

*ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ*  
*Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών*  
*ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ*

*ΘΕΜΑ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ*  
*ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ*

*ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΚΥΜΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ*  
*ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΚΛΑΨΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ*

*ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2007*

## Περιεχόμενα

### Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Τίτλος Πτυχιακής Άσκησης.

#### § 1.1 Εισαγωγή.

### Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Φυσική Ημιαγωγών - Φωτοβολταϊκών.

#### § 2.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Υλικών.

#### § 2.2 Ζώνες Ενέργειας.

##### § 2.2.1 Ενεργειακά Επίπεδα Στερεών Υλικών.

###### § 2.2.1.1 Μονωτές και Ενεργειακές Ζώνες Μονωτών.

###### § 2.2.1.2 Ημιαγωγοί και Ενεργειακές Ζώνες Ημιαγωγών.

###### § 2.2.1.2.1 Ενδογενείς Ημιαγωγοί.

###### § 2.2.1.2.2 Εξωγενείς Ημιαγωγοί.

###### § 2.2.1.3 Αγωγοί και Ενεργειακές Ζώνες Αγωγών.

##### § 2.2.2 Πυκνότητα Ενεργειακών Επιπέδων.

##### § 2.2.3 Στατιστική Boltzmann και Κατανομή Fermi.

###### § 2.2.3.1 Ενέργειες Fermi σε Μέταλλα.

###### § 2.2.3.2 Απλή μορφή Ενεργειακού Επιπέδου Ημιαγωγού.

###### § 2.2.3.3 Ηλεκτρόνια και Οπές στους Ημιαγωγούς.

##### § 2.2.4 Επαφή p-n (p-n Junction).

###### § 2.2.4.1 Η Επαφή p-n Πολωμένη κατά Ορθή Φορά.

###### § 2.2.4.2 Η Επαφή p-n Πολωμένη κατά Ανάστροφη Φορά.

###### § 2.2.4.3 Η Επαφή p-n ως Δίοδος (The p-n Junction Diode).

##### § 2.2.5 Μια ματιά στην Ιστορία της Φωτοβολταϊκής Επιστήμης.

##### § 2.2.6 Φωτοβολταϊκά ``ΦΒ`` (Ηλιακά) Στοιχεία.

###### § 2.2.6.1 Απορρόφηση Ηλεκτρομαγνητικής(HM) Ακτινοβολίας από Ημιαγωγό.

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

###### § 2.2.6.3 Φυσικομαθηματικό Μοντέλο ΦΒ Στοιχείου Επαφής p-n.

##### § 2.2.7 Απόδειξη Υπολογισμού Μέγιστης Μεταφοράς Ισχύος ΦΒ.

###### § 2.2.7.1 Απόδοση μετατροπής υπό μονοχρωματικό φωτισμό.

###### § 2.2.7.2 Επίδραση της διάχυσης και του επανασυνδυασμού σ' ένα ΦΒ.

###### § 2.2.7.3 Φασματική Απόκριση.

###### § 2.2.7.4 Επιρροή από την εν σειρά αντίσταση.

##### § 2.2.8 Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία.

##### § 2.2.9 Καμπύλη Planck.

##### § 2.2.10 Ηλιακό Φάσμα.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Οργανικοί Ημιαγωγοί(Organic Semiconductors).

### § 3.1 Ημιαγώγιμα Πολυμερή.

#### § 3.1.1 Εισαγωγή.

#### § 3.1.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Συζυγών Πολυμερών.

##### § 3.1.2.1 Solitons.

##### § 3.1.2.2 Polarons – Bipolarons.

##### § 3.1.2.3 Excitons.

### § 3.2 Νανοςωλήνες Άνθρακος (Carbon Nanotubes (CNTs)).

#### § 3.2.1 Νανοδομές Άνθρακος (Carbon Nanostructures).

#### § 3.2.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά Νανοςωλήνων Άνθρακος.

#### § 3.2.3 Γενικότερα για τους Νανοςωλήνες Άνθρακος.

#### § 3.2.4 Δομή των Νανοςωλήνων Άνθρακος.

#### § 3.2.5 Ηλεκτρονική Δομή Νανοςωλήνων Άνθρακος.

#### § 3.2.6 Διαδικασία Μεταφοράς Ηλεκτρονίων στους Νανοςωλήνες Άνθρακος.

#### § 3.2.7 Περιγραφή της Σύνθεσης των Μονο-Φλουικών Νανοςωλήνων Άνθρακα (SWNTs).

#### § 3.2.8 Κάθαρση Μονο-Φλουικών Νανοςωλήνων Άνθρακα.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaic Devices).

### § 4.1 Εισαγωγή.

### § 4.2 Ηλιακό Κύτταρο Επαφής p-n.

#### § 4.2.1 Χαρακτηριστικά Τάσεως – Ρεύματος.

### § 4.3 Φυσική των Πολυμερών Φωτοβολταϊκών Κυψελών.

#### § 4.3.1 Διαδικασία Φωτογένεσης.

##### § 4.3.1.1 Μοριακό Οξυγόνο.

##### § 4.3.1.2. Η Διεπαφή Ηλεκτροδίου – Πολυμερούς.

#### § 4.3.2. Μεταφορά Φορτίου.

#### § 4.3.3 Συλλογή Φορτίου.

### § 4.4 Χαρακτηριστικά Ηλιακών Κυττάρων.

#### § 4.4.1 Υπόβαθρο.

##### § 4.4.1.1 Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως $I_{sc}$ .

##### § 4.4.1.2 Τάση Ανοικτού Κυκλώματος $V_{oc}$ .

##### § 4.4.1.3 Παράγοντας Πλήρωσης FF.

- § 4.4.1.4 Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος.
- § 4.4.2 Χαρακτηριστικά Ηλιακής Ακτινοβολίας.

## **Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Μονοστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Single Layer Photovoltaic Devices).**

- § 5.1 Εισαγωγή.
- § 5.2 Χαρακτηριστικά Ρεύματος-Τάσης.
  - § 5.2.2 Η Επίδραση του Φωτισμού.
    - § 5.2.2.1 Τάση Ανοικτού Κυκλώματος.
- § 5.3 Συμπεράσματα.
- § 5.4 Στοιχεία Βασισμένα σε Μείγματα Πολυμερών-Νανοδομών.
  - § 5.4.1 Εισαγωγή.
  - § 5.4.2 Διαχωρισμός Εξιτονίων (Exciton Dissociation).
  - § 5.4.3 Εξάρτηση της Αναλογίας Πρόσμιξης στην Αποδοτικότητα.
- § 5.5 Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.
  - § 5.5.1 Εισαγωγή.
- § 5.6 Προεργασία του Σταδίου Κατασκευής.
- § 5.7 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών.
  - § 5.7.1 Προετοιμασία Διαλυμάτων.
  - § 5.7.2 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.
- § 5.8 Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.
  - § 5.8.1 Χαρακτηριστικά Ρεύματος-Τάσης.
- § 5.9 Διαδικασία Μετρήσεων.
  - § 5.9.1 Λήψεις Μετρήσεων.

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> :

### Τίτλος Πτυχιακής Άσκησης:

«Σχεδιασμός και ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων»

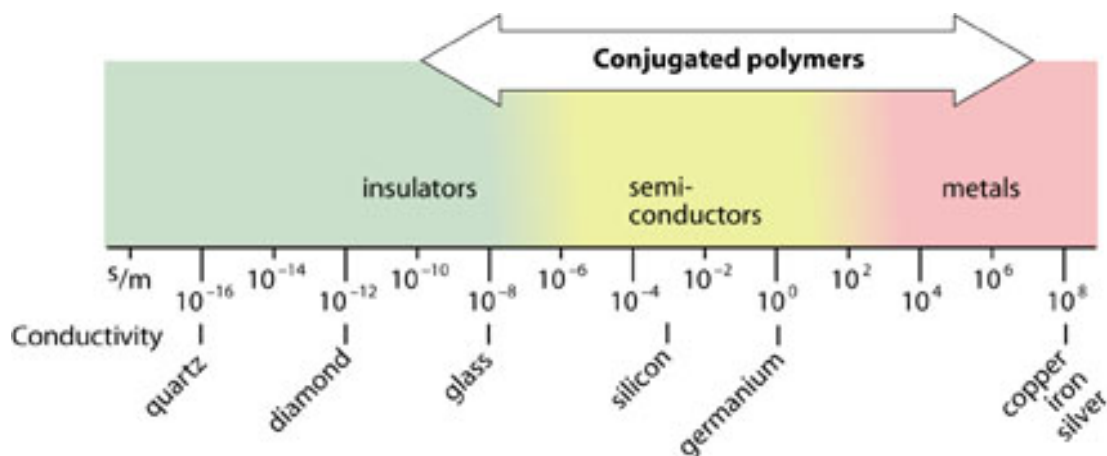
#### 1.1 Εισαγωγή:

Τα ηλιακά κύτταρα από άμορφο ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, που έχουν επικρατήσει σήμερα στην παγκόσμια αγορά των φωτοβολταϊκών συστημάτων, απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο ενεργειακής και οικονομικής απόσβεσης λόγω του ιδιαίτερα μεγάλου κόστους κατασκευής. Σε αντίθεση, τα οργανικά (ή πλαστικά) φωτοβολταϊκά (ΦΒ) κύτταρα, που βασίζονται κυρίως σε αγώγιμα πολυμερή, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό κόστος και η απλή διαδικασία παραγωγής αλλά και η δυνατότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διαστάσεις και με μεταβλητό φάσμα απορρόφησης.

Το μεγάλο μειονέκτημα τους στην παρούσα φάση είναι η χαμηλή τους απόδοση, πρόβλημα που σχετίζεται κυρίως με την χαμηλή κινητικότητα των φορέων φορτίου. Σαν λύση σε αυτό το πρόβλημα έχει προταθεί και χρησιμοποιείται η ενσωμάτωση σε αυτά δεκτών ηλεκτρονίων όπως είναι οι φουλλερίνες, οι νανοσωλήνες και οι νανοράβδοι. Με αυτό τον τρόπο εσωτερικές ετεροεπαφές σχηματίζονται και το ΦΒ φαινόμενο ενισχύεται από την μεταφορά φορτίων μεταξύ του φωτοδιεγερμένου πολυμερές (δότη ηλεκτρονίων) και του δέκτη ηλεκτρονίων.

Με τη προτεινόμενη πτυχιακή εργασία θα διερευνηθεί η δυνατότητα βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης αλλά και της διαχρονικής σταθερότητας διάφορων οργανικών ηλιακών κυττάρων. Σε πρώτη φάση μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των πιο σημαντικών φωτοβολταϊκών διατάξεων και φωτο-αγώγιμων οργανικών υλικών θα παρουσιαστεί.

Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στη κατανόηση των οπτο-ηλεκτρικών ιδιοτήτων των διάφορων οργανικών υλικών και τη κατάλληλη τροποποίηση της θεωρίας στερεάς κατάστασης για συμβατικούς ημιαγωγούς στα διάφορα οργανικά κύτταρα. Σε δεύτερη φάση διάφορα μίγματα συζυγών πολυμερών με φουλλερινία και νανοσωλήνες του άνθρακα θα αναπτυχθούν και θα μελετηθούν αναφορικά με τις φωτοβολταϊκές ιδιότητες του και θα συσχετιστούν με την υπάρχουσα θεωρία.



Σχήμα 1.1: Οι ιδιότητες των πολυμερών καλύπτουν σχεδόν όλο το φάσμα των ιδιοτήτων των στερεών υλικών.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>:

### Φυσική Ημιαγωγών - Φωτοβολταϊκών.

#### 2.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Υλικών.

Όλα τα μεταλλικά υλικά ανάλογα με την συμπεριφορά τους στο ηλεκτρικό ρεύμα διακρίνονται σε αγωγούς (conductors) που είναι κυρίως μεταλλικά στερεά με πολύ μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $1,63^{-8}$ - $41,43^{-6}\Omega\text{m}$ ), ημιαγωγούς (semiconductors), με ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $10^{-4}$ - $410^6\Omega\text{m}$ ) και μονωτές (insulators) οι οποίοι παρουσιάζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $10^7$ - $410^{18}\Omega\text{m}$ ).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) στο εσωτερικό του υλικού. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων, γνωστά και ως ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons) καθορίζουν την ηλεκτρική, τη μαγνητική και οπτική συμπεριφορά των υλικών.

Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ στους ημιαγωγούς και τους μονωτές συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με αποτέλεσμα την εμφάνιση της μεγάλης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Επίσης οι ιδιότητες των υλικών που καθορίζονται από την συμπεριφορά των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, μαγνητικού πεδίου και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζονται ηλεκτρονικές ιδιότητες (electronic properties) των υλικών.

#### 2.2 Ζώνες Ενέργειας (Energy Bands).

Βάση της Αρχής της Απροσδιοριστίας του Werner Heisenberg, “Ο ακριβείς θέσεις των ηλεκτρονίων σ’ ένα υλικό είναι φυσικά αδύνατο να `ναι γνωστές”. Έτσι αντί για την περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών να απαιτείται η ακριβής γνώση της θέσεως των ηλεκτρονίων, αυτό που έχει μεγάλη σημασία είναι η γνώση των ενεργειακών επιπέδων που είναι διαθέσιμα για τα ηλεκτρόνια! Έτσι θεωρούμε τις Ζώνες Ενέργειας που προκύπτουν από τη συνένωση πολλών ατόμων.

Εξετάζοντας την δομή του ατόμου, παρατηρούμε ότι τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα κατέχοντας ενεργειακά επίπεδα που ορίζονται πλήρως από κβαντικούς αριθμούς και την απαγορευτική αρχή του Wolfgang Pauli, κατά την οποία, “Δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο άτομο δεν μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο κβαντικό επίπεδο συνεπώς δεν μπορούν να έχουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς”. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σ’ ένα άτομο τα εσωτερικά ηλεκτρόνια (core electrons) είναι αυτά των χαμηλότερων ενεργειακών επιπέδων και συγκρατούνται ισχυρά από το πυρήνα, σ’ αντίθεση με τα εξωτερικά ηλεκτρόνια (valence electrons) που λόγω της ασθενούς συγκράτησης από τον πυρήνα μπορούν να λάβουν μέρος στο σχηματισμό δεσμών με τα άλλα άτομα καθώς και να καθορίσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών! Βάση της απαγορευτικής αρχής του W. Pauli, τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να καταλαμβάνουν διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα, αυτό συνεπάγεται ότι οι Ζώνες Ενέργειας δεν είναι συνεχείς αλλά αποτελούνται από εξίσου ίσου αριθμού (όσων των ηλεκτρονίων) ενεργειακά επίπεδα.

Σε περίπτωση που η διαφορά ενέργειας μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων είναι μικρή, τότε τα ηλεκτρόνια (σθένους) εύκολα μπορούν να μεταβούν από το ένα ενεργειακό επίπεδο στο άλλο, και ως συνεπάγεται μετά την συνένωση των ατόμων

είναι πλήρως «απελευθερωμένα» των πυρήνων των ατόμων απ' όπου προέρχονται, ενώ ανήκουν σ' ολόκληρο το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού υλικού! Οι ζώνες ενέργειας που προκύπτουν από την συνένωση πολλών ατόμων μαζί διακρίνονται στην ενεργειακή ζώνη χαμηλότερης ενέργειας γνωστή ως Ζώνη Σθένους (valence band) με ενέργεια  $E_V$  (eV), ενώ η ζώνη υψηλότερης ενέργειας ονομάζεται Ζώνη Αγωγιμότητας με ενέργεια  $E_C$  (eV).

Βάση του Μοντέλου των Ενεργειακών Ζωνών των ηλεκτρονίων της ύλης στερεάς κατάστασης εξηγούνται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών, μέσω της μελέτης της ενεργειακής κατάστασης ενός ηλεκτρονίου εντός του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργούν οι πυρήνες των ατόμων του στερεού σώματος, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι στις θέσεις ενός ιδανικά επαναλαμβανόμενου κρυσταλλικού πλέγματος, που δημιουργεί ένα χωρικά περιοδικά επαναλαμβανόμενο ηλεκτρικό πεδίο! Σε ένα πραγματικό στερεό υλικό δεν μπορεί να υφίσταται ιδανική περιοδική χωρική επανάληψη του κρυσταλλικού του πλέγματος λόγω θερμικών ταλαντώσεων των δομικών του λίθων, και από την παρουσία προσμίξεων ιόντων άλλων ουσιών. Οι όποιες ατέλειες ενός πραγματικού κρυσταλλικού πλέγματος σε σχέση με την ιδανική δομή του εισάγει την έννοια της **ηλεκτρικής αντίστασης** του στερεού υλικού, κατά την διέλευση ηλεκτρικών φορέων στο εσωτερικό της ύλης του.

Με γνώμονα το Μοντέλο της Θεωρίας των Ενεργειακών Ζωνών προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

α) *Η ενέργεια του ηλεκτρονίου μπορεί να έχει τιμές μόνο εντός περιορισμένων περιοχών ενέργειας, γνωστές ως ενεργειακές ζώνες ή ταινίες!*

β) *Οι ενεργειακές ζώνες είναι περιοχές ενέργειας των ηλεκτρονίων του στερεού, μέσα στο πεδίο των πυρήνων.*

γ) *Μεταξύ των ενεργειακών ζωνών υπάρχουν ενεργειακά χάσματα (Energy Band Gaps) τα οποία είναι περιοχές ενέργειας με μη επιτρεπτές τιμές για τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού.*

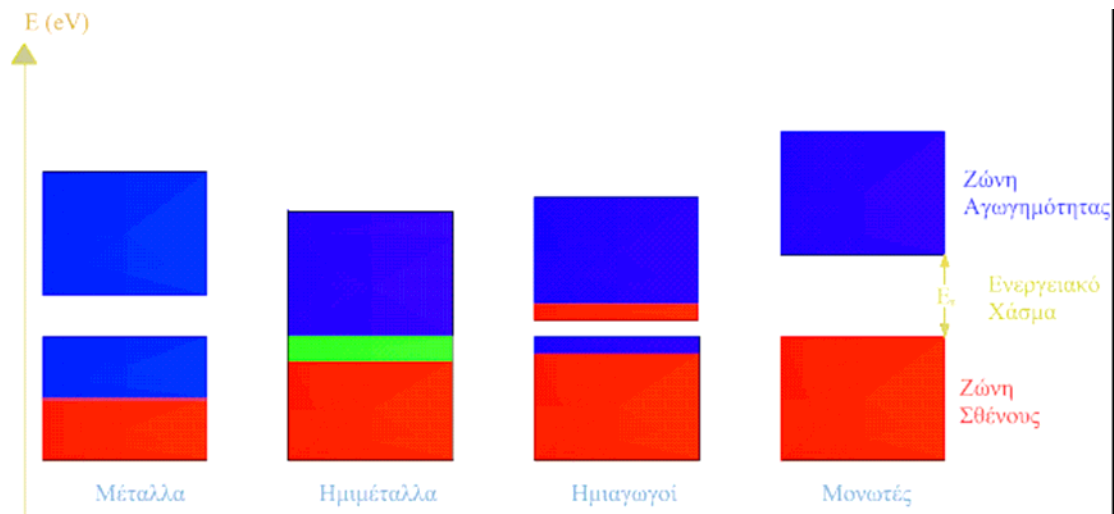
### 2.2.1 Ενεργειακά Επίπεδα Στερεών Υλικών.

Ένας χρήσιμος τρόπος να απεικονιστεί η διαφορά μεταξύ των αγωγών, των μονωτών και των ημιαγωγών είναι να σχεδιαστούν οι διαθέσιμες ενέργειες για τα ηλεκτρόνια στα υλικά. Αντί της κατοχής των ιδιαίτερων ενεργειών όπως στην περίπτωση των ελεύθερων ατόμων, τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα διαμορφώνουν τις Ενεργειακές Ζώνες.

Κρίσιμη για τη αγωγιμότητα είναι ο καθορισμός εάν υπάρχουν ή όχι ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους μονωτές τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους χωρίζονται από ένα μεγάλο χάσμα από τη ζώνη αγωγιμότητας, στους αγωγούς όπως τα μέταλλα οι επικαλύψεις ζωνών σθένους η ζώνη αγωγιμότητας, και στους ημιαγωγούς υπάρχει ένα αρκετά μικρό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ότι οι θερμικές ή άλλες διεγέρσεις μπορούν να γεφυρώσουν το Ενεργειακό Χάσμα. Με ένα τέτοιο μικρό χάσμα, η παρουσία ενός μικρού ποσοστού ενός υλικού εμπλουτισμού μπορεί να αυξήσει την αγωγιμότητα εντυπωσιακά.

Μια σημαντική παράμετρος στη Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών είναι το Επίπεδο Fermi, που ως φυσική ερμηνεία δηλώνει την κορυφή των διαθέσιμων ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η θέση του Επιπέδου Fermi

με τη σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας στον καθορισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 2.1 : Οι Ενεργειακές Ζώνες στα Στερεά Υλικά. Από Αριστερά η κατηγορία των Μετάλλων (Μέταλλα - Ημιμέταλλα), Ημιαγωγών και των Μονωτών.

### 2.2.1.1 Μονωτές και Ενεργειακές Ζώνες Μονωτών.

Το μεγάλο Ενεργειακό Χάσμα  $E_g \leq 2.5\text{eV}$  (0 K) μεταξύ της Ζώνης Σθένους και της Ζώνης Αγωγής σε έναν μονωτή αποτρέπει στις συνηθισμένες θερμοκρασίες όλα τα ηλεκτρόνια να το υπερπηδήσουν.

Τα περισσότερα Στερεά Υλικά είναι Μονωτές! Η Θεωρία Ζωνών των Στερεών υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα μεγάλο απαγορευμένο χάσμα μεταξύ των ενεργειών των ηλεκτρονίων σθένους και της ενέργειας στις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν ελεύθερα μέσω του υλικού (η ζώνη αγωγιμότητας).

Ο εμπλουτισμός των μονωτών μπορεί εντυπωσιακά να αλλάξει τις οπτικές ιδιότητές τους, όμως η διαδικασία δεν είναι αρκετή να υπερνικήσει το μεγάλο Χάσμα μεταξύ των Ζωνών για να τους κάνει καλούς αγωγούς της ηλεκτρικής ενέργειας. Εντούτοις, ο εμπλουτισμός των ημιαγωγών έχει μια πιο δραματική επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητά τους και είναι η βάση για την ηλεκτρονική στερεάς κατάστασης.

### 2.2.1.2 Ημιαγωγοί και Ενεργειακές Ζώνες Ημιαγωγών.

Το Χάσμα Ενεργειακών Ζωνών είναι αρκετά μικρό  $E_g \approx 1\text{eV}$  (0 K) και η θερμική ενέργεια μπορεί να γεφυρώσει το χάσμα για ένα μικρό μέρος των ηλεκτρονίων!

Ενεργειακές Ζώνες ημιαγωγών για τους **ενδογενείς** ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο Si και το γερμάνιο Ge, το επίπεδο Fermi είναι ουσιαστικά μισής απόστασης μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Αν και καμία αγωγιμότητα δεν εμφανίζεται σε 0K, στις υψηλότερες θερμοκρασίες ένας πεπερασμένος αριθμός ηλεκτρονίων μπορεί να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να παρέχει κάποιο ρεύμα! Στους



**εμπλουτισμένους** ημιαγωγούς, τα πρόσθετα ενεργειακά επίπεδα προστίθενται. Η αύξηση στην αγωγιμότητα με τη θερμοκρασία μπορεί να διαμορφωθεί από τη Συνάρτηση Fermi, η οποία επιτρέπει μιας να υπολογίσουμε τον πληθυσμό φορέων της ζώνης αγωγιμότητας!

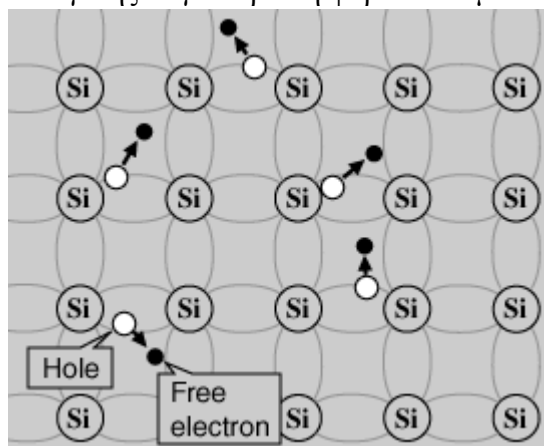
### 2.2.1.2.1 Ενδογενείς Ημιαγωγοί.

Είναι ουσιαστικά καθαρό υλικό ημιαγωγών όπως πυρίτιο Si ή γερμάνιο Ge. Η υλική δομή ημιαγωγών δεν πρέπει να περιέχει κανένα άτομο ακαθαρσιών. Οι στοιχειώδεις και σύνθετοι ημιαγωγοί μπορούν να είναι ενδογενείς ημιαγωγοί. Στη θερμοκρασία δωματίου, η θερμική ενέργεια των ατόμων μπορεί να επιτρέψει σε έναν μικρό αριθμό των ηλεκτρονίων για να συμμετέχει στη διαδικασία της αγωγιμότητας.

Αντίθετα από τα μέταλλα, όπου η αντίσταση του υλικού ημιαγωγών μειώνεται με τη θερμοκρασία. Για τους ημιαγωγούς ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους, που επιτρέπει στα περισσότερα από αυτά να «υπερνικήσουν» το ενεργειακό χάσμα και να μεταβούν από την Ζώνη Σθένους στη Ζώνη Αγωγιμότητας.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο κερδίζει αρκετή ενέργεια ώστε να δραπετεύσει την ηλεκτροστατική έλξη του πατρικού του ατόμου, αφήνει πίσω ένα κενό που μπορεί να γεμίσει από ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Το κενό που παράγεται στην θέση του «ελεύθερου ηλεκτρονίου» μπορεί να θεωρηθεί ως δεύτερος μεταφορέας της θετικής δαπάνης και είναι γνωστό ως Οπή. Καθώς τα ηλεκτρόνια διατρέχουν του ημιαγωγού, οι οπές ρέουν στην αντίθετη κατεύθυνση.

Εάν υπάρχουν  $n$  ελεύθερα ηλεκτρόνια σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, κατόπιν πρέπει επίσης να υπάρξουν οπές  $p$ . Οι οπές και τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται κατά αυτόν τον τρόπο είναι γνωστές ως ενδογενείς φορείς φορτίων. Η πυκνότητα συγκέντρωσης ή πυκνότητα φορτίου καθορίζει τον αριθμό των φορέων φορτίου ανά μονάδα όγκου. Αυτή η σχέση μπορεί να εκφραστεί ως  $n=p$  όπου το  $n$  είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων και του  $p$  ο αριθμός οπών ανά μονάδα όγκου. Η παραλλαγή στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των διαφορετικών υλικών ημιαγωγών σημαίνει ότι η ενδογενής συγκέντρωση φορέων σε μια δεδομένη θερμοκρασία ποικίλλει επίσης.



Ένας κρύσταλλος πυριτίου (Si) είναι διαφορετικός από έναν μονωτή επειδή σε οποιαδήποτε θερμοκρασία επάνω από θερμοκρασία απόλυτου μηδενός, υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα ότι ένα ηλεκτρόνιο στο δικτυωτό πλέγμα θα χτυπηθεί χαλαρά από τη θέση του, αφήνοντας πίσω μια κενή θέση αποκαλούμενη «Οπή».

Εάν μια τάση εφαρμόζεται, κατόπιν και το ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν να συμβάλουν σε μια μικρή τρέχουσα ροή ρεύματος.

Σχήμα 2.2 : Σχηματική Αναπαράσταση Κρυστάλλου Πυριτίου.

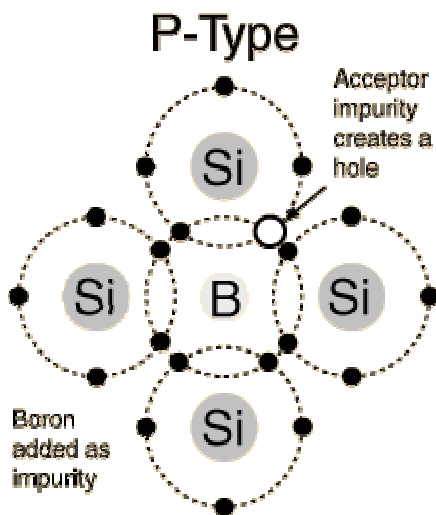
Η αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού μπορεί να διαμορφωθεί σε σχέση με τη Θεωρία Ζωνών των Στερεών. Το πρότυπο Ζωνών ενός Ημιαγωγού προτείνει ότι στις συνηθισμένες θερμοκρασίες υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να φθάσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι να συμβάλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού!

Ο όρος Ενδογενής Ημιαγωγός εδώ διακρίνει μεταξύ των ιδιοτήτων του καθαρού «ενδογενούς» πυριτίου Si και των εντυπωσιακά διαφορετικών ιδιοτήτων των εμπλουτισμένων ημιαγωγών n-type ή p-type!

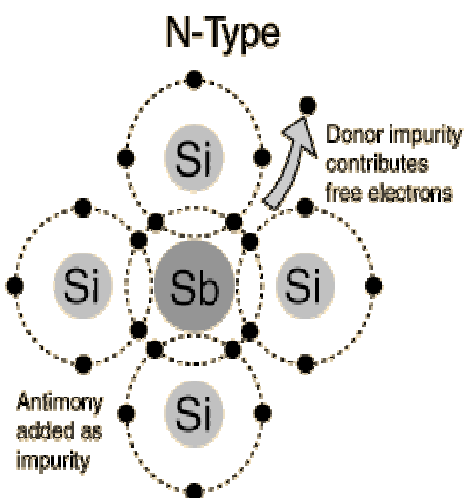
### 2.2.1.2 Εξωγενείς Ημιαγωγοί.

Ένας Εξωγενής Ημιαγωγός μπορεί να διαμορφωθεί από έναν Ενδογενή Ημιαγωγό και από Προστιθέμενα Άτομα Προσμίξεων στο κρύσταλλο σε μια διαδικασία γνωστή ως εμπλουτισμός. Για να παρθεί το απλούστερο παράδειγμα, θεωρούμε το πυρίτιο (Si) δεδομένου ότι ανήκει στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα, και έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους. Στη μορφή κρυστάλλου, κάθε άτομο μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο με ένα γειτονικό του. Σε αυτό το στάδιο είναι ένας ενδογενής ημιαγωγός.

Το B, Al, In, Ga όλα έχουν 3 ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους μιας και είναι στοιχεία της III ομάδας του περιοδικού πίνακα. Όταν ένα μικρό ποσοστό αυτών των ατόμων, (λιγότερο από 1 σε  $10^6$ ), ενσωματώνεται στο κρύσταλλο το άτομο υλικού πρόσμιξης έχει έναν ανεπαρκή αριθμό δεσμών για να μοιραστεί τους δεσμούς με τα περιβάλλοντα άτομα πυριτίου. Ένα από τα άτομα πυριτίου έχει ένα κενό για ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργεί μια τρύπα που συμβάλλει στην διαδικασία αγωγιμότητας σ' όλες τις θερμοκρασίες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για εμπλουτισμό και δημιουργούν τις οπές είναι κατά αυτόν τον τρόπο γνωστό ως αποδέκτες. Αυτός ο τύπος εξωγενούς ημιαγωγού είναι γνωστός ως p-type (τύπου-p ) δεδομένου ότι δημιουργεί τους θετικούς φορείς φορτίων.



Σχήμα 2. 3 : Ημιαγωγός p-type



Σχήμα 2. 4: Ημιαγωγός n-type

Στοιχεία που ανήκουν στην V ομάδα του περιοδικού πίνακα όπως το As P, και Sb έχουν 1 πρόσθετο ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους. Όταν προστίθενται ως υλικό πρόσμιξης στο ενδογενές πυρίτιο, το άτομο υλικού πρόσμιξης συμβάλλει 1 πρόσθετο ηλεκτρόνιο στο κρύσταλλο. Τα υλικά πρόσμιξης που προσθέτουν τα ηλεκτρόνια στο κρύσταλλο είναι γνωστά ως χορηγοί (donors) και το υλικό ημιαγωγών λέγεται ότι είναι n-type (τύπου-n) διότι δημιουργεί τους αρνητικούς φορείς φορτίων.

### 2.2.1.3 Αγωγοί και Ενεργειακές Ζώνες Αγωγών.

Εδώ δεν υπάρχει κανένα Χάσμα Ζωνών δεδομένου ότι η Ζώνη Σθένους επικαλύπτει τη Ζώνη Αγωγιμότητας και αυτό διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων για όποια θερμοκρασία.

Βάση της Θεωρίας των Ενεργειακών Ζωνών των Στερεών, αυτό απεικονίζεται ως επικάλυψη της Ζώνης Σθένους και της Ζώνης Αγωγιμότητας έτσι ώστε τουλάχιστον ένα μέρος των ηλεκτρονίων σθένους να μπορεί να κινηθεί στο εσωτερικό του υλικού.

### 2.2.2 Πυκνότητα Ενεργειακών Επιπέδων (Energy Band Density).

Μετά την συνένωση ελεύθερων μεταλλικών ατόμων για τον σχηματισμό κρυσταλλικών στερεών δημιουργούνται *Ευρύτερες Ζώνες Ενέργειας* με πολλά ενεργειακά επίπεδα στα οποία διευθετούνται τα ηλεκτρόνια που προϋπήρχαν στα αρχικά ενεργειακά επίπεδα των ατόμων. Οι Ζώνες Ενέργειας δεν είναι συνεχείς αλλά αποτελούνται από εξίσου ίσου αριθμού (όσων των ηλεκτρονίων) ενεργειακά επίπεδα! Εδώ σημειώνουμε τις εξής δύο περιπτώσεις:

α) Όταν οι Ζώνες Ενέργειας δεν επικαλύπτονται, τότε διαχωρίζονται από Ενεργειακό Χάσμα  $E_g$  (eV) όπου ορίζεται ως η διαφορά  $E_g = E_C - E_V$  (eV).

β) Σε περίπτωση που οι Ζώνες Ενέργειας επικαλύπτονται, τότε δεν υπάρχει Ενεργειακό Χάσμα.

Στην ουσία η πραγματική κατανομή των ηλεκτρονίων (έστω ο αριθμός αυτών  $N$ ) σε κάθε Ζώνη Ενέργειας δεν είναι ομοιόμορφη, γι' αυτό και πολλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των στερεών υλικών εξαρτώνται από αυτή!

Σαν πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων ορίζεται η συνάρτηση  $N(E)dE$  που δηλώνει τον αριθμό των ενεργειακών επιπέδων ( $N$ ) ανά μονάδα όγκου του κρυστάλλου με ενέργεια  $E^*$  που κυμαίνεται μεταξύ:  $E \leq E^* \leq E+dE$

Η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων περιγράφεται ως:

$$N(E) = \frac{dN_{qs}}{dE} = \frac{\pi \sqrt{E}^3 \left( \frac{8m_e}{h^2} \right)^2}{4} \quad \text{ΕΞ 2.1}$$

όπου  $h = 6,63310^{-34}$  Js γνωστή και ως σταθερά Planck (Planck's constant) και  $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$  Kg μάζα ηλεκτρονίου.

Από τα παραπάνω προκύπτει, ως φυσική ερμηνεία της σχέσης, ότι η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων αυξάνει παραβολικά της ενέργειας ( $N(E); E^{1/2}$ ). Αυτό συνεπάγεται ότι περισσότερες κβαντικές καταστάσεις είναι διαθέσιμες για τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενέργειες!

### 2.2.3 Στατιστική Boltzmann και Κατανομή Fermi (Fermi distribution).

Λαμβάνοντας υπόψη μας την κατανομή των ηλεκτρονίων στα ενεργειακά επίπεδα συναρτήσει της θερμοκρασίας προκύπτει ότι η κατανομή της ενέργειας των ατόμων ενός υλικού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τείνει να καταλάβει το χαμηλότερο δυνατό ενεργειακό επίπεδο, με όλα τα άτομα να αποκτούν την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (0 K) η οποία δεν μπορεί να είναι η ίδια για όλα τα ηλεκτρόνια μιας και αυτό δεν επιτρέπεται από την απαγορευτική αρχή του W.Pauli. Αυτό είναι γνωστό στην φυσική όπως περιγράφεται από την στατιστική Boltzmann:

$$P(E) = e^{\left(\frac{-E}{k_B T}\right)} \quad \text{ΕΞ 2.2}$$

Όπου  $P(E)$ : είναι η πιθανότητα ορισμένα άτομα να έχουν θερμική ενέργεια  $E$  ή και μεγαλύτερη και

$$k_B = R/N_A = [8.13(\text{J/K mol})/6.02 \text{ E}23 (\text{particles/mol})] = 1.38 \text{ E-}23 \text{ J/K}$$

σταθερά Boltzmann που ορίζεται ως το πηλίκο της σταθεράς αερίων  $R$  ως προς τον αριθμό Avogadro  $N_A$ .

Για τον λόγο του ότι η στατιστική Boltzmann δεν βρίσκει εφαρμογή για την εξήγηση της ενεργειακή κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων επειδή υπάρχει ο περιορισμός που επιβάλλεται από την απαγορευτική αρχή του W.Pauli, η στατιστική που εφαρμόζεται για την περιγραφή της ενεργειακής κατανομής των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι η στατιστική Fermi.

Βάση της στατιστικής Fermi σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (0 K) τα ηλεκτρόνια διευθετούνται ανά δυο ως ορίζει η απαγορευτική αρχή του W.Pauli στα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα της Ζώνης Σθένους. Το υψηλότερης ενέργειας ενεργειακό επίπεδο που καταλαμβάνεται από τα ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (0 K) ονομάζεται επίπεδο Fermi και η ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο επίπεδο αυτό καλείται ενέργεια Fermi ( $E_F$ ). Η ενέργεια Fermi υπολογίζεται από την σχέση:

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{8m}\right)^{1/3} \sqrt{\left(\frac{3N}{\pi L^3}\right)^2} \equiv \left(\frac{\hbar^2}{8m}\right)^{1/3} \sqrt{\left(\frac{3n}{\pi}\right)^2} \quad \text{ΕΞ:2.3}$$

όπου  $n = \frac{N}{L^3}$  ΕΞ:2.4 ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου μεταλλικού κύβου με διάσταση  $L$ .

Η ενέργεια Fermi  $E_F$  ενός μετάλλου εξαρτάται από τις φυσικές σταθερές ( $\hbar, m, \pi$ ) και τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου που με την σειρά του εξαρτάται από το σθένος του μετάλλου και την κρυσταλλική δομή του υλικού.

Η ενεργειακή κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων δίνεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi:

$$F(E) = \frac{1}{\left\{ e^{\left[ \frac{E-E_F}{k_B T} \right]} + 1 \right\}} \quad \text{ΕΞ: 2.4}$$

Όπου  $F(E)$  : η πιθανότητα για ένα Ενεργειακό Επίπεδο  $E$  να 'ναι συμπληρωμένο σε θερμοκρασία  $T$  (K)

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K σταθερά Boltzmann

$E_F$ : Ενέργεια ή Επίπεδο Fermi

$T$  (K): Απόλυτη Θερμοκρασία σε Kelvin

Από τα παραπάνω εύκολα συμπεραίνουμε ότι στους 0 K όλα τα Ενεργειακά Επίπεδα με ενέργεια  $E$  μικρότερη της στάθμης Fermi  $E_F$  ( $E < E_F$ ) είναι συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια ενώ όλα τα Ενεργειακά Επίπεδα με μεγαλύτερη ενέργεια  $E$  της στάθμης Fermi  $E_F$  ( $E > E_F$ ) είναι τελείως άδεια! Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απολύτου μηδενός η πιθανότητα να είναι συμπληρωμένα όλα τα ενεργειακά επίπεδα με ηλεκτρόνια κοντά στο Επίπεδο Fermi παίρνει βαθμιαίες μεταβολές από  $1/F(E)$  / 0 για τις αντίστοιχες περιπτώσεις όπου  $F(E)=1$  όταν  $E < E_F$  και  $F(E)=0$  όταν  $E > E_F$ , λαμβάνοντας χώρα σε μία περιοχή ενέργειας ίση με  $k_B T$ .

Αυτό που προκύπτει από την συνάρτηση Fermi είναι ότι κατά την αύξηση της θερμοκρασίας  $T$  (K) ενός μετάλλου αυξάνεται η πιθανότητα να έχουμε ηλεκτρόνια σε ενεργειακά επίπεδα υψηλότερα από το Επίπεδο Fermi. χωρίς απαραίτητα να αυξάνεται η αγωγιμότητα.

### 2.2.3.1 Ενέργειες Fermi σε Μέταλλα.

Η Ενέργεια Fermi  $E_F$  είναι η μέγιστη ενέργεια που καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο σε 0K. Βάση της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli, ξέρουμε ότι τα ηλεκτρόνια θα γεμίσουν όλα τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα, και η κορυφή εκείνης της «Fermi θάλασσας»(Fermi sea) των ηλεκτρονίων καλείται την Ενέργεια Fermi ή επίπεδο Fermi. Ο πληθυσμός ηλεκτρονίων αγωγιμότητας για ένα μέταλλο υπολογίζεται με τον πολλαπλασιασμό της πυκνότητας των επιπέδων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (density of conduction electron states)  $\rho(E)$  με την Συνάρτηση Κατανομής Fermi  $F(E)$ . Ο αριθμός ηλεκτρονίων διεξαγωγής ανά όγκο μονάδων ανά ενέργεια μονάδων είναι:

$$\frac{dn}{dE} = \rho(E) f_{FD}(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 m^2}{h^3} \sqrt{E} \frac{1}{\left[ e^{\left( \frac{E-E_F}{k_B T} \right)} + 1 \right]} \quad \text{ΕΞ: 2.5}$$

Ο συνολικός πληθυσμός των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ανά όγκο μονάδων μπορεί να ληφθεί με την ενσωμάτωση αυτής της έκφρασης:

$$n = \int_0^{\infty} \rho(E) f_{FD}(E) dE = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 m^2}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{\left[ e^{\left( \frac{E-E_F}{k_B T} \right)} + 1 \right]} dE \quad \text{ΕΕ: 2.6}$$

Σε θερμοκρασία 0K η κορυφή της ενέργειας των ηλεκτρονίων κατανομής ορίζεται ως το  $E_F$  έτσι το ολοκλήρωμα γίνεται:

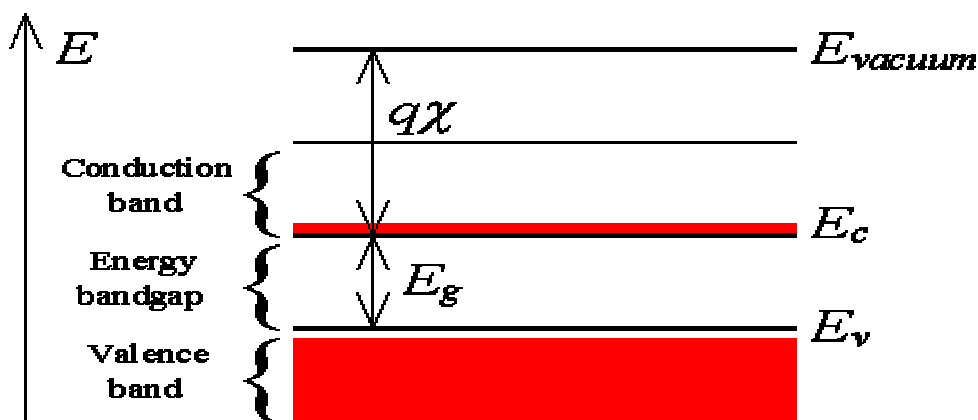
$$n = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 m^2}{h^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 m^2}{h^3} \left( \frac{2}{3} \sqrt[3]{E_F^2} \right) \quad \text{ΕΕ: 2.7}$$

Αυτό εκφράζει την πυκνότητα  $n$  των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας από άποψη της Ενέργειας Fermi  $E_F$ . Μπορούμε επίσης να εκφράσουμε την Ενέργεια Fermi σε σχέση με την πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων ως:

$$E_F = \left[ \frac{(hc)^2}{8mc^2} \right] \sqrt[3]{\left( \frac{3}{\pi} \right)^2} \sqrt[3]{n^2} \quad \text{ΕΕ: 2.8}$$

### 2.2.3.2 Απλή μορφή Ενεργειακού Επιπέδου Ημιαγωγού.

Δεδομένου ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός ημιαγωγού εξουσιάζονται από την Υψηλότερη Ζώνη(μερικώς κενή) και τη Χαμηλότερη Ζώνη (μερικώς γεμάτη), είναι συχνά ικανοποιητικό να εξεταστούν μόνο αυτές τις ζώνες. Αυτό οδηγεί σε ένα απλουστευμένο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για τους ημιαγωγούς όπως παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.5 :Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών Ημιαγωγού.

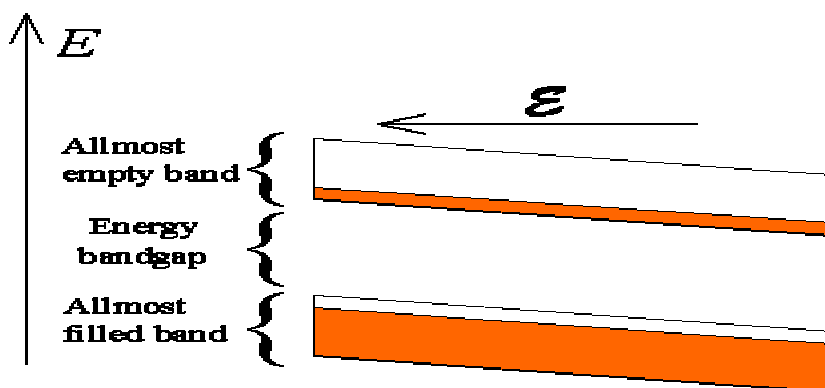
Είδος Υλικού	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
Κρυσταλλικό Si	1.12
Άμορφο Si	1.75
CuInSe <sub>2</sub>	1.05
CdTe	1.45
GaAs	1.42
InP	1.34

Το πλάτος του Ενεργειακού Χάσματος (Semiconductor Energy Bandgap)  $E_{gSEM} = E_c - E_v$  είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του ημιαγωγού.

Πίνακας 2.1: Ο πίνακας δίνει τα Ενεργειακά Χάσματα των σημαντικότερων ημιαγωγών για τις ΦΒ εφαρμογές.

### 2.2.3.3 Ηλεκτρόνια και Οπές στους Ημιαγωγούς.

Όπως επισημαίνεται, οι ημιαγωγοί διαφέρουν από τα μέταλλα και τους μονωτές από το γεγονός ότι έχουν «σχεδόν-κενή» την Ζώνη Αγωγιμότητας και μια Ζώνη Σθένους «σχεδόν-πλήρη». Αυτό επίσης σημαίνει ότι θα πρέπει να εξετάσουμε τη μεταφορά των φορέων και στις δύο ζώνες.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών παρουσία ενός ομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου. Παρουσιάζονται η ανώτερη σχεδόν-κενή ζώνη και η χαμηλότερη σχεδόν-γεμισμένη ζώνη. Η κλίση των ζωνών προκαλείται από ένα εξωτερικά εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο.

Για να διευκολύνουμε τη συζήτηση της μεταφοράς στη «σχεδόν-πλήρη» ζώνη σθένους ενός ημιαγωγού, θα εισαγάγουμε την έννοια των Οπών. Είναι σημαντικό κάποιος να καταλάβει ότι θα μπορούσε να εξετάσει μόνο τα ηλεκτρόνια εάν είναι πρόθυμος να τα παρακολουθήσει όλα στη «σχεδόν-πλήρη» Ζώνη Σθένους.

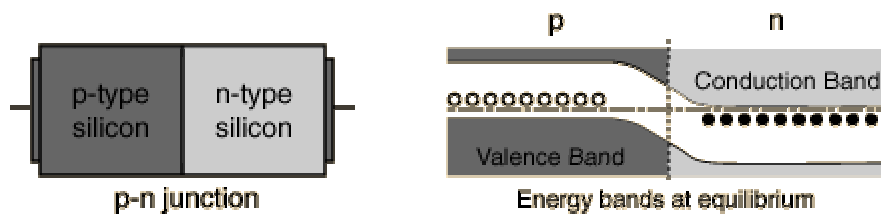
Οι έννοιες των Οπών εισάγονται στους ημιαγωγούς δεδομένου ότι είναι ευκολότερο να παρακολουθήσουμε τα ελλείποντα ηλεκτρόνια σε μια «σχεδόν-πλήρη» ζώνη, παρά να παρακολουθήσουμε τα πραγματικά ηλεκτρόνια της ζώνης.

Σε τελευταία ανάλυση, τα ηλεκτρόνια είναι τα μόνα πραγματικά σωματίδια, με αρνητικό φορτίο διαθέσιμα σε έναν ημιαγωγό. Σε αντίθεση με τις οπές που είναι

ελλείποντα ηλεκτρόνια και συμπεριφέρονται ως σωματίδια με τις ίδιες ιδιότητες. Οι οποίες είναι άυλα (φανταστικά) σωματίδια αλλά «φέρουν» θετικό φορτίο το οποίο εκμεταλλευόμαστε εξίσου!!!

### 2.2.4 Επαφή p-n (p-n Junction).

Ένα από τα πιο κρίσιμα κλειδιά για τη φυσική στερεάς κατάστασης και γενικότερα για την ηλεκτρονική είναι η φύση της Επαφής p-n (p-n junction). Όταν τα υλικά τύπου-p (p-type) και τύπου-n (n-type) είναι τοποθετημένα σε επαφή μεταξύ τους, η σύνδεση συμπεριφέρεται πολύ διαφορετικά από καθέναν τύπο υλικού μόνο. Συγκεκριμένα, το ρεύμα θα ρεύσει εύκολα σε μια κατεύθυνση (ορθή πόλωση) αλλά όχι σε άλλη (ανάστροφη πόλωση), δημιουργώντας τη βασική δίοδο. Αυτή η μη-αντιστρεπτή συμπεριφορά προκύπτει από τη φύση της διαδικασίας της μεταφοράς φορτίου στους δύο τύπους υλικών τύπου-p και τύπου-n αντίστοιχα.

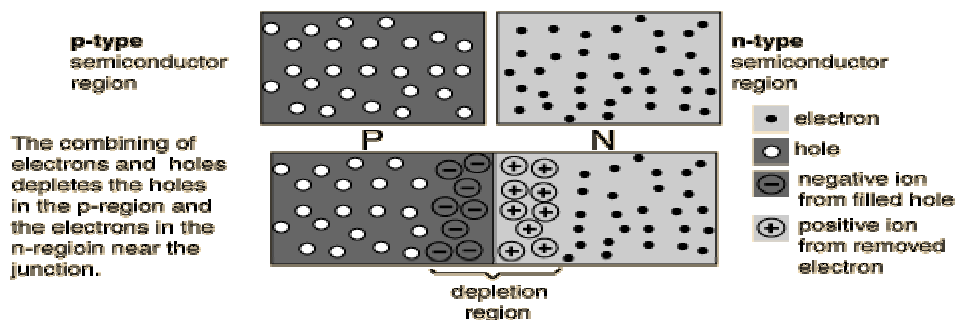


Σχήμα 2.7 :Επαφή p-n (αριστερά) και τα Επίπεδα των Ενεργειακών Ζωνών σε Ισοζύγιο (δεξιά).

Οι ανοικτοί κύκλοι στην αριστερή πλευρά της σύνδεσης αντιπροσωπεύουν τις «Οπές» στο κρυσταλλικό πλέγμα που μπορούν να ενεργήσουν ως θετικοί φορείς φορτίου. Οι στερεοί κύκλοι στα δεξιά της σύνδεσης αντιπροσωπεύουν τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια από το υλικό πρόσμιξης n-τύπου.

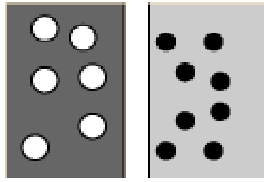
Κοντά στη σύνδεση, τα ηλεκτρόνια διαχέονται απέναντι για να ενωθούν με τις οπές, που δημιουργούν μια «περιοχή απογύμνωσης». Το σκίτσο ενεργειακών επιπέδων επάνω είναι ένας τρόπος να απεικονιστεί ο όρος ισοζυγίου της επαφής p-n. Η ανοδική κατεύθυνση στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει την αυξανόμενη ενέργεια ηλεκτρονίων.

Κατά την διαμόρφωση μίας p-n επαφής, μερικά από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην n-περιοχή διαχέονται πέρα από τη σύνδεση και ενώνονται με τις οπές ώστε να διαμορφώσουν αρνητικά ιόντα. Με αυτό τον τρόπο αφήνουν πίσω θετικά ιόντα στην μεριά των χορηγών πρόσμιξης. Η ένωση ηλεκτρονίων-οπών απογυμνώνει τις οπές στη p-περιοχή και τα ηλεκτρόνια στην n-περιοχή κοντά στην επαφή p-n, δημιουργώντας έτσι την περιοχή απογύμνωσης (depletion region) της Επαφής p-n.

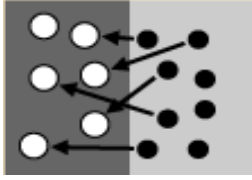


Σχήμα 2.8 Περιοχή Απογύμνωσης Επαφής p-n.

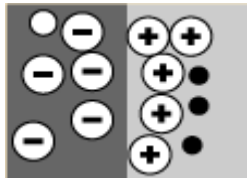




Στην περιοχή p-type υπάρχουν οπές από τις προσμίξεις αποδεκτών ενώ στην περιοχή n-type υπάρχουν πρόσθετα ηλεκτρόνια.



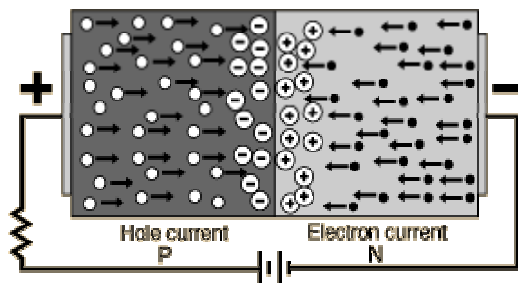
Όταν διαμορφώνεται μια επαφή p-n, μερικά ηλεκτρόνια από την n-περιοχή που έχουν φθάσει στη Ζώνη Αγωγιμότητας είναι ελεύθερα να διασκορπιστούν πέρα από την ένωση και να ενωθούν με τις οπές.



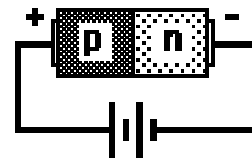
Η πλήρωση μιας οπής κάνει ένα αρνητικό ιόν και φεύγει πίσω από ένα θετικό ιόν στην n-περιοχή. Με την εμφάνιση ενός φορτίου χώρου δημιουργείται μια Περιοχή Απογύμνωσης που εμποδίζει την περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων εκτός αν υποβοηθείται με εφαρμογή τάσης κατά ορθή φορά στα άκρα της Επαφής p-n.

### 2.2.4.1 Η Επαφή p-n Πολωμένη κατά Ορθή Φορά (Forward Biased p-n Junction).

Η πόλωση της επαφής p-n κατά ορθή φορά οδηγεί τις οπές από το υλικό p-type και τα ηλεκτρόνια από το υλικό n-type στην επαφή. Στη σύνδεση τα ηλεκτρόνια και οι οπές ενώνονται έτσι ώστε να μπορεί να διατηρείτε ένα συνεχές ρεύμα.



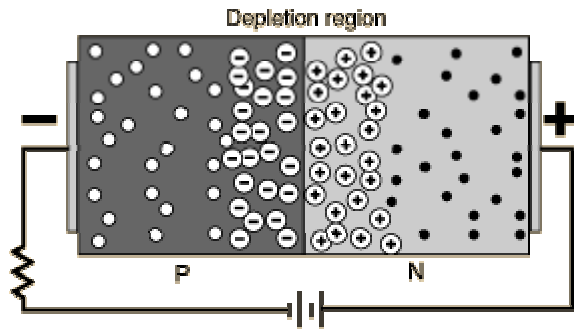
Σχήμα 2.9α: Πόλωση Επαφής p-n κατά Ορθή Φορά.



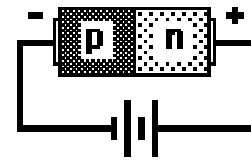
β) Ηλεκτρικός Συμβολισμός.

### 2.2.4.2 Η Επαφή p-n Πολωμένη κατά Ανάστροφη Φορά (Reverse Biased p-n Junction).

Η εφαρμογή μιας ανάστροφης τάσης στη p-n επαφή θα αναγκάσει ένα παροδικό ρεύμα για να ρεύσει με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια όπως και οι οπές να αποτραβηχτούν από την επαφή. Όταν το δυναμικό που εφαρμόζεται από το διευρυμένο στρώμα απογύμνωσης είναι ίσο με την εφαρμοσμένη τάση, το ρεύμα θα πάψει εκτός από το μικρό θερμικό ρεύμα.

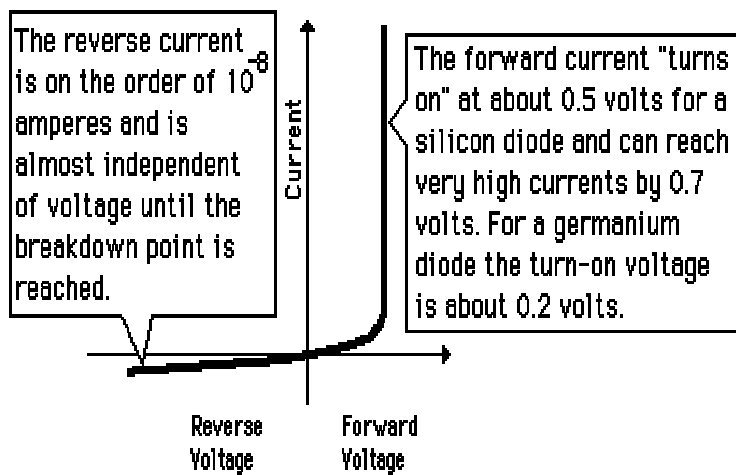


Σχήμα 2.10 α: Πόλωση Επαφής p-n κατά Ανάστροφη Φορά.



β: Ηλεκτρικός Συμβολισμός.

### 2.2.4.3 Η Επαφή p-n ως Δίοδος (The p-n Junction Diode).



Η φύση της p-n Επαφής είναι ότι θα άγει το ηλεκτρικό ρεύμα κατά την ορθή φορά αλλά όχι στην ανάστροφη φορά. Είναι επομένως ένα βασικό εργαλείο για την παροχή ΣΥΝΕΧΟΥΣ ηλεκτρικού ρεύματος σε διατάξεις ισχύος.

Σχήμα 2. 11: I-V Χαρακτηριστική Διόδου.

### 2.2.5 Μια ματιά στην Ιστορία της Φωτοβολταϊκής Επιστήμης.

Η ανάπτυξη του ηλιακού στοιχείου προέρχεται από την εργασία του γαλλικού φυσικού Antoine-César Becquerel το 1839. Ο Becquerel ανακάλυψε τη φωτοβολταϊκή επίδραση καθώς πειραματιζόταν με ένα στερεό ηλεκτρόδιο σε μια λύση ηλεκτρολυτών όπου παρατήρησε ότι η τάση αναπτύχθηκε όταν μειώθηκε το φως επάνω στο ηλεκτρόδιο.

Περίπου 50 έτη αργότερα, Charles Fritts κατασκεύασε τα πρώτα αληθινά ηλιακά κύτταρα χρησιμοποιώντας επαφές που διαμορφώθηκαν με επένδυση του ημιαγωγού σεληνίου (Se) με ένα πολύ ψιλό (ultrathin,) σχεδόν διαφανές στρώμα του χρυσού (Au). Οι συσκευές του Fritts ήταν πολύ ανεπαρκείς, μετασχηματίζοντας λιγότερο από 1% του απορροφημένου φωτός στην ηλεκτρική ενέργεια.

Περί το 1927 ένα άλλο ηλιακό στοιχείο τύπου επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (metal-semiconductor-junction), σε αυτήν την περίπτωση φτιαγμένο από χαλκό Cu και ημιαγωγό οξειδίου χαλκού CuO. Μέχρι τη δεκαετία του '30 το στοιχείο σεληνίου και το στοιχείο οξειδίου χαλκού χρησιμοποιούνταν στις φωτοευαίσθητες συσκευές, όπως τα φωτόμετρα, για χρήση στη φωτογραφία. Αυτά τα πρόωρα ηλιακά στοιχεία εντούτοις, είχαν ακόμα απόδοση μετατροπής ενέργειας λιγότερο από 1%. Αυτό το

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

Το 1954, τρεις άλλοι αμερικανικοί ερευνητές, G.L. PEARSON, Daryl Chapin, και Calvin Fuller, ανάδειξαν ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου ικανό μιας αποδοτικότητας 6% μετατροπής -ενέργειας όταν του εφαρμόζεται άμεσο ηλιακό φως. Μέχρι την πρόσφατη δεκαετία του '80 τα ΦΒ στοιχεία πυριτίου, καθώς επίσης και εκείνα κατασκευασμένα από αρσενικούχο γάλλιο GaAs, με αποδόσεις μετατροπής ενέργειας περισσότερο του 20%. Το 1989 ένας τύπος συσκευής «συγκεντρωμένου» ηλιακού στοιχείου, στον οποίο το φως του ήλιου συγκεντρώνεται επάνω στην επιφάνειά του με τη βοήθεια φακών εστίασης, επέτυχε μια αποδοτικότητα 37% λόγω της αυξανόμενης έντασης της συλλεχθείσας ενέργειας της προσπιπτόμενης ακτινοβολίας. Σήμερα ΦΒ στοιχεία διαφόρων αποδοτικότητας και ανάλογου κόστους είναι διαθέσιμα και ευρέως εφαρμόσιμα.

### 2.2.6 Φωτοβολταϊκά ``ΦΒ`` (Ηλιακά) Στοιχεία (``PV`` Photovoltaic Cells).

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



1. Φωτογένεση (Photogeneration) των φορέων μεταφοράς (ηλεκτρονίων και οπών) σε ένα ελαφρά απορροφητικό υλικό, και
2. Διαχωρισμός των φορέων μεταφοράς, κατά προτίμηση σε μια αγώγιμη επαφή που θα διαβιβάσει την ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η μετατροπή καλείται Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο, και ο τομέας της έρευνας σχετικός με τα Ηλιακά Στοιχεία είναι γνωστός ως Φωτοβολταϊκά (photovoltaics) όπου διακρίνεται σε τρία διαδοχικά στάδια.

Σχήμα 2.12 Φωτοβολταϊκό Στοιχείο

#### **i) 1<sup>ης</sup> Γενεάς Φωτοβολταϊκά (1<sup>st</sup> Generation Photovoltaics):**

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

#### **ii) 2<sup>ης</sup> Γενεάς Φωτοβολταϊκά (2<sup>nd</sup> Generation Photovoltaics):**

Η 2<sup>η</sup> Γενεά Φωτοβολταϊκών Υλικών είναι βασισμένη στα πολλαπλάσια στρώματα των επαφών p-n των διόδων. Κάθε στρώμα έχει ως σκοπό να απορροφήσει ένα διαδοχικά πιο μεγάλο μήκος κύματος του ηλιακού φωτός (χαμηλότερης ενέργειας), και έτσι απορροφάται περισσότερο μέρος του ηλιακού φάσματος αυξάνοντας τις δυνατότητες της ΦΒ διάταξης στο ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγει.

### iii) 3<sup>ης</sup> Γενεάς Φωτοβολταϊκά (3<sup>rd</sup> Generation Photovoltaics):

Η 3<sup>η</sup> Γενεά Φωτοβολταϊκών είναι πολύ διαφορετική από άλλες τις δύο, και ορίζεται ευρέως ως μια συσκευή ημιαγωγών που δεν στηρίζεται σε μια παραδοσιακή επαφή p-n που διαχωρίζει τους Φωτο-παραγόμενους φορείς φορτίων. Αυτές οι νέες συσκευές περιλαμβάνουν χρωστικές ουσίες (dye sensitized cells), οργανικά πολυμερή (organic polymer cells) κβαντικών σημείων ηλιακά στοιχεία (quantum dot solar cells).

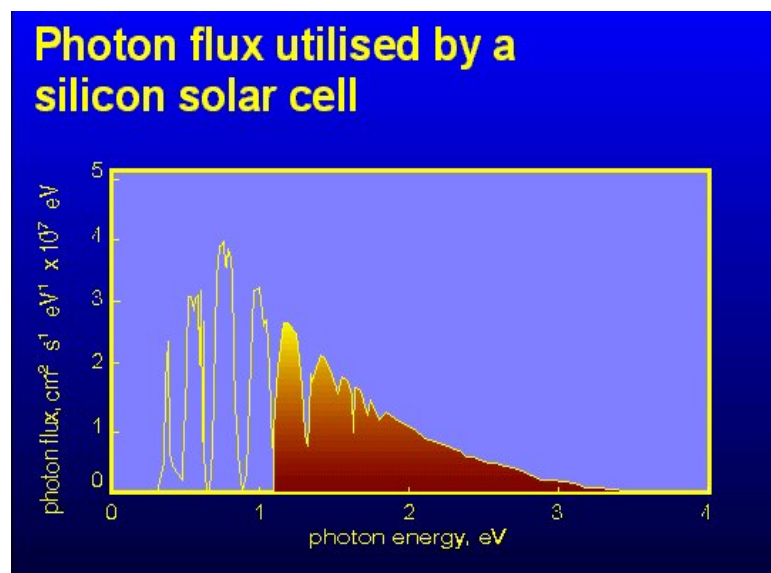
#### 2.2.6.1 Απορρόφηση Ηλεκτρομαγνητικής(HM) Ακτινοβολίας από Ημιαγωγό.

Η φωτοβολταϊκή μετατροπή ενέργειας στηρίζεται στην κβαντική φύση του φωτός κατά την οποία το αντισταθμισμένο δεδομένης μιας «ροής» σωματιδίων που καλούνται φωτόνια (photons = ph), ή «πακέτα» ενέργειας. Τα φωτόνια περιέχουν τα διάφορα ποσά ενέργειας που αντιστοιχούν στα διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός.

Όταν τα φωτόνια χτυπούν ένα ΦΒ στοιχείο, μπορούν να αντανακλασθούν ή να απορροφηθούν, ή μπορούν να περάσουν στο εσωτερικό. Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο του κυττάρου (που είναι πραγματικά ένας ημιαγωγός).

Με την προσφάτως ανευρεθείσα ενέργειά του, το ηλεκτρόνιο είναι σε θέση να δραπέτευσει από την κανονική θέση του που συνδέεται με εκείνο το άτομο ώστε να γίνει μέρος του ρεύματος σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Με την αναχώρηση αυτής της θέσης, το ηλεκτρόνιο αναγκάζει μια οπή να διαμορφωθεί. Με πρόσθετες ηλεκτρικές ιδιότητες του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου (χάρη σε μια επαφή p-n) παρέχεται η τάση που χρειάζεται να οδηγήσει το ρεύμα σ' ένα εξωτερικό φορτίο.

Μια ηλιόλουστη ημέρα, περίπου  $4.4 \times 10^{17}$  φωτόνια χτυπούν  $1 \text{cm}^2$  της γήινης επιφάνειας κάθε δευτερόλεπτο. Μόνο μερικά από αυτά τα φωτόνια (περίπου το 1/3



για το Si) μπορούν να συντελέσουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το ΦΒ στοιχείο. Εκείνα με τη ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη  $E \geq E_{g\text{SEM}}$  (eV) της ενέργειας του Ενεργειακού Χάσματος  $E_{g\text{SEM}}$  (eV) που χαρακτηρίζει τον επίμαχο ημιαγωγό από τον οποίο είναι κατασκευασμένο το ΦΒ στοιχείο.

Σχήμα 2.13 : Παράδειγμα απορρόφησης ροής Φωτονίων από Si ( $E_g=1.14\text{eV}$ ) ηλιακό κύτταρο.

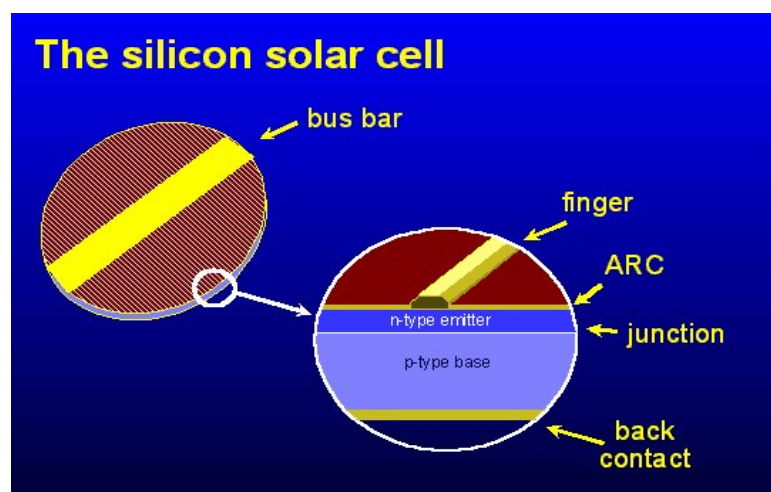
Όταν ένα τέτοιο φωτόνιο με  $E \geq E_{g\text{SEM}}$  (eV) προσπίπτει στην ημιαγωγική επιφάνεια, μπορεί να «απορροφηθεί» και να προαγάγει ένα ηλεκτρόνιο από τη Ζώνη Σθένους (Valence Band) στη Ζώνη Αγωγιμότητας (Conduction Band). Δεδομένου ότι μια οπή αφήνεται πίσω στη Ζώνη Σθένους, η διαδικασία απορρόφησης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

άποψη προσπίπτουσας (incident) ροής φωτονίων ως συνάρτηση της ενέργειας τους. Στο σχήμα η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει τη ροή φωτονίων που μπορεί να μετατραπεί από ένα στοιχείο Si για τα 2/3 της συνολικής ροής ΗΜ ακτινοβολίας. Η φύση της διαδικασίας απορρόφησης δείχνει επίσης πώς ένα μέρος της συναφούς ενέργειας φωτονίων χάνεται σε περίπτωση.

Πράγματι, ενδείκνυται ότι σχεδόν όλα τα παραγόμενα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών ( $e^-h^+$  pairs) έχουν την ενέργεια  $E > E_{gSEM}$

Αμέσως μετά από τη δημιουργία τους, το ηλεκτρόνιο και η οπή διαχωρίζονται μεταξύ τους στα επίπεδα κοντά στις άκρες των αντίστοιχων ζωνών τους. Η περίσσεια ενέργειας χάνεται ως θερμότητα και δεν μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμη! Αυτό αντιπροσωπεύει ένας από τους θεμελιώδεις μηχανισμούς απώλειας σ' ένα ΦΒ στοιχείο. Ένα ηλιακό στοιχείο είναι μια συσκευή που μετασχηματίζει αυτή την κυκλοφορία ηλεκτρονίων πέρα από το Ενεργειακό Χάσμα  $E_{gSEM}$  (Semiconductor Energy Bandgap) σε ηλεκτρικό ρεύμα.

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



Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στον ημιαγωγό εξάγεται από τις επαφές στο εμπρός και στο πίσω τμήμα του στοιχείου.

Η δομή των άνωθεν επαφών πρέπει να επιτρέψει στο φως για να περάσει εντός και κατασκευάζεται υπό μορφή ευρέως-χωρισμένων κατά διαστήματα λεπτών

Σχήμα 2.14 Χαρακτηριστικό ΦΒ Στοιχείο Κρυσταλλικού Πυριτίου (Si-c).

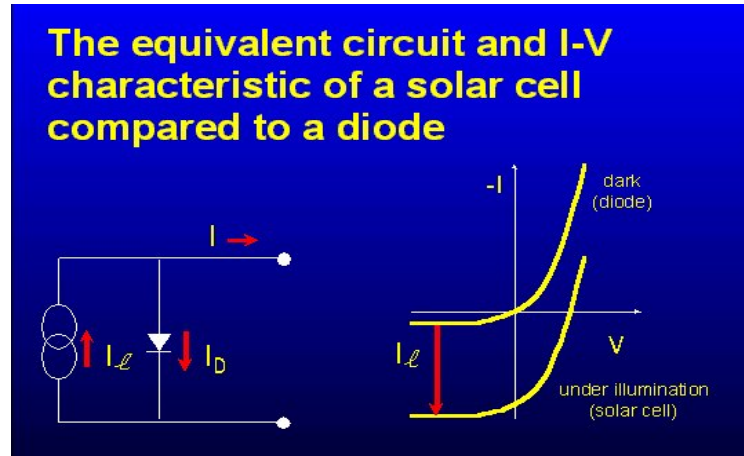
μεταλλικών λουρίδων (Fingers) (συνήθως αποκαλούμενων ως "δακτύλιοι") που παρέχουν το ρεύμα σε μια μεγαλύτερη μπάρα τροφοδότησης (Bus Bar). Το στοιχείο καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα του διηλεκτρικού υλικού το επίστρωμα αντί-αντανάκλασης (Anti-Reflection Coating, ARC), ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ελαφριά αντανάκλαση από την άνωθεν επιφάνεια.

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

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

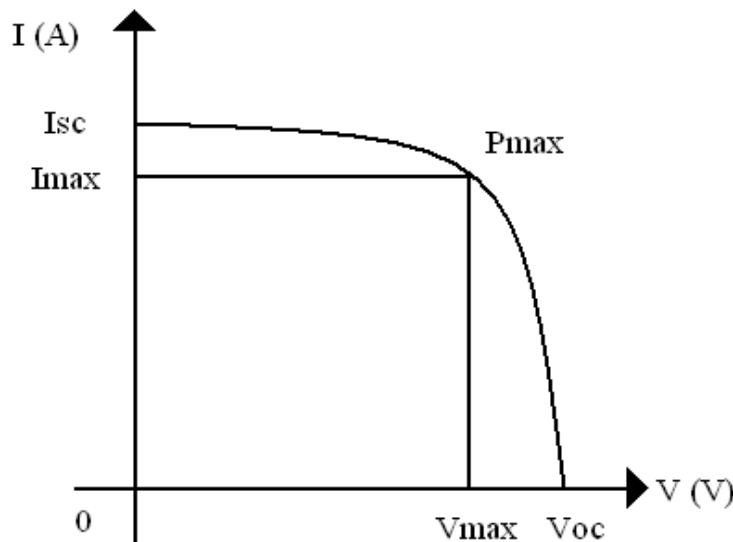
Μια πιο λεπτομερής εκτίμηση καθιστά πιθανό να σχεδιαστεί ένα ισοδύναμο κύκλωμα ενός ηλιακού στοιχείου ως μιας γεννήτριας ρεύματος και μιας διόδου. Αυτό το ισοδύναμο κύκλωμα ΦΒ στοιχείου συσχετίζει Ρεύμα-Τάση (I-V Relationship).

Στις εφαρμογές ηλιακών στοιχείων αυτό το χαρακτηριστικό σχεδιάζεται συνήθως ανεστραμμένο για τον άξονα τάσης. Το στοιχείο δεν παράγει καμία ενέργεια στο βραχυκύκλωμα (όταν παράγεται ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ ) ή στην ανοιχτοκύκλωση (όταν το στοιχείο παράγει τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ ). Το στοιχείο δίνει Μέγιστη Ισχύ Λειτουργίας  $P_{max}$  σε ένα σημείο χαρακτηριστικό (σημείο λειτουργίας)



όπου το γινόμενο  $I \times V$  είναι Μέγιστο! Αυτό που παρουσιάζεται γραφικά είναι η θέση του **Μέγιστου Σημείου Λειτουργίας** που αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη περιοχή του ορθογωνίου που παρουσιάζεται.

Σχήμα 2.15 : Ισοδύναμο Κύκλωμα και η I-V Χαρακτηριστική ενός Φωτοβολταϊκού Κυττάρου συγκρινόμενη με αυτή μίας διόδου.

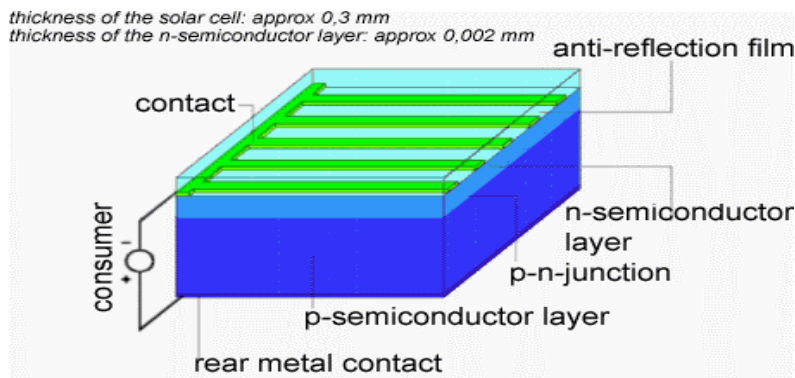


Η απόδοση  $\eta$  ενός ηλιακού στοιχείου ορίζεται ως η Ισχύς  $P_{max}$  που παρέχεται από αυτό στο μέγιστο σημείο λειτουργίας κάτω από τυποποιημένες συνθήκες δοκιμής (standard test conditions), που υποδιαιρούνται από την ενέργεια της ακτινοβολίας επάνω του. Οι συνθήκες είναι: ακτινοβολία  $100 \text{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

Σχήμα 2.16 : Η I-V χαρακτηριστική ενός Φωτοβολταϊκού Κυττάρου και το Μέγιστο σημείο Ισχύος.

