I_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	Fill Factor	η [%]
GaInP/GaAs/Ge	14.4	2.62	0.85	32
GaAs(crystalline)	14.2	2.49	0.86	30
Si(crystalline)	42.2	0.71	0.83	25
InP(crystalline)	29.3	0.88	0.85	22
Si(polycrystalline)	37.7	0.66	0.81	20
CuInS ₂	8.4	2.64	0.75	18
CdTe	25.9	0.85	0.76	17
Si(Nan crystalline)	24.4	0.54	0.77	10
Dye-sensitized Ti O ₂	19.4	0.80	0.71	11

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά των υψηλότερων επιβεβαιωμένων αποδόσεων για μια σειρά τεχνολογιών φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Στην παρούσα κατάσταση τα φωτοβολταϊκά συμβάλλουν μετά βίας στην αγορά ενέργειας, επειδή είναι πάρα πολύ ακριβά. Το μεγάλο κόστος παραγωγής για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου προέρχεται από την ενέργεια της εντατικής παραγωγής του ιδιαίτερα καθαρού πυριτίου και είναι ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα για μια μεγάλης κλίμακας διανομή.

Για να εξασφαλιστεί μια βιώσιμη τεχνολογική πορεία για τα φωτοβολταϊκά απαιτούνται προσπάθειες μείωσης του κόστους της τρέχουσας τεχνολογίας πυριτίου ενώ συγχρόνως νέες τεχνολογίες

ηλιακών στοιχείων πρέπει να τοποθετηθούν στην αγορά.

Η τελευταία προσπάθεια που έγινε στα φωτοβολταϊκά στοιχεία αφορά τα οργανικά υλικά. Αυτά προσφέρουν το πλεονέκτημα της ευχερούς χημικής προσαρμογής από την οποία οι ιδιότητες τους, όπως το χάσμα ζωνών μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν. Τα συζυγή πολυμερή συνδυάζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες που είναι γνωστές από παραδοσιακούς ημιαγωγούς και την ευκολία της επεξεργασίας και της μηχανικής ευελιξίας των πλαστικών.

Επομένως, αυτή η νέα κατηγορία υλικών έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της δυνατότητας παραγωγής περιβαλλοντικά ασφαλών εύκαμπτων ελαφριών και φτηνών ηλεκτρονικών διατάξεων.

Η σημερινή κατάσταση προόδου των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι βασισμένη στη μεταφορά φωτοεπαγωγικού φορτίου στη διεπαφή ενός ηλεκτρονίου-δότη (p-τύπος) και ενός ηλεκτρονίου-δέκτη (n-τύπος) υλικού.

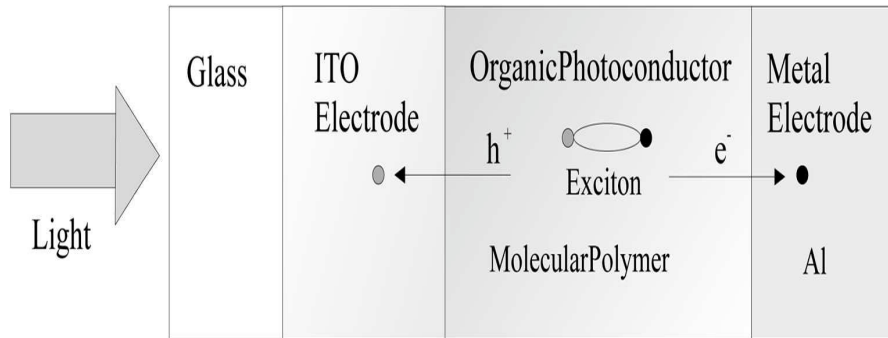
Ένα βασικό πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι η περιοχή επαφής μεταξύ των p- και n- τύπων υλικών αυξάνεται πάρα πολύ, με συνέπεια μια αποδοτικότερη παραγωγή και μεταφορά φορτίων και μια βελτιωμένη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Η φωτοβολταϊκή επίδραση περιλαμβάνει την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων και οπών και τη συλλογή τους στα αντίθετα ηλεκτρόδια. Στα ανόργανα υλικά, η απορρόφηση του φωτονίου παράγει ελεύθερο φορτίο άμεσα, ενώ στα οργανικά υλικά η απορρόφηση του φωτονίου παράγει τα διασυνδεδεμένα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, που ονομάζονται εξιτόνια. Αυτά τα εξιτόνια πρέπει να χωριστούν σε ελεύθερα φορτία προκειμένου να μεταφερθούν στα ηλεκτρόδια.

Ο διαχωρισμός των εξιτονίων είναι επιτυγχάνεται σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία που βρίσκονται συνήθως σε διεπαφές του πολυμερές με τα μέταλλα και σε κέντρα διαχωρισμού, όπως οι ακαθαρσίες οξυγόνου, που ενεργούν ως παγίδες ηλεκτρονίων.

Με την εισαγωγή μιας δομής διόδου (βλ.σχήμα 1.2) η οποία αποτελείται από ένα πολυμερές, που στριμώχνεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαφορετική έργο εξόδου, ένας ενσωματωμένος τομέας δημιουργείται και ο διαχωρισμός του εξιτονίου μπορεί να επιτευχθεί. Τα ηλεκτρόνια θα μεταφερθούν στο μέταλλο με χαμηλό έργο εξόδου, και οι οπές στο μέταλλο με υψηλό έργο εξόδου.

Τα περισσότερα συζυγή πολυμερή που χρησιμοποιούνται στις οργανικές διατάξεις μεταφέρουν οπές και μπορεί να θεωρηθούν ως υλικά p-τύπου. Στις μονοστρωματικές διατάξεις, οι αποδόσεις του φωτορεύματος που έχουν αναφερθεί είναι πολύ χαμηλές. Θεωρείται ότι η απόδοση τέτοιων διατάξεων περιορίζεται με την παγίδευση των ηλεκτρονίων p-τύπου και στο συσχετισμένο πρόβλημα της χαμηλής κινητικότητας ηλεκτρονίων, η οποία αποτρέπει τον διαχωρισμό της μεταφοράς ενέργειας χωρίς μεταφορά φορτίου και ενισχύει την επανασύνδεση.



Σχήμα 1.2: Σχηματικό διάγραμμα μιας μονοστρωματικής διάταξης. Η διαφορά στις τιμές των έργων εξόδου των δύο ηλεκτροδίων δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο στο πολυμερές, το οποίο διαχωρίζει τα εξιτόνια δημιουργημένα από την ελαφριά απορρόφηση. Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται στην επαφή Al και οι οπές συλλέγονται στην επαφή ITO.

Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα έχει οδηγήσει διάφορους ερευνητές στην ιδέα του συνδυασμού των πολυμερών με μόρια δεκτών ηλεκτρονίων που έχουν μια μεγαλύτερη συγγένεια ηλεκτρονίων από το πολυμερές. Υπό αυτούς τους όρους, εσωτερικές διεπαφές μεταξύ του πολυμερούς (το ηλεκτρόνιο δωρίζει και η οπή αποδέχεται) και του δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτό επιτρέπει την προνομιακή μεταφορά των ηλεκτρονίων στο δέκτη ηλεκτρονίων αφήνοντας τις οπές για να είναι κατά προτίμηση μεταφερμένες μέσω του πολυμερούς, μια διαδικασία γνωστή ως ελεύθερο φωτοεπαγωγικό φορτίο.

Κεφάλαιο 2: Οργανικά Υλικά

2.1 Εισαγωγή

Η ενέργεια που αναπληρώνει τον χρόνο είναι ο χρόνος για ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να παράγει ένα ποσό ενέργειας ισοδύναμο με αυτό που κατανάλωσε στην παραγωγή του και είναι σχεδόν άμεσα ανάλογο με το κόστος του κυττάρου. Τα οργανικά υλικά μπορούν να θεωρηθούν σαν ελπιδοφόροι υποψήφιοι για φωτοβολταϊκά στοιχεία χαμηλότερου κόστους και τους φωτοανιχνευτές μεγάλης επιφάνειας λόγω της χαμηλής ενέργειας τους στο χρόνο αναπλήρωσης τους. Η απόδοση τέτοιων διατάξεων κυβερνάται από τη φωτοφυσική των οργανικών ημιαγωγών. Αυτή η ενότητα δίνει μια συνοπτική επισκόπηση των οπτικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των συζυγή πολυμερών.

2.2 Συζυγή Πολυμερή

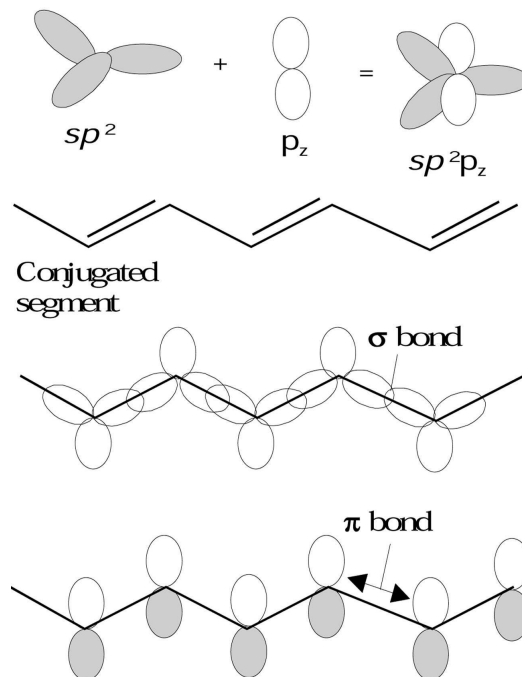
Τα συζυγή πολυμερή είναι μια νέα κατηγορία οργανικών υλικών με υποσχόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στην πρωταρχική τους μορφή συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί, ενώ στη ντοπαρισμένη μορφή τους γίνονται αγωγοί. Μαζί με αυτές τις ηλεκτρικές ιδιότητες έρχονται τα εγγενή πλεονεκτήματα των πολυμερών, όπως το χαμηλό κόστος, χαμηλή τοξικότητα και ευκολία της κατασκευής σε μεγάλα εύκαμπτα υποστρώματα χαμηλού βάρους.

Το βασικό στοιχείο ενός οργανικού μορίου είναι ο άνθρακας και μιας μεγάλης διάρκειας ακολουθία διαδοχικών ατόμων άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται στη συνέχεια μαζί με ομοιοπολικούς δεσμούς. Μια πολυμερή αλυσίδα αποτελείται από μικρές μονάδες, όπου επαναλαμβάνουν τους εαυτούς τους σε όλη την αλυσίδα. Αυτές οι μονάδες ονομάζονται μονομερή. Η μοναδική ιδιότητα των συζυγή πολυμερών είναι η παρουσία συζυγών διπλών δεσμών κατά μήκος της σπονδυλικής στήλης του πολυμερούς.

Στη συζυγία οι δεσμοί μεταξύ του άνθρακα είναι διαδοχικά μονοί και διπλοί. Κάθε διπλός δεσμός περιέχει έναν λιγότερο έντονα εντοπισμένο δεσμό p - που είναι πιο αδύναμος. Αρχικά είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό πώς τα άτομα άνθρακα συμπεριφέρονται σαν έναν χημικό δεσμό. Η ηλεκτρονική δομή του άνθρακα είναι $s^2 2s^2 2p^2$, έχοντας έξι ηλεκτρόνια των οποίων μόνο τέσσερα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους δεσμούς. Τα δύο πρώτα ηλεκτρόνια αναφέρονται ως ηλεκτρόνια πυρήνα ενώ τα άλλα τέσσερα ηλεκτρόνια ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους στο άτομο άνθρακα εκθέτουν την υβριδοποίηση, μια συνέπεια της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή περισσότερων $2s$ ηλεκτρονίων σε ένα κενό $2p$ τροχιακό. Ανάλογα με το

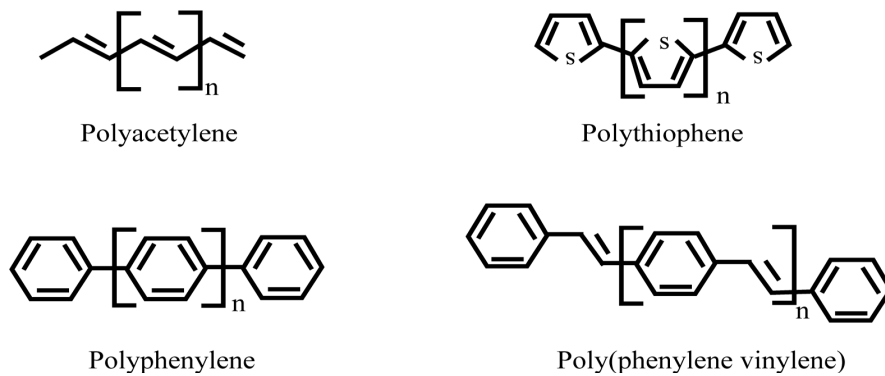
πώς τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στον άνθρακα υβριδοποιούν, ένας έχει τη sp^3 , τη sp^2 ή την υβριδοποίηση sp .

Στα συζυγή πολυμερή, τρία από αυτά τα ηλεκτρόνια, δύο με $2p$ ($2p_x$ και $2p_y$) και ένα με $2s$, διαμορφώνουν τρία υβριδοποιημένα $2sp$ τροχιακά. Τρία sp όπου υβριδοποιούνται τροχιακά, αποτελούνται από τρεις λαβές συμμετρικά κατευθυνόμενες από το xy -plane. Δύο από αυτές θα διαμορφώσουν τη σπονδυλική στήλη του δεσμού σ - ενώ το τρίτο θα δεσμευτεί σε ένα άτομο υδρογόνου. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους θα διαμορφώσει την τροχιακή p στο xy -plane του σ - δεσμού όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1 έχει διαιρεθεί σε ολόκληρο το μόριο. Τα p - ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν αρκετά ελεύθερα με ορισμένη απόσταση, η οποία καθορίζει το μήκος της συζυγίας. Ο συνδυασμός που αποτελείται από ένα από τους δεσμούς σ - και ένα από τους δεσμούς p - ανάμεσα σε δύο άτομα που έχουν δοθεί αναφέρεται ως διπλός δεσμός .



Σχήμα2.1: Μια απλή μοριακή τροχιακή αντιπροσώπευση με δεσμούς τύπου σ και τύπου π .

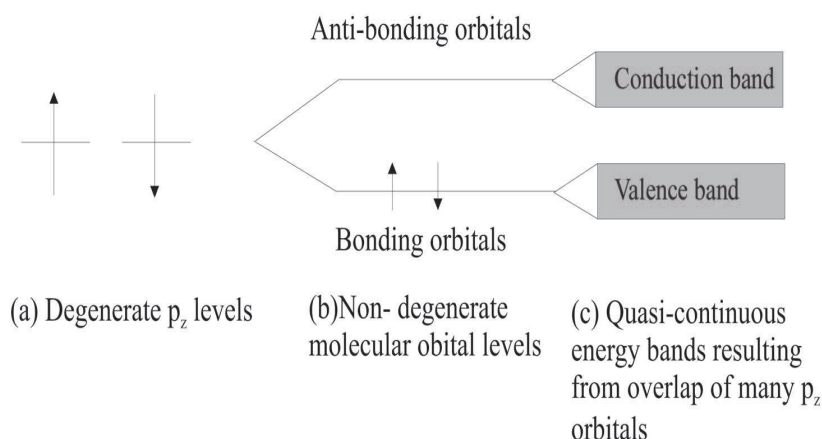
Οι γεωμετρικές δομές διάφορων κώνων συζυγή πολυμερών παρουσιάζονται στο σχήμα 2.2, όπου ο όρος για την συζυγία, η εναλλαγή μονών και διπλών δεσμών μαζί με την πολυμερή σπονδυλική στήλη, μπορούν να φανούν.



Σχήμα 2.2: Μερικά παραδείγματα των συζυγή πολυμερών σωμάτων, σε καθένα μια ακολουθία Εναλλαγής μονών και διπλών δεσμών μπορούν να φανούν.

2.3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Συζυγή Πολυμερών

Τα συζυγή πολυμερή βρίσκονται να είναι ηλεκτρικά μονωμένα ή ημιαγωγικά και η δομή ζωνών τους εμφανίζεται να είναι ανάλογη με εκείνους των ανόργανων υλικών. Η πηγή των ημιαγωγικών ιδιοτήτων των συζυγή πολυμερών συσχετίζεται με τα χαρακτηριστικά των δεσμών τύπου p-. Κατ' αρχάς οι δεσμοί p- διερευνούνται σε ολόκληρο το μόριο και έπειτα η κβαντική μηχανική επικάλυψη των τροχιακών p- σε δύο άτομα του άνθρακα χωρίζει τον εκφυλισμό τους και παράγει δύο τροχιακούς, μια συνδετική τροχιά -p και μια μη συνδετική. Η χαμηλότερη ενέργεια p- τροχιακή παράγει τη ζώνη σθένους και η υψηλότερη ενέργεια p- τροχιακή διαμορφώνει τη ζώνη διεξαγωγής. Σε μια πολυμερή αλυσίδα, διάφορα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στο σύστημα p- και οι συνδεμένες και μη συνδεμένες τροχιές γίνονται περαιτέρω εκφυλισμένες. Αναλόγως με τη ζώνη σθένους και διεξαγωγής στους ανόργανους ημιαγωγούς, η κατειλημμένη ζώνη p- διαμορφώνει υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τον τροχιακό (HOMO) και ελεύθερες μορφές ζωνών p- διαμορφώνουν χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) του πολυμερούς. Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των γειτονικών τροχιακών zp και του αριθμού ηλεκτρονίων συμμετέχουν στις αυξήσεις συστημάτων p, τα πλάτη των ζωνών γίνονται ευρύτερα και το κενό ενέργειας μεταξύ τους μειώνεται.



Σχήμα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζει τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων p - υβριδικά ατομικά άτομα συνδέονται μαζί να σχηματίσουν : α) ένα ντίμερ και β) ένας μεγάλος αριθμός ατόμων σε μια αλυσίδα συνεισφέρουν στο να διερευνούν το σύστημα p -.

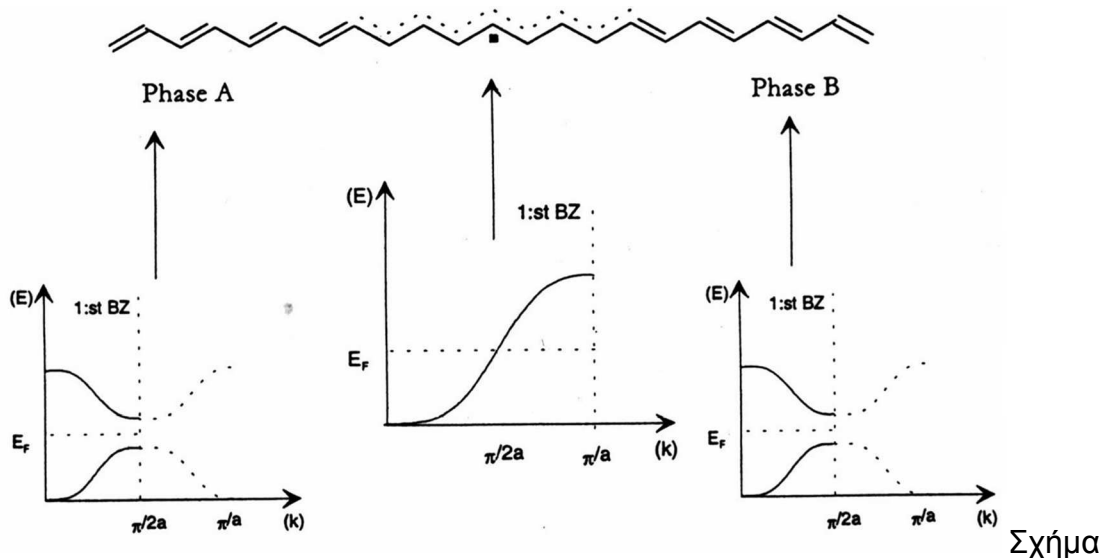
Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ του HOMO και του LUMO ορίζεται ως χάσμα ζώνης. Τα χάσματα ζωνών κυμαίνονται από 1.5 σε 3.5 eV, δείχνοντας ότι τα περισσότερα από τα πολυμερή είναι ενεργά στην ορατή περιοχή. Διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από το σθένος στη ζώνη διεξαγωγής είναι ισοδύναμο με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από ένα συνδετικό τροχιακό σε ένα αντί-συνδετικό τροχιακό, παρέχοντας του ενέργεια μεγαλύτερη από το χάσμα ζώνης. Σε μια πραγματική πολυμερή αλυσίδα η συζυγία είναι απίθανη να επεκταθεί μαζί με το πλήρες μήκος της, καθώς οι ατέλειες και τα ελαττώματα διακόπτουν την τροχιακή επικάλυψη. Αντί αυτού θα υπάρξει μια σειρά τμημάτων αλυσίδων, κάθε μια από την οποία χαρακτηρίζεται από έναν διαφορετικό αριθμό επανάληψης μονάδων και έχουν ένα διαφορετικό ενεργειακό χάσμα. Τα τμήματα της κοντής αλυσίδας θα έχουν ένα ευρύ χάσμα, ενώ τα μακροχρόνια τμήματα θα έχουν ένα στενό χάσμα.

Στα στερεά κρύσταλλα υπάρχει μια τρισδιάστατη ηλεκτρονική δομή ζωνών που ανταποκρίνεται στη τρισδιάστατη φύση του κρυστάλλου. Τα πολυμερή είναι πρώτα διασταλτικά συστήματα. Αυτό είναι λόγω της πολύ μακριάς σπονδυλικής στήλης των ατόμων, ισχυρά δεμένοι το ένα στο άλλο και η μικρή αλληλεπίδραση με τις γειτονικές πολυμερείς αλυσίδες. Ιδιαίτερα, υπάρχει μια ισχυρή ένωση μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της τοπικής διαμόρφωσης της πολυμερής αλυσίδας. Αυτό οδηγεί σε μια οικογένεια των διεγερμένων επιπέδων όπως τα οπτικά, δημιουργία ιόντων, διπολικά και εξιόνια, που αντιπροσωπεύουν τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις του πολυμερούς σώματος συνδυασμένες με τις σχετικές διαστρεβλώσεις του δικτυωτού πλέγματος τους.

2.4 Σολιτόνια

Μια συζυγή πολυμερή αλυσίδα δεν είναι τέλεια και οι ατέλειες εναλλαγής δεσμών είναι πολύ κοινές. Οι ατέλειες μπορούν να εισαχθούν κατά τη διάρκεια της χημικής σύνθεσης, μέσω της φωτοδιέγερσης, χημική νοθεία ή από την μεταφορά στοιχείων. Επομένως, διακοπές στην συζυγία μαζί με την αλυσίδα είναι πιθανό να βρεθούν. Αυτή η δομική ατέλεια θεωρείται ότι είναι άμεσα συνδεδεμένη με το εντοπισμένο ηλεκτρονικό επίπεδο με την ενέργεια στη μέση του χάσματος ζώνης, στη βασική κατάσταση. Στα συζυγή πολυμερή, αυτή η βασική κατάσταση έχει δύο διαμορφώσεις με είτε την ίδια (έχει μια εκφυλισμένη βασική κατάσταση) είτε διαφορετική ενέργεια (μη εκφυλισμένη βασική κατάσταση ενέργειας), ανάλογα με τη γεωμετρική διαμόρφωσή τους. Το polyacetylene ανήκει στην εκφυλισμένη κατηγορία πολυμερών, που σημαίνει ότι η ανταλλαγή μονών και διπλών δεσμών καταλήγει σε ένα γεωμετρικό ισοδύναμο επίπεδο με ίσες ενέργειες βασικής κατάστασης.