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

### 2.2.6.3 Φυσικομαθηματικό Μοντέλο ΦΒ Στοιχείου Επαφής p-n (P-N Junction Solar Cell Model).



Σχήμα 2.17: Φωτοβολταϊκό Στοιχείο Επαφής P-N

Στο επίκεντρο της ηλιακής ενέργειας είναι η επαφή p-n. Ένα τυποποιημένο ΦΒ αποτελείται από τύπου-p και τύπου-n στρώματα ημιαγωγού τα οποία διαμορφώνονται ως περιγράφεται § 2.2.4 που διαμορφώνουν την επαφή p-n, ένα επίστρωμα αντανάκλασης (antireflection coating), τις επαφές και ένα υπόστρωμα μετάλλου για τη συλλογή των φορέων αγωγής από τα τύπου-p(οπές) και τύπου-n (ηλεκτρόνια) στρώματα αντίστοιχα.

Τα άτομα χορηγών στο υλικό τύπου-n ιονίζονται εύκολα από τη θερμική διέγερση, λόγω της στενότητας των επιπέδων χορηγών και της άκρης της Ζώνης Αγωγιμότητας. Ο ιονισμός των ατόμων αγωγής παράγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη Ζώνη Αγωγής και αφήνει κενά τα επίπεδα χορηγών πίσω. Για τον ίδιο λόγο στο υλικό τύπου-p αρχικά τα κενά επίπεδα αποδεκτών γεμίζουν εν μέρει από τα ηλεκτρόνια στη Ζώνη Σθένους αφήνοντας κινούμενες οπές στη Ζώνη Σθένους.

Εάν ένας n-τύπος και ένας p-τύπος ημιαγωγού τοποθετούνται στην επαφή μαζί, τα επίπεδα Fermi του n- ( $E_{F,n}$ ) και οι περιοχές p-τύπων ( $E_{F,p}$ ) πρέπει να ευθυγραμμιστούν στο ίδιο επίπεδο.

Κατόπιν η υψηλότερη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μέσα το υλικό n-τύπων θα οδηγήσει στον διασκορπισμό τους από το υλικό n-τύπου στο υλικό p-τύπου, και με παρόμοιο τρόπο, οι οπές θα διασκορπιστούν από το υλικό p-τύπου στο υλικό n-τύπου. Με την διάχυση τους τα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό p-τύπου, αφήνουν πίσω τους θετικά φορτισμένα άτομα που αναγκάζουν τον ημιαγωγό n-τύπου συνολικά για να γίνει θετικά φορτισμένο. Ομοίως, όπως τα ηλεκτρόνια οι οπές (θετικά φορτισμένες) διαχέονται κατά αντίστοιχο τρόπο έξω από τον ημιαγωγό p-τύπου, και με την σειρά του αυτός καταλήγει να έχει αρνητικό φορτίο.

Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας κίνησης φορέων είναι ότι δημιουργούνται στατικά φορτία και στους δύο τύπους υλικών p και n κοντά στη σύνδεση. Αυτή η φορτισμένη περιοχή καλείται περιοχή απογύμνωσης και διαμορφώνει μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο υλικών, που προκαλεί μία ροή ρεύματος. Αυτό το ρεύμα καλείται ρεύμα κλίσης (drift current). Η ροή του ρεύματος είναι στην αντίθετη κατεύθυνση του ρεύματος διάχυσης, και αποτελείται από τα ηλεκτρόνια που κινούνται από τον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγός τύπου-p προς το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό τύπου-n.

Κατά τον ίδιο τρόπο κινούνται οι οπές από τον θετικό n-τύπο προς το αρνητικό υλικό p-τύπου. Αρχικά το ρεύμα διάχυσης υπερσχύει του ρεύματος κλίσης. Αλλά όσο και περισσότερο ρεύμα διάχυσης ρέει, προκαλεί ενίσχυση της διαφοράς

δυναμικού, που προκαλεί όλο και μεγαλύτερη αύξηση του ρεύματος κλίσης μέχρι τελικά να ισούται με το ρεύμα διάχυσης, και ισορροπούν το ένα του άλλου. Έτσι δεν υπάρχει καμία διαφορά μεταξύ του ρεύματος της περιοχής p-τύπου σε σχέση με το ρεύμα της περιοχής n-τύπου.

Η μετατόπιση των Ζωνών, η οποία είναι η διαφορά μεταξύ της θέσης του επιπέδου Fermi στην n-περιοχή και του επιπέδου Fermi στην p-περιοχή, καλείται ενσωματωμένη διαφορά δυναμικού (built in potential),  $V_{bi}$ . Αυτή η ενσωματωμένη τάση (διαφορά δυναμικού) κρατά την πλειονηφία των οπών στην p-περιοχή, και τα ηλεκτρόνια στην n-περιοχή. Παρέχει ένα πιθανό εμπόδιο, το οποίο αποτρέπει το ρεύμα να διαρρέυσει πέρα από τη επαφή.

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

Κάτω από το φως, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στο υλικό n-τύπου και οι οπές στο υλικό p-τύπου παράγοντας τάση μεταξύ των αντίθετων πλευρών της επαφής p-n και των ηλεκτρικών επαφών, καθώς επίσης και ρεύμα μέσω ενός εξωτερικού φορτίου συνδεδεμένου μεταξύ των επαφών.

Το φως που απορροφάτε στη σύνδεση δημιουργεί τα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών των οποίων η συγκέντρωση είναι ανάλογος προς τον αριθμό απορροφημένων φωτονίων με τις ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (Π.χ. του πυριτίου  $E_{gSi-c} = 1.12\text{eV}$ ). Τα ηλεκτρόνια και οι οπές χωρίζονται από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που είναι αρμόδιο για την παραγωγή ενός ηλεκτρικού ρεύματος,  $I_L$ , αποκαλούμενο ως και παραγόμενο φωτόρευμα (Light Generated Current). Παραμελώνοντας το φαινόμενο του επανασυνδυασμού στην περιοχή απογύμνωσης και συμπεριλαμβάνοντας το φαινόμενο της παραγωγής  $\sigma'$  αυτήν την περιοχή, το  $I_L$  μπορεί να εκφραστεί ως:

$$I_L = qA \int_0^W G(x) dx \quad \text{ΕΞ: 2.9}$$

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

$$|I_d| = I_S \left[ e^{\frac{V}{nk_B T}} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ:2.10}$$

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



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

$$I = I_L - I_d = I_L - I_S \left[ e^{\frac{V}{nk_B T}} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ: 2.11}$$

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

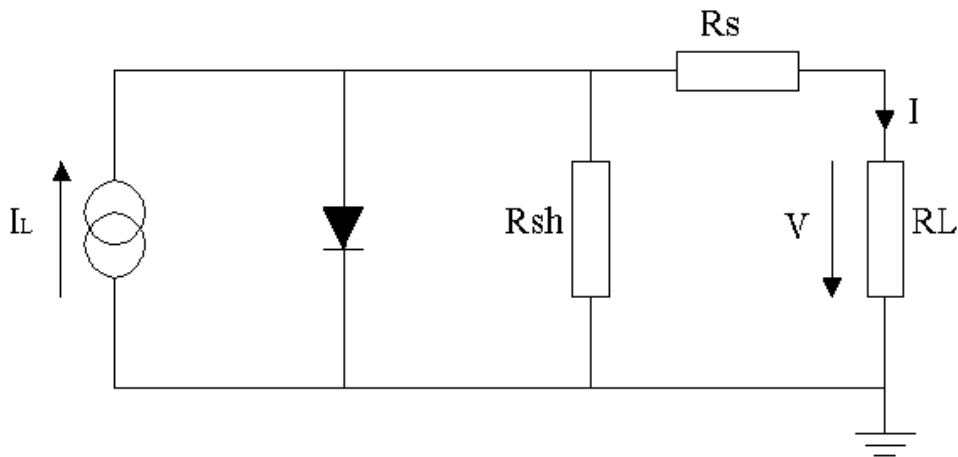
$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q \left\{ \ln \left[ \frac{I_L}{I_S} \right] + 1 \right\}} \quad \text{ΕΞ: 2.12}$$

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

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

$$I = I_S \left\{ e^{\left[ q \left( \frac{V - IR_S}{nk_B T} \right) \right]} - 1 \right\} + \left[ \frac{(V - IR_S)}{R_{SH}} \right] - I_L \quad \text{ΕΞ: 2.13}$$

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



Σχήμα 2.18: Ισοδύναμο Κύκλωμα ΦΒ στοιχείου Επαφής P-N.

Συμπερασματικά, στο τυποποιημένο ΦΒ στοιχείο επαφής p-n, η φώτο-απορρόφηση εμφανίζεται μέσω διέγερσης του χάσματος ζωνών των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, και ως διαχωρισμός φορτίου στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής p-n και της συλλογής φορτίων από τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.

### Εφαρμογές ΦΒ Στοιχείων:

Τα ηλιακά στοιχεία έχουν πολλές εφαρμογές. Ταιριάζουν ιδιαίτερα καλά, και χρήσουν εφαρμογές σε καταστάσεις όπου η ηλεκτρική ενέργεια από ένα Σ.Η.Ε. (Σύστημα Ηλεκτρικής Ενέργειας) δεν είναι διαθέσιμη ή λόγω κόστους αποτρεπτή, όπως συμβαίνει σε απομονωμένα Σ.Η.Ε. ορεινών ή νησιωτικών περιοχών, σε δορυφορικά συστήματα, σε στρατιωτικούς σκοπούς, στα φορητά υπολογιστικά, στα μακρινά ραδιοτηλέφωνα και στις εφαρμογές άντλησης ύδατος. Τα ηλιακά στοιχεία μπορούν που τοποθετηθούν (υπό μορφή ενοτήτων ή ηλιακών συλλεκτών) στις στέγες κτιρίων και να συνδεθούν μέσω ενός αντιστροφέα (inverter) με το ενιαίο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας.

### 2.2.7 Απόδειξη Υπολογισμού Μέγιστης Μεταφοράς Ισχύος ΦΒ.

Το ρεύμα  $I$  που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός ΦΒ στοιχείου υπολογίζεται από την παρακάτω φυσικομαθηματική εξίσωση:

$$I = I_s (e^{V_a / V_t} - 1) - I_{ph} \quad \text{ΕΞ: 2.9}$$

όπου το  $I_s$ :είναι το ρεύμα κόρου της διόδου

το  $I_{ph}$ : είναι το Φωτόρεύμα (που υποτίθεται ότι είναι ανεξάρτητο από την εφαρμοσμένη τάση  $V_a$ ). Αυτή η έκφραση περιλαμβάνει μόνο το ιδανικό ρεύμα

διόδου της διόδου, με αυτόν τον τρόπο αγνοώντας τον επανασυνδυασμό στην περιοχή απογύμνωσης.

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης,  $I_{sc}$ , είναι το ρεύμα σε μία τάση που είναι ίση με  $I_{sc} = -I_{ph}$ . Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι ίση με:

$$V_{oc} = V_a(I = 0) = V_t \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \cong V_t \ln \frac{I_{ph}}{I_s} \quad \text{ΕΞ: 2.10}$$

Έτσι η Ολική Αποδιδόμενη Ισχύς δίνεται από:

$$P = V_a I = I_s V_a (e^{V_a/V_t} - 1) - I_{ph} V_a \quad \text{ΕΞ: 2.11}$$

Η Μέγιστη Ισχύς εμφανίζεται  $dP/dV_a = 0$ . Η τάση και η τρέχουσα αντιστοιχία στο Μέγιστο Σημείο Ισχύος είναι  $V_m$  και  $I_m$ .

$$\frac{dP}{dV_a} = 0 = I_s (e^{V_m/V_t} - 1) - I_{ph} + \frac{I_s V_m}{V_t} e^{V_m/V_t} \quad \text{ΕΞ: 2.12}$$

Από τα παραπάνω υπολογίζοντας για την μέγιστη τάση  $V_m$  έχουμε ότι:

$$V_m = V_t \ln\left[\frac{I_{ph} + I_s}{I_s} \frac{1}{1 + \frac{V_m}{V_t}}\right] \cong V_t \left[\frac{V_{oc}}{V_t} - \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right)\right] \quad \text{ΕΞ: 2.13}$$

Μια ακριβέστερη λύση λαμβάνεται με την επίλυση αυτής της εξίσωσης και την αντικατάσταση στις εξισώσεις (2.9) και (2.12). Η μέγιστη δύναμη μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$P_m = I_m V_m \cong -I_{ph} \left(1 - \frac{V_t}{V_m}\right) \left(V_{oc} - V_t \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right)\right) \quad \text{ΕΞ: 2.13}$$

$$P_m \cong -I_{ph} \left(V_{oc} - V_t \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right) - \frac{V_{oc} V_t}{V_m}\right) \quad \text{ΕΞ: 2.14}$$

Έτσι προκύπτει ότι:

$$P_m = -I_{ph} \frac{E_m}{q} \quad \text{ΕΞ: 2.15}$$

Όπου:

$$E_m = q \left(V_{oc} - V_t \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right) - \frac{V_{oc} V_t}{V_m}\right) \quad \text{ΕΞ: 2.16}$$

Η ενέργεια  $E_m$  είναι η ενέργεια ενός φωτονίου, το οποίο μετατρέπεται στην ηλεκτρική ενέργεια στο Μέγιστο Σημείο Λειτουργίας. Το συνολικό φωτόρευμα υπολογίζεται όπως (για ένα συγκεκριμένο Ενεργειακό Χάσμα):

$$J_{ph}(E_g) = q \quad \text{ΕΕ: 2.17}$$

και απόδοση που υπολογίζεται από:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{ph} E_m}{q P_{in}} \quad \text{ΕΕ: 2.18}$$

### 2.2.7.1 Απόδοση μετατροπής υπό μονοχρωματικό φωτισμό (Conversion Efficiency under Monochromatic Illumination).

Αυτό το μοντέλο πρώτης τάξης παρέχει μια αναλυτική προσέγγιση για την αποδοτικότητα ενός ΦΒ κάτω από μονοχρωματικό φωτισμό. Αρχίζουμε με το αποτέλεσμα της παραγράφου 2.2.7.1:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{ph}}{P_{in}} (V_{oc} - V_f \ln(1 + \frac{V_m}{V_f}) - \frac{V_{oc} V_f}{V_m}) \quad \text{ΕΕ: 2.18}$$

και αντικαταστήστε το  $V_{oc}$  από τη μεγαλύτερη πιθανή τάση ανοικτού κυκλώματος,  $E_g/q$ , δίνει:

$$V_m = \frac{E_g}{q} - V_f \ln(1 + \frac{E_g}{kT}) \quad \text{ΕΕ: 2.19}$$

και

$$\eta = \frac{I_{ph} V_m}{P_{in}} = [1 - \frac{2kT}{E_g} \ln(1 + \frac{E_g}{kT})] \quad \text{ΕΕ: 2.20}$$

(Π.χ. για ΦΒ Στοιχείο GaAs σε θερμοκρασία  $T=300K$  και  $E_g/q=55$  ώστε η απόδοση να ανέρχεται σε  $\eta=85\%$ ).

### 2.2.7.2 Επίδραση της διάχυσης και του επανασυνδυασμού σ' ένα ΦΒ.

Σχέση Φωτορεύματος-Τάσεως:

$$0 = D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + \mu_n \mathcal{E} \frac{dn}{dx} - \frac{n}{\tau} + g_{op} \quad \text{ΕΕ: 2.21}$$

(παρόμοια εξίσωση και για τις οπές).

Το Φωτόρευμα λαμβάνεται από την παρακάτω εξίσωση ως:

$$I_{ph}(V_a) = \frac{qA}{d^2} (\mathcal{H} - V_a) \int_0^d (\mu_{ph} n + \mu_p p) dx \quad \text{ΕΞ: 2.22}$$

Μόλις ληφθεί αυτό το φωτόρευμα τότε το συνολικό ρεύμα λαμβάνεται από:

$$I = I_s (e^{V_a / V_t} - 1) - I_{ph}(V_a) \quad \text{ΕΞ: 2.23}$$

### 2.2.7.3 Φασματική Απόκριση (Spectral Response).

Λόγω της εξάρτησης του μήκους κύματος από τον συντελεστή απορρόφησης το ένα αναμένει τα πιο σύντομα μήκη κύματος για να απορροφηθεί κοντά στην επιφάνεια ενώ τα πιο μακρά μήκη κύματος απορροφώνται βαθιά σε μεγάλη ποσότητα. Η επιφανειακή επανασύνδεση επομένως θα είναι σημαντικότερη για τα σύντομα μήκη κύματος ενώ η επανασύνδεση στη σχεδόν-ουδέτερη περιοχή είναι σημαντικότερη για τα πιο μακρά μήκη κύματος.

### 2.2.7.4 Επιρροή από την εν σειρά αντίσταση.

Η τιμή της τάσεως εξόδου υπολογίζεται από την σχέση:

$$V_{ext} = V_a + IR_s \quad \text{ΕΞ: 2.24}$$

όπου I το ρεύμα που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός ΦΒ στοιχείου:

$$I = I_s (e^{V_a / V_t} - 1) - I_{ph} \quad \text{ΕΞ: 2.25}$$

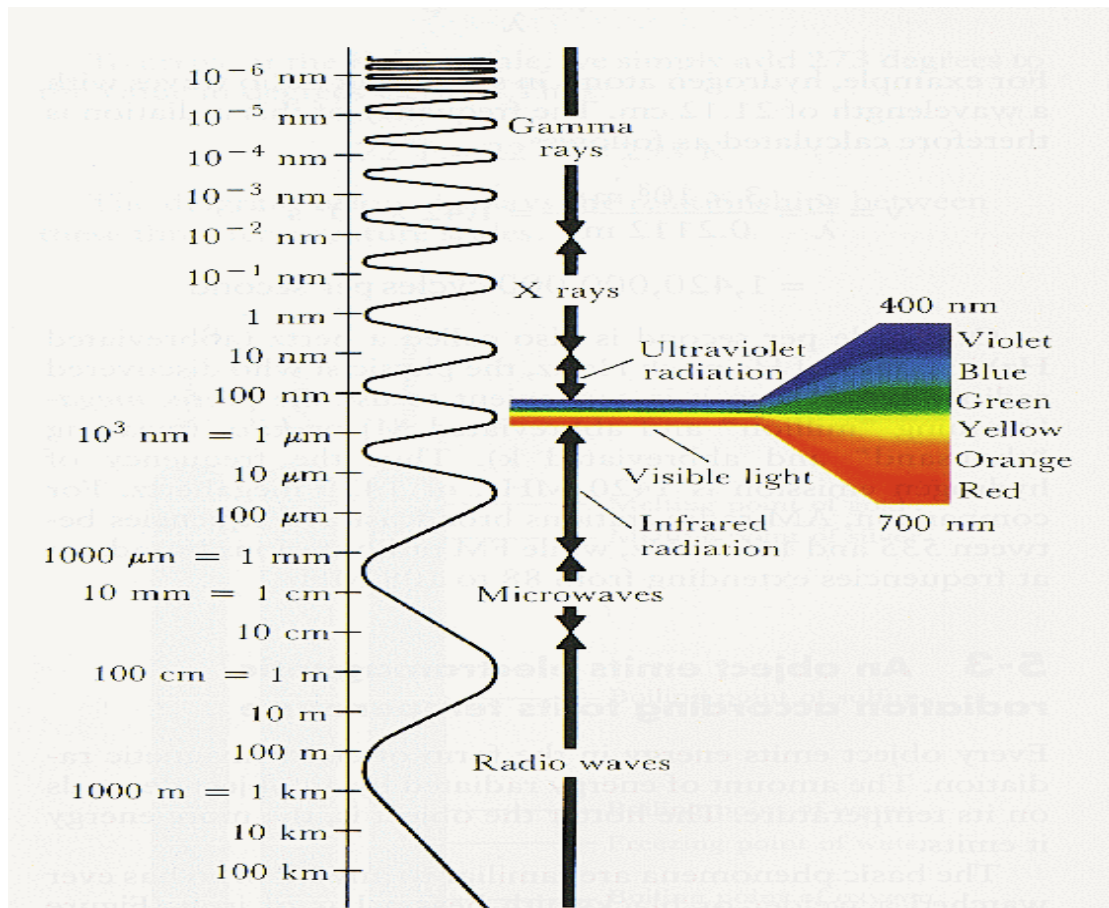
με ισχύ εξόδου της διάταξης:

$$P = V_{ext} I \quad \text{ΕΞ: 2.26}$$

## 2.2.8 Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία (Electromagnetic Radiation).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ενέργεια που διαδίδεται μέσω του **κενού** (free space) ή μέσω κάποιου υλικού μέσου (πχ γυαλί, πλαστικό-πολυμερές, υγρά κ.α.) υπό μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, όπως τα ραδιοκύματα (radio waves), το ορατό φως (visible light), και οι ακτίνες γάμα (Gamma rays). Ο όρος αναφέρεται επίσης στην εκπομπή και τη μετάδοση τέτοιας ενέργειας ακτινοβολίας.

Το μήκος κύματος του φωτός καθορίζει τα χαρακτηριστικά του! Τα σύντομα μήκη κύματος είναι υψηλής ενέργειας Gamma-rays και οι ακτίνες X (X-rays), μακρά μήκη κύματος είναι τα ραδιοκύματα, και ου το κάθε εξής. Ολόκληρη η σειρά των μηκών κύματος καλείται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.



Σχήμα 2.20 : Το Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα και τα διάφορα Μήκη Κύματος που χαρακτηρίζουν το είδος της κάθε ακτινοβολίας.

Το 1887 ο Γερμανικός φυσικός Heinrich Hertz, παρείχε την πειραματική επιβεβαίωση των ιδεών του J.C. Maxwell με την παραγωγή των πρώτων προκαλούμενων από τον άνθρωπο ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που αποσκοπούσε στην έρευνα των ιδιοτήτων τους. Οι επόμενες μελέτες οδήγησαν σε μια ευρύτερη κατανόηση της φύσης και της προέλευσης της ενέργειας της ακτινοβολίας.

Έχει καθοριστεί ότι τα χρονικά μεταβαλλόμενα (time-varying) ηλεκτρικά πεδία μπορούν να προκαλέσουν μαγνητικά πεδία και ότι τα χρονικά μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία μπορούν με τον ίδιο τρόπο να προκαλέσουν τα ηλεκτρικά πεδία. Επειδή τέτοια ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία παράγουν το ένα το άλλο, εμφανίζονται από κοινού, και μαζί διαδίδουν ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι ένα εγκάρσιο κύμα δεδομένου ότι το ηλεκτρικό πεδίο και το μαγνητικό πεδίο σε οποιοδήποτε σημείο και ο χρόνος στο κύμα είναι κάθετοι το ένα στο άλλο καθώς επίσης και στην κατεύθυνση της διάδοσης. Στο κενό (δηλ., σ' ένα διάστημα που είναι απολύτως απαλλαγμένο της ύλης), τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα διαδίδουν πάντα με την ίδια ταχύτητα--αυτή του φωτός ( $299.792.458$  m/s)--ανεξάρτητος της ταχύτητας του παρατηρητή ή της πηγής των κυμάτων.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, εντούτοις, έχει σωματιδιακές ιδιότητες εκτός από εκείνες που συνδέονται με την κίνηση των κυμάτων. Κβαντοποιείται για μια δεδομένη συχνότητα, η ενέργειά της εμφανίζεται ως χρόνοι  $h=6.63 \cdot 10^{-34}$  J/s ακέραιων αριθμών, στους οποίους το  $h$  είναι η θεμελιώδης σταθερά της φύσης γνωστή ως σταθερά Planck. Ένα κβάντο (quark) της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας καλείται φωτόνιο (photon). Το ορατό φως και άλλες μορφές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

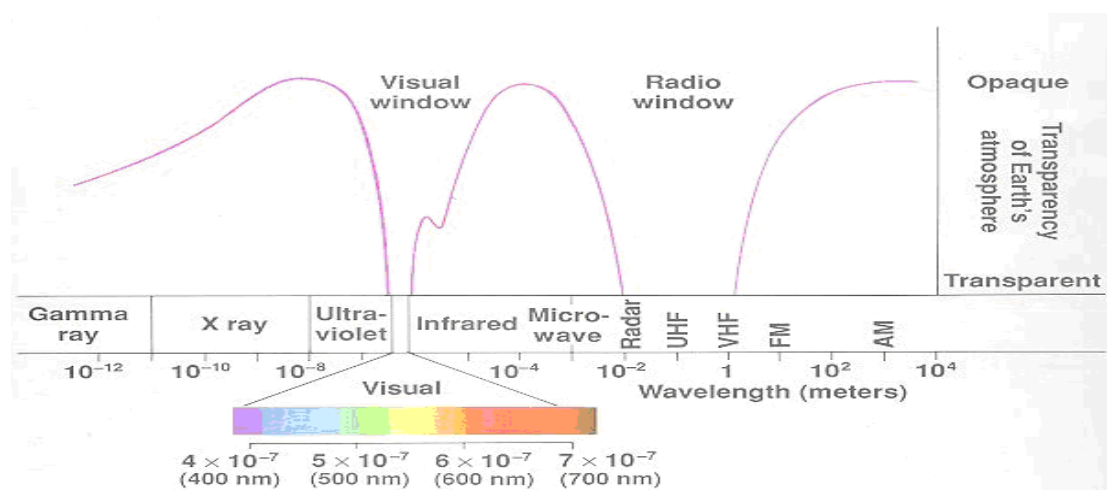
μπορούν να θεωρηθούν ως ροή φωτονίων, με την ενέργεια φωτονίων άμεσα ανάλογη προς τη συχνότητα.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει τις ιδιότητες από κοινού με άλλες μορφές κυμάτων όπως η ανάκλαση (reflection), η διάθλαση (refraction-diffraction), και η παρέμβαση (interference). Επιπλέον, μπορεί να χαρακτηριστεί από τη συχνότητα με την οποία ποικίλλει με την πάροδο του χρόνου ή από το μήκος κύματός του.

Η αντανάκλαση είναι η απότομη αλλαγή στην κατεύθυνση της διάδοσης ενός κύματος που χτυπά το όριο μεταξύ των διαφορετικών μέσων. Τουλάχιστον μέρος της επικείμενης διαταραχής κυμάτων παραμένει στο ίδιο υλικό μέσο. Η γωνία μεταξύ της κατεύθυνσης της κίνησης του επικείμενου κύματος και μιας καθέτου στην απεικονίζοντας επιφάνεια (γωνία της πρόσπτωσης) είναι ίση με τη γωνία μεταξύ της κατεύθυνσης της κίνησης του απεικονισμένου κύματος και μιας καθέτου (γωνία της αντανάκλασης). Η αντανάκλαση στα τραχιά, ή ανώμαλα, όρια είναι διάχυτη. Η ανακλαστικότητα ενός υλικού επιφάνειας είναι το μέρος της ενέργειας του επικείμενου κύματος που απεικονίζεται από την.

Η διάθλαση είναι η αλλαγή στην κατεύθυνση ενός κύματος που περνά από ένα μέσο σε άλλο που προκαλείται από την αλλαγή της στην ταχύτητα.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των διαφορετικών συχνοτήτων αλληλεπιδρά με την ύλη διαφορετικά. Το κενό είναι το μόνο ένα τέλεια διαφανές μέσο, και όλα τα υλικά μέσα απορροφούν έντονα μερικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Όπως το μόριο του οξυγόνου ( $O_2$ ), το όζον ( $O_3$ ), και το μόριο του άζωτο ( $N_2$ ), η γήινη ατμόσφαιρα είναι σχεδόν τελείως διαφανής στις υπέρυθρες ακτίνες όλων των συχνοτήτων, αλλά απορροφούν έντονα το υπεριώδες φως, τις ακτίνες X, και τις ακτίνες  $\gamma$ . Η συχνότητα (ή ενέργεια ίση με το  $h\nu$ ) των ακτίνων X είναι ουσιαστικά υψηλότερη από αυτή του ορατού φωτός, και έτσι οι ακτίνες X είναι σε θέση να διαπεράσουν πολλά υλικά που δεν διαβιβάζουν το φως.



Σχήμα 2.22 : «Παράθυρα» Απορροφήσεων Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος.

### 2.2.9 Καμπύλη Planck (Planck's curve).

Ένα από τα αρχικά αποτελέσματα από τον τομέα της φασματοσκοπίας ήταν η ανακάλυψη για το πώς η ενέργεια από ένα αντικείμενο (το φάσμα του) αλλάζει με τη θερμοκρασία. Ο Νόμος Stefan-Boltzmann δηλώνει ότι το ποσό ενέργειας που εκπέμπεται από ένα σώμα αυξάνεται με την τέταρτη δύναμη της απόλυτης

θερμοκρασίας του. Η κατανομή του μήκους κύματος ή της συχνότητας της ακτινοβολίας ενός μέλανος σώματος (blackbody) μελετήθηκε στα 1890 από το Γερμανό φυσικό Wilhelm Wien, που είχε την ιδέα να χρησιμοποιήσει ως καλή προσέγγιση για ιδανικό μέλαν σώμα «έναν φούρνο με μια μικρή οπή» που στο εσωτερικό του παγιδεύει την οποιαδήποτε ακτινοβολία που εισάγεται στη μικρή οπή και είναι διασπαρμένη και απεικονισμένη από τους εσωτερικούς τοίχους του φούρνου τόσο συχνά ότι σχεδόν όλη η εισερχόμενη ακτινοβολία απορροφάται και η πιθανότητα από μερικές από την που βρίσκει την έξοδό της οπής μπορεί πάλι να γίνει υπερβολικά μικρή.

Η ακτινοβολία που βγαίνει από αυτήν την τρύπα είναι έπειτα πολύ κοντά στη ισορροπίας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία φούρνου. Ο Wien διαπίστωσε ότι η ενέργεια της ακτινοβολίας  $dW$  ανά διάστημα  $d$  μήκους κύματος έχει ένα μέγιστο σε ένα ορισμένο μήκος κύματος  $m$  και ότι οι μέγιστες μετατοπίσεις στα πιο σύντομα μήκη κύματος ως θερμοκρασία  $T$  αυξάνονται!!!

Ο Νόμος του Wien:

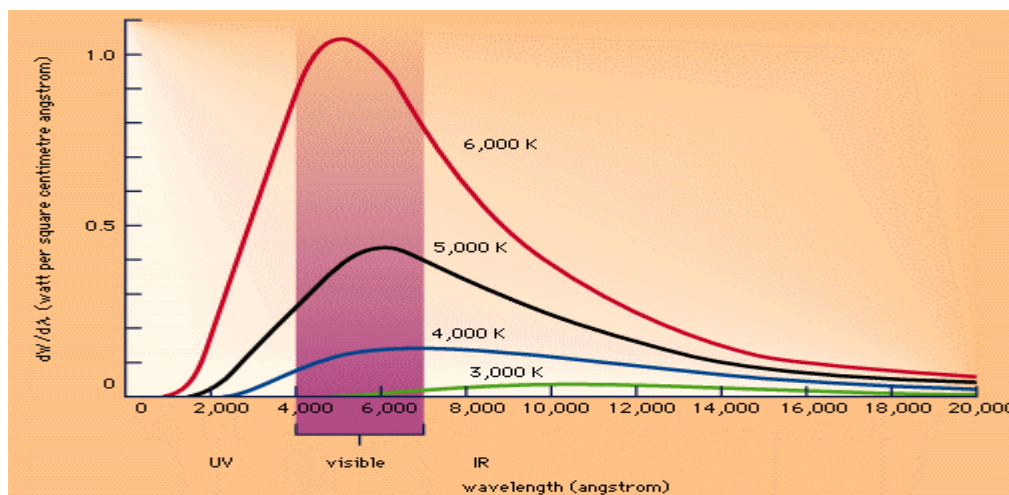
$$\lambda_{\max} T = 2.769,6 \text{ σταθερό}$$

ή από το νόμο του Stefan:

$$L_{\text{bol}} = A\sigma T^4$$

(όπου το  $A$  είναι η επιφάνεια του σώματος,  $4\pi R^2$ ).

Σ' αυτήν την περίπτωση η μετατόπιση της μέγιστης αιχμής της ενέργειας εκπομπής προς τα μήκη κύματος υψηλότερων ενεργειών (το πιο μπλε φως) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται η ενέργεια από ένα αντικείμενο (ένα αστέρι, ένα κομμάτι του μετάλλου, ένα ανθρώπινο σώμα) παίρνει μια ιδιαίτερη μορφή αποκαλούμενη καμπύλη Planck, που παρουσιάστηκε στην ακόλουθη πλοκή της ενέργειας εναντίον του μήκους κύματος παρατηρήστε ότι όλα τα αντικείμενα εκπέμπουν όλα τα είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

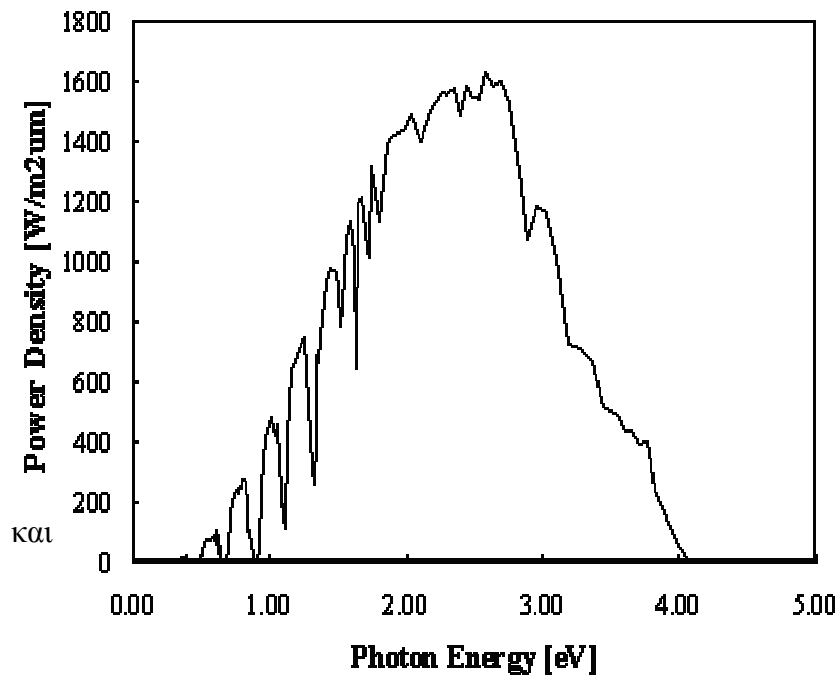


Σχήμα 2.23 : Η καμπύλη Planck για σώματα θερμοκρασιών  $T=3000$  K έως και  $T=6000$  K.

Εκτός από, τα «δροσερά» αντικείμενα (πχ. ανθρώπους) που εκπέμπουν ελάχιστα στα μικρά μήκη κύματος (ακτίνες X) και τα μακρά μήκη κύματος (ραδιοκύματα). Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς μας βγαίνει στις υπέρυθρες ακτίνες (η μέγιστη εκπομπή μας είναι σε  $\lambda_{\max}=10\mu\text{m}$ ).

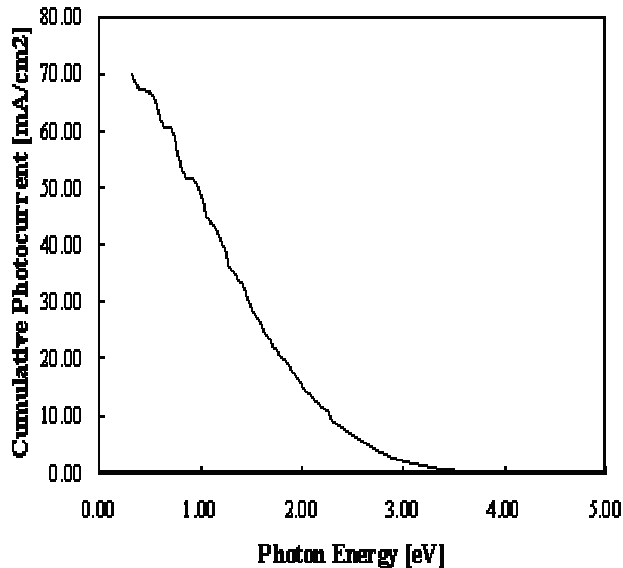


2.2.10 Ηλιακό Φάσμα (Solar Spectrum).



Το ηλιακό φάσμα όπως «διαβάζεται» από τους αισθητήρες ενός δορυφόρου αναφέρεται ως **AM0** φάσμα (όπου AM= Air Mass δηλώνει τη Μάζα Αέρα) και εγκαθιστά το φάσμα ενός Μέλανος Σώματος σε  $T_H=5800K$  με μέγιστο μήκος κύματος  $\lambda_{max}=480nm$  πυκνότητα ισχύος  $J=1353W/m^2$ .

Σχήμα 2.24: AM0 Ηλιακό Φάσμα  $J=1353 W/m^2$ ,  $T=5800 K$



Το ηλιακό φάσμα όπως παρατηρείται στη γη τροποποιείται λόγω απορρόφησης στην ατμόσφαιρα. Για AM1 (κανονική επίπτωση) την πυκνότητα ισχύος μειώνεται σε  $925 W/cm^2$  ενώ για AM1.5 ( $45^\circ$  επάνω από τον ορίζοντα) η πυκνότητα ισχύος είναι  $844 W/m^2$ .

Οι παρατυπίες στο φάσμα οφείλονται στην απορρόφηση στις συγκεκριμένες ενέργειες φωτονίων.

Σχήμα 2.24 Το αντίστοιχο Φωτόρευμα (photocurrent) παρουσιάζεται στο σχήμα ως συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> :

### Οργανικοί Ημιαγωγοί (Organic Semiconductors).

#### 3.1 Ημιαγώγιμα Πολυμερή.

##### 3.1.1 Εισαγωγή.

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

Μαζί με τις ηλεκτρικές ιδιότητες έρχονται τα πλεονεκτήματα των Ενδογενών πολυμερών, όπως το χαμηλότερο κόστος κατασκευής, τη χαμηλή τοξικότητα και την ευκολία εναπόθεσης σε μεγάλης επιφάνειας εύκαμπτα υποστρώματα, χαμηλού βάρους.

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

Η μοναδική ιδιότητα των Συζυγών Πολυμερών είναι η παρουσία των διπλών δεσμών κατά μήκος της πολυμερούς αλυσίδας (backbone). Κατά την Συζυγία, οι δεσμοί των ατόμων Άνθρακα εναλλάσσονται σε απλούς και διπλούς. Κάθε δεσμός περιέχει ένα περιορισμένο (localised) π-δεσμό (π-bond) που περιέχει ένα ισχυρό χημικό δεσμό. Ακόμη κάθε διπλός δεσμός εμπεριέχει ένα *λιγότερο* ισχυρό π-δεσμό που είναι ασθενέστερος.

Ρίχνοντας μία ματιά στην ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Άνθρακα θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε την συμπεριφορά τους στο χημικό δεσμό. Η ηλεκτρονική δομή του C είναι  $1s^2 2s^2 2p^2$ , έχοντας 6 ηλεκτρόνια εκ των οποίων 4 καθίσταται δυνατόν να συνάψουν δεσμούς. Τα δύο 1s ηλεκτρόνια αναφέρονται ως ηλεκτρόνια σθένους (core electrons) ενώ τα υπόλοιπα 4 είναι ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons).

Αυτό έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου του άνθρακα να επιδεικνύουν Υβριδισμό, σαν συνέπεια της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή παραπάνω 2s ηλεκτρονίων σε μία κενή 2p στιβάδα. Αυτό εξαρτάται από το πώς τα 4 ηλεκτρόνια σθένους επιδεικνύουν υβριδισμό ( $sp$ , ή  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Στα Συζυγή Πολυμερή 3 από αυτά τα ηλεκτρόνια 2 με 2p ( $2p_x$  και  $2p_y$ ) και 1 με 2s χαρακτήρα αντίστοιχα, δημιουργούν 3  $sp^2$  υβριδικού χαρακτήρα στιβάδες. Αυτές δημιουργούν 3 λοβούς διευθυνόμενους συμμετρικά στο xy-επίπεδο. Από αυτά, τα 2 θα σχηματίσουν την «ραχοκοκαλιά» του σ-τύπου δεσμού, και το 3<sup>ο</sup> θα ενωθεί με ένα άτομο Υδρογόνου.

Το 4<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο σθένους που απομένει θα σχηματίσει το  $p_z$  τροχιακό κάθετο ως προς το επίπεδο του σ-τύπου δεσμών, απομονωμένο από το όλο μόριο. Τα  $p_z$  ηλεκτρόνια θα σχηματίσουν π-τύπου δεσμούς με τα γειτονικά άτομα άνθρακα.

Το συγκεκριμένο σύστημα αλληλεπιδρόμενων  $p_z$ -τροχιακών καλείται Συζυγές π-σύστημα. Τα ηλεκτρόνια του π-συστήματος μπορούν να κινηθούν ελεύθερα για ορισμένη απόσταση, η οποία ορίζει το Συζυγές μήκος (Conjugation Length).

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

### 3.1.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Συζυγών Πολυμερών.

Βάση των Ηλεκτρονικών Ιδιοτήτων τους τα Συζυγή Πολυμερή ορίζονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί και η Ενεργειακή Δομή (Band Structure) τους είναι ανάλογη αυτής των ανόργανων υλικών. Η προέλευση αυτών των ημιαγωγικών ιδιοτήτων των συζυγών πολυμερών σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά των π-τύπου δεσμών τους.

Κατ' αρχάς οι π-τύπου δεσμοί απομονώνονται από το όλο μόριο και έπειτα, η κβαντική μηχανική επικάλυψη των  $p_z$  τροχιακών 2 ατόμων άνθρακα διαχωρίζει τον εκφυλισμό τους και έτσι παράγονται 2 «νέα» τροχιακά, ένα δεσμευμένο (bonding) π-τύπου τροχιακό και ένα αδέσμευτο (antibonding)  $\pi^*$ .

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

Σε μια αλυσίδα πολυμερούς, ορισμένα ηλεκτρόνια συμβάλουν στο π-σύστημα με αποτέλεσμα τα δεσμευμένα και αδέσμευτα τροχιακά να γίνονται περαιτέρω εκφυλισμένα. Αυτό συνεπάγεται στην δημιουργία ευρέων και σχεδόν-συνεχών (quasi-continuous) Ενεργειακών Ζωνών.

Αναλόγως όπως παρατηρείται με τη Ζώνη Σθένους και τη Ζώνη Αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς, η κατειλημμένη π-Ζώνη διαμορφώνει Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital) και η Μη-Κατειλημμένη  $\pi^*$ -Ζώνη διαμορφώνει το Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) του πολυμερούς.

Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των παρακείμενων τροχιακών  $p_z$  και του αριθμού συμμετοχής ηλεκτρονίων στο π-σύστημα αυξάνουν, τα πλάτη των Ζωνών γίνονται ευρύτερα, και το ενεργειακό-χάσμα  $E_{PBG}$  μεταξύ τους μειώνεται.

Η Διαφορά Ενέργειας μεταξύ του Ενεργειακού Επιπέδου HOMO και LUMO ορίζεται ως το Ενεργειακό Χάσμα του Πολυμερούς  $E$  (Bandgap), και καθορίζει τις Οπτικοηλεκτρονικές Ιδιότητες των Συζυγών Πολυμερών η τιμή της οποίας ποικίλλει μεταξύ Συζυγών Πολυμερών ανάλογα με τη Γεωμετρία και τον Τύπο των Μονομερών Μονάδων που απαρτίζουν το Πολυμερές Σώμα.

Τα Ενεργειακά Χάσματα κυμνώνονται μεταξύ  $1,5 \leq E \leq 3,5$  eV, δηλώνοντας ότι τα περισσότερα από τα πολυμερή σώματα είναι ενεργά στην ορατή περιοχή.

Κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ότι ο τρόπος που το Φ/Β Φαινόμενο λαμβάνει χώρα σ' ένα οργανικής φύσεως ημιαγωγό μπορεί να κατανοηθεί πάραυτα εάν το συγκρίνουμε με τον τρόπο λειτουργίας και τις ηλεκτρονικές διαδικασίες που αναπτύσσονται σ' ένα συμβατικό ημιαγωγικό υλικό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από την Ζώνη Σθένους στη Ζώνη αγωγιμότητας (ανόργανοι ημιαγωγοί) είναι ισοδύναμο με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από ένα δεσμευμένο τροχιακό σ' ένα αδέσμευτο, με παροχή ενέργειας (υπό μρφή φωτονίου) μεγαλύτερη από το Ενεργειακό Χάσμα  $E_{PH} \geq E$  και στις δύο περιπτώσεις.

Σε μία πραγματική Πολυμερική Αλυσίδα η Συζυγία δυστυχώς δεν διατηρείται είς όλο το της το μήκος, για τον λόγο του ότι ατέλειες και δυσμορφίες εμποδίζουν τη τροχιακή επικάλυψη. Αντιθέτως, θα υπάρξουν μία σειρά από τμήματα αλυσίδας, που το καθένα χαρακτηρίζονται από διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων και εμφανίζει διαφορετικό Ενεργειακό Χάσμα.

Έτσι έπεται ότι θα έχουμε Κοντά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που εμφανίζουν Φαρδύ Ενεργειακό Χάσμα, και Μακρά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που θα χαρακτηρίζονται από Στενό Ενεργειακό Χάσμα.

Στους στερεούς κρυστάλλους έχουμε μία *τρισδιάστατη* (3-D) ηλεκτρονική δομή αντίστοιχη της *τρισδιάστατης* (3-D) φύσεως του κρυστάλλου. Στην ουσία τα πολυμερή είναι *μονοδιάστατα* (1-D) συστήματα.

Λόγω της πολύ μακριάς αλυσίδας των ατόμων, που αυτά αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους, και τη μικρή αλληλεπίδραση με τις γειτονικές πολυμερείς αλυσίδες.

Κυρίως, υπάρχει μια ισχυρή σύζευξη μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της ιδιαίτερης διαμόρφωσης της πολυμερούς αλυσίδας. Συγκεκριμένα υπάρχει ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της σχετικής χαρακτηριστικής διαμόρφωσης της πολυμερικής αλυσίδας.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μία σωρεία απο διεγερμένες καταστάσεις όπως τα *solitons*, *polarons*, *bipolarons* και *excitons*, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις του πολυμερούς σώματος σε συνδυασμό με τις σχετικές διαστρεβλώσεις πλέγματός τους.

### 3.1.2.1 Solitons.

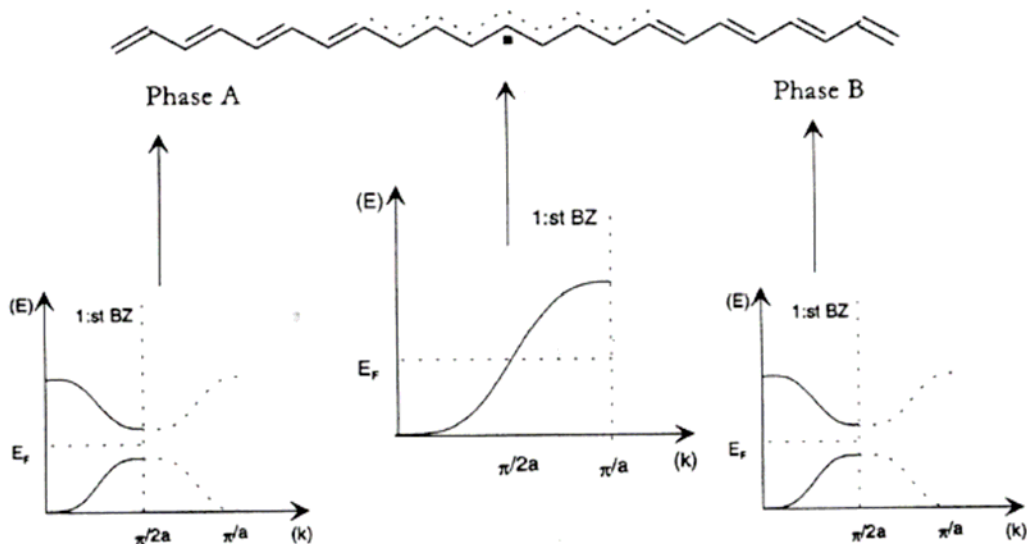
Όπως προαναφέραμε μία Συζυγικά Πολυμερική Αλυσίδα δεν είναι τέλεια, όσον αφορά την δομή, καθώς ανωμαλίες δομικής αλληλουχίας είναι αρκετά εμφανή!!! Αυτές οι ανωμαλίες μπορεί να εμφανιστούν κατά την *χημική σύνθεση*, από *φωτοδιέγερση* (*photoexcitation*), *χημικό εμπλουτισμό* ή από *έγχυση φορτίου*.

Επομένως, είναι πολύ πιθανό να εμφανισθούν διακοπές στην Συζυγία κατά μήκος της αλυσίδας! Αυτή η δομική ατέλεια θεωρείται άμεσα συνδεδεμένη με το περιορισμένο Ηλεκτρονικό Επίπεδο και με ενέργεια ισότιμη του μέσου του Ενεργειακού Χάσματος (bandgap), του *Θεμελιώδους Επιπέδου* (**Ground State**) (Κατάσταση Ελάχιστης Ενέργειας).

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

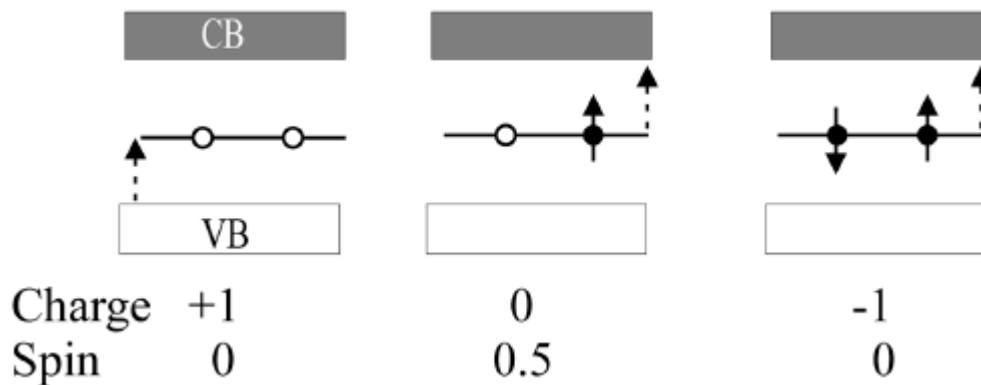
Στα συζυγικά πολυμερή σώματα, αυτό το Θεμελιώδες Επίπεδο έχει δύο διαμορφώσεις με καθεμία ίδια (έχει ένα εκφυλισμένο επίγειο επίπεδο) ή διαφορετική ενέργεια (μη-εκφυλισμένο επίπεδο), ανάλογα με τη γεωμετρική διαμόρφωσή τους.

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



Σχήμα 3.2 : Μια περιοχή μετάβασης που δημιουργείται από δύο διαφορετικούς δεσμούς που εναλλάσσονται φάσεις A και το B καθώς και το σχηματικό σκίτσο της δομής ζωνών για τις διαφορετικές περιοχές. Σημειώστε ότι μέσα στη περιοχή μετάβασης, όπου τα μήκη των δεσμών είναι ίσα, η ζώνη είναι συμπληρωμένη κατά το ήμισυ με την πυκνότητα των επιπέδων στο Fermi επίπεδο.

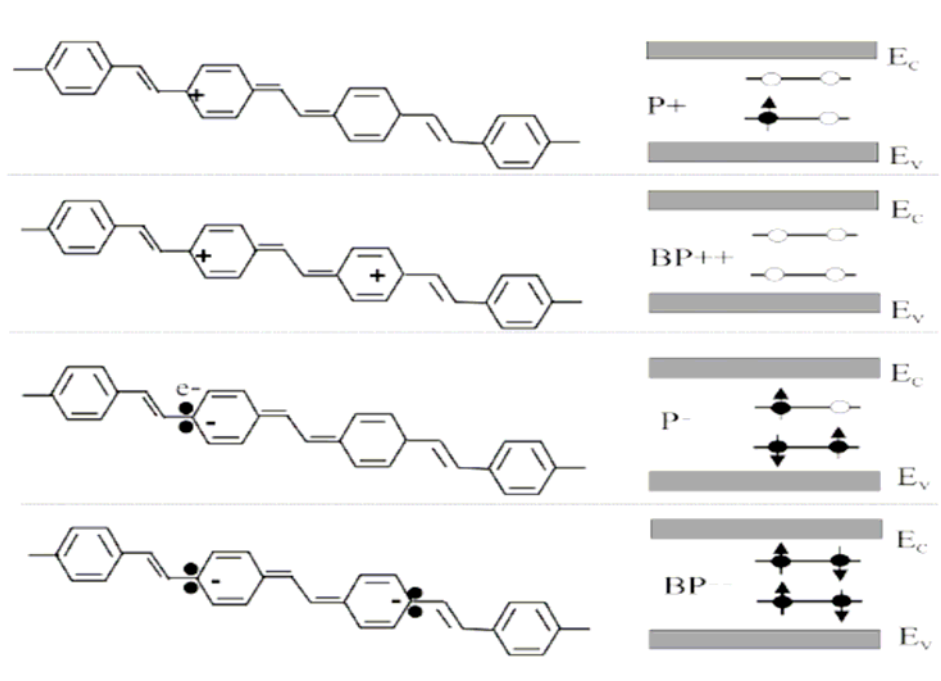
Ως εκ τούτου, το *soliton* αντιπροσωπεύεται ως η περιοχή μετάβασης μεταξύ δύο περιοχών με εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς. Μέσα στην περιοχή μετάβασης το μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι σχεδόν τα ίδια σε αντίθεση με τις διμερές διπλές και απλές περιοχές δεσμών γύρω από την περιοχή μετάβασης. Αυτό το νέο ενεργειακό επίπεδο μπορεί να εξομαλύνει (accommodate) είτε 1 είτε 2 ηλεκτρόνια. Εάν ένα αταίριαστο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μόνο αυτό το επίπεδο, έπειτα το soliton είναι ουδέτερο και φέρει 0,5 τροχιακό (spin). Τα άλλα δύο πιθανά επίπεδα είναι «φορτισμένα επίπεδα» με κανένα και δύο ηλεκτρόνια αντίστοιχα, αλλά χωρίς οποιοδήποτε πλήρες τροχιακό (spin).



Σχήμα 3.3: Οι τρεις καταστάσεις ενός soliton: θετικά φορτισμένος, ουδέτερος και αρνητικά φορτισμένος. Μόνο το ουδέτερο soliton φέρει ένα spin. Επίσης επιδεικνύονται οι πιθανές μεταβάσεις στα και από τα ημίκενα (mid-gap) επίπεδα.

### 3.1.2.2 Polarons – Bipolarons.

Στην κατηγορία των Πολυμερών Σωμάτων με Μη-Εκφυλισμένο Θεμελιώδες Επίπεδο, όπως η Πολυ(φενυλίνη βινυλίνη) [Poly(phenylene vinylene)] (PPV), μια απλή ανταλλαγή των απλών και διπλών δεσμών δεν αναπαράγει το ίδιο γεωμετρικό επίπεδο. Αντ' αυτού, η ενέργεια του επιπέδου που παράγεται από την ανταλλαγή εκθέτει πάντα μια ενέργεια υψηλότερου **θεμελιώδους επιπέδου**, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 : Σχηματική αναπαράσταση Επιπέδων Polaron και Bipolaron σε PPV.

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

Αυτή η αύξηση στην ενέργεια του **θεμελιώδους επιπέδου**, οδηγεί σε μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κινούμενων *solitons*, με συνέπεια μία δέσμευση (bonding) και μία αποδέσμευση (anti-bonding) των δύο αλληλεπιδρόμενων επιπέδων. Δύο νέα επίπεδα, ένας συμμετρικός και ένας ασύμμετρος συνδυασμός επιπέδων διαμορφώνονται με ενέργειες που βρίσκονται μέσα στο ειδήλλως απαγορευμένο χάσμα των ενεργειακών ζωνών.

Ανάλογα με το εμπλεκόμενο ποσό φορτίου, θα υπάρξει ένα απλό ή διπλό φορτισμένο επίπεδο. Το *ενιαίο φορτισμένο επίπεδο* (*single-charged state*) καλείται **polaron** και φέρει ένα τροχιακό, ενώ το *διπλά φορτισμένο επίπεδο* (*double-charged state*) καλείται **bipolaron** και δεν φέρει κανένα τροχιακό.

Μια ποιοτικότερη κατανόηση των polaronic φορέων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση PPV, περιέχοντας αρωματικά δαχτυλίδια βενζολίου, ως πρότυπο σύστημα.

Εξετάζοντας για λόγους απλότητας, τον **p-τύπο** μόνο παρατηρούμε ότι εάν ένα ηλεκτρόνιο αφαιρεθεί από την ουδέτερη αλυσίδα, ένας ελεύθερος ριζοσπάστης (ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο με  $\frac{1}{2}$  τροχιακό) και ένα θετικό φορτίο χωρίς τροχιακό δημιουργούνται, συνδεδεμένα το ένα με το άλλο μέσω μιας απομονωμένης

αναδιοργάνωσης δεσμών, η οποία παίρνει την μορφή μιας πενταπλούς (quinoid) ακολουθίας δαχτυλιδιών.

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

Σε περαιτέρω οξείδωση, ο ελεύθερος ριζοσπάστης του **polaron** αφαιρείται και δημιουργείται ένα **dication** (διπλό θετικά φορτισμένο ιόν) αποτελούμενος από δύο θετικά φορτία συνδεδεμένα μέσω της διαστρέβλωσης του επαναλαμβανόμενου δικτυωτού πλέγματος. Αυτή η νέα χωρίς-τροχιακό ατέλεια καλείται **θετικό bipolaron** (*positive bipolaron*,  $BP^{++}$ ).

### 3.1.2.3 Excitons.

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

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

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

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

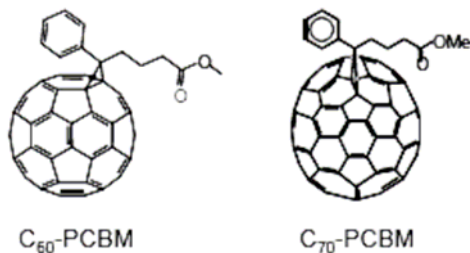
Επίσης, οι όροι **“inter-chain”** και **“intra-chain”** exciton χρησιμοποιούνται για τους πολυμερείς ημιαγωγούς για να δείξουν ότι οι φορείς βρίσκονται σε ίδιες ή διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες αντίστοιχα.

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

### 3.2 Νανοσωλήνες Άνθρακος (Carbon Nanotubes (CNTs)).

#### 3.2.1 Νανοδομές Άνθρακος (Carbon Nanostructures).

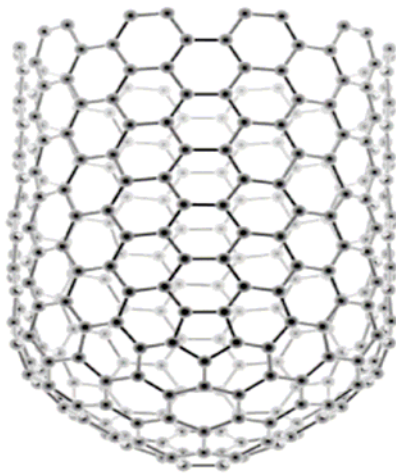
Ο άνθρακας C, είναι ένα αρκετά ενδιαφέρον υλικό λόγω του ευρέος φάσματος διαφορετικών δομών και μορφών που μπορεί να αναπτύξει. Αυτή η ποικιλία οφείλεται στο γεγονός ότι ο άνθρακας είναι σταθερός  $sp^3$ ,  $sp^2$  και  $sp$  υβριδικές μορφές και επίσης κατατάσσεται στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, λόγω του ότι μπορεί να διαμορφώσει σταθερούς διπλούς δεσμούς.



Εκτενέστατη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί σε προηγούμενα έτη για την ανακάλυψη νέων αλλοτροπιών άνθρακα (Carbon Allotropes). Έτσι μας είναι γνωστά τρία αλλότροπα άνθρακα όπως ο γραφίτης (graphene), το διαμάντι (diamond) και οι Φουλλερίνες (fullerenes).

Σχήμα 3.5 : Μόρια Φουλλερίνων  $C_{60}$ -PCBM και  $C_{70}$ -PCBM.

Οι Φουλλερίνες δημιουργούνται υπό την μορφή κλειστών ισοεικοσαεδρικών «κατασκευών» όπως ο  $C_{60}$  και  $C_{70}$ . Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος, (ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον S. Iijima στα NEC Labs) ένα ενδιάμεσο επίπεδο σε σχέση με τις Φουλλερίνες, είναι μόρια και μικρά επίπεδα φύλλα γραφίτη.



(10,10)tube

Οι νανοσωλήνες απαρτίζονται από κοίλους κυλίνδρους γραφίτη κενούς στο εσωτερικό και ενωμένους σε κάθε άκρο.

Τα πειραματικά αποτελέσματα ως τώρα υποδεικνύουν ότι διαθέτουν ιδιαίτερης σημασίας κατασκευαστικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες λόγω της μοναδικής μονοδιάστατης κυλινδρικά συμμετρικής δομής που τους χαρακτηρίζει.

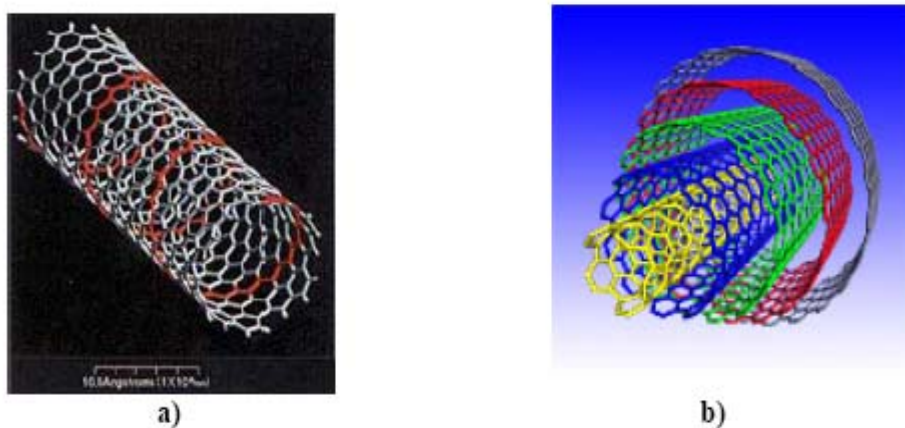
Σχήμα 3.6 : Μορφολογία SWNT (n,m=10,10)



### 3.2.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά Νανοσωλήνων Άνθρακος.

Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος (CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima. Οι υποσχόμενες ηλεκτρικές, μηχανικές, οπτικές, και θερμικές τους ιδιότητες είναι μεγάλης σημασίας, για την βελτίωση της λειτουργικότητάς μελλοντικών συσκευών, μεταξύ αυτών και οι καινούριες (3<sup>ης</sup> γενιάς) **φωτοβολταϊκές κυψέλες**.

Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος έχουν διαφορετική μορφολογία οπότε και μπορούν να διαχωριστούν σε διαφορετικές τάξεις! Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι νανοσωλήνων. Οι *Μόνο-Φλοικοί Νανοσωλήνες Άνθρακος* [*Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)*] και οι *Πόλυ-Φλοικοί Νανοσωλήνες Άνθρακος* [*Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)*].



Σχήμα 3.7 :Παραδείγματα από ένα a) SWNT και b) MWNT (χρήση χρωματικού κώδικα για οπτική διαφοροποίηση).

Οι ιδιότητες των νανοσωλήνων δεν βασίζονται μόνο στον τύπο (Μόνο-Φλοικοί ή Πόλυ-Φλοικοί Νανοσωλήνες ) καθώς και στην κανονικότητα (arrangement) και την διάμετρο των σωλήνων. Εστιάζοντας στην κανονικότητά των *SWNTs*, διακρίνουμε τρεις κατηγορίες σχηματισμών: *Armchair*, *Zigzag* και *Chiral*, όπου οι ιδιότητες της αγωγιμότητας που τους χαρακτηρίζει επηρεάζονται κατά βάση από αυτές τις διαμορφώσεις σχηματισμών.

Για παράδειγμα ο *Armchair* σχηματισμός ενός *SWNT* είναι πάντοτε *μεταλλικά αγωγίμος* ενώ ο *Zigzag* και *Chiral* μπορεί να είναι *μεταλλικά αγωγιμοί* ή *ημιαγωγιμοί*. Όσον αφορά την *Zigzag* διαμόρφωση οι ηλεκτρικές ιδιότητες (αγωγιμη ή ημιαγωγιμη κατάσταση) κρίνονται στην διάμετρο του νανοσωλήνα. Οι νανοσωλήνες άνθρακος επίσης φημίζονται για το υψηλό *Young Modulus*.

Οι ηλεκτρονικές, μοριακές και δομικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακος καθορίζονται επί το πλείστον από την μονοδιάστατη δομή τους. Γενικά οι πιο σημαντικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα αναφέρονται παρακάτω:

**- Ηλεκτρική Αγωγιμότητα:** Νανοσωλήνες Άνθρακος με μικρή διάμετρο είναι είτε ημιαγωγιμοί ή εμφανίζουν αγωγή συμπεριφορά, πράγμα που εξαρτάται από τη χειρομορφία (Chiral Vector). Η μοριακή δομή προκαλεί διαφορές στις ιδιότητες της αγωγιμότητας, η οποία οδηγεί σε μια διαφορετική δομή ενεργειακών ζωνών με αποτέλεσμα να παράγει ένα διαφορετικό χάσμα ζωνών. Οι διαφορές στην αγωγιμότητα μπορούν να προέλθουν από τις ιδιότητες φύλλων γραφίτη. Ένας ( $n, m$ ) νανοσωλήνας εμφανίζεται αγωγίμος όταν τηρείται ο ακόλουθος κανόνας:  $n = m$  ή

$(n-m) = 3i$ , όπου  $i$  ακέραιος αριθμός και  $n$  και  $m$  καθορίζει το νανοσωλήνα. Η αγωγιμότητα καθορίζεται από τις κβαντικές μηχανικές πτυχές και αποδείχθηκε ανεξάρτητη από το μήκος του νανοσωλήνα.

**- Οπτική δραστηριότητα.** Οι θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι εάν η γεωμετρία των νανοσωλήνων αλλάζει, με το να γίνεται μεγαλύτερη, η οπτική δραστηριότητα των *Chiral* νανοσωλήνων εξαφανίζεται. Επιπλέον, άλλες φυσικές ιδιότητες μπορούν να επηρεαστούν από αυτές τις παραμέτρους. Η χρήση της οπτικής δραστηριότητας μπορεί να οδηγήσει σε οπτικές συσκευές στις οποίες *CNTs* διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο. Ο συνδυασμός *CNTs* με τα συζυγικά πολυμερή σώματα προκειμένου να δημιουργηθούν νέου είδους συσκευές είναι ένας μεγάλος τομέας της μελέτης στις μέρες σ' ότι αφορά το πεδίο της έρευνας της σύγχρονης φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

**- Μηχανική Αντοχή.** Οι *CNTs* έχουν το ένα πολύ υψηλό συντελεστή *Young* (*Youngs' Modulus*) στην αξονική τους διεύθυνση. Αυτή η ιδιότητα, καθιστά το νανοσωλήνα πολύ εύκαμπτο λόγω του μεγάλου μήκους του. Επομένως, οι Νανοσωλήνες Άνθρακος χρησιμοποιούνται κατάλληλα σε εφαρμογές για τα αποτελούμενα σύνθετα υλικά εφαρμογών που χρειάζονται τις ανισότροπες ιδιότητες. Η χημική ικανότητα αμέσου αντιδράσεως ενός *CNT* ενισχύεται ως άμεσο αποτέλεσμα της κυρτότητας της επιφάνειας *CNT* σε σχέση με αυτή του φύλλου του γραφήτη.

**- Χημική Ικανότητα.** Η ικανότητα αμέσου αντιδράσεως *CNT* συσχετίζεται άμεσα με την ασυμμετρία του συνδυασμού του π-τροχιακού που προκαλείται από μια αυξανόμενη κυρτότητα. Κατά συνέπεια, μια διάκριση πρέπει να γίνει μεταξύ του πλευρικού τοιχώματος και του τοιχώματος των άκρων ενός νανοσωλήνα. Για τον ίδιο λόγο, μια μικρότερη διάμετρος στο νανοσωλήνα οδηγεί στην αυξανόμενη ικανότητα αμέσου αντιδράσεως. Η ομοιοπολική χημική τροποποίηση είτε στο πλευρικό τοίχωμα είτε των τοιχωμάτων των άκρων ενός νανοσωλήνα έχει παρουσιαστεί να' ναι δυνατή. Πχ. η διαλυτότητα των *CNTs* στους διαφορετικούς διαλύτες μπορεί να ελεγχθεί κατ' αυτό τον τρόπο. Αν και, άμεση έρευνα για τις χημικές τροποποιήσεις στη συμπεριφορά των νανοσωλήνων είναι δύσκολη, ως ακατέργαστα δείγματα δεν είναι ακόμα αρκετά καθαρά.

### **3.2.3 Γενικότερα για τους Νανοσωλήνες Άνθρακος.**

Το ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες άνθρακος έχει υποκινηθεί πολύ από τις ηλεκτρονικές ιδιότητές τους που διαμορφώνεται κατά βάση από μικρές δομικές παραλλαγές. Πιο συγκεκριμένα, η **διάμετρος και ελαστικότητα** (*helicity*) των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα του νανοσωλήνα θεωρούνται να καθορίζουν εάν αυτός θα είναι **αγώγιμος ή ημιαγωγός**. Λόγω της τεράστιας τεχνικής δυσκολίας των μετρήσεων σε μεμονωμένους νανοσωλήνες, εντούτοις, πειραματικές μελέτες έχουν περιοριστεί κυρίως στις μαζικές μετρήσεις, οι οποίες δείχνουν μόνο ότι ένα μέρος των νανοσωλήνων είναι μεταλλικοί ή ημιαγωγοί με μικρό εύρος ενεργειακού χάσματος.

Έχει ανακαλυφθεί ότι κάθε πολυ-πλέγμα νανοσωλήνα έχει μοναδικές ιδιότητες αγωγιμότητας. Μεταλλική και μη μεταλλική συμπεριφορά παρατηρούνται, καθώς επίσης και απότομα άλματα στην αγωγή συμπεριφορά παρατηρούνται με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι διαφορές μεταξύ των ηλεκτρικών ιδιοτήτων διαφορετικών νανοσωλήνων είναι πολύ μεγαλύτερες από το αναμενόμενο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι διαφορές στη γεωμετρία παίζουν έναν πρωταρχικό ρόλο στον καθορισμό της ηλεκτρονικής συμπεριφοράς.

**Οι νανοσωλήνες άνθρακος έχουν θεωρηθεί από την ανακάλυψή τους ως πιθανά μοριακά κβαντικά καλώδια!!!**

Στην περίπτωση των Πόλυ-Φλουικών Νανοσωλήνων Άνθρακα (*MWNTs*), όπου οι νανοσωλήνες τακτοποιούνται σε μία ομοαξονική δομική κατασκευή, οι ηλεκτρικές ιδιότητες μεμονωμένων σωλήνων έχουν αποδειχθεί για να ποικίλουν έντονα από τον ένα νανοσωλήνα στο άλλο, και να χαρακτηρίζονται από την αταξία και την απομόνωση.

Οι Μόνο-Φλουικοί Νανοσωλήνων (*SWNTs*) έχουν πρόσφατα αποκομισθεί με υψηλές παραγωγές και δομική ομοιομορφία. Οι ιδιαίτερες ποικιλίες αυτών των αρκετά συμμετρικών δομών έχουν προβλεφθεί για να είναι μεταλλικά αγωγίμες, με την ηλεκτρική αγωγιμότητα να εμφανίζεται μέσω μόνο δύο ηλεκτρονικών διαδικασιών.

Λόγω της δομικών συμμετρίας και της ακαμψίας των Μόνο-Φλουικών Νανοσωλήνων Άνθρακα, οι μοριακές κυματικές λειτουργίες τους μπορούν να επεκταθούν πέρα από τα όρια του σωλήνα. Μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων των φορέων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ένα νανοσωλήνα ξεχωριστά διαπιστώνουμε ότι **ενεργούν πράγματι ως γνήσια κβαντικά καλώδια!!!**

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα φαίνεται να εμφανίζεται μέσω καλά διακεκριμένων, ηλεκτρονικών καταστάσεων που είναι κβαντικά-μηχανικά συναφείς κατά μήκος του νανοσωλήνα που είναι τουλάχιστον από επαφή σε επαφή (*140nm*).

Δεδομένου ότι μπορούμε να προβλέψουμε από αυτό που αναφέρθηκε ανωτέρω, τα χαρακτηριστικά του νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται από την **χειρομορφία (*Chirality*)**, τη διάμετρο, το μήκος, κ.λπ. Επομένως ο τελευταίος στόχος στη σύνθεση των νανοσωλήνων πρέπει εστιαστεί στον έλεγχο των γεωμετρικών πτυχών των νανοσωλήνων, όπως η θέση και ο προσανατολισμός, και την ατομική δομή τους συμπεριλαμβανομένου του **ολκιμότητα** και της διαμέτρου.

Παγκοσμίως, είναι γνωστές τρεις κοινές μέθοδοι για να σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα, και κάθε μια παράγει το δικό της χαρακτηριστικό τύπο Νανοσωλήνα, και τα μέρη τους *SWNTs* και *MWNTs*. Αυτές οι μέθοδοι είναι γνωστές ως *μέθοδο εκκένωσης τόξων (arc discharge method)*, *μέθοδο εναπόθεσης λέιζερ (laser ablation method)* και την *μέθοδο χημικός εναπόθεσης ατμού (chemical vapour deposition method)*.

### **3.2.4 Δομή των Νανοσωλήνων Άνθρακος (*Structure of CNTs*).**

Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος αποτελούνται από ένα ή περισσότερα δισδιάστατα φύλλα γραφίτη που τυλίγονται το ένα γύρω από το άλλο κατά ομόκεντρους κυλίνδρους. Υπάρχουν δύο τύποι νανοσωλήνων, εκείνοι που αποτελούνται από έναν κύλινδρο γραφίτη, Μονο-Φλουικός Νανοσωλήνας (*SWNT*) και τους Πολυ-Φλουικούς Νανοσωλήνες (*MWNT*). Στους Πολυ-Φλουικούς Νανοσωλήνες τα τοιχώματα χωρίζονται με ένα σταθερό διάστημα  $0.34\text{nm}$ , το οποίο είναι πολύ κοντά στο βασικό διάστημα που εμφανίζεται στα φύλλα γραφίτη ( $0.335\text{nm}$ ). Τείνουν να έχουν τις εξωτερικές διαμέτρους που κυμαίνονται από  $2 \div 4\text{nm}$ . Αφ' ετέρου, οι *SWNTs* έχουν μια πολύ στενή διάμετρο διανομής που ποικίλλει από  $0.7 \div 1.7\text{nm}$  και μήκη παραπάνω από μερικά μικρά. Ένας Μονο-Φλουικός Νανοσωλήνας μπορεί να θεωρηθεί στενή αναλογία με γιγάντια Φουλλερίνη όπως η  $C_{240}$  που έχει διχοτομηθεί, έχει χωριστεί και ενωθεί από έναν σωλήνα της παρόμοιας διαμέτρου.

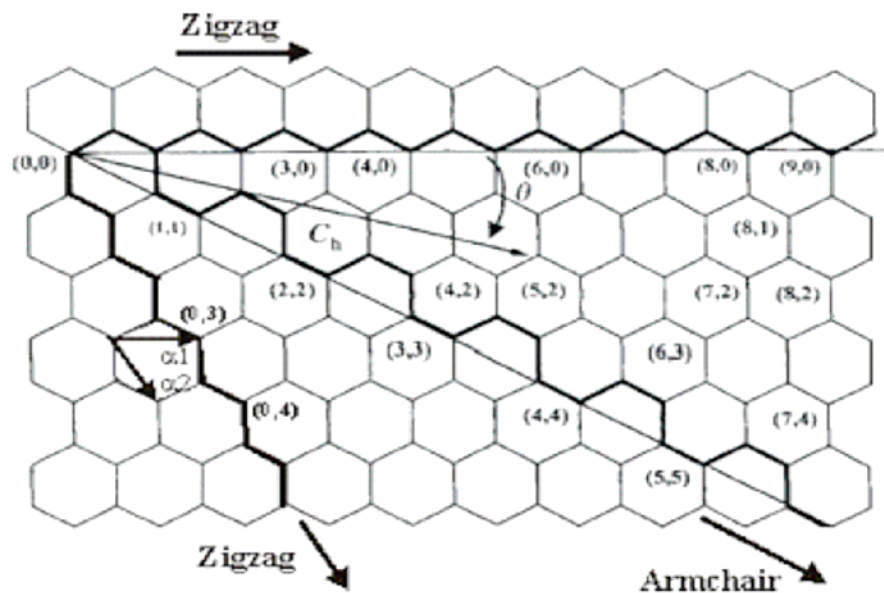
Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι και οι Μονο-Φλοικοί αλλά και οι Πολυ-Φλοικοί Νανοσωλήνες έχουν τα φυσικά χαρακτηριστικά των στερεών και πρέπει να θεωρηθεί ως μικροκρύσταλλοι (microcrystals) και όχι ως μόρια. Τα κύρια δομικά χαρακτηριστικά που συνδέονται με τους νανοσωλήνες είναι η **ελκμημότητα (helicity)** του εξαγωνικού δικτυωτού πλέγματος όσον αφορά το σωλήνα. Αυτό είναι γνωστό ως **ολκμημότητα** του νανοσωλήνα. Για ένα φύλλο γραφίτη για να τυλιχτεί γύρω του ώστε να διαμορφώσει έναν κύλινδρο, τα άτομα άνθρακα σε κάθε πλευρά του φύλλου πρέπει να ταιριάζουν κατάλληλα και να σχηματίσουν κλειστό κύλινδρο. Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να συμβεί αυτό, και ο καθένας τους μοναδικός. Αυτό χαρακτηρίζεται από το **άνυσμα ολκμημότητας** που μαθηματικά περιγράφεται από:

$$C = n\alpha_1 + m\alpha_2 \quad \text{ΕΞ 3.1}$$

όπου το  $\alpha_1$  και το  $\alpha_2$  είναι μοναδιαία διανύσματα στο εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα και οι  $m, n$  είναι ακέραιοι αριθμοί ( $n \geq m$ ). Το **άνυσμα ολκμημότητας** δηλώνει μια περιφέρεια γύρω από το σωλήνα και είναι κάθετο στον άξονα του (σωλήνα). Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η **γωνία ολκμημότητας**, η οποία είναι η γωνία μεταξύ του  $C$  και του  $\alpha_1$ . Οι διαφορετικές τιμές του  $m$  και του  $n$  περιγράφουν τους διαφορετικούς τρόπους κατά τους οποίους ένα φύλλο γραφίτη μπορεί να τυλιχτεί, πολλά τέτοια ζευγάρια παρουσιάζονται στο σχήμα 3.8.