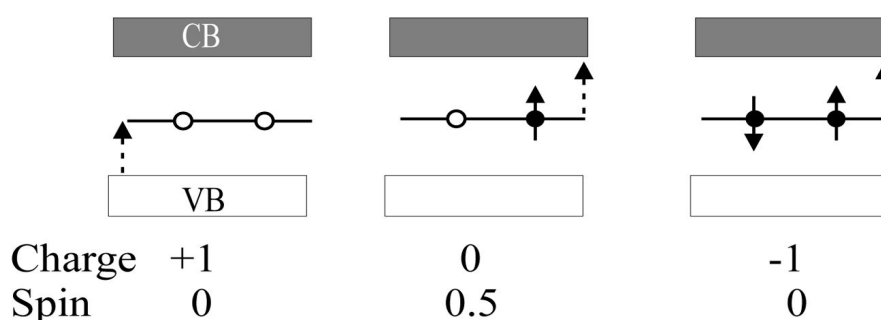
Η ισοδυναμία της ενέργειας για τις δύο διαφορετικές γεωμετρίες σε δύο γειτονικών μερίδων μιας πολυμερής αλυσίδας καταλήγει σε προφανές ατέλειες εναλλαγής δεσμών. Η περιοχή μεταξύ των δύο διαφορετικών, αλλά ενεργειακά ίσων περιοχών καθορίζουν μια περιοχή μετάβασης όπου τα μήκη δεσμών είναι σχεδόν ίσα, αυτή η περιοχή καλείται σολιτόνια επειδή μπορεί να ταξιδέψει όπως ένα απόμερο κύμα, χωρίς τη διαστρέβλωση ή σπατάλη της ενέργειας. Αυτό επιδεικνύεται στο σχεδιάγραμμα 2.4:



2.4: Μια περιοχή μετάβασης που δημιουργείται από το διαφορετικό δεσμό δύο, το A και το B, που εναλλάσσονται όπως το σχηματικό διάγραμμα της δομής ζωνών για τις διαφορετικές περιοχές.

Ως εκ τούτου, το σολιτόνιο αντιπροσωπεύεται ως περιοχή μετάβασης μεταξύ δύο περιοχών με εναλλασσόμενους διπλούς και ενιαίους δεσμούς. Μέσα στην περιοχή μετάβασης το μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι σχεδόν το ίδιο σε αντίθεση με τις διπλάσιες και ενιαίες περιοχές δεσμών γύρω από την περιοχή μετάβασης. Αυτή η νέα ενεργειακή κατάσταση μπορεί να προσαρμόσει είτε 1 είτε 2 ηλεκτρόνια. Εάν ένα αταίριαστο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει αυτό το επίπεδο, τότε το σολιτόνιο είναι ουδέτερο και φέρνει μια 0.5 περιστροφή. Οι άλλες δύο πιθανές καταστάσεις είναι φορτισμένες καταστάσεις ένα και δύο ηλεκτρόνια αντίστοιχα, αλλά χωρίς οποιαδήποτε καθαρή περιστροφή.

Οι τρεις περιπτώσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 2.5:



Σχήμα 2.5: Οι τρεις καταστάσεις ενός σολιτόνιου : θετικά φορτισμένο, ουδέτερο και αρνητικά φορτισμένο. Μόνο το ουδέτερο σολιτόνιο φέρνει μια περιστροφή. Επίσης επιδεικνύονται οι πιθανές μεταβάσεις προς και από την κατάσταση ενδιάμεσου χάσματος.

2.5 Πολαρόνιο και Διπολαρόνιο

Στα μη εκφυλισμένα πολυμερή σώματα επίγειας κατάστασης όπως τα Poly (phenylenevinylene) (PPV), μια απλή ανταλλαγή των ενιαίων και διπλών δεσμών δεν αναπαράγει την ίδια γεωμετρική κατάσταση. Αντί αυτού, η ενέργεια της κατάστασης που παράγεται από την ανταλλαγή εκθέτει πάντα μια υψηλότερη επίγειας κατάστασης ενέργεια, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6. Αφού η υψηλότερη κατάσταση της αντιστροφής εναλλαγής δεσμών είναι ασταθής, η επακόλουθη αλλαγή στα μήκη δεσμών πρέπει

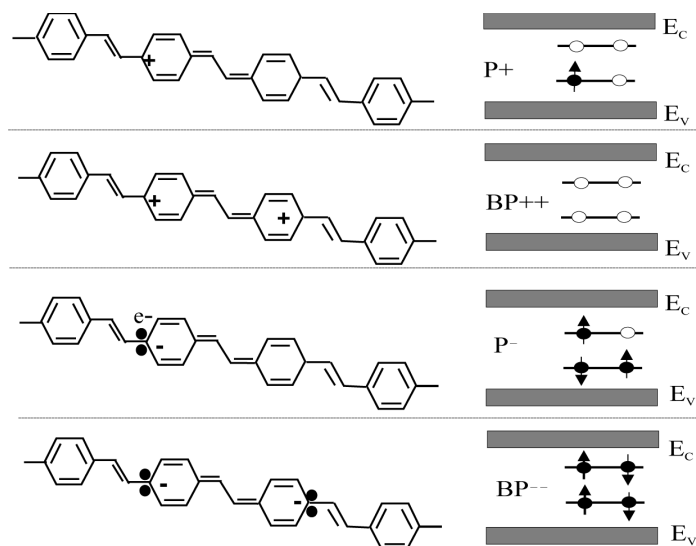
να είναι έτσι ώστε η φάση της πολυμερούς αλυσίδας να παραμένει ίδια από κάθε πλευρά σφάλματος.

Αυτή η αύξηση στην επίγεια κατάσταση ενέργειας οδηγεί σε μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο διαφορετικών κινητών σολιτόνιων με συνέπεια μια συνδετική και μη συνδετική αλληλεπίδραση των δύο καταστάσεων.

Δύο νέες καταστάσεις, ένας συμμετρικός και αντισυμμετρικός συνδυασμός των δύο αρχικών καταστάσεων διαμορφώνονται με τις ενέργειες που βρίσκονται μέσα στην απαγορευμένη ενέργεια ζώνης-χάσματος.

Ανάλογα με το ποσό συμμετοχής φορτίων θα υπάρξει μια ενιαία ή διπλά φορτισμένη κατάσταση. Η ενιαία φορτισμένη κατάσταση καλείται πολαρόνιο και φέρνει μια περιστροφή, ενώ η διπλά φορτισμένη κατάσταση καλείται διπολαρόνιο και δεν φέρνει καμία περιστροφή.

Μια ποιοτική κατανόηση των πολαρονικών φορέων φορτίων μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας το PPV που περιέχει τα αρωματικά δαχτυλίδια βενζολίου, ως πρότυπο σύστημα. Για απλότητα ο νοθευμένος p- τύπος θα εξεταστεί μόνο. Ένα ηλεκτρόνιο αφαιρείται από την ουδέτερη αλυσίδα μια ελεύθερη ρίζα (ένα αταίριαστο ηλεκτρόνιο με την περιστροφή $1/2$) και ένα λιγότερης περιστροφής φορτίο δημιουργείται, συνδεμένα το ένα με το άλλο μέσω μιας αναδιοργάνωσης τοπικού δεσμού η οποία παίρνει μορφή μιας ακολουθίας πενταπλών δαχτυλιδιών. Αυτός ο συνδυασμός μιας φορτισμένης περιοχής που συνδέεται με μια ελεύθερη ρίζα μέσω μιας τοπικής διαστρέβλωσης δικτυωτού πλέγματος, δημιουργεί μια νέα εντοπισμένη ηλεκτρονική κατάσταση που καταλαμβάνεται από έναν ενιαίο αταίριαστο ηλεκτρόνιο της περιστροφής $1/2$. Επάνω στην περαιτέρω οξείδωση, η ελεύθερη ρίζα του πολαρονίου αφαιρείται και ένα dication (διπλό θετικά φορτισμένο ιόν) δημιουργείται αποτελούμενο από δύο θετικά φορτία που συνδέονται μέσω της διαστρέβλωσης δικτυωτού πλέγματος. Αυτό το νέο λιγότερης περιστροφής σφάλμα λέγεται θετικό διπολαρόνιο ($Bp=++$).



Σχήμα 2.6: Σχηματική αντιπροσώπευση του πολaronίου και διπολαρονίου των καταστάσεων PPV.

2.6 Εξιτόνια

Η έννοια εξιτόνια είναι καλά γνωστή στον τομέα των ημιαγωγών και μοριακών κρυσταλλών αλλά η ύπαρξη τους έχει αποτελέσει το αντικείμενο διαμάχης στον τομέα των πολυμερών.

Για τους ανόργανους ημιαγωγούς, ως εξιτόνιο ορίζεται ένα ζευγάρι ηλεκτρόνιο-οπών συνδεδεμένο από την δύναμη Coulomb (exciton Wannier). Στα μοριακά κρυσταλλα, ως εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ένα συνδεδεμένο ζευγάρι ηλεκτρόνιο-οπών που εντοπίζεται σε μια μοριακή ενότητα. Είναι επίσης ηλεκτρικά ουδέτερο με μια μόνο διπολική στιγμή.

Όταν ένα φωτόνιο του φωτός της κατάλληλης ενέργειας αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο σε επίγεια κατάσταση, το ηλεκτρόνιο προωθείται από το HOMO (σθένος) στο LUMO (διεξαγωγή (π - π^* μετάβαση)).

Εντούτοις, το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι συνδεδεμένα και η κίνηση τους μέσω του υλικού συνδέεται. Αυτά τα συνδεδεμένα ζευγάρια είναι γνωστά ως εξιτόνια.

Ένα εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως εξιτόνιο Frenkel, εάν το ζευγάρι είναι περιορισμένο σε μια μοριακή μονάδα ή ως Mot-Wannier εάν επεκτείνεται πέρα από πολλές μοριακές μονάδες.

Η ενδιάμεση περίπτωση όπου το εξιτόνιο επεκτείνεται πέρα από μερικές παρακείμενες μοριακές μονάδες μπορεί να ονομαστεί φορτίο-μεταφοράς. Η εξιτονική συνδετική ενέργεια των συζυγή πολυμερών εξαρτάται έντονα από τη δομή.

Κεφάλαιο 3: Οργανικά Φωτοβολταϊκά

3.1 Εισαγωγή

Η δυνατότητα των ημιαγωγικών οργανικών υλικών να απορροφούν το φως και να μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα είναι βασισμένη στη μετατόπιση των p - και n - τροχιακών σε λίγο ή πολύ πλήρη μόρια. Ως εκ τούτου, η προέλευση της ηλεκτρονικής φύσης των οργανικών ημιαγωγών έχει αποτέλεσμα στις σημαντικές διαφορές των ανόργανων ημιαγωγών. Σε αντίθεση με το κρυστάλλινο πυρίτιο, οι οργανικοί ημιαγωγοί εκθέτουν γενικά τις φτωχές κινητικότητες του φορέα φορτίου και είναι κυρίως οπής-μεταφοράς υλικά, που εκθέτουν τις οπές-κινητικότητες της τάξεως των $10^6 - 10^0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Εντούτοις, μερικά παραδείγματα των καλών υλικών μεταφοράς ηλεκτρονίων υπάρχουν τα οποία έχουν κινητικότητες ηλεκτρονίων της τάξεως των $10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Έναντι των ανόργανων κρυστάλλων, οι μέτριες ιδιότητες μεταφοράς των οργανικών στερεών είναι συνέπεια των αδύνατων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, με συνέπεια οι ηλεκτρονικές καταστάσεις να εντοπίζονται επάνω σε ενιαία μόρια. Επειδή κανένα σθένος και καμία αγωγή ζώνη δεν διαμορφώνονται μέσα σε οργανικούς ημιαγωγούς η μεταφορά φορτίων μεταξύ των εντοπισμένων καταστάσεων προχωρεί από ένα μηχανισμό τροφοδοσίας σαν μια ταινία μεταφοράς.

Επιπλέον, ο υψηλός βαθμός αναταραχής σε πολλά οργανικά στερεά κινεί τις εντοπισμένες καταστάσεις μακριά που ρίχνει αρκετά τις κινητικότητες του φορέα φορτίου ακόμα περαιτέρω.

Στους οργανικούς ημιαγωγούς οι φωτογενείς φορείς φορτίου αποκαλούμενοι στατική διέγερση μονωτή, είναι έντονα συνδεδεμένα ζευγάρια οπών ηλεκτρονίων. Λόγω της στατικής διέγερσης του μονωτή ενέργειας διαχωρισμού περίπου των 100 meV που είναι υψηλή σε σύγκριση με μερικά meV σε κρυστάλλινους ανόργανους ημιαγωγούς, ο διαχωρισμός σε ελεύθερα φορτία δεν εμφανίζονται αυθόρμητα. Επίσης τα εξιόνια στα οργανικά μόρια είναι σχετικά βραχύδια είδη που επανασυνδέονται μέσα σε λίγα νανοδευτερόλεπτα, ενώ στα ανόργανα αντίστοιχα, τα φωτογενείς ζεύγη οπών ηλεκτρονίου εκθέτουν διάρκεια ζωής της τάξεως των χιλιοστών του δευτερολέπτου. Γι' αυτούς τους

λόγους τα εξιόνια σε οργανικά ημιαγωγικά υλικά εκθέτουν ένα μικρό μήκος διάχυσης της τάξεως των 1-10 nm.

Συνεπώς, μόνο 10% των φωτογενών εξιονίων μετατρέπεται σε ελεύθερους μεταφορείς φορτίων σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ όλα τα άλλα εξιόνια αποσυντίθενται μέσω διαβάσεων.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν τους σχετικά υψηλούς συντελεστές απορρόφησης, χαρακτηριστικά σειρά των 10^5 - 10^7cm^{-1} που οδηγούν σε υψηλές οπτικές πυκνότητες σε λεπτές στερεές μεμβράνες. Από αυτή την άποψη, μόνο τα μικρά πάχη στρώματος της τάξεως των 100-200nm απαιτούνται για να απορροφήσουν όλα τα συναφή φωτόνια. Εντούτοις, εκθέτουν χαρακτηριστικά οπτικά δεμένα χάσματα περίπου 2,0 eV τα οποία είναι αρκετά υψηλότερα από αυτά του κρυστάλλινου πυριτίου και οδηγούν σε έναν φασματικό κακό συνδυασμό μεταξύ απορροφητικότητας του οργανικού υλικού και του επίγειου ηλιακού φάσματος.

Πολλά υλικά είναι ευαίσθητα στην μείωση στη παρουσία οξυγόνου και ύδατος, επομένως μια αποδοτική σφράγιση των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι απαραίτητη.

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

Οι συνθετικοί στόχοι περιλαμβάνουν τη σύνθεση των χαμηλού χάσματος υλικών για να αυξήσουν τη συγκομιδή φωτονίου των φωτοενεργών στρωμάτων. Αυτή η μηχανική χάσματος ζώνης περιλαμβάνει επίσης τη ρύθμιση των επιπέδων HOMO και LUMO των p- και n- τύπων αγώγιμων υλικών προκειμένου να στενέψει αφενός την ενεργητική διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων συντομικών τροχιακών και αφετέρου τις λειτουργίες εργασίας των χρησιμοποιημένων ηλεκτροδίων. Επιπλέον, οργανικοί ημιαγωγοί με πολύ υψηλότερες κινητικότητες οπών ή ηλεκτρονίων είναι επίσης ιδιαίτερα επιθυμητοί. Παρά τις δυνατότητες να προσαρμοστούν οι ιδιότητες του οργανικού ημιαγωγού από χημικά μέσα, θα εκθέτουν πάντα τους περιορισμούς σε σχέση με τους αντίστοιχους ανόργανους, επιβάλλοντας μερικούς περιορισμούς στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Αυτοί περιλαμβάνουν έναν περιορισμό στο πάχος στρώματος λόγω των χαμηλών κινητικότητων των φορέων φορτίων προκειμένου να εξαχθούν αποτελεσματικά τα φωτογενή φορτία.

Επίσης, είναι αναπόφευκτο να εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο σε όλο το φωτοενεργό στρώμα, που να παρέχει μια ισχυρή κατευθυντήρια

δύναμη για να χωρίσει τα φωτογενή ζευγάρια ηλεκτρόνιο-οπών σε χωριστά φορτία.

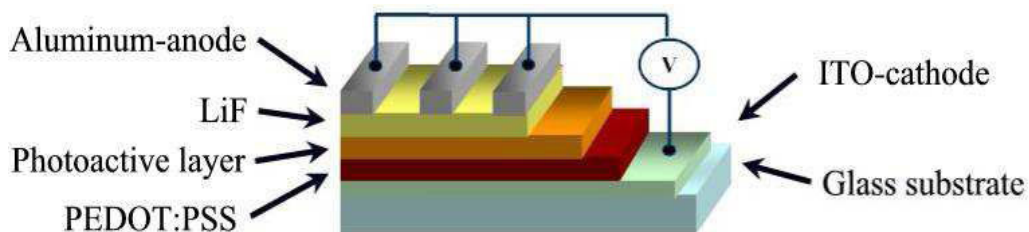
Αφού η ενέργεια διαχωρισμού των ζευγαριών ηλεκτρονίων οπής δεν είναι αμελητέα, η φωτοροή ενός οργανικού ηλιακού στοιχείου μπορεί να είναι ιδιαίτερα εξαρτημένη από τη θερμοκρασία.

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

3.2 Αρχιτεκτονική Διατάξεων ενός Οργανικού Στοιχείου

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

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



Σχήμα 3.1: Αρχιτεκτονική διάταξης μιας οργανικής λεπτής μεμβράνης ομοσύνδεσης φωτοβολταϊκής διάταξης.

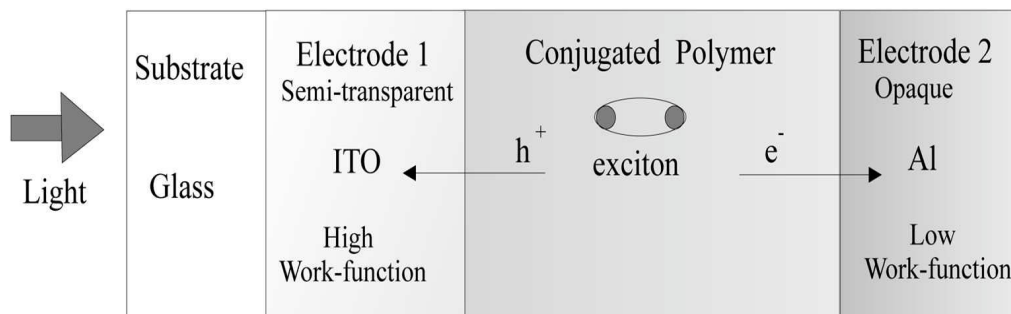
Στην περίπτωση μιας αρχιτεκτονικής ομοσύνδεσης, οι διαφορές στη λειτουργία εργασίας παρέχουν ένα ηλεκτρικό πεδίο σε όλο το φωτοενεργό στρώμα για να χωρίσει τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπής και οδηγούν τους χωρισμένους φορείς φορτίων στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας μιας οργανικής ομοσυνδεδετικής διάταξης αντιστοιχεί κατά προσέγγιση σε μια p-n σύνδεση μέσα σε άμορφα ηλιακά στοιχεία πυριτίου. Εντούτοις, το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο είναι ελάχιστα ικανοποιητικό να χωρίσει τα εξιτόνια που οδηγούν κυρίως στον επανασυνδυασμό των φορέων φορτίων. Επομένως, η απόδοση τέτοιων ομοσυνδεδετικών διατάξεων είναι μάλλον μέτρια. Παρουσιάζοντας εξωτερικές αποδόσεις μετατροπής και ενέργειας μη υψηλότερες από 0.1% και 1%, αντίστοιχα. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση τέτοιων διατάξεων ο καθαρός οργανικός ημιαγωγός μπορεί να αντικατασταθεί από ένα σύστημα που αποτελείται από ένα p-τύπου και ένα n-τύπου αγώγιμου υλικού που αναφέρεται ως διάταξη ετεροεπαφής.

3.3 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Σαν κλασική φωτοβολταϊκή επίδραση μια ηλεκτροστατική πιθανή κλίση υπάρχει στο σκοτάδι. Αυτή η υπάρχουσα πιθανή κλίση βοηθά στο χωρισμό και τη μετανάστευση των φωτογενών φορέων φορτίων. Αυτός ο <ενσωματωμένος> τομέας διακρίνει το φωτόρευμα προκαλούμενο από τη φωτοβολταϊκή επίδραση από τη φωτοαγωγιμότητα όπου εξωτερικά εφαρμοσμένοι τομείς απαιτούνται για να παραχθεί ένα ρεύμα. Όπως έχουμε δει στην περίπτωση της σύνδεσης pn, ο ενσωματωμένος τομέας μπορεί να προκύψει από την παρουσία μιας ενδιάμεσης περιοχής, όπου η πυκνότητα της καθαρής πλειοψηφίας των φορέων έχει μειωθεί από την αξία ισορροπίας.

Μέταλλο-ημιαγωγός-μέταλλο πολυμερείς δίοδοι είναι δομές στις οποίες μια λεπτή πολυμερές ταινία στριμώνχεται μεταξύ δύο επιπέδων ηλεκτροδίων μια τέτοια διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2. Τα ITO χρησιμοποιούνται εκτενώς στην επεξεργασία της υγρού κρυστάλλου

βιτρίνας ως διάφανο αγώγιμο ηλεκτρόδιο. Η διαφάνεια και η ακαμψία του ITO ντυμένου γυαλιού το κάνουν ένα ιδανικό υπόστρωμα για την επεξεργασία των ηλιακών στοιχείων. Οι πολυμερείς ταινίες κατατέθηκαν από το περιστροφικό επίστρωμα ή τον έλεγχο της πτώσης από το διάλυμα και καλύφθηκαν με ένα θερμικά εξατμισμένο ηλεκτρόδιο μετάλλων, όπως το AL. Η παραγωγή ενός φωτορεύματος σε ένα οργανικό στοιχείο αυτού του τύπου, στο οποίο ο ενσωματωμένος τομέας (σε μια σύνδεση pn) παρέχεται από τη διαφορά στις λειτουργικές εργασίες των ηλεκτροδίων προκύπτουν από τα ακόλουθα φαινόμενα σχ.3.2

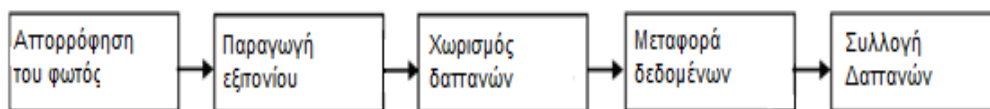


Σχήμα 3.2: Σχηματική διατομή ενός οργανικού ηλιακού στοιχείου.

Χωρισμός του ζευγαριού $e.h$

Μεταφορά των ηλεκτροδίων σε μια επαφή και των οπών σε άλλη επαφή που οδηγείται από τον ενσωματωμένο τομέα.

Συλλογή των φορτίων στα ηλεκτρόδια.



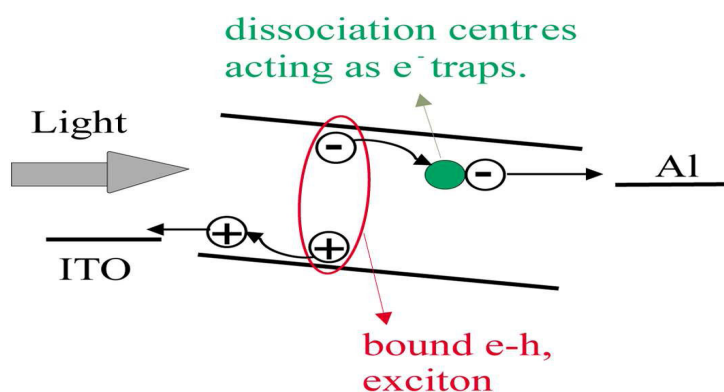
Σχήμα 3.3: Λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

3.4 Διαδικασία Φωτογέννησης

Ο μηχανισμός φωτογέννησης στα οργανικά υλικά ημιαγωγών είναι παρόμοιος με αυτός που αντιμετωπίζεται σε ένα ανόργανο κύτταρο PN. Η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρόνιο-

οπών, το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι χωρισμένα και κινούνται προς αντίθετες επαφές κάτω από την επιρροή του ενσωματωμένου τομέα και συλλέγονται προκαλώντας έναν φωτόρευμα.

Εντούτοις στους οργανικούς ημιαγωγούς η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη δημιουργία συνδεδεμένων ζευγαριών ηλεκτρονίων οπών (εξιτονίου) παρά το ελεύθερο φορτίο. Αυτά τα εξιτόνια που μεταφέρουν ενέργεια αλλά κανένα καθαρό φορτίο μπορούν να διασκορπιστούν στις περιοχές διαχωρισμού όπου τα φορτία τους μπορούν να διαχωριστούν. Το χωρισμένο φορτίο πρέπει έπειτα να μεταφερθεί στην αντίστοιχη διάταξη ηλεκτροδίων, οι οπές στην άνοδο και τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο για να παρέχουν την τάση και να είναι διαθέσιμα για την έγχυση σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Η απαίτηση για το διαχωρισμό του εξιτονίου είναι γνωστή να εμφανίζεται στις προσμείξεις (π.χ. οξυγόνο) ενεργώντας ως παγίδες ηλεκτρονίων στις διεπαφές πολυμερών σωμάτων/μετάλλων ή μεταξύ των υλικών με αρκετά διαφορετικές έλξεις ηλεκτρονίων.



Σχήμα 3.4 Διαχωρισμός εξιτονίου λόγω των παγίδων

Μοριακό Οξυγόνο

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

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

Σημειώστε ότι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να παραχθούν με την ίδια πιθανότητα σύμφωνα με τον ανώτερο κατάλογο. Εν πάση περιπτώσει, το ηλεκτρόνιο στην παγίδα οξυγόνου μειώνει ακόμα τη κινητικότητα του αρνητικού φορτίου σημαντικά ενώ στηρίζει έτσι τον ρ-νοθευμένο χαρακτήρα του. Σημειώνουμε ότι βασικά οποιαδήποτε σφάλμα που οδηγεί σε ένα ελεύθερο ενεργειακό επίπεδο μεταξύ της μέσης του χάσματος ζώνης και του LUMO μπορεί να έχει την ίδια επίδραση με την αναφερόμενη εδώ παγίδα οξυγόνου- αν και άλλα αποτελέσματα μπορούν να γίνουν σημαντικότερα.

Παραδείγματος χάριν, οι ομάδες καρβονυλίων μπορούν να διαμορφωθούν σε PPV κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης (θέρμανση) ή κάτω από φωτισμό με το ορατό φως το οποίο μπορεί να διευκολύνει το διαχωρισμό των εξιτονίων. Ο Αντωνιάδης και άλλοι έδειξαν ότι η αποδοτικότητα παραγωγής φωτοφορτίου μιας λεπτής ταινίας PPV που

εκτέθηκε στο λευκό φως παρουσία αέρα αυξάνεται από έναν παράγοντα 40. Μετρήσεις της σκοτεινής αγωγιμότητας απέκλεισαν το διαχωρισμό των χαλαρωμένων εξιτονίων ως τον κυρίαρχο μηχανισμό για τη φωτοπαραγωγή. Αντί αυτού, πρότεινε ότι το εγγενές φωτόρευμα προκύπτει από το διαχωρισμό των αρχικά δημιουργημένων εξιτονίων κοντά σε Φώτο-οξειδωμένες εισαγμένες ατέλειες όπου ο διαχωρισμός είναι ιδιαίτερα πιθανός.

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

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

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

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

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

Τελικά, θα επανασυνδέσει χωρίς να συνεισφέρει φορτία στο φωτόρευμα.

Διεπαφές Ηλεκτροδίων/Πολυμερών Σωμάτων

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

Τέτοιες διαδικασίες παρατηρούνται συνήθως στις διεπαφές του αλουμινίου και των οργανικών ημιαγωγών. Ένας πρόσθετος μηχανισμός παρέχεται για το αλουμίνιο από το γεγονός ότι το γεγονός ότι αλληλεπιδρά με τους PPV διαμορφωμένους δεσμούς με το σύνδεσμο vinylene και τα διαμορφωμένα σύνθετα ALOC με την παρουσία των ομάδων καρβονυλίων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις διακόπτουν το σύστημα ηλεκτρονίων p και παρέχουν τα κέντρα διαχωρισμού.

Συλλογή Φορτίων

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

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

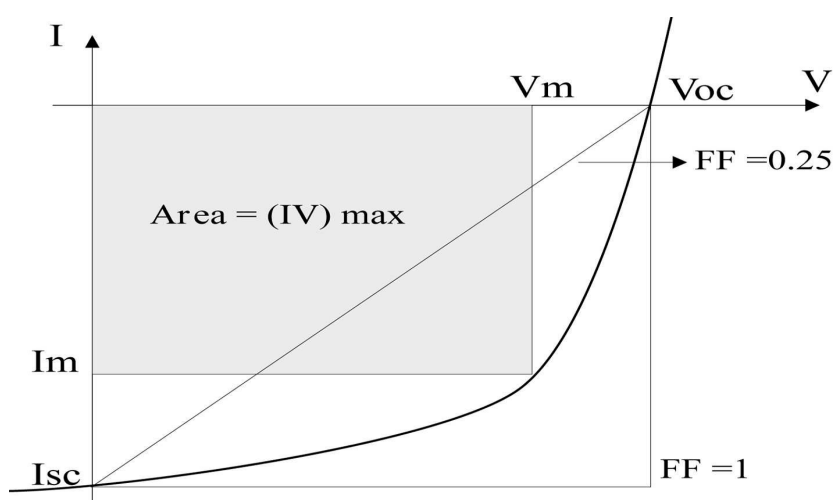
3.5 Χαρακτηρισμός μιας Φωτοβολταϊκής Διάταξης

Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος, V_{oc}

Η τάση ανοιχτών κυκλωμάτων λαμβάνεται όταν δεν προέρχεται κανένα ρεύμα από το ηλιακό στοιχείο:

$$FF = \frac{(IV)_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

όπου $(IV)_{\max}$ είναι το μέγιστο προϊόν τάσης-ρεύματος που παρέχεται από το στοιχείο, καθορισμένο από τα χαρακτηριστικά της τάσης ρεύματος όπως διευκρινίζεται στο σχ. 3.5



Σχήμα 3.5: Σχηματική καμπύλη τάσης-ρεύματος του ηλιακού στοιχείου που δείχνει τις παραμέτρους των διατάξεων I_{sc} , V_{oc} , I_m , V_m και $FF=I_m V_m / (I_{sc} V_{oc})$.

Ο παράγοντας πλήρωσης μπορεί να φανεί να εξαρτάται από τη μορφή των IV καμπύλων. Σε μια ιδανική σταθερή γεννήτρια ρεύματος η μέγιστη δύναμη που μπορεί να εξαχθεί είναι το V_{oc} και I_{sc} και του $FF=1$. Σε μια σταθερή εσωτερική γεννήτρια αντίστασης το IV είναι τριγωνικό και $FF=0.25$.

Κάτω από συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η ροή των φορτίων μέσω φωτισμένης φωτοβολταϊκής διάταξης διακόπτεται. Σε μια οργανική απλής στρώσης διάταξη η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} δεν μπορεί να υπερβεί τη διαφορά στις λειτουργίες εργασίας των δύο ηλεκτροδίων.

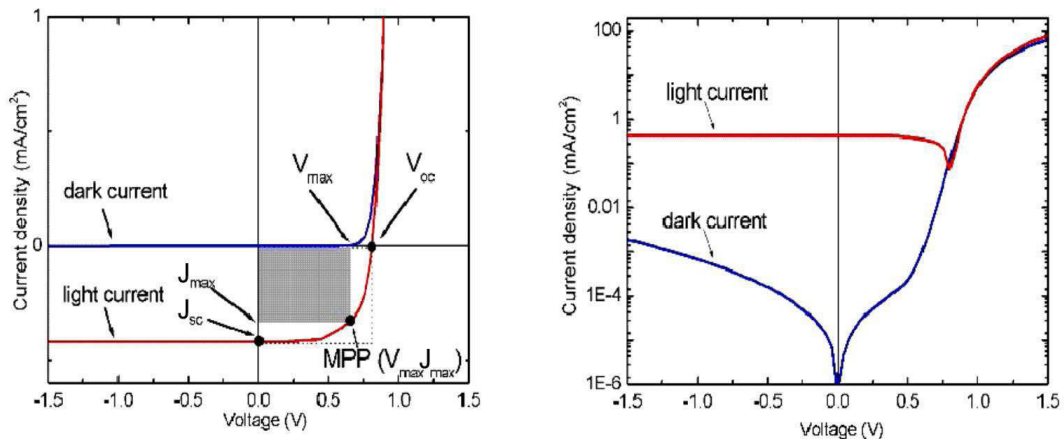
Εντούτοις, στην περίπτωση των χρυσών ηλεκτροδίων εξαιρετικά μεγάλες αποκλίσεις από αυτό το πρότυπο είναι γνωστές. Η πειραματικά καθορισμένη τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι γενικά κάπως χαμηλότερη, εξ αιτίας του επανασυνδυσμού των ελεύθερων φορέων φορτίου. Σε ανοιχτού κυκλώματος συνθήκες, όλοι οι φορείς φορτίων επανασυνδέονται μέσα στο φωτοενεργό στρώμα. Κατά συνέπεια, εάν ο επανασυνδιασμός μπορεί να ελαχιστοποιηθεί, το ανοιχτό κύκλωμα τάσης V_{oc} μπορεί να πλησιάσει περισσότερο το θεωρητικό όριο. Εντούτοις, βασισμένος στις θερμοδυναμικές εκτιμήσεις της ισορροπίας μεταξύ της φωτογένεσης και του επανασυνδυσμού των φορέων φορτίων, έχει διαπιστωθεί ότι η επανασύνδεση φορτίων δεν μπορεί να αποφευχθεί εντελώς, με συνέπεια μια χαμηλότερη μέγιστη τάση ανοιχτού κυκλώματος.

Αυτό δεν εξηγεί τις V_{oc} δυνατότητες που παρατηρούνται για τις μαζικές ετεροεπαφές φωτοβολταϊκών στοιχείων. Για τις πολυμερές φωτοβολταϊκές διατάξεις, τάση ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε να εξαρτάται έντονα από το LUMO του αποδέκτη και το HOMO του δότη.

Στην περίπτωση των ηλιακών στοιχείων πολυμερών μαζικών ετεροεπαφών η τάση ανοιχτού κυκλώματος υπερέβη σημαντικά τη διαφορά στη λειτουργία εργασίας ηλεκτροδίων με τιμές τόσο μεγάλες όπως 0.7 V. Η προέλευση αυτού του υψηλού V_{oc} έχει αποδοθεί σε μια διάχυση ρεύματος από φωτογενείς μεταφορείς φορτίων από τη διστρωματική διεπαφή προς τις επαφές που πρέπει να είναι ισορροπημένες από την εφαρμοσμένη τάση ανοιχτού κυκλώματος.

$$n = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{P_{max}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Προκειμένου να ληφθεί ένας υψηλός παράγοντας πλήρωσης η αντίσταση διακλαδώσεων μιας φωτοβολταϊκής διάταξης πρέπει να είναι πολύ μεγάλη προκειμένου να αποτραπούν τα ρεύματα διαρροής.



Σχήμα 3.6: Γραμμικές (αριστερά) και λογαριθμικές (δεξιά) καμπύλες τρέχουσας τάσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης. Το σημείο όπου η I-V καμπύλη διασχίζει την τετμημένη.

3.6 Ρεύμα Βραχυκυκλώματος I_{sc}

Αυτό είναι το ρεύμα αποκτηθέν εάν το ηλιακό στοιχείο περιέρχεται απότομα, έτσι ώστε να μην υπάρχει δυνατότητα σε ολόκληρο το στοιχείο.

Υπό συνθήκες βραχυκυκλώματος μια διάταξη αποτρέπεται από τη λήψη φορτίων. Εάν η πορεία δεν έχει καμία αντίσταση, δεν υπάρχει καμία αλλαγή τάσης και έτσι καμία εργασία δεν γίνεται ακόμα κι αν το ρεύμα ρέει.

Το βραχυκύκλωμα ρεύματος I_{sc} εξαρτάται βαριά από τον αριθμό απορροφημένων φωτονίων που προέρχεται από δύο διαφορετικά γεγονότα. Αρχικά το I_{sc} παρουσιάζει μια γραμμική εξάρτηση στη συναφή ελαφριά ένταση εφόσον δεν εμφανίζεται κανένα αποτέλεσμα κορεσμού μέσα στο ενεργό στρώμα. Αφετέρου το βραχυκύκλωμα μπορεί να μεγιστοποιηθεί με τη διερεύνηση του φάσματος απορρόφησης του φωτοενεργού στρώματος για να συλλέξει περισσότερα φωτόνια μέσα στο επίγειο ηλιακό φάσμα. Αυτό μπορεί είτε να ολοκληρωθεί με το προσεκτικό σχεδιασμό του πάχους των ευδιάκριτων στρωμάτων ως οπτική διαμόρφωση από τα αποκαλυφθέντα οργανικά ηλιακά στοιχεία που η ελαφριά διανομή ποικίλει αρκετά σε ολόκληρες τις φωτοβολταϊκές διατάξεις ή με την χρήση των υλικών χάσματος χαμηλών δεσμών που μπορούν επίσης να συμβάλλουν στη βελτιωμένη συγκομιδή φωτονίων. Το ρεύμα βραχυκυκλώματος εξαρτάται επίσης από τις κινητικότητες των φορέων φορτίων του ενεργού στρώματος καθώς η φωτοροή αυξάνεται με θερμοκρασία που οφείλεται σε μια θερμικά ενεργή τροφοδοτική

μεταφορά. Επομένως, οι συνθέσεις των οργανικών υλικών χαρακτηρίζονται από τις υψηλές κινητικότητες των φορέων φορτίων.

3.7 Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι μια διάταξη, η οποία μετατρέπει το συναφές φως σε ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγωγή της ηλεκτρικής δύναμης κάτω από φωτισμό επιτυγχάνεται από την ικανότητα της φωτοβολταϊκής διάταξης να παράγει την τάση πέρα από ένα εξωτερικό φορτίο και το ρεύμα μέσω του φορτίου συγχρόνως. Αυτό χαρακτηρίζεται από την καμπύλη τάσης ρεύματος (IV) του στοιχείου σε ορισμένο φωτισμό και θερμοκρασία (σχ.3.7). Η αποδοτικότητα μετατροπής δύναμης, η ανοιχτή τάση, το ρεύμα βραχυκυκλώματος και ο παράγοντας αφθονίας είναι οι σημαντικότεροι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να προλογίσουν την απόδοση ενός ηλιακού στοιχείου.

Χαρακτηριστικά Ηλιακής Ακτινοβολίας

Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας στη γήινη απόσταση από τον ήλιο είναι περίπου 1.353 kw/m^2 , ένας αριθμός γνωστός επίσης ως ηλιακή σταθερά. Η ηλιακή ακτινοβολία εκπέμπεται από τη φωτόσφαιρα του ήλιου στη θερμοκρασία 6000 K, η οποία δίνει μια φασματική διανομή που μοιάζει πολύ με αυτή ενός μαύρου σώματος στην αντίστοιχη θερμοκρασία.

Στο πέρασμα μέσω της γήινης ατμόσφαιρας η ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται με διασπορά από τα μόρια αέρα (Rayleigh), τα αερολύματα (Mie) και τα μόρια σκόνης, καθώς επίσης και από την απορρόφηση από τα μόρια αέρα, ειδικότερα το οξυγόνο, το όζον, τον υδρατμό και το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό δίνει ένα χαρακτηριστικό δακτυλικό αποτύπωμα στο φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας πάνω στη γήινη επιφάνεια.

Κατά συνέπεια οι διατάξεις ηλιακών στοιχείων ανάλογα με το φως που φθάνει σε μια ορισμένη γωνία, μπορούν να συλλέξουν την ηλιακή ακτινοβολία πέρα από μια μεγάλη γωνία και ένα συντονισμό για τη βέλτιστη απόδοση κάτω από όρους διάχυτου φωτός. Οι συγκεκριμένοι όροι ηλιακής ακτινοβολίας καθορίζονται από την αξία της μάζας του αέρα. Η φασματική διανομή και η συνολική ροή της ακτινοβολίας ακριβώς έξω από γήινη ατμόσφαιρα, παρόμοια με την ακτινοβολία ενός μαύρου σώματος 5800K, έχει οριστεί ως AM0. Στο πέρασμα μέσω της

ατμόσφαιρας η ακτινοβολία μειώνεται με τις σύνθετες και ποικίλες διαδικασίες εξάλειψης που αναφέρονται παραπάνω.

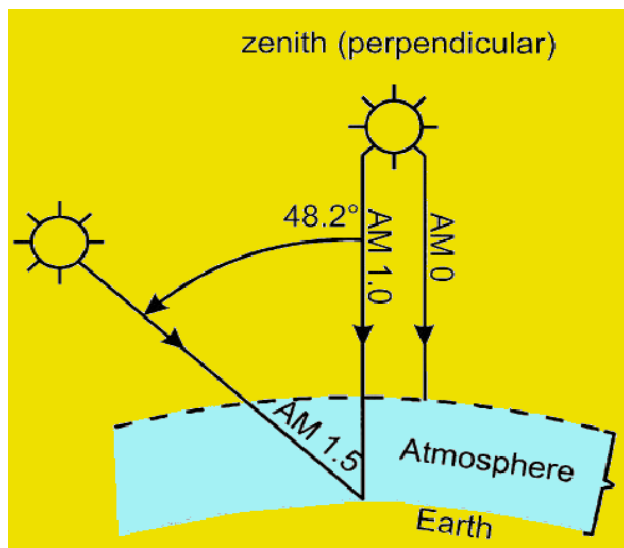
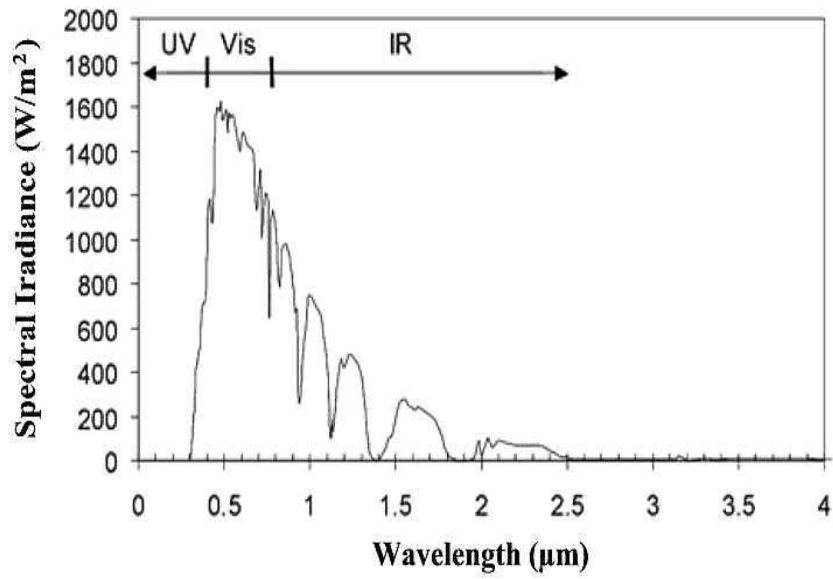
Στον ισημερινό στο επίπεδο της θάλασσας το μεσημέρι όταν η επίπτωση του φωτός του ήλιου είναι κατακόρυφη και το φως ταξιδεύει την πιο σύντομη απόσταση μέσω της ατμόσφαιρας και του αέρα(μάζα-αέρα) στην επιφάνεια, η φασματική ηλιακή ακτινοβολία και η ροή (1.07kWm^2) καθορίζονται ως AM 1.

Εντούτοις, εάν η γωνία της ελαφριάς πρόσπτωσης είναι μικρότερη από 90° , το φως πρέπει να ταξιδεύει μέσω περισσότερης μάζας-αέρα απ'ότι υπό AM-1 όρους. Το σχετικό μήκος μέσω της ατμόσφαιρας από την κοντύτερη γεωμετρική πορεία δίνεται από:

$$AM = 1/\sin(a)$$

Οι αποκαλούμενοι AM-1.5 όροι επιτυγχάνονται όταν ο ήλιος είναι σε μια γωνία 41.8 επάνω από τον ορίζοντα και με αποτέλεσμα στη φασματική διανομή που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.7 και μια ηλιακή ροή 963Wm^2 . Αυτή η γωνία της πρόσπτωσης αντιμετωπίζεται συνήθως στις δυτικές χώρες και ως εκ τούτου το AM 1.5 λαμβάνεται ως τυποποιημένος όρος για τη δοκιμή ηλιακών στοιχείων και τη παραπομπή.

Προκειμένου να χαρακτηριστούν αναπαραγωγικά οι φωτοβολταϊκές διατάξεις έπρεπε να καθοριστούν τυποποιημένοι όροι δοκιμής. Αυτός ο στόχος έχει ολοκληρωθεί ήδη στην περίπτωση συμβατικών ανόργανων ηλιακών στοιχείων και συνεπώς προσαρμόστηκαν για τα οργανικά αντίστοιχα. Αυτοί οι όροι δοκιμής είναι βασισμένοι σε μια φασματική διανομή που απεικονίζει το φάσμα εκπομπής του ήλιου που μετρείται μια καθαρή ηλιόλουστη ημέρα με μια ένταση ακτινοβολίας 1000w/m^2 που παραλαμβάνεται από μια επίπεδη επιφάνεια με μια γωνία πρόσπτωσης 48.2 . Αυτό το φάσμα που μετρά επίσης για μια πρότυπη ατμόσφαιρα περιέχοντας συγκεκριμένες διευκρινήσεις π.χ. του υδρατμού, του διοξειδίου του άνθρακα και το αερόλυμα αναφέρεται ως 'μάζα αέρα 1.5 σφαιρικό φάσμα (σχήμα 3.7)



Σχήμα 3.7: Το τυποποιημένο σφαιρικό ηλιακό φάσμα AM

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε την όλη διαδικασία που απαιτείται για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων βασισμένων σε μίγματα πολυμερών P3OT, P3HT και νανοδομών C₆₀,PCBM και SWNTs , καθώς και θα γίνει σχολιασμός των μετρήσεων (I-V χαρακτηριστικής) που πάρθηκαν κατά την έκθεσή τους σε φώς.