Ως έχουμε προαναφέρει οι νανοσωλήνες διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες. Οι νανοσωλήνες Zigzag διαμορφώνονται όταν είτε το  $n$  είτε το  $m$  είναι μηδέν. Αυτό οδηγεί σε μερικούς από τους δεσμούς να τοποθετούνται παράλληλα στον άξονα των σωλήνων. Οι Armchair νανοσωλήνες έχουν  $n=m$  που οδηγεί σε μερικούς δεσμούς να τοποθετούνται κάθετα στον άξονα των σωλήνων και τελικά οι ολκμημοειδής σωλήνες έχουν την **γωνία ολκμημότητας** μεταξύ  $0^\circ \div 30^\circ$ .

Οι διαφορετικοί τρόποι που ένα φύλλο γραφίτη μπορεί να αναδιπλωθεί ώστε να προκύψει ένας νανοσωλήνας άνθρακος παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8 : Απεικόνιση των πολλαπλών τρόπων περιτύλιξης ενός φύλλου γραφίτη για την δημιουργία ενός νανοσωλήνα. Δηλώνεται το Chiral Άνυσμα και Γωνία.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων καθορίζονται και από τη διάμετρό τους και από τη χειρομορφία τους. Δεδομένου ότι το **άνυσμα ολκμημότητας** διαμορφώνει μια περιφέρεια του νανοσωλήνα, η διάμετρος του σωλήνα είναι ακριβώς

το μήκος του **άνυσμα ολκιμότητας** που διαιρείται με  $\pi$  ( $\pi = 3.14$ ). Αυτό συσχετίζεται προφανώς με το  $m$  και το  $n$  και δίνεται από:

$$d = \left( \frac{\sqrt{3}}{\pi} \right) \cdot a_{c-c} \cdot \sqrt{(m^2 + m \cdot n + n^2)} \quad \text{ΕΞ 3.2}$$

πού  $a_{c-c}$  είναι η απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα στο επίπεδο φύλλο γραφίτη. Ομοίως η chiral γωνία  $\theta$  δίνεται από:

$$\theta = \tan^{-1} \left[ \sqrt{\frac{3n}{(2m+n)}} \right] \quad \text{ΕΞ 3.3}$$

Μετρήσεις της διαμέτρου και της chirality Μονο-Φλουικών Νανοσωλήνων μπορούν να γίνουν με Scanning Tunneling Microscopy και Transmission Electron Microscopy.

Εντούτοις είναι πολύ δύσκολο να καθοριστούν αυτές οι παράμετροι κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης σε έναν Μονο-Φλουικό Νανοσωλήνα. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο μικρό μέγεθός τους καθώς και στη σταθερή θερμική κίνηση των ατόμων άνθρακα. Μια άλλη μέθοδος είναι να χρησιμοποιηθεί η φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy) ως έμμεση μέθοδος. Η σκέδαση Ράμαν επηρεάζεται από τον ακτινωτό τρόπο αναπνοής του σωλήνα, ο οποίος συσχετίζεται στη συνέχεια με τη διάμετρο του σωλήνα.

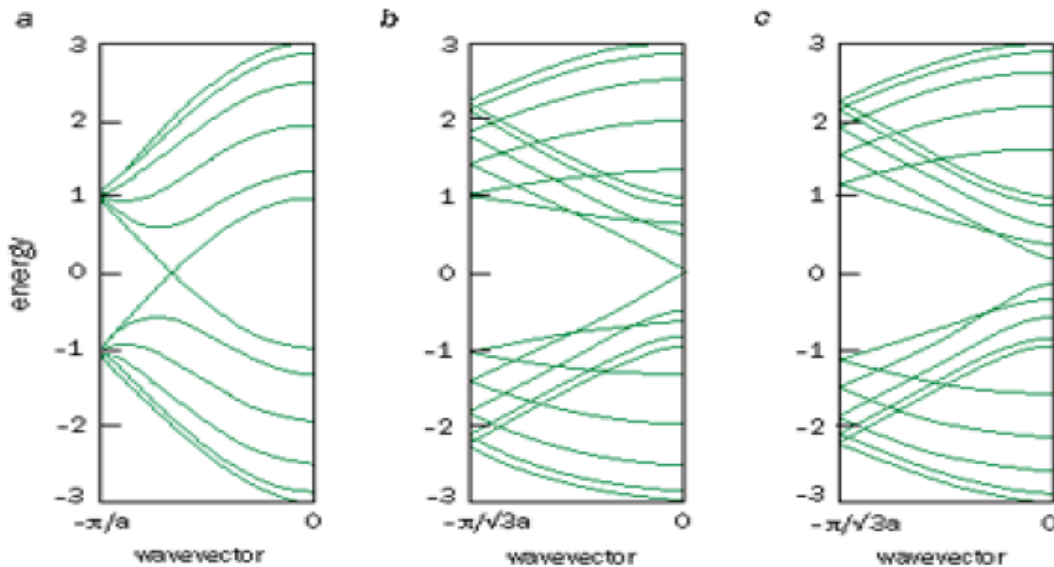
### **3.2.5 Ηλεκτρονική Δομή Νανοσωλήνων Άνθρακος.**

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα οφείλονται στην σχεδόν-μονοδιάστατη φύση τους, η οποία οδηγεί στον κβαντικό περιορισμό των ηλεκτρονίων κάθετων στον άξονα του νανοσωλήνα. Στην ακτινωτή κατεύθυνση τα ηλεκτρόνια περιορίζονται από το μονοστρωματικό (monolayer) πάχος του φύλλου του γραφίτη. Αυτό οδηγεί στους περιοδικούς όρους γύρω από την περιφέρεια σωλήνων. Αυτοί είναι γνωστοί ως Born - Von Karmen (Boundary Conditions) Περιφερειακοί Όροι και περιορίζουν τα επιτρεπτά ηλεκτρονικά επίπεδα σε εκείνα που ικανοποιούν :

$$kC = 2\pi p \quad \text{ΕΞ 3.4}$$

όπου  $q$  ακέραιος αριθμός. Λόγω του κβαντικού περιορισμού, τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαδοθούν μόνο κατά μήκος του άξονα του σωλήνα και έτσι τα κυματανύσματά (wavevectors) τους δείχνουν σ' αυτή την κατεύθυνση. Η αποτελεσματική πυκνότητα των επιπέδων σ' αυτές τις μονοδιάστατες ζώνες συσχετίζεται με τα μόνιμα κύματα που μπορούν να υπάρξουν γύρω από την περιφέρεια του σωλήνα.

Αυτό συσχετίζεται στη συνέχεια με τη διάμετρο του σωλήνα και ως εκ τούτου το chirality του. Οι σχέσεις διασποράς για Μονο-Φλουικούς Νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9 : Υπολογισμοί δομών ζωνών για SWNTs. Η αριστερή γραφική παράσταση οφείλεται σε έναν μεταλλικό σωλήνα ( armchair nanotube (5,5)) δεδομένου ότι υπάρχει μια πεπερασμένη πυκνότητα επιπέδων στη Fermi ενέργεια. Στη μέση είναι ένας ημιαγωγός σωλήνας με μηδέν ενεργειακό χάσμα (ZigZag nanotube(9,0) ) και ο σωστός είναι επίσης ημιαγωγός (ZigZag nanotube(10,0)).

Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το chirality και η διάμετρος επηρεάζουν έντονα τη δομή ζωνών και ως εκ τούτου τις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Γενικότερα ένας (n,m) νανοσωλήνας θα είναι μεταλλικός εάν:

$$n - m = 3p \quad \text{ΕΞ 3.5}$$

όπου  $n$  και  $m$  είναι ακέραιοι που προσδιορίζουν την κατασκευαστική δομή του νανοσωλήνα καθώς και  $p$  ακέραιος αριθμός.

Ως εκ τούτου όλοι οι armchair νανοσωλήνες αναμένονται να είναι μεταλλικοί, ενώ το ένα τρίτο των zig zag και των chiral σωλήνες πρέπει να είναι μεταλλικοί, με τους υπόλοιπους να είναι ημιαγωγοί. Για την ακρίβεια μόνο οι *armchair* νανοσωλήνες (n,m), δηλ. εκείνοι με  $p=0$  στην ανωτέρω εξίσωση, είναι αληθινά μεταλλικοί, δεδομένου ότι έχουν τις ζώνες που επικαλύπτουν στο επίπεδο Fermi. Για τους νανοσωλήνες zigzag (με  $p=0$ ) που ικανοποιούν την ανωτέρω εξίσωση ένα απειροελάχιστο μικρό ενεργειακό χάσμα προκαλείται από την κυρτότητα του εξαγωνικού δικτυωτού πλέγματος.

Δεδομένου ότι αυτό είναι πολύ μικρότερο από τα ηλεκτρόνια KT μπορούν να είναι διεγερμένα θερμικά ώστε αυτοί οι σωλήνες να συμπεριφέρονται σαν μέταλλα. Για νανοσωλήνες όπου  $n - m = 3p$  η κυρτότητα δικτυωτού πλέγματος προκαλεί ένα ενεργειακό χάσμα και έτσι αυτούς τους σωλήνες είναι ημιαγωγοί. Δεδομένου ότι αυτό το χάσμα είναι πίεση δικτυωτού πλέγματος προκληθείσα, μειώνεται δεδομένου ότι οι σωλήνες φέρουν περισσότερο όπως ο γραφίτης. Αυτό περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_g = \frac{2a_{c-c}\gamma_0}{d} \quad \text{ΕΞ 3.6}$$

πού  $\gamma_0$  είναι η ενέργεια επικάλυψης συνδέσεων των C-C. Αυτό έχει μετρηθεί μέσω Scanning Tunneling Microscopy που δίνει τιμή  $\gamma_0 = 2$  eV που συμφωνεί με τα 2,5 eV για ένα φύλλο γραφίτη.

Η πυκνότητα των ηλεκτρονικών επιπέδων (*Density Of States = DOS*) ως συνάρτηση της ενέργειας έχει υπολογιστεί από τον Dresselhaus και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10 για μεταλλικούς και ημιαγωγίμους σωλήνες .

Ενώ για ένα συμβατικό τρισδιάστατο μέταλλο ένα ομαλό *DOS* αναμένεται, βλέπουμε διάφορες ιδιομορφίες. Αυτές είναι γνωστές ως *van Hove ιδιομορφίες* και αντιστοιχούν στις μεμονωμένες κβαντικές υποζώνες. Αυτοί απεικονίζουν την μονοδιάστατη φύση του νανοσωλήνα, δεδομένου ότι η θεωρία ημιαγωγών προβλέπει ένα *DOS* στην άκρη ζωνών της μορφής:

$$N(E) \propto \frac{1}{E} \quad \text{ΕΞ 3.7}$$

όπου  $N(E)$  η πυκνότητα των επιπέδων.

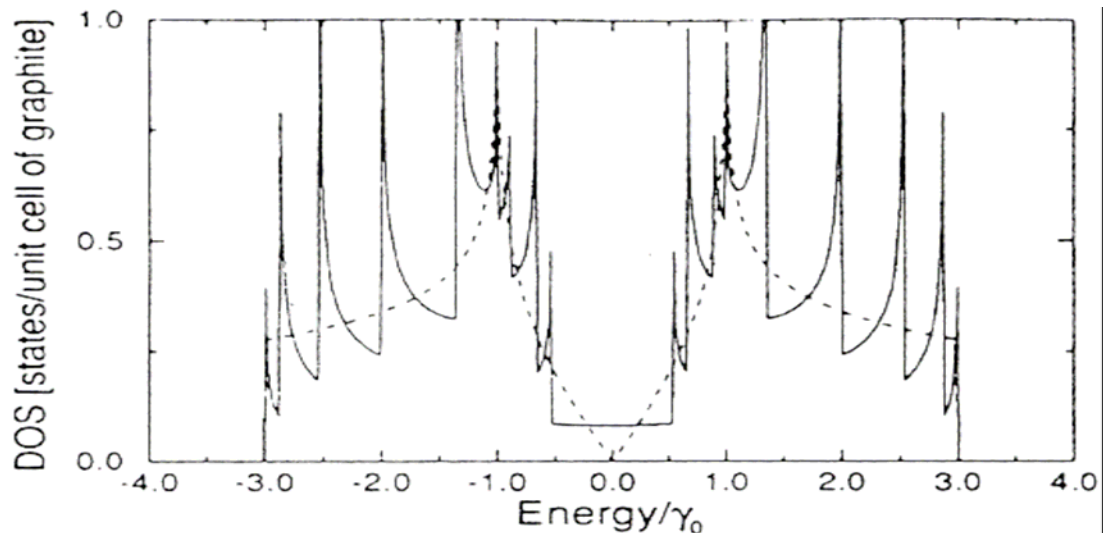
Δεδομένου ότι, ανάλογα με τη διάμετρο, μπορούν να υπάρξουν πολλές κβαντικές υποζώνες σε έναν δεδομένο Μονο-Φλοιικό Νανοσωλήνα θα αναμέναμε εκεί να έχουμε περισσότερα από ένα σύνολα ιδιομορφιών στο *DOS* σε εκείνο τον σωλήνα.

Όπως παρουσιάζεται από τα πειράματα, οι αιχμές τείνουν να είναι πεπερασμένου ύψους και διευρύνονται σχετικά με τις θεωρητικές προβλέψεις. Αυτό αποδίδεται στην υβριδοποίηση μεταξύ των κυματοειδών συναρτήσεων (wavefunctions) του σωλήνα και του χρυσού υποστρώματος χρησιμοποιούμενου, αν και μπορεί να οφείλεται στη σύζευξη μεταξύ των κβαντικών υποζωνών.

Εντούτοις οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των Πολυ-Φλοιικών νανοσωλήνων ρέπει να ποικίλουν σημαντικά από εκείνες των Μονο-Φλοιικών. Αυτό είναι επειδή οι *MWNTs* αποτελούνται χαρακτηριστικά και από τα μεταλλικά και ημιαγωγικά κοχύλια, έτσι η γενική ηλεκτρονική συμπεριφορά θα εξαρτηθεί από τον τρόπο με τον οποίο αυτά τα κοχύλια αλληλεπιδρούν. Η ομάδα *Lambin* έχει δείξει ότι αυτή η αλληλεπίδραση εξαρτάται όχι μόνο από τους διάφορους τύπους σωλήνων σχετικών αλλά από το σχετικό προσανατολισμό του ενός μέσα στον άλλο. Ως εκ τούτου, δεν μπορούμε να αναμείνουμε ότι το *DOS* των *MWNTs* να μοιάζει με εκείνων που υπολογίζονται για παλαιούς *SWNTs*.

### **3.2.6 Διαδικασία Μεταφοράς Ηλεκτρονίων στους Νανοσωλήνες Άνθρακος.**

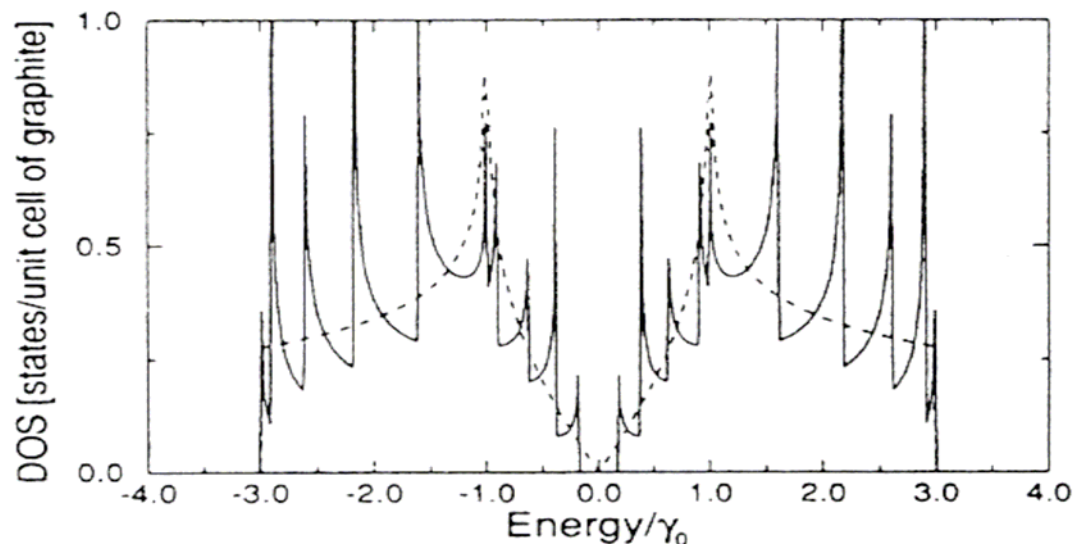
Όπως διευκρινίζεται στο Σχήμα 3.10α,β, τα επιτρεπόμενα επίπεδα για 2 νανοσωλήνες *Zigzag* είναι πολύ περιορισμένα, και αυτό υπονοεί ότι η συμπεριφορά μεταφορών των νανοσωλήνων θα είναι όπως ενός κβαντικού καλωδίου, έτσι ώστε η αγωγιμότητα εμφανίζεται μέσω των καλά-χωρισμένων, διακριτών ηλεκτρονικών επιπέδων.



Σχήμα 3.10α : Ηλεκτρονική Μονοδιάστατη (Δισδιάστατη με διακεκομμένη γραμμή) Πυκνότητα Επιπέδων για ZigZag (9,0) Μεταλλικό Σωλήνα.

Η πειραματική εργασία από τον Bockrath και την ερευνητική του ομάδα, έδειξε ότι οι σωλήνες πράγματι επιδεικνύουν αυτήν την συμπεριφορά. Περαιτέρω, η μεταφορά κατά μήκος των σωλήνων είναι βαλλιστικής φύσης.

Στους *SWNTs*, λόγω των καλά καθορισμένων ενεργειακών επιπέδων στην πυκνότητα του επιπέδου  $I-\gamma$ , η μεταφορά των ηλεκτρονίων μπορεί ουσιαστικά να είναι συμφασική στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η βαλλιστική μεταφορά εμφανίζεται όταν περνούν τα ηλεκτρόνια κατά μήκος ενός αγωγού χωρίς να υπόκεινται σε οποιαδήποτε διασπορά από ακαθαρσίες ή φωνόνια. Στην ουσία τα ηλεκτρόνια δεν εμπεριέχουν καμία αντίσταση και δεν απελευθερώνουν καμία ενέργεια στον αγωγό.



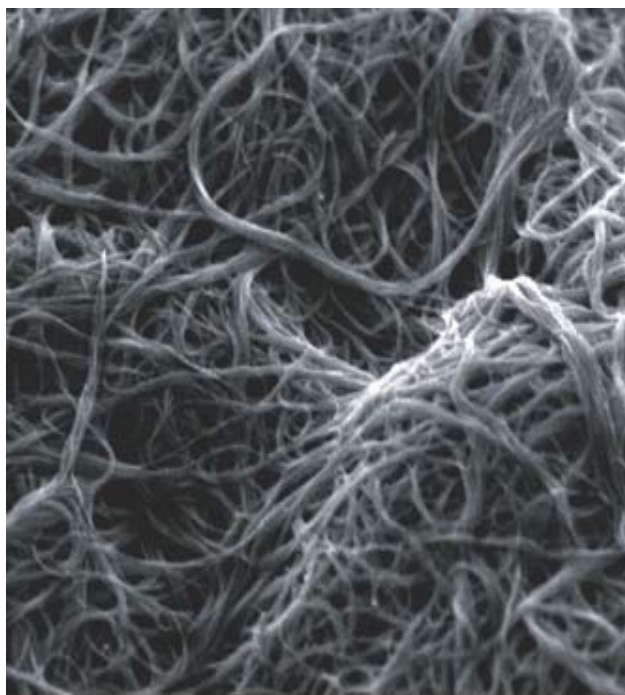
Σχήμα 3.10β : Ηλεκτρονική Μονοδιάστατη (Δισδιάστατη με διακεκομμένη γραμμή) Πυκνότητα Επιπέδων για ZigZag (10,0) Ημιαγώγιμο Σωλήνα.



### 3.2.7 Περιγραφή της Σύνθεσης των Μονο-Φλοικών Νανოსωλήνων Άνθρακα (SWNTs).

Μονο-Φλοικοί Νανοςωλήνες Άνθρακος (SWNTs) αρχικά κατασκευάστηκαν από εκκένωση συνεχούς ρεύματος παραγόμενο από μεταλλική κατάλυση ράβδων γραφίτη σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον ηλίου (He) (*Metal-Catalyzed Direct Current Arcing of Graphite Rods under a Helium Atmosphere*).

Η άνοδος του γραφίτη ήταν γεμισμένη με μεταλλική σκόνη, όπως Fe, Ni και η κάθοδος ήταν γεμάτη από καθαρό γραφίτη. Διάφορες ομάδες έχουν συνθέσει SWNTs μέσω εκκένωσης-εξάτμισης (*arc-evaporation*) χρησιμοποιώντας τροποποιημένα ηλεκτρόδια.



Η εργασία από την ομάδα Smalley έχει δείξει ότι οι SWNTs μπορεί επίσης να συνθεθούν χρησιμοποιώντας μια καθαρά καταλυτική αύξηση.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε περιείχε σωματίδια μολυβδαίνιου (Mo) διαμέτρου μερικών nm, που υποστηρίχθηκαν σε αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ). Αυτό τοποθετήθηκε εντός ενός φούρνου μέσω του οποίου το CO πέρασε σε υψηλή θερμοκρασία ( $1200^\circ C$ ). Ο Saito και η ομάδα του σύγκριναν SWNTs που παράχθηκαν με τη χρησιμοποίηση διαφορετικών καταλυτών και διαπίστωσε ότι ένας Co ή ένας διμεταλλικός καταλύτης Fe/Ni προκαλεί την δημιουργία σωλήνων διαμορφώνοντας ένα σχηματισμό οδικών συνδέσεων.

Σχήμα 3.11 : Μικρογράφημα (Scanning Electron Micrograph) φύλλου SWNT, μετά την διαδικασία καθαρισμού.

Οι καταλύτες Ni παράγουν μακριούς και λεπτούς σωλήνες ακτινωτά αυξανόμενος από τα μετάλλων σωματίδια. Η τεχνική της εκκένωσης τόξου, αν και φτηνός και εύκολα εφαρμόσιμη, οδηγεί σε χαμηλές παραγωγές SWNTs.

Η ερευνητική ομάδα του Journet έδειξε ότι οι παραγωγές 80% SWNTs μπορούν να επιτευχθούν σε εκκένωση με τη χρησιμοποίηση ενός μίγματος Ni και Y (Yttrium) ως καταλύτη. Η υψηλότερη συγκέντρωση των νανοςωλήνων βρέθηκε για να διαμορφώνεται σε μια διαδίκτυακής μορφής δομή στα θαλαμοειδή τοιχώματα κοντά στην κάθοδο. Οι εικόνες HREM παρουσίασαν πολλές δέσμες των σωλήνων, με διάμετρο περίπου 1,4 nm που διαμορφώνοντας οδικές διασυνδέσεις.

Επίσης, SWNTs έχουν παραχθεί με την παραγωγή περισσότερο από 70% από τη συμπύκνωση ενός λείζερ-ατμοποιημένου μίγματος C, Ni και Co σε  $1200^\circ C$ . Αυτοί οι SWNTs ήταν σχεδόν ομοιόμορφοι σε διάμετρο και ιδιοσυναρμολογούμενοι σε "σχοινιά" αποτελούμενα από 100÷500 σωλήνες σε δυσδιάστατο τριγωνικό δικτυωτό πλέγμα.

### **3.2.8 Κάθαρση Μονο-Φλοικών Νανοσωλήνων Άνθρακα. (Purification of SWNTs).**

Η υδροθερμική μέθοδος (*HIDE*) χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των *SWNTs* σε αυτή την εργασία. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει ανάκαμψη της ακατέργαστης αιθάλης σε αποσταγμένο νερό για 12 ώρες, που ακολουθείται από φιλτράρισμα και ξήρανση. Αυτή η επεξεργασία αφαιρεί μερικά μόρια γραφίτη και άμορφο C.

Οι Φουλλερίνες ξεπλένονται έπειτα χρησιμοποιώντας τολουόλιο (=Toluene). Έπειτα, η αιθάλη θερμαίνεται σε 470°C στον αέρα για 20 λεπτά, με το στόχο την οξείδωση περισσότερου άμορφου άνθρακα και μετακινώντας επικάλυψη από γραφίτη των μεταλλικών σωματιδίων. Τέλος, την υπόλοιπη αιθάλη την περιποτηθήκαμε με *HCl* 37.5% προκειμένου να διαλυθούν τα μεταλλικά σωματίδια.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>:

### Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaic Devices).

#### 4.1 Εισαγωγή.

Την τελευταία δεκαετία έχει γίνει σημαντική αύξηση ενδιαφέροντος για τα ηλιακά κύτταρα 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 κυττάρων 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*.

Μέχρι τώρα, το μεγαλύτερο ερευνητικό επίτευγμα στην οργανική φωτοβολταϊκή τεχνολογία έχει γίνει με τη χρήση του πολυμερούς Πολυ-(π-πενυλινηβινυλίνης) [Poly-(p-penylenevinylene)], παράγωγου PPV. Η κατασκευή PPV-φωτοδιόδων σε μια δομή ***ITO/PPV/Al (Metal Insulator Metal Model)*** περιγράφηκε αρχικά το 1994 από την ερευνητική ομάδα του Marks στο Cambridge.

Το στρώμα PPV λήφθηκε με περιστροφική επίστρωση σουλφονικού άλατος (sulfonium salt) και έπειτα τη θέρμανση του πολυμερούς σώματος σε 250°C σε περιβάλλον κενού.

Οι συσκευές αυτές παρήγαγαν τάσεις ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}=1,2V$  όταν χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια Al και Mg, και  $V_{oc}=1,7 V$  όταν χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια Ca. Οι κβαντικές αποδοτικότητες 1% λήφθηκαν σε εντάσεις χαμηλού φωτός ( $0,1 \text{ mW/cm}^2$ ).

Εντούτοις, τέτοια μονοστρωματικά πολυμερικά ηλιακά κύτταρα, τοποθετούνται μεταξύ των ασύμμετρων επαφών (sandwiched), παρουσιάζουν χαμηλές αποδοτικότητες λόγω της ανεπαρκούς παραγωγής και του διαχωρισμού φορτίου στο πολυμερές στρώμα.

Η γενική αποδοτικότητα των πολυμερών ηλιακών κυττάρων καθορίζεται κυρίως από τη δυνατότητα να παραχθούν εξιτόνια (exciton generation) από την εισερχόμενη ακτινοβολία, και έπειτα να διαχωριστούν (exciton dissociation) στις κατάλληλες διεπαφές προτού να επανασυνδυαστούν. Δεδομένου ότι χαρακτηριστικές ζώνες συλλογής εξιτονίων περιορίζονται σε 10nm ή λιγότερο, υπάρχει απαίτηση για αποδοτικότερες δομές.

Αυτή η ανάγκη οδήγησε διάφορους ερευνητές στην ιδέα ότι τα αλληλοδιαπερνώντας δίκτυα χορηγού (δότη ηλεκτρονίων – συλλέκτης οπών) και

συλλέκτη (συλλέκτης ηλεκτρονίων – δότης οπών) των πολυμερών πρέπει να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα.

Μια προσέγγιση περιλαμβάνει τη χρήση PPVs ( πίνακας 4.1).

Η προσθήκη των κυανιούχων ομάδων σε ένα dialkoxy παραγόμενο από PPV διαμορφώνει το CN - PPV, κάνοντας το *έναν καλύτερο αποδέκτη ηλεκτρονίων*. Το μη επεξεργασμένο PPV ως υλικό είναι ένα καλός μεταφορέας οπών. Χρησιμοποιώντας τα μίγματα MEX - PPV, ένα διαλυτή παράγωγο του PPV, ως μεταφορέα οπών και CN-PPV ως μεταφορέα ηλεκτρονίων οδηγεί σε κβαντικές αποδόσεις μέχρι 6%.

Πιο πρόσφατα, ακόμα υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις (μέχρι 29%) με ολική μετατροπή ισχύος 2% (χρησιμοποιώντας προσομοιωμένο ηλιακό φάσμα) πάρθηκαν χρησιμοποιώντας ένα παράγωγο της Πολυθιοφώνης (polythiophene =POPT) ως αποδέκτη οπών και ένα κυανιούχο παράγωγο PPV (MEXCN - PPV) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η χρήση C<sub>60</sub> ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, που βελτιώνει την κβαντική απόδοση στο 29% και την ενεργειακή απόδοση μετατροπής πάνω από 2%. Μια σημαντική ανακάλυψη για τα πολυμερή ηλιακά κύτταρα ήταν η εισαγωγή της μαζικής ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction). Μίξη του πολυμερούς σώματος και C<sub>60</sub>, μία καλύτερα διαλυτή παράγωγο των φουλλερίνων, οδηγεί σε μια τρισδιάστατη ετεροεπαφή και επομένως σε αποδοτικότερο διαχωρισμό φορτίου σε ολόκληρο τον όγκο. Η μορφολογία και η βελτίωση των ηλεκτρικών διεπαφών έχουν αποδειχθεί για να είναι κρίσιμες παράμετροι για τις αποδόσεις των συσκευών. Η βελτιστοποίηση της μορφολογίας και η βελτίωση των επαφών ώθησαν την απόδοση της ισχύος πάνω από 2,5 %.

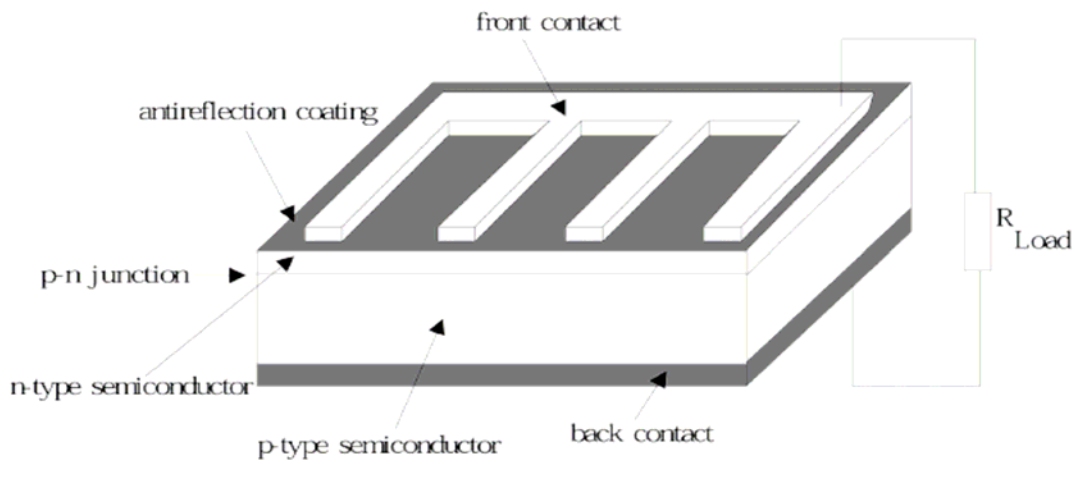
<i>Είδος Υλικού</i>	n (%)	V <sub>oc</sub>	FF
PPV	1	1.2	0.2
<b><i>Μίγματα Πολυμερών</i></b>			
MEH – PPV + C <sub>60</sub>		0.5	0.25
MDMO – PPV + C <sub>60</sub>	2.5	0.82	0.61
MEH – PPV + CN – PPV	1	0.6	0.25
Μονοκρυσταλλικό Πυρίτιο Si-m	24.5	0.7	0.83

Πίνακας 4.1 : Συλλογή των καλύτερων αποτελεσμάτων απόδοσης μεταξύ των οργανικών ηλιακών κυττάρων μέχρι σήμερα. Για τη σύγκριση, παρατίθενται τα χαρακτηριστικά του καλύτερου ηλιακού κυττάρου πυριτίου.

Οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες των ανόργανων ημιαγωγών, όπως το Si και GaAs, έχουν ερευνηθεί ευρέως και μια πλήρης θεωρία βασισμένη σε Μοντέλα Ενεργειακών Ζωνών έχει αναπτυχθεί. Εντούτοις, η κατάσταση στα οργανικά ηλιακά κύτταρα είναι πιο σύνθετη και καμία απλή θεωρία, που να εξηγεί τη λειτουργία τους, είναι διαθέσιμη. Ένα καλό ξεκίνημα είναι να υιοθετηθούν οι έννοιες πίσω από τη φυσική των *κλασικών ημιαγωγών* και να τροποποιηθούν αναλόγως. Επομένως, η φυσική που περιλαμβάνεται στη παραγωγή φωτορεύματος σε ένα οργανικό ηλιακό κύτταρο θα συζητηθεί στο πλαίσιο και την ορολογία των *κλασικών ανόργανων ηλιακών κυττάρων* επαφής p-n.

## 4. 2 Ηλιακό Κύτταρο Επαφής p-n (P-N Junction Solar Cell).

Στην καρδιά της ηλιακής ενέργειας είναι η ημιαγώγιμη επαφή p-n. Ένα τυποποιημένο ηλιακό κύτταρο Si αποτελείται από τα p-εμπλουτισμένα και n-εμπλουτισμένα στρώματα που διαμορφώνουν την επαφή p-n, ένα επίστρωμα αντανάκλασης, τους συλλέκτες ρεύματος και ένα υπόστρωμα μετάλλων για τη συλλογή των φωτοπαραγόμενων μεταφορέων φορτίου από τα στρώματα n-τύπου (ηλεκτρόνια) και π-τύπου (τρύπες) αντίστοιχα. Μια σχηματική αναπαράσταση παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1



Σχήμα 4.1 :Σχηματική αναπαράσταση ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου p-n επαφής.

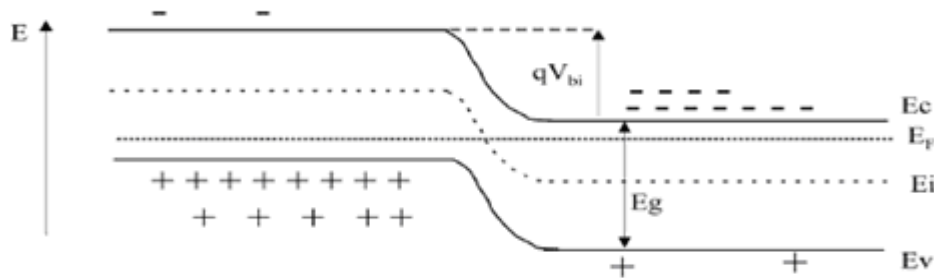
Οι ημιαγωγοί n-τύπου λαμβάνονται από εμπλουτισμό με άτομα που έχουν περίσσεια ηλεκτρονίου όσον αφορά τα περιβάλλοντα άτομα που το περιστοιχίζουν, ενώ οι ημιαγωγοί π-τύπων λαμβάνονται με εμπλουτισμό από άτομα με ένα ηλεκτρόνιο σθένους λιγότερο από τα περιβάλλοντα άτομα. Ο εμπλουτισμός n-τύπου οδηγεί σε μεμονωμένα ενεργειακά επίπεδα ακριβώς κάτω από το όριο της Ζώνης Αγωγής του δικτυωτού πλέγματος ημιαγωγού και καταλαμβάνεται από τα περίσσεια ηλεκτρόνια από τα άτομα πρόσμιξης, ενώ ο εμπλουτισμός p-τύπου οδηγεί σε μεμονωμένα κενά επίπεδα αριθμού με ενέργεια ελαφρώς επάνω από το όριο της Ζώνης Σθένους του ημιαγωγού, σχήμα 4.2



Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση Ενεργειακών Επιπέδων Επαφής p-n.

Τα άτομα χορηγών στο υλικό n-τύπου ιονίζονται εύκολα από τη θερμική διέγερση, λόγω της στενότητας των επιπέδων των χορηγών και της άκρης ζωνών αγωγιμότητας. Ο ιονισμός των ατόμων χορηγών παράγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνει κενά επίπεδα χορηγών πίσω. Για τον ίδιο λόγο στο υλικό π-

τύπου τα αρχικά κενά επίπεδα αποδεκτών γεμίζουν εν μέρει από τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους αφήνοντας τις κινητές οπές στη ζώνη σθένους.



Σχήμα 4.3 :Διάγραμμα Ενεργειακών Επιπέδων που δημιουργούν μια Εσωτερική Διαφορά Δυναμικού στην Επαφή. Ενώ στη θερμική ισορροπία καμία εξωτερική τάση δεν εφαρμόζεται μεταξύ του υλικού n-τύπου και p-τύπου, υπάρχει μια εσωτερική τάση,  $qV_{bi}$ , το οποίο προκαλείται από τη συνάρτηση μεταφοράς μεταξύ των ημιαγωγών n-τύπου και p-τύπου.

Εάν ένας n-τύπου και ένας ημιαγωγός p-τύπου τοποθετούνται έτσι ώστε να δημιουργήσουν επαφή ο ένας με τον άλλον, τα επίπεδα Fermi του n - ( $E_{F,n}$ ) και οι περιοχές του p-τύπου ( $E_{F,p}$ ) πρέπει να ευθυγραμμιστούν στο ίδιο επίπεδο, που οδηγεί στη διαμόρφωση του σχήματος 4.3. Κατόπιν η υψηλότερη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στο n -τύπου υλικό θα οδηγήσει σε διασκορπισμό των ηλεκτρονίων από το n - στο p -τύπου υλικό, και, με παρόμοιο τρόπο, οι οπές θα διασκορπίσουν από το p - στο n -τύπου υλικό.

Καθώς τα ηλεκτρόνια θα διαχέονται στον ημιαγωγό p-τύπου, φεύγουν πίσω από τα θετικά φορτισμένα άτομα αναγκάζοντας τον ημιαγωγό n-τύπου συνολικά για να γίνουν θετικά φορτισμένα. Ομοίως, όπως (οι θετικά φορτισμένες) οπές θα διαχέονται από τον ημιαγωγό p-τύπου, αφήνουν το υλικό p-τύπου αρνητικά φορτισμένο.

Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας κίνησης φορτίου είναι ότι στατικά φορτία αναπτύσσονται και στα δύο είδη υλικών (p-τύπου και n-τύπων) κοντά στη σύνδεση. Αυτή η φορτισμένη περιοχή καλείται περιοχή απογυμνώσεως. Η φορτισμένη περιοχή διαμορφώνει μια διαφορά δυναμικού και μεταξύ των δύο υλικών, που προτρέπουν στην ροή ενός ρεύματος. Αυτό το ρεύμα καλείται ρεύμα επαφής (Drift Current), ρέει στην αντίθετη κατεύθυνση του ρεύματος διαχύσεως, και αποτελείται από τα ηλεκτρόνια που κινούνται από τον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγό p-τύπου προς το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό n-τύπου.

Ταυτόχρονα, οι οπές κινούνται από το θετικό n-τύπου προς το αρνητικό p-τύπου υλικό. Αρχικά το ρεύμα διάχυσης υπερτερεί το ρεύμα επαφής. Αλλά ως όλο και περισσότερο ρεύμα διάχυσης ρέει, η ένταση που προκαλεί το ρεύμα επαφής ενισχύεται, προκαλώντας όλο και μεγαλύτερα ρεύματα επαφής έως ότου τελικά το ρεύμα επαφής ισορροπήσει με το ρεύμα διάχυσης. Έτσι δεν υπάρχει καμία ροή φορτίου (ρεύμα) μεταξύ των p-τύπων και n-τύπων περιοχών.

Η μετατόπιση των ζωνών, που είναι ακριβώς η διαφορά μεταξύ της θέσης του επιπέδου Fermi στη n-περιοχή και του επιπέδου Fermi στην p-περιοχή, καλείται Τάση Επαφής  $V_{bi}$ . Αυτή κρατά την πλειοψηφία των οπών στην p-περιοχή, και των ηλεκτρονίων στη n-περιοχή. Έτσι παρέχει ένα πιθανό εμπόδιο, το οποίο αποτρέπει την ροή ρεύματος διαμέσου της p-n επαφής.

Η ύπαρξη του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή της p-n επαφής δηλώνει την φωτοβολταϊκή δραστηριότητα στο κύτταρο. Υπό φωτισμό, ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και οπών παράγονται στο υλικό του ημιαγωγού. Οι μεταφορείς φορτίου μειονότητας (οπές στον n-τύπο και ηλεκτρόνια στον p-τύπο στρωμάτων ημιαγωγού) που παράγονται στην περιοχή απογύμνωσης της p-n επαφής, ή εντός του

μήκος διάχυσής του, αποδεσμεύονται στην αντίθετη πλευρά της επαφής από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο της σύνδεσης.

Επομένως, κάτω από το φωτισμό, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στο υλικό n-τύπου και οι οπές στο υλικό p-τύπου, που παράγει τάση μεταξύ των αντίθετων πλευρών της p-n επαφής και των ηλεκτρικών επαφών που συνδέονται με αυτές, καθώς επίσης και το ρεύμα μέσω ενός εξωτερικού φορτίου που συνδέεται στις επαφές.

#### 4.2.1 Χαρακτηριστικά Τάσεως – Ρεύματος (Current-Voltage Characteristics).

Το φως που απορροφάται στη σύνδεση δημιουργεί ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών των οποίων η συγκέντρωση είναι ανάλογη προς τον αριθμό απορροφημένων φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) του ημιαγωγού, πχ. Si. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές χωρίζονται από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο και είναι αρμόδια για την παραγωγή ενός ηλεκτρικού ρεύματος,  $I_L$ , αποκαλούμενο *Φωτο-παραγόμενο ρεύμα (light-generated current)*. Αγνοώντας την επίδραση επανασυνδυασμού στην περιοχή απογύμνωσης και συμπεριλαμβανομένης της επίδρασης της παραγωγής στην περιοχή, το  $I_L$  μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$I_L = q \cdot A \cdot \int_0^w G(x) dx \quad \text{ΕΞ 4.1}$$

Εδώ  $G(x)$  εκφράζει τον ρυθμό παραγωγής των ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών,  $A$  είναι η έκταση της συσκευής, και  $W$  το πάχος της περιοχής απογύμνωσης. Η κατεύθυνση (και, ως εκ τούτου, το πρόσημο) του *φωτο-παραγομένου ρεύματος* είναι αντίθετο από την κατεύθυνση του *ρεύματος σκότους (dark current)*, το οποίο υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$|I_{dark}| = I_S \left[ e^{\left(\frac{V}{nk_B T}\right)} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ 4.2}$$

όπου  $I_S$  είναι το ρεύμα κόρου της διόδου,  $q$  το στοιχειώδες φορτίο,  $n$  ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου,  $k_B = 1.38E-23$  J/K η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin. **Εάν το παραγόμενο φωτόρευμα είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα σκότους δηλ.  $I_L > I_d$ , η συσκευή θα λειτουργεί ως πηγή ρεύματος, άρα και ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας.** Σαν αποτέλεσμα το συνολικό ρεύμα διόδου υπό φωτισμό δίνεται από την εξίσωση Shockley:

$$I = I_L - I_d = I_L - I_S \left[ e^{\left(\frac{V}{nk_B T}\right)} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ 4.3}$$

που συνήθως για τα ΦΒ στοιχεία, επιλέγουμε το πρόσημο του παραγομένου φωτορεύματος ως θετικός. Όπως μπορεί να δούμε από την παραπάνω εξίσωση,

θέτοντας  $I=0$ , η ιδανική τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος,  $V_{oc}$ , ενός Φ/Β στοιχείου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

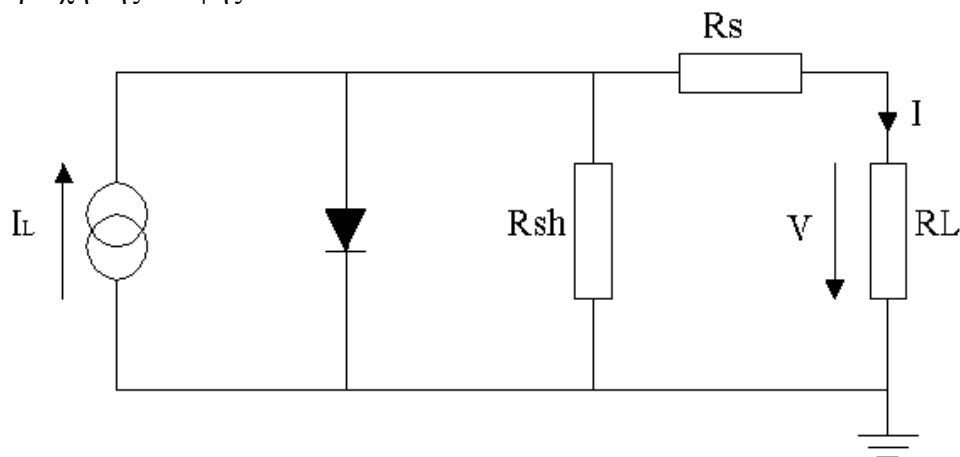
$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{I_L}{I_S} \right) + 1 \right] \right\} \quad \text{ΕΞ 4.4}$$

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

Η επίδραση των παρασιτικών αντιστάσεων σειράς  $R_S$  και διακλάδωσης  $R_{SH}$  και συμπεριλαμβάνοντας τές στην εξίσωση Shockley έχουμε:

$$I = I_S \left\{ e^{\left[ \frac{q(V - IR_S)}{nk_B T} \right]} - 1 \right\} + \left[ \frac{(V - IR_S)}{R_{SH}} \right] - I_L \quad \text{ΕΞ 4.5}$$

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



Σχήμα 4.4 : Ισοδύναμο Κύκλωμα ΦΒ στοιχείου επαφής p-n.

Συμπερασματικά, στο τυποποιημένο ΦΒ στοιχείο επαφής p-n, η φώτο-απορρόφηση εμφανίζεται μέσω διέγερσης του χάσματος ζωνών των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, και ως διαχωρισμός φορτίου στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής p-n και της συλλογής φορτίων από τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.



### 4.3 Φυσική των Πολυμερών Φωτοβολταϊκών Κυψελών (Physics of Polymer Photovoltaic Cells).

Κατά το κλασικό **ΦΒ φαινόμενο**, υπάρχει μια ένδειξη ηλεκτροστατικής διαφοράς δυναμικού στο σκοτάδι, η οποία βοηθά στο διαχωρισμό και την μεταφορά των φωτοπαραγόμενων φορέων αγωγής. Αυτό το "ενσωματωμένο" πεδίο διακρίνει το φωτόρευμα που προκαλείται από το ΦΒ φαινόμενο από την φωτοαγωγιμότητα, όπου τα εξωτερικά εφαρμοζόμενα πεδία απαιτούνται για να παραγάγουν ρεύμα.

Όπως, έχουμε δει στην περίπτωση της p-n επαφής, το ενσωματωμένο πεδίο μπορεί να προκύψει από την παρουσία μιας ενδιάμεσης περιοχής, όπου η κύρια πυκνότητα των φορέων πλειονότητας έχει μειωθεί από την τάξη του ισοζυγίου.

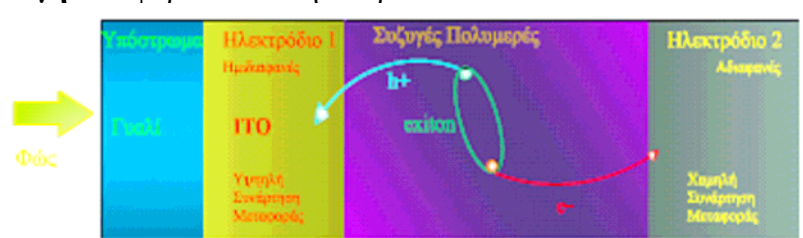
Επίσης, ένας διαφορετικό πρόσθετο ενσωματωμένο πεδίο μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ανόμοια ηλεκτρόδια στις συσκευές δομών στρώματος (υψηλής εργασίας λειτουργικό μέταλλο/ ημιαγωγός/χαμηλής εργασίας μέταλλο) λόγω της ευθυγράμμισης των επιπέδων Fermi.

Οι πολυμερείς δίοδοι είναι δομές στις οποίες μια λεπτή πολυμερής ταινία τοποθετείται μεταξύ δύο επίπεδων ηλεκτροδίων, μια τέτοια συσκευή είναι διευκρινισμένη βάση της δομής Μέταλλο-Ημιαγωγός-Μέταλλο. Το ITO (Indium Tin Oxide = Οξείδιο του Τιτανιούχου Ινδίου) χρησιμοποιείται εκτενώς στην κατασκευή των επιγραφών υγρών κρυστάλλου (LCDs) ως διαφανές αγωγίμο ηλεκτρόδιο. Η διαφάνεια και η ακαμψία του «ντυμένου» με ITO γυαλιού το κάνουν ένα ιδανικό υπόστρωμα για την επεξεργασία των ηλιακών κυττάρων.

Οι πολυμερείς ταινίες εναποθέτονται με **περιστροφική-επένδυση (spin coating)** ή **με ρίψη (drop casting)** ορισμένης ποσότητας μέρους του διαλύματος, και καλύπτονται με ένα **θερμικά εξατμισμένο ηλεκτρόδιο μετάλλου κυρίως αλουμίνιο (Al), ή και ασβέστιο (Ca)**.

Η παραγωγή ενός φωτορεύματος σ' ένα **οργανικό ΦΒ κύτταρο**, στο οποίο το ενσωματωμένο πεδίο (στην τραχιά αναλογία μια **επαφή p-n**) παρέχεται από τη διαφορά των Συναρτήσεων Μεταφοράς των ηλεκτροδίων, και προκύπτει από τα ακόλουθα φαινόμενα:

- **Απορρόφηση φωτονίου** για δημιουργία Ζεύγους Ηλεκτρονίου-Οπής ( $e^-h^+$  pair).
- **Διαχωρισμός** του Ζεύγους Ηλεκτρονίου-Οπής.
- **Μεταφορά** των παραγόμενων φορτίων από το εσωτερικά παραγόμενο ηλεκτροστατικό πεδίο, τα  $e^-$  στο ηλεκτρόδιο Al, ενώ οι  $h^+$  στο ηλεκτρόδιο ITO.
- **Συλλογή** των φορτίων στα ηλεκτρόδια.

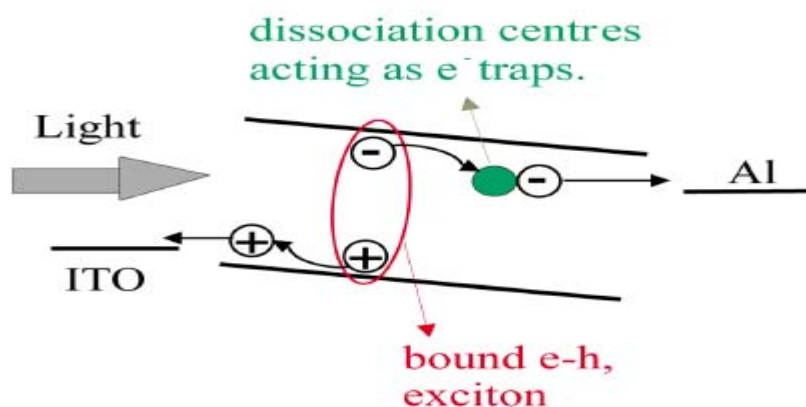


Σχήμα 4.5 Σχηματική αναπαράσταση (Τομή) ενός Οργανικού Φωτοβολταϊκού Κυττάρου.

### 4.3.1 Διαδικασία Φωτογένεσης (Photogeneration Process).

Η Διαδικασία της Φωτογένεσης (Photogeneration Process) που εμφανίζεται σε ΦΒ διατάξεις, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, υλοποιούμενες από Οργανικά Ημιαγώγιμα Υλικά είναι πολύ παρόμοια μ' αυτή που εμφανίζεται στις ΦΒ διατάξεις που είναι κατασκευασμένες από συμβατικούς Ανόργανους Ημιαγωγούς.

Η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής (electron-hole pair), το ηλεκτρόνιο και η οπή, χωρισμένα, κινούνται προς τις αντίθετες επαφές κάτω από την επιρροή του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου και συλλέγονται, προκαλώντας ένα φωτόρρευμα (photocurrent).



Σχήμα 4.6 : Διαχωρισμός Εξιτονίων που λαμβάνει χώρα λόγω παρουσίας Παγίδων.

Εντούτοις, στους οργανικούς ημιαγωγούς, η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη δημιουργία συνδεδεμένων ζευγαριών οπών ηλεκτρονίων γνωστών ως εξιτόνια (excitons) παρά το ελεύθερο φορτίο. Τα εξιτόνια φέρουν ενέργεια αλλά κανένα συνολικό φορτίο, μπορούν να διασκορπίσουν σε περιοχές διαχωρισμού όπου τα φορτία τους μπορούν να αποδεσμευτούν το ένα του άλλου. Τα αποδεσμευμένα φορτία πρέπει έπειτα να μεταφερθούν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια συσκευών, οι οπές στην άνοδο και τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο ώστε να παρέχεται τάση και να είναι διαθέσιμη σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

Η απαίτηση για το διαχωρισμό των εξιτονίων είναι γνωστή να συμβαίνει σε προσμίξεις (π.χ. οξυγόνο) ενεργώντας ως παγίδα ηλεκτρονίων, στις επαφές πολυμερών σωμάτων/μετάλλων ή μεταξύ των υλικών με τις αρκετά διαφορετικές συγγένειες ηλεκτρονίων.

### 4.3.1.1 Μοριακό Οξυγόνο (Molecular Oxygen).

Μια πολυμερής ταινία έχει μια ορισμένη συγκέντρωση ατελειών και προσμίξεων στην οποία κάποιος μπορεί να αναμείνει να εμφανιστεί η διαδικασία του διαχωρισμού των **εξιτονίων**.

Το μοριακό οξυγόνο  $O_2$  είναι ένας από τους «μολυσματικούς» παράγοντες που ενσωματώνονται στις κλιμένες πολυμερείς ταινίες, οι οποίες μπορούν να ενεργήσουν ως παγίδες ηλεκτρονίων (αποδέκτες ηλεκτρονίων) και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να βοηθήσουν στο διαχωρισμό των **εξιτονίων**.

Ο ρόλος του οξυγόνου στον έλεγχο της **φωτοαγωγιμότητας** της Πολύ-(2,5Διηεπτυλοξύνης- p- Φενιλύνης-Βινυλήνης) (*photoconductivity of poly(2,5-dihexyloxy-p-phenylene vinylene)* (HO-PPV) ) ερευνήθηκε από την Eugene Frankevich στο Ινστιτούτο Μοριακών Ερευνών Okazaki της Ιαπωνίας.

Όπως παρατηρήθηκε η **φωτοαγωγιμότητα** του πολυμερούς σώματος αυξήθηκε κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μιας και αυτή η επίδραση μαγνητικών πεδίων ενίσχυσε την παρουσία του οξυγόνου! Ένας απλός μηχανισμός **φωτο-γένεσης**, εισήχθη, στον οποίο η παρατηρούμενη αύξηση συνδέθηκε με την αντίδραση των **εξιτονίων** με τα μόρια οξυγόνου. Ο μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Μετά από μια ορισμένη περίοδο, ένα ηλεκτρόνιο στην «παγίδα του οξυγόνου» μπορεί περαιτέρω να μειώσει την ενέργειά του με την αποσύνθεση στην Υψηλότερη Κατεχόμενη Μοριακή Τροχιά (**Highest Occupied Molecular Orbital HOMO**) όπου επανασυνδυάζεται με είτε μια ελεύθερη οπή είτε με μια οπή που ανήκει σ' ένα **εξιτόνιο**. Κατά συνέπεια, τρία σενάρια μπορούν να εξεταστούν:

*i) Τα συστήματα ηλεκτρονίων από ένα εξιτόνιο (όχι ακόμα χωρισμένο) μπορούν να επανασυνδεθούν με μια οπή που προέρχεται από ένα άλλο! Και τα δύο εξιτόνια χωρίζονται - αλλά μόνο δύο φορτία (η οπή του πρώτου εξιτονίου και το ηλεκτρόνιο από τ' άλλο) παράγονται δεδομένου ότι τ' άλλο ζευγάρι ηλεκτρονίου - οπής επανασυνδέονται.*

*ii) Μόνο ένας επανασυνδυασμένος φορέας συνδέεται με ένα εξιτόνιο. Αυτό σημαίνει ότι ο διαχωρισμός του παράγει ένα ελεύθερο φορτίο αλλά εξαλείφει δύο.*

*iii) Κανένας από τους φορείς του επανασυνδυασμού δεν ανήκει σ' εξιτόνιο. Τα δύο φορτία χάνονται, και κανένα δεν παράγεται.*

Σημειώστε ότι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να παραχθούν με την ίδια πιθανότητα σύμφωνα τα ανωτέρω. Εν πάση περιπτώσει, το ηλεκτρόνιο στην παγίδα οξυγόνου μειώνει ακόμα την κινητικότητα της αρνητικού φορτίου σημαντικά προωθώντας έτσι τον *p*-εμπλουτισμένο χαρακτήρα του.

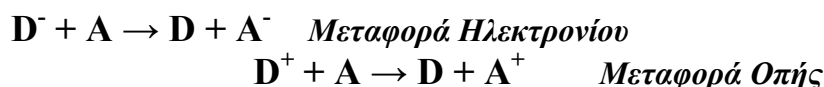
Βασικά οποιαδήποτε ατέλεια που οδηγεί σ' ένα ελεύθερο ενεργειακό επίπεδο μεταξύ της μέσης του ενεργειακού χάσματος και του *LUMO* μπορεί να έχει την ίδια επίδραση με την εδώ συζητούμενη παγίδα οξυγόνου, αν και άλλα αποτελέσματα μπορούν να γίνουν σημαντικότερα.

Για παράδειγμα, οι ομάδες καρβονυλίων μπορούν να διαμορφωθούν σε PPV κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης (θέρμανση) ή κάτω από το φωτισμό με το ορατό φως, που μπορεί να διευκολύνει το διαχωρισμό εξιτονίων. Η ερευνητική ομάδα του Dr. Αντωνιάδη έδειξε ότι η αποδοτικότητα της φωτομεταφερόμενης παραγωγής μιας λεπτής ταινίας PPV που εκτίθεται σε λευκό φως παρουσία αέρα αυξάνεται κατά παράγοντα 40.

Οι μετρήσεις της αγωγιμότητας σκότους κυριάρχησαν του διαχωρισμού των χαλαρών εξιτονίων σαν κυρίαρχος μηχανισμός φωτο-παραγωγής. Αντ' αυτού, πρότεινε ότι ενδογενές φωτόρευμα προκύπτει από το διαχωρισμό των αρχικά δημιουργημένα εξιτονίων. Αποδοτική εξωγενής φωτο-παραγωγή εμφανίζεται όταν διεγείρονται αυτά τα εξιτόνια κοντά σε φωτο-οξειδωτικές ατέλειες όπου ο διαχωρισμός είναι ιδιαίτερα πιθανός.

Είναι αξιοπρόσεκτο ότι το φαινόμενο παγίδευσης ηλεκτρονίων ήταν η κρίσιμη καμπή για την εισαγωγή των μορίων-αποδεκτών ηλεκτρονίων ως κέντρα διαχωρισμού στο πολυμερές στοιχείο. Ένα υλικό μπορεί να ενεργήσει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων [(A) Acceptor] ενώ άλλο δεσμεύει το θετικό φορτίο και αναφέρεται ως χορηγός ηλεκτρονίων [(D) Donor], δεδομένου ότι δίνει πραγματικά το ηλεκτρόνιο στο A.

Έτσι προκύπτει:



Με τη δημιουργία των διεπαφών μεταξύ μορίων με διαφορετική ηλεκτρονική κατάσταση, είναι δυνατό να ενισχυθεί η πιθανότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων. Αυτή η διαδικασία (η μεταφορά δαπανών) γνωστή ως **Photoexcited Charge Transfer** αναγκάζει τα συνδεδεμένα φορτία να διαχωριστούν, και η επαφή που διαμορφώνεται μεταξύ χορηγού-αποδέκτη είναι ανάλογη της ετεροεπαφής των ημιαγωγικών υλικών.

Εντούτοις, εάν η διαφορά στις καταστάσεις των ηλεκτρονίων δεν είναι ικανοποιητική, το εξιτόνιο μπορεί να μεταβεί στο υλικό με το χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα χωρίς διάσπαση των φορτίων του, όπου τελικά, θα επανασυνδεθεί χωρίς να συμβάλλει με φορτία στο φωτόρευμα.

#### 4.3.1.2. Η Διεπαφή Ηλεκτροδίου – Πολυμερούς (Electrode – Polymer Interface).

Ο διαχωρισμός των φορτίων μπορεί επίσης να εμφανιστεί στη διεπαφή μεταξύ του πολυμερούς και του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο, ή ένα πεδίο παγίδων στο ηλεκτρόδιο, δέχεται ένα ηλεκτρόνιο αφήνοντας την οπή στο πολυμερές σώμα, η οπή είναι έπειτα ελεύθερη να διεισδύσει στο αντίθετο ηλεκτρόδιο υπό την επιρροή του ενσωματωμένου πεδίου.

Τέτοιες διαδικασίες παρατηρούνται συνήθως στις διεπαφές του Al και των οργανικών ημιαγωγών όπως το ανθρακένιο (Anthracene). Ένας πρόσθετος μηχανισμός παρέχεται για το Al από το γεγονός ότι αλληλεπιδρά με PPV που διαμορφώνοντας δεσμούς με το Βινυληνικό σύνδεσμο (Vinylene linkage) διαμορφώνει Al-O-C συμπλέγματα, παρουσία καρβονύλιων ομάδων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις διακόπτουν το π-σύστημα ηλεκτρονίων και παρέχουν κέντρα διαχωρισμού των φορέων των εξιτονίων.

### **4.3.2. Μεταφορά Φορτίου (Charge Transport).**

Η μεταφορά φορτίου στα συζυγή πολυμερή είναι βασισμένη σε έναν μηχανισμό μετάβασης παρά μεταφοράς μέσα σε μια ζώνη. Υπάρχουν δύο τρόποι να εξηγηθεί το φαινόμενο, το πολaronίο και τα μοντέλα αταξίας.

Στο Πολαρονιακό Μοντέλο, η μεταφορά φορτίων θεωρείται για να εμφανιστεί από τις μεταβάσεις των πολαρονίων από ένα συζυγές τμήμα σ' ένα άλλο. Ο όρος μετάβαση ορίζεται ως ένα *Κβαντικά Μηχανικό Φωνονιακά Βοηθούμενο Άνοιγμα (Quantum Mechanical Phonon-Assisted Tunnelling)*. Τα φορτία σε μια πολυμερή αλυσίδα εν ηρεμία διαμορφώνουν πολαρονιακά επίπεδα. Η μεταφορά των πολαρονίων περιλαμβάνει την απομονωμένη μετακίνηση μέσα σε μια συζυγή περιοχή, και την μετάβαση αλυσίδων σε χώρο διαχωρισμένων περιοχών. Για ένα πολaronίο το να μεταβεί σε μια νέα περιοχή, απαιτείται μια ενέργεια ενεργοποίησης ώστε να υπερνικήσει την ενέργεια δέσμευσης που συνδέεται με τη διαστρέβλωση δικτυωτού πλέγματος.

Στο Μοντέλο Αταξίας, οι διαφορετικές συζυγής περιοχές λαμβάνονται για να ποικίλουν στην ενέργεια που οδηγεί σε μια *Guassian Κατανομή* των εντοπισμένων επιπέδων. Ένα φωτοπαραγόμενο εξιτόνιο σ' ένα ορισμένο επίπεδο θα εκτελέσει μια τυχαία πορεία ηρεμώντας μέσα στην πυκνότητα των επιπέδων, έως ότου έχει κατώτατη ενέργεια όπου ο ρυθμός του χρόνου ημιζωής του εξιτονίου υπερβαίνει το ρυθμό μετάβασης σε μια χαμηλότερη ενεργειακή περιοχή.

Τα δύο πρότυπα δίνουν διαφορετικές εξαρτήσεις που προσδιορίζουν την θερμοκρασία της κινητικότητας των μεταφορών των φορτίων, η οποία είναι  $1/T$  εξάρτηση για το Μοντέλο Πολαρονίου και ένα  $1/T^2$  για το Μοντέλο Αταξίας. Εντούτοις δεν είναι συχνά δυνατό να διακριθεί ποιο πρότυπο είναι κατάλληλο για ένα συγκεκριμένο πολυμερές, δεδομένου ότι κανένα στοιχείο δεν είναι διαθέσιμο πέρα από μια αρκετά μεγάλη σειρά θερμοκρασίας.

Επίσης, η μεταφορά φορτίου μπορεί να επηρεαστεί από επανασυνδυασμό κατά τη διάρκεια της πορείας προς τα ηλεκτρόδια (ιδιαίτερα εάν το ίδιο υλικό χρησιμεύει ως μέσο μεταφοράς για τα ηλεκτρόνια και οπές) και από την αλληλεπίδραση με άτομα ή άλλα κέντρα φορτίων, τα οποία μπορούν να επιβραδύνουν την ταχύτητα μεταφορών και με αυτόν τον τρόπο να περιορίσουν το ρεύμα.

### **4.3.3 Συλλογή Φορτίου (Charge Collection).**

Στα ηλιακά κύτταρα κατασκευασμένα από πολυμερή, τα διαζευγμένα μεταξύ τους ηλεκτρόνια και οπές μεταφέρονται στα αντίθετα ηλεκτρόδια από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την ασυμμετρία των ηλεκτροδίων. Αυτά τα φορτία μπορούν να οδηγηθούν (εντός ηλεκτρικού πεδίου) αλλά να μην διασκορπίσουν (όπως θα συνέβαινε σε μία επαφή p-n), προς τα ηλεκτρόδια για τη συλλογή.

Η φύση της διεπαφής μετάλλων/πολυμερών σωμάτων διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο στον έλεγχο αυτής της διαδικασίας. Η παρουσία ενός στρώματος μόνωσης μεταξύ του μετάλλου και του πολυμερούς σώματος (*PEDOT*) ενεργεί ως εμπόδιο μέσω του οποίου τα φορτία πρέπει να διαπεράσουν για να φθάσουν στις επαφές. Το Al, το Na και το Ca διαμορφώνουν τις καθαρές διεπαφές με τα πολυμερή. Το Al διαμορφώνει τους ομοιοπολικούς δεσμούς κοντά στην πολυμερή επιφάνεια.

Το νάτριο και το ασβέστιο μπορούν να διασκορπίσουν στο πολυμερές σώμα εμπλουτίζοντάς το, με το να του συνεισφέρουν σε ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί δυπολαρνιακά επίπεδα στην πολυμερή περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο. Στη χαρακτηριστική πίεση εξάτμισης  $10^{-6}$  mbar ένα στρώμα οξειδίου διαμορφώνεται πάνω από το ασβέστιο που αποτρέπει μια τέτοια διάχυση. Επίσης καλές επαφές μεταξύ του πολυμερούς και των ηλεκτροδίων του κυττάρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποδοτική συλλογή φορτίου.

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 LiF (μεταφορέας ηλεκτρονίων) μεταξύ του πολυμερούς και του ηλεκτροδίου του Al και PEDOT:PSS (μεταφορέας οπών) μεταξύ πολυμερούς και του ηλεκτροδίου ITO.

## **4.4 Χαρακτηριστικά Ηλιακών Κυττάρων (Solar Cell Characteristics).**

### **4.4.1 Υπόβαθρο.**

Ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι μια συσκευή, η οποία μετατρέπει το προσπίπτον φως σε ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος υπό φωτισμό επιτυγχάνεται από την ικανότητα της φωτοβολταϊκής συσκευής να παράγει τάση σ' ένα εξωτερικό φορτίο και ρεύμα μέσω του φορτίου συγχρόνως. Αυτό χαρακτηρίζεται από την καμπύλη Ρεύματος-Τάσης (I-V) του κυττάρου σ' ορισμένο φωτισμό και θερμοκρασία (σχήμα 4.7).

Η Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος, η Τάση Ανοικτού Κυκλώματος, το Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως και ο Παράγοντας Πλήρωσης είναι οι σημαντικότερες που χρησιμοποιούνται παράμετροι για να αξιολογήσουμε την απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου.

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

Αυτό είναι το ρεύμα που παρατηρείται εάν το ηλιακό κύτταρο βραχυκυκλωθεί, έτσι ώστε να μην εμφανίζεται καμία τάση σ' όλο το κύτταρο.

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

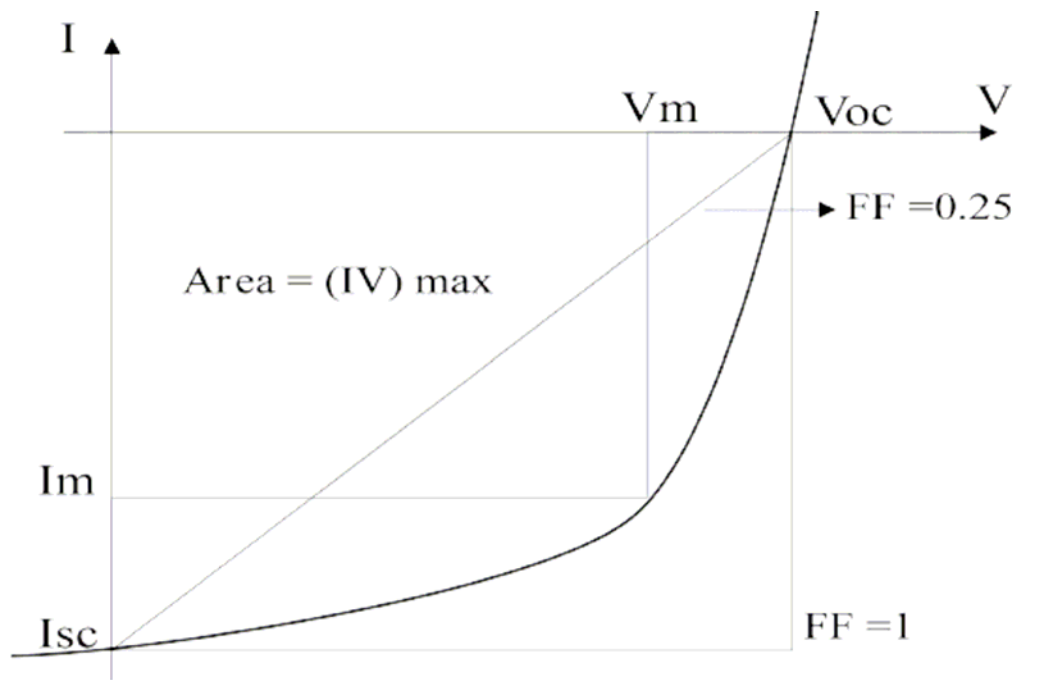
Είναι η τάση που παρατηρείται εάν από το ηλιακό κύτταρο δεν απορροφάται ρεύμα.

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

Ο Παράγοντας Πλήρωσης ορίζεται ως:

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{ΕΞ 4.6}$$

όπου  $I_{\max}$   $V_{\max}$  είναι το μέγιστο προϊόν ρεύματος-τάσης που παρέχεται από το ηλιακό κύτταρο, όπως καθορίζεται από τη χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, που διευκρινίζεται στο Σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7.:Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του ηλιακού κυττάρου, που δείχνει τις παραμέτρους συσκευών,  $I_{sc}$   $V_{oc}$ ,  $I_{\max}$ ,  $V_{\max}$  και  $FF=(I V)_{\max} / I_{sc} V_{oc}$ .

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

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

$$FF = \int_0^{V_{oc}} \frac{I(V) \times V}{I_{sc} \times V_{oc}} dV \quad \text{ΕΞ 4.7}$$

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

#### 4.4.1.4 Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος (Power Conversion Efficiency).

Η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος είναι η αναλογία μεταξύ της δύναμης του προσπίπτον ηλιακού φωτός (δύναμη εισαγωγής) και της ηλεκτρικής δύναμης που προμηθεύει το ηλιακό κύτταρο (ισχύ παραγωγής). Η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος ορίζεται ως:

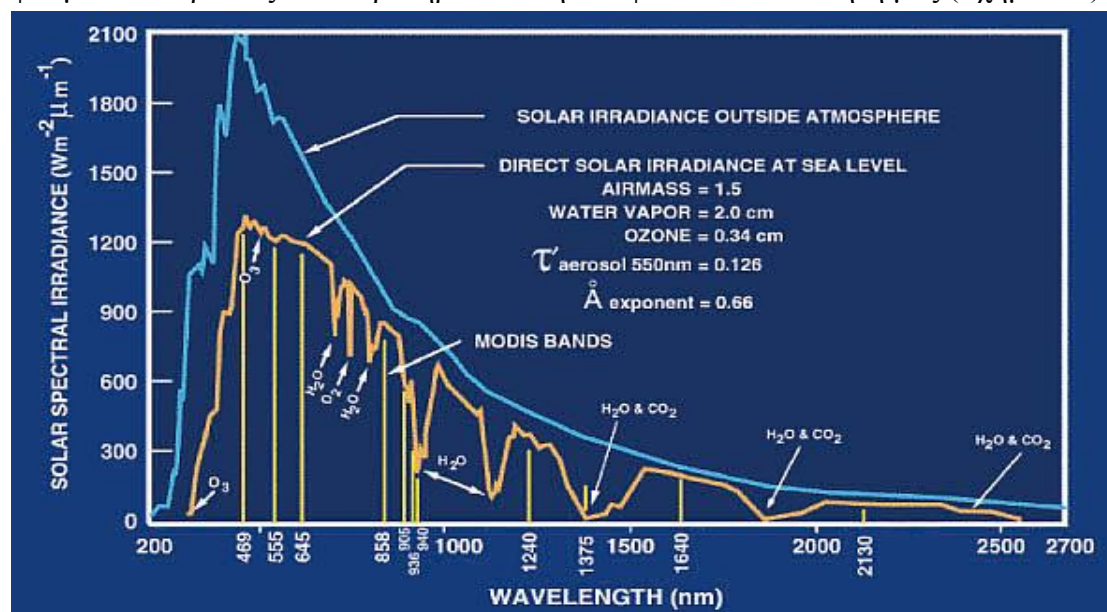
$$n = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{(I_{max} \times V_{max})}{P_{in}} = FF \times \frac{(I_{sc} \times V_{oc})}{P_{in}} \quad \text{ΕΞ 4.8}$$

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

#### 4.4.2 Χαρακτηριστικά Ηλιακής Ακτινοβολίας (Solar Irradiance Characteristics).

Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας στην απόσταση της γης από τον ήλιο είναι περίπου  $1.367 \text{ kW/m}^2$ , ένας αριθμός γνωστός επίσης ως ηλιακή σταθερά. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι εκπεμπόμενη από τη φωτόσφαιρα του ήλιου στη θερμοκρασία  $5800 \text{ K}$ , η οποία του δίνει φασματική κατανομή που μοιάζει με πολύ αυτή ενός μέλανος σώματος στην αντίστοιχη θερμοκρασία.

Η ηλιακή ακτινοβολία διαπερνώντας τη γήινη ατμόσφαιρα μειώνεται με διασπορά από τα μόρια αέρα (Rayleigh), τα αερολύματα (=aerosols) (Mie) και τα μόρια σκόνης, καθώς επίσης και από την απορρόφηση των μορίων αέρα, ειδικότερα του οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ), του όζοντος ( $\text{O}_3$ ), των υδρατμών ( $\text{H}_2\text{O}$ ), και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτό αποτελεί το χαρακτηριστικό αποτύπωμα της γήινης ατμόσφαιρας στο ηλιακό φάσμα ακτινοβολίας που παρατηρείται στην επιφάνεια του πλανήτη μας (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8.: Το Ηλιακό Φάσμα εκτός Γήινης Ατμόσφαιρας και όπως αυτό παρατηρείται απ' ευθείας με AM:1.5 στην επιφάνεια της γης.



Κατά συνέπεια, η λειτουργία των φωτοβολταϊκών, εξαρτάται από το φως που φθάνει σε μια ορισμένη γωνία ( $\propto \cos\theta$ ). Μάλιστα μπορούν να συλλέξουν την ηλιακή ακτινοβολία πέρα από μια μεγάλη γωνία και ο συντονισμός για τη βέλτιστη απόδοση υπό διάχυτη ακτινοβολία προτιμάται. Συγκεκριμένες συνθήκες ηλιακής ακτινοβολίας καθορίζονται από τη Μάζα Αέρος (Air Mass). Η φασματική κατανομή και η συνολική ροή της ακτινοβολίας ακριβώς έξω από τη γήινη ατμόσφαιρα, παρόμοια με την ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος 5800K, έχουν οριστεί ως AM0.