4.2 Προεργασία του Σταδίου Κατασκευής

Πριν να ξεκινήσουμε την διαδικασία δημιουργίας των στρωμάτων που θα διαμορφώνουν την ετεροεπαφή και τις επαφές συλλογής φορτίου της οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης, θα πρέπει να πούμε τι είναι το ITO. Σε μια πολυμερή δίοδο, μια λεπτή ταινία του συζυγές πολυμερές στριμώνχεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Για την εργασία που περιγράφεται εδώ, το οξειδιο ίνδιο- κασσιτέρου (ITO) χρησιμοποιείται ως θετικό ηλεκτρόδιο. Τα φύλλα γυαλιού (πάχος=1mm) που ντύθηκαν με ITO λύφθηκαν εμπορικά (Balzer) και κόπηκαν σε μέγεθος 2.5cm επί 2.5. Αυτό το υλικό έχει ένα στρώμα πυριτίου εμπόδιο μεταξύ του γυαλιού και του ITO για να αποτρέψει οποιαδήποτε διάχυση των ιόντων νατρίου από το γυαλί.

4.2.1 Κοπή δοκιμίων σε κατάλληλες διαστάσεις

Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει την κοπή των δοκιμίων (διαστάσεων 7.5cm × 2.5cm) γυαλιού με επίστρωση ITO σε μικρότερα δοκίμια διαστάσεων 1.5-2.5cm. Αυτό συνίσταται για λόγους οικονομίας σε εξοπλισμό αλλά και για λόγους ευκολίας κατά την διαδικασία λήψης μετρήσεων.

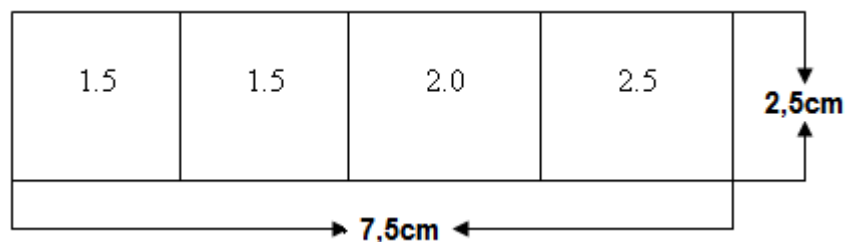
Ο καλύτερος τρόπος κοπής επιτυγχάνεται με κατά μήκος κάθετη κοπή σε διαστάσεις 1.5cm, 1.5cm, 2.0cm και 2.5cm (= 7.5cm το μήκος όλου του ITO).

Για την επίτευξη της κοπής χρησιμοποιείται ιδικό κοπτικό μέσο που φέρει αδαμάντινη κοπτική επιφάνεια που χαράσσει γυαλί. Μετά την χάραξη στο

επιθυμητό σημείο επιβάλλουμε δύναμη με κατάλληλο τρόπο ώστε να επιτευχθεί η κοπή από το υπόλοιπο. Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια με ITO από το εμπόριο σε διαστάσεις 2.5cm επί 2.5cm .Αλλά και δοκίμια με επίστρωση ITO από πειραματικές έρευνες από το ΙΤΕ (Ίδρυμα τεχνολογίας και έρευνας) σε ίδιες διαστάσεις.



Εικόνα 4.2.1 : Δοκίμια με επίστρωση ITO του εμπορίου.



Εικόνα 4.2.2 : Δοκίμιο γυαλιού με επίστρωση ITO και οι διαστάσεις κοπής.



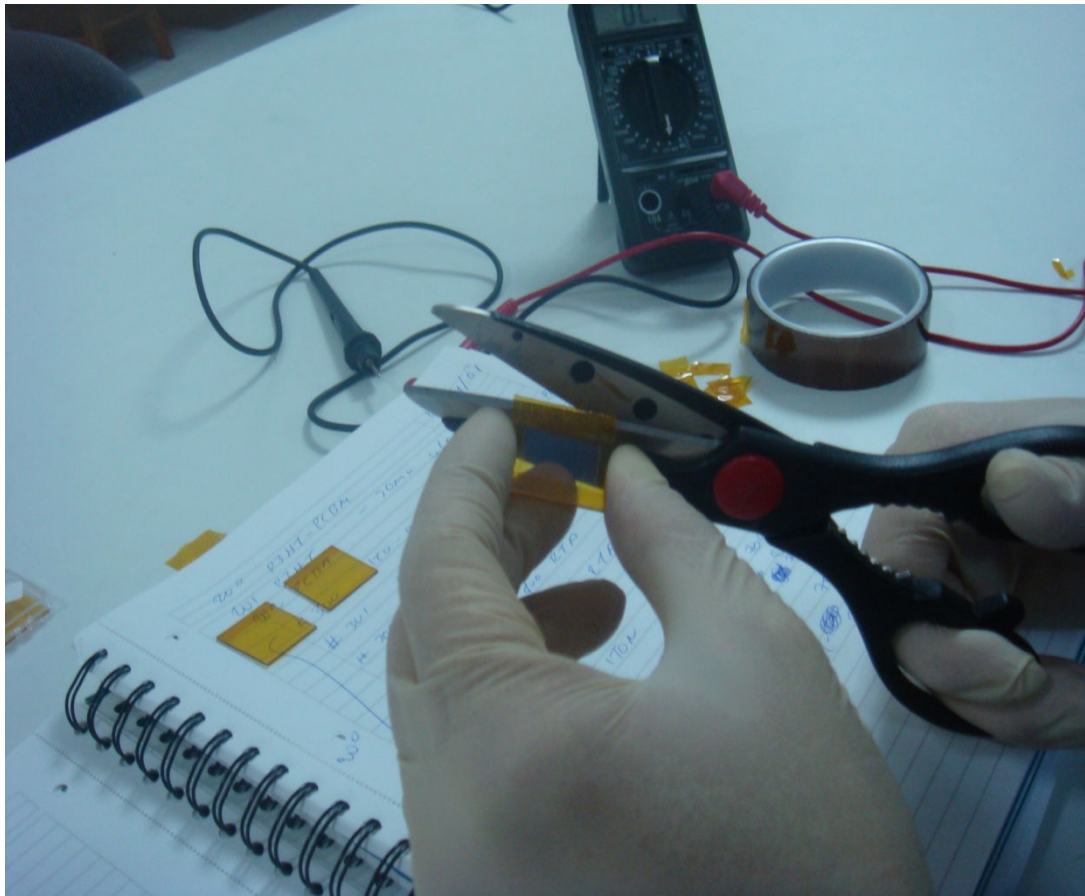
Εικόνα 4.2.3 : Κοπτικό μέσο δοκιμών

Είναι δύσκολο να γίνει η επαφή στο κορυφαίο ηλεκτρόδιο μιας πολυμερούς διόδου άμεσα στο τομέα εκπομπής, δεδομένου ότι η πολυμερής ταινία είναι μαλακή και εύκολο να καταστραφεί και να οδηγήσει σε ένα βραχυκύκλωμα στο ηλεκτρόδιο ITO. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα είναι απαραίτητο να επεκταθεί το κορυφαίο ηλεκτρόδιο πέρα από μια περιοχή του υποστρώματος όπου το ITO είναι είτε αφαιρούμενο είτε καλυμμένο με ένα στρώμα μόνωσης.

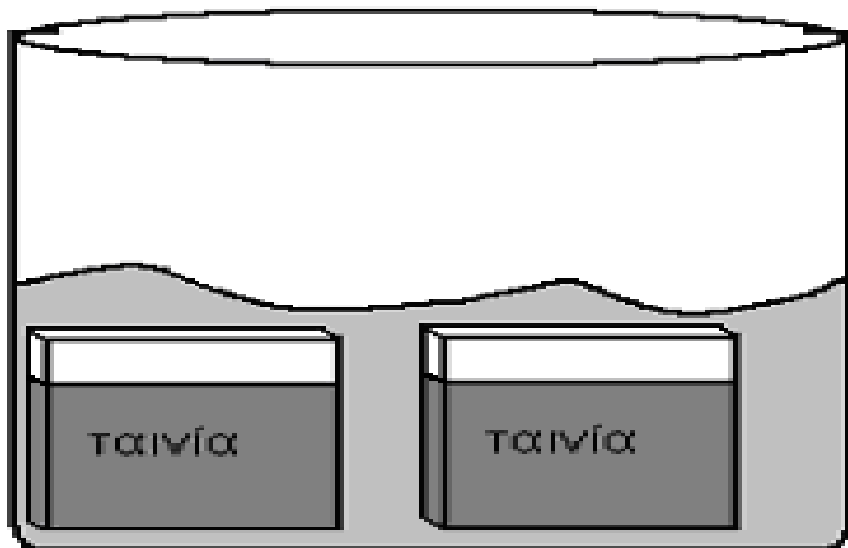
4.2.2 Διαμόρφωση επιφάνειας ITO και δημιουργία καθόδου.

Για τον λόγο του ότι η επίστρωση ITO εκτείνεται σε όλη την έκταση της μίας μεριάς των δοκιμών και πρέπει να αφαιρεθεί μία μικρή λωρίδα αυτού, όπου μελλοντικά θα μας χρειαστεί στο να τοποθετήσουμε τον ακροδέκτη που θα πάρει μέτρηση. Έτσι τα κομμένα δοκίμια περιτυλίγονται με ειδική ταινία υψηλής αντοχής σε μηχανική και κυρίως χημική καταπόνηση μιας και τα δοκίμια θα τοποθετηθούν σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 37.5% για να αφαιρέσει το στρώμα ITO στην

εκτεθειμένη από την επικάλυψη της ταινίας λωρίδα .



Εικόνα 4.2.2 :Κάλυψη δοκιμίων με ειδική ταινία υψηλής αντοχής.

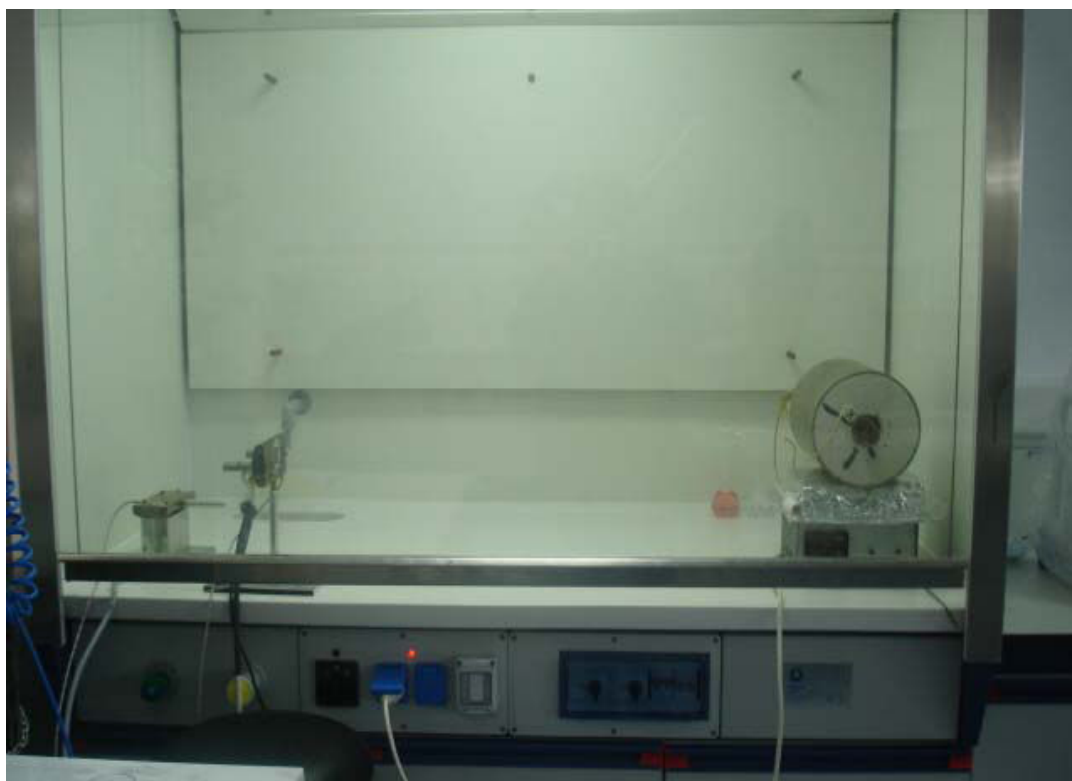


Εικόνα 4.2.3 : Εμβάπτιση Δοκιμίων σε Διάλυμα HCl 37.5%.

4.2.3 Εμβάπτιση Δοκιμίων σε Διάλυμα HCl 37.5%.

Τα περιτυλιγμένα δοκίμια τοποθετούνται στο διάλυμα HCl ώστε η επίδρασή του να αφαιρέσει την εξαρχής εναποτεθειμένη επιφάνεια ITO από το γυαλί. Η διαδικασία εμβάπτισης λαμβάνει χώρα μόνο για 1 λεπτό στους 50 °C, και ΧΡΗΖΕΙ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΡΟΣΟΧΗΣ μιας και το διάλυμα είναι ιδιαίτερος καυστικό.

Ο χώρος του **επαγωγού** είναι ο μόνος κατάλληλος καθώς **επιβάλλεται η χρήση διπλών προστατευτικών γαντιών, μάσκας και προστατευτικών γυαλιών**. Εναλλακτικά, μια μονωμένη λουρίδα PMMA χρωματίστηκε πάνω από το ITO. Το υπόστρωμα ψήθηκε έπειτα στους 200° C για 2 ώρες για να μετατρέψει το PMMA στην τελική του μορφή, το οποίο ήταν αδιάλυτος στους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για το επίστρωμα περιστροφής.



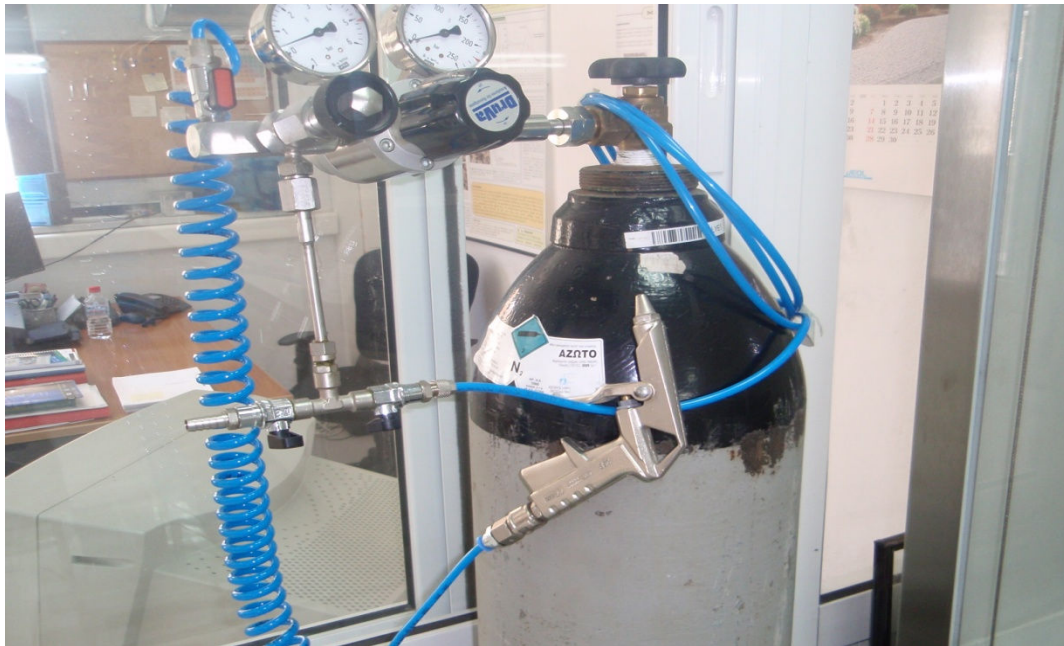
Εικόνα 4.2.3 : Επαγωγός. Ο χώρος όπου γίνονται οι εργασίες με το HCl και η προπαρασκευή των διαλυμάτων.

4.2.4 Διαδικασία κάθαρσης

Αφού τα δοκίμια βγουν από το διάλυμα HCL ξεπλένονται, αφαιρείται η προστατευτική ταινία και τοποθετούνται σε Ακετόνη για 15 λεπτά ώστε να υποβληθούν σε πλύση με υπέρηχους (Ultrasonic Bath) για να απομακρυνθούν από τις επιφάνειες τους κυρίως τα υπολείμματα κόλλας από την ταινία που χρησιμοποιήθηκε καθώς και άλλων ακαθαρσιών. Τα υποστρώματα μεταφέρονται έπειτα σε μια κούπα με ισοπροπανόλιο, επίσης σε ένα υπερηχητικό λουτρό, χωρίς να επιτρέπουν στην ακετόνη να ξεράνει τα υποστρώματα. Κατόπιν της αφαίρεσης του ισοπροπανόλιου τα υποστρώματα ξηραίνονται με άζωτο σε αέρια μορφή με ιδική συσκευή.



Εικόνα 4.2.4 :Ultrasonic Bath



Εικόνα 4.2.5 : Συσκευή καθαρισμού με Άζωτο.

4.2.5 Στέγνωμα δοκιμών

Στην τελική φάση της προετοιμασίας τους τα δοκίμια αφήνονται να στεγνώσουν με την υποβοήθηση ενός ζεστού ρεύματος αέρα. Μετά αποθηκεύονται σε ειδικά κουτάκια για την προστασία τους. Έτσι είναι έτοιμα να χρησιμοποιηθούν για στην δημιουργία επιστρώσεων επαφών.



Εικόνα 4.2.5 : Χώρος αποθήκευση δοκιμών με επίστρωση ITO.

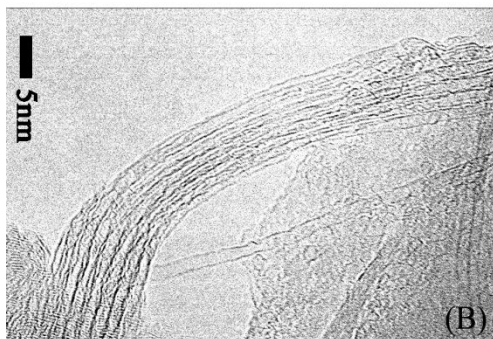
4.3 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών.

Η διαδικασία κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών περιλαμβάνει την προετοιμασία των διαλυμάτων των πολυμερών P3OT , P3HT με αυτά των νανοδομών C₆₀, SWNTs καθώς και τις προσμίξεις αυτών, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες του μίγματος πολυμερούς-νανοδομών.

Επίσης αναλύεται ο τρόπος εναπόθεσης (με περιστροφή ή με ρίψη σταγονιδίων) των μιγμάτων επάνω στο δοκίμιο που θα διαμορφώσει τα επίπεδα στρωμάτων του οργανικού φωτοβολταϊκού.

4.3.1 Προετοιμασία Υλικών

Δύο τύποι ενιαίου- τοίχου νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν. Αυτοί συντέθηκαν από τη τοξοειδή μέθοδο απαλλαγής και από την διαδικασία τα υψηλής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να φανεί στο εικόνα 3.1(α)



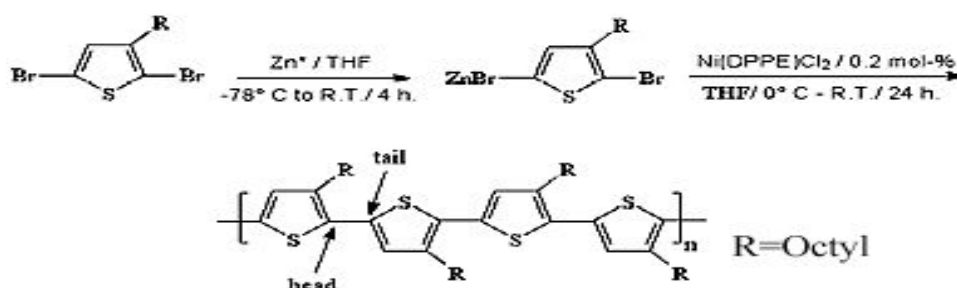
Εικόνα 4.3.1(α): Υλικό ενιαίου τοίχου νανοσωλήνα όπως λαμβάνεται (β): Η υψηλή ενίσχυση TEM δείχνει ότι η σκόνη SWNTs περιέχει SWNTs με μια διάμετρο 1.4nm που αυτό οργανώνεται σε δέσμες κρυσταλλίτων.

Το Carbolex SWNTs έχει μια καθαρότητα 60% όπως υπολογίζεται από τη μικροσκόπηση μεταφοράς ηλεκτρονίων ενώ το CNI καθορίζονται. Τα Carbolex SWNTw, που περιέχουν άμορφο άνθρακα και νανομόρια μετάλλου, καθαρίστηκαν χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδος. Μετά από τη διαδικασία καθαρισμού η περιεκτικότητα σε προσμείξεις μειώθηκε σημαντικά.

Το τύλιγμα του SWNT από τα υδροδιαλυτά πολυμερή μπορεί να επιτύχει μια σταθερή διασπορά. Αυτή η προσέγγιση κάνει χρήση της προοπτικής διάστασης (μήκος στην αναλογία διαμέτρων) του νανοσωλήνα και είναι ένα χρήσιμο γενικό φαινόμενο και για το νερό (υδάτινο) και για τις πολυμερείς διασπορές. Άλλες ενισχύσεις στη διασπορά των νανοσωλήνων στα πολυμερή περιλαμβάνουν την ανύψωση θερμοκρασίας και τον υπέρηχο.

Επιπλέον πρόσφατα αναφέρθηκε ότι ένα πολυμερές διάλυμα είναι όχι μόνο ικανό για να απορρίψει τους νανοσωλήνες αλλά και να συμβάλλει σε έναν περαιτέρω καθαρισμό. Το πολυμερές ντύνει και τους νανοσωλήνες και τις προσμείξεις γραφίτη, αλλά μόνο το πολυμερές που ντύνει τους νανοσωλήνες διαμορφώνει μια σταθερή διασπορά, ενώ οι προσμείξεις κανονίζονται.

Το P3OT έχει την άριστη διαλυτότητα, καλή διαδικασία και είναι περιβαλλοντικά σταθερό. Η Regioregularity δείχνει το τοις εκατό των στερεό- κανονικών από άκρη σε άκρη συνδέσεων των οκταδικών πλευρικών αλυσίδων σε τρεις θέσεις από thiophene δαχτυλίδια. Αυτό προετοιμάζεται με τη μέθοδο Rieke όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3.2 :



Σχήμα 4.3.2: Σύνθεση Rieke των polythiophenes

4.4 Προετοιμασία Διαλυμάτων.

4.4.1 Αναλογίες χημικών

Σε αυτό το στάδιο οι ζυγισμένες ποσότητες Πολυμερών και Νανοδομών διαλύονται με χρήση διαλυτών ουσιών όπως το Χλωροφόρμιο (Chloroform), το Χλωροβενζόλιο (Chlorobenzene) και το 2-Χλωροβενζόλιο (Dichlorobenzene), και ακολουθεί η πρόσμιξη των διαλυμάτων, που γίνεται με 1/1 ή 2/1 αναλογία μέρους ποσότητας πολυμερούς / ναοδομών για την δημιουργία νέου μείγματος επιθυμητής αναλογίας Πολυμερούς – Νανοδομών.