Στη διάβαση μέσω της ατμόσφαιρας η ακτινοβολία μειώνεται με τις σύνθετες και ποικίλες διαδικασίες εξάλειψης που προαναφέραμε. Στο ισημερινό θαλάσσιο επίπεδο το μεσημέρι όταν το ηλιακό φως είναι κάθετο ( $\theta=90^\circ$ , ήλιος στο αποκορύφωμα) ταξιδεύοντας την πιο σύντομη απόσταση μέσω της ατμόσφαιρας και του αέρα ("αέρας-μάζα") ως την επιφάνεια παρατηρούμενο φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας και η ροή ( $1.07\text{kW/m}^2$ ) ορίζεται ως AM1. Εντούτοις, εάν η γωνία πρόσπτωσης είναι μικρότερη των  $90^\circ$ , το φως πρέπει να ταξιδέψει μέσω περισσότερου στρώματος αέρας μάζας απ' ό,τι με συνθήκες AM1. Το σχετικό πέρασμα του φωτός μέσω της ατμόσφαιρας από την κοντύτερη γεωμετρική πορεία δίνεται από:

$$AM = \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{ΕΞ 4.9}$$

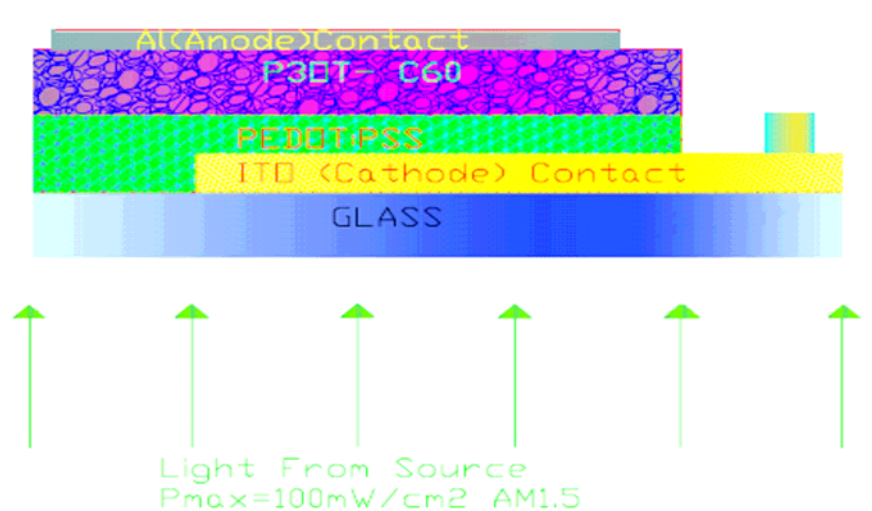
Οι αποκαλούμενες συνθήκες AM1.5 λαμβάνουν χώρα όταν η υποτιθέμενη θέση του ηλίου είναι υπό γωνία  $\theta = 41.8^\circ$  επάνω από τον ορίζοντα και οδηγεί στη φασματική κατανομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.8 με ηλιακή ροή  $963\text{W/m}^2$ .

Αυτή η γωνία πρόσπτωσης συνήθως συμπεριλαμβάνεται στις δυτικές χώρες και επομένως AM1.5 λαμβάνεται ως τυποποιημένος όρος για την εξέταση ηλιακών κύτταρων καθώς και ως αναφορά.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>:

### Μονοστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Single Layer Photovoltaic Devices).

Σε αυτό το κεφάλαιο ερευνώνται οι ιδιότητες των μονοστρωματικών φωτοβολταϊκών συσκευών κατασκευασμένες από  $P_3OT$  και  $P_3HT$ . Στην απλούστερη μορφή του, ένα οργανικό φωτοβολταϊκό κύτταρο αποτελείται ένα ενιαίο πολυμερές στρώμα που τοποθετείται ανάμεσα σε δύο διαφορετικών (υλικών)ηλεκτρόδια. Τα φωτόνια μπορούν να εισέρθουν στο κύτταρο κατευθείαν η διαφανή επαφή ( $ITO$ ) και να δημιουργήσουν εξιτόνια κατά την απορρόφηση του φωτός στο οργανικό υλικό. Κατόπιν τα εξιτόνια χωρίζουν στις διεπαφές πολυμερούς/ηλεκτροδίου ή/και στις παγίδες και συλλέγονται από τα ηλεκτρόδια.



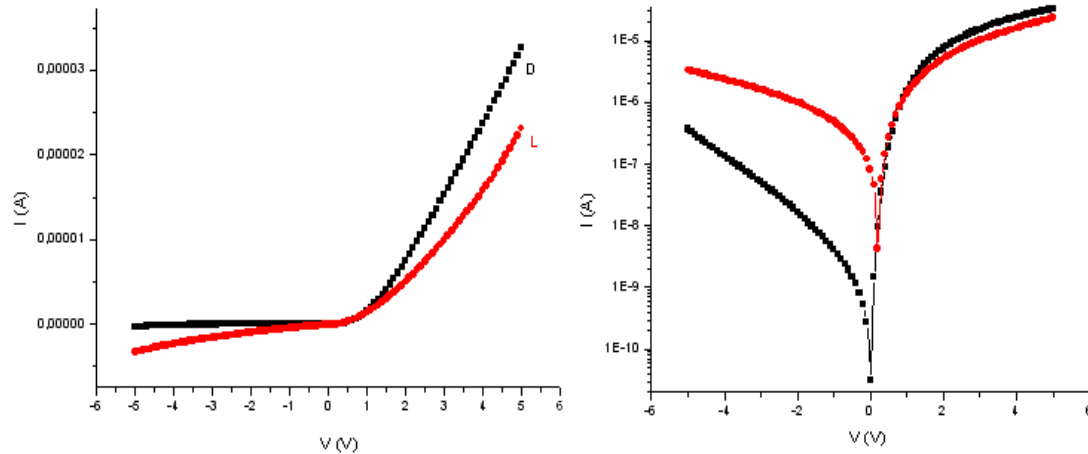
Σχήμα 5.1: Σχηματική Μορφολογία Οργανικής Φωτοβολταϊκής Διάταξης .

### 5.1 Εισαγωγή.

Τα δυο υλικά  $P_3OT$  και  $P_3HT$  έχουν παρατηρηθεί για τις ιδιότητές να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία καθώς αυτή πέφτει επάνω τους, καθώς και για τις ιδιότητές τους να άγουν φορτίο. Οι συσκευές προετοιμάστηκαν με επένδυση εκ περιστροφής ή/και εναπόθεση σταγόνας μείγματος  $P_3OT$  (ή  $P_3HT$ ) -  $CHCl_3$  +  $C_{60}$  -  $CHCl_3$ , ( $CHCl_3$ =Χλωροφόρμιο) επάνω σε υπόστρωμα  $ITO$  που θα χρησιμοποιηθεί ως επαφή (συλλογή οπών) σε γυαλί και αφού στέγνωσαν τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε θερμαινόμενη εστία σε θερμοκρασία  $T = 80^{\circ}C$  για  $10min$ . Έπειτα ηλεκτρόδια αλουμινίου μέσω εναπόθεσης με εξάτμιση 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.

## 5.2 Χαρακτηριστικά Ρεύματος-Τάσης (Current-Voltage Characteristics).

Τα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης μιας συσκευής *ITO/P<sub>3</sub>OT/Al* παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2. Σ' αυτή την εργασία, η θετική πολικότητα αντιστοιχεί στο *ITO* όντας θετικό σχετικά με τη χαμηλή συνάρτηση μεταφοράς (*workfunction*) της μεταλλικής επαφής, και αυτή η κατάσταση αναφέρεται σαν ορθής φοράς.



Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστικές I-V (αριστερά ημιλογαριθμική χαρακτηριστική) συσκευής P<sub>3</sub>OT-CHCl<sub>3</sub>+C<sub>60</sub>-CHCl<sub>3</sub>.

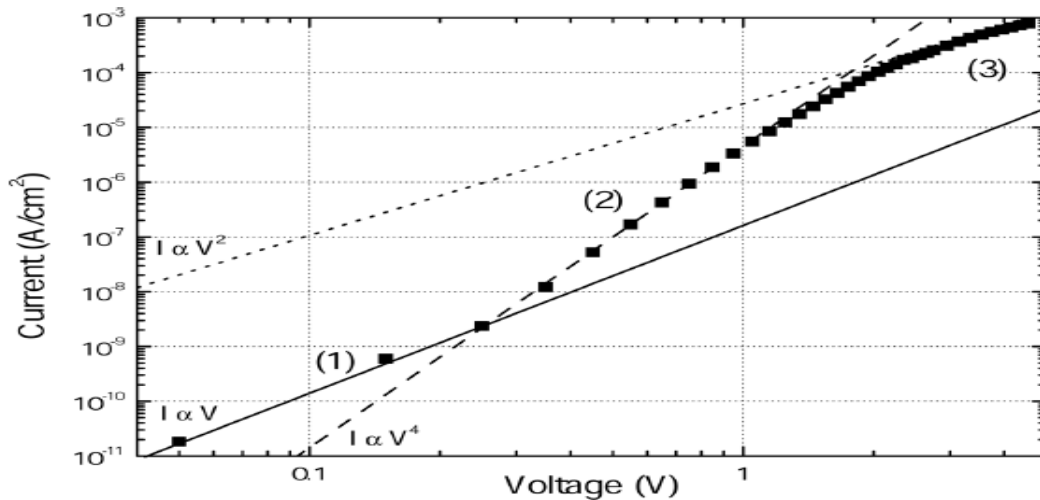
Το ρεύμα σκότους είναι αρκετά υψηλότερο στην ορθή φορά απ' την ανάστροφη, εκεί λαμβάνει χώρα μία απότομη αύξηση στο ρεύμα σε περίπου 0.4V (τάση επαφής=Build in Voltage).

Ρίχνοντας λευκό φως (*AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>*) μέσω της πλευράς της επαφής του *ITO*, σε ανάστροφη τάση  $V_B = -1V$ , το ρεύμα αυξάνεται παραπάνω από μία τάξη μεγέθους από  $1.2 \times 10^{-10}$  έως  $6.5 \times 10^{-8}$ .

Η τάση ανοικτού κυκλώματος,  $V_{oc} = 0,35V$  και πυκνότητα του ρεύματος βραχυκυκλώσεως,  $I_{sc} = 9.8 \mu A/cm^2$ . Η  $V_{oc}$  της διόδου είναι κοντά στη διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς των δύο ηλεκτροδίων, τα οποία είναι περίπου 4.3eV και 4.7eV για το *Al* και *ITO* αντίστοιχα. Ο παράγοντας πλήρωσης του κυττάρου είναι  $FF = 0.34$  και υπολογίζεται από την *I-V* καμπύλη υπό φως, σχήμα 5.2. Η αποδοτικότητα ισχύος κάτω από τον ηλιακό προσομοιωτή είναι ακόμη πιο χαμηλή της τάξης  $10^{-4}\%$ .

Αυτό συμβαίνει διότι η διαδικασία διαχωρισμού των εξιτονίων που εμφανίζεται στην ετεροεπαφή πολυμερές/μέταλλο δεν είναι αρκετά αποδοτική. Επίσης η επίδραση των προσμείξεων, όπως το οξυγόνο (*O<sub>2</sub>*), τα οποία ενεργούν ως παγίδες των μεταναστευόντων εξιτονίων και του κακού συνδυασμού μεταξύ του φάσματος απορρόφησης του πολυμερούς (*P<sub>3</sub>OT* ή *P<sub>3</sub>HT*) και του φάσματος που εκπέμπει ο ηλιακός προσομοιωτής, που το καθιστά σημαντικό περιοριστικό παράγοντα.

Το σχήμα 5.3 παρουσιάζει διπλή λογαριθμική σχεδίαση της ίδιας *I-V* χαρακτηριστικής. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κλίσεις που προσαρμόζουν τα χαρακτηριστικά υπό συνθήκες σκότους κατά την ορθή πόλωση τάσης. Για τις τάσεις μέχρι 0,25 V (1), το ρεύμα και η τάση υπακούν τον Νόμο του Ohm και μάλιστα σε άμεση αναλογία. Για τις τάσεις μεταξύ 0,25V- 1,05V, σχετίζονται ως  $I \propto V^4$  (2), ενώ, για τις τάσεις μεγαλύτερες από 1,05 V, βρίσκουμε μία σχέση  $I \propto V^2$  (3).



Σχήμα 5.3 :Χαρακτηριστική Καμπύλη I-V μίας φωτοβολταϊκής συσκευής ITO/P<sub>3</sub>OT/Al υπό συνθήκες σκότους, σχεδιασμένη σε λογαριθμική κλίμακα.

Κατά την **Εξίσωση Mott-Gurney** (γνωστής και ως **Child's Law**) για τον περιορισμό του ρεύματος από τον χώρο που δεν καταλαμβάνουν οι παγίδες ηλεκτρονίων, το ρεύμα της διόδου δίνεται ως:

**α) για χαμηλές τιμές τάσεων:**

$$I = ep_o\mu_p \frac{V}{d} \quad \text{ή} \quad I \propto \frac{V}{d} \quad \text{ΕΞ 5.1}$$

όπου  $\mu_o$  εκφράζει την κινητικότητα των οπών (για πολυμερές p-τύπου),  $p_o$  δηλώνει το ισοζύγιο της πυκνότητας των οπών και  $d$  το πάχος του στρώματος του πολυμερούς,

**β) για τις υψηλές τιμές τάσεων:**

$$I = \frac{9}{8} \epsilon_o \epsilon_r \mu_o \frac{V^2}{d^3} \quad \text{ή} \quad I \propto \frac{V^2}{d^3} \quad \text{ΕΞ 5.2}$$

όπου, η  $\epsilon_o$  η ηλεκτρομαγνητική διαπερατότητα του κενού και  $\epsilon_r$  η ηλεκτρομαγνητική διαπερατότητα του αέρα.

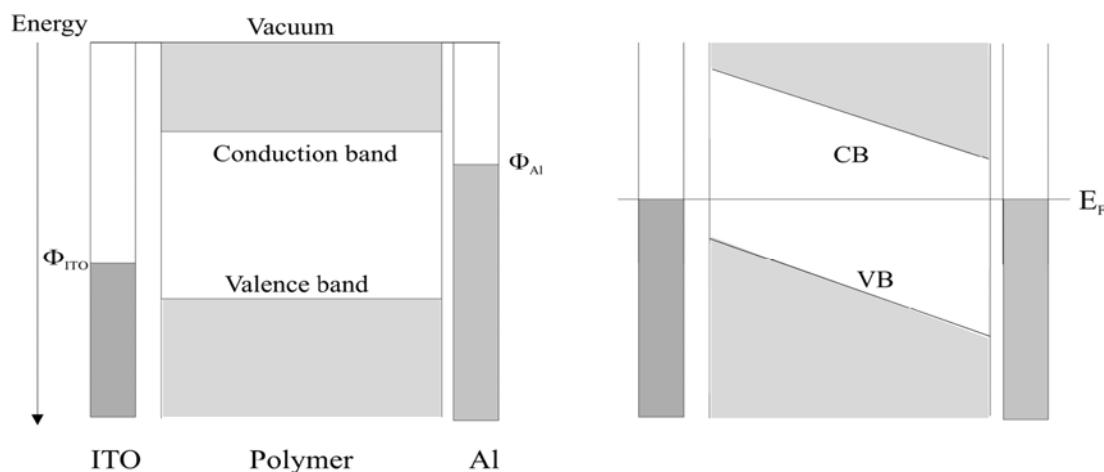
Εντούτοις η παρουσία των παγίδων ηλεκτρονίων μπορεί να οδηγήσει σε μια ακόμα ισχυρότερη εξάρτηση του περιορισμού του μεγέθους της τάσης προτού να υπακούσει τις ανωτέρω εξισώσεις παγίδων. Το εύρος από 0.15-1.05 V μπορεί να δηλώσει την περιοχή που η παγίδευση ηλεκτρονίων κυριαρχεί. Στις υψηλές τάσεις, εξίσωση 5.2 η κινητικότητα των οπών ανέρχεται σε  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Ένα καλό μοντέλο για να περιγράψει τη φωτοδίοδο P<sub>3</sub>OT είναι αυτό του Μετάλλου-Μονωτή-Μετάλλου (Metal Insulator Metal), που ανακαλύφθηκε από τον Parker για τις φωτοδιόδους (LEDs). Το πολυμερές σώμα υποτίθεται ότι είχε ένα αμελητέο ποσό ενδογενών μεταφορέων φορτίου και μπορεί επομένως να θεωρηθεί ως μονωτής.

Εντούτοις, υπάρχει μεγάλη συζήτηση σχετικά με την ισχύ αυτού του προτύπου για διόδους βασισμένες σε πολυμερή. Η συμπεριφορά σύμφωνα με το MIM πρότυπο αναμένεται για τα πολυμερή υψηλής καθαρότητας (με λίγες ατέλειες), ενώ για τα χαμηλής καθαρότητας πολυμερή (με πολλές ατέλειες) μια επαφή Schottky στη διεπαφή πολυμερούς/μετάλλου, η οποία θεωρεί ουσιαστικά το πολυμερές σώμα ως ημιαγωγός παρά ως έναν υποτιθέμενο μονωτή. Το πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ημιαγωγός ή ως μονωτής, ανάλογα με το αν η συγκέντρωση του ο μεταφορέας φορτίου είναι επάνω ή κάτω από  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

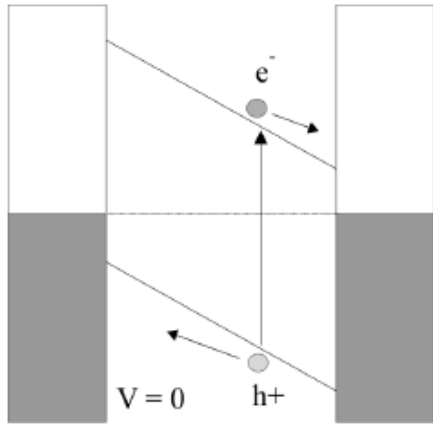
Το πολυμερές  $P_3OT$  που χρησιμοποιείται έχει αγωγιμότητα σκότους ( $\sigma$ )  $10^{-10} S/cm$ , ενώ η κινητικότητα των οπών της ( $\mu_h$ ) όπως υπολογίζεται προηγουμένως είναι  $10^{-6} cm^2 V^{-1}s^{-1}$  και είναι χαρακτηριστικά δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη αυτής των ηλεκτρονίων. Από αυτά τα στοιχεία ( $\sigma = qn\mu_h$ ), μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι οι μεταφορείς φορτίου, στο σκοτάδι είναι σε μια συγκέντρωση  $n$  από  $10^{15} cm^{-3}$ , το οποίο είναι πάρα πολύ χαμηλό ( $<10^{17} cm^{-3}$ ) για να διαμορφώσει τους φραγμούς *Schottky* μεταξύ της διεπαφής πολυμερούς/μετάλλου. Έτσι, δεν υπάρχει μια επαφή τύπων *Schottky*, αλλά αντ' αυτού ο φραγμός εμφανίζεται να έχει ένα σταθερό πλάτος, που αντιπροσωπεύει ένα στρώμα μόνωσης.

Το Σχήμα 5.5 παρέχει μια σχηματική αντιπροσώπευση των ενεργειακών ζωνών σε μια συσκευή  $ITO/P_3OT/Al$ , όπου το  $P_3OT$  συμπεριφέρεται ως μονωτής. Η *συνάρτηση μεταφοράς* του  $Al$ , και του  $ITO$ , είναι  $\Phi_{Al} = 4,3 eV$  και  $\Phi_{ITO} = 4.7 eV$  αντίστοιχα. Η  $IP$  (ισοδύναμη με *HOMO*) και  $EA$  (ισοδύναμο με *LUMO*) του  $P_3OT$  είναι ηλεκτροχημικά καθορισμένες να 'ναι περίπου  $5,25$  και  $2,85eV$  υπό κενό επίπεδο αντίστοιχα. Η  $EA$  υπολογίστηκε από την αφαίρεση της οπτικής ενέργειας χάσματος  $E_g = 2,4eV$  από την τιμή  $IP$  που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τα στοιχεία ενός κυκλικού βολταμογράμματος (voltammogram). Στη συσκευή  $ITO/P_3OT/Al$ , το εμπόδιο στην έγχυση οπών ηλεκτρονίων είναι  $0,55eV$  και  $1,45eV$  αντίστοιχα.



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων σε ένα οργανικό (πολυμερικό) φωτοβολταϊκό. Πριν τα υλικά τοποθετηθούν σε επαφή (Αριστερά) και κατόπιν τοποθετηθούν σε επαφή μεταξύ τους, χωρίς να είναι υπό (εξωτερική) τάση (Δεξιά).

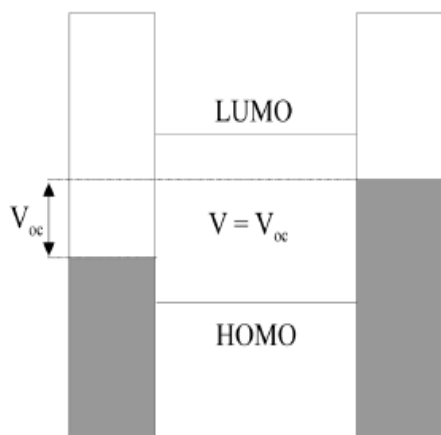
Η *MIM* εικόνα χρησιμοποιείται για να εξηγήσει τα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης στο σκοτάδι και κάτω από το φωτισμό, παρακάτω παρέχεται μια σχηματική αντιπροσώπευση των *Ζωνών Ενέργειας* σε μια πολυμερική συσκευή υπό τις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας μέσα στη *MIM* εικόνα.



Σχήμα 5.5α : Υπό κατάσταση Βραχυκύκλωσης οι  $h^+$  μεταφέρονται στο ITO ενώ τα  $e^-$  στο Al.

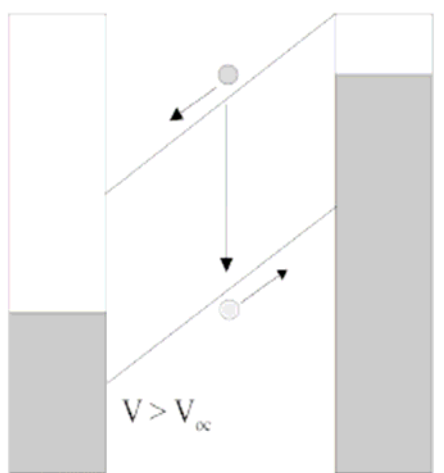
Σε κατάσταση βραχυκύκλωσης Σχήμα 5.5α, οι σχετικές θέσεις της ενέργειας ηλεκτροδίων μετατοπίζονται, τα επίπεδα *Fermi* εξισώνονται και οι Ζώνες είναι υπό κλίση.

Η διαφορά στις λειτουργίες εργασίας ηλεκτροδίων δημιουργεί ένα εσωτερικό πεδίο στο πολυμερές στρώμα ίσο με  $(\Phi_{ITO} - \Phi_{Al})/d$ , όπου το  $d$  το πάχος του πολυμερούς στρώματος και το  $\Phi_{ITO}$  και  $\Phi_{Al}$  είναι οι *συναρτήσεις μεταφοράς* (*workfunctions*) των επαφών ITO και Al αντίστοιχα. Αυτό το πεδίο τραβά τα ηλεκτρόνια από το στρώμα του πολυμερούς προς το Al και τις οπές προς το ITO.



Σχήμα 5.5β : Στην ανοικτοκύκλωση η τάση  $V_{oc}$  στο MIM σχήμα είναι ίση με την διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς μεταξύ των ηλεκτροδίων.

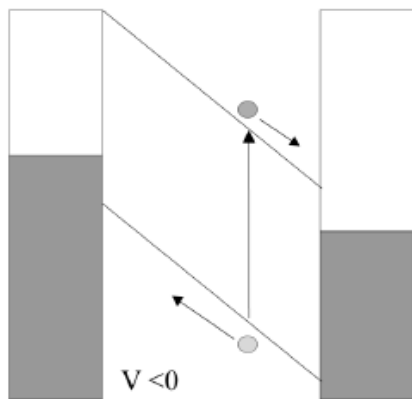
Κατά την ανοικτοκύκλωση και υπό φωτισμό, Σχήμα 5.5β, στο οποίο τα παραγόμενα φορτία δεν παρουσιάζουν καμία προτιμημένη κατεύθυνση. Στην ιδανική κατάσταση η τάση ανοικτού κυκλώματος απαλείφει την διαφορά δυναμικού των επαφών και οι ζώνες είναι επίπεδες. Η μέγιστη τάση  $V_{oc}$  ανοικτού κυκλώματος, που θα παρατηρήσουμε, θα πρέπει να είναι ίση με τη διαφορά της *συνάρτησης μεταφοράς* μεταξύ των δύο επαφών. Στην περίπτωση ITO και του Al, πρέπει να είναι κατά προσέγγιση 0.4 V.



Σχήμα 5.5γ : Κατά την πόλωση ορθής φοράς με τάση που ξεπερνά τη διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς των ηλεκτροδίων η δίοδος τότε ακτινοβολεί

Η εφαρμογή μιας αυξανόμενης θετικής τάσης στο ITO μειώνει τον εσωτερικό πεδίο Σχήμα 5.5γ, μέχρι οι ζώνες να γίνουν τελείως επίπεδες, όταν μια τάση ίση με τη διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς στο πολυμερές επιτυγχάνεται και το εσωτερικό πεδίο είναι μηδέν. Δεδομένου ότι η τάση αυξάνεται επάνω από αυτό το σημείο οι ζώνες άρχισαν να "γέρνουν" στην αντίθετη κατεύθυνση, έτσι τα ηλεκτρόνια εντός της ταινίας του πολυμερούς ωθούνται προς την επαφή ITO. Εδώ ευνοείται το φαινόμενο της διαχύσεως (*Tunneling*) και τα ηλεκτρόνια εγγέονται από το μέταλλο στο P3OT LUMO, ενώ οι οπές από το ITO στο HOMO.

Το παρατηρούμενο *ολικό ρεύμα* "κυριαρχείται" από τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών. Εάν τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανενωθούν ακτινοβολώντας, τότε έχουμε ηλεκτροφωτισμό.



Αντίθετα, η εφαρμογή μιας αρνητικής τάσης στο *ITO* αυξάνει το εσωτερικό πεδίο. Η δίοδος λειτουργεί ως φωτοανιχνευτής (photo detector), δηλ. η θετική επαφή στο μέταλλο (*Al*) και η αρνητική επαφή στο *ITO*. Αυτή η περίπτωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5δ. Τα παρακινήμενα από το φως (Photoinduced) φορτία είναι επιλεκτικά μεταφερόμενα, βοηθούμενα από το εξωτερικό πεδίο, στις επαφές, οι οποίες στην επαφή *ITO* και τα ηλεκτρόνια στη μεταλλική επαφή (*Al*).

Σχήμα 5.5δ : Κατά την λειτουργία υπό ανάστροφη τάση πόλωσης η οργανική φωτοδίοδος ως φωτοανιχνευτής (αρνητική πολικότητα στην επαφή *ITO*).

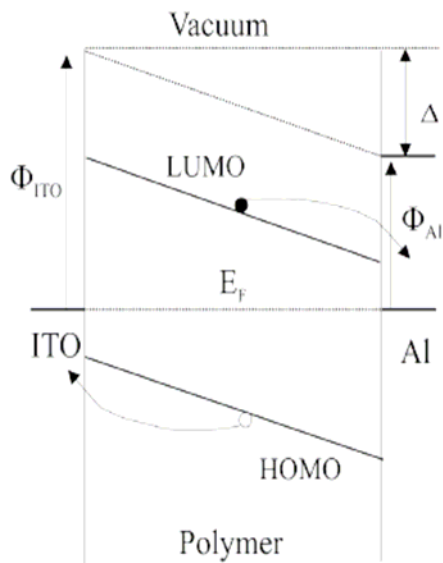
### **5.2.2 Η Επίδραση του Φωτισμού (The Effect of illumination).**

Στο οργανικό ηλιακό κύτταρο, η *χαρακτηριστική καμπύλη I-V* υπό την επίδραση φωτισμού εμφανίζεται να *παρεμβάλλεται (intercepts)* με αυτή που μετρείται υπό συνθήκες σκότους. Η εφαρμογή μιας ανάστροφης πόλωσης αυξάνει το φωτόρευμα (*photocurrent*) και αυτό συνδέεται με μια αύξηση στο ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο πολυμερές στρώμα η εφαρμογή ορθής πόλωσης αρχικά μειώνει το φωτόρευμα όπου τελικά αυτό πέφτει σε μηδέν. Αυτό συνδέεται με την εξομάλυνση των ζωνών στην συσκευή, και σε ποιο σημείο το εξωτερικό πεδίο αντισταθμίζει εντελώς το εσωτερικό πεδίο της ετεροεπαφής.

Το εσωτερικό πεδίο ακυρώνεται και ο διαχωρισμός των εξιτονίων, στα φορτία τους, στη δίοδο καταστέλλεται. Η αύξηση του πεδίου πέρα από την τάση αντιστρέφει την πολικότητα του φωτορεύματος. Αυτό οφείλεται στις Ζώνες που "γέρνουν" στην αντίθετη κατεύθυνση.

Μια απλή εξήγηση της εξάρτησης του πεδίου από το φωτόρευμα είναι ότι το φωτόρευμα ελέγχεται από την εξάρτηση της τάσης της κινητικότητας των πολαρονίων (*polaron mobility*) εντός του πολυμερικού στρώματος (το φωτόρευμα αυξάνεται ανάλογα του ηλεκτρικού πεδίου,  $J = \sigma E$ ). Το φωτόρευμα είναι περιορισμένο από τη μεταφορά φορτίου, που προκύπτει από το διαχωρισμό των εξιτονίων (*exciton dissociation*), στο πολυμερές στρώμα. Τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια ενεργούν ως κέντρα επανασυνδιασμού για τις κινούμενες οπές, και έτσι προκαλούν καταστολή του φωτορεύματος. Η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου ενεργοποιεί την εκκένωση των παγίδων, έτσι μειώνεται το ποσοστό επανασυνδιασμού και ενίσχυση του φωτορεύματος.

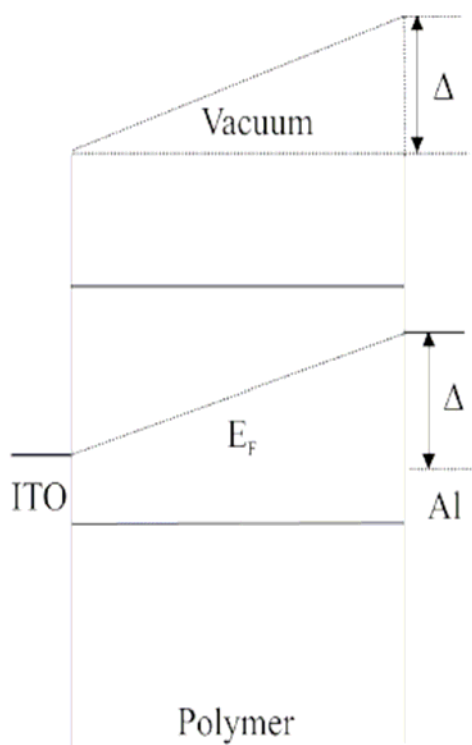
### 5.2.2.1 Τάση Ανοικτού Κυκλώματος (Open Circuit Voltage).



Το φωτόρευμα μηδενίζει στην εφαρμογή μιας μικρής τάσης ορθής φοράς. Η ορθή πόλωση υποτίθεται ότι είναι ίση στο μέγεθος με την τάση ανοικτού κυκλώματος, η διαφορά δυναμικού μετράται όταν ένα βολτόμετρο υψηλής σύνθετης αντίστασης συνδέεται πέρα από τη φωτιζόμενη συσκευή.

Στο σκοτάδι, κατά την ανοικτοκύκλωση και την βραχυκύκλωση, οι ενέργειες Fermi των δύο ηλεκτροδίων ευθυγραμμίζονται και οι ζώνες κάμπτονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7α. Η απορρόφηση των φωτονίων δημιουργούν εξιτόνια που διαχωρίζονται και τα χωρισμένα φορτία κινούνται από την επιρροή του ενσωματωμένου πεδίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7α.

Σχήμα 5.6α : Υπό συνθήκες σκότους οι ενέργειες Fermi των δύο ηλεκτροδίων ευθυγραμμίζονται και οι ζώνες κάμπτονται, εισάγοντας την τάση επαφής  $\Delta$ , που ισοδυναμεί με την διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς των δύο ηλεκτροδίων.



Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην επαφή *Al*, και οι οπές γίνονται αποδεκτές από την επαφή *ITO*. Δεδομένου ότι όσο περισσότερα φωτόνια απορροφώνται, οι ζώνες ενέργειας συνεχίζουν να "ισιώνουν". Αυτή η διαδικασία είναι πιθανό να συνεχιστεί έως ότου είναι να ζώνες οριζοντιοποιηθούν τελείως, σ' αυτό το σημείο το ηλεκτρικό πεδίο στο φωτοβολταϊκό κύτταρο μηδενίζεται και δεν υπάρχει κατευθυντήρια δύναμη για το χωρισμό των φορτίων, αυτό το σενάριο δίνεται στο σχήμα 5.7γ. Σ' αυτό το σημείο, υπό τον όρο ότι δεν υπάρχει κανένα ενδιάμεσο εμπόδιο μεταξύ των ηλεκτροδίων και του πολυμερούς στρώματος, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ των συναρτήσεων μεταφοράς των επαφών (η τάση επαφής  $\Delta$  /contact potential  $\Delta$ ).

Σχήμα 5.6β : Υπό φωτισμό οι Ζώνες ισιώνουν, καθώς τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια διαχωρίζονται και τα φορτία μεταφέρονται στις επαφές δημιουργώντας μία διαφορά δυναμικού ίση της τάσης επαφής που αναπτύσσεται μεταξύ ηλεκτροδίων και πολυμερούς στρώματος.



### **5.3 Συμπεράσματα.**

Σε αυτό το κεφάλαιο, φωτοβολταϊκές συσκευές βασισμένες σε συζυγή πολυμερή,  $P_3OT$  και  $P_3HT$  ερευνήθηκαν, των οποίων τα χαρακτηριστικά συζητήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρότυπο *MIM*. Οι *ITO/P<sub>3</sub>OT/Al* φωτοβολταϊκές συσκευές παρουσίασαν πολύ καλά χαρακτηριστικά και σαφή φωτοαντίδραση (photoresponse).

Εντούτοις, η αποδοτικότητα ισχύος ήταν πολύ χαμηλή της τάξεως  $10^{-4}\%$ , που δηλώνει ότι ο διαχωρισμός εξιτονίων δεν είναι αρκετά ικανοποιητικός. Τα εξιτόνια μέσα το πολυμερές διαχωρίζονται είτε στη διεπαφή *ITO/πολυμερές*, είτε στις παγίδες.

### **5.4 Στοιχεία Βασισμένα σε Μείγματα Πολυμερών-Νανοδομών Devices Based on Polymer - Nanostructures Blends.**

Σε αυτό το κεφάλαιο ερευνώνται οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες που εμφανίζονται σε Φωτοβολταϊκά στοιχεία που υλοποιούνται από την σύνθεση SWNTs και Συζυγών Πολυμερών όπως το  $P_3OT$  και το  $P_3HT$ , και επισημαίνεται ότι αυτό το είδος αλληλοδιαπερατού δικτύου παρέχει τις απαραίτητες συνδέσεις για την αποδοτικότητα του χωρισμού των φορτίων και της συνέχειας των διαβάσεων για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών.

#### **5.4.1 Εισαγωγή.**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο φάνηκε ότι η φωτοβολταϊκή απόδοση των μονοστρωματικών πολυμερών συσκευών περιορίζεται από τη χαμηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και το φτωχό διαχωρισμό και μεταφορά φορτίου. Εδώ, περιγράφουμε έναν νέο τρόπο να αντιμετωπίσουμε αυτά τα προβλήματα - το σχηματισμό ενός αλληλοδιαπερατού μίγματος πολυμερών χορηγών ηλεκτρονίων και μη-πολυμερών (άνθρακας nanotubes) αποδεκτών ηλεκτρονίων.

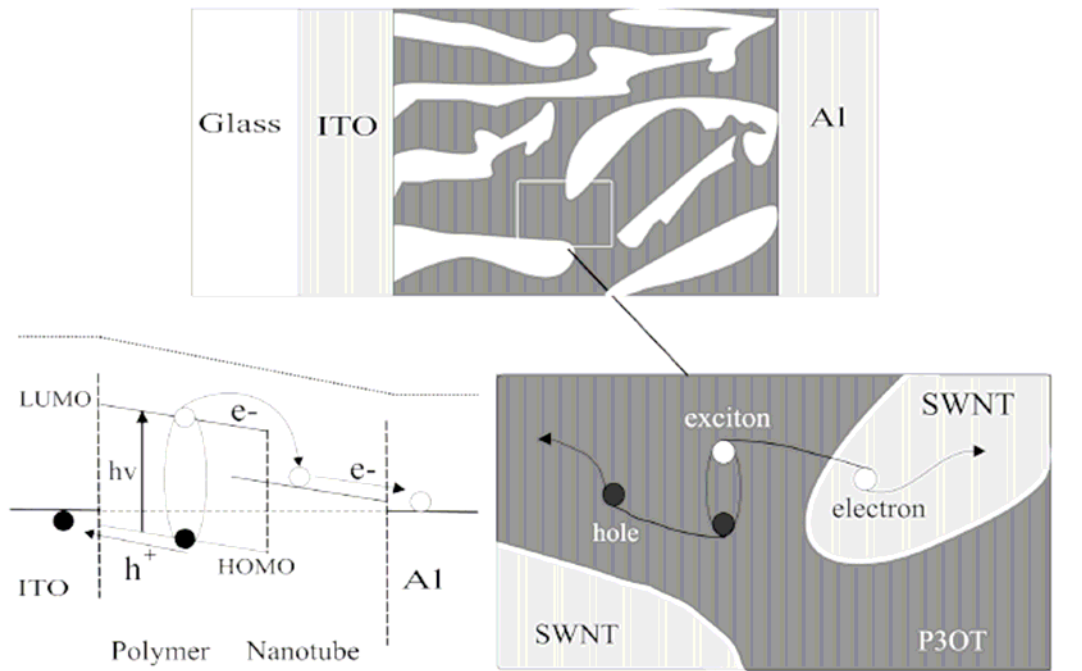
Δημιουργώντας μίγμα υλικού χορηγών και αποδεκτών σε αυτές τις συσκευές, επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός φορτίων λόγω μιας ζώνης που αντισταθμίζεται στη διεπαφή και τη συλλογή επειδή από την ύπαρξη ενός συνεχούς δικτύου κατά μήκος του οποίου τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να ταξιδέψουν μέσω του αποδέκτη ηλεκτρονίων και του χορηγού ηλεκτρονίων, προς τις αντίστοιχες επαφές.

Κατ' αυτό τον τρόπο, το μίγμα μπορεί να θεωρηθεί ως δίκτυο των ετεροεπαφών χορηγών και αποδεκτών που επιτρέπουν τον αποδοτικό διαχωρισμό των εξιτονίων και ισορροπημένη διπολική μεταφορά σε όλο τον όγκο του. Από την ανακάλυψη της φωτοδιεγερόμενης (photoinduced) μεταφοράς φορτίου μεταξύ των συζυγών πολυμερών σωμάτων (ως χορηγούς) και της Φουλλερίνης (Buckminster Fullerene) του  $C_{60}$  και τα παράγωγά του (ως αποδέκτες), διάφορες αποδοτικές φωτοβολταϊκές διατάξεις που χρησιμοποιούν έναν συνδυασμό από το πολυμερές σώμα και fullerenes έχει κατασκευαστεί.

Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίων σ' ένα πολυμερές που περιέχει Φουλλερίνες παρέχει το κίνητρο για την έρευνα της χρήσης SWNTs ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Εδώ, το  $P_3OT$  ενεργεί σαν φωτοδιεγερόμενος δότης ηλεκτρονίων, και συνδυάζεται με SWNTs, που ενεργούν σαν αποδέκτες αυτών.

### 5.4.2 Διαχωρισμός Εξιτονίων (Exciton Dissociation).

Αποδοτικός διαχωρισμός εξιτονίων αναμένεται στη διεπαφή Πολυμερούς/Νανοςωλήνα. Μεταφορά Φορτίου θα ακολουθούσε έπειτα από τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω του νανοςωλήνα στην επαφή συλλογής ηλεκτρονίων (Al), και οι οπές μέσω του πολυμερούς σώματος στην επαφή συλλογής οπών (ITO), σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.7 : Σχηματικό διάγραμμα που δηλώνει τον τρόπο διαχωρισμού και της ακόλουθης μεταφοράς εξιτονίων σ' ένα διασκορπισμένο μείγμα πολυμερούς-νανοςωλήνα σε φωτοβολταϊκό στοιχείο. Κάτω Αριστερά δηλώνεται ο τρόπος διαχωρισμού των φορτίων.

Προκειμένου να αναλυθεί αποτελεσματικά η διαδικασία διαχωρισμού εξιτονίων στο πολυμερές σώμα/nanotube εξετάζεται η διεπαφή, p-ημιαγωγός/μεταλλική επαφή. Το πολυμερές σώμα P3OT υποτίθεται ότι συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός π-τύπου, δεδομένου ότι η κινητικότητα των οπών είναι πολύ υψηλότερη από την κινητικότητα ηλεκτρονίων του. Ενώ οι CNTs είναι είτε μεταλλικός, είτε ημιαγωγίμοι με μία πολύ μικρή Ζώνη Χάσματος 0,1 έως 0,2 eV.

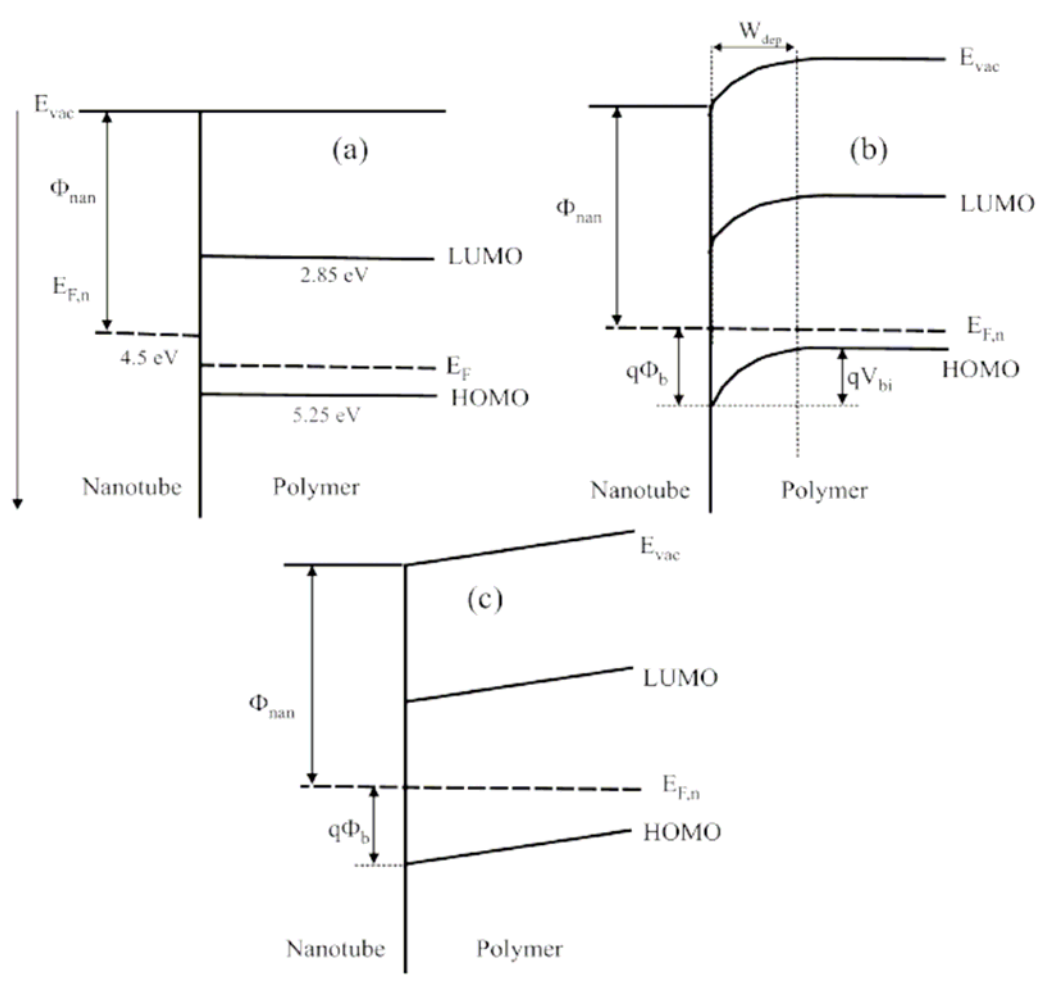
Όταν το πολυμερές (p-ημιαγωγός) έρχεται σε επαφή με το νανοςωλήνα (μέταλλικός), η διαφορά στην ηλεκτροχημική τάση του πολυμερούς σώματος και της επιφάνειας επαφής του νανοςωλήνα απορρέει στην ισορρόπηση φορτίου στην ετεροεπαφή. Η ηλεκτροχημική τάση του πολυμερούς σώματος τίθεται από τη θέση του επιπέδου του Fermi ( $E_F$ ), ενώ για το νανοςωλήνα, η ηλεκτροχημική τάση επαφής ( $E_{F,n}$ ) είναι ίση με τη συνάρτηση μεταφοράς της (ενέργεια που απαιτείται για να αφαιρέσει ένα ηλεκτρόνιο από το Fermi επίπεδο στο κενό), όπως διευκρινίζεται στο σχήμα 5.9α.

Όταν οι δύο επιφάνειες έρχονται σε επαφή (σχήμα 5.9β), ροή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια με την πιο αρνητική αρχική ηλεκτροχημική τάση στην άλλη, σ' αυτή τη περίπτωση από το νανοςωλήνα στο πολυμερές σώμα, μέχρι οι ηλεκτροχημικές τάσεις και των δύο φάσεων να είναι σε ισορροπία. Σαν αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας μεταφοράς φορτίου, και τα δύο, το πολυμερές και ο νανοςωλήνας χάνουν την αρχική ουδετερότητα τους. Πληθώρα παραγωγής οπών εμφανίζεται στο νανοςωλήνα ενώ μια

πληθώρα παραγωγής των ηλεκτρονίων εμφανίζεται στο πολυμερές σώμα. Αυτό καταλήγει σε μια θετική δαπάνη στο μέταλλο και μια συσσώρευση αρνητικών δαπανών στον ημιαγωγό. Αφού ο αριθμός διαθέσιμων επιπέδων ανά ενέργεια μονάδων στο μέταλλο υπερβαίνει τον αριθμό σε ένα πολυμερές σώμα, τα αποδεκτά ηλεκτρόνια δεν αλλάζουν τη θέση του  $E_{F,n}$ .

Αφ' ετέρου, το Fermi επίπεδο του πολυμερούς γίνεται πιο αρνητικό, και η θέση ισορροπίας του Fermi επιπέδου και για τις δύο επιφάνειες είναι ουσιαστικά ίση με η αρχική τιμή του  $E_{F,n}$ .

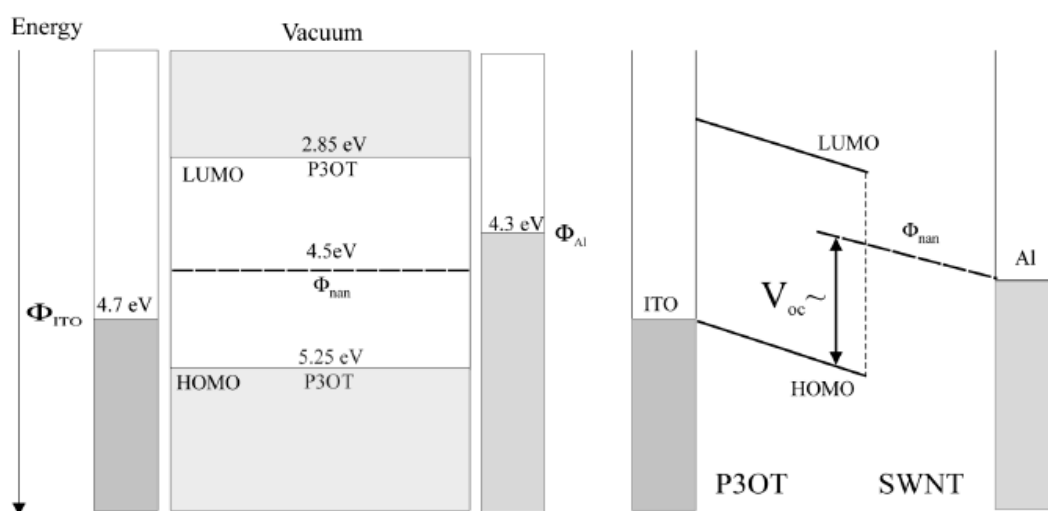
Η ισορρόπηση μεταφοράς φορτίου (διαχωρισμός φορτίου) προκαλεί την αύξηση ενός ηλεκτρικού πεδίου, η οποία είναι ουσιαστική για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των εξιτονίων στην διεπαφή πολυμερούς/νανοσωλήνα. Αυτό το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να διαχωρίσει τα εξιτόνια στα φορτία που τα αποτελούν εάν η exciton ενέργεια του δεσμού (Ελξη Coulomb μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής) είναι μικρότερη από αυτό το ηλεκτρικό πεδίο της επαφής ( $q\Phi_{bi}$ ). Διαφορετικά η μεταφορά φορτίου μπορεί να εκδηλωθεί αν αλλά εξιτόνια δεν χωρίζουν στα φορτία τους και επανασυνδυαστούν τελικά στη διεπαφή.



Σχήμα 5.8 a,b,c: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του Νανοσωλήνα-Πολυμερούς που θεωρείται ως σύστημα p-ημιαγωγού/μετάλλου (α) χωριστό το ένα από το άλλο και (β) σε επαφή. Το επίπεδο Fermi είναι το ίδιο σ' ολόκληρη τη σύνδεση. Η παράμετρος  $V_{bi}$  ορίζεται ως το ποσό της κάμψης της ζώνης και καλείται ενσωματωμένη τάση. γ) Η περίπτωση στην οποία το πλάτος απογύμνωσης είναι πολύ μεγαλύτερος από το πάχος της διόδου, σύνδεση μονωτή/μετάλλου.

Το επίπεδο HOMO του P3OT είναι σε 5.25 eV, ενώ η συνάρτηση μεταφοράς του νανοσωλήνα είναι ίσος σε 4.5 eV. Έτσι, το εμπόδιο στην μετάβαση της διεπαφής είναι ίσος με 0.75 eV, το οποίο είναι μεγαλύτερος από τη excitation ενέργεια δεσμών στο P3OT (0.4eV). Επομένως, μπορεί να αναμένεται μεταφορά φορτίου στο σημείο διεπαφής των υλικών, θα μπορούσε να συμβάλει στον αποδοτικό διαχωρισμό εξιτονίων.

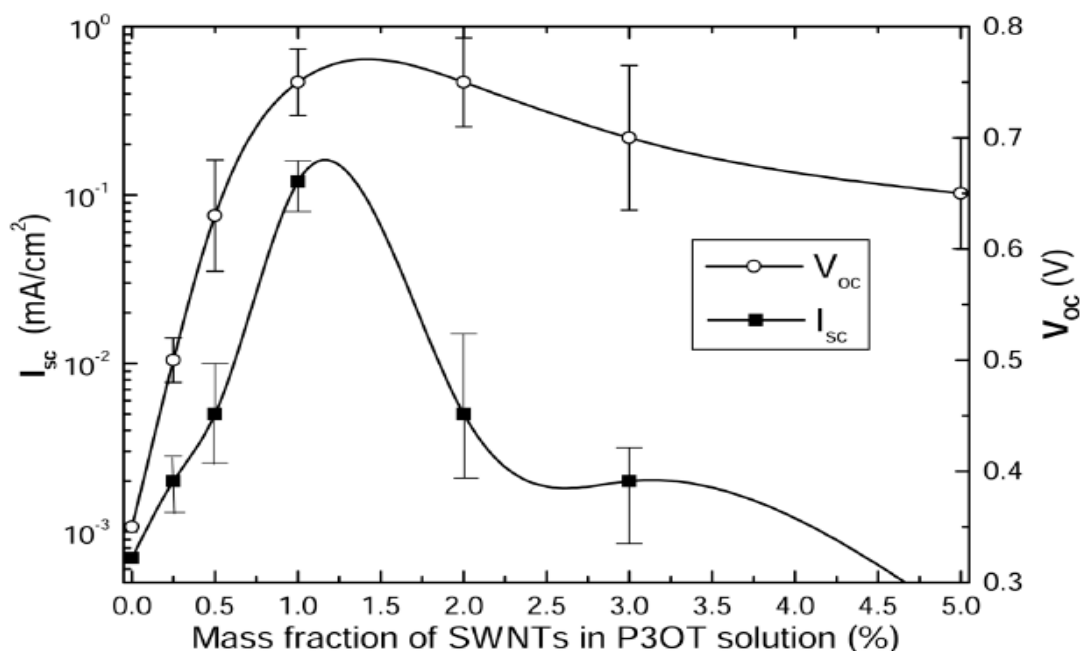
Ο διαχωρισμός φορτίου απαιτεί τον ομοιόμορφο συνδυασμό στην κλίμακα του exciton μήκους διάχυσης ενώ η μεταφορά του απαιτεί την συνέχεια της πορείας από τη διεπαφή στις επαφές συλλογής του φορτίου. Στα μίγματα, πολυμερών/ νανοσωλήνων η συγκέντρωση των νανοσωλήνων είναι ικανοποιητική για τη διείσδυση φορτίου. Ιδανικά (για να εξασφαλίσει αποδοτικό exciton διαχωρισμό), οι νανοσωλήνες πρέπει να είναι μέσα σε ένα exciton μήκος διάχυσης από οποιοδήποτε άλλο σημείο στο πολυμερές σώμα.



Σχήμα 5.9 :Ενεργειακό διάγραμμα που σχετίζει του επίπεδο κενού μιας ετεροεπαφής P3OT-SWNT (Αριστερά) οι ζώνες είναι επίπεδες, (Δεξιά) υπό βραχυκύκλωση χωρίς να υποθέτουμε ετεροεπαφή στις των επαφών Al και ITO στα ενεργειακά επίπεδα του πολυμερούς και των SWNTs αντίστοιχα.

### 5.4.3 Εξάρτηση της Αναλογίας Πρόσμιξης στην Αποδοτικότητα.

Είναι χαρακτηριστικό ότι ένα μίγμα πολυμερούς- SWNTs διατηρεί τις μονωτικές του ιδιότητες του μόνο για κατά όγκο αναλογία πρόσμιξης SWNTs σε Πολυμερές 0.1÷12%. Εδώ παρατηρείται ότι οι συσκευές με μια συγκέντρωση SWNTs υψηλότερη από 5% δεν παρουσίασαν ανορθωτική συμπεριφορά, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τιμή του κατώτατου ορίου διείσδυσης, που υπολογίζεται με χρήση επίπεδων στοιχείων αγωγιμότητας διαφέρει από αυτό, που χρησιμοποιεί την αγωγιμότητα όγκου. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης παρατηρήθηκε να είναι σημαντικά εξαρτώμενο της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων. Το σχήμα 5.11 παρουσιάζει την εξάρτηση του  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  στο ποσοστό βάρους των νανοσωλήνων στο μίγμα.



Σχήμα 5.10 : Εξάρτηση  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  στο ποσοστό πρόσμιξης SWNTs.

Το φωτόρευμα αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων μέχρι 1% και έπειτα ελαττώνεται. Αφ' ετέρου, η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος αυξάνει μέχρι 1% πρόσμιξη και κατόπιν τείνει να κορεστεί στις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Η μέγιστη αποδοτικότητα λήφθηκε από το μίγμα που περιείχε 1% CNTs . Για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, το φωτόρευμα θεωρείται για να περιορίζεται λόγω ενός χαμηλότερου ποσοστού φωτογένεσης, αφού η παραγωγή εξιτονίων πραγματοποιείται μόνο στο πολυμερές σώμα. Μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι το όριο διείσδυσης των CNTs στο πολυμερές λαμβάνει την μέγιστη τιμή 1% βάρος κατά όγκο αναλογία (β.κ.ο) σε σχέση με την καλύτερη δυνατή απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου.

Η μέγιστη ένταση εκπεμπόμενης ηλιακής ενέργειας εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου 555nm (2,2 eV), το οποίο εμπίπτει στη ζώνη του πράσινου φωτός. Κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων, η απόσταση μεταξύ μεμονωμένων nanotubes γίνεται μικρότερη από 555nm, το οποίο οδηγεί σε μια σημαντική μείωση στην απορρόφηση, και έτσι στο ποσοστό φωτογένεσης. έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν ικανοποιητικές διεπαφές για να εξασφαλίσουν αποδοτικό διαχωρισμό εξιτονίων που είναι συνεχείς αγωγίμες πορείες που παρέχουν διείσδυση στα ηλεκτρόνια και τις οπές στο κατάλληλο ηλεκτρόδιο.

Εντούτοις, όπως η συγκέντρωση νανοσωλήνων αυξήθηκε, παρατηρήθηκε μείωση του φωτορεύματος, που επιβεβαιώνει την αναλογία από τις συλλεχθείσες μειώσεις φωτονίων που δείχνουν ότι οι νανοσωλήνες δεν συμβάλλουν στο φωτόρευμα.

## **5.5 Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.**

### **5.5.1 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 C<sub>60</sub>, PCBM και SWNTs, καθώς και θα γίνει σχολιασμός των μετρήσεων (I-V χαρακτηριστικής) που πάρθηκαν κατά την έκθεσή τους σε φώς.

## **5.6 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:

### **1) Να έχουμε δημιουργήσει τα κατάλληλα σε διαστάσεις δοκίμια.**

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.

### **2) Έπειτα να διαμορφωθεί η αρεστή επιφάνεια ITO που είναι η επαφή καθόδου.**

Για τον λόγω του ότι η επίστρωση ITO εκτείνεται σε όλη την έκταση της μίας μεριάς των δοκιμίων 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.

### **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 2.5 – 3 λεπτά, και ΧΡΗΖΕΙ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΡΟΣΟΧΗΣ μιας και το διάλυμα είναι ιδιαίτερος καυστικό.

Ο χώρος του απαγωγού είναι ο μόνος κατάλληλος καθώς επιβάλλεται η χρήση διπλών προστατευτικών γαντιών, μάσκας και προστατευτικών γυαλιών.

#### **4) Διαδικασία κάθαρσης.**

Αφού τα δοκίμια βγουν από το διάλυμα HCL ξεπλένονται, αφαιρείται η προστατευτική ταινία και τοποθετούνται σε Ακετόνη 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.

#### **5) Στέγνωμα δοκιμιών.**

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

### **5.7 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών.**

Η διαδικασία κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών περιλαμβάνει την προετοιμασία των διαλυμάτων των πολυμερών P3OT , P3HT με αυτά των νανοδομών C<sub>60</sub>, SWNTs καθώς και τις προσμείξεις 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.

#### **5.7.1 Προετοιμασία Διαλυμάτων.**

Σε αυτό το στάδιο οι ζυγισμένες ποσότητες Πολυμερών και Νανοδομών διαλύονται με χρήση διαλυτών ουσιών όπως το Χλωροφόρμιο (Chlorophorm), το Χλωροβενζόλιο (Chlorobenzine) και το 2-Χλωροβενζόλιο (Dichlorobenzine), 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 :

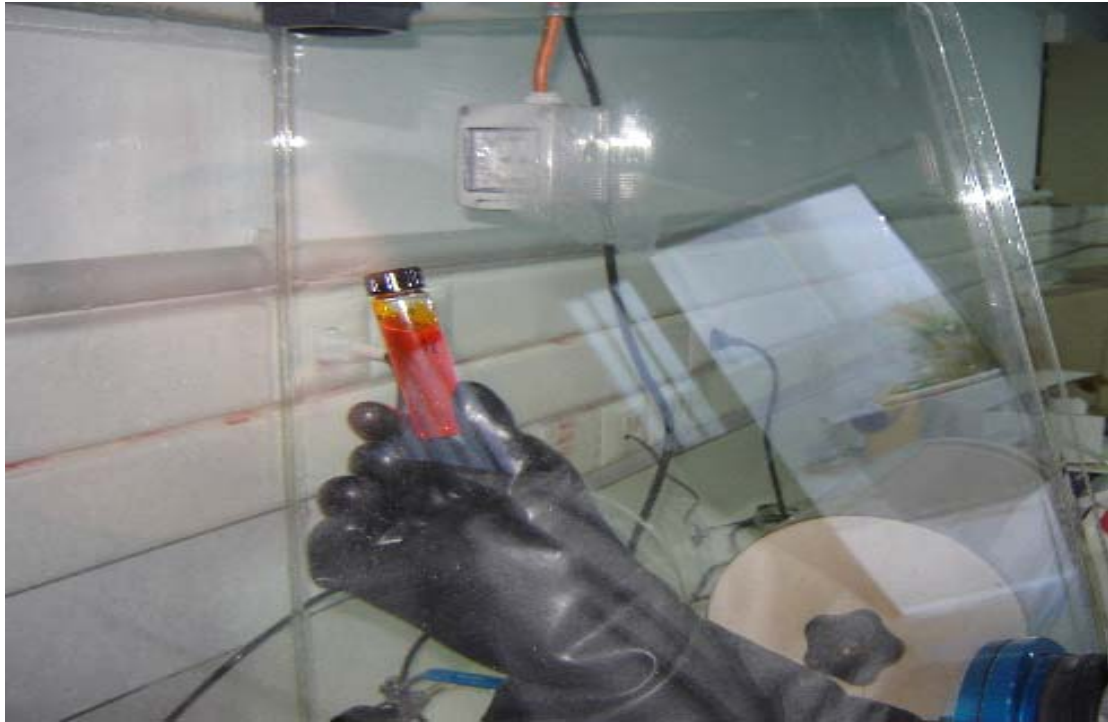


Εικόνα 5.1: Αποθηκευτικός χώρος ζυγισμένων ποσοτήτων Πολυμερών-Νανοδομών εντός του Glove-Box.



Εικόνα 5.2 : Διαλογή ποσοτήτων πολυμερούς (αριστερά 100mg P3HT, δεξιά 100mg P3OT) που θα χρησιμοποιηθούν σε πείραμα.





Εικόνα 5.3: Δημιουργία Διαλύματος με προσθήκη Χλωροφορμίου σε Πολυμερές Ρ3ΟΤ.



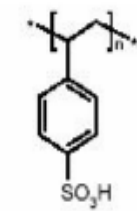
Εικόνα 5.4 : Αύξηση της Διαλυτότητας Νανοδομών στα Διαλύματα τους με χρήση Ultrasonic Bath.

### 5.7.2 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.

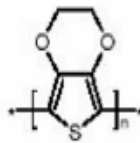
Αυτή είναι η κυριότερη φάση της διαδικασίας που απαιτείται για την κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων, καθώς χαρακτηρίζεται ως η πιο κρίσιμη για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων σε ότι αφορά την λειτουργική τους απόδοση.

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

#### 1) Την δημιουργία στρώματος *PEDOT:PSS*.



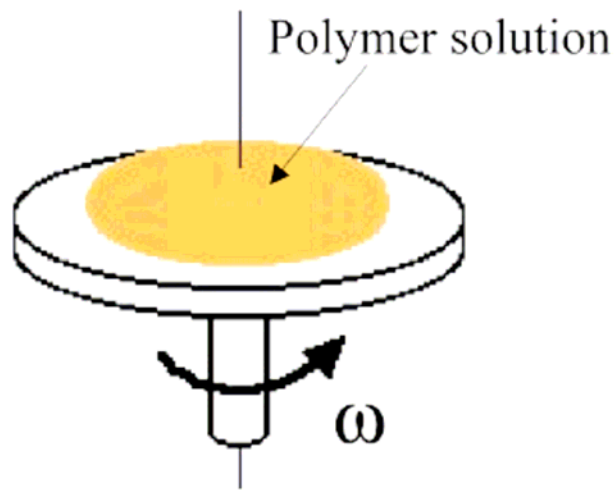
PSS



PEDOT

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)*.

Σχήμα 5.1 : Χημική Δομή PSS, PEDOT.



Σχήμα 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:

$$t = \frac{\eta(c)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{ΕΕ: 5.1}$$

όπου  $\eta(\sigma)$ : ιξώδες συγκέντρωση υλικού,  $\omega$ : ταχύτητα περιστροφής (rpm).

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

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  $\mu\text{g}$ , και τοποθετήθηκε σε φιαλίδια (2ml).



Η χρήση ειδικής συσκευής φυγοκέντρωσης (*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 ( $\text{O}_2$ ), του οποίου η παρουσία αυξάνει τις οξειδωτικές συνέπιες στις ετεροεπαφές του υλικού.

Εικόνα 5.7: Τοποθέτηση Δοκιμίου για Διαδικασία Επίστρωσης εκ Περιστροφής.



Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος PEDOT:PSS θ' ακολουθήσει στέγνωμα των δοκιμίων ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) με τοποθέτησή τους σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε θερμαινόμενη εστία της οποίας η θερμότητα ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικής διάταξης Thermocouple.

Εικόνα 5.8 : Τοποθέτηση Δοκιμίων με επίστρωση PEDOT:PSS σε Θερμαινόμενη Εστία για στέγνωμα σε  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

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

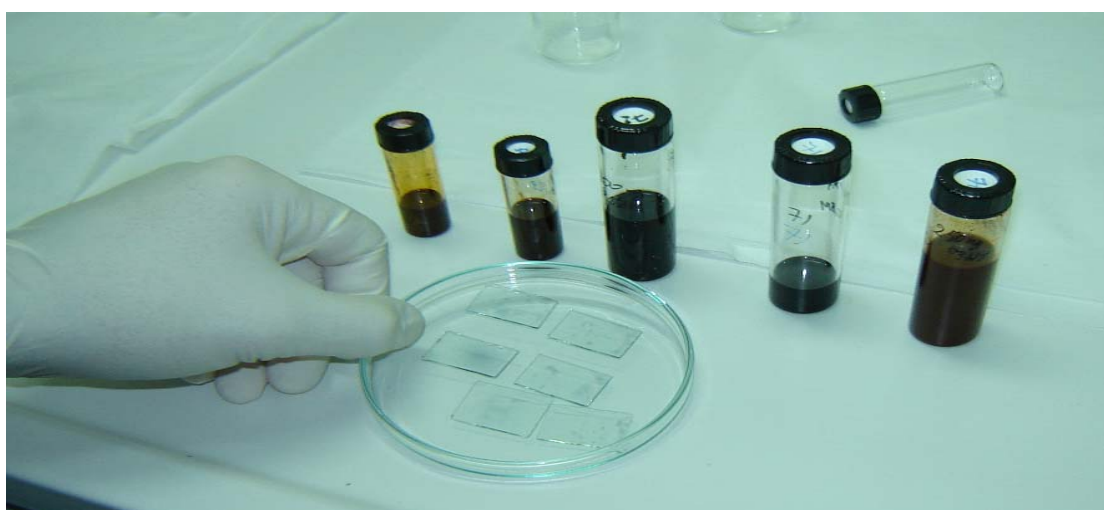
εξατμίζεται. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία απώλεια διαλύματος, το πάχος ταινιών μπορεί να είναι περίπου υπολογισμένο από την ακόλουθη σχέση:

$$t = \frac{V(c)}{\rho A} \quad \text{ΕΞ:5.2}$$

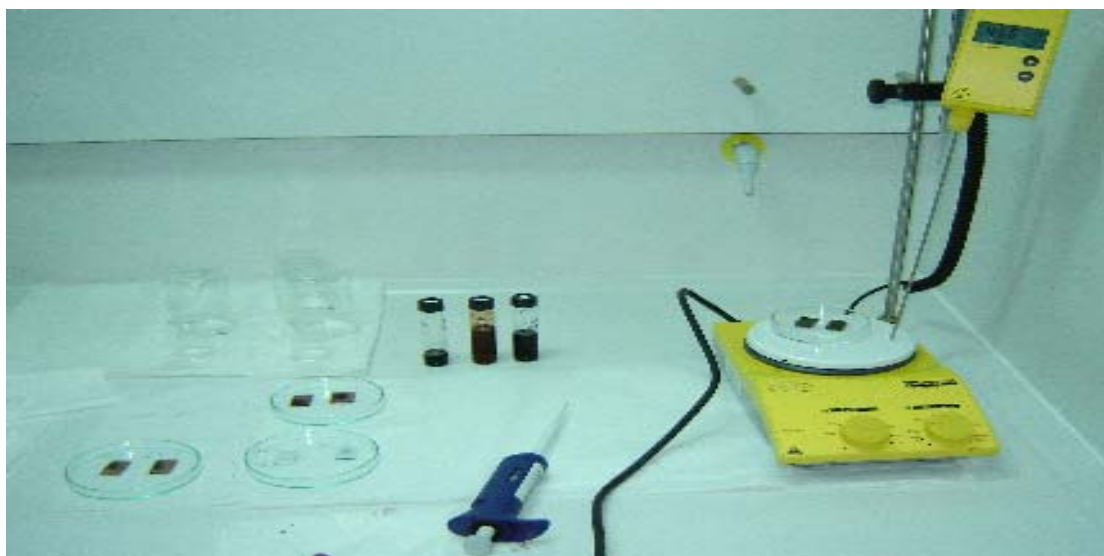
όπου  $V(c)$ : ο όγκος συγκέντρωσης υλικού,  $\rho$ : η πυκνότητα του διαλύματος και  $A$ : η επιφάνεια.

## 2) Δημιουργία Μονοστρωματικών Ταινιών.

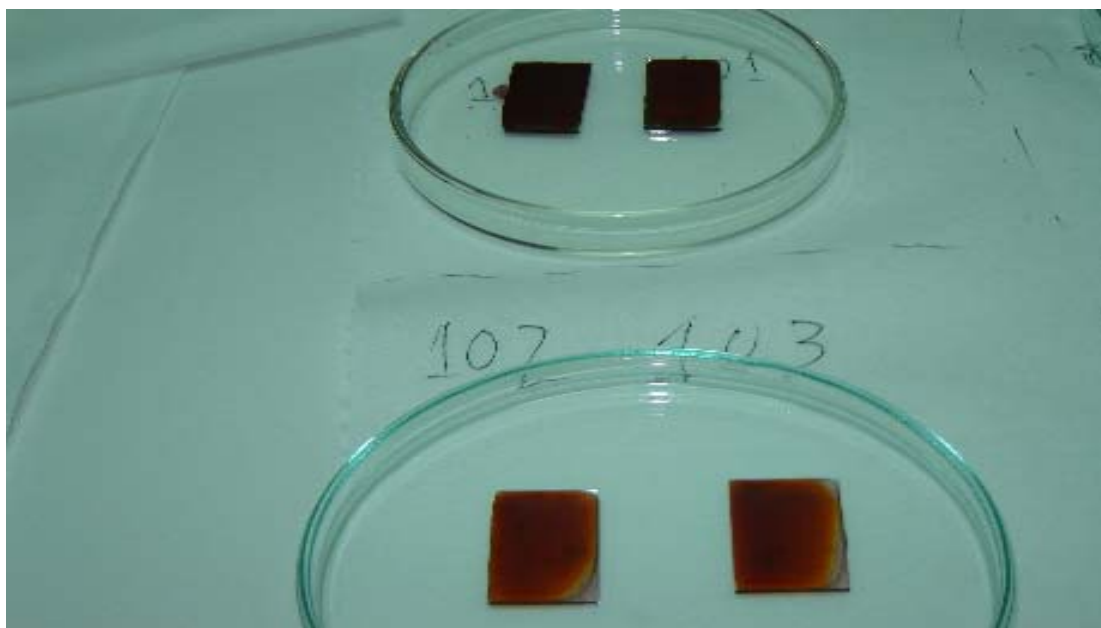
Μιας τα διαλύματα και τα στρώματα PEDOT:PSS στα δοκίμια είναι έτοιμα (σχήμα 6.9) το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την δημιουργία μονοστρωματικών ταινιών με ακριβώς τις ίδιες διαδικασίες επίστρωσης (Επίστρωση με Ρίψη Σταγόνας και Επίστρωση εκ Περιστροφής).



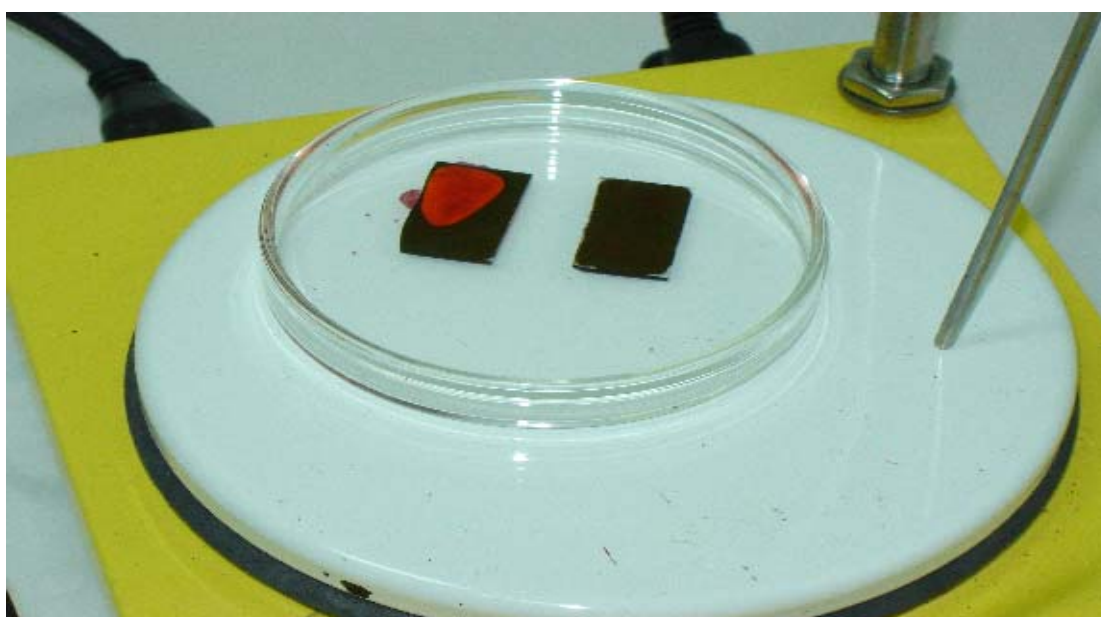
Εικόνα 5.9 : Δοκίμια με επίστρωση PEDOT:PSS και τα διαλύματα πολυμερών-νανοδομών που θα χρησιμοποιηθούν.



Εικόνα 5.10: Κατασκευή Μονοστρωματικών Ταινιών. Κάτω Αριστερά με SPIN COATING, και Μέσα Δεξιά με DROP CASTING. Τοποθέτηση σε θερμαινόμενη εστία στους 50 °C.



Εικόνα 5.11 : Κατασκευή Μονοστρωματικών Ταινιών με Διαδικασία DROP CASTING.



Εικόνα 5.12 : Τοποθέτηση σε θερμαινόμενη εστία στους 50 °C.

Τέλος όταν έχουμε τελειώσει την κατασκευή των μονοστρωματικών ταινιών ακολουθεί η κατασκευή επαφής Al η οποία επιτυγχάνεται με εξάτμιση μετάλλων όπως το Al. Η διάδος έρχεται σε επαφή με στο ηλεκτρόδιο ITO με το γρατσούνισμα ενός μέρους της πολυμερούς ταινίας. Το εκτεθειμένο ITO συνδέεται με ένα λεπτό καλώδιο χαλκού με ασημόκολλα, ενώ το ηλεκτρόδιο Al συνδέεται με ασημόκολλα, σε μια θέση που επίστρωση ITO δε βρίσκεται από κάτω για αποφυγή βραχυκυκλώματος.

Επίσης για λόγους ευκολίας κατά την διαδικασία μέτρησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί GaAs (Ασηρνικούχο Γάλλιο) σε ένα δακτυλίδι επαφής.

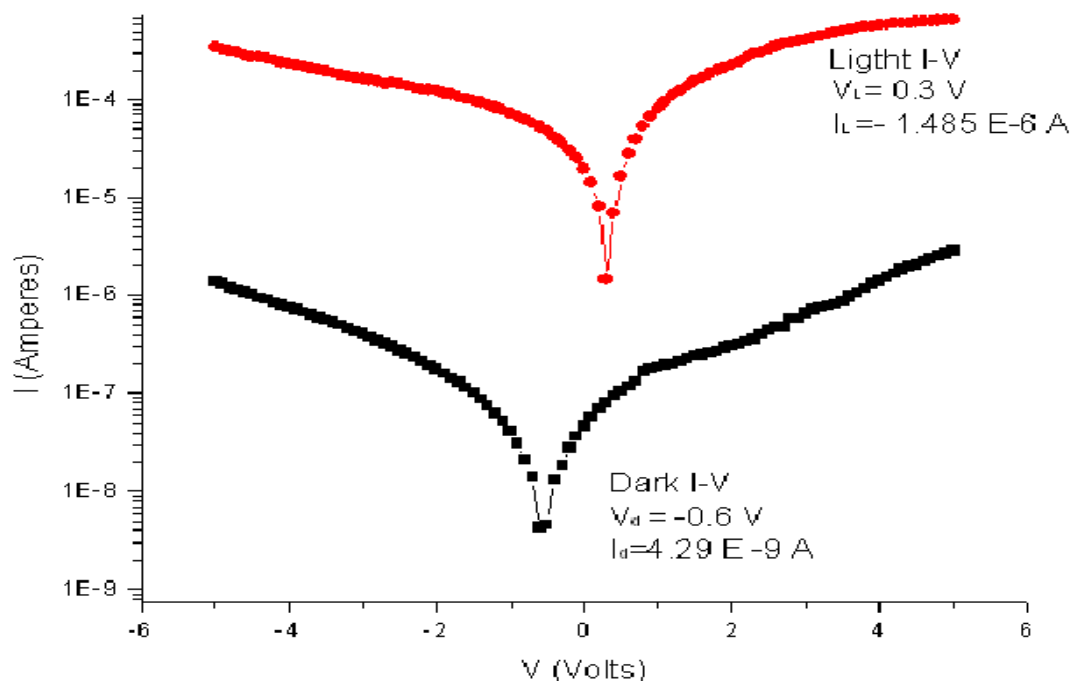
## 5.8 Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.

Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις προετοιμάστηκαν με *Επένδυση εκ Περιτροφής (Spin Coating)* ή/και *Εναπόθεσης Σταγόνας Μείγματος (Drop Casting)*  $ITO/P_3OT-P_3HT-PCBM-C_6H_6Cl/GaAs$ , ( $C_6H_6Cl=Χλωροβενζολιο$ ) επάνω σε υπόστρωμα  $ITO$  που θα χρησιμοποιηθεί ως επαφή (συλλογή οπών) σε γυαλί και αφού στέγνωσαν τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε θερμαινόμενη εστία σε θερμοκρασία  $T = 80^{\circ}C$  για  $10min$ . Έπειτα ηλεκτρόδια  $Al$  μέσω εναπόθεσης με *Εξάτμιση (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.

### 5.8.1 Χαρακτηριστικά Ρεύματος-Τάσης (Current-Voltage Characteristics).

Τα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης μιας συσκευής  $ITO/P_3OT-P_3HT-PCBM-C_6H_6Cl/GaAs$  παρουσιάζονται στο σχήμα 5.13. Σ' αυτή την εργασία, η θετική πολικότητα αντιστοιχεί στο  $ITO$  όντας θετικό σχετικά με τη χαμηλή *συνάρτηση μεταφοράς (workfunction)* της μεταλλικής επαφής ( $GaAs$ ), και αυτή η κατάσταση αναφέρεται σαν ορθής φοράς.

Το ρεύμα σκότους είναι αρκετά υψηλότερο στην ορθή φορά απ' την ανάστροφη, εκεί λαμβάνει χώρα μία απότομη ανύψωση στο ρεύμα σε περίπου  $0.3V$  (τάση επαφής=Build in Voltage).

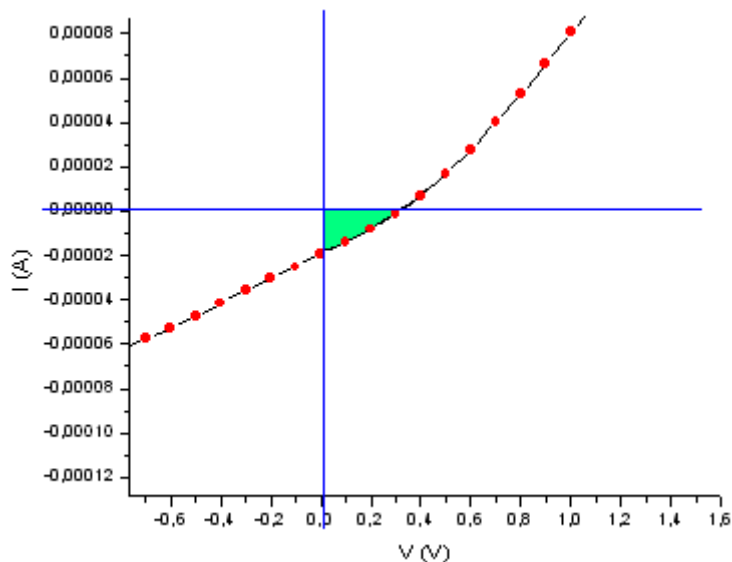


Σχήμα 5.3: Ημιλογαριθμική Γραφική Παράσταση I-V ΦΒ Διάταξης  $ITO/P_3OT-P_3HT-PCBM-C_6H_6Cl/GaAs$ .

Όπως παρατηρείται από το γράφημα η διαφορά στην μετατόπιση της **απολύτου τιμής της τάσεως της υπό σκότος τιμή** σε σχέση με αυτή της υπό την επίδραση φωτός είναι  $[|0.3V - (-0.6V)| = 0.9V]$   $0.9V$  προς τις θετικές τιμές του άξονα των τάσεων, πράγμα που αποδεικνύει ότι **η συσκευή μας είναι αρκετά φωτοευαίσθητη** αλλά κυρίως παρουσιάζει αρνητικό γινόμενο Ισχύος σε αρνητικές τιμές πόλωσης υπό συνθήκες σκότους, αλλά όχι τόσο αισθητές όσο αυτές που απεδόθησαν από την διάταξη όταν αυτή δεχόταν την επίδραση φωτός ( $V_{oc} = 0.3V$ ,  $I_{sc} = -1.485 \times 10^{-6}A$ )

Υπόψη ότι η επαφή της Ανόδου είναι κυλινδρικού σχήματος, μιας και για λόγους ευκολίας και συντόμευσης στην διεκπεραίωση των μετρήσεων χρησιμοποιείται GaAs που τοποθετείται σε πλαστικό δακτύλιο, ακτίνας  $r = 3mm = 0.3cm$  άρα το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής είναι  $A = \pi \times r^2 = \pi \times (0.3cm)^2 = 0.2827cm^2$ , που απορρέει σε μία πυκνότητα ρεύματος εκφρασμένη σε  $A/cm^2$   $I'_L = (1/0.2827cm^2) \times (-1.485 \times 10^{-6}A) \Rightarrow |I'_L| = 5.2529\mu A/cm^2$ .

Ακόμη σε ότι αφορά τις τιμές ρεύματος υπό σκότος και υπό την επίδραση φωτός παρατηρούμε ότι αυτές έχουν μεταξύ τους μία «ομοιόμορφη» διαφορά **τριών τάξεων μεγέθους** κατά την σάρωση της τάσης ( $-5V \rightarrow 5V$ ), που υποδηλώνει ότι η συσκευή μας είναι **αρκετά υποσχόμενη**, βάση της παρατήρησης αισθητού φωτοβολταϊκού φαινομένου που δηλώνεται και από το σχήμα 5.14.



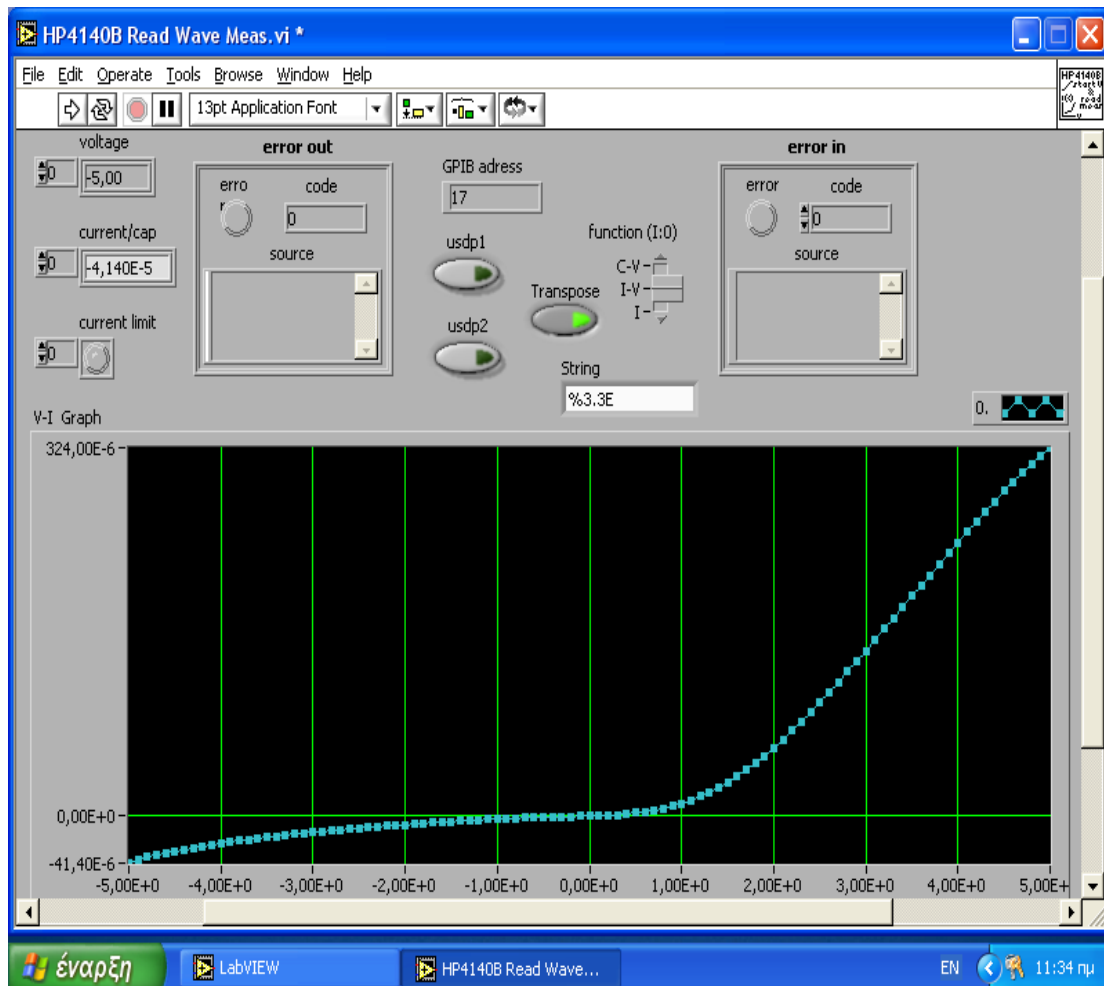
Σχήμα 5.4: Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο που παρατηρήθηκε στην I-V Χαρακτηριστική της ίδιας διάταξης.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.14 από τιμές τάσης πόλωσης  $V_B = 0-3V$  οι τιμές ρεύματος είναι **αρνητικές** εκδηλώνοντας γνήσια περίπτωση φωτοβολταϊκής συμπεριφοράς μιας και η Ισχύς που εμφανίζεται στην διάταξη κατά την διαδικασία μέτρησης υπό φως είναι αρνητικής τιμής  $P = V_L|_{(0V-3V)} \times I_L|_{(0V-3V)} < 0$ .

## 5.9 Διαδικασία Μετρήσεων.

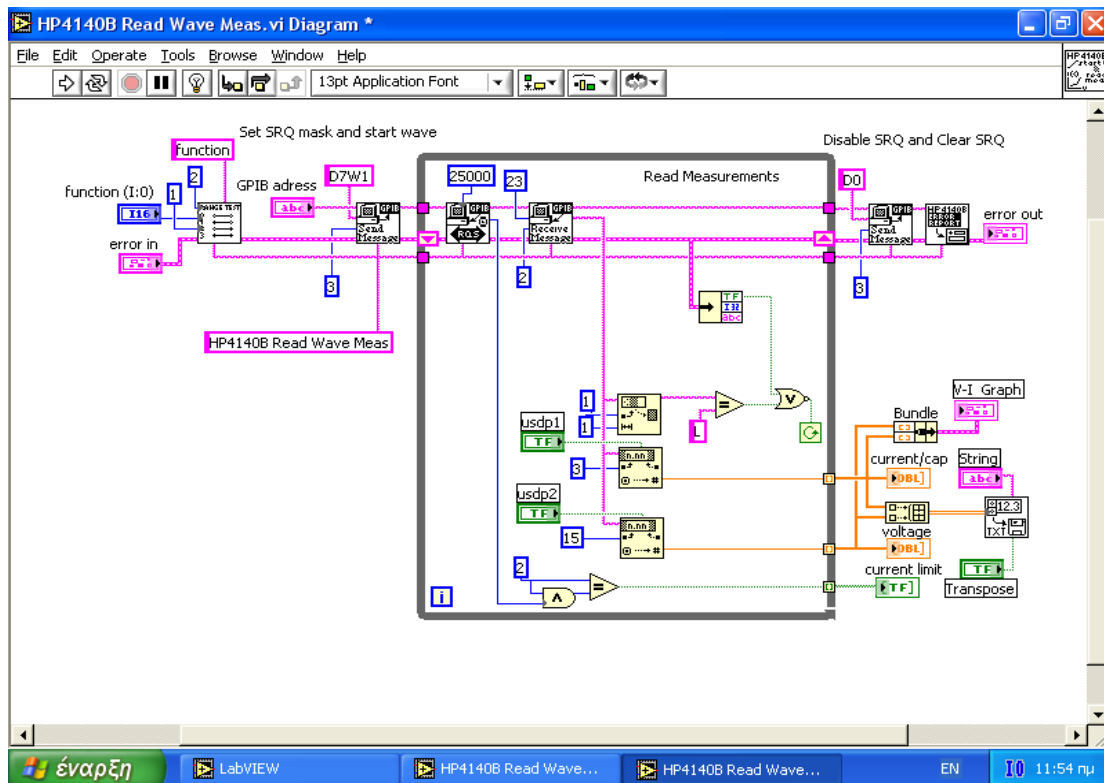
Η διαδικασία που πάρθηκαν οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης περιλαμβάνει την υλοποίηση λογισμικού προγράμματος το οποίο θα διεκπεραιώνει την δυνατή διεπικοινωνία ενός Η/Υ με ένα HP 4140B picoΑμπερομέτρου/ Πηγής Συνεχούς Ρεύματος (pA / DC Voltage Source) συνδεδεμένων μέσω GPIB (General Purpose Instrument Bass).

Έτσι ένα πρόγραμμα μετρήσεων υλοποιήθηκε με χρήση Labview 6.1 της Texas Instruments ώστε να δίνει εντολή έναρξης λειτουργίας του pico-Ameter που θα ήταν υπεύθυνο για την διαδικασία μέτρησης ως αυτό είχε προγραμματιστεί από τον χρήστη. 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).



Σχήμα 5.5 : Λογισμικό Πρόγραμμα Μετρήσεων Labview 6.1 (Block Diagram).

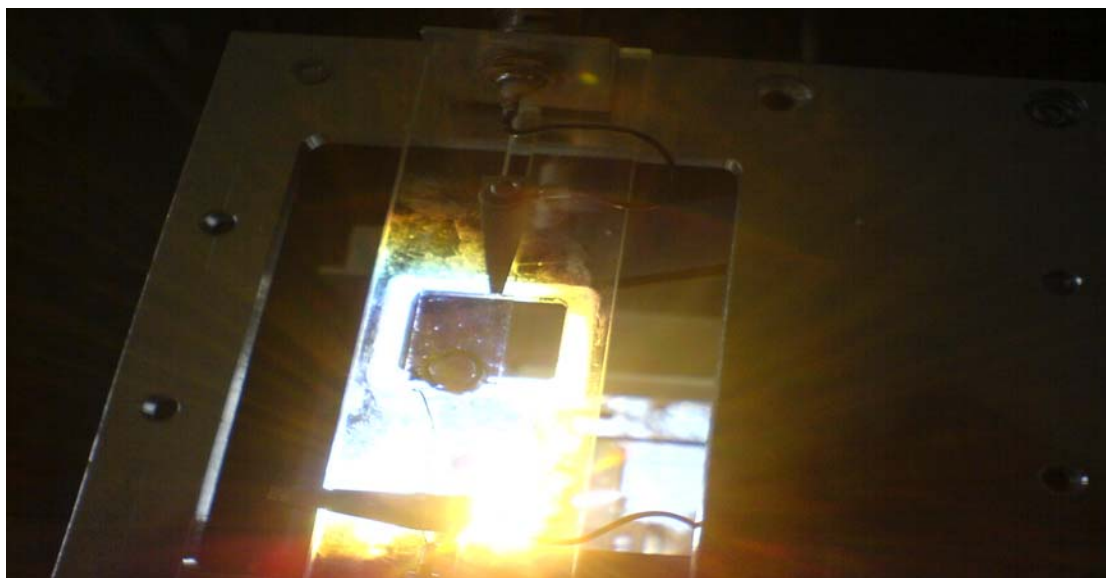




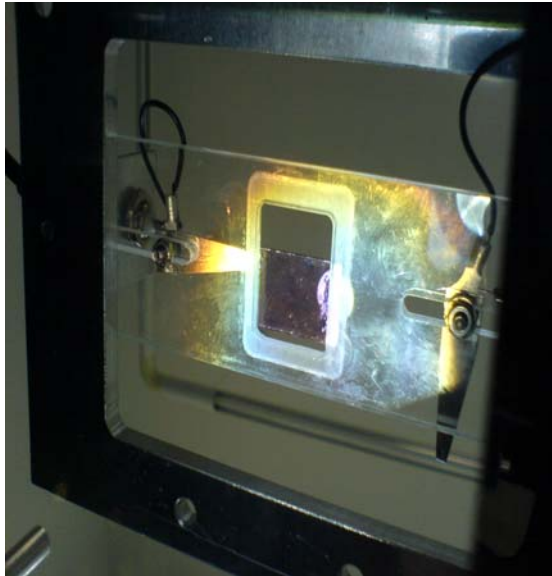
Σχήμα 5.6 : Λογισμικό Πρόγραμμα Μετρήσεων Labview 6.1 (Wiring Diagram).

### 5.9.1 Αήψεις Μετρήσεων.

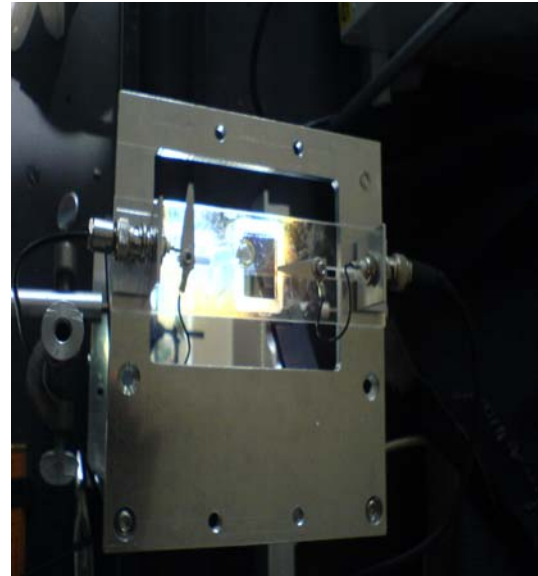
Αποτελέσματα πάρθηκαν βάση τεχνητού φωτός  $100\text{mW/cm}^2$  AM1.5 αλλά και πραγματικού ηλιακού φωτός ( $850\text{W/m}^2$  AM1) που εισάχθηκε με χρήση του ηλιοστάτη που διαθέτει το Φωτοβολταϊκό Πάρκο του ΤΕΙ Ηρακλείου.



Εικόνα 5.13: Μέτρηση με ηλιακό φώς (Φ/Β Πάρκο ΤΕΙ Κρήτης).



Εικόνα 5.14: Κάτω όψη διάταξης μετρήσεων.

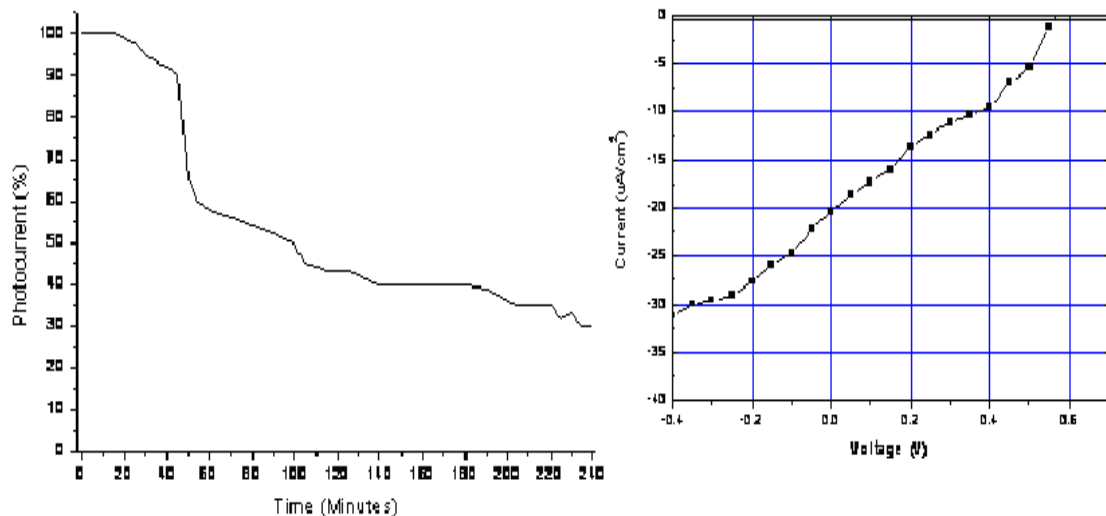


Εικόνα 5.15: Άνω όψη διάταξης μετρήσεων.

Συγκριτικά τα αποτελέσματα δεν διέφεραν αρκετά μεταξύ τους, αλλά υπήρχε διαφορά στο ποσοστό των δειγμάτων που λειτούργησαν υπό τεχνητό φώς (περισσότερα δείγματα έδειξαν φωτοβολταϊκό φαινόμενο) σε σχέση με αυτά που μετρήθηκαν σε ηλιακό φώς. Αυτό οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στην ευαισθησία των οργανικών ηλιακών κυττάρων τα οποία ως γνωστό εμφανίζουν μικρό χρόνο ζωής-λειτουργίας, καθώς αυτή επηρεάζεται από το φαινόμενο της φωτοοξειδωσης, που συμβαίνει όταν η διάταξη εκτεθεί στο περιβάλλον.

Ακόμη αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι όσο περισσότερες μετρήσεις παρθούν από μία συγκεκριμένη φωτοβολταϊκή διάταξη τόσο η απόδοσή της μειώνεται σε σχέση με τις δύο πρώτες, που θεωρούνται οι πιο αξιόπιστες, λόγω γήρανσης της διάταξης που επισπεύδεται κυρίως όταν αυτή βρίσκεται υπό φωτισμό.

Έτσι οι μετρήσεις στράφηκαν στην επίδραση της ακτινοβολίας στον τρόπο γήρανσης των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, δηλαδή στον ρυθμό μείωσης του παραγόμενου φωτορεύματος σε σχέση με το χρόνο που η φωτοβολταϊκή διάταξη φωτοβολείται.



Σχήμα 5.7 : Χαρακτηριστική φωτορεύματος (%) - χρόνου έκθεσης διάταξης σε τεχνητό φώς.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στα πρώτα 18-20 πρώτα λεπτά της διαδικασίας του πειράματος το ρεύμα παραμένει αμετάβλητο με αρχική τιμή  $I_{SC} = 1.25 \mu A/cm^2$   $V_{OC} = 0.55 V$ . Στα επόμενα 30 λεπτά παρουσιάζει σχεδόν σταδιακή μείωση ως το 90% της ονομαστικής του τιμής, ενώ στα επόμενα 5 λεπτά είναι εμφανέστατη η ραγδαία μείωση του φωτορεύματος στο 60% του ονομαστικού του.

Για τα 55 λεπτά που ακολουθούν παρατηρείται σταθερή μείωση του φωτορεύματος ως το μισό (50%) του αρχικά μετρούμενου. Εντός των επόμενων 40 λεπτών το φωτόρευμα χάνει ακόμη ένα ποσοστό 10% της αξίας του, ενώ είχε παραμείνει σταθερό για περίπου 15 λεπτά (115-130 λεπτά).

Στα επόμενα 40 λεπτά παρατηρείται σταθεροποίηση του φωτορεύματος στο 40% του αρχικά μετρούμενου. Εντός της τελευταίας ώρας το φωτόρευμα έχει μειωθεί στο 30% της ονομαστικής του τιμής.

Αναλυτικότερα παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση στα πρώτα 35 λεπτά της τελευταίας ώρας στο 35% της ονομαστικής τιμής του φωτορεύματος ενώ για τα επόμενα 15 λεπτά αυτό παρέμεινε σταθερό. Στα επόμενα 5 λεπτά σημειώθηκε μείωση στο 32% του ονομαστικού του, αντιθέτως με τα 5 λεπτά που ακολούθησαν σημειώθηκε μικρή αύξηση περίπου στο 34%. Στα τελευταία 10 λεπτά σημειώθηκε μείωση στο 30% του φωτορεύματος.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### Θεωρία Ημιαγωγών-ΦΒ.

#### 2.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Υλικών:

Όλα τα μεταλλικά υλικά ανάλογα με την συμπεριφορά τους στο ηλεκτρικό ρεύμα διακρίνονται σε αγωγούς (conductors) που είναι κυρίως μεταλλικά στερεά με πολύ μικρή ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $1,63^{-8}$ - $41,43^{-6}\Omega m$ ), ημιαγωγούς (semiconductors), με ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $10^{-4}$ - $410^6\Omega m$ ) και μονωτές (insulators) οι οποίοι παρουσιάζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $10^7$ - $410^{18}\Omega m$ ).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) στο εσωτερικό του υλικού. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων, γνωστά και ως ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons) καθορίζουν την ηλεκτρική, τη μαγνητική και οπτική συμπεριφορά των υλικών.

Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ στους ημιαγωγούς και τους μονωτές συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με αποτέλεσμα την εμφάνιση της μεγάλης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης. Επίσης οι ιδιότητες των υλικών που καθορίζονται από την συμπεριφορά των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, μαγνητικού πεδίου και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζονται ηλεκτρονικές ιδιότητες (electronic properties) των υλικών.

#### 2.2 Ζώνες Ενέργειας (Energy Bands):

Βάση της Αρχής της Απροσδιοριστίας του Werner Heisenberg, “Ο ακριβείς θέσεις των ηλεκτρονίων σ’ ένα υλικό είναι φυσικά αδύνατο να γινούν γνωστές”. Έτσι αντί για την περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών να απαιτείται η ακριβής γνώση της θέσεως των ηλεκτρονίων, αυτό που έχει μεγάλη σημασία είναι η γνώση των ενεργειακών επιπέδων που είναι διαθέσιμα για τα ηλεκτρόνια! Έτσι θεωρούμε τις Ζώνες Ενέργειας που προκύπτουν από τη συνένωση πολλών ατόμων.

Εξετάζοντας την δομή του ατόμου, παρατηρούμε ότι τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα κατέχοντας ενεργειακά επίπεδα που ορίζονται πλήρως από κβαντικούς αριθμούς και την απαγορευτική αρχή του Wolfgang Pauli, κατά την οποία, “Δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο άτομο δεν μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο κβαντικό επίπεδο συνεπώς δεν μπορούν να έχουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς”. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σ’ ένα άτομο τα εσωτερικά ηλεκτρόνια (core electrons) είναι αυτά των χαμηλότερων ενεργειακών επιπέδων και συγκρατούνται ισχυρά από το πυρήνα, σ’ αντίθεση με τα εξωτερικά ηλεκτρόνια (valence electrons) που λόγω της ασθενούς συγκράτησης από τον πυρήνα μπορούν να λάβουν μέρος στο σχηματισμό δεσμών με τα άλλα άτομα καθώς και να καθορίσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών! Βάση της απαγορευτικής αρχής του W. Pauli, τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να καταλαμβάνουν διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα, αυτό συνεπάγεται ότι οι Ζώνες Ενέργειας δεν είναι συνεχείς αλλά αποτελούνται από εξίσου ίσου αριθμού (όσων των ηλεκτρονίων) ενεργειακά επίπεδα.

Σε περίπτωση που η διαφορά ενέργειας μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων είναι μικρή, τότε τα ηλεκτρόνια (σθένους) εύκολα μπορούν να μεταβούν από το ένα

ενεργειακό επίπεδο στο άλλο, και ως συνεπάγεται μετά την συνένωση των ατόμων είναι πλήρως «απελευθερωμένα» των πυρήνων των ατόμων απ' όπου προέρχονται, ενώ ανήκουν σ' ολόκληρο το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού υλικού! Οι ζώνες ενέργειας που προκύπτουν από την συνένωση πολλών ατόμων μαζί διακρίνονται στην ενεργειακή ζώνη χαμηλότερης ενέργειας γνωστή ως Ζώνη Σθένους (valence band) με ενέργεια  $E_V$  (eV), ενώ η ζώνη υψηλότερης ενέργειας ονομάζεται Ζώνη Αγωγιμότητας με ενέργεια  $E_C$  (eV).

Βάση του Μοντέλου των Ενεργειακών Ζωνών των ηλεκτρονίων της ύλης στερεάς κατάστασης εξηγούνται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών, μέσω της μελέτης της ενεργειακής κατάστασης ενός ηλεκτρονίου εντός του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργούν οι πυρήνες των ατόμων του στερεού σώματος, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι στις θέσεις ενός ιδανικά επαναλαμβανόμενου κρυσταλλικού πλέγματος, που δημιουργεί ένα χωρικά περιοδικά επαναλαμβανόμενο ηλεκτρικό πεδίο! Σε ένα πραγματικό στερεό υλικό δεν μπορεί να υφίσταται ιδανική περιοδική χωρική επανάληψη του κρυσταλλικού του πλέγματος λόγω θερμικών ταλαντώσεων των δομικών του λίθων, και από την παρουσία προσμίξεων ιόντων άλλων ουσιών. Οι όποιες ατέλειες ενός πραγματικού κρυσταλλικού πλέγματος σε σχέση με την ιδανική δομή του εισάγει την έννοια της **ηλεκτρικής αντίστασης** του στερεού υλικού, κατά την διέλευση ηλεκτρικών φορέων στο εσωτερικό της ύλης του.

Με γνώμονα το Μοντέλο της Θεωρίας των Ενεργειακών Ζωνών προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

α) *Η ενέργεια του ηλεκτρονίου μπορεί να έχει τιμές μόνο εντός περιορισμένων περιοχών ενέργειας, γνωστές ως ενεργειακές ζώνες ή ταινίες!*

β) *Οι ενεργειακές ζώνες είναι περιοχές ενέργειας των ηλεκτρονίων του στερεού, μέσα στο πεδίο των πυρήνων.*

γ) *Μεταξύ των ενεργειακών ζωνών υπάρχουν **ενεργειακά χάσματα** (Energy Band Gaps) τα οποία είναι περιοχές ενέργειας με μη επιτρεπτές τιμές για τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού.*

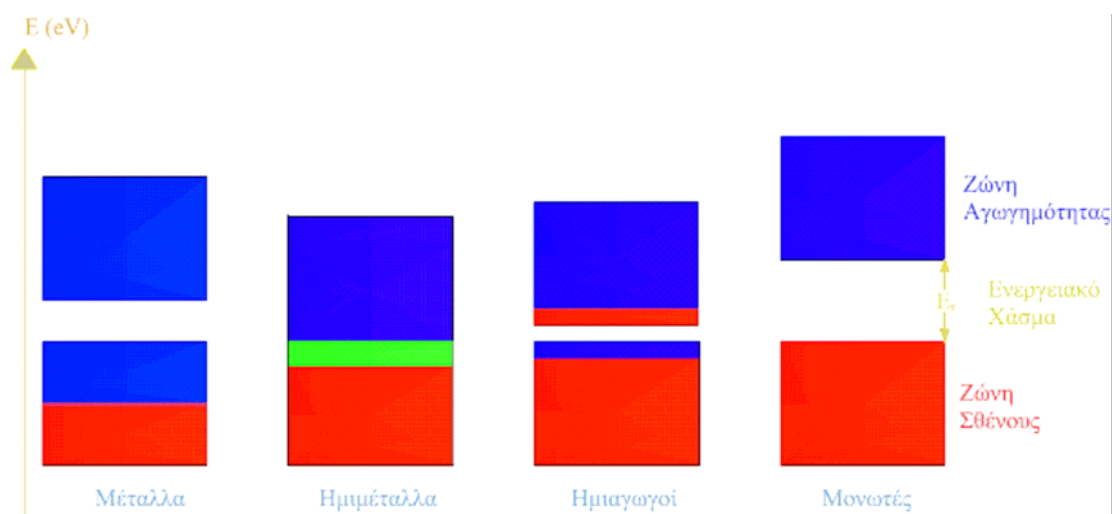
### **2.2.1 Ενεργειακά Επίπεδα Στερεών Υλικών:**

Ένας χρήσιμος τρόπος να απεικονιστεί η διαφορά μεταξύ των αγωγών, των μονωτών και των ημιαγωγών είναι να σχεδιαστούν οι διαθέσιμες ενέργειες για τα ηλεκτρόνια στα υλικά. Αντί της κατοχής των ιδιαίτερων ενεργειών όπως στην περίπτωση των ελεύθερων ατόμων, τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα διαμορφώνουν τις Ενεργειακές Ζώνες.

Κρίσιμη για τη αγωγιμότητα είναι ο καθορισμός εάν υπάρχουν ή όχι ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους μονωτές τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους χωρίζονται από ένα μεγάλο χάσμα από τη ζώνη αγωγιμότητας, στους αγωγούς όπως τα μέταλλα οι επικαλύψεις ζωνών σθένους η ζώνη αγωγιμότητας, και στους ημιαγωγούς υπάρχει ένα αρκετά μικρό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ότι οι θερμικές ή άλλες διεγέρσεις μπορούν να γεφυρώσουν το Ενεργειακό Χάσμα. Με ένα τέτοιο μικρό χάσμα, η παρουσία ενός μικρού ποσοστού ενός υλικού εμπλουτισμού μπορεί να αυξήσει την αγωγιμότητα εντυπωσιακά.

Μια σημαντική παράμετρος στη Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών είναι το Επίπεδο Fermi, που ως φυσική ερμηνεία δηλώνει την κορυφή των διαθέσιμων ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η θέση του Επιπέδου Fermi

με τη σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας στον καθορισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 2.1 : Οι Ενεργειακές Ζώνες στα Στερεά Υλικά. Από Αριστερά η κατηγορία των Μετάλλων (Μέταλλα - Ημιμέταλλα), Ημιαγωγών και των Μονωτών.

### 2.2.1.1 Μονωτές και Ενεργειακές Ζώνες μονωτών:

Το μεγάλο Ενεργειακό Χάσμα  $E_g \leq 2.5\text{eV}$  (0 K) μεταξύ της Ζώνης Σθένους και της Ζώνης Αγωγής σε έναν μονωτή αποτρέπει στις συνηθισμένες θερμοκρασίες όλα τα ηλεκτρόνια να το υπερπηδήσουν.

Τα περισσότερα Στερεά Υλικά είναι Μονωτές! Η Θεωρία Ζωνών των Στερεών υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα μεγάλο απαγορευμένο χάσμα μεταξύ των ενεργειών των ηλεκτρονίων σθένους και της ενέργειας στις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν ελεύθερα μέσω του υλικού (η ζώνη αγωγιμότητας).

Ο εμπλουτισμός των μονωτών μπορεί εντυπωσιακά να αλλάξει τις οπτικές ιδιότητές τους, όμως η διαδικασία δεν είναι αρκετή να υπερνικήσει το μεγάλο Χάσμα μεταξύ των Ζωνών για να τους κάνει καλούς αγωγούς της ηλεκτρικής ενέργειας. Εντούτοις, ο εμπλουτισμός των ημιαγωγών έχει μια πιο δραματική επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητά τους και είναι η βάση για την ηλεκτρονική στερεάς κατάστασης.

### 2.2.1.2 Ημιαγωγοί και Ενεργειακές Ζώνες Ημιαγωγών :

Το Χάσμα Ενεργειακών Ζωνών είναι αρκετά μικρό  $E_g \approx 1\text{eV}$  (0 K) και η θερμική ενέργεια μπορεί να γεφυρώσει το χάσμα για ένα μικρό μέρος των ηλεκτρονίων!

Ενεργειακές Ζώνες ημιαγωγών για τους **ενδογενείς** ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο Si και το γερμάνιο Ge, το επίπεδο Fermi είναι ουσιαστικά μισής απόστασης μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Αν και καμία αγωγιμότητα δεν εμφανίζεται σε 0K, στις υψηλότερες θερμοκρασίες ένας πεπερασμένος αριθμός ηλεκτρονίων μπορεί να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να παρέχει κάποιο ρεύμα! Στους

**εμπλουτισμένους** ημιαγωγούς, τα πρόσθετα ενεργειακά επίπεδα προστίθενται. Η αύξηση στην αγωγιμότητα με τη θερμοκρασία μπορεί να διαμορφωθεί από τη Συνάρτηση Fermi, η οποία επιτρέπει μιας να υπολογίσουμε τον πληθυσμό φορέων της ζώνης αγωγιμότητας!

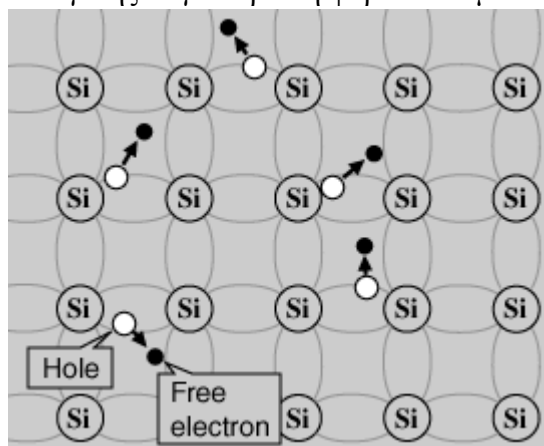
### 2.2.1.2.1 Ενδογενείς Ημιαγωγοί:

Είναι ουσιαστικά καθαρό υλικό ημιαγωγών όπως πυρίτιο Si ή γερμάνιο Ge. Η υλική δομή ημιαγωγών δεν πρέπει να περιέχει κανένα άτομο ακαθαρσιών. Οι στοιχειώδεις και σύνθετοι ημιαγωγοί μπορούν να είναι ενδογενείς ημιαγωγοί. Στη θερμοκρασία δωματίου, η θερμική ενέργεια των ατόμων μπορεί να επιτρέψει σε έναν μικρό αριθμό των ηλεκτρονίων για να συμμετέχει στη διαδικασία της αγωγιμότητας.

Αντίθετα από τα μέταλλα, όπου η αντίσταση του υλικού ημιαγωγών μειώνεται με τη θερμοκρασία. Για τους ημιαγωγούς ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους, που επιτρέπει στα περισσότερα από αυτά να «υπερνικήσουν» το ενεργειακό χάσμα και να μεταβούν από την Ζώνη Σθένους στη Ζώνη Αγωγιμότητας.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο κερδίζει αρκετή ενέργεια ώστε να δραπετεύσει την ηλεκτροστατική έλξη του πατρικού του ατόμου, αφήνει πίσω ένα κενό που μπορεί να γεμίσει από ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Το κενό που παράγεται στην θέση του «ελεύθερου ηλεκτρονίου» μπορεί να θεωρηθεί ως δεύτερος μεταφορέας της θετικής δαπάνης και είναι γνωστό ως Οπή. Καθώς τα ηλεκτρόνια διατρέχουν του ημιαγωγού, οι οπές ρέουν στην αντίθετη κατεύθυνση.

Εάν υπάρχουν  $n$  ελεύθερα ηλεκτρόνια σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, κατόπιν πρέπει επίσης να υπάρξουν οπές  $p$ . Οι οπές και τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται κατά αυτόν τον τρόπο είναι γνωστές ως ενδογενείς φορείς φορτίων. Η πυκνότητα συγκέντρωσης ή πυκνότητα φορτίου καθορίζει τον αριθμό των φορέων φορτίου ανά μονάδα όγκου. Αυτή η σχέση μπορεί να εκφραστεί ως  $n=p$  όπου το  $n$  είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων και του  $p$  ο αριθμός οπών ανά μονάδα όγκου. Η παραλλαγή στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των διαφορετικών υλικών ημιαγωγών σημαίνει ότι η ενδογενής συγκέντρωση φορέων σε μια δεδομένη θερμοκρασία ποικίλλει επίσης.



Ένας κρύσταλλος πυριτίου (Si) είναι διαφορετικός από έναν μονωτή επειδή σε οποιαδήποτε θερμοκρασία επάνω από θερμοκρασία απόλυτου μηδενός, υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα ότι ένα ηλεκτρόνιο στο δικτυωτό πλέγμα θα χτυπηθεί χαλαρά από τη θέση του, αφήνοντας πίσω μια κενή θέση αποκαλούμενη «Οπή».

Εάν μια τάση εφαρμόζεται, κατόπιν και το ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν να συμβάλουν σε μια μικρή τρέχουσα ροή ρεύματος.

Σχήμα 2.2 : Σχηματική Αναπαράσταση Κρυστάλλου Πυριτίου.

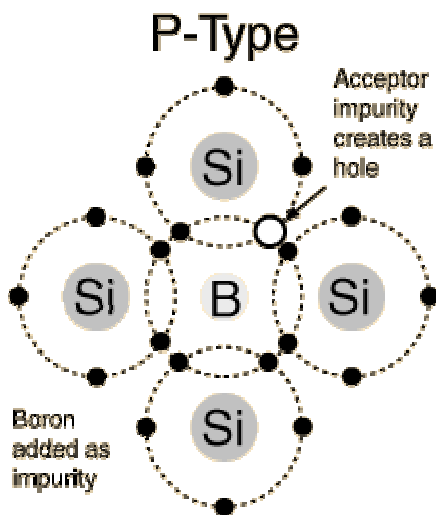
Η αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού μπορεί να διαμορφωθεί σε σχέση με τη Θεωρία Ζωνών των Στερεών. Το πρότυπο Ζωνών ενός Ημιαγωγού προτείνει ότι στις συνηθισμένες θερμοκρασίες υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να φθάσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι να συμβάλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού!

Ο όρος Ενδογενής Ημιαγωγός εδώ διακρίνει μεταξύ των ιδιοτήτων του καθαρού «ενδογενούς» πυριτίου Si και των εντυπωσιακά διαφορετικών ιδιοτήτων των εμπλουτισμένων ημιαγωγών n-type ή p-type!

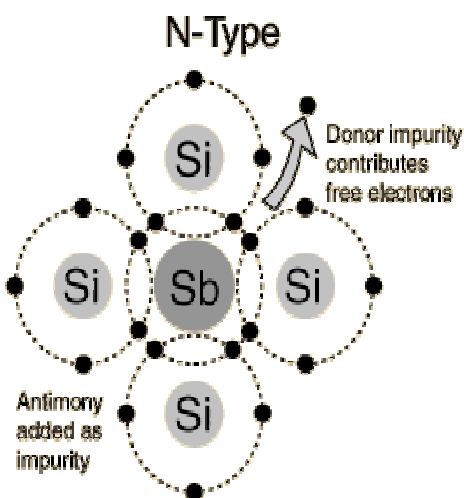
### 2.2.1.2 Εξωγενείς Ημιαγωγοί:

Ένας Εξωγενής Ημιαγωγός μπορεί να διαμορφωθεί από έναν Ενδογενή Ημιαγωγό και από Προστιθέμενα Άτομα Προσμίξεων στο κρύσταλλο σε μια διαδικασία γνωστή ως εμπλουτισμός. Για να παρθεί το απλούστερο παράδειγμα, θεωρούμε το πυρίτιο (Si) δεδομένου ότι ανήκει στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα, και έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους. Στη μορφή κρυστάλλου, κάθε άτομο μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο με ένα γειτονικό του. Σε αυτό το στάδιο είναι ένας ενδογενής ημιαγωγός.

Το B, Al, In, Ga όλα έχουν 3 ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους μιας και είναι στοιχεία



Σχήμα 2. 3 : Ημιαγωγός p-type



Σχήμα 2. 4: Ημιαγωγός n-type

της III ομάδας του περιοδικού πίνακα. Όταν ένα μικρό ποσοστό αυτών των ατόμων, (λιγότερο από 1 σε  $10^6$ ), ενσωματώνεται στο κρύσταλλο το άτομο υλικού πρόσμιξης έχει έναν ανεπαρκή αριθμό δεσμών για να μοιραστεί τους δεσμούς με τα περιβάλλοντα άτομα πυριτίου. Ένα από τα άτομα πυριτίου έχει ένα κενό για ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργεί μια τρύπα που συμβάλλει στην διαδικασία αγωγιμότητας σ' όλες τις θερμοκρασίες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για εμπλουτισμό και δημιουργούν τις οπές είναι κατά αυτόν τον τρόπο γνωστό ως αποδέκτες. Αυτός ο τύπος εξωγενούς ημιαγωγού είναι γνωστός ως p-type (τύπου-p ) δεδομένου ότι δημιουργεί τους θετικούς φορείς φορτίων.

Στοιχεία που ανήκουν στην V ομάδα του περιοδικού πίνακα όπως το As P, και Sb έχουν 1 πρόσθετο ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους. Όταν προστίθενται ως υλικό πρόσμιξης στο ενδογενές πυρίτιο, το άτομο υλικού πρόσμιξης συμβάλλει 1 πρόσθετο ηλεκτρόνιο στο κρύσταλλο. Τα υλικά πρόσμιξης που προσθέτουν τα ηλεκτρόνια στο κρύσταλλο είναι γνωστά ως χορηγοί (donors) και το υλικό ημιαγωγών λέγεται ότι είναι n-type (τύπου-n) διότι δημιουργεί τους αρνητικούς φορείς φορτίων.



### 2.2.1.3 Αγωγοί και Ενεργειακές Ζώνες Αγωγών:

Εδώ δεν υπάρχει κανένα Χάσμα Ζωνών δεδομένου ότι η Ζώνη Σθένους επικαλύπτει τη Ζώνη Αγωγιμότητας και αυτό διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων για όποια θερμοκρασία.

Βάση της Θεωρίας των Ενεργειακών Ζωνών των Στερεών, αυτό απεικονίζεται ως επικάλυψη της Ζώνης Σθένους και της Ζώνης Αγωγιμότητας έτσι ώστε τουλάχιστον ένα μέρος των ηλεκτρονίων σθένους να μπορεί να κινηθεί στο εσωτερικό του υλικού.

### 2.2.2 Πυκνότητα Ενεργειακών Επιπέδων (Energy Band Density):

Μετά την συνένωση ελεύθερων μεταλλικών ατόμων για τον σχηματισμό κρυσταλλικών στερεών δημιουργούνται *Ευρύτερες Ζώνες Ενέργειας* με πολλά ενεργειακά επίπεδα στα οποία διευθετούνται τα ηλεκτρόνια που προϋπήρχαν στα αρχικά ενεργειακά επίπεδα των ατόμων. Οι Ζώνες Ενέργειας δεν είναι συνεχείς αλλά αποτελούνται από εξίσου ίσου αριθμού (όσων των ηλεκτρονίων) ενεργειακά επίπεδα! Εδώ σημειώνουμε τις εξής δύο περιπτώσεις:

α) Όταν οι Ζώνες Ενέργειας δεν επικαλύπτονται, τότε διαχωρίζονται από Ενεργειακό Χάσμα  $E_g$  (eV) όπου ορίζεται ως η διαφορά  $E_g = E_C - E_V$  (eV).

β) Σε περίπτωση που οι Ζώνες Ενέργειας επικαλύπτονται, τότε δεν υπάρχει Ενεργειακό Χάσμα.

Στην ουσία η πραγματική κατανομή των ηλεκτρονίων (έστω ο αριθμός αυτών  $N$ ) σε κάθε Ζώνη Ενέργειας δεν είναι ομοιόμορφη, γι' αυτό και πολλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των στερεών υλικών εξαρτώνται από αυτή!

Σαν πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων ορίζεται η συνάρτηση  $N(E)dE$  που δηλώνει τον αριθμό των ενεργειακών επιπέδων ( $N$ ) ανά μονάδα όγκου του κρυστάλλου με ενέργεια  $E^*$  που κυμαίνεται μεταξύ:  $E \leq E^* \leq E+dE$

Η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων περιγράφεται ως:

$$N(E) = \frac{dN_{qs}}{dE} = \frac{\pi \sqrt{E}^3 \left( \frac{8m_e}{h^2} \right)^2}{4} \quad \text{ΕΞ 2.1}$$

όπου  $h = 6,63310^{-34}$  Js γνωστή και ως σταθερά Planck (Planck's constant) και  $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$  Kg μάζα ηλεκτρονίου.

Από τα παραπάνω προκύπτει, ως φυσική ερμηνεία της σχέσης, ότι η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων αυξάνει παραβολικά της ενέργειας ( $N(E); E^{1/2}$ ). Αυτό συνεπάγεται ότι περισσότερες κβαντικές καταστάσεις είναι διαθέσιμες για τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενέργειες!

### 2.2.3 Στατιστική Boltzmann και Κατανομή Fermi (Fermi distribution):

Λαμβάνοντας υπόψη μας την κατανομή των ηλεκτρονίων στα ενεργειακά επίπεδα συναρτήσει της θερμοκρασίας προκύπτει ότι η κατανομή της ενέργειας των ατόμων ενός υλικού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τείνει να καταλάβει το χαμηλότερο δυνατό ενεργειακό επίπεδο, με όλα τα άτομα να αποκτούν την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (0 K) η οποία δεν μπορεί να είναι η ίδια για όλα τα ηλεκτρόνια μιας και αυτό δεν επιτρέπεται από την απαγορευτική αρχή του W.Pauli. Αυτό είναι γνωστό στην φυσική όπως περιγράφεται από την στατιστική Boltzmann:

$$P(E) = e^{\left(\frac{-E}{k_B T}\right)} \quad \text{ΕΞ 2.2}$$

Όπου  $P(E)$ : είναι η πιθανότητα ορισμένα άτομα να έχουν θερμική ενέργεια  $E$  ή και μεγαλύτερη και

$$k_B = R/N_A = [8.13(\text{J/K mol})/6.02 \text{ E}23 (\text{particles/mol})] = 1.38 \text{ E-}23 \text{ J/K}$$

σταθερά Boltzmann που ορίζεται ως το πηλίκο της σταθεράς αερίων  $R$  ως προς τον αριθμό Avogadro  $N_A$ .

Για τον λόγο του ότι η στατιστική Boltzmann δεν βρίσκει εφαρμογή για την εξήγηση της ενεργειακή κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων επειδή υπάρχει ο περιορισμός που επιβάλλεται από την απαγορευτική αρχή του W.Pauli, η στατιστική που εφαρμόζεται για την περιγραφή της ενεργειακής κατανομής των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι η στατιστική Fermi.

Βάση της στατιστικής Fermi σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (0 K) τα ηλεκτρόνια διευθετούνται ανά δυο ως ορίζει η απαγορευτική αρχή του W.Pauli στα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα της Ζώνης Σθένους. Το υψηλότερης ενέργειας ενεργειακό επίπεδο που καταλαμβάνεται από τα ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός (0 K) ονομάζεται επίπεδο Fermi και η ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο επίπεδο αυτό καλείται ενέργεια Fermi ( $E_F$ ). Η ενέργεια Fermi υπολογίζεται από την σχέση:

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{8m}\right)^{3/4} \sqrt{\left(\frac{3N}{\pi L^3}\right)^2} \equiv \left(\frac{\hbar^2}{8m}\right)^{3/4} \sqrt{\left(\frac{3n}{\pi}\right)^2} \quad \text{ΕΞ:2.3}$$

όπου  $n = \frac{N}{L^3}$  ΕΞ:2.4 ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου μεταλλικού κύβου με διάσταση  $L$ .

Η ενέργεια Fermi  $E_F$  ενός μετάλλου εξαρτάται από τις φυσικές σταθερές ( $\hbar, m, \pi$ ) και τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου που με την σειρά του εξαρτάται από το σθένος του μετάλλου και την κρυσταλλική δομή του υλικού.

Η ενεργειακή κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων δίνεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi:

$$F(E) = \frac{1}{\left\{ e^{\left[ \frac{E-E_F}{k_B T} \right]} + 1 \right\}} \quad \text{ΕΞ: 2.4}$$

Όπου  $F(E)$  : η πιθανότητα για ένα Ενεργειακό Επίπεδο  $E$  να 'ναι συμπληρωμένο σε θερμοκρασία  $T$  (K)

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K σταθερά Boltzmann

$E_F$ : Ενέργεια ή Επίπεδο Fermi

$T$  (K): Απόλυτη Θερμοκρασία σε Kelvin

Από τα παραπάνω εύκολα συμπεραίνουμε ότι στους 0 K όλα τα Ενεργειακά Επίπεδα με ενέργεια  $E$  μικρότερη της στάθμης Fermi  $E_F$  ( $E < E_F$ ) είναι συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια ενώ όλα τα Ενεργειακά Επίπεδα με μεγαλύτερη ενέργεια  $E$  της στάθμης Fermi  $E_F$  ( $E > E_F$ ) είναι τελείως άδεια! Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απολύτου μηδενός η πιθανότητα να είναι συμπληρωμένα όλα τα ενεργειακά επίπεδα με ηλεκτρόνια κοντά στο Επίπεδο Fermi παίρνει βαθμιαίες μεταβολές από  $1/F(E)/0$  για τις αντίστοιχες περιπτώσεις όπου  $F(E)=1$  όταν  $E < E_F$  και  $F(E)=0$  όταν  $E > E_F$ , λαμβάνοντας χώρα σε μία περιοχή ενέργειας ίση με  $k_B T$ .

Αυτό που προκύπτει από την συνάρτηση Fermi είναι ότι κατά την αύξηση της θερμοκρασίας  $T$  (K) ενός μετάλλου αυξάνεται η πιθανότητα να έχουμε ηλεκτρόνια σε ενεργειακά επίπεδα υψηλότερα από το Επίπεδο Fermi, χωρίς απαραίτητα να αυξάνεται η αγωγιμότητα.

### 2.2.3.1 Ενέργειες Fermi σε Μέταλλα:

Η Ενέργεια Fermi  $E_F$  είναι η μέγιστη ενέργεια που καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο σε 0K. Βάση της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli, ξέρουμε ότι τα ηλεκτρόνια θα γεμίσουν όλα τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα, και η κορυφή εκείνης της «Fermi θάλασσας»(Fermi sea) των ηλεκτρονίων καλείται την Ενέργεια Fermi ή επίπεδο Fermi. Ο πληθυσμός ηλεκτρονίων αγωγιμότητας για ένα μέταλλο υπολογίζεται με τον πολλαπλασιασμό της πυκνότητας των επιπέδων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (density of conduction electron states)  $\rho(E)$  με την Συνάρτηση Κατανομής Fermi  $F(E)$ . Ο αριθμός ηλεκτρονίων διεξαγωγής ανά όγκο μονάδων ανά ενέργεια μονάδων είναι:

$$\frac{dn}{dE} = \rho(E) f_{FD}(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 m^2}{h^3} \sqrt{E} \frac{1}{\left[ e^{\left( \frac{E-E_F}{k_B T} \right)} + 1 \right]} \quad \text{ΕΞ: 2.5}$$

Ο συνολικός πληθυσμός των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ανά όγκο μονάδων μπορεί να ληφθεί με την ενσωμάτωση αυτής της έκφρασης:

$$n = \int_0^{\infty} \rho(E) f_{FD}(E) dE = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 \sqrt{m^2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{\left[ e^{\left( \frac{E-E_F}{k_B T} \right)} + 1 \right]} dE \quad \text{ΕΞ: 2.6}$$

Σε θερμοκρασία 0K η κορυφή της ενέργειας των ηλεκτρονίων κατανομής ορίζεται ως το  $E_F$  έτσι το ολοκλήρωμα γίνεται:

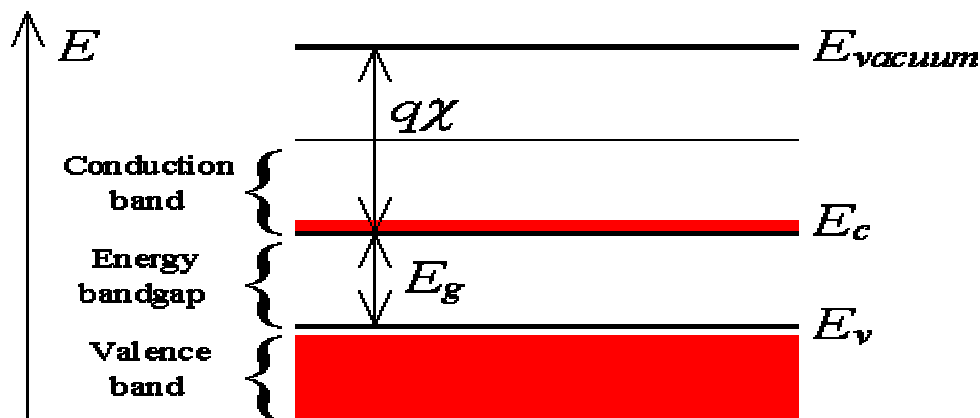
$$n = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 \sqrt{m^2}}{h^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{8\sqrt{2}\pi^3 \sqrt{m^2}}{h^3} \left( \frac{2}{3} \sqrt{E_F^2} \right) \quad \text{ΕΞ: 2.7}$$

Αυτό εκφράζει την πυκνότητα  $n$  των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας από άποψη της Ενέργειας Fermi  $E_F$ . Μπορούμε επίσης να εκφράσουμε την Ενέργεια Fermi σε σχέση με την πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων ως:

$$E_F = \left[ \frac{(hc)^2}{8mc^2} \right] \sqrt[3]{\left( \frac{3}{\pi} \right)^2} \sqrt[3]{n^2} \quad \text{ΕΞ: 2.8}$$

### 2.2.3.2 Απλή μορφή Ενεργειακού Επιπέδου Ημιαγωγού:

Δεδομένου ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός ημιαγωγού εξουσιάζονται από την Υψηλότερη Ζώνη(μερικώς κενή) και τη Χαμηλότερη Ζώνη (μερικώς γεμάτη), είναι συχνά ικανοποιητικό να εξεταστούν μόνο αυτές τις ζώνες. Αυτό οδηγεί σε ένα απλουστευμένο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για τους ημιαγωγούς όπως παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.5 :Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών Ημιαγωγού.

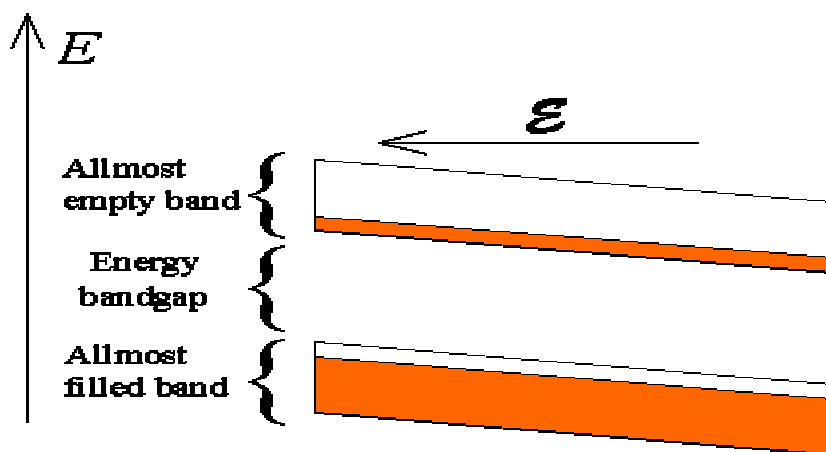
Είδος Υλικού	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
Κρυσταλλικό Si	1.12
Άμορφο Si	1.75
CuInSe <sub>2</sub>	1.05
CdTe	1.45
GaAs	1.42
InP	1.34

Το πλάτος του Ενεργειακού Χάσματος (Semiconductor Energy Bandgap)  $E_{gSEM} = E_c - E_v$  είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του ημιαγωγού.

Πίνακας 2.1: Ο πίνακας δίνει τα Ενεργειακά Χάσματα των σημαντικότερων ημιαγωγών για τις ΦΒ εφαρμογές.

### 2.2.3.3 Ηλεκτρόνια και Οπές στους Ημιαγωγούς.

Όπως επισημαίνεται, οι ημιαγωγοί διαφέρουν από τα μέταλλα και τους μονωτές από το γεγονός ότι έχουν «σχεδόν-κενή» την Ζώνη Αγωγιμότητας και μια Ζώνη Σθένους «σχεδόν-πλήρη». Αυτό επίσης σημαίνει ότι θα πρέπει να εξετάσουμε τη μεταφορά των φορέων και στις δύο ζώνες.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών παρουσία ενός ομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου. Παρουσιάζονται η ανώτερη σχεδόν-κενή ζώνη και η χαμηλότερη σχεδόν-γεμισμένη ζώνη. Η κλίση των ζωνών προκαλείται από ένα εξωτερικά εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο.

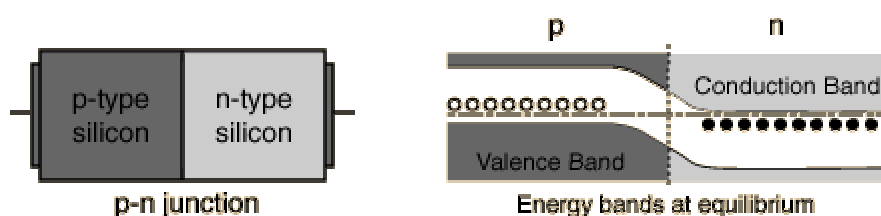
Για να διευκολύνουμε τη συζήτηση της μεταφοράς στη «σχεδόν-πλήρη» ζώνη σθένους ενός ημιαγωγού, θα εισαγάγουμε την έννοια των Οπών. Είναι σημαντικό κάποιος να καταλάβει ότι θα μπορούσε να εξετάσει μόνο τα ηλεκτρόνια εάν είναι πρόθυμος να τα παρακολουθήσει όλα στη «σχεδόν-πλήρη» Ζώνη Σθένους.

Οι έννοιες των Οπών εισάγονται στους ημιαγωγούς δεδομένου ότι είναι ευκολότερο να παρακολουθήσουμε τα ελλείποντα ηλεκτρόνια σε μια «σχεδόν-πλήρη» ζώνη, παρά να παρακολουθήσουμε τα πραγματικά ηλεκτρόνια της ζώνης.

Σε τελευταία ανάλυση, τα ηλεκτρόνια είναι τα μόνα πραγματικά σωματίδια, με αρνητικό φορτίο διαθέσιμα σε έναν ημιαγωγό. Σε αντίθεση με τις οπές που είναι ελλείποντα ηλεκτρόνια και συμπεριφέρονται ως σωματίδια με τις ίδιες ιδιότητες. Οι οποίες είναι άυλα (φανταστικά) σωματίδια αλλά «φέρουν» θετικό φορτίο το οποίο εκμεταλλευόμαστε εξίσου!!!

### 2.2.4 Επαφή p-n (p-n Junction):

Ένα από τα πιο κρίσιμα κλειδιά για τη φυσική στερεάς κατάστασης και γενικότερα για την ηλεκτρονική είναι η φύση της Επαφής p-n (p-n junction). Όταν τα υλικά τύπου-p (p-type) και τύπου-n (n-type) είναι τοποθετημένα σε επαφή μεταξύ τους, η σύνδεση συμπεριφέρεται πολύ διαφορετικά από καθέναν τύπο υλικού μόνο. Συγκεκριμένα, το ρεύμα θα ρεύσει εύκολα σε μια κατεύθυνση (ορθή πόλωση) αλλά όχι σε άλλη (ανάστροφη πόλωση), δημιουργώντας τη βασική δίοδο. Αυτή η μη-αντιστρεπτή συμπεριφορά προκύπτει από τη φύση της διαδικασίας της μεταφοράς φορτίου στους δύο τύπους υλικών τύπου-p και τύπου-n αντίστοιχα.

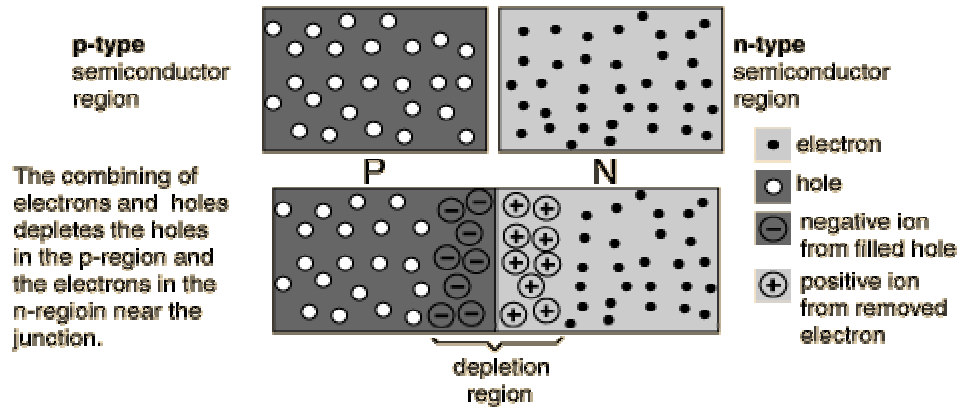


Σχήμα 2.7 :Επαφή p-n (αριστερά) και τα Επίπεδα των Ενεργειακών Ζωνών σε Ισοζύγιο (δεξιά).

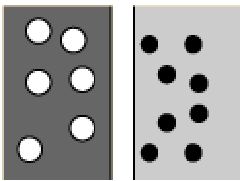
Οι ανοικτοί κύκλοι στην αριστερή πλευρά της σύνδεσης αντιπροσωπεύουν τις «Οπές» στο κρυσταλλικό πλέγμα που μπορούν να ενεργήσουν ως θετικοί φορείς φορτίου. Οι στερεοί κύκλοι στα δεξιά της σύνδεσης αντιπροσωπεύουν τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια από το υλικό πρόσμιξης n-τύπου.

Κοντά στη σύνδεση, τα ηλεκτρόνια διαχέονται απέναντι για να ενωθούν με τις οπές, που δημιουργούν μια «περιοχή απογύμνωσης». Το σκίτσο ενεργειακών επιπέδων επάνω είναι ένας τρόπος να απεικονιστεί ο όρος ισοζυγίου της επαφής p-n. Η ανοδική κατεύθυνση στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει την αυξανόμενη ενέργεια ηλεκτρονίων.

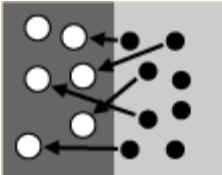
Κατά την διαμόρφωση μίας p-n επαφής, μερικά από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην n-περιοχή διαχέονται πέρα από τη σύνδεση και ενώνονται με τις οπές ώστε να διαμορφώσουν αρνητικά ιόντα. Με αυτό τον τρόπο αφήνουν πίσω θετικά ιόντα στην μεριά των χορηγών πρόσμιξης. Η ένωση ηλεκτρονίων-οπών απογυμνώνει τις οπές στη p-περιοχή και τα ηλεκτρόνια στην n-περιοχή κοντά στην επαφή p-n, δημιουργώντας έτσι την περιοχή απογύμνωσης (depletion region) της Επαφής p-n.



Σχήμα 2.8 Περιοχή Απογύμνωσης Επαφής p-n.



Στην περιοχή p-type υπάρχουν οπές από τις προσμίξεις αποδεκτών ενώ στην περιοχή n-type υπάρχουν πρόσθετα ηλεκτρόνια.



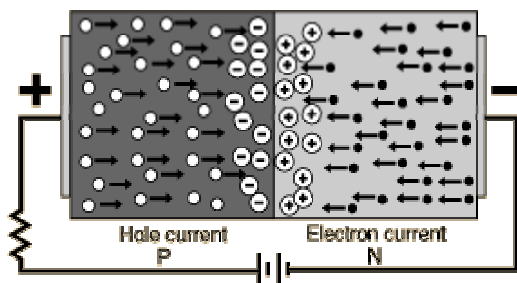
Όταν διαμορφώνεται μια επαφή p-n, μερικά ηλεκτρόνια από την n-περιοχή που έχουν φθάσει στη Ζώνη Αγωγιμότητας είναι ελεύθερα να διασκορπιστούν πέρα από την ένωση και να ενωθούν με τις τρύπες.



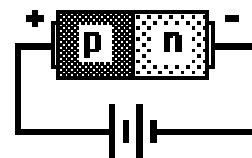
Η πλήρωση μιας οπής κάνει ένα αρνητικό ιόν και φεύγει πίσω από ένα θετικό ιόν στην n-περιοχή. Με την εμφάνιση ενός φορτίου χώρου δημιουργείται μια Περιοχή Απογύμνωσης που εμποδίζει την περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων εκτός αν υποβοηθείται με εφαρμογή τάσης κατά ορθή φορά στα άκρα της Επαφής p-n.

#### 2.2.4.1 Η Επαφή p-n Πολωμένη κατά Ορθή Φορά (Forward Biased p-n Junction).

Η πόλωση της επαφής p-n κατά ορθή φορά οδηγεί τις οπές από το υλικό p-type και τα ηλεκτρόνια από το υλικό n-type στην επαφή. Στη σύνδεση τα ηλεκτρόνια και οι οπές ενώνονται έτσι ώστε να μπορεί να διατηρείτε ένα συνεχές ρεύμα.



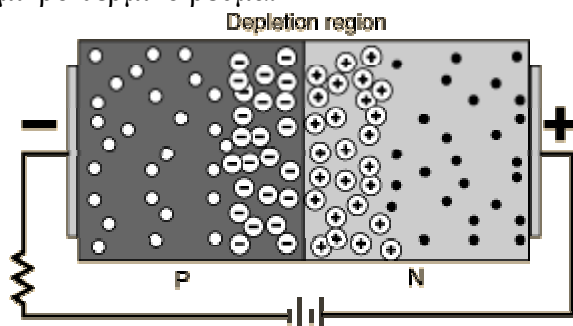
Σχήμα 2.9α: Πόλωση Επαφής p-n κατά Ορθή Φορά.



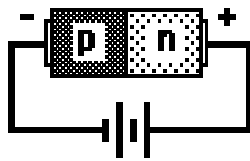
β) Ηλεκτρικός Συμβολισμός.

#### 2.2.4.2 Η Επαφή p-n Πολωμένη κατά Ανάστροφη Φορά (Reverse Biased p-n Junction).

Η εφαρμογή μιας ανάστροφης τάσης στη p-n επαφή θα αναγκάσει ένα παροδικό ρεύμα για να ρεύσει με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια όπως και οι οπές να αποτραβηχτούν από την επαφή. Όταν το δυναμικό που εφαρμόζεται από το διευρυμένο στρώμα απογύμνωσης είναι ίσο με την εφαρμοσμένη τάση, το ρεύμα θα πάψει εκτός από το μικρό θερμικό ρεύμα.



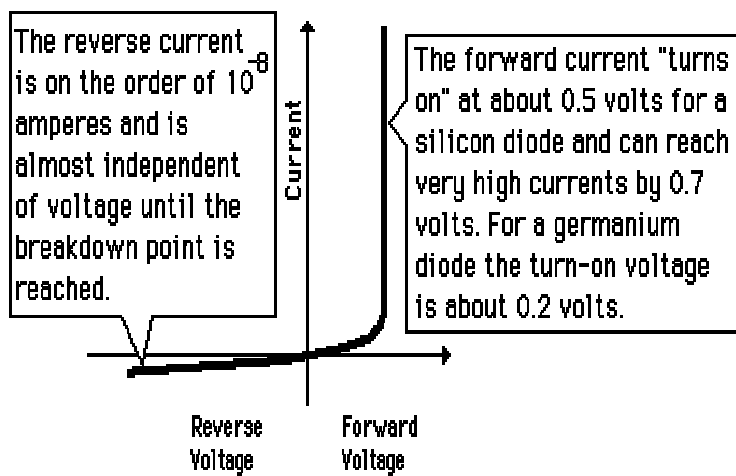




Σχήμα 2.10 α: Πόλωση Επαφής p-n κατά Ανάστροφη Φορά.

β: Ηλεκτρικός Συμβολισμός.

### 2.2.4.3 Η Επαφή p-n ως Δίοδος (The p-n Junction Diode)



Η φύση της p-n Επαφής είναι ότι θα άγει το ηλεκτρικό ρεύμα κατά την ορθή φορά αλλά όχι στην ανάστροφη φορά. Είναι επομένως ένα βασικό εργαλείο για την παροχή ΣΥΝΕΧΟΥΣ ηλεκτρικού ρεύματος σε διατάξεις ισχύος.

Σχήμα 2. 11: I-V Χαρακτηριστική Διόδου.

### 2.2.5 Μια ματιά στην Ιστορία της Φωτοβολταϊκής Επιστήμης.

Η ανάπτυξη του ηλιακού στοιχείου προέρχεται από την εργασία του γαλλικού φυσικού Antoine-César Becquerel το 1839. Ο Becquerel ανακάλυψε τη φωτοβολταϊκή επίδραση καθώς πειραματιζόταν με ένα στερεό ηλεκτρόδιο σε μια λύση ηλεκτρολυτών όπου παρατήρησε ότι η τάση αναπτύχθηκε όταν μειώθηκε το φως επάνω στο ηλεκτρόδιο.

Περίπου 50 έτη αργότερα, Charles Fritts κατασκεύασε τα πρώτα αληθινά ηλιακά κύτταρα χρησιμοποιώντας επαφές που διαμορφώθηκαν με επένδυση του ημιαγωγού σεληνίου (Se) με ένα πολύ ψιλό (ultrathin,) σχεδόν διαφανές στρώμα του χρυσού (Au). Οι συσκευές του Fritts ήταν πολύ ανεπαρκείς, μετασχηματίζοντας λιγότερο από 1% του απορροφημένου φωτός στην ηλεκτρική ενέργεια.

Περί το 1927 ένα άλλο ηλιακό στοιχείο τύπου επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (metal-semiconductor-junction), σε αυτήν την περίπτωση φτιαγμένο από χαλκό Cu και

ημιαγωγό οξειδίο χαλκού CuO. Μέχρι τη δεκαετία του '30 το στοιχείο σεληνίου και το στοιχείο οξειδίου χαλκού χρησιμοποιούνταν στις φωτοευαίσθητες συσκευές, όπως τα φωτόμετρα, για χρήση στη φωτογραφία. Αυτά τα πρόωρα ηλιακά στοιχεία εντούτοις, είχαν ακόμα απόδοση μετατροπής ενέργειας λιγότερο από 1%. Αυτό το αδιέξοδο υπερνικήθηκε τελικά με την ανάπτυξη του ηλιακού στοιχείου πυριτίου από τον Russell Ohl το 1941.

Το 1954, τρεις άλλοι αμερικανικοί ερευνητές, G.L. PEARSON, Daryl Chapin, και Calvin Fuller, ανάδειξαν ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου ικανό μιας αποδοτικότητας 6% μετατροπής -ενέργειας όταν του εφαρμόζεται άμεσο ηλιακό φως. Μέχρι την πρόσφατη δεκαετία του '80 τα ΦΒ στοιχεία πυριτίου, καθώς επίσης και εκείνα κατασκευασμένα από αρσενικούχο γάλλιο GaAs, με αποδόσεις μετατροπής ενέργειας περισσότερο του 20%. Το 1989 ένας τύπος συσκευής «συγκεντρωμένου» ηλιακού στοιχείου, στον οποίο το φως του ήλιου συγκεντρώνεται επάνω στην επιφάνειά του με τη βοήθεια φακών εστίασης, επέτυχε μια αποδοτικότητα 37% λόγω της αυξανόμενης έντασης της συλλεχθείσας ενέργειας της προσπιπτόμενης ακτινοβολίας. Σήμερα ΦΒ στοιχεία διαφόρων αποδοτικότητων και ανάλογου κόστους είναι διαθέσιμα και ευρέως εφαρμόσιμα.

### 2.2.6.1 Φωτοβολταϊκά ``ΦΒ`` (Ηλιακά) Στοιχεία (``PV`` Photovoltaic Cells).

Ένα Φωτοβολταϊκό (Ηλιακό) Στοιχείο είναι μια συσκευή, δομημένη από ημιαγωγία υλικά, που μετατρέπει τα φωτόνια (φως) σε ηλεκτρική ενέργεια. Η συσκευή πρέπει να εκπληρώσει μόνο δύο λειτουργίες:



1. Φωτογένεση (Photogeneration) των φορέων μεταφοράς (ηλεκτρονίων και οπών) σε ένα ελαφρά απορροφητικό υλικό, και
2. Διαχωρισμός των φορέων μεταφοράς, κατά προτίμηση σε μια αγώγιμη επαφή που θα διαβιβάσει την ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η μετατροπή καλείται Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο, και ο τομέας της έρευνας σχετικός με τα Ηλιακά Στοιχεία είναι γνωστός ως Φωτοβολταϊκά (photovoltaics) όπου διακρίνεται σε τρία διαδοχικά στάδια.

Σχήμα 2.12 Φωτοβολταϊκό Στοιχείο

#### **i) 1<sup>ης</sup> Γενεάς Φωτοβολταϊκά (1<sup>st</sup> Generation Photovoltaics):**

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

#### **ii) 2<sup>ης</sup> Γενεάς Φωτοβολταϊκά (2<sup>nd</sup> Generation Photovoltaics):**

Η 2<sup>η</sup> Γενεά Φωτοβολταϊκών Υλικών είναι βασισμένη στα πολλαπλάσια στρώματα των επαφών p-n των διόδων. Κάθε στρώμα έχει ως σκοπό να απορροφήσει ένα διαδοχικά πιο μεγάλο μήκος κύματος του ηλιακού φωτός (χαμηλότερης ενέργειας), και

έτσι απορροφάται περισσότερο μέρος του ηλιακού φάσματος αυξάνοντας τις δυνατότητες της ΦΒ διάταξης στο ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγει.

### iii) 3<sup>ης</sup> Γενεάς Φωτοβολταϊκά (3<sup>rd</sup> Generation Photovoltaics):

Η 3<sup>η</sup> Γενεά Φωτοβολταϊκών είναι πολύ διαφορετική από άλλες τις δύο, και ορίζεται ευρέως ως μια συσκευή ημιαγωγών που δεν στηρίζεται σε μια παραδοσιακή επαφή p-n που διαχωρίζει τους Φώτο-παραγόμενους φορείς φορτίων. Αυτές οι νέες συσκευές περιλαμβάνουν χρωστικές ουσίες (dye sensitized cells), οργανικά πολυμερή (organic polymer cells) κβαντικών σημείων ηλιακά στοιχεία (quantum dot solar cells).

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

Η φωτοβολταϊκή μετατροπή ενέργειας στηρίζεται στην κβαντική φύση του φωτός κατά την οποία το αντιλαμβανόμαστε δεδομένης μιας «ροής» σωματιδίων που καλούνται φωτόνια (photons = ph), ή «πακέτα» ενέργειας. Τα φωτόνια περιέχουν τα διάφορα ποσά ενέργειας που αντιστοιχούν στα διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός.

Όταν τα φωτόνια χτυπούν ένα ΦΒ στοιχείο, μπορούν να αντανακλασθούν ή να απορροφηθούν, ή μπορούν να περάσουν στο εσωτερικό. Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο του κυττάρου (που είναι πραγματικά ένας ημιαγωγός).

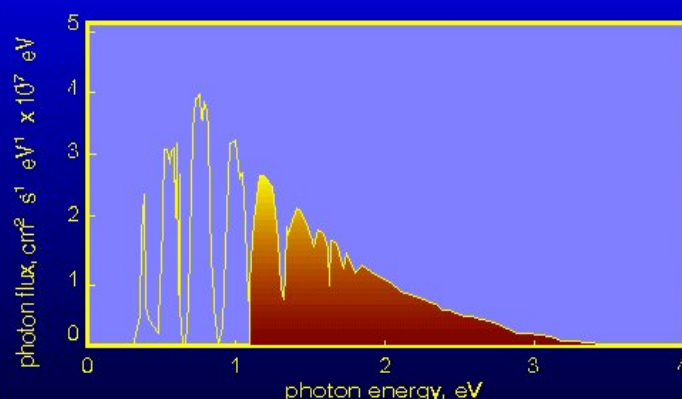
Με την προσφάτως ανευρεθείσα ενέργειά του, το ηλεκτρόνιο είναι σε θέση να δραπετεύσει από την κανονική θέση του που συνδέεται με εκείνο το άτομο ώστε να γίνει μέρος του ρεύματος σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Με την αναχώρηση αυτής της θέσης, το ηλεκτρόνιο αναγκάζει μια οπή να διαμορφωθεί. Με πρόσθετες ηλεκτρικές ιδιότητες του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου (χάρη σε μια επαφή p-n) παρέχεται η τάση που χρειάζεται να οδηγήσει το ρεύμα σ' ένα εξωτερικό φορτίο.

Μια ηλιόλουστη ημέρα, περίπου  $4.4 \times 10^{17}$  φωτόνια χτυπούν  $1 \text{ cm}^2$  της γήινης επιφάνειας κάθε δευτερόλεπτο. Μόνο μερικά από αυτά τα φωτόνια (περίπου το 1/3 για το Si) μπορούν να συντελέσουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το ΦΒ στοιχείο. Εκείνα με τη ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη  $E \geq E_{g\text{SEM}}$  (eV) της ενέργειας του Ενεργειακού Χάσματος  $E_{g\text{SEM}}$  (eV) που χαρακτηρίζει τον επίμαχο ημιαγωγό από τον οποίο είναι κατασκευασμένο το ΦΒ στοιχείο.

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

Κάθε ημιαγωγός είναι περιορισμένος στη μετατροπή μόνο ενός μέρους του ηλιακού φάσματος. Το φάσμα σχεδιάζεται εδώ από άποψη προσπίπτουσας (incident) ροής

#### Photon flux utilised by a silicon solar cell



φωτονίων ως συνάρτηση της ενέργειάς τους.

Στο σχήμα η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει τη ροή φωτονίων που μπορεί να μετατραπεί από ένα στοιχείο Si για τα 2/3 της συνολικής ροής ΗΜ ακτινοβολίας.

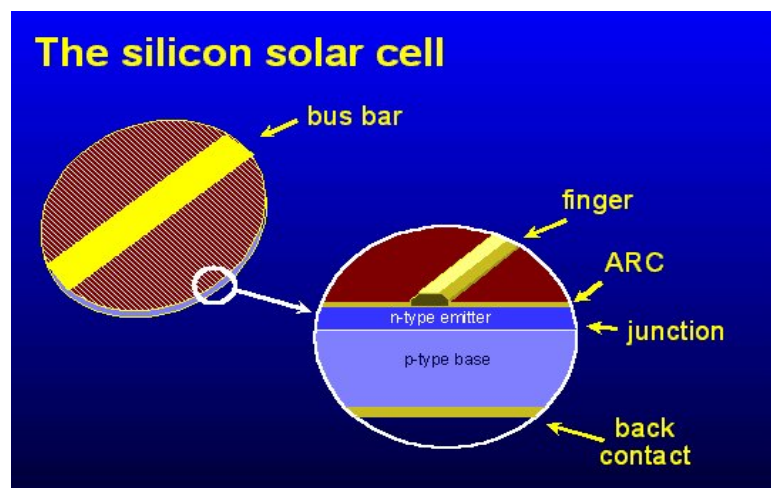
Η φύση της διαδικασίας απορρόφησης δείχνει επίσης πώς ένα μέρος της συναφούς ενέργειας φωτονίων χάνεται σε περίπτωση.

Σχήμα 2.13 : Παράδειγμα απορρόφησης ροής Φωτονίων από Si ( $E_g=1.14\text{eV}$ ) ηλιακό κύτταρο.

Πράγματι, ενδείκνυται ότι σχεδόν όλα τα παραγόμενα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών ( $e^-h^+$  pairs) έχουν την ενέργεια  $E > E_{gSEM}$

Αμέσως μετά από τη δημιουργία τους, το ηλεκτρόνιο και η οπή διαχωρίζονται μεταξύ τους στα επίπεδα κοντά στις άκρες των αντίστοιχων ζωνών τους. Η περίσσεια ενέργειας χάνεται ως θερμότητα και δεν μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμη! Αυτό αντιπροσωπεύει ένας από τους θεμελιώδεις μηχανισμούς απώλειας σ' ένα ΦΒ στοιχείο. Ένα ηλιακό στοιχείο είναι μια συσκευή που μετασχηματίζει αυτή την κυκλοφορία ηλεκτρονίων πέρα από το Ενεργειακό Χάσμα  $E_{gSEM}$  (Semiconductor Energy Bandgap) σε ηλεκτρικό ρεύμα.

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



Σχήμα 2.14 Χαρακτηριστικό ΦΒ Στοιχείο Κρυσταλλικού Πυριτίου (Si-c).

Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στον ημιαγωγό εξάγεται από τις επαφές στο εμπρός και στο πίσω τμήμα του στοιχείου.

Η δομή των άνωθεν επαφών πρέπει να επιτρέψει στο φως για να περάσει εντός και κατασκευάζεται υπό μορφή ευρέως-χωρισμένων κατά διαστήματα λεπτών

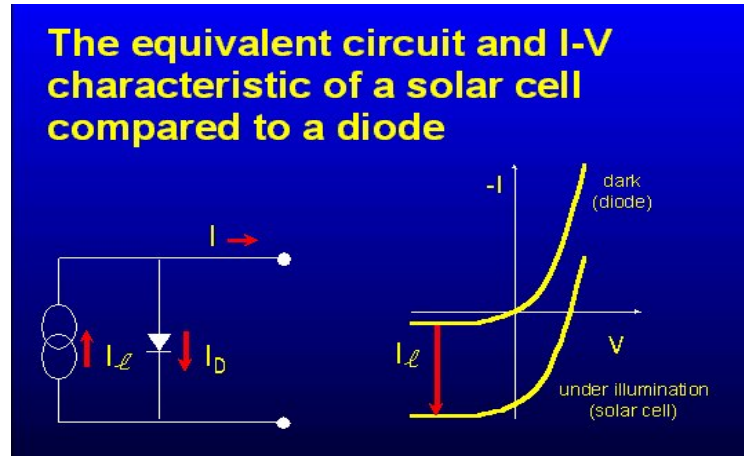
μεταλλικών λουρίδων (Fingers) (συνήθως αποκαλούμενων ως "δακτύλιοι") που παρέχουν το ρεύμα σε μια μεγαλύτερη μπάρα τροφοδότησης (Bus Bar). Το στοιχείο καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα του διηλεκτρικού υλικού το επίστρωμα αντί-αντανάκλασης (Anti-Reflection Coating, ARC), ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ελαφριά αντανάκλαση από την άνωθεν επιφάνεια.

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

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

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

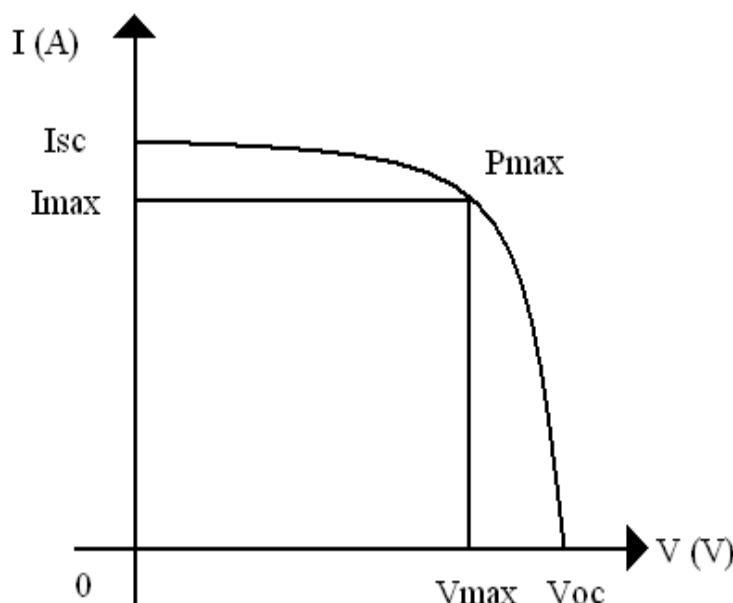
Στις εφαρμογές ηλιακών στοιχείων αυτό το χαρακτηριστικό σχεδιάζεται συνήθως ανεστραμμένο για τον άξονα τάσης. Το στοιχείο δεν παράγει καμία ενέργεια στο βραχυκύκλωμα (όταν παράγεται ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ ) ή στην ανοιχτοκύκλωση (όταν το στοιχείο παράγει τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ ). Το στοιχείο δίνει Μέγιστη Ισχύ Λειτουργίας  $P_{max}$  σε ένα σημείο χαρακτηριστικό (σημείο λειτουργίας) όπου το



γινόμενο  $I \times V$  είναι Μέγιστο! Αυτό που παρουσιάζεται γραφικά είναι η θέση του *Μέγιστου Σημείου Λειτουργίας* που αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη περιοχή του ορθογωνίου που παρουσιάζεται.

Σχήμα 2.15 : Ισοδύναμο

Κύκλωμα και η I-V Χαρακτηριστική ενός Φωτοβολταϊκού Κυττάρου συγκρινόμενη με αυτή μιας διόδου.

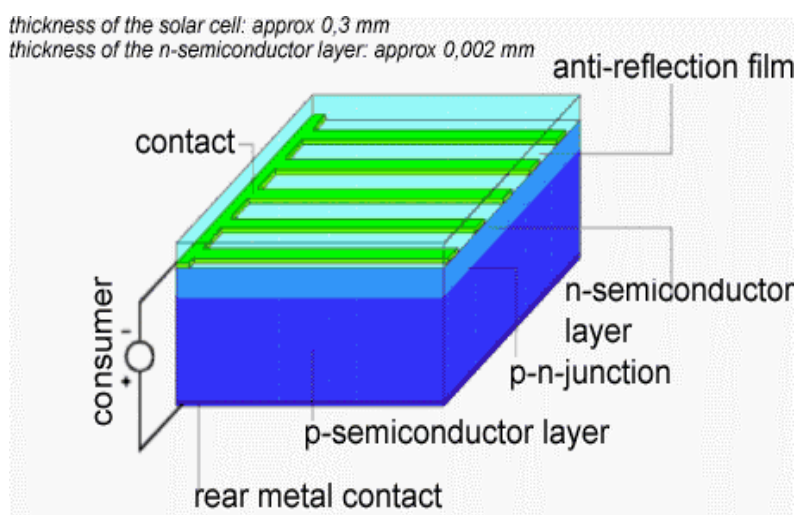


Η απόδοση  $\eta$  ενός ηλιακού στοιχείου ορίζεται ως η Ισχύς  $P_{max}$  που παρέχεται από αυτό στο μέγιστο σημείο λειτουργίας κάτω από τυποποιημένες συνθήκες δοκιμής (standard test conditions), που υποδιαιρούνται από την ενέργεια της ακτινοβολίας επάνω του. Οι συνθήκες είναι: ακτινοβολία  $100 \text{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

Σχήμα 2.16 : Η I-V χαρακτηριστική ενός Φωτοβολταϊκού Κυττάρου και το Μέγιστο σημείο Ισχύος.

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

#### **2.2.6.4 Φυσικομαθηματικό Μοντέλο ΦΒ Στοιχείου Επαφής p-n (P-N Junction Solar Cell Model).**



Σχήμα 2.17: Φωτοβολταϊκό Στοιχείο Επαφής P-N

Στο επίκεντρο της ηλιακής ενέργειας είναι η επαφή p-n. Ένα τυποποιημένο ΦΒ αποτελείται από τύπου-p και τύπου-n στρώματα ημιαγωγού τα οποία διαμορφώνονται ως περιγράφεται § 2.2.4 που διαμορφώνουν την επαφή p-n, ένα επίστρωμα αντανάκλασης (antireflection coating), τις επαφές και ένα υπόστρωμα μετάλλου για τη συλλογή των φορέων αγωγής από τα τύπου-p(οπές) και τύπου-n (ηλεκτρόνια) στρώματα αντίστοιχα.

Τα άτομα χορηγών στο υλικό τύπου-n ιονίζονται εύκολα από τη θερμική διέγερση, λόγω της στενότητας των επιπέδων χορηγών και της άκρης της Ζώνης Αγωγιμότητας. Ο ιονισμός των ατόμων αγωγής παράγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη Ζώνη Αγωγής και αφήνει κενά τα επίπεδα χορηγών πίσω. Για τον ίδιο λόγο στο υλικό τύπου-p αρχικά τα κενά επίπεδα αποδεκτών γεμίζουν εν μέρει από τα ηλεκτρόνια στη Ζώνη Σθένους αφήνοντας κινούμενες οπές στη Ζώνη Σθένους.

Εάν ένας n-τύπος και ένας p-τύπος ημιαγωγού τοποθετούνται στην επαφή μαζί, τα επίπεδα Fermi του n- $(E_{F,n})$  και οι περιοχές p-τύπων  $(E_{F,p})$  πρέπει να ευθυγραμμιστούν στο ίδιο επίπεδο.

Κατόπιν η υψηλότερη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μέσα το υλικό n-τύπων θα οδηγήσει στον διασκορπισμό τους από το υλικό n-τύπου στο υλικό p-τύπου, και με παρόμοιο τρόπο, οι οπές θα διασκορπίσουν από το υλικό p-τύπου στο υλικό n-τύπου. Με την διάχυση τους τα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό p-τύπου, αφήνουν πίσω τους

θετικά φορτισμένα άτομα που αναγκάζουν τον ημιαγωγό n-τύπου συνολικά για να γίνει θετικά φορτισμένο. Ομοίως, όπως τα ηλεκτρόνια οι οπές (θετικά φορτισμένες) διαχέονται κατά αντίστοιχο τρόπο έξω από τον ημιαγωγό p-τύπου, και με την σειρά του αυτός καταλήγει να έχει αρνητικό φορτίο.

Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας κίνησης φορέων είναι ότι δημιουργούνται στατικά φορτία και στους δύο τύπους υλικών p και n κοντά στη σύνδεση. Αυτή η φορτισμένη περιοχή καλείται περιοχή απογύμνωσης και διαμορφώνει μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο υλικών, που προκαλεί μία ροή ρεύματος. Αυτό το ρεύμα καλείται ρεύμα κλίσης (drift current). Η ροή του ρεύματος είναι στην αντίθετη κατεύθυνση του ρεύματος διάχυσης, και αποτελείται από τα ηλεκτρόνια που κινούνται από τον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγός τύπου-p προς το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό τύπου-n.

Κατά τον ίδιο τρόπο κινούνται οι οπές από τον θετικό n-τύπο προς το αρνητικό υλικό p-τύπου. Αρχικά το ρεύμα διάχυσης υπερिशύει του ρεύματος κλίσης. Αλλά όσο και περισσότερο ρεύμα διάχυσης ρέει, προκαλεί ενίσχυση της διαφοράς δυναμικού, που προκαλεί όλο και μεγαλύτερη αύξηση του ρεύματος κλίσης μέχρι τελικά να ισούται με το ρεύμα διάχυσης, και ισορροπούν το ένα του άλλου. Έτσι δεν υπάρχει καμία διαφορά μεταξύ του ρεύματος της περιοχής p-τύπου σε σχέση με το ρεύμα της περιοχής n-τύπου.

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

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

Κάτω από το φως, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύεται στο υλικό n-τύπου και οι οπές στο υλικό p-τύπου παράγοντας τάση μεταξύ των αντίθετων πλευρών της επαφής p-n και των ηλεκτρικών επαφών, καθώς επίσης και ρεύμα μέσω ενός εξωτερικού φορτίου συνδεδεμένου μεταξύ των επαφών.

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

$$I_L = qA \int_0^W G(x) dx \quad \text{ΕΕ: 2.9}$$

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

$$|I_d| = I_S \left[ e^{\frac{V}{nk_B T}} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ:2.10}$$

όπου  $I_S$  είναι το ρεύμα κόρου της διόδου,  $q$  το στοιχειώδες φορτίο,  $n$  ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου,  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin. Εάν το παραγόμενο φωτόρευμα είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα σκότους δηλ.  $I_L > I_d$ , η συσκευή θα λειτουργεί ως πηγή ρεύματος, άρα και ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα το συνολικό ρεύμα διόδου υπό φωτισμό δίνεται από την εξίσωση Schockley:

$$I = I_L - I_d = I_L - I_S \left[ e^{\frac{V}{nk_B T}} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ: 2.11}$$

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

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q \left\{ \ln \left[ \frac{I_L}{I_S} \right] + 1 \right\}} \quad \text{ΕΞ: 2.12}$$

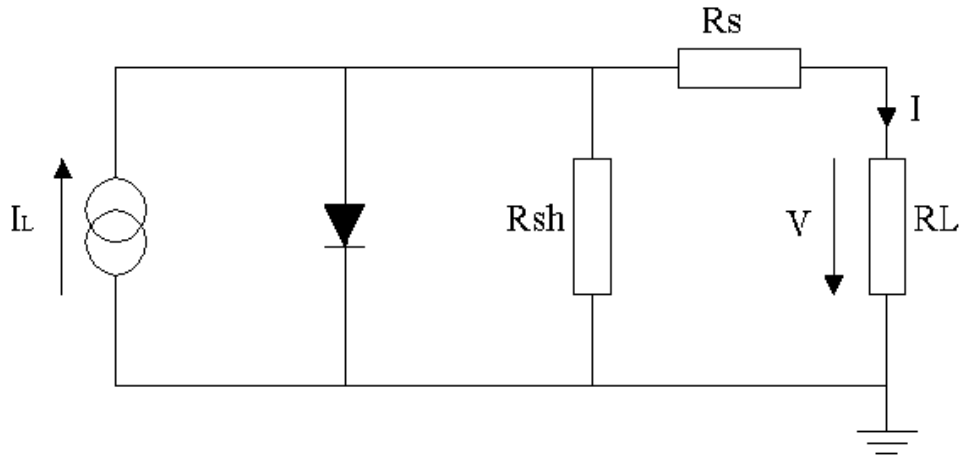
Το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο χωρίζει τα ηλεκτρόνια από τις οπές που παράγονται από το φως και παρέχει την ενσωματωμένη διαφορά δυναμικού,  $V_{bi}$ . Ως εκ τούτου, η ενσωματωμένη τάση δίνει το άνω όριο της τάσης ανοικτού κυκλώματος.

Η επίδραση των παρασιτικών αντιστάσεων σειράς  $R_S$  και διακλάδωσης  $R_{SH}$  και συμπεριλαμβάνοντας τές στην εξίσωση Schockley έχουμε:

$$I = I_S \left\{ e^{\left[ q \left( \frac{V - IR_S}{nk_B T} \right) \right]} - 1 \right\} + \left[ \frac{(V - IR_S)}{R_{SH}} \right] - I_L \quad \text{ΕΞ: 2.13}$$



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



Σχήμα 2.18: Ισοδύναμο Κύκλωμα ΦΒ στοιχείου Επαφής P-N.

Συμπερασματικά, στο τυποποιημένο ΦΒ στοιχείο επαφής p-n, η φώτο-απορρόφηση εμφανίζεται μέσω διέγερσης του χάσματος ζωνών των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, και ως διαχωρισμός φορτίου στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής p-n και της συλλογής φορτίων από τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.

### Εφαρμογές ΦΒ Στοιχείων:

Τα ηλιακά στοιχεία έχουν πολλές εφαρμογές. Ταιριάζουν ιδιαίτερα καλά, και χρήσουν εφαρμογής σε καταστάσεις όπου η ηλεκτρική ενέργεια από ένα Σ.Η.Ε. (Σύστημα Ηλεκτρικής Ενέργειας) δεν είναι διαθέσιμη ή λόγω κόστους αποτρεπτή, όπως συμβαίνει σε απομονωμένα Σ.Η.Ε. ορεινών ή νησιωτικών περιοχών, σε δορυφορικά συστήματα, σε στρατιωτικούς σκοπούς, στα φορητά υπολογιστικά, στα μακρινά ραδιοτηλέφωνα και στις εφαρμογές άντλησης ύδατος. Τα ηλιακά στοιχεία μπορούν που τοποθετηθούν (υπό μορφή ενοτήτων ή ηλιακών συλλεκτών) στις στέγες κτιρίων και να συνδεθούν μέσω ενός αντιστροφέα (inverter) με το ενιαίο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας.

#### 2.2.7.1 Απόδειξη Υπολογισμού Μέγιστης Μεταφοράς Ισχύος ΦΒ.

Το ρεύμα  $I$  που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός ΦΒ στοιχείου υπολογίζεται από την παρακάτω φυσικομαθηματική εξίσωση:

$$I = I_s (e^{V_a / V_t} - 1) - I_{ph} \quad \text{ΕΞ: 2.9}$$

όπου το  $I_s$ :είναι το ρεύμα κόρου της διόδου

το  $I_{ph}$ : είναι το Φωτόρεύμα (που υποτίθεται ότι είναι ανεξάρτητο από την εφαρμοσμένη τάση  $V_a$ ). Αυτή η έκφραση περιλαμβάνει μόνο το ιδανικό ρεύμα διόδου της διόδου, με αυτόν τον τρόπο αγνοώντας τον επανασυνδυασμό στην περιοχή απογύμνωσης.

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης,  $I_{sc}$ , είναι το ρεύμα σε μία τάση που είναι ίση με  $I_{sc} = - I_{ph}$ . Η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι ίση με:

$$V_{oc} = V_a(I = 0) = V_t \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \cong V_t \ln \frac{I_{ph}}{I_s} \quad \text{ΕΞ: 2.10}$$

Έτσι η Ολική Αποδιδόμενη Ισχύς δίνεται από:

$$P = V_a I = I_s V_a (e^{V_a/V_t} - 1) - I_{ph} V_a \quad \text{ΕΞ: 2.11}$$

Η Μέγιστη Ισχύς εμφανίζεται  $dP/dV_a = 0$ . Η τάση και η τρέχουσα αντιστοιχία στο Μέγιστο Σημείο Ισχύος είναι  $V_m$  και  $I_m$ .

$$\frac{dP}{dV_a} = 0 = I_s (e^{V_m/V_t} - 1) - I_{ph} + \frac{I_s V_m}{V_t} e^{V_m/V_t} \quad \text{ΕΞ: 2.12}$$

Από τα παραπάνω υπολογίζοντας για την μέγιστη τάση  $V_m$  έχουμε ότι:

$$V_m = V_t \ln\left[\frac{I_{ph} + I_s}{I_s} \frac{1}{1 + \frac{V_m}{V_t}}\right] \cong V_t \left[\frac{V_{oc}}{V_t} - \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right)\right] \quad \text{ΕΞ: 2.13}$$

Μια ακριβέστερη λύση λαμβάνεται με την επίλυση αυτής της εξίσωσης και την αντικατάσταση στις εξισώσεις (2.9) και (2.12). Η μέγιστη δύναμη μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$$P_m = I_m V_m \cong -I_{ph} \left(1 - \frac{V_t}{V_m}\right) \left(V_{oc} - V_t \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right)\right) \quad \text{ΕΞ: 2.13}$$

$$P_m \cong -I_{ph} \left(V_{oc} - V_t \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right) - \frac{V_{oc} V_t}{V_m}\right) \quad \text{ΕΞ: 2.14}$$

Έτσι προκύπτει ότι:

$$P_m = -I_{ph} \frac{E_m}{q} \quad \text{ΕΞ: 2.15}$$

Όπου:

$$E_m = q \left(V_{oc} - V_t \ln\left(1 + \frac{V_m}{V_t}\right) - \frac{V_{oc} V_t}{V_m}\right)$$

ΕΞ: 2.16

Η ενέργεια  $E_m$  είναι η ενέργεια ενός φωτονίου, το οποίο μετατρέπεται στην ηλεκτρική ενέργεια στο Μέγιστο Σημείο Λειτουργίας. Το συνολικό φωτόρρευμα υπολογίζεται όπως (για ένα συγκεκριμένο Ενεργειακό Χάσμα):

$$J_{ph}(E_g) = q \quad \text{ΕΞ: 2.17}$$

και απόδοση που υπολογίζεται από:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{ph} E_m}{q P_{in}} \quad \text{ΕΞ: 2.18}$$

### **2.2.7.2 Απόδοση μετατροπής υπό μονοχρωματικό φωτισμό (Conversion Efficiency under Monochromatic Illumination)**

Αυτό το μοντέλο πρώτης τάξης παρέχει μια αναλυτική προσέγγιση για την αποδοτικότητα ενός ΦΒ κάτω από μονοχρωματικό φωτισμό. Αρχίζουμε με το αποτέλεσμα της παραγράφου 2.2.7.1:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{ph}}{P_{in}} (V_{oc} - V_f \ln(1 + \frac{V_m}{V_f}) - \frac{V_{oc} V_f}{V_m}) \quad \text{ΕΞ: 2.18}$$

και αντικαταστήστε το  $V_{oc}$  από τη μεγαλύτερη πιθανή τάση ανοικτού κυκλώματος,  $E_g/q$ , δίνει:

$$V_m = \frac{E_g}{q} - V_f \ln(1 + \frac{E_g}{kT}) \quad \text{ΕΞ: 2.19}$$

και

$$\eta = \frac{I_{ph} V_m}{P_{in}} = [1 - \frac{2kT}{E_g} \ln(1 + \frac{E_g}{kT})] \quad \text{ΕΞ: 2.20}$$

(Π.χ. για ΦΒ Στοιχείο GaAs σε θερμοκρασία  $T=300K$  και  $E_g/q=55$  ώστε η απόδοση να ανέρχεται σε  $\eta=85\%$ ).

### **2.2.7.3 Επίδραση της διάχυσης και του επανασυνδυασμού σ' ένα ΦΒ**

**Σχέση Φωτορεύματος-Τάσεως:**

$$0 = D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + \mu_n E \frac{dn}{dx} - \frac{n}{\tau} + G_{op} \quad \text{ΕΞ: 2.21}$$

(παρόμοια εξίσωση και για τις οπές).

Το Φωτόρευμα λαμβάνεται από την παρακάτω εξίσωση ως:

$$I_{ph}(V_a) = \frac{qA}{d^2} (V - V_a) \int_0^d (\mu_{11} n + \mu_{22} p) dx \quad \text{ΕΞ: 2.22}$$

Μόλις ληφθεί αυτό το φωτόρευμα τότε το συνολικό ρεύμα λαμβάνεται από:

$$I = I_s (e^{V_a / V_t} - 1) - I_{ph}(V_a) \quad \text{ΕΞ: 2.23}$$

#### **2.2.7.4 Φασματική Απόκριση (Spectral Response)**

Λόγω της εξάρτησης του μήκους κύματος από τον συντελεστή απορρόφησης το ένα αναμένει τα πιο σύντομα μήκη κύματος για να απορροφηθεί κοντά στην επιφάνεια ενώ τα πιο μακρά μήκη κύματος απορροφώνται βαθιά σε μεγάλη ποσότητα. Η επιφανειακή επανασύνδεση επομένως θα είναι σημαντικότερη για τα σύντομα μήκη κύματος ενώ η επανασύνδεση στη σχεδόν-ουδέτερη περιοχή είναι σημαντικότερη για τα πιο μακρά μήκη κύματος.

#### **2.2.7.5 Επιρροή από την εν σειρά αντίσταση**

Η τιμή της τάσεως εξόδου υπολογίζεται από την σχέση:

$$V_{ext} = V_a + IR_s \quad \text{ΕΞ: 2.24}$$

όπου I το ρεύμα που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός ΦΒ στοιχείου:

$$I = I_s (e^{V_a / V_t} - 1) - I_{ph} \quad \text{ΕΞ: 2.25}$$

με ισχύ εξόδου της διάταξης:

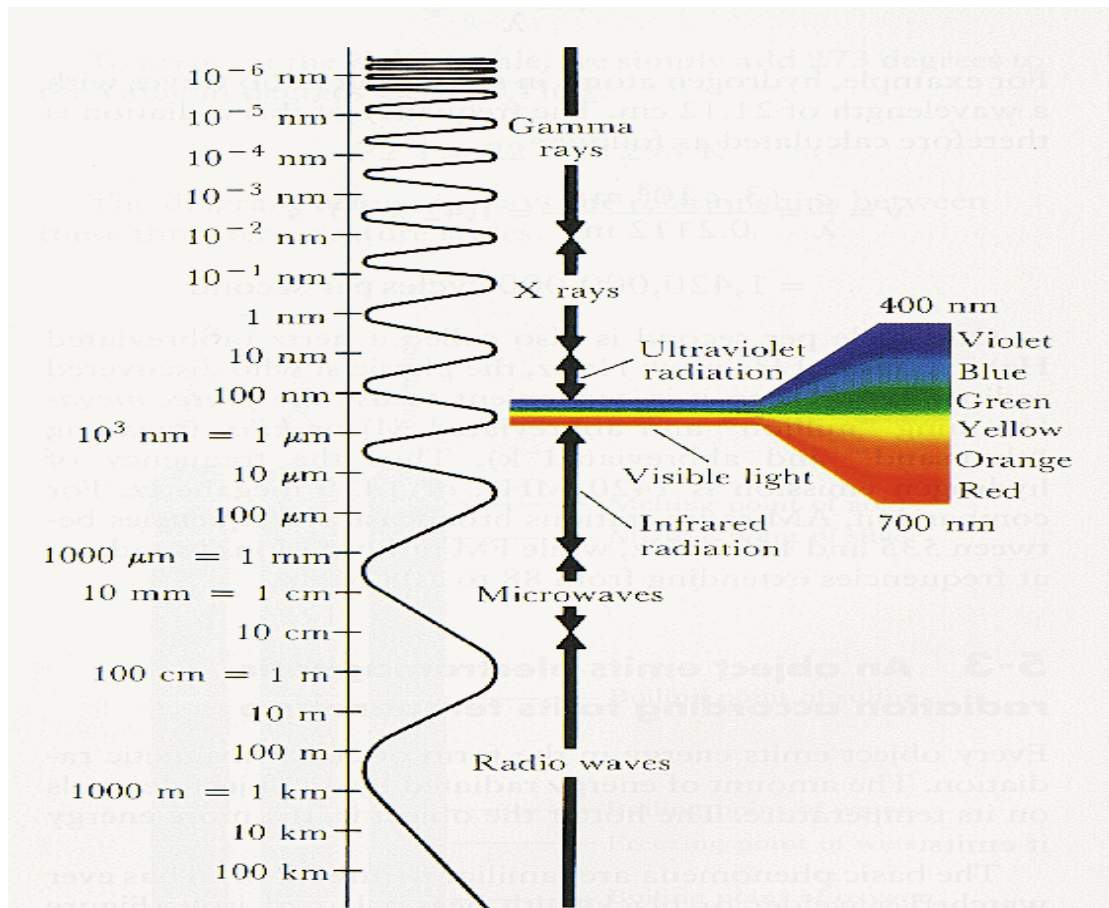
$$P = V_{ext} I$$

ΕΞ:2.26

#### **2.2.8 Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία (Electromagnetic Radiation)**

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ενέργεια που διαδίδεται μέσω του **κενού** (free space) ή μέσω κάποιου υλικού μέσου (πχ γυαλί, πλαστικό-πολυμερές, υγρά κ.α.) υπό μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, όπως τα ραδιοκύματα (radio waves), το ορατό φως (visible light), και οι ακτίνες γάμα (Gamma rays). Ο όρος αναφέρεται επίσης στην εκπομπή και τη μετάδοση τέτοιας ενέργειας ακτινοβολίας.

Το μήκος κύματος του φωτός καθορίζει τα χαρακτηριστικά του! Τα σύντομα μήκη κύματος είναι υψηλής ενέργειας Gamma-rays και οι ακτίνες X (X-rays), μακρά μήκη κύματος είναι τα ραδιοκύματα, και ουκ το κάθε εξής. Ολόκληρη η σειρά των μηκών κύματος καλείται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.



Σχήμα 2.20 : Το Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα και τα διάφορα Μήκη Κύματος που χαρακτηρίζουν το είδος της κάθε ακτινοβολίας.

Το 1887 ο Γερμανικός φυσικός Heinrich Hertz, παρείχε την πειραματική επιβεβαίωση των ιδεών του J.C. Maxell με την παραγωγή των πρώτων προκαλούμενων από τον άνθρωπο ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που αποσκοπούσε στην έρευνα των ιδιοτήτων τους. Οι επόμενες μελέτες οδήγησαν σε μια ευρύτερη κατανόηση της φύσης και της προέλευσης της ενέργειας της ακτινοβολίας.

Έχει καθοριστεί ότι τα χρονικά μεταβαλλόμενα (time-varying) ηλεκτρικά πεδία μπορούν να προκαλέσουν μαγνητικά πεδία και ότι τα χρονικά μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία μπορούν με τον ίδιο τρόπο να προκαλέσουν τα ηλεκτρικά πεδία. Επειδή τέτοια ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία παράγουν το ένα το άλλο, εμφανίζονται από κοινού, και μαζί διαδίδουν ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

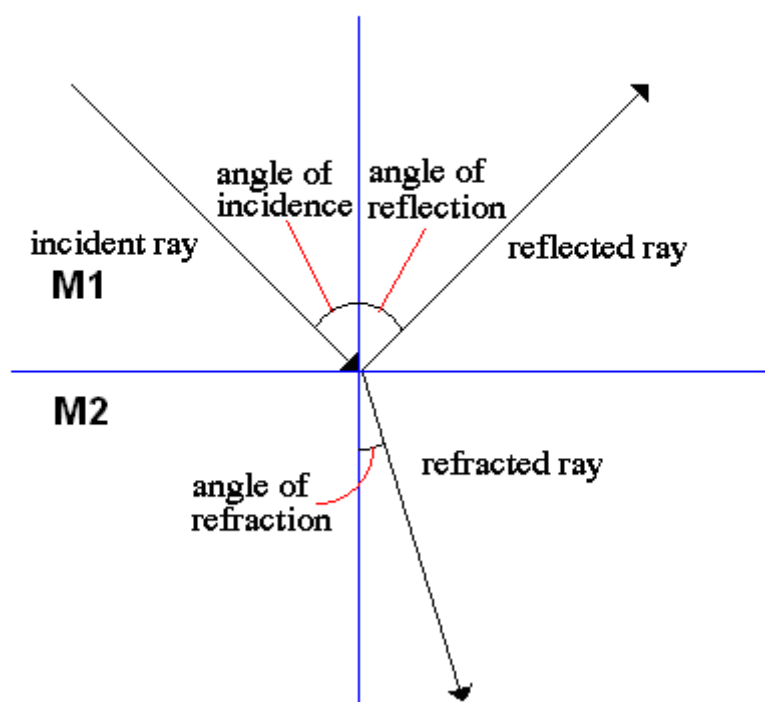
Ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι ένα εγκάρσιο κύμα δεδομένου ότι το ηλεκτρικό πεδίο και το μαγνητικό πεδίο σε οποιοδήποτε σημείο και ο χρόνος στο κύμα είναι κάθετοι το ένα στο άλλο καθώς επίσης και στην κατεύθυνση της διάδοσης. Στο κενό (δηλ., σ' ένα διάστημα που είναι απολύτως απαλλαγμένο της ύλης), τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα διαδίδουν πάντα με την ίδια ταχύτητα--αυτή του φωτός (299.792.458 m/s)--ανεξάρτητος της ταχύτητας του παρατηρητή ή της πηγής των κυμάτων.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, εντούτοις, έχει σωματιδιακές ιδιότητες εκτός από εκείνες που συνδέονται με την κίνηση των κυμάτων. Κβαντοποιείται για μια δεδομένη συχνότητα, η ενέργειά της εμφανίζεται ως χρόνοι  $h=6.63 \cdot 10^{-34}$  J/s ακέραιων αριθμών, στους οποίους το  $h$  είναι η θεμελιώδης σταθερά της φύσης γνωστή ως σταθερά Planck. Ένα κβάντο (quark) της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας καλείται φωτόνιο (photon). Το

ορατό φως και άλλες μορφές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορούν να θεωρηθούν ως ροή φωτονίων, με την ενέργεια φωτονίων άμεσα ανάλογη προς τη συχνότητα.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει τις ιδιότητες από κοινού με άλλες μορφές κυμάτων όπως η ανάκλαση (reflection), η διάθλαση (refraction-diffraction), και η **παρέμβαση** (interference). Επιπλέον, μπορεί να χαρακτηριστεί από τη συχνότητα με την οποία ποικίλλει με την πάροδο του χρόνου ή από το μήκος κύματός του.

### Reflection and Refraction



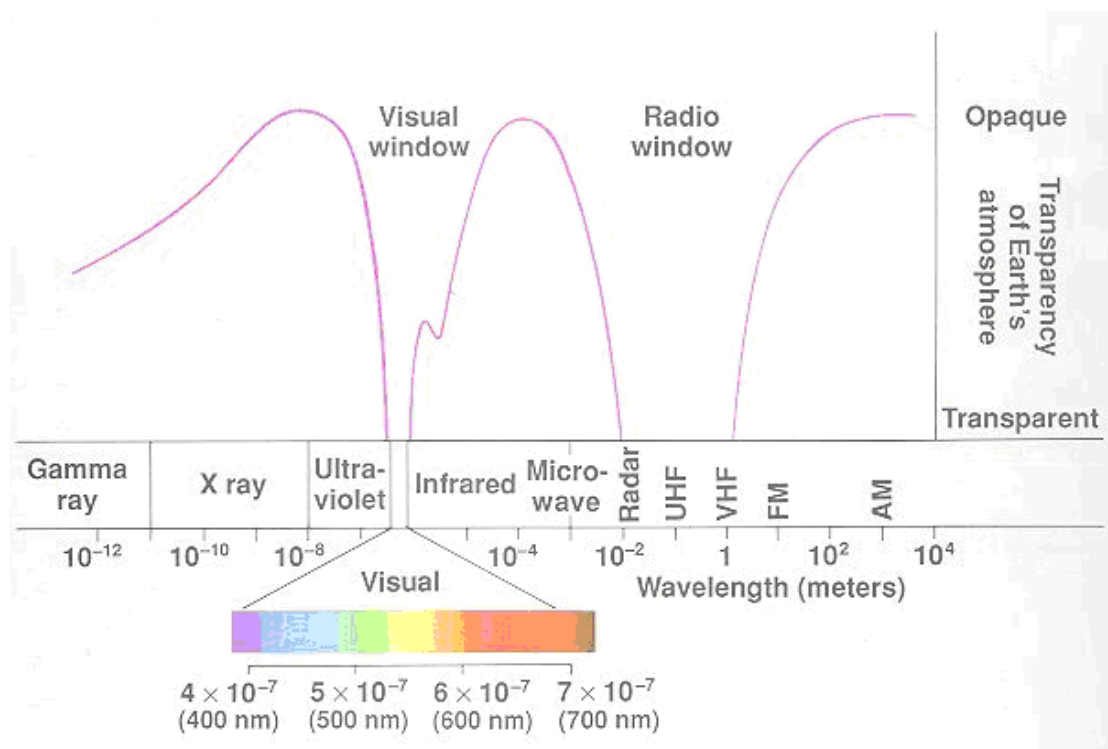
Σχήμα 2. 21: Διαδικασία ανάκλασης και διάθλασης.

Η αντανάκλαση είναι η απότομη αλλαγή στην κατεύθυνση της διάδοσης ενός κύματος που χτυπά το όριο μεταξύ των διαφορετικών μέσων. Τουλάχιστον μέρος της επικείμενης διαταραχής κυμάτων παραμένει στο ίδιο υλικό μέσο. Η γωνία μεταξύ της κατεύθυνσης της κίνησης του επικείμενου κύματος και μιας καθέτου στην απεικονίζοντας επιφάνεια (γωνία της πρόσπτωσης) είναι ίση με τη γωνία μεταξύ της κατεύθυνσης της κίνησης του απεικονισμένου κύματος και μιας καθέτου (γωνία της αντανάκλασης). Η αντανάκλαση στα τραχιά, ή ανώμαλα, όρια είναι διάχυτη. Η ανακλαστικότητα ενός υλικού επιφάνειας είναι το μέρος της ενέργειας του επικείμενου κύματος που απεικονίζεται από την.

Η διάθλαση είναι η αλλαγή στην κατεύθυνση ενός κύματος που περνά από ένα μέσο σε άλλο που προκαλείται από την αλλαγή της στην ταχύτητα.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των διαφορετικών συχνοτήτων αλληλεπιδρά με την ύλη διαφορετικά. Το κενό είναι το μόνο ένα τέλεια διαφανές μέσο, και όλα τα υλικά μέσα απορροφούν έντονα μερικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Όπως το μόριο του οξυγόνου ( $O_2$ ), το όζον ( $O_3$ ), και το μόριο του άζωτο ( $N_2$ ), η γήινη ατμόσφαιρα είναι σχεδόν τελείως διαφανής στις υπέρυθρες ακτίνες όλων των συχνοτήτων, αλλά απορροφούν έντονα το υπεριώδες φως, τις ακτίνες X, και τις ακτίνες γ. Η συχνότητα (ή ενέργεια ίση με το  $h\nu$ ) των ακτίνων X είναι ουσιαστικά υψηλότερη

από αυτή του ορατού φωτός, και έτσι οι ακτίνες X είναι σε θέση να διαπεράσουν πολλά υλικά που δεν διαβιβάζουν το φως.



Σχήμα 2.22 : «Παράθυρα» Απορροφήσεων Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος.

### 2.2.9 Καμπύλη Planck (Planck's curve)

Ένα από τα αρχικά αποτελέσματα από τον τομέα της φασματοσκοπίας ήταν η ανακάλυψη για το πώς η ενέργεια από ένα αντικείμενο (το φάσμα του) αλλάζει με τη θερμοκρασία. Ο Νόμος Stefan-Boltzmann δηλώνει ότι το ποσό ενέργειας που εκπέμπεται από ένα σώμα αυξάνεται με την τέταρτη δύναμη της απόλυτης θερμοκρασίας του. Η κατανομή του μήκους κύματος ή της συχνότητας της ακτινοβολίας ενός μέλανος σώματος (blackbody) μελετήθηκε στα 1890 από το Γερμανό φυσικό Wilhelm Wien, που είχε την ιδέα να χρησιμοποιήσει ως καλή προσέγγιση για ιδανικό μέλαν σώμα «έναν φούρνο με μια μικρή οπή» που στο εσωτερικό του παγιδεύει την οποιαδήποτε ακτινοβολία που εισάγεται στη μικρή οπή και είναι διασπαρμένη και απεικονισμένη από τους εσωτερικούς τοίχους του φούρνου τόσο συχνά ότι σχεδόν όλη η εισερχόμενη ακτινοβολία απορροφάται και η πιθανότητα από μερικές από την που βρίσκει την έξοδό της οπής μπορεί πάλι να γίνει υπερβολικά μικρή.

Η ακτινοβολία που βγαίνει από αυτήν την τρύπα είναι έπειτα πολύ κοντά στη ισορροπίας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία φούρνου. Ο Wien διαπίστωσε ότι η ενέργεια της ακτινοβολίας  $dW$  ανά διάστημα  $d$  μήκους κύματος έχει ένα μέγιστο σε ένα ορισμένο μήκος κύματος  $m$  και ότι οι μέγιστες μετατοπίσεις στα πιο σύντομα μήκη κύματος ως θερμοκρασία  $T$  αυξάνονται!!!

Ο Νόμος του Wien:

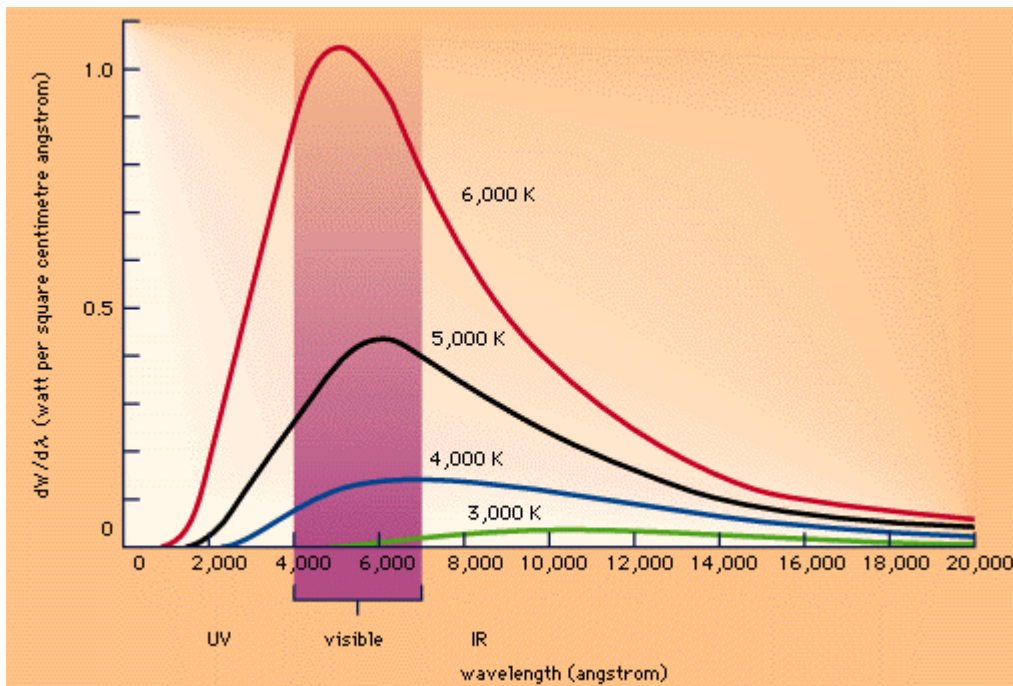
$$\lambda_{\max} T = 2.769,6 \text{ σταθερό}$$

ή από το νόμο του Stefan:

$$L_{\text{bol}} = A \sigma T^4$$

(όπου το  $A$  είναι η επιφάνεια του σώματος,  $4\pi R^2$ ).

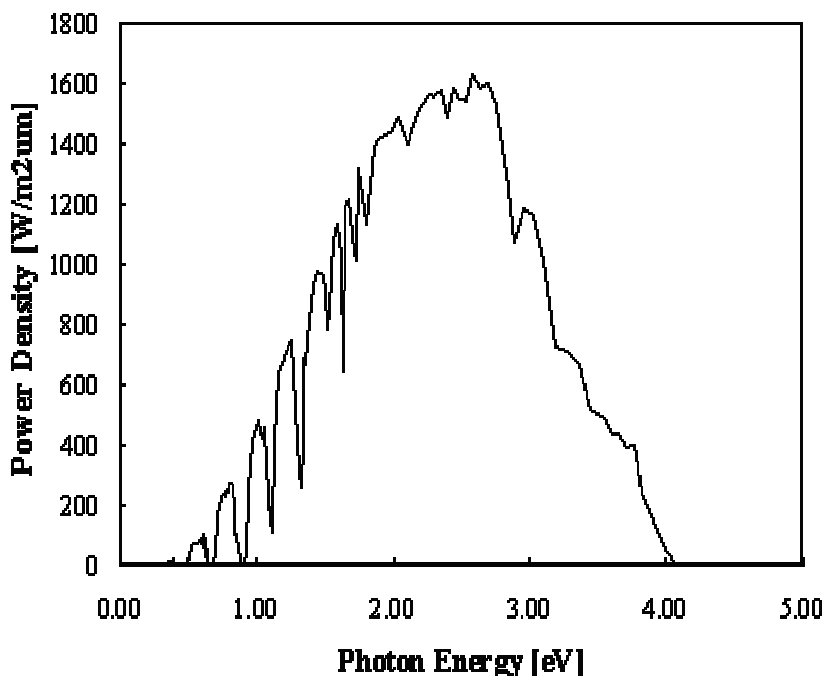
Σ' αυτήν την περίπτωση η μετατόπιση της μέγιστης αιχμής της ενέργειας εκπομπής προς τα μήκη κύματος υψηλότερων ενεργειών (το πιο μπλε φως) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται η ενέργεια από ένα αντικείμενο (ένα αστέρι, ένα κομμάτι του μετάλλου, ένα ανθρώπινο σώμα) παίρνει μια ιδιαίτερη μορφή αποκαλούμενη καμπύλη Planck, που παρουσιάστηκε στην ακόλουθη πλοκή της ενέργειας εναντίον του μήκους κύματος παρατηρήστε ότι όλα τα αντικείμενα εκπέμπουν όλα τα είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



Σχήμα 2.23 : Η καμπύλη Planck για σώματα θερμοκρασιών  $T=3000\text{ K}$  έως και  $T=6000\text{ K}$ .

Εκτός από, τα «δροσερά» αντικείμενα (πχ. ανθρώπους) που εκπέμπουν ελάχιστα στα μικρά μήκη κύματος (ακτίνες X) και τα μακρά μήκη κύματος (ραδιοκύματα). Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς μας βγαίνει στις υπέρυθρες ακτίνες (η μέγιστη εκπομπή μας είναι σε  $\lambda_{\max}=10\mu\text{m}$ ).

### 2.2.10 Το Ηλιακό Φάσμα (Solar Spectrum)

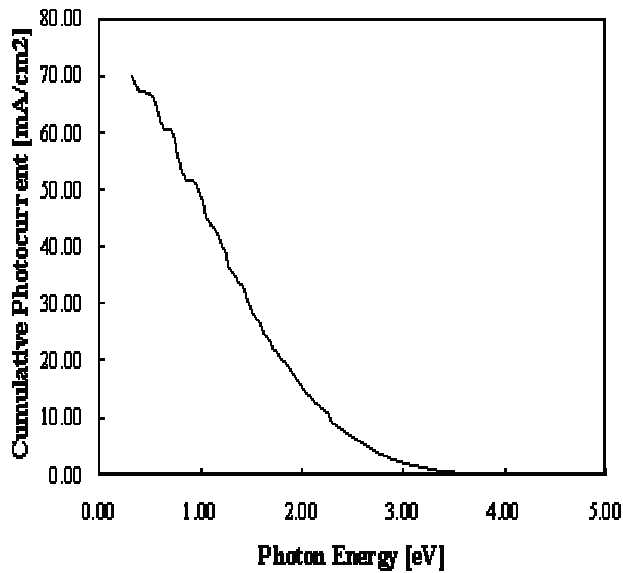


Το ηλιακό φάσμα όπως «διαβάζεται» από τους αισθητήρες ενός δορυφόρου αναφέρεται ως **AM0** φάσμα (όπου AM= Air Mass δηλώνει τη Μάζα Αέρα) και εγκαθιστά το φάσμα ενός Μέλανος Σώματος σε  $T_H=5800\text{K}$  με μέγιστο



μήκος κύματος  $\lambda_{\max}=480\text{nm}$  και πυκνότητα ισχύος  $J=1353\text{W/m}^2$ .

Σχήμα 2.24: AM0 Ηλιακό Φάσμα  $J=1353\text{ W/m}^2, T=5800\text{ K}$



Το ηλιακό φάσμα όπως παρατηρείται στη γη τροποποιείται λόγω απορρόφησης στην ατμόσφαιρα. Για AM1 (κανονική επίπτωση) την πυκνότητα ισχύος μειώνεται σε  $925\text{ W/cm}^2$  ενώ για AM1.5 ( $45^\circ$  επάνω από τον ορίζοντα) η πυκνότητα ισχύος είναι  $844\text{ W/m}^2$ .

Οι παρατυπίες στο φάσμα οφείλονται στην απορρόφηση στις συγκεκριμένες ενέργειες φωτονίων.

Σχήμα 2.24 Το αντίστοιχο συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων.

Φωτόρρευμα (photocurrent) παρουσιάζεται στο σχήμα ως

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> :

### Οργανικοί Ημιαγωγοί (Organic Semiconductors)

#### 3.1 : Ημιαγώγιμα Πολυμερή

##### 3.1.1: Εισαγωγή

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

Μαζί με τις ηλεκτρικές ιδιότητες έρχονται τα πλεονεκτήματα των Ενδογενών πολυμερών, όπως το χαμηλότερο κόστος κατασκευής, τη χαμηλή τοξικότητα και την ευκολία εναπόθεσης σε μεγάλης επιφάνειας εύκαμπτα υποστρώματα, χαμηλού βάρους.

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

Η μοναδική ιδιότητα των Συζυγών Πολυμερών είναι η παρουσία των διπλών δεσμών κατά μήκος της πολυμερούς αλυσίδας (backbone). Κατά την Συζυγία, οι δεσμοί των ατόμων Άνθρακα εναλλάσσονται σε απλούς και διπλούς. Κάθε δεσμός περιέχει ένα περιορισμένο (localised) π-δεσμό (π-bond) που περιέχει ένα ισχυρό χημικό δεσμό. Ακόμη κάθε διπλός δεσμός εμπεριέχει ένα *λιγότερο* ισχυρό π-δεσμό που είναι ασθενέστερος.

Ρίχνοντας μία ματιά στην ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Άνθρακα θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε την συμπεριφορά τους στο χημικό δεσμό. Η ηλεκτρονική δομή του C είναι  $1s^2 2s^2 2p^2$ , έχοντας 6 ηλεκτρόνια εκ των οποίων 4 καθίσταται δυνατόν να συνάψουν δεσμούς. Τα δύο 1s ηλεκτρόνια αναφέρονται ως ηλεκτρόνια σθένους (core electrons) ενώ τα υπόλοιπα 4 είναι ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons).

Αυτό έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου του άνθρακα να επιδεικνύουν Υβριδισμό, σαν συνέπεια της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή παραπάνω 2s ηλεκτρονίων σε μία κενή 2p στιβάδα. Αυτό εξαρτάται από το πώς τα 4 ηλεκτρόνια σθένους επιδεικνύουν υβριδισμό ( $sp$ , ή  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Στα Συζυγία Πολυμερή 3 από αυτά τα ηλεκτρόνια 2 με 2p ( $2p_x$  και  $2p_y$ ) και 1 με 2s χαρακτήρα αντίστοιχα, δημιουργούν 3  $sp^2$  υβριδικού χαρακτήρα στιβάδες. Αυτές δημιουργούν 3 λοβούς διευθυνόμενους συμμετρικά στο xy-επίπεδο. Από αυτά, τα 2 θα σχηματίσουν την «ραχοκοκαλιά» του σ-τύπου δεσμού, και το 3<sup>ο</sup> θα ενωθεί με ένα άτομο Υδρογόνου.

Το 4<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο σθένους που απομένει θα σχηματίσει το  $p_z$  τροχιακό κάθετο ως προς το επίπεδο του σ-τύπου δεσμών, απομονωμένο από το όλο μόριο. Τα  $p_z$  ηλεκτρόνια θα σχηματίσουν π-τύπου δεσμούς με τα γειτονικά άτομα άνθρακα.

Το συγκεκριμένο σύστημα αλληλεπιδρόμενων  $p_z$ -τροχιακών καλείται Συζυγές π-σύστημα. Τα ηλεκτρόνια του π-συστήματος μπορούν να κινηθούν ελεύθερα για ορισμένη απόσταση, η οποία ορίζει το Συζυγές μήκος (Conjugation Length).

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

### **3.1.2: Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Συζηγών Πολυμερών**

Βάση των Ηλεκτρονικών Ιδιοτήτων τους τα Συζηγή Πολυμερή ορίζονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί και η Ενεργειακή Δομή (Band Structure) τους είναι ανάλλογη αυτής των ανόργανων υλικών. Η προέλευση αυτών των ημιαγωγικών ιδιοτήτων των συζηγών πολυμερών σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά των π-τύπου δεσμών τους.

Κατ' αρχάς οι π-τύπου δεσμοί απομονώνονται από το όλο μόριο και έπειτα, η κβαντική μηχανική επικάλυψη των  $p_z$  τροχιακών 2 ατόμων άνθρακα διαχωρίζει τον εκφυλισμό τους και έτσι παράγονται 2 «νέα» τροχιακά, ένα δεσμευμένο (bonding) π-τύπου τροχιακό και ένα αδέσμευτο (antibonding)  $\pi^*$ .

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

Σε μια αλυσίδα πολυμερούς, ορισμένα ηλεκτρόνια συμβάλουν στο π-σύστημα με αποτέλεσμα τα δεσμευμένα και αδέσμευτα τροχιακά να γίνονται περαιτέρω εκφυλισμένα. Αυτό συνεπάγεται στην δημιουργία ευρέων και σχεδόν-συνεχών (quasi-continuous) Ενεργειακών Ζωνών.

Αναλόγως όπως παρατηρείται με τη Ζώνη Σθένους και τη Ζώνη Αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς, η κατειλημμένη π-Ζώνη διαμορφώνει Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital) και η Μη-Κατειλημμένη  $\pi^*$ -Ζώνη διαμορφώνει το Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) του πολυμερούς.

Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των παρακείμενων τροχιακών  $p_z$  και του αριθμού συμμετοχής ηλεκτρονίων στο π-σύστημα αυξάνουν, τα πλάτη των Ζωνών γίνονται ευρύτερα, και το ενεργειακό-χάσμα  $E_{PBG}$  μεταξύ τους μειώνεται.

Η Διαφορά Ενέργειας μεταξύ του Ενεργειακού Επιπέδου HOMO και LUMO ορίζεται ως το Ενεργειακό Χάσμα του Πολυμερούς  $E$  (Bandgap), και καθορίζει τις Οπτικοηλεκτρονικές Ιδιότητες των Συζηγών Πολυμερών η τιμή της οποίας ποικίλλει μεταξύ Συζηγών Πολυμερών ανάλογα με τη Γεωμετρία και τον Τύπο των Μονομερών Μονάδων που απαρτίζουν το Πολυμερές Σώμα.

Τα Ενεργειακά Χάσματα κυμνώνονται μεταξύ  $1,5 \leq E \leq 3,5$  eV, δηλώνοντας ότι τα περισσότερα από τα πολυμερή σώματα είναι ενεργά στην ορατή περιοχή.

Κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ότι ο τρόπος που το Φ/Β Φαινόμενο λαμβάνει χώρα σ' ένα οργανικής φύσεως ημιαγωγό μπορεί να κατανοηθεί πάραυτα εάν το συγκρίνουμε με τον τρόπο λειτουργίας και τις ηλεκτρονικές διαδικασίες που αναπτύσσονται σ' ένα συμβατικό ημιαγωγικό υλικό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από την Ζώνη Σθένους στη Ζώνη αγωγιμότητας (ανόργανοι ημιαγωγοί) είναι ισοδύναμο με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από ένα δεσμευμένο τροχιακό σ' ένα αδέσμευτο, με παροχή ενέργειας (υπό μρφή φωτονίου) μεγαλύτερη από το Ενεργειακό Χάσμα  $E_{Ph} \geq E$  και στις δύο περιπτώσεις.

Σε μία πραγματική Πολυμερική Αλυσίδα η Συζυγία δυστυχώς δεν διατηρείται εις όλο το της το μήκος, για τον λόγο του ότι ατέλειες και δυσμορφίες εμποδίζουν τη τροχιακή επικάλυψη. Αντιθέτως, θα υπάρξουν μία σειρά από τμήματα αλυσίδας, που το καθένα χαρακτηρίζονται από διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων και εμφανίζει διαφορετικό Ενεργειακό Χάσμα.

Έτσι έπαιται ότι θα' χουμε Κοντά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που εμφανίζουν Φαρδύ Ενεργειακό Χάσμα, και Μακρά Τμήματα Πολυμερικής Αλυσίδας που θα χαρακτηρίζονται από Στενό Ενεργειακό Χάσμα.

Στους στερεούς κρυστάλλους έχουμε μία *τριδιάστατη* (3-D) ηλεκτρονική δομή αντίστοιχη της *τριδιάστατης* (3-D) φύσεως του κρυσταλλου. Στην ουσία τα πολυμερή είναι *μονοδιάστατα* (1-D) συστήματα.

Λόγω της πολύ μακριάς αλυσίδας των ατόμων, που αυτά αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους, και τη μικρή αλληλεπίδραση με τις γειτονικές πολυμερείς αλυσίδες.

Κυρίως, υπάρχει μια ισχυρή σύζευξη μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της ιδιαίτερης διαμόρφωσης της πολυμερούς αλυσίδας. Συγκεκριμένα υπάρχει ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και της σχετικής χαρακτηριστικής διαμόρφωσης της πολυμερικής αλυσίδας.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μία σωρεία απο διεγερμένες καταστάσεις όπως τα *solitons*, *polarons*, *bipolarons* και *excitons*, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις του πολυμερούς σώματος σε συνδυασμό με τις σχετικές διαστρεβλώσεις πλέγματός τους.

### 3.1.2.1 Solitons

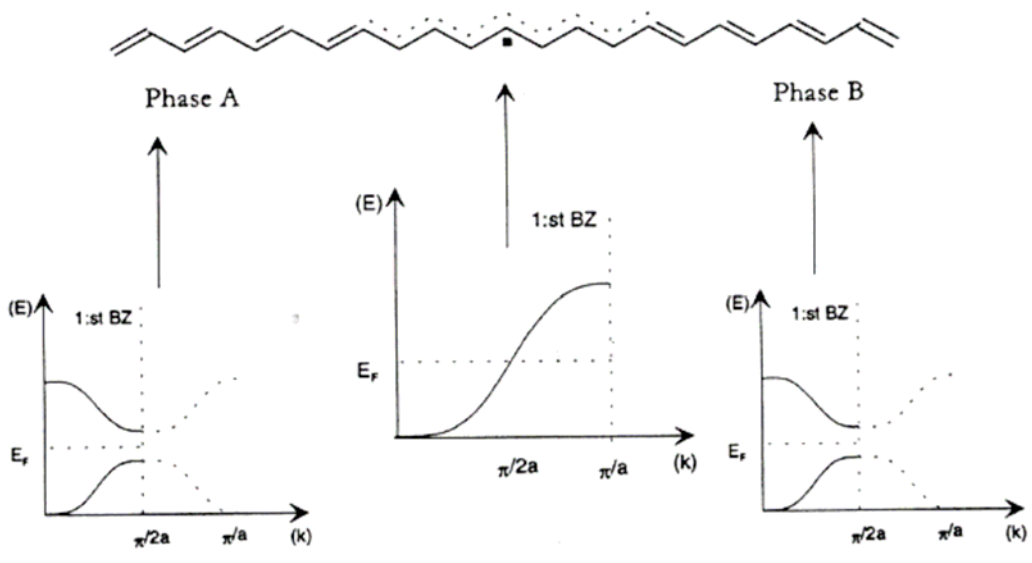
Όπως προαναφέραμε μία Συζυγικά Πολυμερική Αλυσίδα δέν είναι τέλεια, όσον αφορά την δομή, καθώς ανωμαλίες δομικής αλληλουχίας είναι αρκετά εμφανή!!! Αυτές οι ανωμαλίες μπορεί να εμφανιστούν κατά την *χημεική σύνθεση, απο φωτοδιέγερση* (*photoexcitation*), *χημεικό εμπλουτισμό ή απο έγχυση φορτίου*.

Επομένως, είναι πολύ πιθανό να εμφανισθούν διακοπές στην Συζυγία κατά μήκος της αλυσίδας! Αυτή η δομική ατέλεια θεωρείται άμεσα συνδεδεμένη με το περιορισμένο Ηλεκτρονικό Επίπεδο και με ενέργεια ισότιμη του μέσου του Ενεργειακού Χάσματος (bandgap), του *Θεμελιώδους Επιπέδου* (**Ground State**) (Κατάσταση Ελάχιστης Ενέργειας).

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

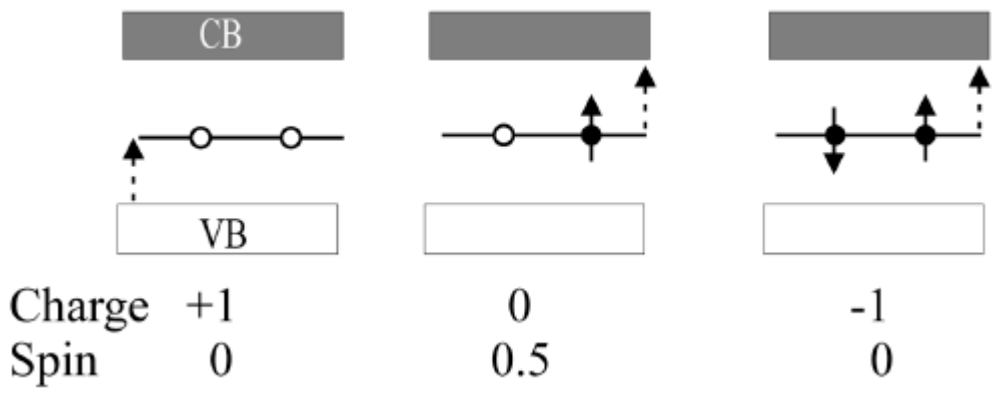
Στα συζυγικά πολυμερή σώματα, αυτό το Θεμελιώδες Επίπεδο έχει δύο διαμορφώσεις με καθεμία ίδια (έχει ένα εκφυλισμένο επίγειο επίπεδο) ή διαφορετική ενέργεια (μη-εκφυλισμένο επίπεδο), ανάλογα με τη γεωμετρική διαμόρφωσή τους.

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



Σχήμα 3.2 : Μια περιοχή μετάβασης που δημιουργείται από δύο διαφορετικούς δεσμούς που εναλλάσσουν φάσεις A και το B καθώς και το σχηματικό σκίτσο της δομής ζωνών για τις διαφορετικές περιοχές. Σημειώστε ότι μέσα στη περιοχή μετάβασης, όπου τα μήκη των δεσμών είναι ίσα, η ζώνη είναι συμπληρωμένη κατά το ήμισυ με την πυκνότητα των επιπέδων στο Fermi επίπεδο.

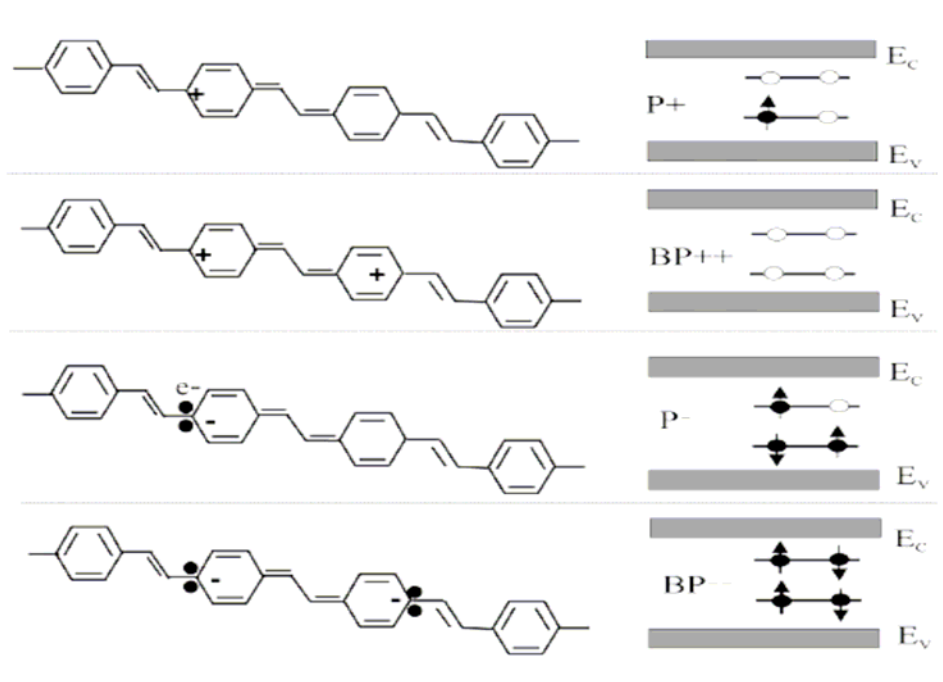
Ως εκ τούτου, το **soliton** αντιπροσωπεύεται ως η περιοχή μετάβασης μεταξύ δύο περιοχών με εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς. Μέσα στην περιοχή μετάβασης το μήκος δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι σχεδόν τα ίδια σε αντίθεση με τις διμερές διπλές και απλές περιοχές δεσμών γύρω από την περιοχή μετάβασης. Αυτό το νέο ενεργειακό επίπεδο μπορεί να εξομαλύνει (accommodate) είτε 1 είτε 2 ηλεκτρόνια. Εάν ένα αταίριαστο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μόνο αυτό το επίπεδο, έπειτα το soliton είναι ουδέτερο και φέρει 0,5 τροχιακό (spin). Τα άλλα δύο πιθανά επίπεδα είναι «φορτισμένα επίπεδα» με κανένα και δύο ηλεκτρόνια αντίστοιχα, αλλά χωρίς οποιοδήποτε πλήρες τροχιακό (spin).



Σχήμα 3.3: Οι τρεις καταστάσεις ενός soliton: θετικά φορτισμένος, ουδέτερου και αρνητικά φορτισμένος. Μόνο το ουδέτερο soliton φέρει ένα spin. Επίσης επιδεικνύονται οι πιθανές μεταβάσεις στα και από τα ημίκενα ( mid-gap) επίπεδα.

### 3.1.2.2 Polarons – Bipolarons

Στην κατηγορία των Πολυμερών Σωμάτων με *Μη-Εκφυλισμένο Θεμελιώδες Επίπεδο*, όπως η *Πολυ(φενυλίνη βινυλίνη) [Poly(phenylene vinylene)] (PPV)*, μια απλή ανταλλαγή των απλών και διπλών δεσμών δεν αναπαράγει το ίδιο γεωμετρικό επίπεδο. Αντ' αυτού, η ενέργεια του επιπέδου που παράγεται από την ανταλλαγή εκθέτει πάντα μια ενέργεια υψηλότερου *θεμελιώδους επιπέδου*, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 : Σχηματική αναπαράσταση Επιπέδων Polaron και Bipolaron σε PPV.

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

Αυτή η αύξηση στην ενέργεια του *θεμελιώδους επιπέδου*, οδηγεί σε μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κινούμενων *solitons*, με συνέπεια μία δέσμευση (bonding) και μία αποδέσμευση (anti-bonding) των δύο αλληλεπιδρόμενων επιπέδων. Δύο νέα επίπεδα, ένας συμμετρικός και ένας ασύμμετρος συνδυασμός επιπέδων διαμορφώνονται με ενέργειες που βρίσκονται μέσα στο ειδήλλως απαγορευμένο χάσμα των ενεργειακών ζωνών.

Ανάλογα με το εμπλεκόμενο ποσό φορτίου, θα υπάρξει ένα απλό ή διπλό φορτισμένο επίπεδο. Το *ενιαίο φορτισμένο επίπεδο (single-charged state)* καλείται **polaron** και φέρει ένα τροχιακό, ενώ το *διπλά φορτισμένο επίπεδο (double-charged state)* καλείται **bipolaron** και δεν φέρει κανένα τροχιακό.

Μια ποιοτικότερη κατανόηση των polaronic φορέων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση *PPV*, περιέχοντας αρωματικά δαχτυλίδια βενζολίου, ως πρότυπο σύστημα.

Εξετάζοντας για λόγους απλότητας, τον *p-τύπο* μόνο παρατηρούμε ότι εάν ένα ηλεκτρόνιο αφαιρεθεί από την ουδέτερη αλυσίδα, ένας ελεύθερος ριζοσπάστης (ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο με 1/2 τροχιακό) και ένα θετικό φορτίο χωρίς τροχιακό δημιουργούνται, συνδεδεμένα το ένα με το άλλο μέσω μιας απομονωμένης αναδιοργάνωσης δεσμών, η οποία παίρνει την μορφή μιας πενταπλούς (quinoid) ακολουθίας δαχτυλιδιών.

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

Σε περαιτέρω οξειδωση, ο ελεύθερος ριζοσπάστης του **polaron** αφαιρείται και δημιουργείται ένα **dication** (διπλό θετικά φορτισμένο ιόν) αποτελούμενος από δύο θετικά φορτία συνδεδεμένα μέσω της διαστρέβλωσης του επαναλαμβανόμενου δικτυωτού πλέγματος. Αυτή η νέα χωρίς-τροχιακό ατέλεια καλείται *θετικό bipolaron* (*positive bipolaron*,  $BP^{++}$ ).

### **3.1.2.3 Excitons**

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

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

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

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

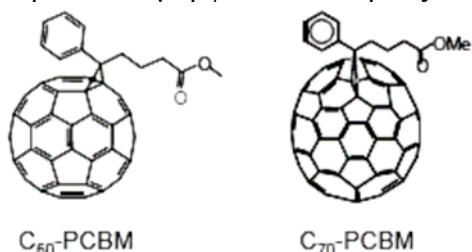
Επίσης, οι όροι **“inter-chain”** και **“intra-chain”** exciton χρησιμοποιούνται για τους πολυμερείς ημιαγωγούς για να δείξουν ότι οι φορείς βρίσκονται σε ίδιες ή διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες αντίστοιχα.

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

## **3.2 Νανοσωλήνες Άνθρακος (Carbon Nanotubes (CNTs)).**

### 3.2.1 Νανοδομές Άνθρακος (Carbon Nanostructures).

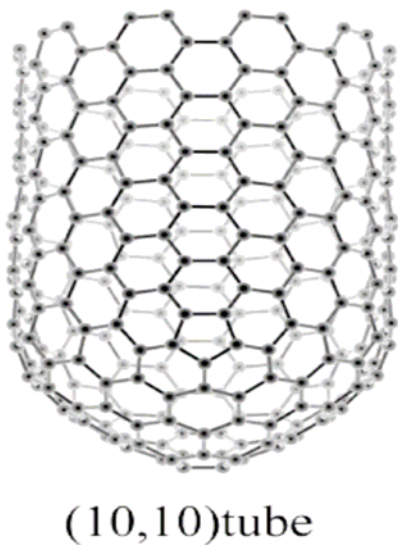
Ο άνθρακας C, είναι ένα αρκετά ενδιαφέρον υλικό λόγω του ευρέος φάσματος διαφορετικών δομών και μορφών που μπορεί να αναπτύξει. Αυτή η ποικιλία οφείλεται στο γεγονός ότι ο άνθρακας είναι σταθερός  $sp^3$ ,  $sp^2$  και  $sp$  υβριδικές μορφές και επίσης κατατάσσεται στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, λόγω του ότι μπορεί να διαμορφώσει σταθερούς διπλούς δεσμούς.



Εκτενέστατη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί σε προηγούμενα έτη για την ανακάλυψη νέων αλλοτροπιών άνθρακα (Carbon Allotropes). Έτσι μας είναι γνωστά τρία αλλότροπα άνθρακα όπως ο γραφίτης (graphene), το διαμάντι (diamond) και οι Φουλλερίνες (fullerenes).

Σχήμα 3.5 : Μόρια Φουλλερίνων  $C_{60}$ -PCBM και  $C_{70}$ -PCBM.

Οι Φουλλερίνες δημιουργούνται υπό την μορφή κλειστών ισοεικοσαεδρικών «κατασκευών» όπως ο  $C_{60}$  και  $C_{70}$ . Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος, (ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον S. Iijima στα NEC Labs) ένα ενδιάμεσο επίπεδο σε σχέση με τις Φουλλερίνες, είναι μόρια και μικρά επίπεδα φύλλα γραφίτη.



Οι νανοσωλήνες απαρτίζονται από κοίλους κυλίνδρους γραφίτη κενούς στο εσωτερικό και ενωμένους σε κάθε άκρο.

Τα πειραματικά αποτελέσματα ως τώρα υποδεικνύουν ότι διαθέτουν ιδιαίτερης σημασίας κατασκευαστικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες λόγω της μοναδικής μονοδιάστατης κυλινδρικά συμμετρικής δομής που τους χαρακτηρίζει.