Εδώ θα δείξουμε την διαδικασία κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Δειγμάτων που βασίζονται στους εξής χημικούς συνδυασμούς :



Εικόνα 4.4.1: Ζύγισμα διαλυμάτων με συσκευή ακριβείας.



Εικόνα 4.4.2 : Αποθηκευτικός χώρος ζυγισμένων ποσοτήτων Πολυμερών-Νανοδομών εντός του Glove-Box.



Εικόνα 4.4.3 : Διαλογή ποσοτήτων πολυμερούς (αριστερά 100mg P3HT, δεξιά 100mg P3OT) που θα χρησιμοποιηθούν σε πείραμα.



Εικόνα 4.4.4 : Δημιουργία Διαλύματος με προσθήκη Χλωροφορμίου σε Πολυμερές P3OT.



Εικόνα 4.4.5 : Αύξηση της Διαλυτότητας Νανοδομών στα Διαλύματά τους με χρήση Ultrasonic Bath.



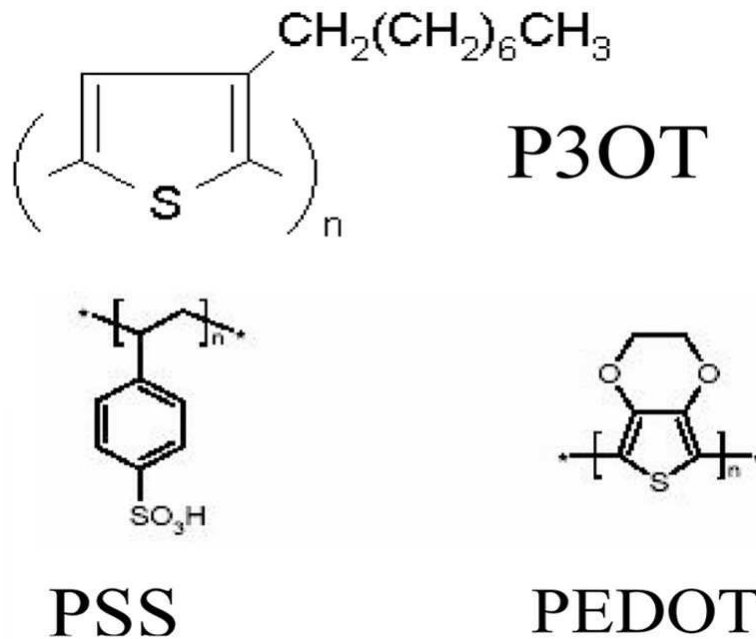
Εικόνα 4.4.6 : Ηλεκτρονική συσκευή περιστροφής διαλυμάτων για μέγιστη διαλυτότητα νανοδομών.

4.5 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Αυτή είναι η κυριότερη φάση της διαδικασίας που απαιτείται για την κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων, καθώς χαρακτηρίζεται ως η πιο κρίσιμη για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων σε ότι αφορά την λειτουργική τους απόδοση.

Εδώ αναλύεται ο τρόπος δημιουργίας του κάθε στρώματος, από την μεριά της επιφάνειας του ΙΤΟ (που θα είναι η επαφή συλλογής οπών = Κάθοδος) που απαρτίζει την Οργανική Φωτοβολταϊκή Διάταξη και περιλαμβάνει:

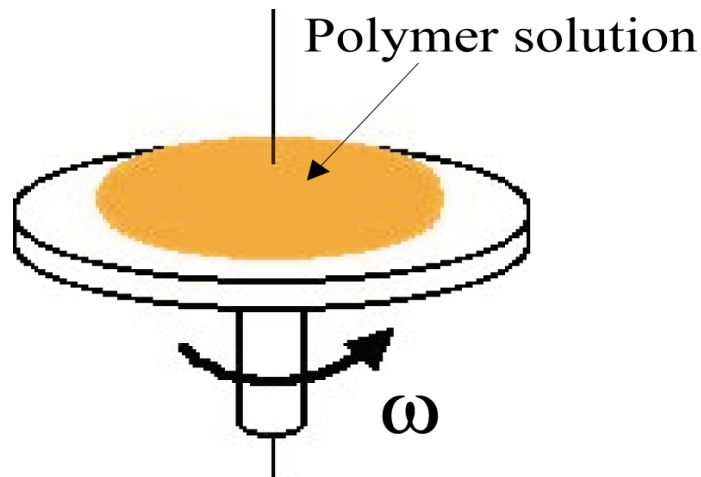
4.5.1 Την δημιουργία στρώματος PEDOT:PSS.και P3OT



Σχήμα 4.5.1 : Χημική Δομή PSS, PEDOT, P3OT

Το στρώμα **PEDOT:PSS** βελτιώνει την ποιότητα του ηλεκτροδίου **ITO**, η τραχύτητα επιφάνειας του **ITO** ελαχιστοποιείται και έτσι η ηλεκτρική επαφή στο πολυμερές σώμα βελτιώνεται. Η επιθυμητή στρώση PEDOT:PSS ανέρχεται περίπου στα 100nm, και επιτυγχάνεται με την μέθοδο **Επίστρωσης εκ Περιστροφής (Spin Coating)**.

Το πολυμερές P3OT αποθηκεύτηκε σε ένα κιβώτιο που περιέχει μια ατμόσφαιρα αζώτου με κανονικά λιγότερο από 20 PPM οξυγόνο. Το P3OT είναι διαλυτό στο χλωροφόρμιο. Οι χημικές δομές των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 4.5.1 Το επίστρωμα περιστροφής είναι μια χρήσιμη τεχνική για την τοποθέτηση ομοιόμορφων πολυμερών ταινιών σε επίπεδα υποστρώματα και χρησιμοποιείται εκτενώς στην επεξεργασία των ανόργανων ημιαγωγών και ειδικά για την εφαρμογή φωτοαντίστασης. Αυτή η διαδικασία είναι πολύ απλή όπως διευκρινίζεται στην εικόνα 4.5.2

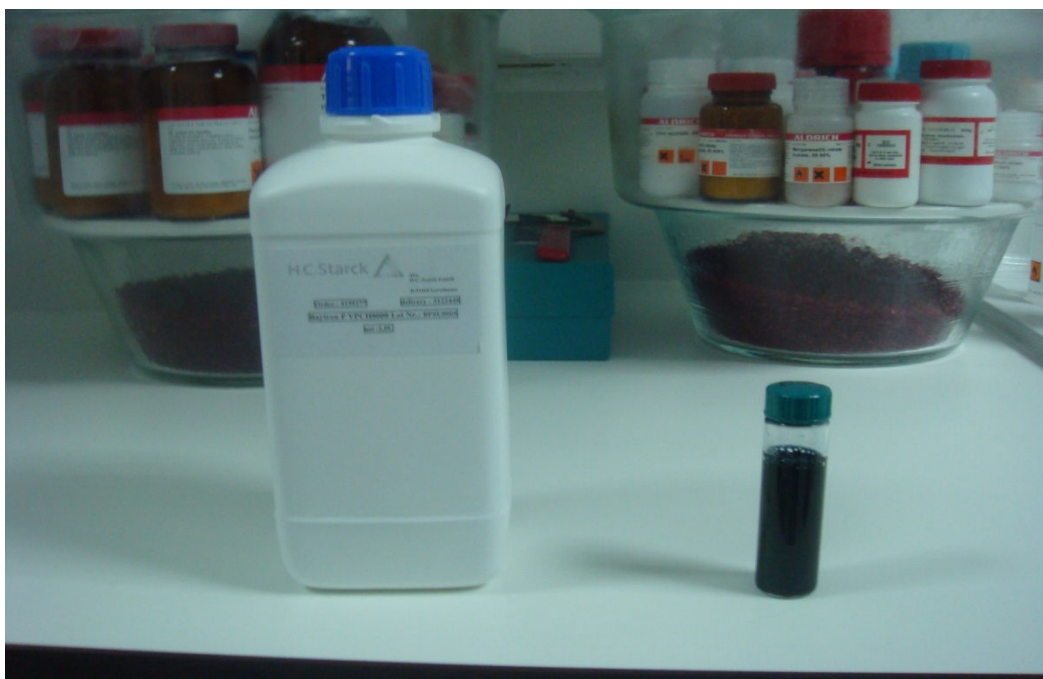


Εικόνα 4.5.2 : Διαδικασία Επίστρωσης εκ Περιστροφής

Στην διαδικασία της **Επίστρωσης εκ Περιστροφής** δημιουργείται μία επίστρωση υλικού μέσω φυγοκέντρωσης του δοκιμίου που έχει τοποθετηθεί επάνω του το επιθυμητό υλικό. Το πάχος του πολυμερούς στρώματος μπορεί να υπολογιστεί είτε με την ρύθμιση της συγκέντρωσης του πολυμερούς διαλύματος ή με την ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής που προκαλεί την φυγοκέντρωση. Το πάχος t (nm) της ταινίας συσχετίζεται με την ταχύτητα περιστροφής σύμφωνα με:

$$t = \frac{\eta(c)}{\sqrt{\omega}}$$

όπου $\eta(c)$: ιξώδες συγκέντρωση υλικού, ω : ταχύτητα περιστροφής (rpm).



Εικόνα 4.5.3 : PEDOT:PSS.



Εικόνα 4.5.4 : Συσσκευή spin coater.

Τα στρώματα ταινιών που κατασκευάστηκαν για τις συσκευές διαμορφώθηκαν με επικάλυψη εκ περιστροφής με ταχύτητες μεταξύ 500 και 2000 rpm. Για 30 sec.

Προκειμένου να ληφθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις από το πολυμερές σώμα και τα διαλύματα νανοδομών (χαρακτηριστικά 10mg/ml.), το απαραίτητο ποσό ζυγίστηκε χρησιμοποιώντας ζυγαριά ακριβείας, κλίμακας **μg**, και τοποθετήθηκε σε φιαλίδια (2ml).



Η χρήση ειδικής συσκευής φυγοκέντρησης (**Spin Coater**) είναι απαραίτητη, η οποία θα πρέπει να είναι συνδεδεμένη με Παροχή Αζώτου (N), ώστε το περιβάλλον που θα λάβει χώρα η διαδικασία να έχει περιορίζει την παρουσία οξυγόνου (O₂), του οποίου η παρουσία αυξάνει τις οξειδωτικές συνέπειες στις ετεροεπαφές του υλικού.
Εικόνα 4.5.5

Εικόνα 4.5.5 : Τοποθέτηση δοκιμίου στη βάση της βαλβίδας της συσκευής.



Εικόνα 4.5.6 : Τοποθέτηση Δοκιμίου για Διαδικασία Επίστρωσης εκ Περιστροφής.

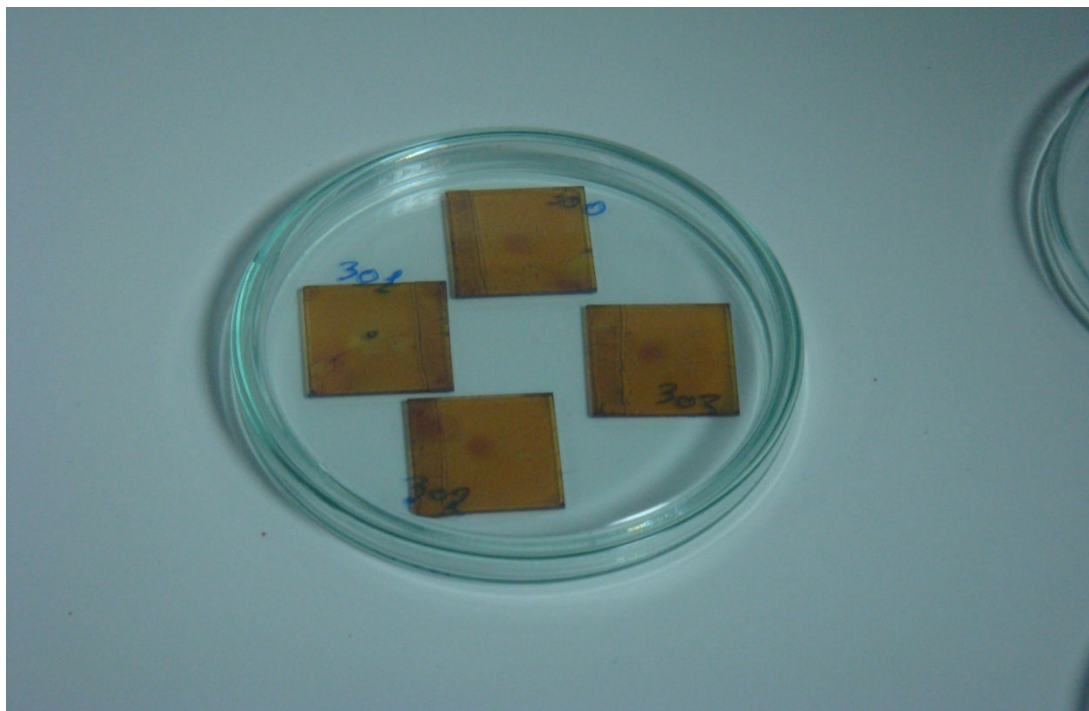
Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος PEDOT:PSS θ' ακολουθήσει στέγνωμα των δοκιμίων ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$) για 60min. με τοποθέτησή τους σε ειδικό ηλεκτρονικό φούρνο του οποίου η θέρμη ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικής διάταξης Thermocouple.



Εικόνα 4.5.7 : Φούρνος για στέγνωμα δοκιμίων.



Εικόνα 4.5.8: Τοποθέτηση Δοκιμών με επίστρωση PEDOT:PSS σε ηλεκτρονικό φούρνο για στέγνωμα σε 110 °C. Για 60min.



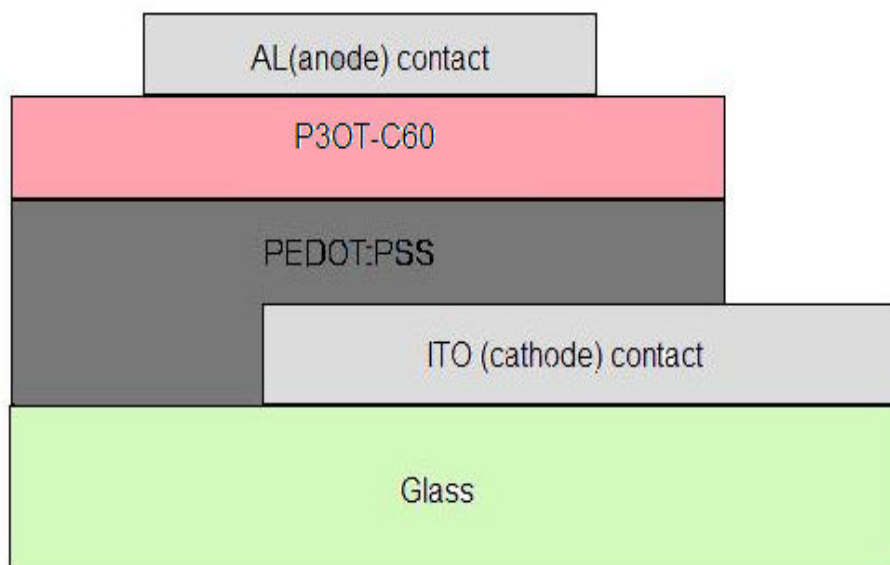
Εικόνα 4.5.9 : Τελική μορφή δοκιμών με επίστρωση PEDOT :PSS.

Εντούτοις, στην περιστροφή, η πλειοψηφία του διαλύματος του υλικού που περιστρέφεται από το υπόστρωμα και σε ορισμένες καταστάσεις μπορεί να υπάρξει μια έλλειψη υλικού ή μία πιο παχιά στρώση μπορεί να απαιτηθεί το οποίο είναι αδύνατο να παράγουμε με την περιστροφή. Σε αυτές τις καταστάσεις προτιμάται η **Επίστρωση με Ρίψη Σταγονιδίων (Drop Casting)**.

Σε αυτήν την μέθοδο, το δοκίμιο τοποθετείται σ' ένα πυρίμαχο σκεύος όπου το διάλυμα απλά ρίχνεται επάνω του. Η ταινία διαμορφώνεται καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία απώλεια διαλύματος, το πάχος ταινιών μπορεί να είναι περίπου υπολογισμένο από την ακόλουθη σχέση:

$$t = \frac{V(c)}{\rho A}$$

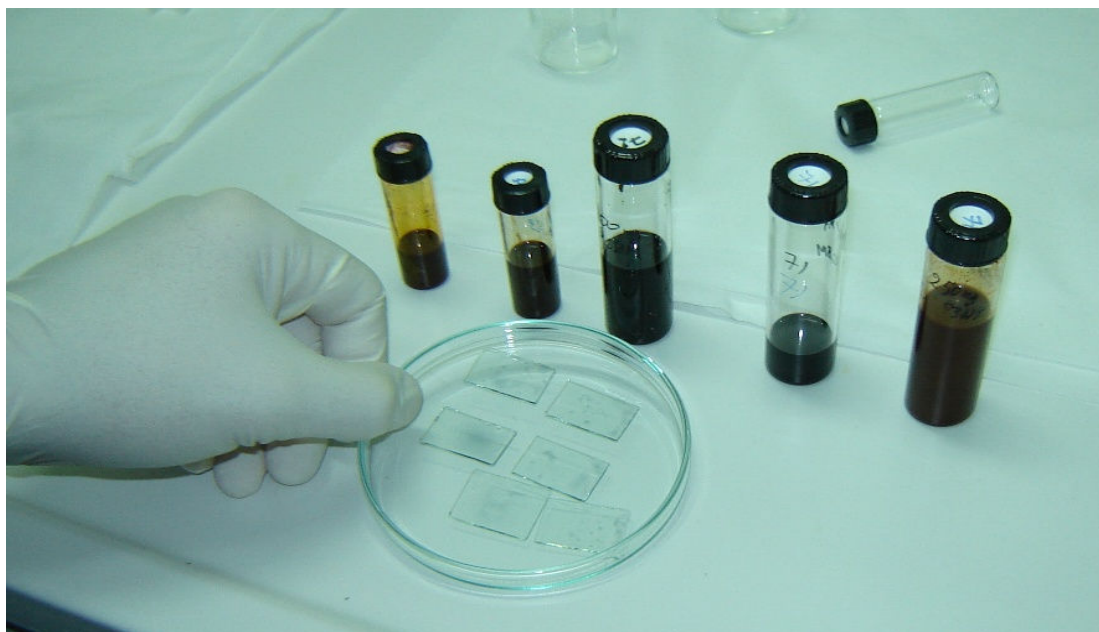
όπου $V(c)$: ο όγκος συγκέντρωσης υλικού, ρ : η πυκνότητα του διαλύματος και A : η επιφάνεια.



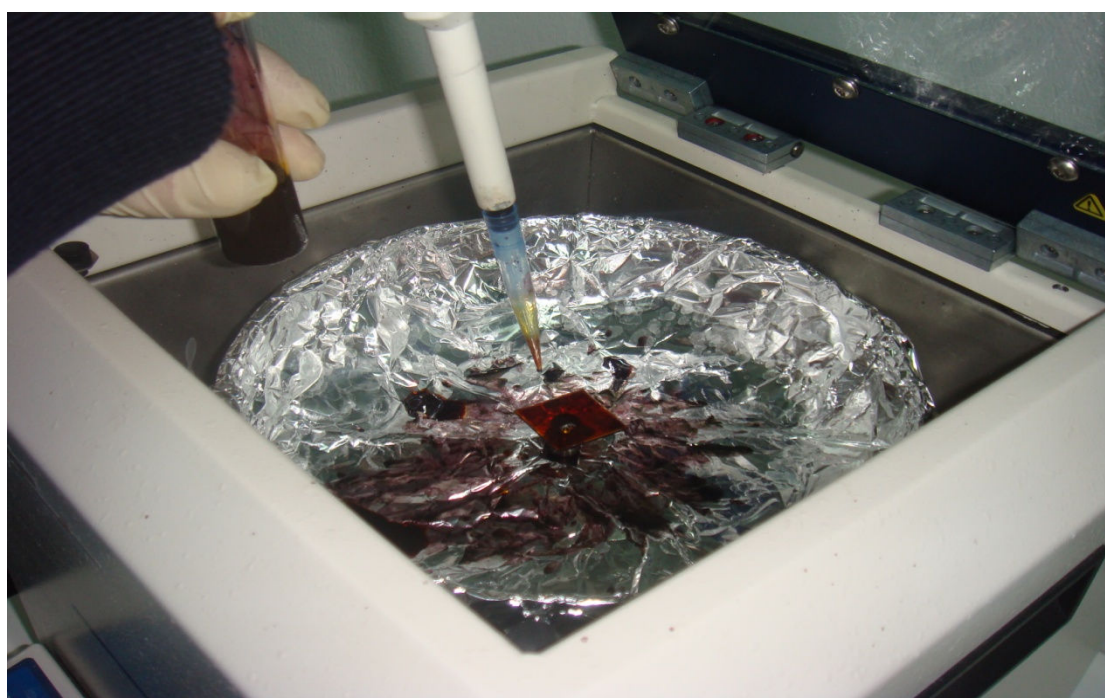
Εικόνα 4.5.10 : Σχηματική μορφολογία οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

4.6 Δημιουργία Λεπτών Υμενίων.

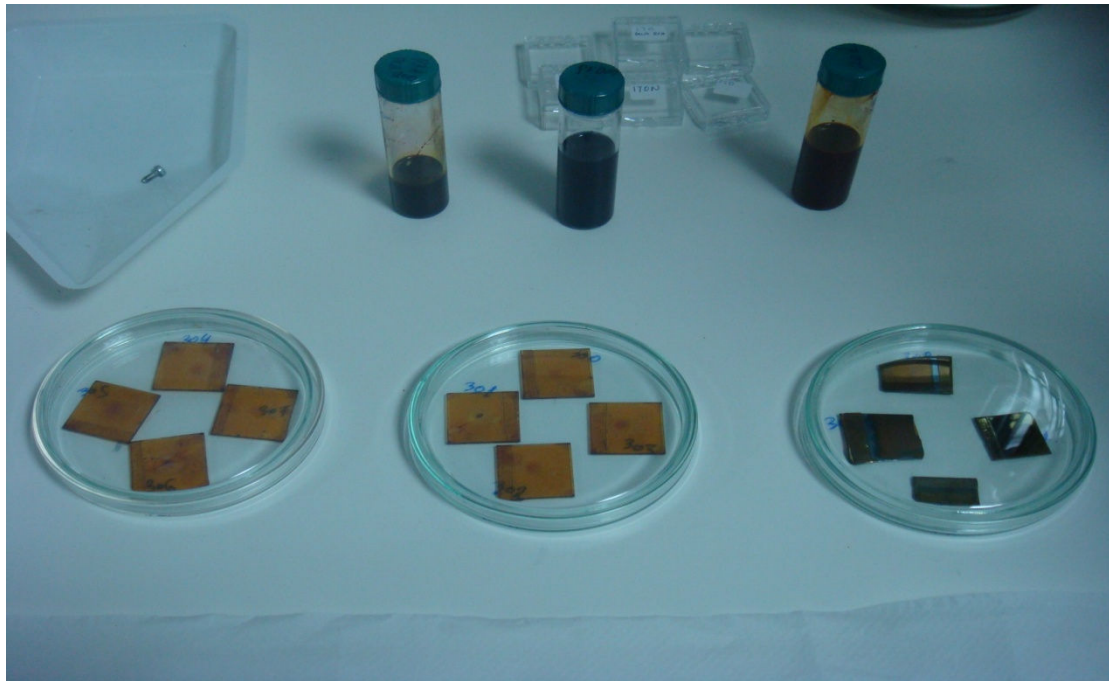
Μιας τα διαλύματα και τα στρώματα PEDOT:PSS στα δοκίμια είναι έτοιμα (εικόνα 4.5.9) το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την δημιουργία μονοστρωματικών ταινιών με ακριβώς τις ίδιες διαδικασίες επίστρωσης (Επίστρωση με Ρίψη Σταγόνας και Επίστρωση εκ Περιστροφής).



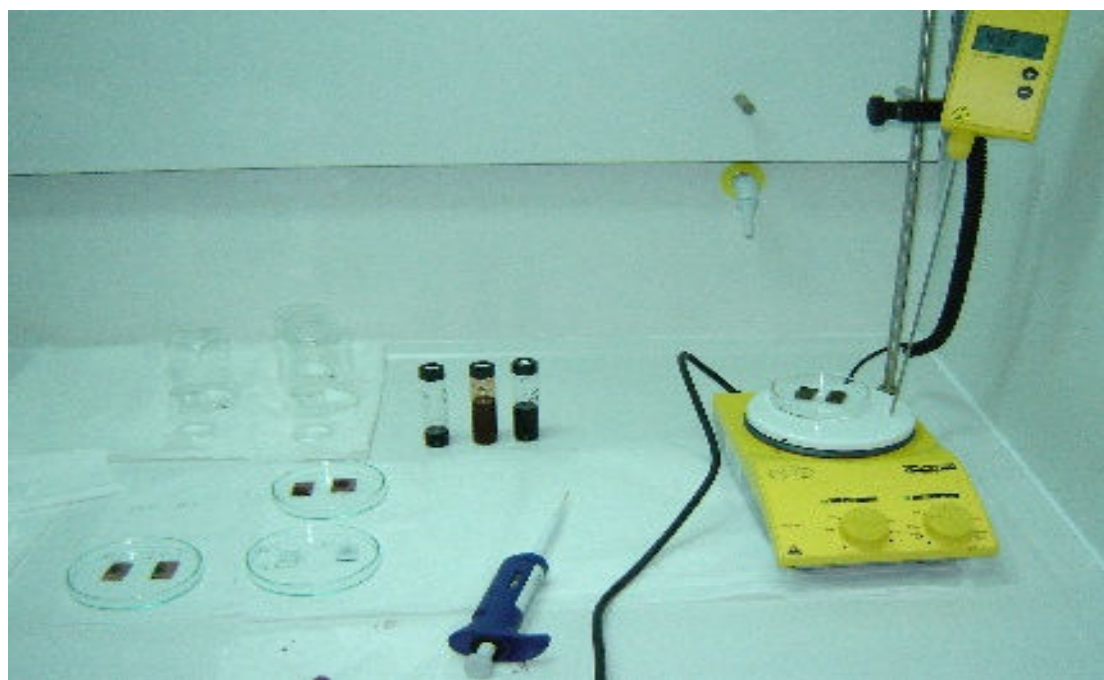
Εικόνα 4.6.1 : Δοκίμια με επίστρωση PEDOT:PSS και τα διαλύματα πολυμερών-νανοδομών που θα χρησιμοποιηθούν.



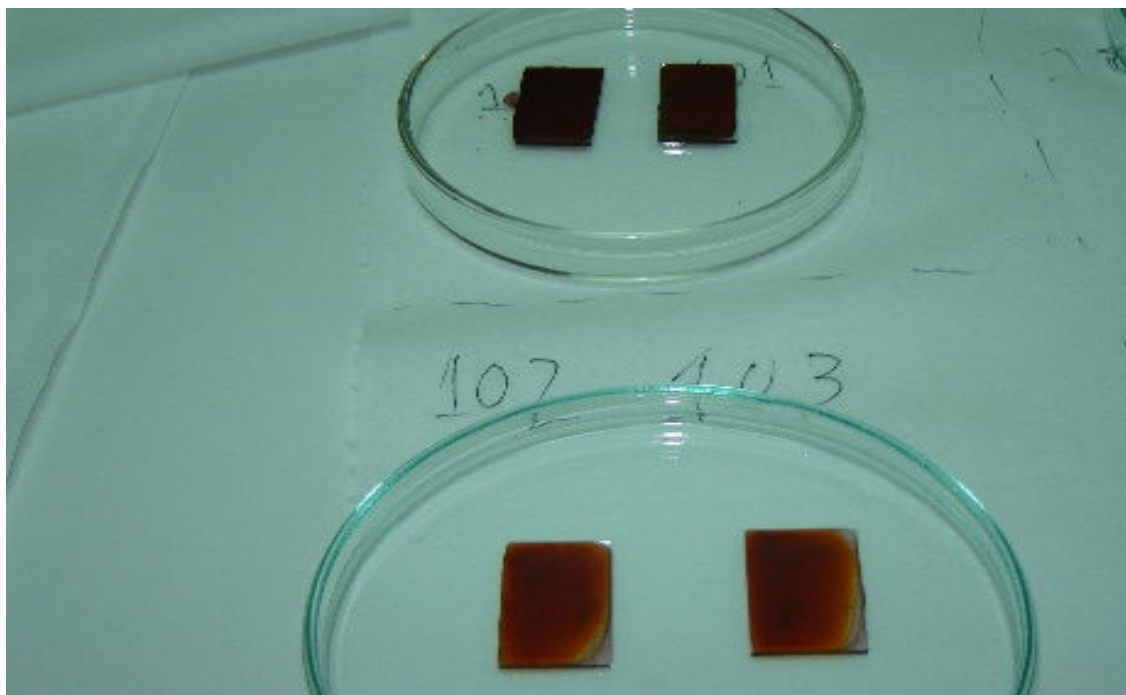
Εικόνα 4.6.2: Εναπόθεση λεπτών υμενίων με χρήση Spin coater.



Εικόνα 4.6.3: Λεπτά υμένια με Spin coating.



Εικόνα 4.6.4: Κατασκευή λεπτών υμενίων. Κάτω Αριστερά με Spin coating, και Μέσα Δεξιά με DROP CASTING. Τοποθέτηση σε ηλεκτρικό φούρνο στους 110 °C.



.Εικόνα 4.6.5 : Κατασκευή Μονοστρωματικών Ταινιών με Διαδικασία Drop casting.



Εικόνα 4.6.6 : Τοποθέτηση σε θερμαινόμενη εστία στους 50 °C. Για την επίστρωση με Drop casting.

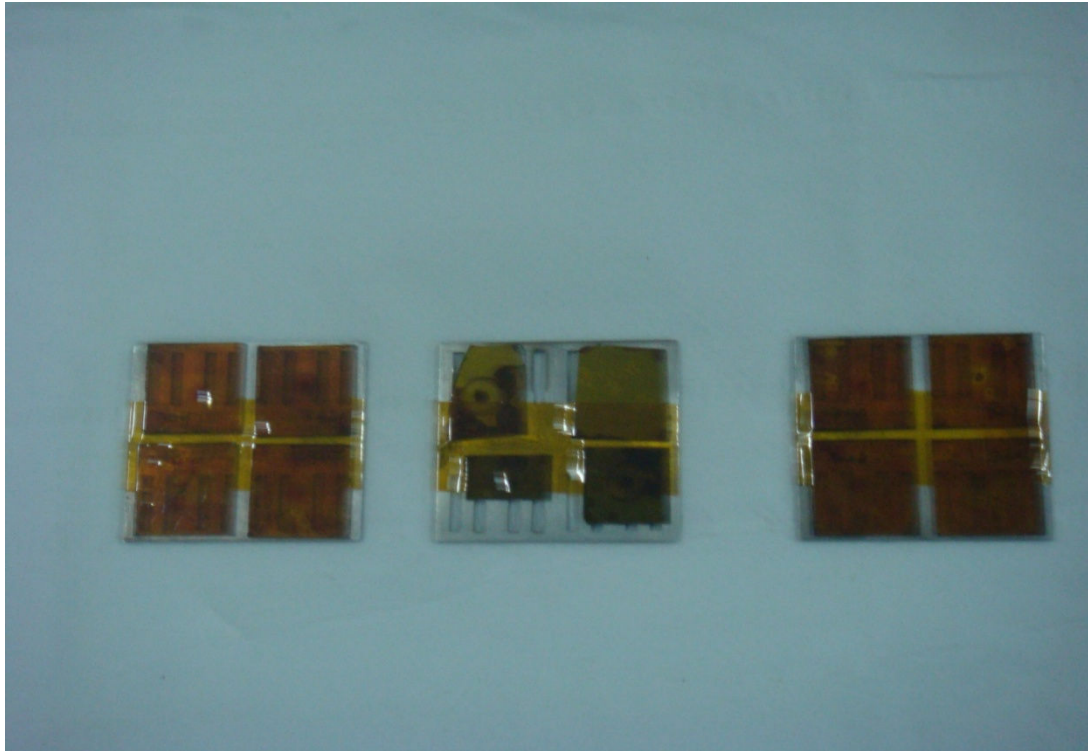
Για την επίστρωση Spin coating τοποθετούμε τα δοκίμια σε φούρνο στους 110 °C για 120 min.

4.7 Κατασκευή επαφής AL

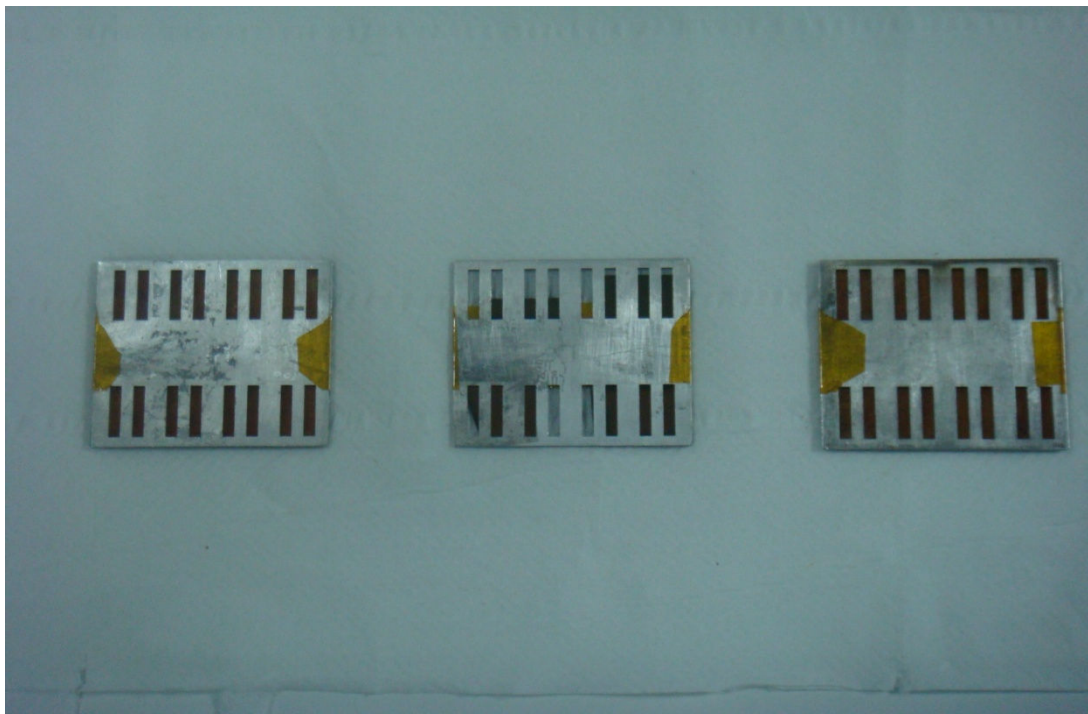
Τέλος όταν έχουμε τελειώσει την κατασκευή των μονοστρωματικών ταινιών ακολουθεί η κατασκευή επαφής Al η οποία επιτυγχάνεται με εξάτμιση μετάλλων όπως το Al. Εδώ χρησιμοποιούμε τον εξαχνωτή (Evaporation) ..Αρχικά πρέπει να τοποθετήσουμε τα δοκίμια στις κατάλληλες μάσκες με μεγάλη ακρίβεια για την αποφυγή βραχυκυκλώματος για αργότερα που θα πάρουμε τις μετρήσεις. Μετά τοποθετούμε τις μάσκες σε ένα μεταλλικό δίσκο που τις συγκρατούμε με ταινία μεγάλης μηχανικής αντοχής και το τοποθετούμε στον (Evaporation) .Βάζουμε στην ειδική εσοχή την ανάλογη ποσότητα αλουμινίου και μετά μπορούμε να κλείσουμε τον μεταλλικό κουβά. Είμαστε έτοιμοι να θέσουμε σε λειτουργία τη συσκευή. Τα βήματα λειτουργίας της είναι τα παρακάτω.

1. Ανοίγουμε την βάνα με την ένδειξη <<A KENO>>.
2. Η αντλία διαχύσεως είναι ΚΛΕΙΣΤΗ!
3. Ανοίγουμε την μηχανική αντλία.
4. Περιμένουμε μέχρι η πίεση στο θάλαμο να φτάσει $\sim 10^3$ bar.
5. Ανοίγουμε την παροχή του ψυκτικού νερού.
6. κλείνουμε τη βάνα με την ένδειξη <<A KENO>>.
7. Ανοίγουμε τη βάνα με την ένδειξη <<ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ>>.
8. Ανοίγουμε την αντλία διαχύσεως (πιέζουμε το πλήκτρο ON).
9. Περιμένουμε $\sim 20-30$ min. Κλείνουμε τη βάνα με την ένδειξη <<ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ>>
10. Ανοίγουμε τη βάνα με ένδειξη <<A KENO>>.
11. Περιμένουμε μέχρι η πίεση στο θάλαμο να φτάσει $\sim 10^3$ bar.
12. κλείνουμε τη βάνα με την ένδειξη <<A KENO>>.
13. Ανοίγουμε τη βάνα με την ένδειξη <<ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ>>.
14. Ανοίγουμε τη βάνα <<Butterfly>>.
15. Περιμένουμε μέχρι η πίεση στο θάλαμο να φτάσει $\sim 10^5$ bar.
16. Τροφοδοτούμε τη βάρκα με ρεύμα (τυπική τιμή $\sim 300-400$ A).
17. Περιμένουμε για ικανό χρόνο μέχρι να γίνει η εξάχνωση ($\sim 30-60$ sec).
18. Κλείνουμε όλες τις βάνες.
19. Κλείνουμε το νερό.
20. Σπάζουμε το κενό στο θάλαμο εξάχνωσης μέσω της βαλβίδας ανακούφισης. Και Ανοίγουμε την βάνα με την ένδειξη <<A KENO>>.

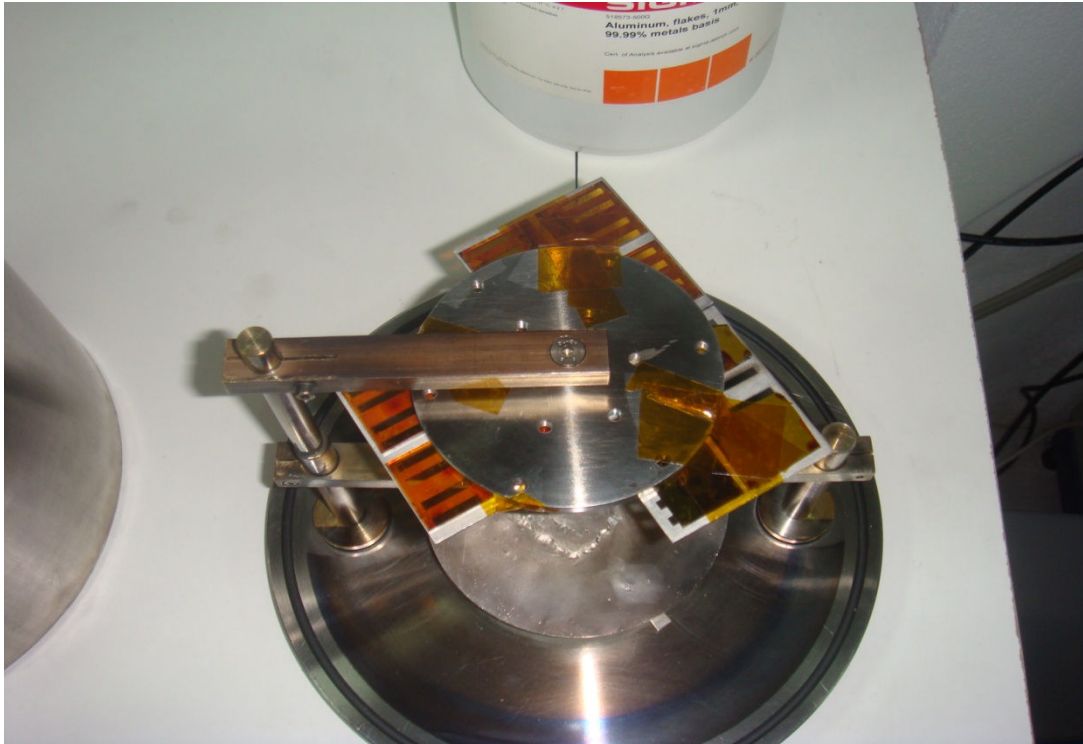
Το κάθε βήμα πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή και ακρίβεια ώστε να επιτύχει η λειτουργία της συσκευής και να έχουμε το αρεστό αποτέλεσμα. Και φυσικά την ασφαλή λειτουργία της αφού δουλεύουμε με ρεύματα της τάξης (300-400 A).



Εικόνα 4.7.1 : Τοποθέτηση δοκιμίων σε μάσκες και συγκράτηση τους με ειδική ταινία.



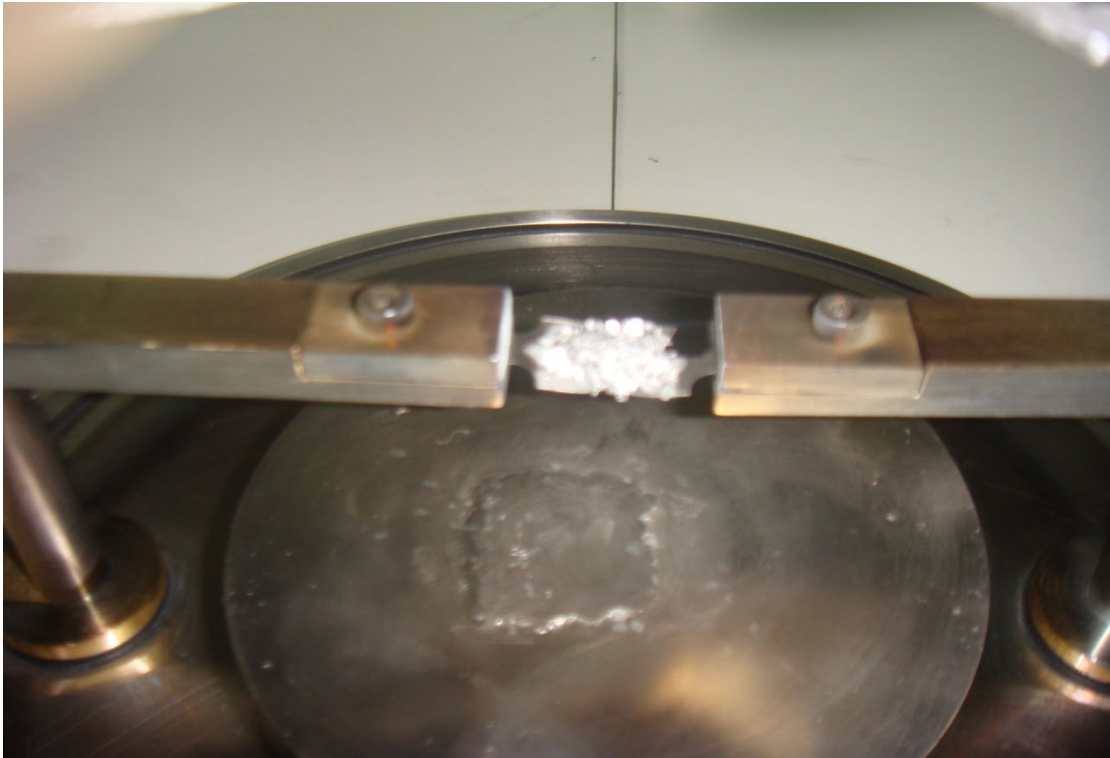
Εικόνα 4.7.2 : Η άλλη πλευρά από της μάσκες που θα δεχθούν το αλουμίνιο και θα δημιουργηθούν οι επαφές.



Εικόνα 4.7.3 : Τοποθετούμε τις μάσκες πάνω στη συσκευή .



Εικόνα 4.7.4 : Βλέπουμε πως είναι από την κάτω όψη οι μάσκες όπου θα δεχθούν το αλουμίνιο.



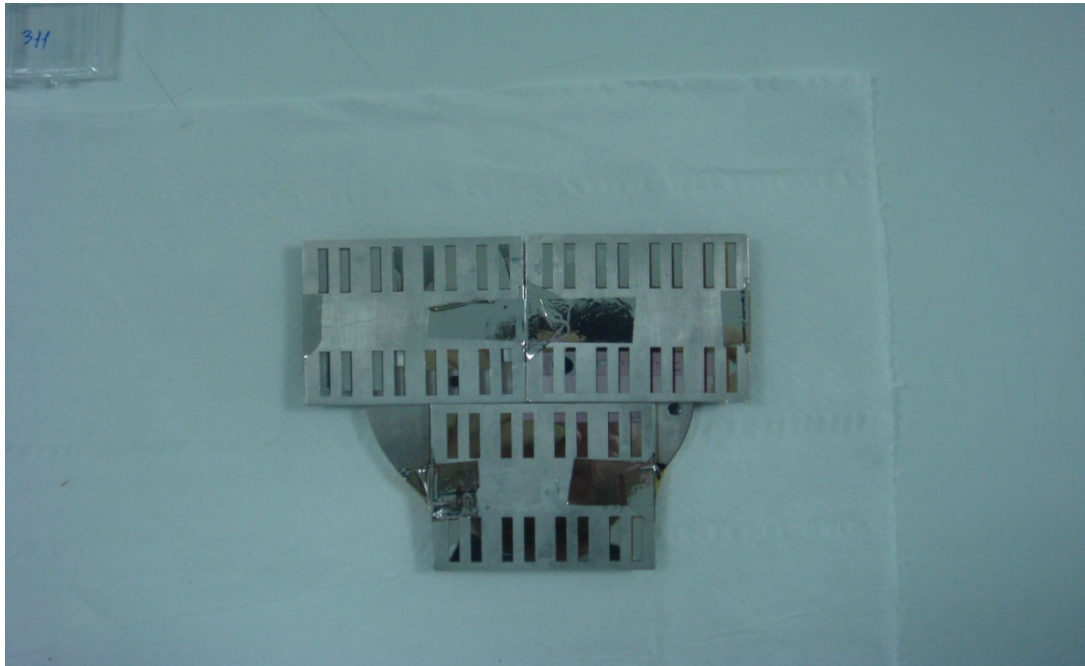
Εικόνα 4.7.5 : Η τοποθέτηση του αλουμινίου στην ειδική εσοχή ανάμεσα στους δυο ακροδέκτες.