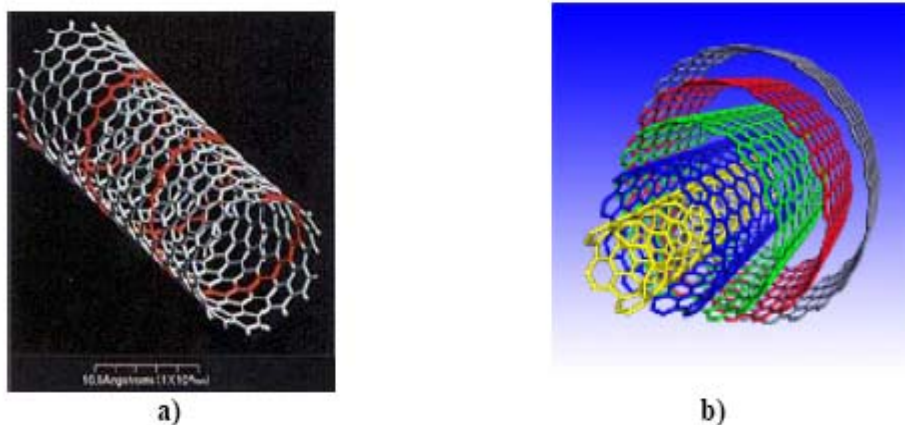
Σχήμα 3.6 : Μορφολογία SWNT (n,m=10,10)

### 3.2.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά Νανοσωλήνων Άνθρακος.



Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος (CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iiyima. Οι υποσχόμενες ηλεκτρικές, μηχανικές, οπτικές, και θερμικές τους ιδιότητες είναι μεγάλης σημασίας, για την βελτίωση της λειτουργικότητάς μελλοντικών συσκευών, μεταξύ αυτών και οι καινούριες (3<sup>ης</sup> γενιάς) **φωτοβολταϊκές κυψέλες**.

Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος έχουν διαφορετική μορφολογία οπότε και μπορούν να διαχωριστούν σε διαφορετικές τάξεις! Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι νανοσωλήνων. Οι **Μόνο-Φλοικοί Νανοσωλήνες Άνθρακος** [*Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)*] και οι **Πόλυ-Φλοικοί Νανοσωλήνες Άνθρακος** [*Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)*].



**Σχήμα 3.7 :** Παραδείγματα από ένα a) SWNT και b) MWNT (χρήση χρωματικού κώδικα για οπτική διαφοροποίηση)

Οι ιδιότητες των νανοσωλήνων δεν βασίζονται μόνο στον τύπο (Μόνο-Φλοικοί ή Πόλυ-Φλοικοί Νανοσωλήνες ) καθώς και στην κανονικότητα (arrangement) και την διάμετρο των σωλήνων. Εστιάζοντας στην κανονικότητά των SWNTs, διακρίνουμε τρεις κατηγορίες σχηματισμών: *Armchair*, *Zigzag* και *Chiral*, όπου οι ιδιότητες της αγωγιμότητας που τους χαρακτηρίζει επηρεάζονται κατά βάση από αυτές τις διαμορφώσεις σχηματισμών.

Για παράδειγμα ο *Armchair* σχηματισμός ενός SWNT είναι πάντοτε **μεταλλικά αγώγιμος** ενώ ο *Zigzag* και *Chiral* μπορεί να είναι μεταλλικά αγώγιμοι ή ημιαγώγιμοι. Όσον αφορά την *Zigzag* διαμόρφωση οι ηλεκτρικές ιδιότητες (αγωγή ή ημιαγωγή κατάσταση) κρίνονται στην διάμετρο του νανοσωλήνα. Οι νανοσωλήνες άνθρακος επίσης φημίζονται για το υψηλό *Young Modulus*.

Οι ηλεκτρονικές, μοριακές και δομικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακος καθορίζονται επί το πλείστον από την μονοδιάστατη δομή τους. Γενικά οι πιο σημαντικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα αναφέρονται παρακάτω:

**- Ηλεκτρική Αγωγιμότητα:** Νανοσωλήνες Άνθρακος με μικρή διάμετρο είναι είτε ημιαγώγιμοι ή εμφανίζουν αγώγιμο συμπεριφορά, πράγμα που εξαρτάται από τη χειρομορφία (Chiral Vector). Η μοριακή δομή προκαλεί διαφορές στις ιδιότητες της αγωγιμότητας, η οποία οδηγεί σε μια διαφορετική δομή ενεργειακών ζωνών με αποτέλεσμα να παράγει ένα διαφορετικό χάσμα ζωνών. Οι διαφορές στην αγωγιμότητα μπορούν να προέλθουν από τις ιδιότητες φύλλων γραφίτη. Ένας  $(n, m)$  νανοσωλήνας εμφανίζεται αγώγιμος όταν τηρείται ο ακόλουθος κανόνας:  $n = m$  ή  $(n-m) = 3i$ , όπου  $i$  ακέραιος αριθμός και  $n$  και  $m$  καθορίζει το νανοσωλήνα. Η αγωγιμότητα καθορίζεται από τις κβαντικές μηχανικές πτυχές και αποδείχθηκε ανεξάρτητη από το μήκος του νανοσωλήνα.

**- Οπτική δραστηριότητα.** Οι θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι εάν η γεωμετρία των νανοσωλήνων αλλάξει, με το να γίνεται μεγαλύτερη, η οπτική δραστηριότητα των *Chiral* νανοσωλήνων εξαφανίζεται. Επιπλέον, άλλες φυσικές ιδιότητες μπορούν να επηρεαστούν από αυτές τις παραμέτρους. Η χρήση της οπτικής δραστηριότητας μπορεί να οδηγήσει σε οπτικές συσκευές στις οποίες *CNTs* διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο. Ο συνδυασμός *CNTs* με τα συζυγικά πολυμερή σώματα προκειμένου να δημιουργηθούν νέου είδους συσκευές είναι ένας μεγάλος τομέας της μελέτης στις μέρες σ' ότι αφορά το πεδίο της έρευνας της σύγχρονης φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

**- Μηχανική Αντοχή.** Οι *CNTs* έχουν το ένα πολύ υψηλό συντελεστή *Young* (*Youngs' Modulus*) στην αξονική τους διεύθυνση. Αυτή η ιδιότητα, καθιστά το νανοσωλήνα πολύ εύκαμπτο λόγω του μεγάλου μήκους του. Επομένως, οι Νανοσωλήνες Άνθρακος χρησιμοποιούνται κατάλληλα σε εφαρμογές για τα αποτελούμενα σύνθετα υλικά εφαρμογών που χρειάζονται τις ανισότροπες ιδιότητες. Η χημική ικανότητα αμέσου αντιδράσεως ενός *CNT* ενισχύεται ως άμεσο αποτέλεσμα της κυρτότητας της επιφάνειας *CNT* σε σχέση με αυτή του φύλλου του γραφήτη.

**-Χημική Ικανότητα.** Η ικανότητα αμέσου αντιδράσεως *CNT* συσχετίζεται άμεσα με την ασυμμετρία του συνδυασμού του π-τροχιακού που προκαλείται από μια αυξανόμενη κυρτότητα. Κατά συνέπεια, μια διάκριση πρέπει να γίνει μεταξύ του πλευρικού τοιχώματος και του τοιχώματος των άκρων ενός νανοσωλήνα. Για τον ίδιο λόγο, μια μικρότερη διάμετρος στο νανοσωλήνα οδηγεί στην αυξανόμενη ικανότητα αμέσου αντιδράσεως. Η ομοιοπολική χημική τροποποίηση είτε στο πλευρικό τοίχωμα είτε των τοιχωμάτων των άκρων ενός νανοσωλήνα έχει παρουσιαστεί να' ναι δυνατή. Πχ. η διαλυτότητα των *CNTs* στους διαφορετικούς διαλύτες μπορεί να ελεγχθεί κατ' αυτό τον τρόπο. Αν και, άμεση έρευνα για τις χημικές τροποποιήσεις στη συμπεριφορά των νανοσωλήνων είναι δύσκολη, ως ακατέργαστα δείγματα δεν είναι ακόμα αρκετά καθαρά.

### **3.2.3 Γενικότερα για τους Νανοσωλήνες Άνθρακος**

Το ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες άνθρακος έχει υποκινηθεί πολύ από τις ηλεκτρονικές ιδιότητές τους που διαμορφώνεται κατά βάση από μικρές δομικές παραλλαγές. Πιο συγκεκριμένα, η **διάμετρος και ελαστικότητα** (*helicity*) των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα του νανοσωλήνα θεωρούνται να καθορίζουν εάν αυτός θα είναι **αγώγιμος ή ημιαγωγός**. Λόγω της τεράστιας τεχνικής δυσκολίας των μετρήσεων σε μεμονωμένους νανοσωλήνες, εντούτοις, πειραματικές μελέτες έχουν περιοριστεί κυρίως στις μαζικές μετρήσεις, οι οποίες δείχνουν μόνο ότι ένα μέρος των νανοσωλήνων είναι μεταλλικοί ή ημιαγωγοί με μικρό εύρος ενεργειακού χάσματος.

Έχει ανακαλυφθεί ότι κάθε πολυ-πλέγμα νανοσωλήνα έχει μοναδικές ιδιότητες αγωγιμότητας. Και η μεταλλική και μη μεταλλική συμπεριφορά παρατηρούνται, καθώς επίσης και απότομα άλματα στην αγώγιμη συμπεριφορά παρατηρούνται με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι διαφορές μεταξύ των ηλεκτρικών ιδιοτήτων διαφορετικών νανοσωλήνων είναι πολύ μεγαλύτερες από το αναμενόμενο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι διαφορές στη γεωμετρία παίζουν έναν πρωταρχικό ρόλο στον καθορισμό της ηλεκτρονικής συμπεριφοράς.

**Οι νανοσωλήνες άνθρακος έχουν θεωρηθεί από την ανακάλυψή τους ως πιθανά μοριακά κβαντικά καλώδια!!!**

Στην περίπτωση των Πόλυ-Φλουικών Νανοσωλήνων Άνθρακα (*MWNTs*), όπου οι νανοσωλήνες τακτοποιούνται σε μία ομοαξονική δομική κατασκευή, οι ηλεκτρικές

ιδιότητες μεμονωμένων σωλήνων έχουν αποδειχθεί για να ποικίλουν έντονα από τον ένα νανοσωλήνα στο άλλο, και να χαρακτηρίζονται από την αταξία και την απομόνωση.

Οι Μόνο-Φλουικοί Νανοσωλήνων (*SWNTs*) έχουν πρόσφατα αποκομισθεί με υψηλές παραγωγές και δομική ομοιομορφία. Οι ιδιαίτερες ποικιλίες αυτών των αρκετά συμμετρικών δομών έχουν προβλεφθεί για να είναι μεταλλικά αγωγιμες, με την ηλεκτρική αγωγιμότητα να εμφανίζεται μέσω μόνο δύο ηλεκτρονικών διαδικασιών.

Λόγω της δομικών συμμετρίας και της ακαμψίας των Μόνο-Φλουικών Νανοσωλήνων Άνθρακα, οι μοριακές κυματικές λειτουργίες τους μπορούν να επεκταθούν πέρα από τα όρια του σωλήνα. Μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων των φορέων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ένα νανοσωλήνα ξεχωριστά διαπιστώνουμε ότι **ενεργούν πράγματι ως γνήσια κβαντικά καλώδια!!!**

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα φαίνεται να εμφανίζεται μέσω καλά διακεκριμένων, ηλεκτρονικών καταστάσεων που είναι κβαντικά-μηχανικά συναφείς κατά μήκος του νανοσωλήνα που είναι τουλάχιστον από επαφή σε επαφή (*140nm*).

Δεδομένου ότι μπορούμε να προβλέψουμε από αυτό που αναφέρθηκε ανωτέρω, τα χαρακτηριστικά του νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται από την **χειρομορφία (*Chirality*)**, τη διάμετρο, το μήκος, κ.λπ. Επομένως ο τελευταίος στόχος στη σύνθεση των νανοσωλήνων πρέπει εστιαστεί στον έλεγχο των γεωμετρικών πτυχών των νανοσωλήνων, όπως η θέση και ο προσανατολισμός, και την ατομική δομή τους συμπεριλαμβανομένου του **ολκιμότητα** και της διαμέτρου.

Παγκοσμίως, είναι γνωστές τρεις κοινές μέθοδοι για να σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα, και κάθε μια παράγει το δικό της χαρακτηριστικό τύπο Νανοσωλήνα, και τα μέρη τους *SWNTs* και *MWNTs*. Αυτές οι μέθοδοι είναι γνωστές ως *μέθοδο εκκένωσης τόζων (arc discharge method)*, *μέθοδο εναπόθεσης λέιζερ (laser ablation method)* και την *μέθοδο χημικός εναπόθεσης ατμού (chemical vapour deposition method)*.

### **3.2.4 Δομή των Νανοσωλήνων Άνθρακος (*Structure of CNTs*).**

Οι Νανοσωλήνες Άνθρακος αποτελούνται από ένα ή περισσότερα δισδιάστατα φύλλα γραφίτη που τυλίγονται το ένα γύρω από το άλλο κατά ομόκεντρους κυλίνδρους. Υπάρχουν δύο τύποι νανοσωλήνων, εκείνοι που αποτελούνται από έναν κύλινδρο γραφίτη, Μονο-Φλουικός Νανοσωλήνας (*SWNT*) και τους Πολυ-Φλουικούς Νανοσωλήνες (*MWNT*). Στους Πολυ-Φλουικούς Νανοσωλήνες τα τοιχώματα χωρίζονται με ένα σταθερό διάστημα 0.34nm, το οποίο είναι πολύ κοντά στο βασικό διάστημα που εμφανίζεται στα φύλλα γραφίτη (0.335nm). Τείνουν να έχουν τις εξωτερικές διαμέτρους που κυμαίνονται από 2 ÷ 4nm. Αφ' ετέρου, οι *SWNTs* έχουν μια πολύ στενή διάμετρο διανομής που ποικίλλει από 0.7 ÷ 1.7nm και μήκη παραπάνω από μερικά μικρά. Ένας Μονο-Φλουικός Νανοσωλήνας μπορεί να θεωρηθεί στενή αναλογία με γιγάντια Φουλλερίνη όπως η  $C_{240}$  που έχει διχοτομηθεί, έχει χωριστεί και ενωθεί από έναν σωλήνα της παρόμοιας διαμέτρου.

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι και οι Μονο-Φλουικοί αλλά και οι Πολυ-Φλουικοί Νανοσωλήνες έχουν τα φυσικά χαρακτηριστικά των στερεών και πρέπει να θεωρηθεί ως μικροκρύσταλλοι (*microcrystals*) και όχι ως μόρια. Τα κύρια δομικά χαρακτηριστικά που συνδέονται με τους νανοσωλήνες είναι η **ελκημότητα (*helicity*)** του εξαγωνικού δικτυωτού πλέγματος όσον αφορά το σωλήνα. Αυτό είναι γνωστό ως **ολκιμότητα** του νανοσωλήνα. Για ένα φύλλο γραφίτη για να τυλιχτεί γύρω του ώστε να διαμορφώσει έναν κύλινδρο, τα άτομα άνθρακα σε κάθε πλευρά του φύλλου πρέπει να



$$\theta = \tan^{-1} \left[ \sqrt{\frac{3n}{(2m+n)}} \right] \quad \text{ΕΞ 3.3}$$

Μετρήσεις της διαμέτρου και της chirality Μονο-Φλοιικών Νανοσωλήνων μπορούν να γίνουν με Scanning Tunneling Microscopy και Transmission Electron Microscopy.

Εντούτοις είναι πολύ δύσκολο να καθοριστούν αυτές οι παράμετροι κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης σε έναν Μονο-Φλοιικό Νανοσωλήνα. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο μικρό μέγεθός τους καθώς και στη σταθερή θερμική κίνηση των ατόμων άνθρακα. Μια άλλη μέθοδος είναι να χρησιμοποιηθεί η φασματοσκοπία Ράμαν (Raman spectroscopy) ως έμμεση μέθοδος. Η σκέδαση Ράμαν επηρεάζεται από τον ακτινωτό τρόπο αναπνοής του σωλήνα, ο οποίος συσχετίζεται στη συνέχεια με τη διάμετρο του σωλήνα.

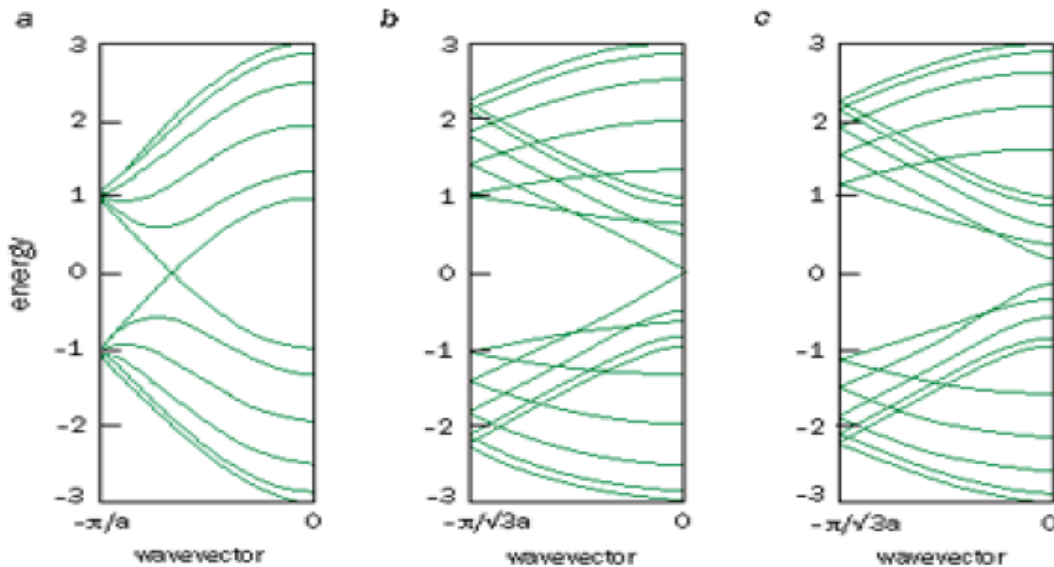
### **3.2.5 Ηλεκτρονική Δομή Νανοσωλήνων Άνθρακος.**

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα οφείλονται στην σχεδόν-μονοδιάστατη φύση τους, η οποία οδηγεί στον κβαντικό περιορισμό των ηλεκτρονίων κάθετων στον άξονα του νανοσωλήνα. Στην ακτινωτή κατεύθυνση τα ηλεκτρόνια περιορίζονται από το μονοστρωματικό (monolayer) πάχος του φύλλου του γραφήτη. Αυτό οδηγεί στους περιοδικούς όρους γύρω από την περιφέρεια σωλήνων. Αυτοί είναι γνωστοί ως Born - Von Karmen (Boundary Conditions) Περιφερειακοί Όροι και περιορίζουν τα επιτρεπτά ηλεκτρονικά επίπεδα σε εκείνα που ικανοποιούν :

$$kC = 2\pi p \quad \text{ΕΞ 3.4}$$

όπου  $q$  ακέραιος αριθμός. Λόγω του κβαντικού περιορισμού, τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαδοθούν μόνο κατά μήκος του άξονα του σωλήνα και έτσι τα κυματανύσματα (wavevectors) τους δείχνουν σ' αυτή την κατεύθυνση. Η αποτελεσματική πυκνότητα των επιπέδων σ' αυτές τις μονοδιάστατες ζώνες συσχετίζεται με τα μόνιμα κύματα που μπορούν να υπάρξουν γύρω από την περιφέρεια του σωλήνα.

Αυτό συσχετίζεται στη συνέχεια με τη διάμετρο του σωλήνα και ως εκ τούτου το chirality του. Οι σχέσεις διασποράς για Μονο-Φλοιικούς Νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9 : Υπολογισμοί δομών ζωνών για SWNTs. Η αριστερή γραφική παράσταση οφείλεται σε έναν μεταλλικό σωλήνα ( armchair nanotube (5,5)) δεδομένου ότι υπάρχει μια πεπερασμένη πυκνότητα επιπέδων στη Fermi ενέργεια. Στη μέση είναι ένας ημιαγωγικός σωλήνας με μηδέν ενεργειακό χάσμα (ZigZag nanotube(9,0) ) και ο σωστός είναι επίσης ημιαγωγικός (ZigZag nanotube(10,0)).

Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το chirality και η διάμετρος επηρεάζουν έντονα τη δομή ζωνών και ως εκ τούτου τις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Γενικότερα ένας (n,m) νανοσωλήνας θα είναι μεταλλικός εάν:

$$n - m = 3p \quad \text{ΕΞ 3.5}$$

όπου  $n$  και  $m$  είναι ακέραιοι που προσδιορίζουν την κατασκευαστική δομή του νανοσωλήνα καθώς και  $p$  ακέραιος αριθμός.

Ως εκ τούτου όλοι οι armchair νανοσωλήνες αναμένονται να είναι μεταλλικοί, ενώ το ένα τρίτο των zig zag και των chiral σωλήνες πρέπει να είναι μεταλλικοί, με τους υπόλοιπους να είναι ημιαγωγικοί. Για την ακρίβεια μόνο οι **armchair** νανοσωλήνες (n,m), δηλ. εκείνοι με  $p=0$  στην ανωτέρω εξίσωση, είναι αληθινά μεταλλικοί, δεδομένου ότι έχουν τις ζώνες που επικαλύπτουν στο επίπεδο Fermi. Για τους νανοσωλήνες zigzag (με  $p=0$ ) που ικανοποιούν την ανωτέρω εξίσωση ένα απειροελάχιστο μικρό ενεργειακό χάσμα προκαλείται από την κυρτότητα του εξαγωνικού δικτυωτού πλέγματος.

Δεδομένου ότι αυτό είναι πολύ μικρότερο από τα ηλεκτρόνια KT μπορούν να είναι διεγερμένα θερμικά ώστε αυτοί οι σωλήνες να συμπεριφέρονται σαν μέταλλα. Για νανοσωλήνες όπου  $n - m = 3p$  η κυρτότητα δικτυωτού πλέγματος προκαλεί ένα ενεργειακό χάσμα και έτσι αυτούς τους σωλήνες είναι ημιαγωγικός. Δεδομένου ότι αυτό το χάσμα είναι πίεση δικτυωτού πλέγματος προκληθείσα, μειώνεται δεδομένου ότι οι σωλήνες φέρουν περισσότερο όπως ο γραφίτης. Αυτό περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_g = \frac{2a_{c-c}\gamma_0}{d} \quad \text{ΕΞ 3.6}$$

πού  $\gamma_0$  είναι η ενέργεια επικάλυψης συνδέσεων των C-C. Αυτό έχει μετρηθεί μέσω Scanning Tunneling Microscopy που δίνει τιμή  $\gamma_0 = 2$  eV που συμφωνεί με τα 2,5 eV για ένα φύλλο γραφίτη.

Η πυκνότητα των ηλεκτρονικών επιπέδων (*Density Of States = DOS*) ως συνάρτηση της ενέργειας έχει υπολογιστεί από τον Dresselhaus και παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.10** για μεταλλικούς και ημιαγωγικούς σωλήνες .

Ενώ για ένα συμβατικό τρισδιάστατο μέταλλο ένα ομαλό *DOS* αναμένεται, βλέπουμε διάφορες ιδιομορφίες. Αυτές είναι γνωστές ως *van Hove ιδιομορφίες* και αντιστοιχούν στις μεμονωμένες κβαντικές υποζώνες. Αυτοί απεικονίζουν την μονοδιάστατη φύση του νανοσωλήνα, δεδομένου ότι η θεωρία ημιαγωγών προβλέπει ένα *DOS* στην άκρη ζωνών της μορφής:

$$N(E) \propto \frac{1}{E} \quad \text{ΕΞ 3.7}$$

όπου  $N(E)$  η πυκνότητα των επιπέδων.

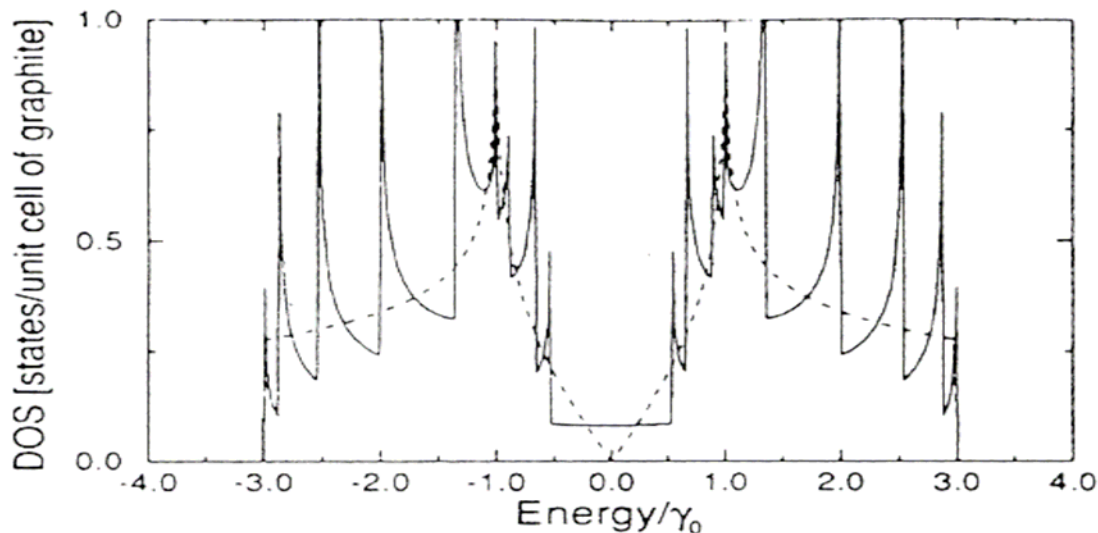
Δεδομένου ότι, ανάλογα με τη διάμετρο, μπορούν να υπάρξουν πολλές κβαντικές υποζώνες σε έναν δεδομένο Μονο-Φλοικό Νανοσωλήνα θα αναμέναμε εκεί να έχουμε περισσότερα από ένα σύνολα ιδιομορφιών στο *DOS* σε εκείνο τον σωλήνα.

Όπως παρουσιάζεται από τα πειράματα, οι αιχμές τείνουν να είναι πεπερασμένου ύψους και διευρύνονται σχετικά με τις θεωρητικές προβλέψεις. Αυτό αποδίδεται στην υβριδοποίηση μεταξύ των κυματοειδών συναρτήσεων (wavefunctions) του σωλήνα και του χρυσού υποστρώματος χρησιμοποιούμενου, αν και μπορεί να οφείλεται στη σύζευξη μεταξύ των κβαντικών υποζωνών.

Εντούτοις οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των Πολυ-Φλοικών νανοσωλήνων πρέπει να ποικίλουν σημαντικά από εκείνες των Μονο-Φλοικών. Αυτό είναι επειδή οι *MWNTs* αποτελούνται χαρακτηριστικά και από τα μεταλλικά και ημιαγωγικά κοχύλια, έτσι η γενική ηλεκτρονική συμπεριφορά θα εξαρτηθεί από τον τρόπο με τον οποίο αυτά τα κοχύλια αλληλεπιδρούν. Η ομάδα *Lambin* έχει δείξει ότι αυτή η αλληλεπίδραση εξαρτάται όχι μόνο από τους διάφορους τύπους σωλήνων σχετικών αλλά από το σχετικό προσανατολισμό του ενός μέσα στον άλλο. Ως εκ τούτου, δεν μπορούμε να αναμείνουμε ότι το *DOS* των *MWNTs* να μοιάζει με εκείνων που υπολογίζονται για παλαιούς *SWNTs*.

### **3.2.6 Διαδικασία Μεταφοράς Ηλεκτρονίων στους Νανοσωλήνες Άνθρακος.**

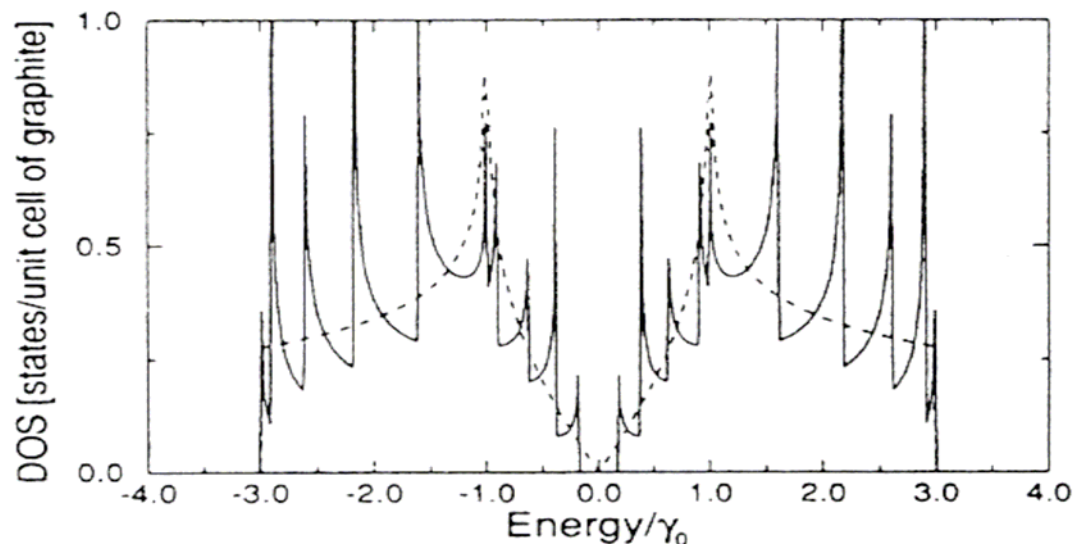
Όπως διευκρινίζεται στο Σχήμα 3.10α,β, τα επιτρεπόμενα επίπεδα για 2 νανοσωλήνες *Zigzag* είναι πολύ περιορισμένα, και αυτό υπονοεί ότι η συμπεριφορά μεταφορών των νανοσωλήνων θα είναι όπως ενός κβαντικού καλωδίου, έτσι ώστε η αγωγιμότητα εμφανίζεται μέσω των καλά-χωρισμένων, διακριτών ηλεκτρονικών επιπέδων.



Σχήμα 3.10α : Ηλεκτρονική Μονοδιάστατη (Δισδιάστατη με διακεκομμένη γραμμή) Πυκνότητα Επιπέδων για ZigZag (9,0) Μεταλλικό Σωλήνα.

Η πειραματική εργασία από τον Bockrath και την ερευνητική του ομάδα, έδειξε ότι οι σωλήνες πράγματι επιδεικνύουν αυτήν την συμπεριφορά. Περαιτέρω, η μεταφορά κατά μήκος των σωλήνων είναι βαλλιστικής φύσης.

Στους *SWNTs*, λόγω των καλά καθορισμένων ενεργειακών επιπέδων στην πυκνότητα του επιπέδου  $I-\gamma$ , η μεταφορά των ηλεκτρονίων μπορεί ουσιαστικά να είναι συμφασική στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η βαλλιστική μεταφορά εμφανίζεται όταν περνούν τα ηλεκτρόνια κατά μήκος ενός αγωγού χωρίς να υπόκεινται σε οποιασδήποτε διασπορά από ακαθαρσίες ή φωνόνια. Στην ουσία τα ηλεκτρόνια δεν εμπεριέχουν καμία αντίσταση και δεν απελευθερώνουν καμία ενέργεια στον αγωγό.



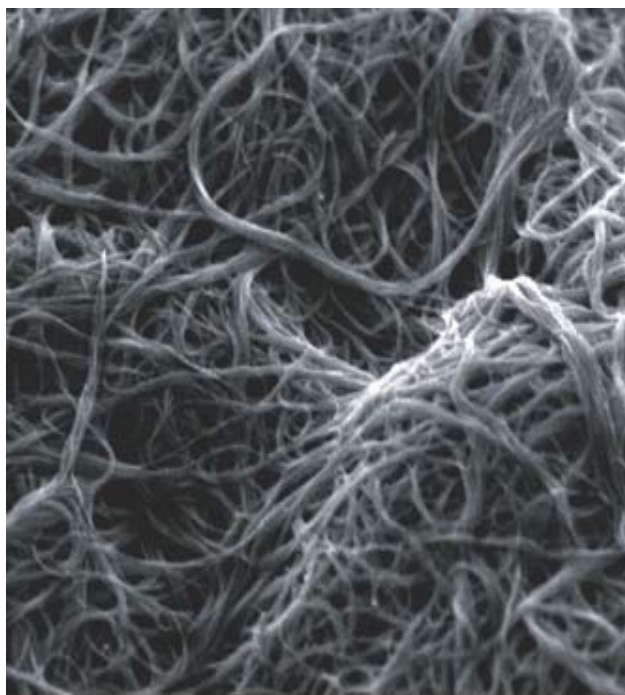
Σχήμα 3.10β : Ηλεκτρονική Μονοδιάστατη (Δισδιάστατη με διακεκομμένη γραμμή) Πυκνότητα Επιπέδων για ZigZag (10,0) Ημιαγώγιμο Σωλήνα.



### 3.2.7 Περιγραφή της Σύνθεσης των Μονο-Φλουικών Νανοςωλήνων Άνθρακα (SWNTs).

Μονο-Φλουικοί Νανοςωλήνες Άνθρακος (SWNTs) αρχικά κατασκευάστηκαν από εκκένωση συνεχούς ρεύματος παραγόμενο από μεταλλική κατάλυση ράβδων γραφίτη σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον ηλίου (*He*) (*Metal-Catalyzed Direct Current Arcing of Graphite Rods under a Helium Atmosphere*).

Η άνοδος του γραφίτη ήταν γεμισμένη με μεταλλική σκόνη, όπως *Fe*, *Ni* και η κάθοδος ήταν γεμάτη από καθαρό γραφίτη. Διάφορες ομάδες έχουν συνθέσει SWNTs μέσω εκκένωσης-εξάτμισης (*arc-evaporation*) χρησιμοποιώντας τροποποιημένα ηλεκτρόδια.



Η εργασία από την ομάδα Smalley έχει δείξει ότι οι SWNTs μπορεί επίσης να συνθεθούν χρησιμοποιώντας μια καθαρά καταλυτική αύξηση.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε περιείχε σωματίδια μολυβδαίνιου (*Mo*) διαμέτρου μερικών nm, που υποστηρίχθηκαν σε αλουμίνα (*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*). Αυτό τοποθετήθηκε εντός ενός φούρνου μέσω του οποίου το *CO* πέρασε σε υψηλή θερμοκρασία (1200°C). Ο Saito και η ομάδα του σύγκριναν SWNTs που παράχθηκαν με τη χρησιμοποίηση διαφορετικών καταλυτών και διαπίστωσε ότι ένας *Co* ή ένας διμεταλλικός καταλύτης *Fe/Ni* προκαλεί την δημιουργία σωλήνων διαμορφώνοντας ένα σχηματισμό οδικών συνδέσεων.

Σχήμα 3.11 : Μικρογράφημα (Scanning Electron Micrograph) φύλλου SWNT, μετά την διαδικασία κάθαρσης.

Οι καταλύτες *Ni* παράγουν μακριούς και λεπτούς σωλήνες ακτινωτά αυξανόμενος από τα μέταλλων σωματίδια. Η τεχνική της εκκένωσης τόξου, αν και φτηνός και εύκολα εφαρμόσιμη, οδηγεί σε χαμηλές παραγωγές SWNTs.

Η ερευνητική ομάδα του Journet έδειξε ότι οι παραγωγές 80% SWNTs μπορούν να επιτευχθούν σε εκκένωση με τη χρησιμοποίηση ενός μίγματος *Ni* και *Y* (Yttrium) ως καταλύτη. Η υψηλότερη συγκέντρωση των νανοςωλήνων βρέθηκε για να διαμορφώνεται σε μια διαδίκτυακής μορφής δομή στα θαλαμοειδή τοιχώματα κοντά στην κάθοδο. Οι εικόνες *HREM* παρουσίασαν πολλές δέσμες των σωλήνων, με διάμετρο περίπου 1,4 nm που διαμορφώνοντας οδικές διασυνδέσεις.

Επίσης, SWNTs έχουν παραχθεί με την παραγωγή περισσότερο από 70% από τη συμπύκνωση ενός λείζερ-ατμοποιημένου μίγματος *C*, *Ni* και *Co* σε 1200 °C. Αυτοί οι SWNTs ήταν σχεδόν ομοιόμορφοι σε διάμετρο και ιδιοσυναρμοολογούμενοι σε "σχοινιά" αποτελούμενα από 100÷500 σωλήνες σε δυσδιάστατο τριγωνικό δικτυωτό πλέγμα.

### **3.2.8 Κάθαρση Μονο-Φλοιικών Νανοσωλήνων Άνθρακα. (Purification of SWNTs).**

Η υδροθερμική μέθοδος (*HIDE*) χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των *SWNTs* σε αυτή την εργασία. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει ανάκαμψη της ακατέργαστης αιθάλης σε αποσταγμένο νερό για 12 ώρες, που ακολουθείται από φιλτράρισμα και ξήρανση. Αυτή η επεξεργασία αφαιρεί μερικά μόρια γραφίτη και άμορφο C.

Οι Φουλλερίνες ξεπλένονται έπειτα χρησιμοποιώντας τολουόλιο (=Toluene). Έπειτα, η αιθάλη θερμαίνεται σε 470°C στον αέρα για 20 λεπτά, με το στόχο την οξείδωση περισσότερου άμορφου άνθρακα και μετακινώντας επικάλυψη από γραφίτη των μεταλλικών σωματιδίων. Τέλος, την υπόλοιπη αιθάλη την περιποιηθήκαμε με *HCl* 37.5% προκειμένου να διαλυθούν τα μεταλλικά σωματίδια.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>:

### Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaic Devices).

#### 4.1: Εισαγωγή.

Την τελευταία δεκαπενταετία έχει γίνει σημαντική αύξηση ενδιαφέροντος για τα ηλιακά κύτταρα 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 κυττάρων 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*.

Μέχρι τώρα, το μεγαλύτερο ερευνητικό επίτευγμα στην οργανική φωτοβολταϊκή τεχνολογία έχει γίνει με τη χρήση του πολυμερούς Πολυ-(π-πενυλινηβινυλίνης) [Poly-(p-phenylenevinylene)], παράγωγου PPV. Η κατασκευή PPV-φωτοδιόδων σε μια δομή ***ITO/PPV/Al (Metal Insulator Metal Model)*** περιγράφηκε αρχικά το 1994 από την ερευνητική ομάδα του Marks στο Cambridge.

Το στρώμα PPV λήφθηκε με περιστροφική επίστρωση σουλφονικού άλατος (sulfonium salt) και έπειτα τη θέρμανση του πολυμερούς σώματος σε 250°C σε περιβάλλον κενού.

Οι συσκευές αυτές παρήγαγαν τάσεις ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}=1,2V$  όταν χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια Al και Mg, και  $V_{oc}=1,7 V$  όταν χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια Ca. Οι κβαντικές αποδοτικότητες 1% λήφθηκαν σε εντάσεις χαμηλού φωτός ( $0,1 \text{ mW/cm}^2$ ).

Εντούτοις, τέτοια μονοστρωματικά πολυμερικά ηλιακά κύτταρα, τοποθετούνται μεταξύ των ασύμμετρων επαφών (sandwiched), παρουσιάζουν χαμηλές αποδοτικότητες λόγω της ανεπαρκούς παραγωγής και του διαχωρισμού φορτίου στο πολυμερές στρώμα.

Η γενική αποδοτικότητα των πολυμερών ηλιακών κυττάρων καθορίζεται κυρίως από τη δυνατότητα να παραχθούν εξιτόνια (exciton generation) από την εισερχόμενη ακτινοβολία, και έπειτα να διαχωριστούν (exciton dissociation) στις κατάλληλες διεπαφές προτού να επανασυνδυαστούν. Δεδομένου ότι χαρακτηριστικές ζώνες συλλογής εξιτονίων περιορίζονται σε 10nm ή λιγότερο, υπάρχει απαίτηση για αποδοτικότερες δομές.

Αυτή η ανάγκη οδήγησε διάφορους ερευνητές στην ιδέα ότι τα αλληλοδιαπερνώντα δίκτυα χορηγού (δότη ηλεκτρονίων – συλλέκτης οπών) και συλλέκτη (συλλέκτης

ηλεκτρονίων – δότης οπών) των πολυμερών πρέπει να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα.

Μια προσέγγιση περιλαμβάνει τη χρήση PPVs ( πίνακας 4.1).

Η προσθήκη των κυανιούχων ομάδων σε ένα dialkoxy παραγόμενο από PPV διαμορφώνει το CN - PPV, κάνοντας το *έναν καλύτερο αποδέκτη ηλεκτρονίων*. Το μη επεξεργασμένο PPV ως υλικό είναι ένα καλός μεταφορέας οπών. Χρησιμοποιώντας τα μίγματα MEX - PPV, ένα διαλυτή παράγωγο του PPV, ως μεταφορέα οπών και CN-PPV ως μεταφορέα ηλεκτρονίων οδηγεί σε κβαντικές αποδόσεις μέχρι 6%.

Πιο πρόσφατα, ακόμα υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις (μέχρι 29%) με ολική μετατροπή ισχύος 2% (χρησιμοποιώντας προσομοιωμένο ηλιακό φάσμα) πάρθηκαν χρησιμοποιώντας ένα παράγωγο της Πολυθιοφύνης (polythiophene =POPT) ως αποδέκτη οπών και ένα κυανιούχο παράγωγο PPV (MEXCN - PPV) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η χρήση C<sub>60</sub> ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, που βελτιώνει την κβαντική απόδοση στο 29% και την ενεργειακή απόδοση μετατροπής πάνω από 2%. Μια σημαντική ανακάλυψη για τα πολυμερή ηλιακά κύτταρα ήταν η εισαγωγή της μαζικής ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction). Μίξη του πολυμερούς σώματος και C<sub>60</sub>, μία καλύτερα διαλυτή παράγωγο των φουλλερίνων, οδηγεί σε μια τρισδιάστατη ετεροεπαφή και επομένως σε αποδοτικότερο διαχωρισμό φορτίου σε ολόκληρο τον όγκο. Η μορφολογία και η βελτίωση των ηλεκτρικών διεπαφών έχουν αποδειχθεί για να είναι κρίσιμες παράμετροι για τις αποδόσεις των συσκευών. Η βελτιστοποίηση της μορφολογίας και η βελτίωση των επαφών ώθησαν την απόδοση της ισχύος πάνω από 2,5 %.

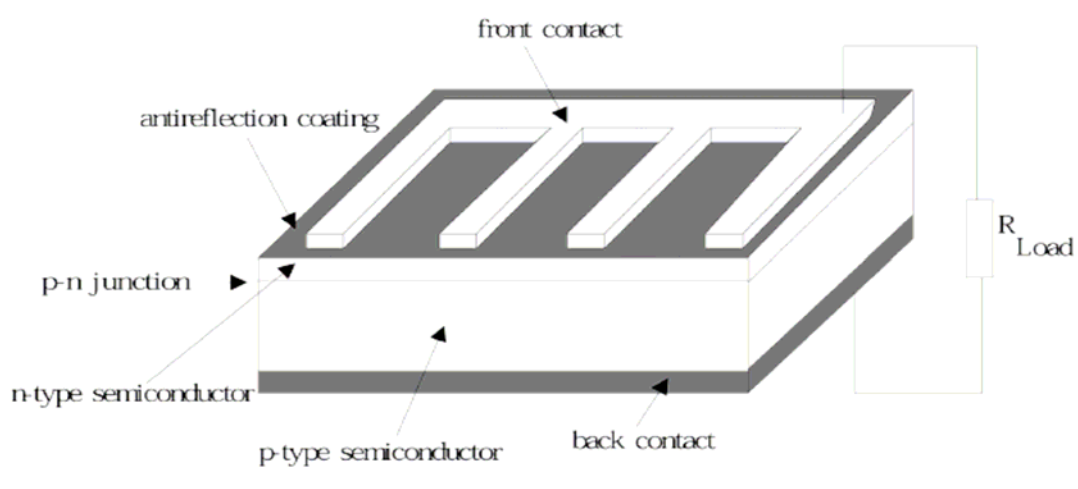
<i>Είδος Υλικού</i>	n (%)	V <sub>oc</sub>	FF
PPV	1	1.2	0.2
<i>Μίγματα Πολυμερών</i>			
MEH – PPV + C <sub>60</sub>		0.5	0.25
MDMO – PPV + C <sub>60</sub>	2.5	0.82	0.61
MEH – PPV + CN – PPV	1	0.6	0.25
Μονοκρυσταλλικό Πυρίτιο Si-m	24.5	0.7	0.83

Πίνακας 4.1 : Συλλογή των καλύτερων αποτελεσμάτων απόδοσης μεταξύ των οργανικών ηλιακών κυττάρων μέχρι σήμερα. Για τη σύγκριση, παρατίθενται τα χαρακτηριστικά του καλύτερου ηλιακού κυττάρου πυριτίου.

Οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες των ανόργανων ημιαγωγών, όπως το Si και GaAs, έχουν ερευνηθεί ευρέως και μια πλήρης θεωρία βασισμένη σε Μοντέλα Ενεργειακών Ζωνών έχει αναπτυχθεί. Εντούτοις, η κατάσταση στα οργανικά ηλιακά κύτταρα είναι πιο σύνθετη και καμία απλή θεωρία, που να εξηγεί τη λειτουργία τους, είναι διαθέσιμη. Ένα καλό ξεκίνημα είναι να υιοθετηθούν οι έννοιες πίσω από τη φυσική των *κλασικών ημιαγωγών* και να τροποποιηθούν αναλόγως. Επομένως, η φυσική που περιλαμβάνεται στη παραγωγή φωτορεύματος σε ένα οργανικό ηλιακό κύτταρο θα συζητηθεί στο πλαίσιο και την ορολογία των *κλασικών ανόργανων* ηλιακών κυττάρων επαφής p-n.

## 4. 2 Ηλιακό Κύτταρο Επαφής p-n (P-N Junction Solar Cell).

Στην καρδιά της ηλιακής ενέργειας είναι η ημιαγωγική επαφή p-n. Ένα τυποποιημένο ηλιακό κύτταρο Si αποτελείται από τα p-εμπλουτισμένα και n-εμπλουτισμένα στρώματα που διαμορφώνουν την επαφή p-n, ένα επίστρωμα αντανάκλασης, τους συλλέκτες ρεύματος και ένα υπόστρωμα μετάλλων για τη συλλογή των φωτοπαραγόμενων μεταφορέων φορτίου από τα στρώματα n-τύπου (ηλεκτρόνια) και π-τύπου (τρύπες) αντίστοιχα. Μια σχηματική αναπαράσταση παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1



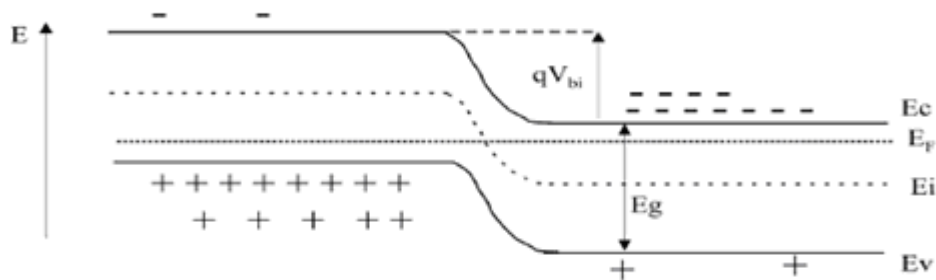
Σχήμα 4.1 :Σχηματική αναπαράσταση ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου p-n επαφής.

Οι ημιαγωγοί n-τύπου λαμβάνονται από εμπλουτισμό με άτομα που έχουν περίσσεια ηλεκτρονίου όσον αφορά τα περιβάλλοντα άτομα που το περιστοιχίζουν, ενώ οι ημιαγωγοί π-τύπων λαμβάνονται με εμπλουτισμό από άτομα με ένα ηλεκτρόνιο σθένους λιγότερο από τα περιβάλλοντα άτομα. Ο εμπλουτισμός n-τύπου οδηγεί σε μεμονωμένα ενεργειακά επίπεδα ακριβώς κάτω από το όριο της Ζώνης Αγωγής του δικτυωτού πλέγματος ημιαγωγού και καταλαμβάνεται από τα περίσσεια ηλεκτρόνια από τα άτομα πρόσμιξης, ενώ ο εμπλουτισμός p-τύπου οδηγεί σε μεμονωμένα κενά επίπεδα αριθμού με ενέργεια ελαφρώς επάνω από το όριο της Ζώνης Σθένους του ημιαγωγού, σχήμα 4.2



Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση Ενεργειακών Επιπέδων Επαφής p-n.

Τα άτομα χορηγών στο υλικό n-τύπου ιονίζονται εύκολα από τη θερμική διέγερση, λόγω της στενότητας των επιπέδων των χορηγών και της άκρης ζωνών αγωγιμότητας. Ο ιονισμός των ατόμων χορηγών παράγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνει κενά επίπεδα χορηγών πίσω. Για τον ίδιο λόγο στο υλικό π-τύπου τα αρχικά κενά επίπεδα αποδεκτών γεμίζουν εν μέρει από τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους αφήνοντας τις κινητές σπές στη ζώνη σθένους.



Σχήμα 4.3 : Διάγραμμα Ενεργειακών Επιπέδων που δημιουργούν μιας Εσωτερική Διαφορά Δυναμικού στην Επαφή. Ενώ στη θερμική ισορροπία καμία εξωτερική τάση δεν εφαρμόζεται μεταξύ του υλικού n-τύπου και p-τύπου, υπάρχει μια εσωτερική τάση,  $qV_{bi}$ , το οποίο προκαλείται από τη συνάρτηση μεταφοράς μεταξύ των ημιαγωγών n-τύπου και p-τύπου.

Εάν ένας n-τύπου και ένας ημιαγωγός p-τύπου τοποθετούνται έτσι ώστε να δημιουργήσουν επαφή ο ένας με τον άλλον, τα επίπεδα Fermi του n - ( $E_{F,n}$ ) και οι περιοχές του p-τύπου ( $E_{F,p}$ ) πρέπει να ευθυγραμμιστούν στο ίδιο επίπεδο, που οδηγεί στη διαμόρφωση του σχήματος 4.3. Κατόπιν η υψηλότερη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στο n -τύπου υλικό θα οδηγήσει σε διασκορπισμό των ηλεκτρονίων από το n - στο p -τύπου υλικό, και, με παρόμοιο τρόπο, οι οπές θα διασκορπίσουν από το p - στο n -τύπου υλικό.

Καθώς τα ηλεκτρόνια θα διαχέονται στον ημιαγωγό p-τύπου, φεύγουν πίσω από τα θετικά φορτισμένα άτομα αναγκάζοντας τον ημιαγωγό n-τύπου συνολικά για να γίνουν θετικά φορτισμένα. Ομοίως, όπως (οι θετικά φορτισμένες) οπές θα διαχέονται από τον ημιαγωγό p-τύπου, αφήνουν το υλικό p-τύπου αρνητικά φορτισμένο.

Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας κίνησης φορτίου είναι ότι στατικά φορτία αναπτύσσονται και στα δύο είδη υλικών (p-τύπου και n-τύπων) κοντά στη σύνδεση. Αυτή η φορτισμένη περιοχή καλείται περιοχή απογυμνώσεως. Η φορτισμένη περιοχή διαμορφώνει μια διαφορά δυναμικού και μεταξύ των δύο υλικών, που προτρέπουν στην ροή ενός ρεύματος. Αυτό το ρεύμα καλείται ρεύμα επαφής (Drift Current), ρέει στην αντίθετη κατεύθυνση του ρεύματος διαχύσεως, και αποτελείται από τα ηλεκτρόνια που κινούνται από τον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγό p-τύπου προς το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό n-τύπου.

Ταυτόχρονα, οι οπές κινούνται από το θετικό n-τύπου προς το αρνητικό p-τύπου υλικό. Αρχικά το ρεύμα διάχυσης υπερτερεί το ρεύμα επαφής. Αλλά ως όλο και περισσότερο ρεύμα διάχυσης ρέει, η ένταση που προκαλεί το ρεύμα επαφής ενισχύεται, προκαλώντας όλο και μεγαλύτερα ρεύματα επαφής έως ότου τελικά το ρεύμα επαφής ισορροπήσει με το ρεύμα διάχυσης. Έτσι δεν υπάρχει καμία ροή φορτίου (ρεύμα) μεταξύ των p-τύπων και n-τύπων περιοχών.

Η μετατόπιση των ζωνών, που είναι ακριβώς η διαφορά μεταξύ της θέσης του επιπέδου Fermi στη n-περιοχή και του επιπέδου Fermi στην p-περιοχή, καλείται Τάση Επαφής  $V_{bi}$ . Αυτή κρατά την πλειοψηφία των οπών στην p-περιοχή, και των ηλεκτρονίων στη n-περιοχή. Έτσι παρέχει ένα πιθανό εμπόδιο, το οποίο αποτρέπει την ροή ρεύματος διαμέσου της p-n επαφής.

Η ύπαρξη του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή της p-n επαφής δηλώνει την φωτοβολταϊκή δραστηριότητα στο κύτταρο. Υπό φωτισμό, ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και οπών παράγονται στο υλικό του ημιαγωγού. Οι μεταφορείς φορτίου μειονότητας (οπές στον n-τύπο και ηλεκτρόνια στον p-τύπο στρωμάτων ημιαγωγού) που παράγονται στην περιοχή απογύμνωσης της p-n επαφής, ή εντός του μήκος διάχυσής του, αποδεσμεύονται στην αντίθετη πλευρά της επαφής από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο της σύνδεσης.

Επομένως, κάτω από το φωτισμό, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στο υλικό n-τύπου και οι οπές στο υλικό p-τύπου, που παράγει τάση μεταξύ των αντίθετων πλευρών της p-n επαφής και των ηλεκτρικών επαφών που συνδέονται με αυτές, καθώς επίσης και το ρεύμα μέσω ενός εξωτερικού φορτίου που συνδέεται στις επαφές.

#### 4.2.1 Χαρακτηριστικά Τάσεως – Ρεύματος (Current-Voltage Characteristics).

Το φως που απορροφάται στη σύνδεση δημιουργεί ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών των οποίων η συγκέντρωση είναι ανάλογη προς τον αριθμό απορροφημένων φωτονίων με ενέργειες μεγαλύτερες του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) του ημιαγωγού, πχ. Si. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές χωρίζονται από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο και είναι αρμόδια για την παραγωγή ενός ηλεκτρικού ρεύματος,  $I_L$ , αποκαλούμενο *Φωτο-παραγόμενο ρεύμα (light-generated current)*. Αγνοώντας την επίδραση επανασυνδυασμού στην περιοχή απογύμνωσης και συμπεριλαμβανομένης της επίδρασης της παραγωγής στην περιοχή, το  $I_L$  μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$I_L = q \cdot A \cdot \int_0^w G(x) dx \quad \text{ΕΞ 4.1}$$

Εδώ  $G(x)$  εκφράζει τον ρυθμό παραγωγής των ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών,  $A$  είναι η έκταση της συσκευής, και  $W$  το πάχος της περιοχής απογύμνωσης. Η κατεύθυνση (και, ως εκ τούτου, το πρόσημο) του *φωτο-παραγόμενου ρεύματος* είναι αντίθετο από την κατεύθυνση του *ρεύματος σκότους (dark current)*, το οποίο υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$|I_{dark}| = I_S \left[ e^{\left(\frac{V}{nk_B \cdot T}\right)} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ 4.2}$$

όπου  $I_S$  είναι το ρεύμα κόρου της διόδου,  $q$  το στοιχειώδες φορτίο,  $n$  ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin. Εάν το παραγόμενο φωτόρεύμα είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα σκότους δηλ.  $I_L > I_d$ , η συσκευή θα λειτουργεί ως πηγή ρεύματος, άρα και ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα το συνολικό ρεύμα διόδου υπό φωτισμό δίνεται από την εξίσωση Shockley:

$$I = I_L - I_d = I_L - I_S \left[ e^{\left(\frac{V}{nk_B \cdot T}\right)} - 1 \right] \quad \text{ΕΞ 4.3}$$

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

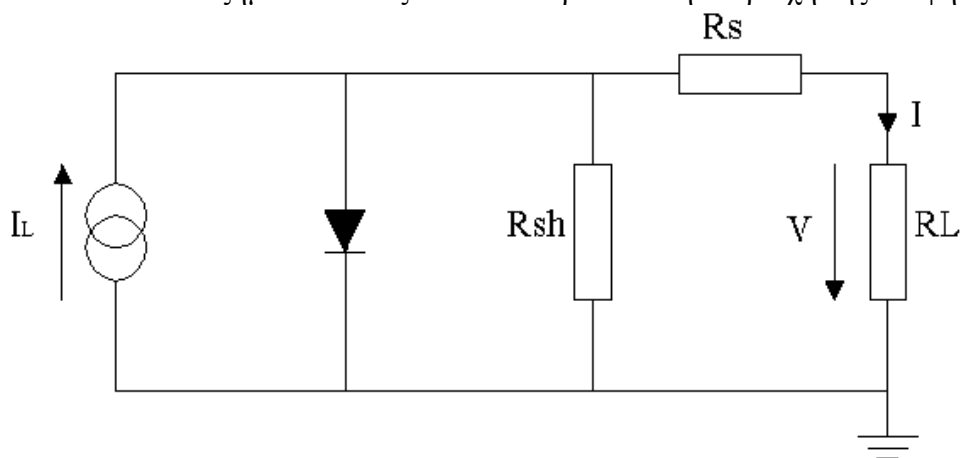
$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{I_L}{I_S} \right) + 1 \right] \right\} \quad \text{ΕΞ 4.4}$$

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

Η επίδραση των παρασιτικών αντιστάσεων σειράς  $R_S$  και διακλάδωσης  $R_{SH}$  και συμπεριλαμβάνοντας τές στην εξίσωση Shockley έχουμε:

$$I = I_S \left\{ e^{\left[ \frac{q(V - IR_S)}{nk_B T} \right]} - 1 \right\} + \left[ \frac{(V - IR_S)}{R_{SH}} \right] - I_L \quad \text{ΕΞ 4.5}$$

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



Σχήμα 4.4 : Ισοδύναμο Κύκλωμα ΦΒ στοιχείου επαφής p-n.

Συμπερασματικά, στο τυποποιημένο ΦΒ στοιχείο επαφής p-n, η φώτο-απορρόφηση εμφανίζεται μέσω διέγερσης του χάσματος ζωνών των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, και ως διαχωρισμός φορτίου στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της επαφής p-n και της συλλογής φορτίων από τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.

### **4.3 Φυσική των Πολυμερών Φωτοβολταϊκών Κυψελών (Physics of Polymer Photovoltaic Cells).**



Κατά το κλασικό **ΦΒ φαινόμενο**, υπάρχει μια ένδειξη ηλεκτροστατικής διαφοράς δυναμικού στο σκοτάδι, η οποία βοηθά στο διαχωρισμό και την μεταφορά των φωτοπαραγόμενων φορέων αγωγής. Αυτό το "ενσωματωμένο" πεδίο διακρίνει το φωτόρευμα που προκαλείται από το ΦΒ φαινόμενο από την φωτοαγωγιμότητα, όπου τα εξωτερικά εφαρμοζόμενα πεδία απαιτούνται για να παραγάγουν ρεύμα.

Όπως, έχουμε δει στην περίπτωση της p-n επαφής, το ενσωματωμένο πεδίο μπορεί να προκύψει από την παρουσία μιας ενδιάμεσης περιοχής, όπου η κύρια πυκνότητα των φορέων πλειονότητας έχει μειωθεί από την τάξη του ισοζυγίου.

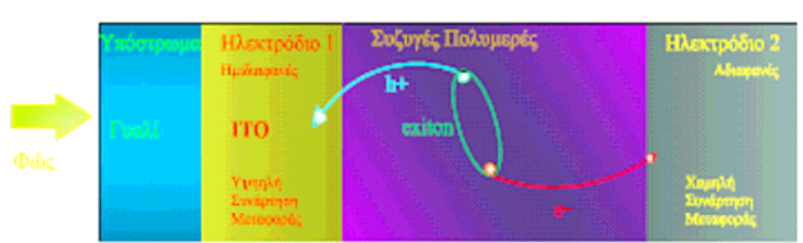
Επίσης, ένας διαφορετικό πρόσθετο ενσωματωμένο πεδίο μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ανόμοια ηλεκτρόδια στις συσκευές δομών στρώματος (υψηλής εργασίας λειτουργικό μέταλλο/ ημιαγωγός/χαμηλής εργασίας μέταλλο) λόγω της ευθυγράμμισης των επιπέδων Fermi.

Οι πολυμερείς δίοδοι είναι δομές στις οποίες μια λεπτή πολυμερής ταινία τοποθετείται μεταξύ δύο επίπεδων ηλεκτροδίων, μια τέτοια συσκευή είναι διευκρινισμένη βάση της δομής Μέταλλο-Ημιαγωγός-Μέταλλο. Το ITO (Indium Tin Oxide = Οξειδίο του Τιτανιούχου Ινδίου) χρησιμοποιείται εκτενώς στην κατασκευή των επιγραφών υγρών κρυστάλλου (LCDs) ως διαφανές αγωγίμο ηλεκτρόδιο. Η διαφάνεια και η ακαμψία του «ντυμένου» με ITO γυαλιού το κάνουν ένα ιδανικό υπόστρωμα για την επεξεργασία των ηλιακών κυττάρων.

Οι πολυμερείς ταινίες εναποθέτονται με **περιστροφική-επένδυση (spin coating)** ή **με ρίψη (drop casting)** ορισμένης ποσότητας μέρους του διαλύματος, και καλύπτονται με ένα **θερμικά εξατμισμένο ηλεκτρόδιο μετάλλου κυρίως αλουμίνιο (Al), ή και ασβέστιο (Ca)**.

Η παραγωγή ενός φωτορεύματος σ' ένα **οργανικό ΦΒ κύτταρο**, στο οποίο το ενσωματωμένο πεδίο (στην τραχιά αναλογία μια **επαφή p-n**) παρέχεται από τη διαφορά των Συναρτήσεων Μεταφοράς των ηλεκτροδίων, και προκύπτει από τα ακόλουθα φαινόμενα:

- **Απορρόφηση φωτονίου** για δημιουργία Ζεύγους Ηλεκτρονίου-Οπής ( $e^-h^+$  pair).
- **Διαχωρισμός** του Ζεύγους Ηλεκτρονίου-Οπής.
- **Μεταφορά** των παραγόμενων φορτίων από το εσωτερικά παραγόμενο ηλεκτροστατικό πεδίο, τα  $e^-$  στο ηλεκτρόδιο Al, ενώ οι  $h^+$  στο ηλεκτρόδιο ITO.
- **Συλλογή** των φορτίων στα ηλεκτρόδια.

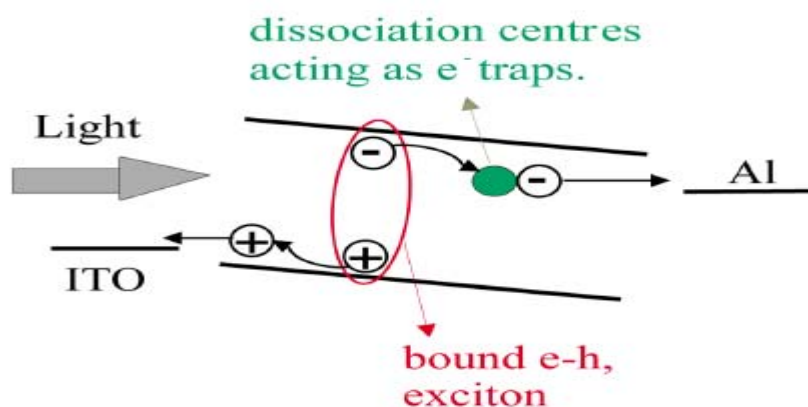


Σχήμα 4.5 Σχηματική αναπαράσταση (Τομή) ενός Οργανικού Φωτοβολταϊκού Κυττάρου.

#### 4.3.1 Διαδικασία Φωτογένεσης (Photogeneration Process).

Η Διαδικασία της Φωτογένεσης (Photogeneration Process) που εμφανίζεται σε ΦΒ διατάξεις, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, υλοποιούμενες από Οργανικά Ημιαγώγιμα Υλικά είναι πολύ παρόμοια μ' αυτή που εμφανίζεται στις ΦΒ διατάξεις που είναι κατασκευασμένες από συμβατικούς Ανόργανους Ημιαγωγούς.

Η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής (electron-hole pair), το ηλεκτρόνιο και η οπή, χωρισμένα, κινούνται προς τις αντίθετες επαφές κάτω από την επιρροή του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου και συλλέγονται, προκαλώντας ένα φωτόρρευμα (photocurrent).



Σχήμα 4.6 : Διαχωρισμός Εξιτονίων που λαμβάνει χώρα λόγω παρουσίας Παγίδων.

Εντούτοις, στους οργανικούς ημιαγωγούς, η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί στη δημιουργία συνδεδεμένων ζευγαριών οπών ηλεκτρονίων γνωστών ως εξιτόνια (excitons) παρά το ελεύθερο φορτίο. Τα εξιτόνια φέρουν ενέργεια αλλά κανένα συνολικό φορτίο, μπορούν να διασκορπίσουν σε περιοχές διαχωρισμού όπου τα φορτία τους μπορούν να αποδεσμευτούν το ένα του άλλου. Τα αποδεσμευμένα φορτία πρέπει έπειτα να μεταφερθούν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια συσκευών, οι οπές στην άνοδο και τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο ώστε να παρέχεται τάση και να είναι διαθέσιμη σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

Η απαίτηση για το διαχωρισμό των εξιτονίων είναι γνωστή να συμβαίνει σε προσμίξεις (π.χ. οξυγόνο) ενεργώντας ως παγίδα ηλεκτρονίων, στις επαφές πολυμερών σωμάτων/μετάλλων ή μεταξύ των υλικών με τις αρκετά διαφορετικές συγγένειες ηλεκτρονίων.

#### 4.3.1.1 Μοριακό Οξυγόνο (Molecular Oxygen).

Μια πολυμερής ταινία έχει μια ορισμένη συγκέντρωση ατελειών και προσμίξεων στην οποία κάποιος μπορεί να αναμείνει να εμφανιστεί η διαδικασία του διαχωρισμού των **εξιτονίων**.

Το μοριακό οξυγόνο  $O_2$  είναι ένας από τους «μολυσματικούς» παράγοντες που ενσωματώνονται στις κλιμένες πολυμερείς ταινίες, οι οποίες μπορούν να ενεργήσουν ως παγίδες ηλεκτρονίων (αποδέκτες ηλεκτρονίων) και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να βοηθήσουν στο διαχωρισμό των **εξιτονίων**.

Ο ρόλος του οξυγόνου στον έλεγχο της **φωτοαγωγιμότητας** της Πολύ-(2,5Διηεπτυλοξύνης- p- Φενιλύνης-Βινυλήνης) (*photoconductivity of poly(2,5-dihexyloxy-p-phenylene vinylene) (HO-PPV)*) ερευνήθηκε από την Eugene Frankevich στο Ινστιτούτο Μοριακών Ερευνών Okazaki της Ιαπωνίας.

Όπως παρατηρήθηκε η **φωτοαγωγιμότητα** του πολυμερούς σώματος αυξήθηκε κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μιας και αυτή η επίδραση μαγνητικών πεδίων ενίσχυσε την παρουσία του οξυγόνου! Ένας απλός μηχανισμός **φωτο-γένεσης**, εισήχθη, στον οποίο η παρατηρούμενη αύξηση συνδέθηκε με την αντίδραση των **εξιτονίων** με τα μόρια οξυγόνου. Ο μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Μετά από μια ορισμένη περίοδο, ένα ηλεκτρόνιο στην «παγίδα του οξυγόνου» μπορεί περαιτέρω να μειώσει την ενέργειά του με την αποσύνθεση στην Υψηλότερη Κατεχόμενη Μοριακή Τροχιά (**Highest Occupied Molecular Orbital HOMO**) όπου επανασυνδυάζεται με είτε μια ελεύθερη οπή είτε με μια οπή που ανήκει σ' ένα **εξιτόνιο**. Κατά συνέπεια, τρία σενάρια μπορούν να εξεταστούν:

*i) Τα συστήματα ηλεκτρονίων από ένα εξιτόνιο (όχι ακόμα χωρισμένο) μπορούν να επανασυνδεθούν με μια οπή που προέρχεται από ένα άλλο! Και τα δύο εξιτόνια χωρίζονται - αλλά μόνο δύο φορτία (η οπή του πρώτου εξιτονίου και το ηλεκτρόνιο από τ' άλλο) παράγονται δεδομένου ότι τ' άλλο ζευγάρι ηλεκτρονίου - οπής επανασυνδέονται.*

*ii) Μόνο ένας επανασυνδυασμένος φορέας συνδέεται με ένα εξιτόνιο. Αυτό σημαίνει ότι ο διαχωρισμός του παράγει ένα ελεύθερο φορτίο αλλά εξαλείφει δύο.*

*iii) Κανένας από τους φορείς του επανασυνδυασμού δεν ανήκει σ' εξιτόνιο. Τα δύο φορτία χάνονται, και κανένα δεν παράγεται.*

Σημειώστε ότι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να παραχθούν με την ίδια πιθανότητα σύμφωνα τα ανωτέρω. Εν πάση περιπτώσει, το ηλεκτρόνιο στην παγίδα οξυγόνου μειώνει ακόμα την κινητικότητα της αρνητικού φορτίου σημαντικά προωθώντας έτσι τον *p*-εμπλουτισμένο χαρακτήρα του.

Βασικά οποιαδήποτε ατέλεια που οδηγεί σ' ένα ελεύθερο ενεργειακό επίπεδο μεταξύ της μέσης του ενεργειακού χάσματος και του *LUMO* μπορεί να έχει την ίδια επίδραση με την εδώ συζητούμενη παγίδα οξυγόνου, αν και άλλα αποτελέσματα μπορούν να γίνουν σημαντικότερα.

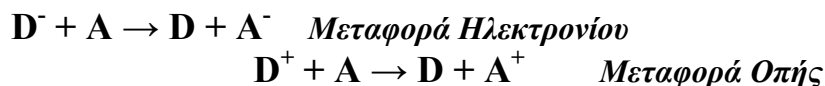
Για παράδειγμα, οι ομάδες καρβονυλίων μπορούν να διαμορφωθούν σε PPV κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης (θέρμανση) ή κάτω από το φωτισμό με το ορατό φως, που μπορεί να διευκολύνει το διαχωρισμό εξιτονίων. Η ερευνητική ομάδα του Dr. Αντωνιάδη έδειξε ότι η αποδοτικότητα της φωτομεταφερόμενης παραγωγής μιας λεπτής ταινίας PPV που εκτίθεται σε λευκό φως παρουσία αέρα αυξάνεται κατά παράγοντα 40.

Οι μετρήσεις της αγωγιμότητας σκότους κυριάρχησαν του διαχωρισμού των χαλαρών εξιτονίων σαν κυρίαρχος μηχανισμός φωτο-παραγωγής. Αντ' αυτού, πρότεινε ότι ενδογενές φωτόρευμα προκύπτει από το διαχωρισμό των αρχικά δημιουργημένα

εξιτονίων. Αποδοτική εξωγενής φωτο-παραγωγή εμφανίζεται όταν διεγείρονται αυτά τα εξιτόνια κοντά σε φωτο-οξειδωτικές ατέλειες όπου ο διαχωρισμός είναι ιδιαίτερα πιθανός.

Είναι αξιοπρόσεκτο ότι το φαινόμενο παγίδευσης ηλεκτρονίων ήταν η κρίσιμη καμπή για την εισαγωγή των μορίων-αποδεκτών ηλεκτρονίων ως κέντρα διαχωρισμού στο πολυμερές στοιχείο. Ένα υλικό μπορεί να ενεργήσει ως αποδέκτης ηλεκτρονίων [(A) Acceptor] ενώ άλλο δεσμεύει το θετικό φορτίο και αναφέρεται ως χορηγός ηλεκτρονίων [(D) Donor], δεδομένου ότι δίνει πραγματικά το ηλεκτρόνιο στο A.

Έτσι προκύπτει:



Με τη δημιουργία των διεπαφών μεταξύ μορίων με διαφορετική ηλεκτρονική κατάσταση, είναι δυνατό να ενισχυθεί η πιθανότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων. Αυτή η διαδικασία (η μεταφορά δαπανών) γνωστή ως **Photoexcited Charge Transfer** αναγκάζει τα συνδεδεμένα φορτία να διαχωριστούν, και η επαφή που διαμορφώνεται μεταξύ χορηγού-αποδέκτη είναι ανάλογη της ετεροεπαφής των ημιαγωγικών υλικών.

Εντούτοις, εάν η διαφορά στις καταστάσεις των ηλεκτρονίων δεν είναι ικανοποιητική, το εξιτόνιο μπορεί να μεταβεί στο υλικό με το χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα χωρίς διάσπαση των φορτίων του, όπου τελικά, θα επανασυνδεθεί χωρίς να συμβάλλει με φορτία στο φωτόρευμα.

#### 4.3.1.2. Η Διεπαφή Ηλεκτροδίου – Πολυμερούς (Electrode – Polymer Interface).

Ο διαχωρισμός των φορτίων μπορεί επίσης να εμφανιστεί στη διεπαφή μεταξύ του πολυμερούς και του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο, ή ένα πεδίο παγίδων στο ηλεκτρόδιο, δέχεται ένα ηλεκτρόνιο αφήνοντας την οπή στο πολυμερές σώμα, η οπή είναι έπειτα ελεύθερη να διελεύσει στο αντίθετο ηλεκτρόδιο υπό την επιρροή του ενσωματωμένου πεδίου.

Τέτοιες διαδικασίες παρατηρούνται συνήθως στις διεπαφές του Al και των οργανικών ημιαγωγών όπως το ανθρακένιο (Anthracene). Ένας πρόσθετος μηχανισμός παρέχεται για το Al από το γεγονός ότι αλληλεπιδρά με PPV που διαμορφώνοντας δεσμούς με το Βινυληνικό σύνδεσμο (Vinylene linkage) διαμορφώνει Al-O-C συμπλέγματα, παρουσία καρβονύλιων ομάδων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις διακόπτουν το π-σύστημα ηλεκτρονίων και παρέχουν κέντρα διαχωρισμού των φορέων των εξιτονίων.

#### 4.3.2. Μεταφορά Φορτίου (Charge Transport).

Η μεταφορά φορτίου στα συζυγή πολυμερή είναι βασισμένη σε έναν μηχανισμό μετάβασης παρά μεταφοράς μέσα σε μια ζώνη. Υπάρχουν δύο τρόποι να εξηγηθεί το φαινόμενο, το πολαρόνιο και τα μοντέλα αταξίας.

Στο Πολαρονιακό Μοντέλο, η μεταφορά φορτίων θεωρείται για να εμφανιστεί από τις μεταβάσεις των πολαρονίων από ένα συζυγές τμήμα σ' ένα άλλο. Ο όρος μετάβαση ορίζεται ως ένα *Κβαντικά Μηχανικό Φωνονιακά Βοηθούμενο Άνοιγμα (Quantum Mechanical Phonon-Assisted Tunnelling)*. Τα φορτία σε μια πολυμερή αλυσίδα εν ηρεμία διαμορφώνουν πολαρονιακά επίπεδα. Η μεταφορά των πολαρονίων περιλαμβάνει την απομονωμένη μετακίνηση μέσα σε μια συζυγή περιοχή, και την μετάβαση αλυσίδων σε χώρο διαχωρισμένων περιοχών. Για ένα πολαρόνιο το να μεταβεί σε μια νέα περιοχή, απαιτείται μια ενέργεια ενεργοποίησης ώστε να υπερνικήσει την ενέργεια δέσμευσης που συνδέεται με τη διαστρέβλωση δικτυωτού πλέγματος.

Στο Μοντέλο Αταξίας, οι διαφορετικές συζυγής περιοχές λαμβάνονται για να ποικίλουν στην ενέργεια που οδηγεί σε μια *Guassian Κατανομή* των εντοπισμένων επιπέδων. Ένα φωτοπαραγόμενο εξιτόνιο σ' ένα ορισμένο επίπεδο θα εκτελέσει μια τυχαία πορεία ηρεμώντας μέσα στην πυκνότητα των επιπέδων, έως ότου έχει κατώτατη ενέργεια όπου ο ρυθμός του χρόνου ημιζωής του εξιτονίου υπερβαίνει το ρυθμό μετάβασης σε μια χαμηλότερη ενεργειακή περιοχή.

Τα δύο πρότυπα δίνουν διαφορετικές εξαρτήσεις που προσδιορίζουν την θερμοκρασία της κινητικότητας των μεταφορών των φορτίων, η οποία είναι  $1/T$  εξάρτηση για το Μοντέλο Πολαρονίου και ένα  $1/T^2$  για το Μοντέλο Αταξίας. Εντούτοις δεν είναι συχνά δυνατό να διακριθεί ποιο πρότυπο είναι κατάλληλο για ένα συγκεκριμένο πολυμερές, δεδομένου ότι κανένα στοιχείο δεν είναι διαθέσιμο πέρα από μια αρκετά μεγάλη σειρά θερμοκρασίας.

Επίσης, η μεταφορά φορτίου μπορεί να επηρεαστεί από επανασυνδυασμό κατά τη διάρκεια της πορείας προς τα ηλεκτρόδια (ιδιαίτερα εάν το ίδιο υλικό χρησιμεύει ως μέσο μεταφοράς για τα ηλεκτρόνια και οπές) και από την αλληλεπίδραση με άτομα ή άλλα κέντρα φορτίων, τα οποία μπορούν να επιβραδύνουν την ταχύτητα μεταφορών και με αυτόν τον τρόπο να περιορίσουν το ρεύμα.

### **4.3.3 Συλλογή Φορτίου (Charge Collection).**

Στα ηλιακά κύτταρα κατασκευασμένα από πολυμερή, τα διαζευγμένα μεταξύ τους ηλεκτρόνια και οπές μεταφέρονται στα αντίθετα ηλεκτρόδια από το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την ασυμμετρία των ηλεκτροδίων. Αυτά τα φορτία μπορούν να οδηγηθούν (εντός ηλεκτρικού πεδίου) αλλά να μην διασκορπίσουν (όπως θα συνέβαινε σε μία επαφή p-n), προς τα ηλεκτρόδια για τη συλλογή.