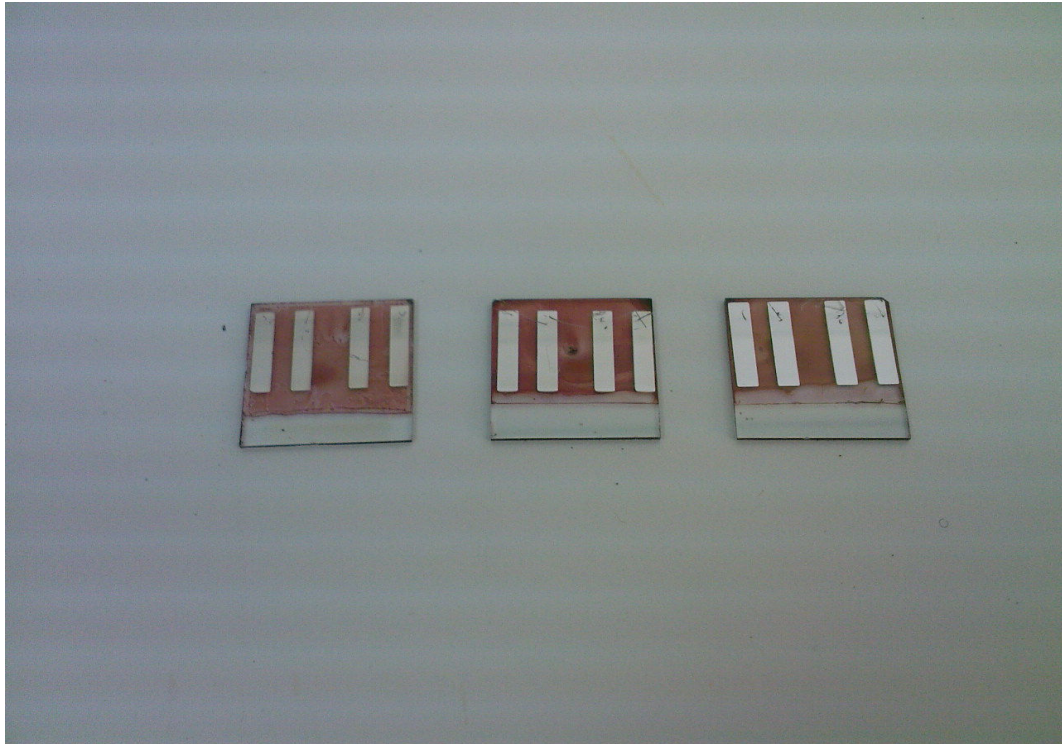
Εικόνα 4.7.6 : Επιθυμητή πίεση θαλάμου ώστε να δώσουμε ρεύμα και να γίνει η εξάχνωση.



Εικόνα 4.7.7 : Συσκευή (Evaporation).



Εικόνα 4.7.8 : Τελική μορφή δοκιμών με επιτυχημένη επίστρωση αλουμινίου με τη διαδικασία της εξάχνωση (Evaporation).



Εικόνα 4.7.9 : Τελική μορφή υμενίων χωρίς τις μάσκες.

Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

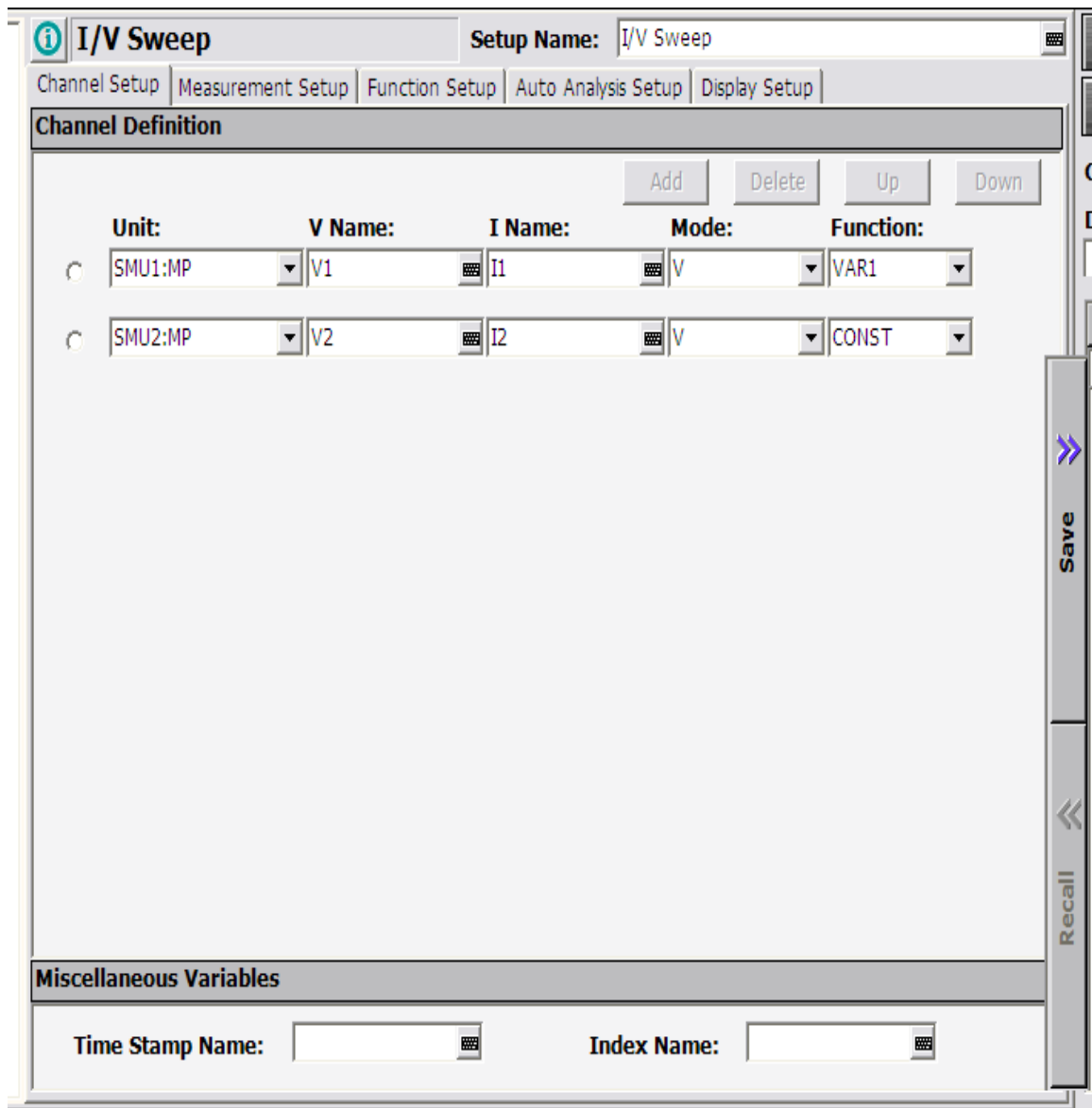
Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις προετοιμάστηκαν με *Επένδυση εκ Περιτροφής (Spin Coating)* ή/και *Εναπόθεσης Σταγόνας Μείγματος (Drop Casting)* ITO/P₃OT-P₃HT-PCBM-C₆H₆Cl/GaAs, (C₆H₆Cl=Χλωροβενζολιο) επάνω σε υπόστρωμα ITO που θα χρησιμοποιηθεί ως επαφή (συλλογή οπών) σε γυαλί και αφού στέγνωσαν τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε θερμαινόμενη εστία σε θερμοκρασία $T = 110^{\circ}\text{C}$ για 10min. Έπειτα ηλεκτρόδια Al μέσω εναπόθεσης με *Εξάχνωσης (Evaporation)* δημιουργήθηκαν για την συλλογή φορτίου (ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια του πολυμερούς φιλμ. Συσκευές που κατασκευάζονται από διαφορετικά πολυμερή τεμάχια με τις ίδιες τεχνικές παραγωγής, εμφανίζονται με έντονη συμπεριφορά "αποκατάστασης" με μικρό ανάστροφο ρεύμα.

5.1 Διαδικασία Μετρήσεων

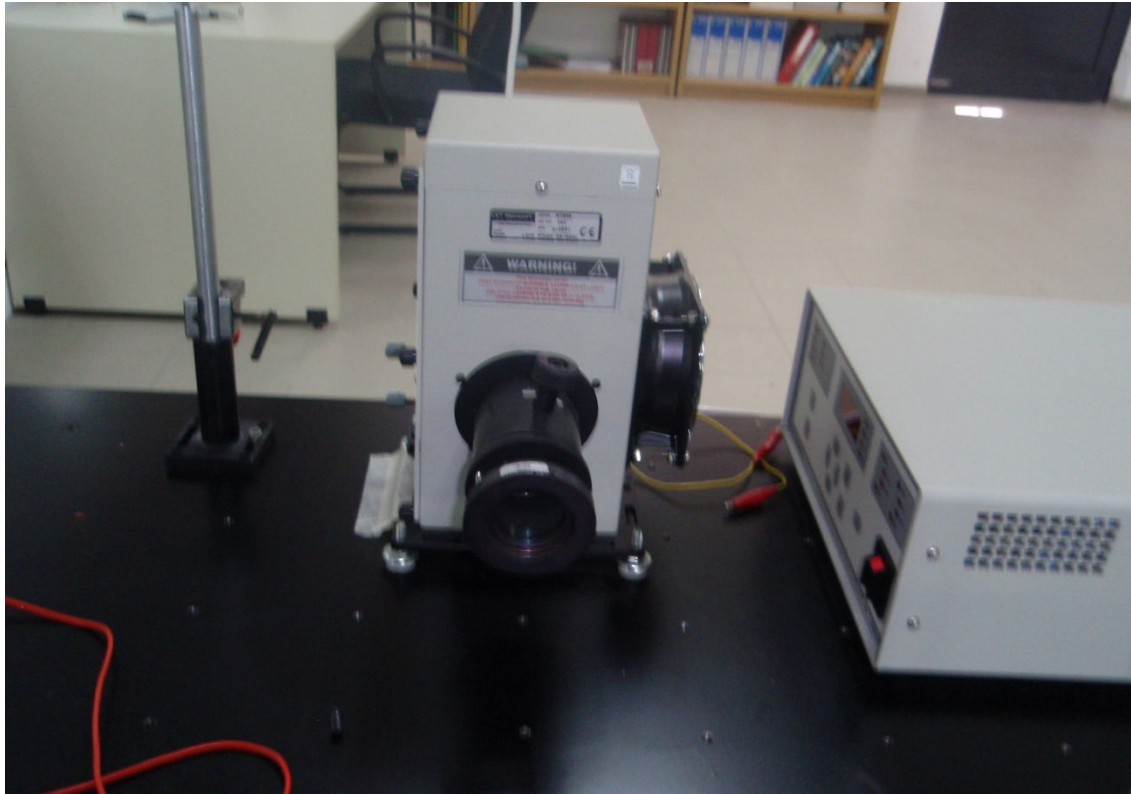
Οι μετρήσεις πάρθηκαν με τη χρήση σύγχρονου ηλεκτρονικού υπολογιστή B1500A(Semiconductor Device Analyzer) της Agilent Technologies.. Ο βασικός χαρακτηρισμός των ηλιακών στοιχείων περιλαμβάνει τη μέτρηση των διατάξεων ρεύματος ως μία λειτουργία της εφαρμοσμένης τάσης υπό σκοτεινές και φωτεινές συνθήκες. Η τάση προμηθεύτηκε από τον B1500A όπως και το ρεύμα που μετρήθηκε. Τα δεδομένα των μετρήσεων θα καταχωρούνται σε ειδικό φάκελο τον οποίο θα ονομάζει ο χρήστης αυτόματα μετά τη λήψη μέτρησης στην μνήμη του υπολογιστή και θα είναι διαθέσιμα για μελλοντικό χαρακτηρισμό των δεδομένων τους (Notepad / Origin). Αποτελέσματα πάρθηκαν βάση τεχνητού φωτός 100 mW/cm² AM1.5



Εικόνα 5.1.1 : H/Y B1500AN (Semiconductor Analyzer)

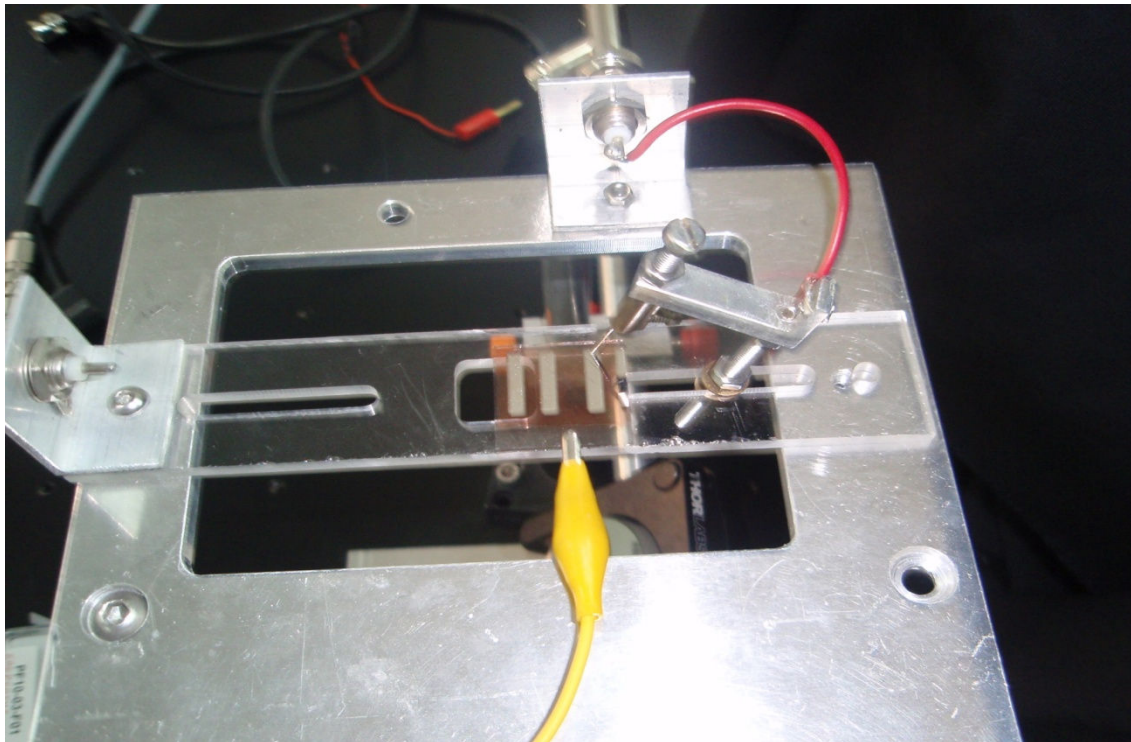


Εικόνα 5.1.2: Πρόγραμμα του B1500A (Semiconductor Device Analyzer with Easy EXPERT Software). Από εδώ ρυθμίζουμε ποία επαφή από το φωτοβολταϊκό στοιχείο θα πάει σε ποίο κανάλι, ώστε να έχουμε το ορθό γράφημα αργότερα.

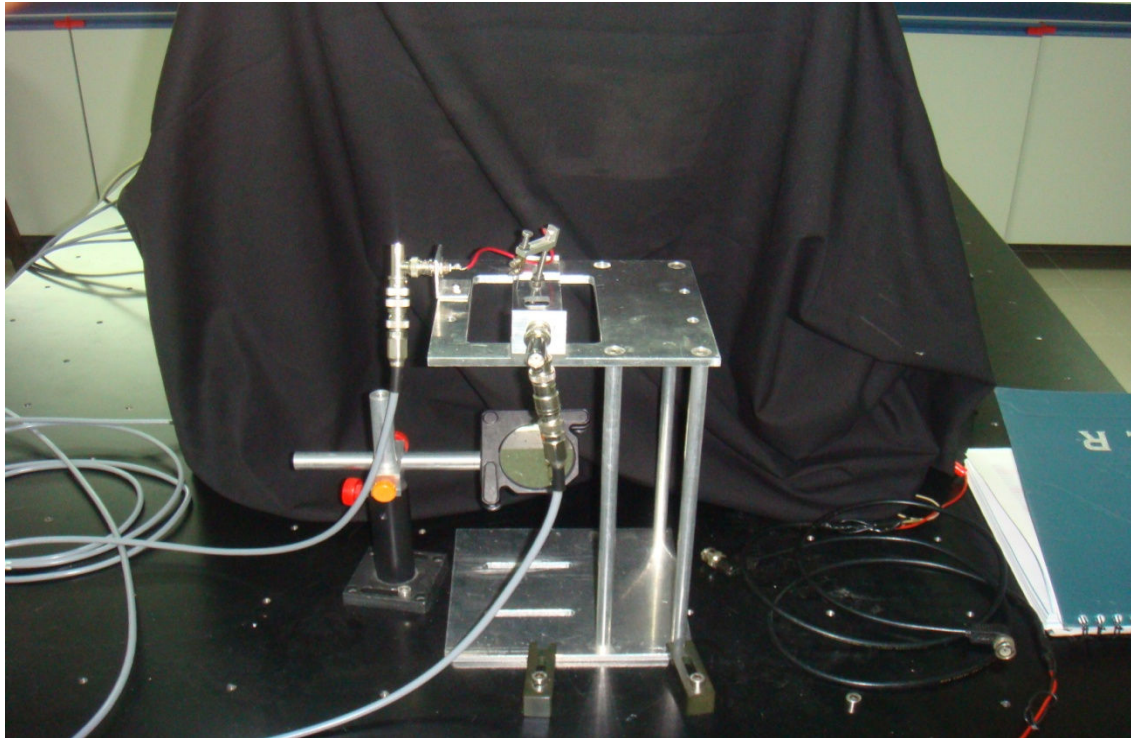


Εικόνα 5.1.3: Φακός τεχνητού φωτός της Newport. Lamp power (50-500w)

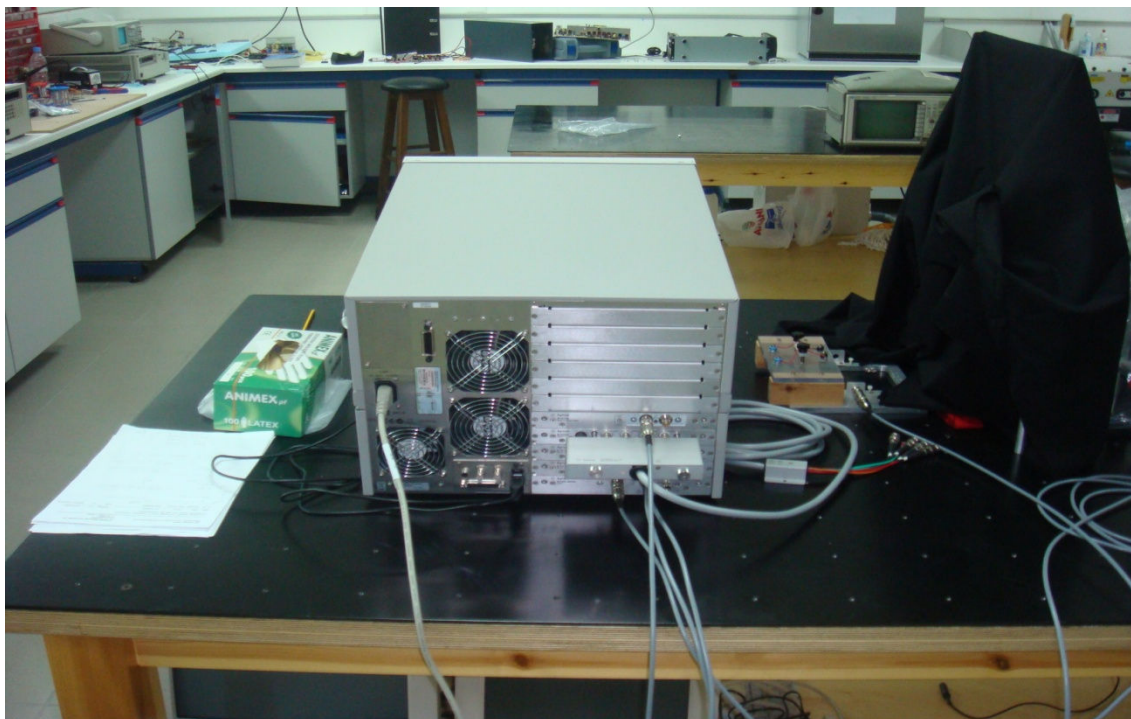
5.2 Λήψεις Μετρήσεων



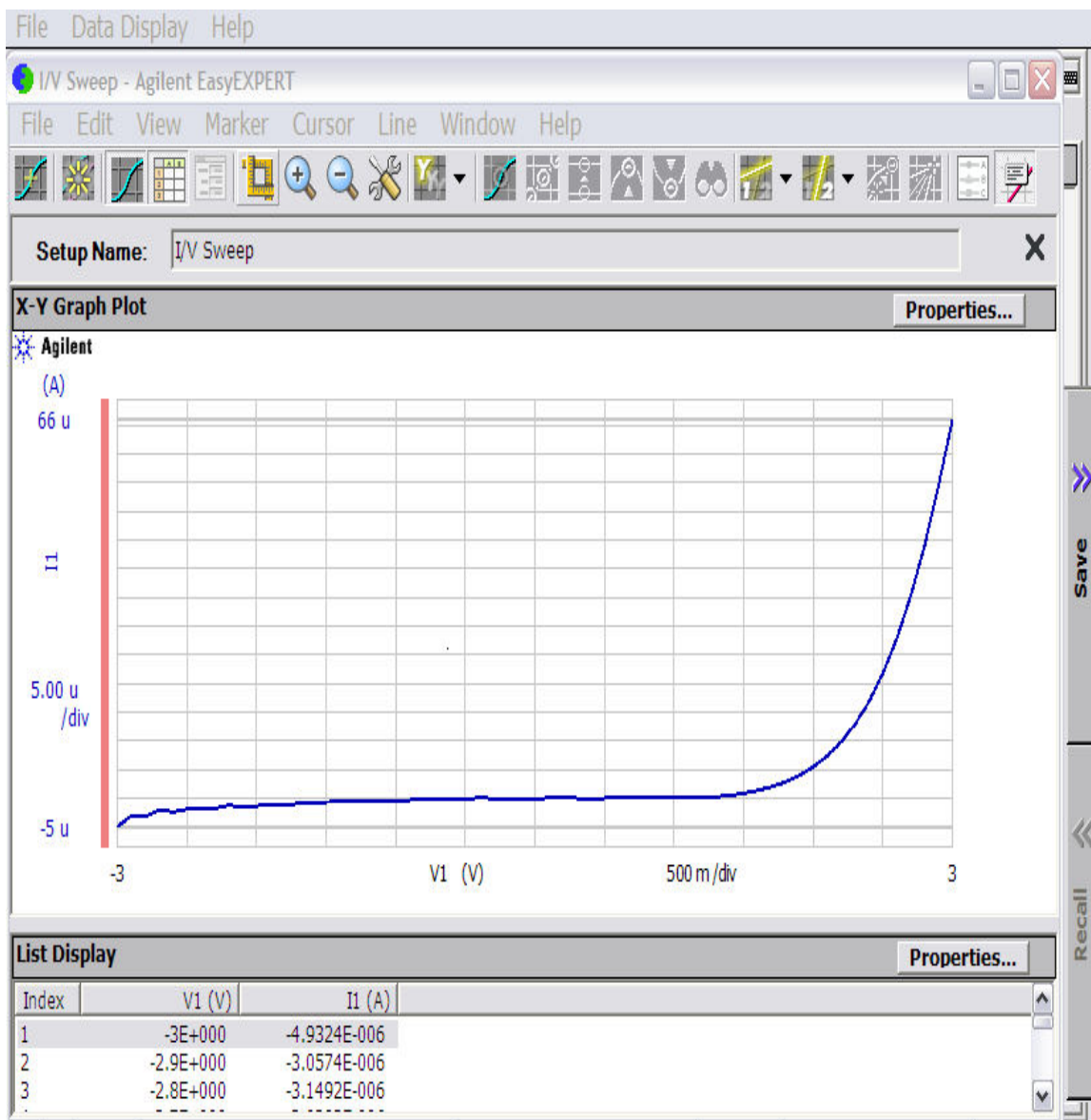
Εικόνα 5.2.1: Τοποθέτηση επαφών πάνω στο φωτοβολταϊκό στοιχείο .



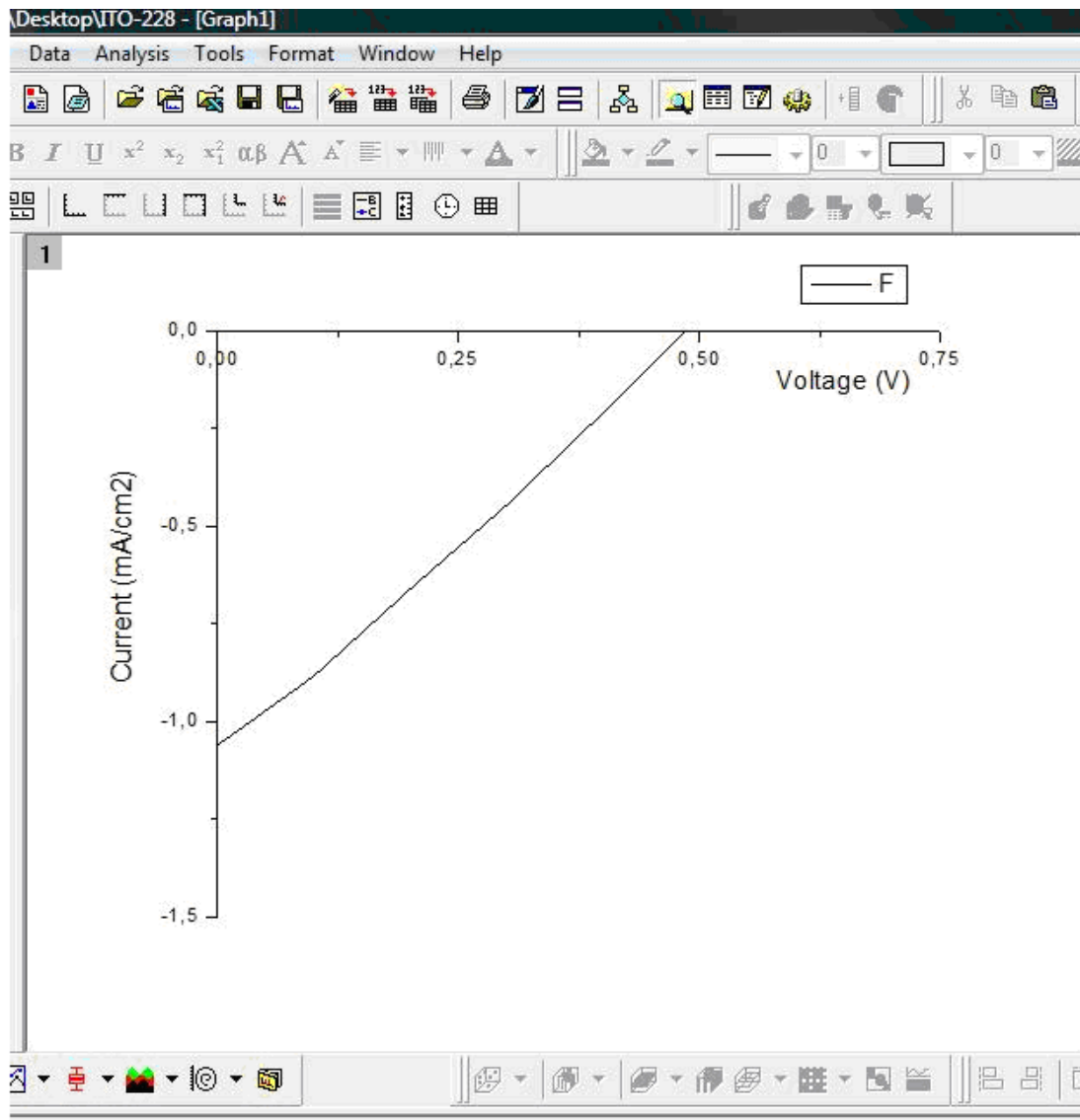
Εικόνα 5.2.2 : Βάση και κάτοπτρο φωτός για λήψη μετρήσεων φωτοβολταϊκών στοιχείων .



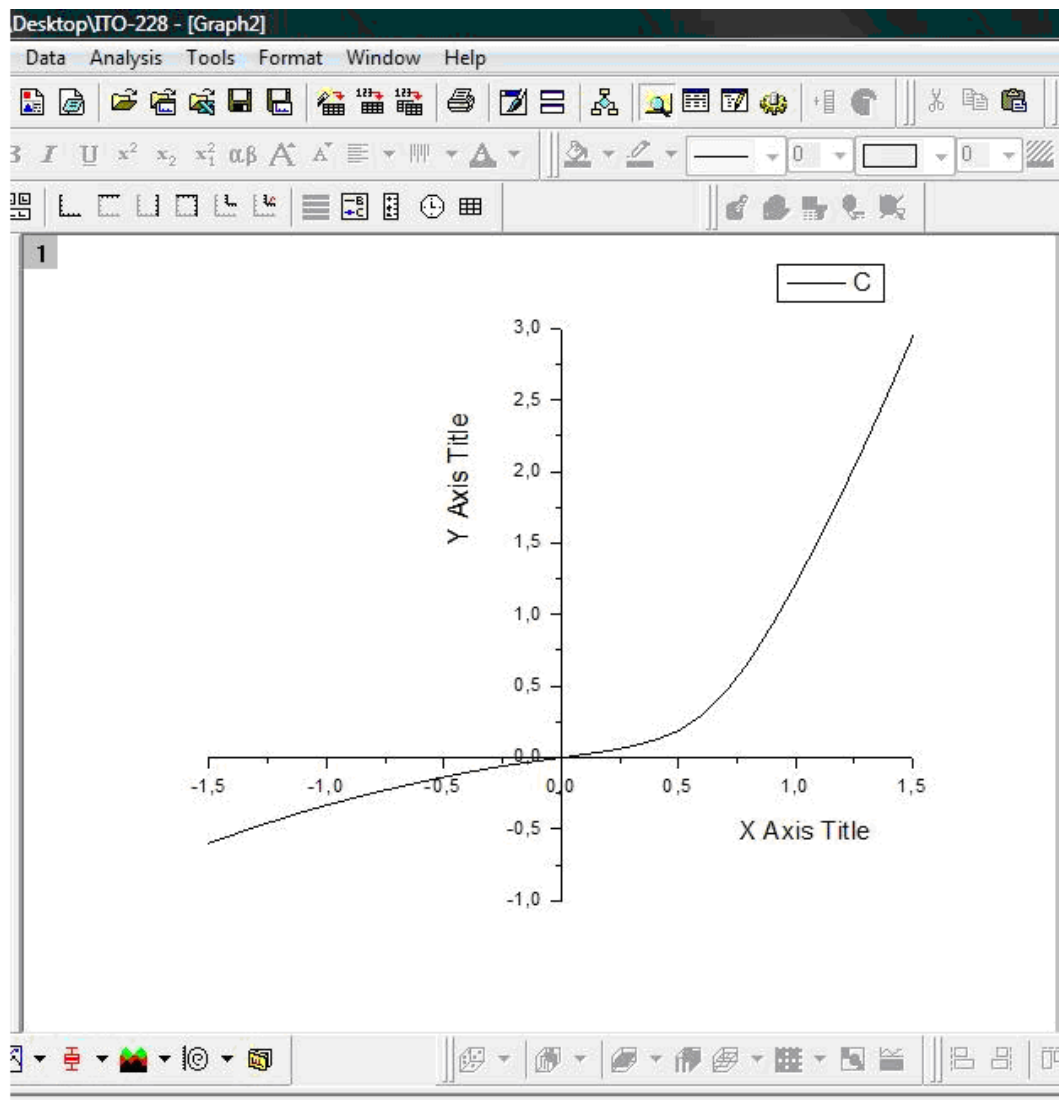
Εικόνα 5.2.3 : Τα καλώδια που φεύγουν από τη βάση που τοποθετούμε τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και καταλήγουν στον Η/Υ πρέπει να τοποθετηθούν προσεκτικά ώστε να πάρουμε τις σωστές μορφές των γραφημάτων και να αποφύγουμε τυχόν βραχυκυκλώματα και να καταστρέψουμε τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που είναι πολύ ευαίσθητα.



Εικόνα 5.2.4 : Γράφημα χαρακτηριστικής (I/V) με μετρήσεις που πήραμε στο σκοτάδι.

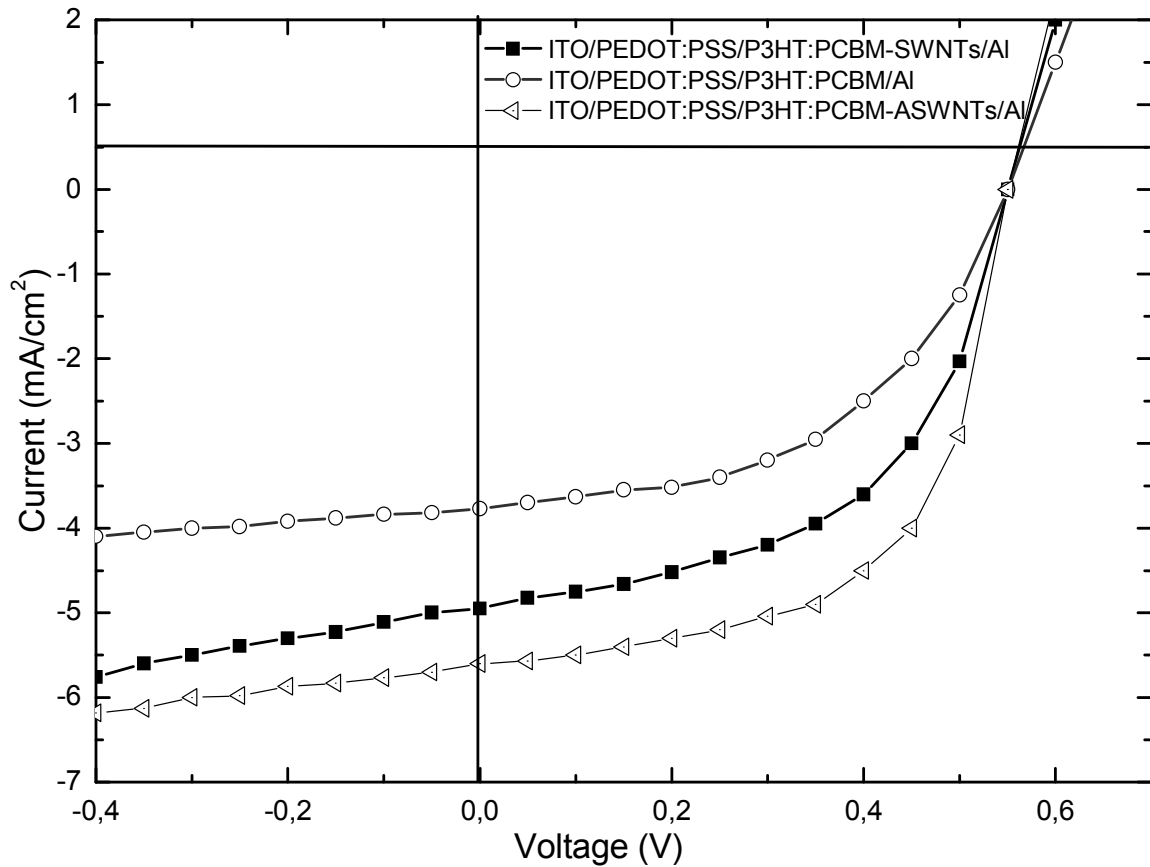


Εικόνα 5.2.6 : Γράφημα χαρακτηριστική (I/V).



Εικόνα 5.2.7 : Γράφημα (I/V) φωτοβολταϊκού στοιχείου.

5.3 Αποτελέσματα Μετρήσεων



Εικόνα 5.3.1: Ηλιακός φωτισμός προσομοιωτών. Χαρακτηριστική Ρεύματος-Τάσης (I-V) καμπύλες φωτοβολταϊκών κυττάρων κάτω από $100\text{mW}/\text{cm}^2$

Πίνακας φωτοβολταϊκής απόδοσης ερευνημένων φωτοβολταϊκών συσκευών.

Δομή Φ/Β Στοιχείου	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AI	3.77	0.55	0.48	1
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM-SWNTs/AI	4.95	0.55	0.52	1.41
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:SWNT-CONHTh /AI	5.6	0.55	0.58	1.78

5.4 :Συμπεράσματα

Την τελευταία δεκαπενταετία έχει γίνει σημαντική αύξηση ενδιαφέροντος για τα ηλιακά στοιχεία που βασίζονται στα οργανικά υλικά. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην ταχεία ανάπτυξη της φωτοβολταϊκής αγοράς, η οποία έχει υποκινήσει την έρευνα στις πιο μακροπρόθεσμες, πιο καινοτόμες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες, και εν μέρει στην ανάπτυξη των οργανικών ηλεκτρονικών υλικών για τις εφαρμογές επίδειξης.

Η γρήγορη πρόοδος στα **οπτικοηλεκτρονικά μοριακά υλικά** έχει εισαγάγει μια σειρά πιθανών **νέων φωτοβολταϊκών υλικών**, καθώς επίσης και μια βελτιωμένη κατανόηση των ικανοτήτων τέτοιων υλικών και της εμπιστοσύνης στην εφαρμογή και χρήση τους.

Το κύριο εμπόδιο μέχρι τώρα στην εμπορική ανάπτυξη των οργανικών ηλιακών στοιχείων είναι οι φτωχές αποδοτικότητες μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Αποδοτικότητες μέχρι 2,5% έχουν αναφερθεί, που είναι σχετικά χαμηλός έναντι στις συμβατικές ανόργανες συσκευές που οι αποδοτικότητες τους της τάξης του 25% είναι ικανοποιητικές. Η απόδοση περιορίζεται από τη *χαμηλή κόκκινη απορρόφηση των πολυμερών, τη φτωχή μεταφορά φορτίου, και τη χαμηλή σταθερότητα.*

Τα οργανικά υλικά μπορούν συνήθως εύκολα να διαλυθούν σε κάποιο διαλύτη, ώστε να δημιουργηθεί ένα Φ/Β μελάνι, το οποίο είναι δυνατό στη συνέχεια να ψεκαστεί σε λεπτά στρώματα επάνω σε πληθώρα επιφανειών, με χρήση εκτυπωτή ψεκασμού (ink-jet). Παρόμοια διαδικασία είναι ακόμη δυνατό να ακολουθηθεί και για τον ψεκασμό των, μεταλλικού-τύπου, ηλεκτροδίων.

Σημαντικό όμως μειονέκτημα των οργανικών ηλιακών κυττάρων παραμένει η ευθραυστότητά τους. Επίσης, τα φωτοευαίσθητα οργανικά μόρια που αναπτύσσονται για Φ/Β εφαρμογές αποτυγχάνουν, όταν εκτεθούν σε οξυγόνο με αποτέλεσμα τη μειωμένη αξιοπιστία τους για μακρές χρονικές περιόδους.

Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα της αξιοπιστίας δίνεται, προστατεύοντας τα οργανικά ηλιακά στοιχεία μέσα σε ένα πολυμερές, παρόμοιο του teflon, το οποίο είναι αδιαπέραστο από οποιοδήποτε στοιχείο, έτσι ώστε να αποτελεί μια ερμητική προστατευτική 'θήκη'. Τέτοια επικαλυμμένα οργανικά ηλιακά στοιχεία είναι σε θέση να παρέχουν ήδη τους χρόνους λειτουργίας αρκετών εκατοντάδων ωρών που απαιτούνται σε εφαρμογές ηλεκτρονικών συσκευών (φορητοί υπολογιστές, ψηφιακές βιντεοκάμερες κλπ).

Η χρηστικότητα του υλικού θα μπορούσε να επεκταθεί στις κάποιες εκατοντάδες χιλιάδες ώρες που απαιτούνται για παράδειγμα στην περίπτωση σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος για τροφοδοσία κτιρίων, αλλά και αλλού. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν πολλές δεκάδες εταιρειών που ασχολούνται με την παραγωγή, κατασκευή και τοποθέτηση Φ/Β συστημάτων. Ένα σημαντικό μέρος αυτών των εταιρειών εγκαταλείπουν την τεχνολογία των κρυστάλλων πυριτίου και στη θέση της αναπτύσσουν Φ/Β στοιχεία, χρησιμοποιώντας φθηνό άμορφο πυρίτιο ή κράμματα ημιαγωγών, τα οποία μπορούν σχετικά εύκολα να διαστρωθούν σε λεπτά φιλμ.

Βιβλιογραφία

1. Stratakis, E., Kymakis, E., Spanakis, E., Tzanetakos, P., Koudoumas, E. Polymer-nanotube composite mats with improved field emission performance and stability (2009) *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (4), pp. 703-709.
2. Kymakis, E., Kornilios, N., Koudoumas, E. Carbon nanotube doping of P3HT : PPCBM photovoltaic devices (2008) *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (16), art. no. 165110,
3. Kymakis, E., Koudoumas, E. P3HT/PCBM/SWNTs photovoltaic devices (2008) *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 6999, art. no. 69991N,
4. Vaddiraju, S., Mathai, M., Kymakis, E., Papadimitrakopoulos, F. Efficient photovoltaic devices based on blends of C60 and radical salt doped hole transporters (2007) *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 6656, art. no. 66561B,
5. Kymakis, E., Servati, P., Tzanetakos, P., Koudoumas, E., Kornilios, N., Rompogiannakis, I., Franghiadakis, Y., Amaratunga, G.A.J. Effective mobility and photocurrent in carbon nanotube-polymer composite photovoltaic cells (2007) *Nanotechnology*, 18 (43), art. no. 435702, .
6. Kymakis, E., Stratakis, E., Koudoumas, E. Integration of carbon nanotubes as hole transport electrode in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells (2007) *Thin Solid Films*, 515 (24 SPEC. ISS.), pp. 8598-8600.
7. Vaddiraju, S., Mathai, M., Kymakis, E., Papadimitrakopoulos, F. Radical salt-doped hole transporters in organic photovoltaic devices (2007) *Chemistry of Materials*, 19 (16), pp. 4049-4055.
8. Kymakis, E., Klapsis, G., Koudoumas, E., Stratakis, E., Kornilios, N., Vidakis, N., Franghiadakis, Y. Carbon nanotube/PEDOT:PSS electrodes for organic photovoltaics (2006) *EPJ Applied Physics*, 36 (3), pp. 257-259.
9. Kymakis, E., Koudoumas, E., Franghiadakis, I. Bi-layer photovoltaic devices with PPQ as the electron acceptor layer (2006) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (12), pp. 1705-1714.
10. Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J. Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films (2006) *Journal of Applied Physics*, 99 (8), art. no. 084302, .
11. Kymakis, E., Koudoumas, E., Franghiadakis, I., Amaratunga, G.A.J. Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells (2006) *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (6), art. no. 010, pp. 1058-1062.
12. Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J. Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics (2005) *Reviews on Advanced Materials Science*, 10 (4), pp. 300-305.

13. Bhattacharyya, S., Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J.
Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer devices
(2004) *Chemistry of Materials*, 16 (23), pp. 4819-4823.
14. Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J.
Optical properties of polymer-nanotube composites
(2004) *Synthetic Metals*, 142 (1-3), pp. 161-167.
15. Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J.
Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix
(2003) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80 (4), pp. 465-472.
16. Kymakis, E., Alexandrou, I., Amaratunga, G.A.J.
High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites
(2003) *Journal of Applied Physics*, 93 (3), pp. 1764-1768.
17. Kymakis, E., Alexandrou, I., Amaratunga, G.A.J.
Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Electrical, optical and structural investigation
(2002) *Synthetic Metals*, 127 (1-3), pp. 59-62.
18. Alexandrou, I., Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J.
Polymer-nanotube composites: Burying nanotubes improves their field emission properties
(2002) *Applied Physics Letters*, 80 (8), p. 1435.
19. Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J.
Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices
(2002) *Applied Physics Letters*, 80 (1), p. 112.
20. Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Milne, W.I.
Photovoltaic response in poly(3-octylthiophene) based metal-semiconductor-metal diodes.
(2001) *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 4108, pp. 112-116.
21. Copyright © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.
22. Huynh, W.U., Dittmer, J.J., Alivisatos, A.P.
Hybrid nanorod-polymer solar cells
(2002) *Science*, 295 (5564), pp. 2425-2427.
23. Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Hummelen, J.C.
Plastic solar cells
(2001) *Advanced Functional Materials*, 11 (1), pp. 15-26.
24. Tang, C.W.
Two-layer organic photovoltaic cell
(1986) *Applied Physics Letters*, 48 (2), pp. 183-185.
25. Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J.C.
2.5% efficient organic plastic solar cells
(2001) *Applied Physics Letters*, 78 (6), pp. 841-843.
26. Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H., MacKenzie, J.D.
Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic

- photovoltaics
(2001) *Science*, 293 (5532), pp. 1119-1122.
27. Shirota, Y.
Organic materials for electronic and optoelectronic devices
(2000) *Journal of Materials Chemistry*, 10 (1), pp. 1-25.
 28. Peumans, P., Yakimov, A., Forrest, S.R.
Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells
(2003) *Journal of Applied Physics*, 93 (7), pp. 3693-3723.
 29. Martín, N., Sánchez, L., Illescas, B., Pérez, I.
C60-based electroactive organofullerenes
(1998) *Chemical Reviews*, 98 (7), pp. 2527-2547.
 30. Graätzel, M.
Dye-sensitized solar cells
(2003) *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2), pp. 145-153.
 31. Katz, H.E., Lovinger, A.J., Johnson, J., Kloc, C., Siegrist, T., Li, W., Lin, Y.-Y., Dodabalapur, A.
A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility
(2000) *Nature*, 404 (6777), pp. 478-481.
 32. Peumans, P., Uchida, S., Forrest, S.R.
Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films
(2003) *Nature*, 425 (6954), pp. 158-162.
 33. Spanggaard, H., Krebs, F.C.
A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics
(2004) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2-3), pp. 125-146.
 34. Gomez-Romero, P.
Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity
(2001) *Advanced Materials*, 13 (3), pp. 163-174.
 35. Brabec, C.J.
Organic photovoltaics: Technology and market
(2004) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2-3), pp. 273-292.
 36. Winder, C., Sariciftci, N.S.
Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells
(2004) *Journal of Materials Chemistry*, 14 (7), pp. 1077-1086.
 37. Fichou, D.
Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on optoelectronic devices
(2000) *Journal of Materials Chemistry*, 10 (3), pp. 571-588.
 38. Peumans, P., Bulović, V., Forrest, S.R.
Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes
(2000) *Applied Physics Letters*, 76 (19), pp. 2650-2652.
 39. Copyright © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.