Η φύση της διεπαφής μετάλλων/πολυμερών σωμάτων διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο στον έλεγχο αυτής της διαδικασίας. Η παρουσία ενός στρώματος μόνωσης μεταξύ του μετάλλου και του πολυμερούς σώματος (*PEDOT*) ενεργεί ως εμπόδιο μέσω του οποίου τα φορτία πρέπει να διαπεράσουν για να φθάσουν στις επαφές. Το Al, το Na και το Ca διαμορφώνουν τις καθαρές διεπαφές με τα πολυμερή. Το Al διαμορφώνει τους ομοιοπολικούς δεσμούς κοντά στην πολυμερή επιφάνεια.

Το νάτριο και το ασβέστιο μπορούν να διασκορπίσουν στο πολυμερές σώμα εμπλουτίζοντάς το, με το να του συνεισφέρουν σε ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί δυπολαρονιακά επίπεδα στην πολυμερή περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο. Στη χαρακτηριστική πίεση εξάτμισης  $10^{-6}$  mbar ένα στρώμα οξειδίου διαμορφώνεται πάνω από το ασβέστιο που αποτρέπει μια τέτοια διάχυση. Επίσης καλές επαφές μεταξύ του

πολυμερούς και των ηλεκτροδίων του κυττάρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποδοτική συλλογή φορτίου.

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 LiF (μεταφορέας ηλεκτρονίων) μεταξύ του πολυμερούς και του ηλεκτροδίου του Al και PEDOT:PSS (μεταφορέας οπών) μεταξύ πολυμερούς και του ηλεκτροδίου ITO.

## **4.4 Χαρακτηριστικά Ηλιακών Κυττάρων (Solar Cell Characteristics).**

### **4.4.1 Υπόβαθρο.**

Ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι μια συσκευή, η οποία μετατρέπει το προσπίπτον φως σε ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος υπό φωτισμό επιτυγχάνεται από την ικανότητα της φωτοβολταϊκής συσκευής να παράγει τάση σ' ένα εξωτερικό φορτίο και ρεύμα μέσω του φορτίου συγχρόνως. Αυτό χαρακτηρίζεται από την καμπύλη Ρεύματος-Τάσης (I-V) του κυττάρου σ' ορισμένο φωτισμό και θερμοκρασία (σχήμα 4.7).

Η Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος, η Τάση Ανοικτού Κυκλώματος, το Ρεύμα Βραχυκυκλώσεως και ο Παράγοντας Πλήρωσης είναι οι σημαντικότερες που χρησιμοποιούνται παράμετροι για να αξιολογήσουμε την απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου.

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

Αυτό είναι το ρεύμα που παρατηρείται εάν το ηλιακό κύτταρο βραχυκυκλωθεί, έτσι ώστε να μην εμφανίζεται καμία τάση σ' όλο το κύτταρο.

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

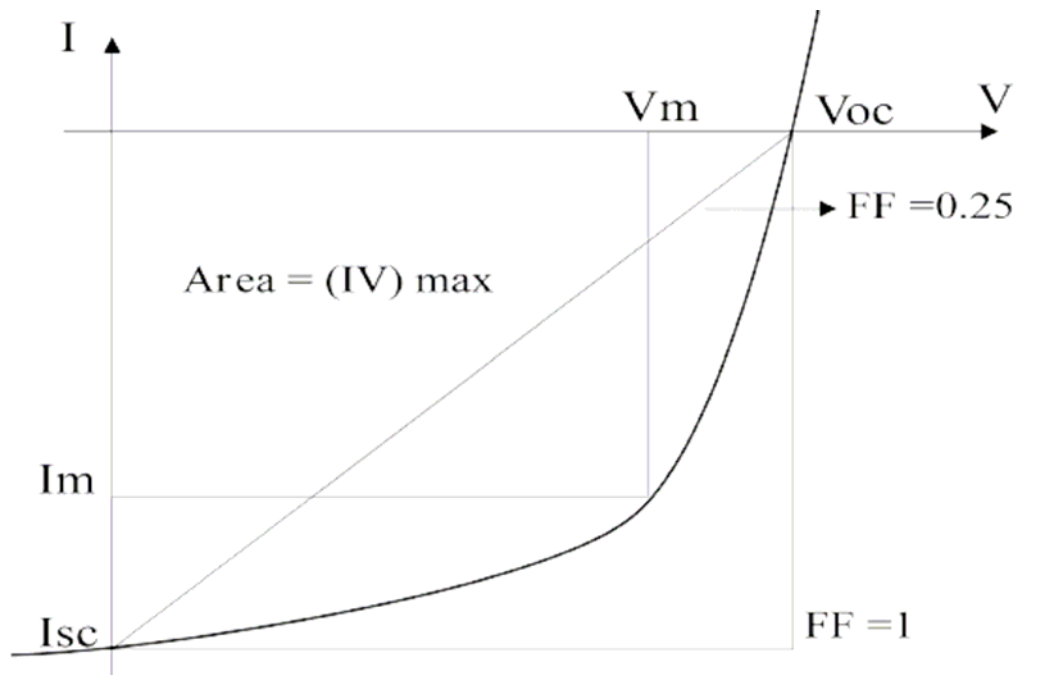
Είναι η τάση που παρατηρείται εάν από το ηλιακό κύτταρο δεν απορροφάται ρεύμα.

#### **4.4.1.3 Παράγοντας Πλήρωσης $FF$ (Fill Factor $FF$ ).**

Ο Παράγοντας Πλήρωσης ορίζεται ως:

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{ΕΞ 4.6}$$

όπου  $I_{max}$   $V_{max}$  είναι το μέγιστο προϊόν ρεύματος-τάσης που παρέχεται από το ηλιακό κύτταρο, όπως καθορίζεται από τη χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης, που διευκρινίζεται στο Σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7.:Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του ηλιακού κυττάρου, που δείχνει τις παραμέτρους συσκευών,  $I_{sc}$   $V_{oc}$ ,  $I_{max}$ ,  $V_{max}$  και  $FF=(I V)_{max} / I_{sc} V_{oc}$ .

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

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

$$FF = \int_0^{V_{oc}} \frac{I(V) \times V}{I_{sc} \times V_{oc}} dV \quad \text{ΕΞ 4.7}$$

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

#### **4.4.1.4 Αποδοτικότητα Μετατροπής Ισχύος (Power Conversion Efficiency).**

Η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος είναι η αναλογία μεταξύ της δύναμης του προσπίπτον ηλιακού φωτός (δύναμη εισαγωγής) και της ηλεκτρικής δύναμης που προμηθεύει το ηλιακό κύτταρο (ισχύ παραγωγής). Η αποδοτικότητα μετατροπής ισχύος ορίζεται ως:

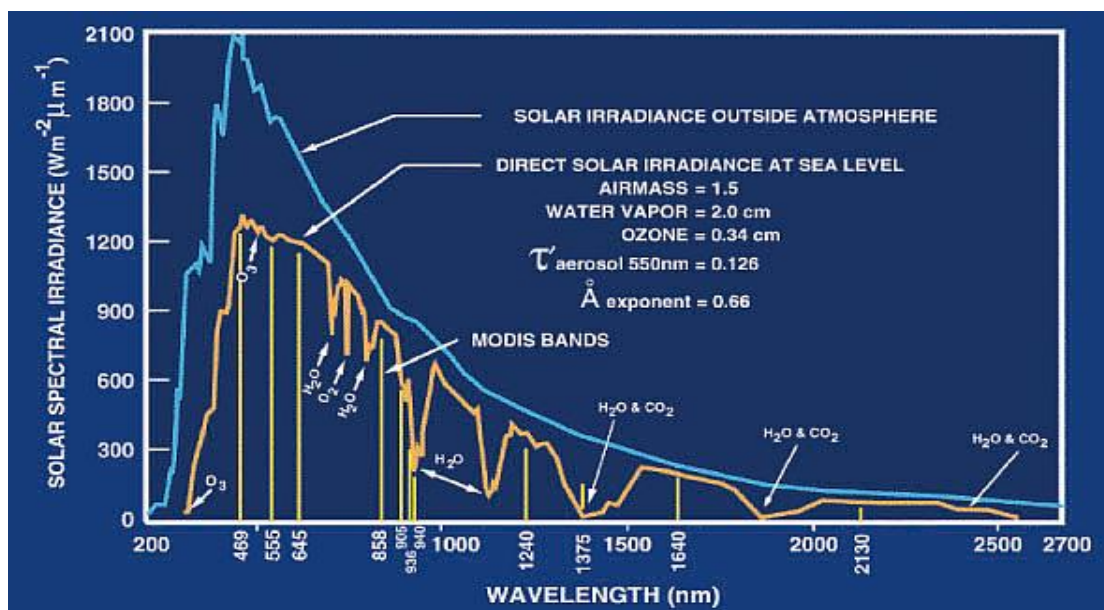
$$n = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{(I_{max} \times V_{max})}{P_{in}} = FF \times \frac{(I_{sc} \times V_{oc})}{P_{in}} \quad \text{ΕΞ 4.8}$$

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

#### 4.4.2 Χαρακτηριστικά Ηλιακής Ακτινοβολίας (Solar Irradiance Characteristics).

Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας στην απόσταση της γης από τον ήλιο είναι περίπου  $1.367 \text{ kW/m}^2$ , ένας αριθμός γνωστός επίσης ως ηλιακή σταθερά. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι εκπεμπόμενη από τη φωτόσφαιρα του ήλιου στη θερμοκρασία  $5800 \text{ K}$ , η οποία του δίνει φασματική κατανομή που μοιάζει με πολύ αυτή ενός μέλανος σώματος στην αντίστοιχη θερμοκρασία.

Η ηλιακή ακτινοβολία διαπερνώντας τη γήινη ατμόσφαιρα μειώνεται με διασπορά από τα μόρια αέρα (Rayleigh), τα αερολύματα (=aerosols) (Mie) και τα μόρια σκόνης, καθώς επίσης και από την απορρόφηση των μορίων αέρα, ειδικότερα του οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ), του όζοντος ( $\text{O}_3$ ), των υδρατμών ( $\text{H}_2\text{O}$ ), και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτό αποτελεί το χαρακτηριστικό αποτύπωμα της γήινης ατμόσφαιρας στο ηλιακό φάσμα ακτινοβολίας που παρατηρείται στην επιφάνεια του πλανήτη μας (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8.: Το Ηλιακό Φάσμα εκτός Γήινης Ατμόσφαιρας και όπως αυτό παρατηρείται απ' ευθείας με AM:1.5 στην επιφάνεια την γης.

Κατά συνέπεια, η λειτουργία των φωτοβολταϊκών, εξαρτάται από το φως που φθάνει σε μια ορισμένη γωνία ( $\propto \cos\theta$ ). Μάλιστα μπορούν να συλλέξουν την ηλιακή ακτινοβολία πέρα από μια μεγάλη γωνία και ο συντονισμός για τη βέλτιστη απόδοση υπό διάχυτη ακτινοβολία προτιμάται. Συγκεκριμένες συνθήκες ηλιακής ακτινοβολίας καθορίζονται από τη Μάζα Αέρος (Air Mass). Η φασματική κατανομή και η συνολική ροή της ακτινοβολίας ακριβώς έξω από τη γήινη ατμόσφαιρα, παρόμοια με την ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος  $5800\text{K}$ , έχουν οριστεί ως AM0.



Στη διάβαση μέσω της ατμόσφαιρας η ακτινοβολία μειώνεται με τις σύνθετες και ποικίλες διαδικασίες εξάλειψης που προαναφέραμε. Στο ισημερινό θαλάσσιο επίπεδο το μεσημέρι όταν το ηλιακό φως είναι κάθετο ( $\theta=90^\circ$ , ήλιος στο αποκορύφωμα) ταξιδεύοντας την πιο σύντομη απόσταση μέσω της ατμόσφαιρας και του αέρα ("αέρας-μάζα") ως την επιφάνεια παρατηρούμενο φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας και η ροή ( $1.07\text{kW/m}^2$ ) ορίζεται ως AM1. Εντούτοις, εάν η γωνία πρόσπτωσης είναι μικρότερη των  $90^\circ$ , το φως πρέπει να ταξιδέψει μέσω περισσότερου στρώματος αέριας μάζας απ' ότι με συνθήκες AM1. Το σχετικό πέρασμα του φωτός μέσω της ατμόσφαιρας από την κοντύτερη γεωμετρική πορεία δίνεται από:

$$AM = \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{ΕΞ 4.9}$$

Οι αποκαλούμενες συνθήκες AM1.5 λαμβάνουν χώρα όταν η υποτιθέμενη θέση του ηλίου είναι υπό γωνία  $\theta = 41.8^\circ$  επάνω από τον ορίζοντα και οδηγεί στη φασματική κατανομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.8 με ηλιακή ροή  $963\text{W/m}^2$ .

Αυτή η γωνία πρόσπτωσης συνήθως συμπεριλαμβάνεται στις δυτικές χώρες και επομένως AM1.5 λαμβάνεται ως τυποποιημένος όρος για την εξέταση ηλιακών κύτταρων καθώς και ως αναφορά.

## Κεφάλαιο 5.

### Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.

#### 5.1 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 C<sub>60</sub>,PCBM και SWNTs, καθώς και θα γίνει σχολιασμός των μετρήσεων (I-V χαρακτηριστικής) που πάρθηκαν κατά την έκθεσή τους σε φώς.

#### 5.2 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:

##### **1) Να έχουμε δημιουργήσει τα κατάλληλα σε διαστάσεις δοκίμια.**

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.

##### **2) Έπειτα να διαμορφωθεί η αρεστή επιφάνεια ITO που είναι η επαφή καθόδου.**

Για τον λόγο του ότι η επίστρωση ITO εκτείνεται σε όλη την έκταση της μίας μεριάς των δοκιμίων 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 .

##### **3) Εμβάπτιση Δοκιμίων σε Διάλυμα HCl 37.5%.**

Τα περιτυλιγμένα δοκίμια τοποθετούνται στο διάλυμα HCl ώστε η επίδρασή του να αφαιρέσει την εξ αρχής εναποθεθειμένη επιφάνεια ITO από το γυαλί. Η διαδικασία εμβάπτισης λαμβάνει χώρα μόνο για 2.5 – 3 λεπτά, και ΧΡΗΖΕΙ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΡΟΣΟΧΗΣ μιας και το διάλυμα είναι ιδιαίτερος καυστικό.

Ο χώρος του *απαγωγού* είναι ο μόνος κατάλληλος καθώς *επιβάλλεται η χρήση διπλών προστατευτικών γαντιών, μάσκας και προστατευτικών γυαλιών.*

##### **4) Διαδικασία κάθαρσης.**

Αφού τα δοκίμια βγουν από το διάλυμα HCL ξεπλένονται, αφαιρείται η προστατευτική ταινία και τοποθετούνται σε Ακετόνη 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.

#### **5) Στέγνωμα δοκιμιών.**

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

### **5.3 Διαδικασία Κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών.**

Η διαδικασία κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Συσκευών περιλαμβάνει την προετοιμασία των διαλυμάτων των πολυμερών P3OT , P3HT με αυτά των ναοδομών C<sub>60</sub>, SWNTs καθώς και τις προσμείξεις αυτών, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές αναλογίες του μίγματος πολυμερούς-ναοδομών.

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.

#### **5.3.1 Προετοιμασία Διαλυμάτων.**

Σε αυτό το στάδιο οι ζυγισμένες ποσότητες Πολυμερών και Ναοδομών διαλύονται με χρήση διαλυτών ουσιών όπως το Χλωροφόρμιο (Chlorophorm), το Χλωροβενζόλιο (Chlorobenzine) και το 2-Χλωροβενζόλιο (Dichlorobenzine), και ακολουθεί η πρόσμιξη των διαλυμάτων, που γίνεται με 1÷1 ή 2÷1 αναλογία μέρους ποσότητας πολυμερούς ÷ ναοδομών για την δημιουργία νέου μίγματος επιθυμητής αναλογίας Πολυμερούς – Ναοδομών.

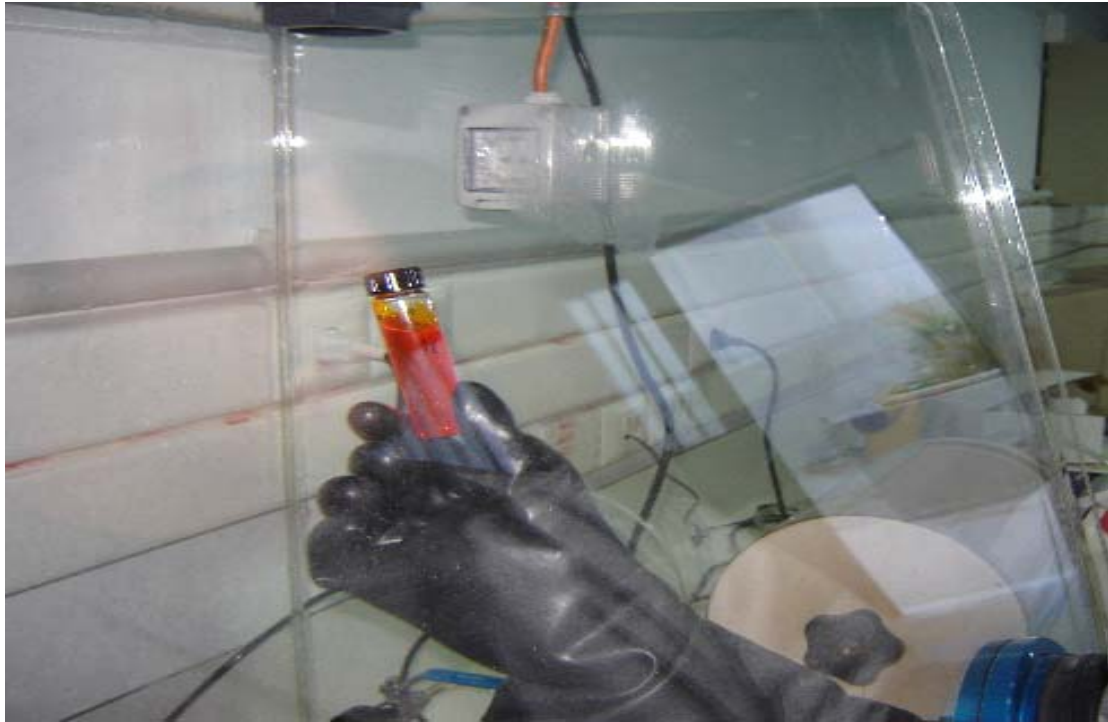
Εδώ θα δείξουμε την διαδικασία κατασκευής Οργανικών Φωτοβολταϊκών Δειγμάτων που βασίζονται στους εξής χημικούς συνδυασμούς :



Εικόνα 5.1: Αποθηκευτικός χώρος ζυγισμένων ποσοτήτων Πολυμερών-Νανοδομών εντός του Glove-Box.



Εικόνα 5.2 : Διαλογή ποσοτήτων πολυμερούς (αριστερά 100mg P3HT, δεξιά 100mg P3OT) που θα χρησιμοποιηθούν σε πείραμα.



Εικόνα 5.3: Δημιουργία Διαλύματος με προσθήκη Χλωροφορμίου σε Πολυμερές Ρ3ΟΤ.



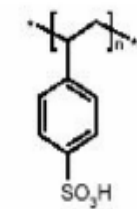
Εικόνα 5.4 : Αύξηση της Διαλυτότητας Νανοδομών στα Διαλύματα τους με χρήση Ultrasonic Bath.

### 5.3.2 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.

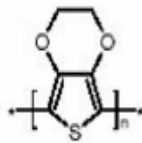
Αυτή είναι η κυριότερη φάση της διαδικασίας που απαιτείται για την κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων, καθώς χαρακτηρίζεται ως η πιο κρίσιμη για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων σε ότι αφορά την λειτουργική τους απόδοση.

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

#### 1) Την δημιουργία στρώματος **PEDOT:PSS**.



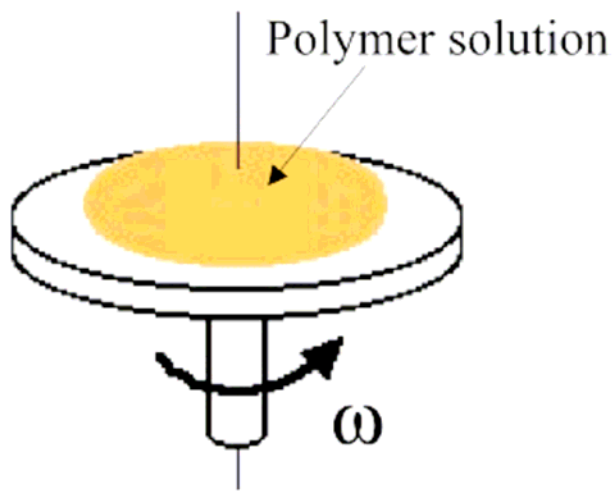
PSS



PEDOT

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)**.

Σχήμα 5.1 : Χημική Δομή PSS, PEDOT.



Σχήμα 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:

$$t = \frac{\eta(c)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{ΕΞ: 5.1}$$

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

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

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  $\mu\text{g}$ , και τοποθετήθηκε σε φιαλίδια (2ml).



Διαδικασία Επίστρωσης εκ Περιστροφής.

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 ( $\text{O}_2$ ), του οποίου η παρουσία αυξάνει τις οξειδωτικές συνέπειες στις ετεροεπαφές του υλικού.

Εικόνα 5.7: Τοποθέτηση Δοκιμίου για



Εικόνα 5.8 : Τοποθέτηση Δοκιμίων με επίστρωση PEDOT:PSS σε Θερμαινόμενη Εστία για στέγνωμα σε 120 °C.

Στο τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του στρώματος PEDOT:PSS θ' ακολουθήσει στέγνωμα των δοκιμίων (120 °C) με τοποθέτησή τους σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε θερμαινόμενη εστία της οποίας η θέρμη ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικής διάταξης Thermocouple.

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:

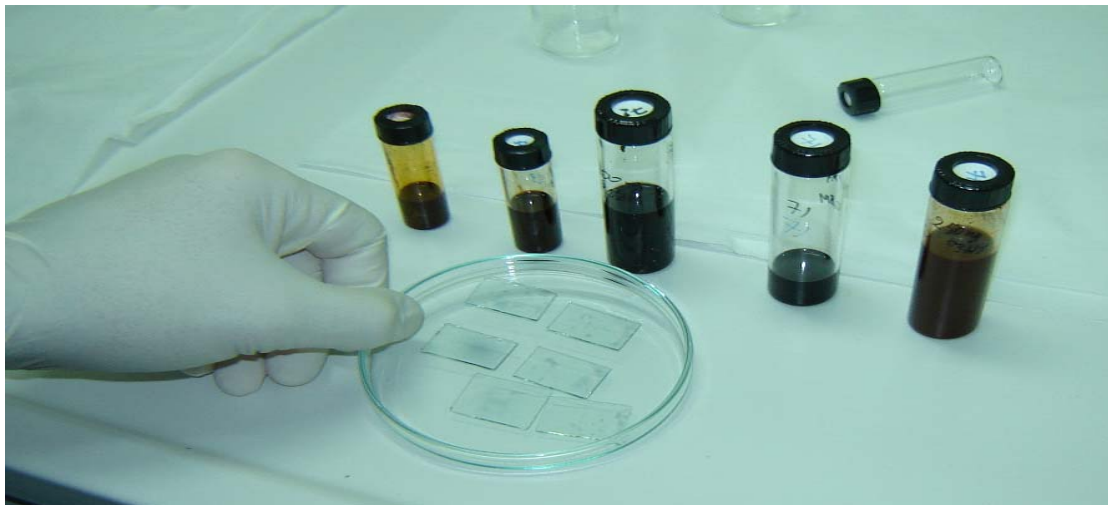
$$t = \frac{V(c)}{\rho A}$$

ΕΕ:5.2

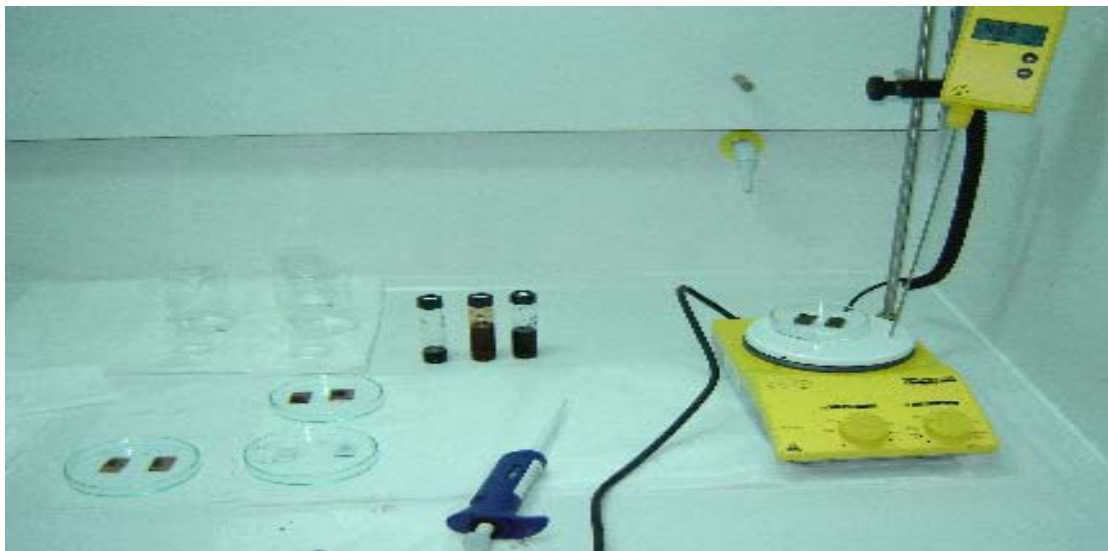
όπου  $V(c)$ : ο όγκος συγκέντρωσης υλικού,  $\rho$ : η πυκνότητα του διαλύματος και  $A$ : η επιφάνεια.

## 2) Δημιουργία Μονοστρωματικών Ταινιών.

Μιας τα διαλύματα και τα στρώματα PEDOT:PSS στα δοκίμια είναι έτοιμα (σχήμα 6.9) το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την δημιουργία μονοστρωματικών ταινιών με ακριβώς τις ίδιες διαδικασίες επίστρωσης (Επίστρωση με Ρίψη Σταγόνας και Επίστρωση εκ Περιστροφής).

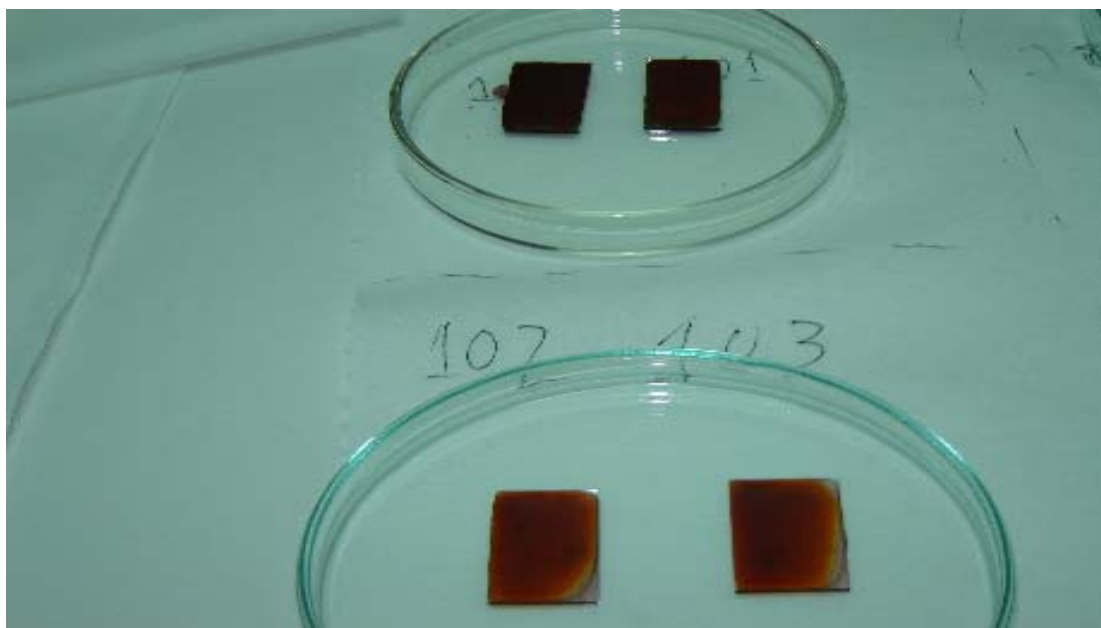


Εικόνα 5.9 : Δοκίμια με επίστρωση PEDOT:PSS και τα διαλύματα πολυμερών-νανοδομών που θα χρησιμοποιηθούν.

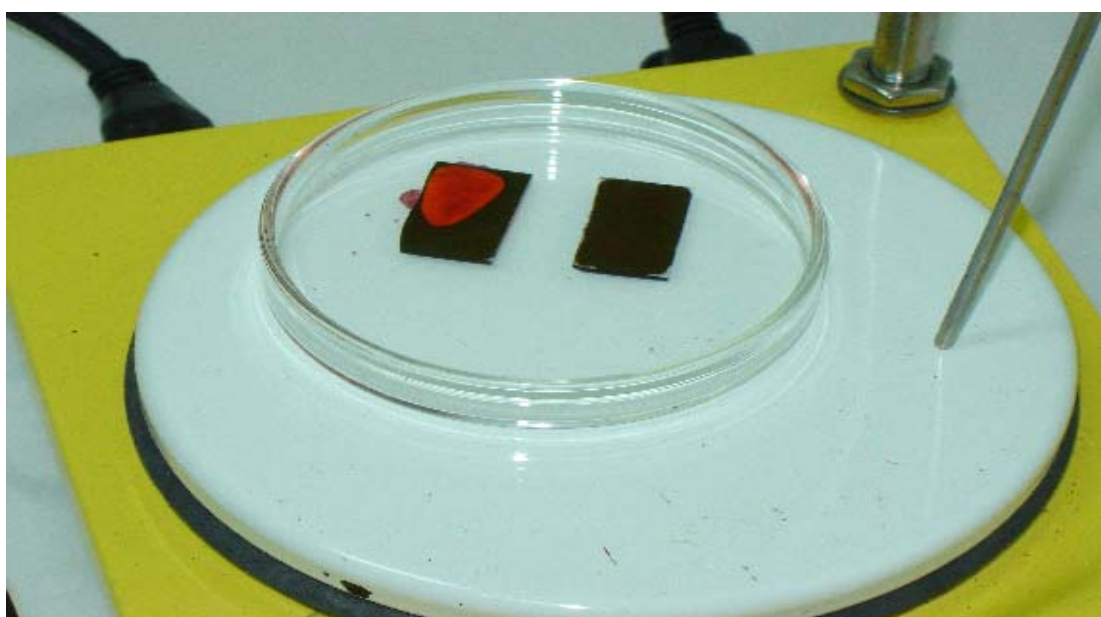


Εικόνα 5.10: Κατασκευή Μονοστρωματικών Ταινιών. Κάτω Αριστερά με SPIN COATING, και Μέσα Δεξιά με DROP CASTING. Τοποθέτηση σε θερμαινόμενη εστία στους 50 °C.





Εικόνα 5.11 : Κατασκευή Μονοστρωματικών Ταινιών με Διαδικασία DROP CASTING.



Εικόνα 5.12 : Τοποθέτηση σε θερμαινόμενη εστία στους 50 °C.

Τέλος όταν έχουμε τελειώσει την κατασκευή των μονοστρωματικών ταινιών ακολουθεί η κατασκευή επαφής Al η οποία επιτυγχάνεται με εξάτμιση μετάλλων όπως το Al. Η δίοδος έρχεται σε επαφή με στο ηλεκτρόδιο ITO με το γρατσούνισμα ενός μέρους της πολυμερούς ταινίας. Το εκτεθειμένο ITO συνδέεται με ένα λεπτό καλώδιο χαλκού με ασημόκολα, ενώ το ηλεκτρόδιο Al συνδέεται με ασημόκολλα, σε μια θέση που επίστρωση ITO δε βρίσκεται από κάτω για αποφυγή βραχυκυκλώματος.

Επίσης για λόγους ευκολίας κατά την διαδικασία μέτρησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί GaAs (Ασηρνικούχο Γάλλιο) σε ένα δακτυλίδι επαφής.

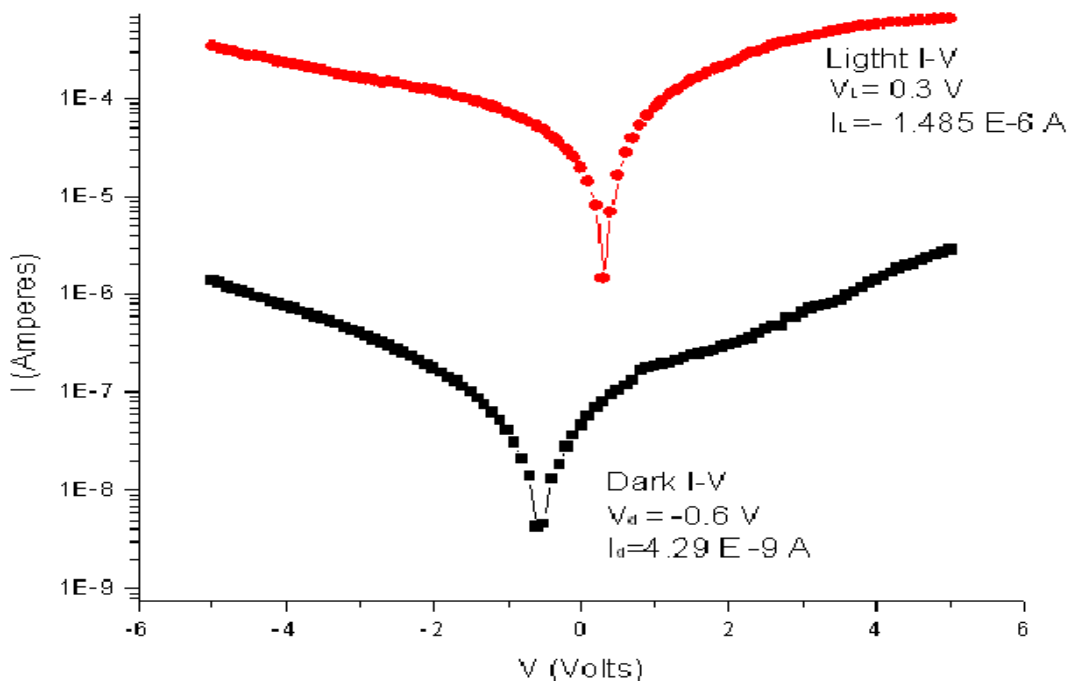
## 5.4 Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.

Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις προετοιμάστηκαν με *Επένδυση εκ Περιτροφής (Spin Coating)* ή/και *Εναπόθεσης Σταγόνας Μείγματος (Drop Casting)*  $ITO/P_3OT-P_3HT-PCBM-C_6H_6Cl/GaAs$ , ( $C_6H_6Cl=Χλωροβενζολιο$ ) επάνω σε υπόστρωμα  $ITO$  που θα χρησιμοποιηθεί ως επαφή (συλλογή οπών) σε γυαλί και αφού στέγνωσαν τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε θερμαινόμενη εστία σε θερμοκρασία  $T = 80^{\circ}C$  για  $10min$ . Έπειτα ηλεκτρόδια  $Al$  μέσω εναπόθεσης με *Εξάτμιση (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.

### 5.4.1 Χαρακτηριστικά Ρεύματος-Τάσης (Current-Voltage Characteristics).

Τα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης μιας συσκευής  $ITO/P_3OT-P_3HT-PCBM-C_6H_6Cl/GaAs$  παρουσιάζονται στο **σχήμα 5.13**. Σ' αυτή την εργασία, η θετική πολικότητα αντιστοιχεί στο  $ITO$  όντας θετικό σχετικά με τη χαμηλή *συνάρτηση μεταφοράς (workfunction)* της μεταλλικής επαφής ( $GaAs$ ), και αυτή η κατάσταση αναφέρεται σαν ορθής φοράς.

Το ρεύμα σκότους είναι αρκετά υψηλότερο στην ορθή φορά απ' την ανάστροφη, εκεί λαμβάνει χώρα μία απότομη αύξηση στο ρεύμα σε περίπου  $0.3V$  (τάση επαφής=Build in Voltage).

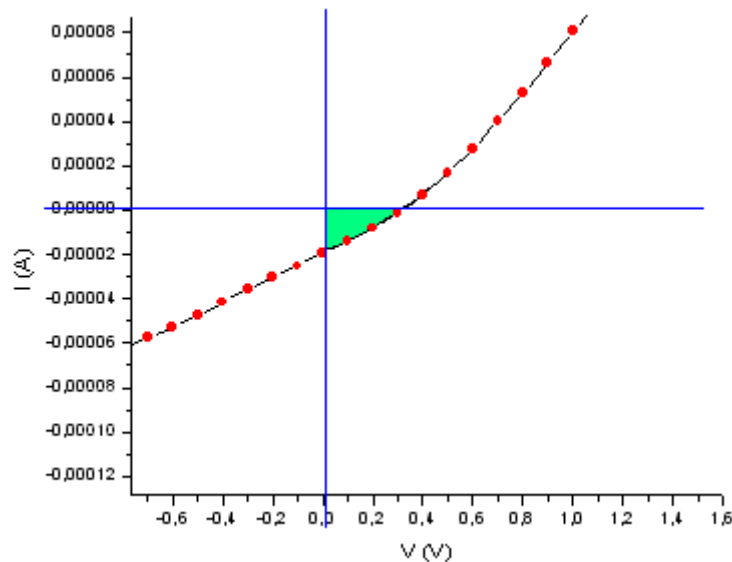


Σχήμα 5.3: Ημολογαριθμική Γραφική Παράσταση I-V ΦΒ Διάταξης  $ITO/P_3OT-P_3HT-PCBM-C_6H_6Cl/GaAs$ .

Όπως παρατηρείται από το γράφημα η διαφορά στην μετατόπιση της **απολύτου τιμής της τάσεως της υπό σκότος τιμή** σε σχέση με αυτή της **υπό την επίδραση φωτός** είναι  $[|0.3V - (-0.6V)| = 0.9V]$  0.9V προς τις θετικές τιμές του άξονα των τάσεων, πράγμα που αποδεικνύει ότι **η συσκευή μας είναι αρκετά φωτοευαίσθητη** αλλά κυρίως παρουσιάζει αρνητικό γινόμενο Ισχύος σε αρνητικές τιμές πόλωσης υπό συνθήκες σκότους, αλλά όχι τόσο αισθητές όσο αυτές που απεδόθησαν από την διάταξη όταν αυτή δεχόταν την επίδραση φωτός ( $V_{oc} = 0.3V$ ,  $I_{sc} = -1.485 \times 10^{-6}A$ )

Υπόψη ότι η επαφή της Ανόδου είναι κυλινδρικού σχήματος, μιας και για λόγους ευκολίας και συντόμευσης στην διεκπεραίωση των μετρήσεων χρησιμοποιείται GaAs που τοποθετείται σε πλαστικό δακτύλιο, ακτίνας  $r = 3mm = 0.3cm$  άρα το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής είναι  $A = \pi \times r^2 = \pi \times (0.3cm)^2 = 0.2827cm^2$ , που απορρέει σε μία πυκνότητα ρεύματος εκφρασμένη σε  $A/cm^2$   $I'_L = (1/0.2827cm^2) \times (|-1.485 \times 10^{-6}|A)$   
 $\Rightarrow |I'_L| = 5.2529 \mu A/cm^2$ .

Ακόμη σε ότι αφορά τις τιμές ρεύματος υπό σκότος και υπό την επίδραση φωτός παρατηρούμε ότι αυτές έχουν μεταξύ τους μία «ομοιόμορφη» διαφορά **τριών τάξεων μεγέθους** κατά την σάρωση της τάσης ( $-5V \rightarrow 5V$ ), που υποδηλώνει ότι η συσκευή μας είναι **αρκετά υποσχόμενη**, βάση της παρατήρησης αισθητού φωτοβολταϊκού φαινομένου που δηλώνεται και από το σχήμα 5.14.



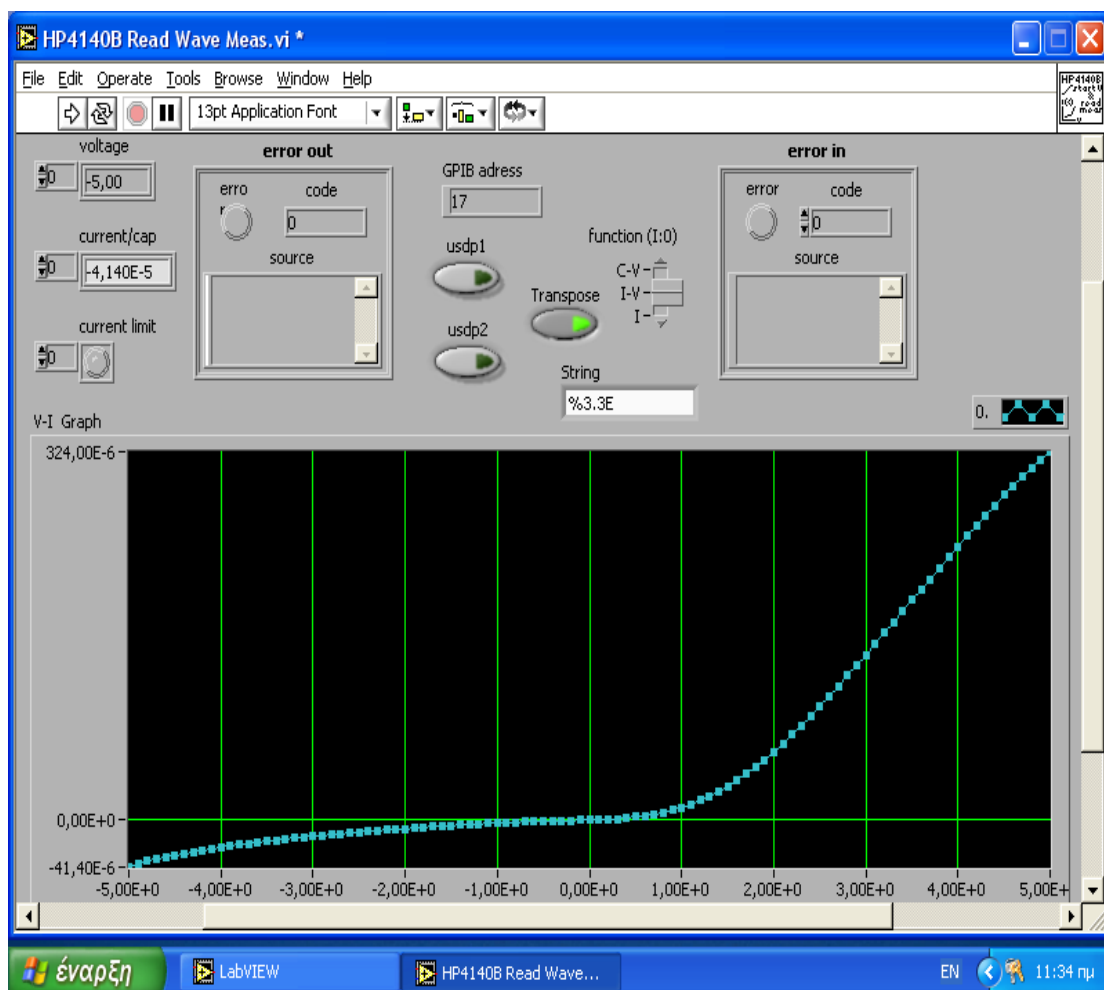
Σχήμα 5.4: Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο που παρατηρήθηκε στην I-V Χαρακτηριστική της ίδιας διάταξης.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.14 από τιμές τάσης πόλωσης  $V_B = 0-3V$  οι τιμές ρεύματος είναι **αρνητικές** εκδηλώνοντας γνήσια περίπτωση φωτοβολταϊκής συμπεριφοράς μιας και η Ισχύς που εμφανίζεται στην διάταξη κατά την διαδικασία μέτρησης υπό φώς είναι αρνητικής τιμής  $P = V_L|_{(0V-3V)} \times I_L|_{(0V-3V)} < 0$ .

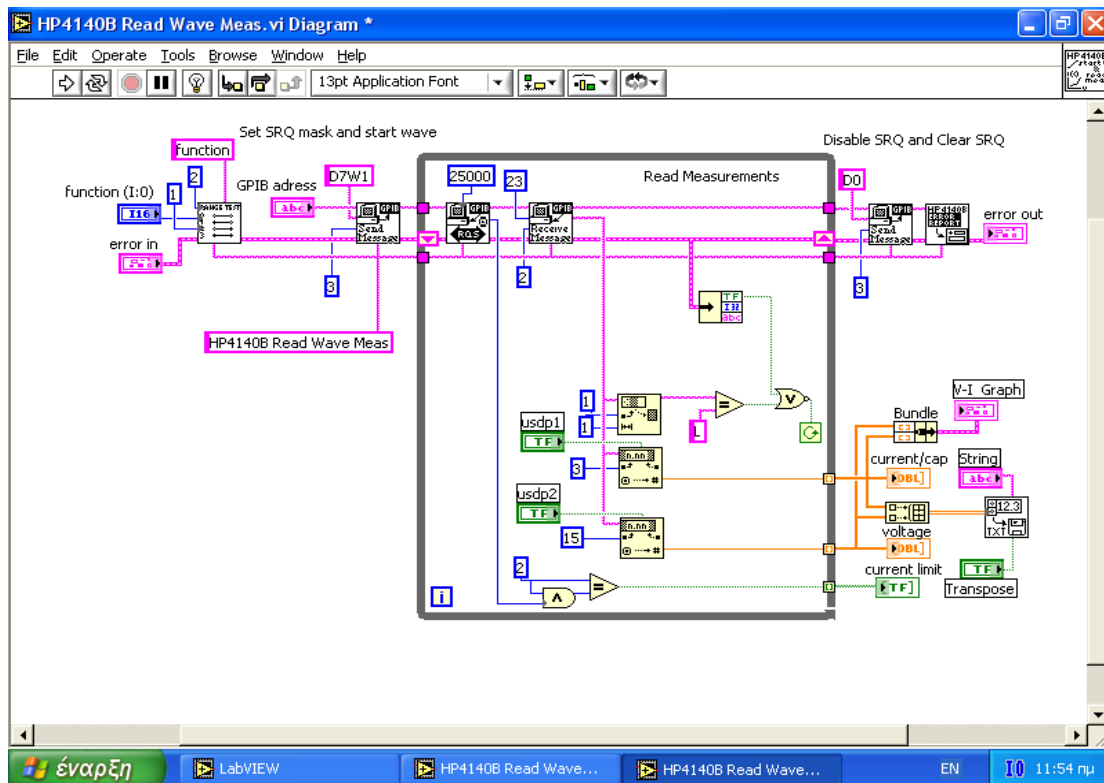
## 5.5 Διαδικασία Μετρήσεων.

Η διαδικασία που πάρθηκαν οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης περιλαμβάνει την υλοποίηση λογισμικού προγράμματος το οποίο θα διεκπεραίωσε την δυνατή διεπικοινωνία ενός Η/Υ με ένα HP 4140B picoΑμπερομέτρου/ Πηγής Συνεχούς Ρεύματος (pA / DC Voltage Source) συνδεδεμένων μέσω GPIB (General Purpose Instrument Bass).

Έτσι ένα πρόγραμμα μετρήσεων υλοποιήθηκε με χρήση Labview 6.1 της Texas Instruments ώστε να δίνει εντολή έναρξης λειτουργίας του pico-Ameter που θα ήταν υπεύθυνο για την διαδικασία μέτρησης ως αυτό είχε προγραμματιστεί από τον χρήστη. 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).



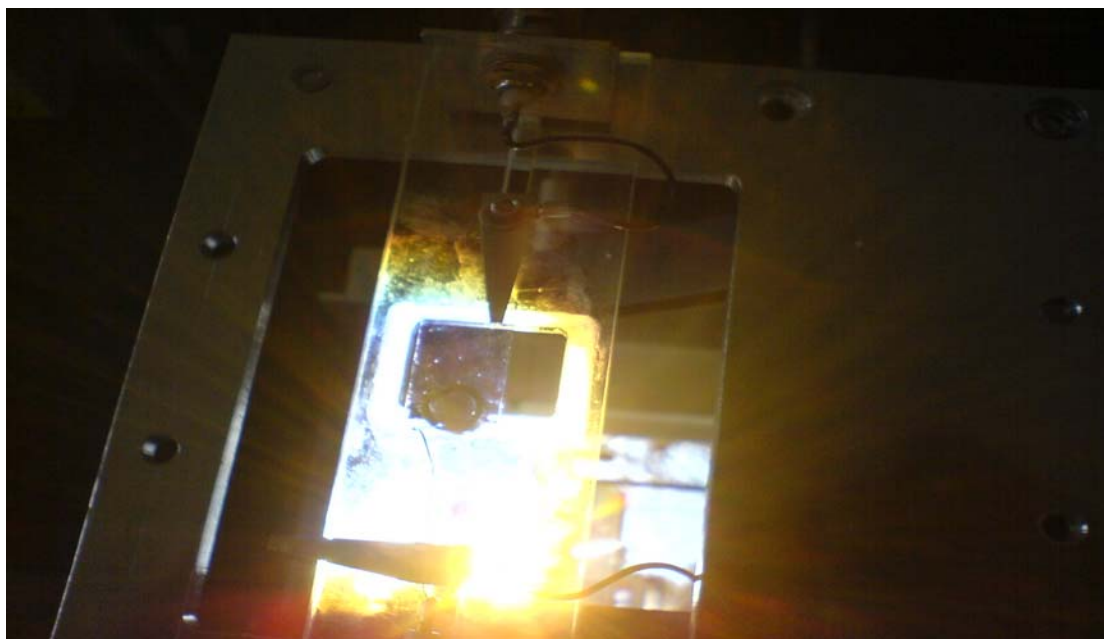
Σχήμα 5.5 : Λογισμικό Πρόγραμμα Μετρήσεων Labview 6.1 (Block Diagram).



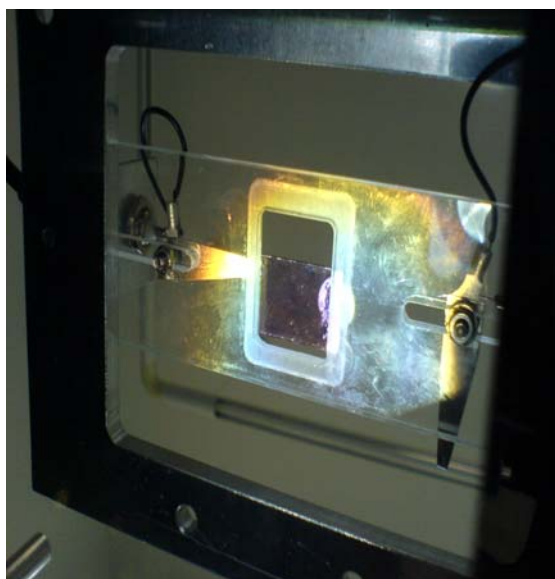
Σχήμα 5.6 : Λογισμικό Πρόγραμμα Μετρήσεων Labview 6.1 (Wiring Diagram).

### 5.5.1 Αήψεις Μετρήσεων.

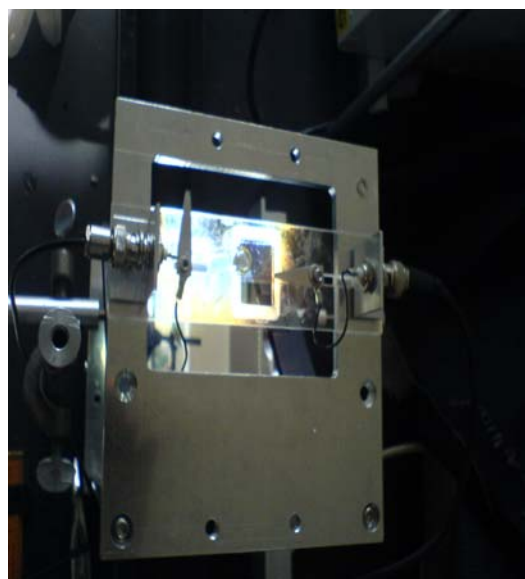
Αποτελέσματα πάρθηκαν βάση τεχνητού φωτός  $100\text{mW/cm}^2$  AM1.5 αλλά και πραγματικού ηλιακού φωτός ( $850\text{W/m}^2$  AM1) που εισάχθηκε με χρήση του ηλιοστάτη που διαθέτει το Φωτοβολταϊκό Πάρκο του ΤΕΙ Ηρακλείου.



Εικόνα 5.23: Μέτρηση με ηλιακό φώς (Φ/Β Πάρκο ΤΕΙ Κρήτης).



Εικόνα 5.14: Κάτω όψη διάταξης μετρήσεων.

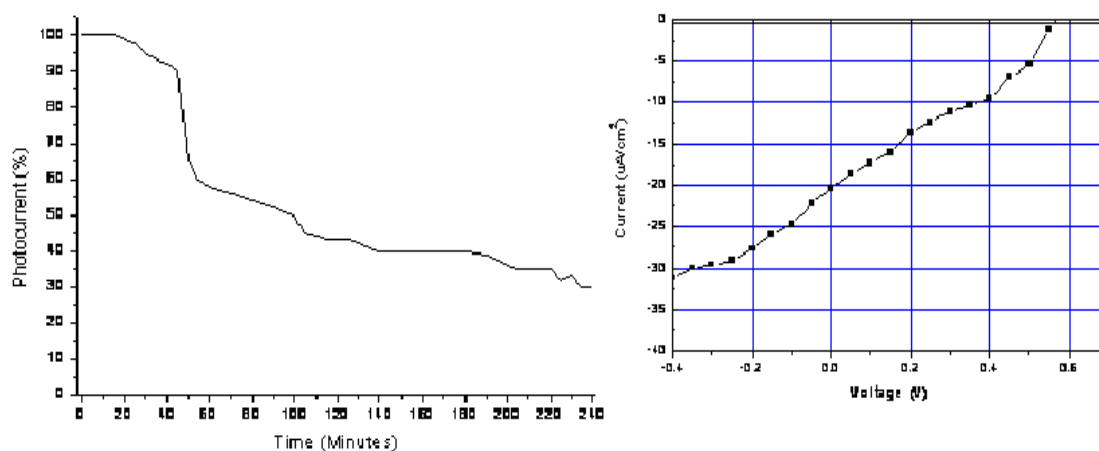


Εικόνα 5.15: Άνω όψη διάταξης μετρήσεων.

Συγκριτικά τα αποτελέσματα δεν διέφεραν αρκετά μεταξύ τους, αλλά υπήρχε διαφορά στο ποσοστό των δειγμάτων που λειτούργησαν υπό τεχνητό φως (περισσότερα δείγματα έδειξαν φωτοβολταϊκό φαινόμενο) σε σχέση με αυτά που μετρήθηκαν σε ηλιακό φως. Αυτό οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στην ευεσθησία των οργανικών ηλιακών κυττάρων τα οποία ως γνωστό εμφανίζουν μικρό χρόνο ζωής-λειτουργίας, καθώς αυτή επηρεάζεται από το φαινόμενο της φωτοοξείδωσης, που συμβαίνει όταν η διάταξη εκτεθεί στο περιβάλλον.

Ακόμη αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι όσο περισσότερες μετρήσεις παρθούν από μία συγκεκριμένη φωτοβολταϊκή διάταξη τόσο η απόδοσή της μειώνεται σε σχέση με τις δύο πρώτες, που θεωρούνται οι πιο αξιόπιστες, λόγω γήρανσης της διάταξης που επισπένεται κυρίως όταν αυτή βρίσκεται υπό φωτισμό.

Έτσι οι μετρήσεις στράφηκαν στην επίδραση της ακτινοβολίας στον τρόπο γήρανσης των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, δηλαδή στον ρυθμό μείωσης του παραγόμενου φωτορεύματος σε σχέση με το χρόνο που η φωτοβολταϊκή διάταξη φωτοβολείται.



Σχήμα 5.7 : Χαρακτηριστική φωτορεύματος (%) - χρόνου έκθεσης διάταξης σε τεχνητό φως.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στα πρώτα 18-20 πρώτα λεπτά της διαδικασίας του πειράματος το ρεύμα παραμένει αμετάβλητο με αρχική τιμή  $I_{SC} = 1.25\mu A/cm^2$   $V_{OC} = 0.55V$ . Στα επόμενα 30 λεπτά παρουσιάζει σχεδόν σταδιακή μείωση ως το 90% της ονομαστικής του τιμής, ενώ στα επόμενα 5 λεπτά είναι εμφανέστατη η ραγδαία μείωση του φωτορεύματος στο 60% του ονομαστικού του.

Για τα 55 λεπτά που ακολουθούν παρατηρείται σταθερή μείωση του φωτορεύματος ως το μισό (50%) του αρχικά μετρούμενου. Εντός των επόμενων 40 λεπτών το φωτόρευμα χάνει ακόμη ένα ποσοστό 10% της αξίας του, ενώ είχε παραμείνει σταθερό για περίπου 15 λεπτά (115-130 λεπτά).

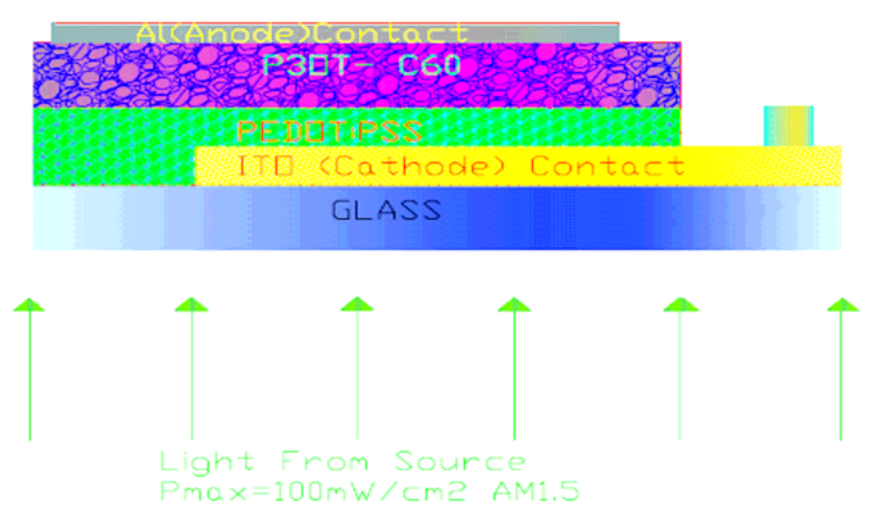
Στα επόμενα 40 λεπτά παρατηρείται σταθεροποίηση του φωτορεύματος στο 40% του αρχικά μετρούμενου. Εντός της τελευταίας ώρας το φωτόρευμα έχει μειωθεί στο 30% της ονομαστικής του τιμής.

Αναλυτικότερα παρατηρείθηκε σταδιακή μείωση στα πρώτα 35 λεπτά της τελευταίας ώρας στο 35% της ονομαστικής τιμής του φωτορεύματος ενώ για τα επόμενα 15 λεπτά αυτό παρέμεινε σταθερό. Στα επόμενα 5 λεπτά σημειώθηκε μείωση στο 32% του ονομαστικού του, αντιθέτως με τα 5 λεπτά που ακολούθησαν σημειώθηκε μικρή αύξηση περίπου στο 34%. Στα τελευταία 10 λεπτά σημειώθηκε μείωση στο 30% του φωτορεύματος.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>:

### Μονοστρωματικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Single Layer Photovoltaic Devices).

Σε αυτό το κεφάλαιο ερευνώνται οι ιδιότητες των μονοστρωματικών φωτοβολταϊκών συσκευών κατασκευασμένες από  $P_3OT$  και  $P_3HT$ . Στην απλούστερη μορφή του, ένα οργανικό φωτοβολταϊκό κύτταρο αποτελείται ένα ενιαίο πολυμερές στρώμα που τοποθετείται ανάμεσα σε δύο διαφορετικών (υλικών) ηλεκτρόδια. Τα φωτόνια μπορούν να εισέρθουν στο κύτταρο κατευθείαν η διαφανή επαφή (ITO) και να δημιουργήσουν εξιτόνια κατά την απορρόφηση του φωτός στο οργανικό υλικό. Κατόπιν τα εξιτόνια χωρίζουν στις διεπαφές πολυμερούς/ηλεκτροδίου ή/και στις παγίδες και συλλέγονται από τα ηλεκτρόδια.



Σχήμα 5.1: Σχηματική Μορφολογία Οργανικής Φωτοβολταϊκής Διάταξης .

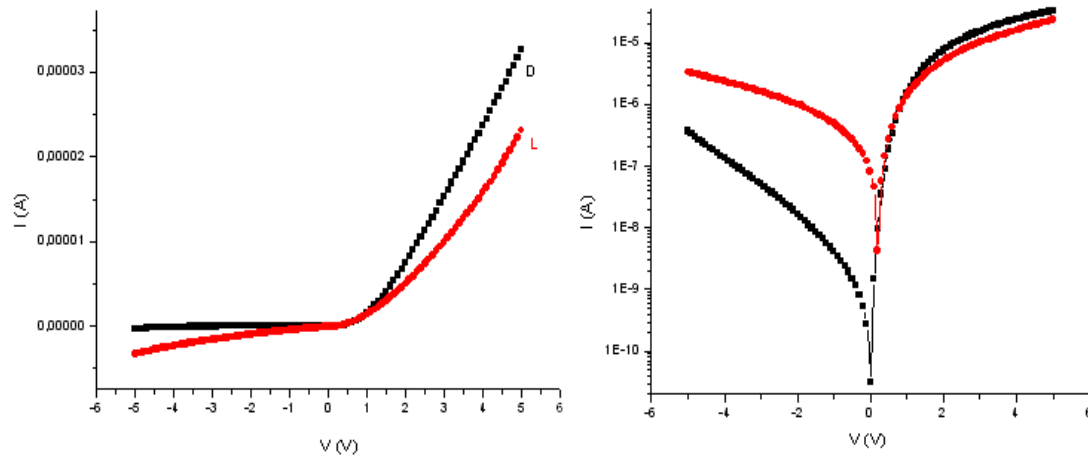
### 5.1 Εισαγωγή.

Τα δυο υλικά  $P_3OT$  και  $P_3HT$  έχουν παρατηρηθεί για τις ιδιότητές να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία καθώς αυτή πέφτει επάνω τους, καθώς και για τις ιδιότητές τους να άγουν φορτίο. Οι συσκευές προετοιμάστηκαν με επένδυση εκ περιστροφής ή/και εναπόθεση σταγόνας μείγματος  $P_3OT$  (ή  $P_3HT$ ) -  $CHCl_3$  +  $C_{60}$  -  $CHCl_3$ , ( $CHCl_3$ =Χλωροφόρμιο) επάνω σε υπόστρωμα ITO που θα χρησιμοποιηθεί ως επαφή (συλλογή οπών) σε γυαλί και αφού στέγνωσαν τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε θερμαινόμενη εστία σε θερμοκρασία  $T = 80^\circ C$  για  $10min$ . Έπειτα ηλεκτρόδια αλουμινίου μέσω εναπόθεσης με εξάτμιση 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.



## 5.2 Χαρακτηριστικά Ρεύματος-Τάσης (Current-Voltage Characteristics).

Τα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης μιας συσκευής *ITO/P<sub>3</sub>OT/Al* παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2. Σ' αυτή την εργασία, η θετική πολικότητα αντιστοιχεί στο *ITO* όντας θετικό σχετικά με τη χαμηλή συνάρτηση μεταφοράς (*workfunction*) της μεταλλικής επαφής, και αυτή η κατάσταση αναφέρεται σαν ορθής φοράς.



Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστικές I-V (αριστερά ημιλογαριθμική χαρακτηριστική) συσκευής  $P_3OT-CHCl_3 + C_{60}-CHCl_3$ .

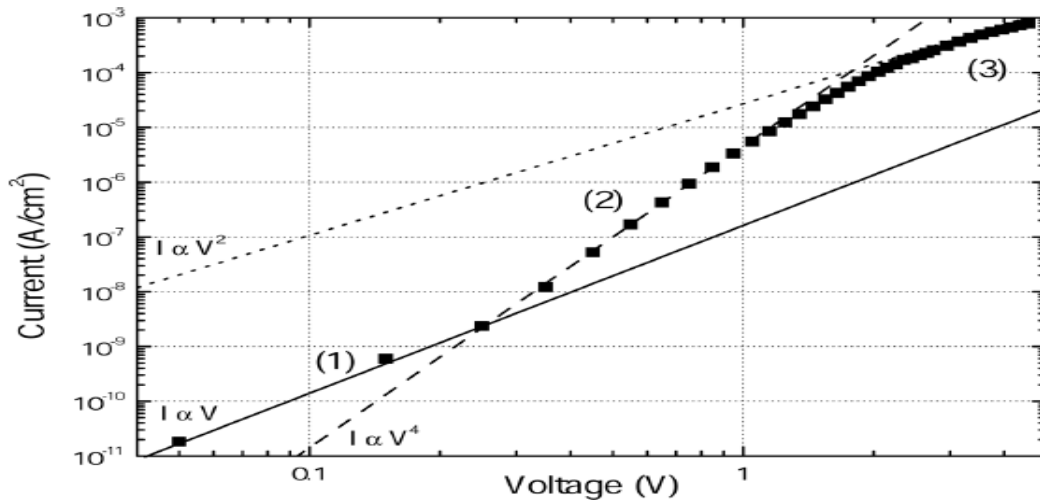
Το ρεύμα σκότους είναι αρκετά υψηλότερο στην ορθή φορά απ' την ανάστροφη, εκεί λαμβάνει χώρα μία απότομη ανύψωση στο ρεύμα σε περίπου 0.4V (τάση επαφής=Build in Voltage).

Ρίχνοντας λευκό φως ( $AM1.5, 100mW/cm^2$ ) μέσω της πλευράς της επαφής του *ITO*, σε ανάστροφη τάση  $V_B = -1V$ , το ρεύμα αυξάνεται παραπάνω από μία τάξη μεγέθους από  $1.2 \times 10^{-10}$  έως  $6.5 \times 10^{-8}$ .

Η τάση ανοικτού κυκλώματος,  $V_{oc} = 0,35V$  και πυκνότητα του ρεύματος βραχυκυκλώσεως,  $I_{sc} = 9.8 \mu A/cm^2$ . Η  $V_{oc}$  της διόδου είναι κοντά στη διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς των δύο ηλεκτροδίων, τα οποία είναι περίπου 4.3eV και 4.7eV για το *Al* και *ITO* αντίστοιχα. Ο παράγοντας πλήρωσης του κυττάρου είναι  $FF = 0.34$  και υπολογίζεται από την *I-V* καμπύλη υπό φως, σχήμα 5.2. Η αποδοτικότητα ισχύος κάτω από τον ηλιακό προσομοιωτή είναι ακόμη πιο χαμηλή της τάξης  $10^{-4}\%$ .

Αυτό συμβαίνει διότι η διαδικασία διαχωρισμού των εξιτονίων που εμφανίζεται στην ετεροεπαφή πολυμερές/μέταλλο δεν είναι αρκετά αποδοτική. Επίσης η επίδραση των προσμείξεων, όπως το οξυγόνο ( $O_2$ ), τα οποία ενεργούν ως παγίδες των μεταναστευόντων εξιτονίων και του κακού συνδυασμού μεταξύ του φάσματος απορρόφησης του πολυμερούς ( $P_3OT$  ή  $P_3HT$ ) και του φάσματος που εκπέμπει ο ηλιακός προσομοιωτής, που το καθιστά σημαντικό περιοριστικό παράγοντα.

Το σχήμα 5.3 παρουσιάζει διπλή λογαριθμική σχεδίαση της ίδιας *I-V* χαρακτηριστικής. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κλίσεις που προσαρμόζουν τα χαρακτηριστικά υπό συνθήκες σκότους κατά την ορθή πόλωση τάσης. Για τις τάσεις μέχρι 0,25 V (1), το ρεύμα και η τάση υπακούν τον Νόμο του Ohm και μάλιστα σε άμεση αναλογία. Για τις τάσεις μεταξύ 0,25V- 1,05V, σχετίζονται ως  $I \propto V^4$  (2), ενώ, για τις τάσεις μεγαλύτερες από 1,05 V, βρίσκουμε μία σχέση  $I \propto V^2$  (3).



Σχήμα 5.3 :Χαρακτηριστική Καμπύλη I-V μίας φωτοβολταϊκής συσκευής ITO/P<sub>3</sub>OT/Al υπό συνθήκες σκότους, σχεδιασμένη σε λογαριθμική κλίμακα.

Κατά την **Εξίσωση Mott-Gurney** (γνωστή και ως **Child's Law**) για τον περιορισμό του ρεύματος από τον χώρο που δεν καταλαμβάνουν οι παγίδες ηλεκτρονίων, το ρεύμα της διόδου δίνεται ως:

**α) για χαμηλές τιμές τάσεων:**

$$I = e p_o \mu_p \frac{V}{d} \quad \text{ή} \quad I \propto \frac{V}{d} \quad \text{ΕΞ 5.1}$$

όπου  $\mu_o$  εκφράζει την κινητικότητα των οπών (για πολυμερές p-τύπου),  $p_o$  δηλώνει το ισοζύγιο της πυκνότητας των οπών και  $d$  το πάχος του στρώματος του πολυμερούς,

**β) για τις υψηλές τιμές τάσεων:**

$$I = \frac{9}{8} \epsilon_o \epsilon_r \mu_o \frac{V^2}{d^3} \quad \text{ή} \quad I \propto \frac{V^2}{d^3} \quad \text{ΕΞ 5.2}$$

όπου, η  $\epsilon_o$  η ηλεκτρομαγνητική διαπερατότητα του κενού και  $\epsilon_r$  η ηλεκτρομαγνητική διαπερατότητα του αέρα.

Εντούτοις η παρουσία των παγίδων ηλεκτρονίων μπορεί να οδηγήσει σε μια ακόμα ισχυρότερη εξάρτηση του περιορισμού του μεγέθους της τάσης προτού να υπακούσει τις ανωτέρω εξισώσεις παγίδων. Το εύρος από 0.15-1.05 V μπορεί να δηλώσει την περιοχή που η παγίδευση ηλεκτρονίων κυριαρχεί. Στις υψηλές τάσεις, εξίσωση 5.2 η κινητικότητα των οπών ανέρχεται σε  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

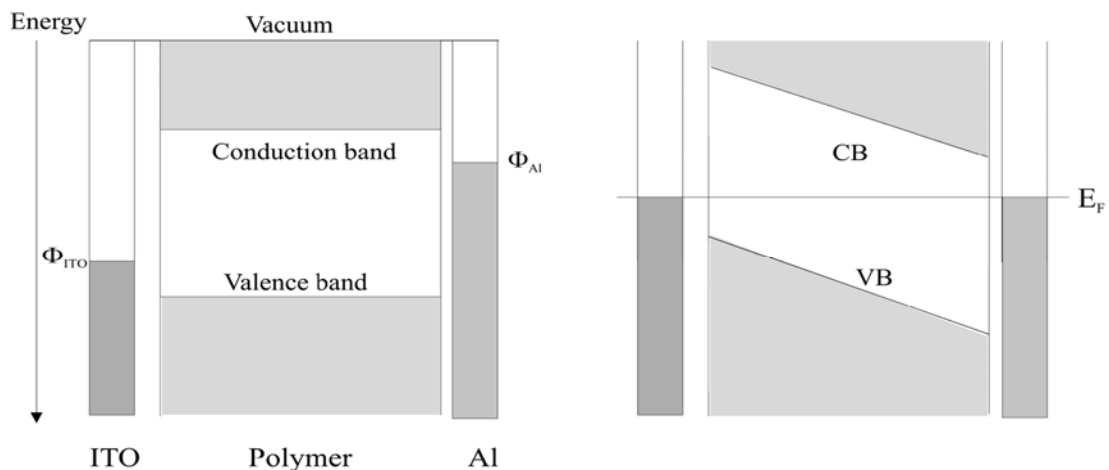
Ένα καλό μοντέλο για να περιγράψει τη φωτοδίοδο P<sub>3</sub>OT είναι αυτό του Μετάλλου-Μονωτή-Μετάλλου (Metal Insulator Metal), που ανακαλύφθηκε από τον Parker για τις φωτοδιόδους (LEDs). Το πολυμερές σώμα υποτίθεται ότι είχε ένα αμελητέο ποσό ενδογενών μεταφορέων φορτίου και μπορεί επομένως να θεωρηθεί ως μονωτής.

Εντούτοις, υπάρχει μεγάλη συζήτηση σχετικά με την ισχύ αυτού του προτύπου για διόδους βασισμένες σε πολυμερή. Η συμπεριφορά σύμφωνα με το MIM πρότυπο αναμένεται για τα πολυμερή υψηλής καθαρότητας (με λίγες ατέλειες), ενώ για τα χαμηλής καθαρότητας πολυμερή (με πολλές ατέλειες) μια επαφή Schottky στη διεπαφή πολυμερούς/μετάλλου, η οποία θεωρεί ουσιαστικά το πολυμερές σώμα ως ημιαγωγός παρά ως έναν υποτιθέμενο μονωτή. Το πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ημιαγωγός ή ως μονωτής, ανάλογα με το αν η συγκέντρωση του ο μεταφορέας φορτίου είναι επάνω ή κάτω από  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Το πολυμερές P<sub>3</sub>OT που χρησιμοποιείται έχει αγωγιμότητα σκότους ( $\sigma$ )  $10^{-10} \text{ S/cm}$ , ενώ η κινητικότητα των οπών της ( $\mu_h$ ) όπως υπολογίζεται προηγουμένως είναι  $10^{-6} \text{ cm}^2$

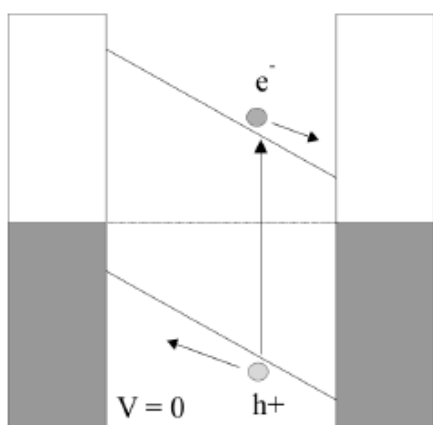
$V^{-1}s^{-1}$  και είναι χαρακτηριστικά δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη αυτής των ηλεκτρονίων. Από αυτά τα στοιχεία ( $\sigma = qn\mu_h$ ), μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι οι μεταφορείς φορτίου, στο σκοτάδι είναι σε μια συγκέντρωση  $n$  από  $10^{15} cm^{-3}$ , το οποίο είναι πάρα πολύ χαμηλό ( $<10^{17} cm^{-3}$ ) για να διαμορφώσει τους φραγμούς *Schottky* μεταξύ της διεπαφής πολυμερούς/μετάλλου. Έτσι, δεν υπάρχει μια επαφή τύπων *Schottky*, αλλά αντ' αυτού ο φραγμός εμφανίζεται να έχει ένα σταθερό πλάτος, που αντιπροσωπεύει ένα στρώμα μόνωσης.

Το Σχήμα 5.5 παρέχει μια σχηματική αντιπροσώπευση των ενεργειακών ζωνών σε μια συσκευή *ITO/P<sub>3</sub>OT/Al*, όπου το *P<sub>3</sub>OT* συμπεριφέρεται ως μονωτής. Η συνάρτηση μεταφοράς του *Al*, και του *ITO*, είναι  $\Phi_{Al} = 4,3 eV$  και  $\Phi_{ITO} = 4.7 eV$  αντίστοιχα. Η *IP* (ισοδύναμη με *HOMO*) και *EA* (ισοδύναμο με *LUMO*) του *P<sub>3</sub>OT* είναι ηλεκτροχημικά καθορισμένες να 'ναι περίπου  $5,25$  και  $2,85eV$  υπό κενό επίπεδο αντίστοιχα. Η *EA* υπολογίστηκε από την αφαίρεση της οπτικής ενέργειας χάσματος  $E_g = 2,4eV$  από την τιμή *IP* που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τα στοιχεία ενός κυκλικού βολταμογράμματος (voltammogram). Στη συσκευή *ITO/P<sub>3</sub>OT/Al*, το εμπόδιο στην έγχυση οπών ηλεκτρονίων είναι  $0.55eV$  και  $1.45eV$  αντίστοιχα.



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων σε ένα οργανικό (πολυμερικό) φωτοβολταϊκό. Πριν τα υλικά τοποθετηθούν σε επαφή (Αριστερά) και κατόπιν τοποθετηθούν σε επαφή μεταξύ τους, χωρίς να είναι υπό (εξωτερική) τάση (Δεξιά).

Η *MIM* εικόνα χρησιμοποιείται για να εξηγήσει τα χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης στο σκοτάδι και κάτω από το φωτισμό, παρακάτω παρέχεται μια σχηματική αντιπροσώπευση των *Ζωνών Ενέργειας* σε μια πολυμερική συσκευή υπό τις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας μέσα στη *MIM* εικόνα.

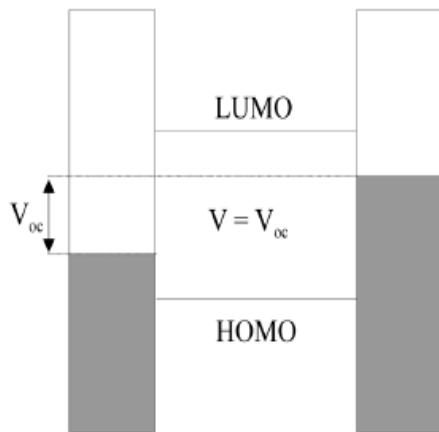


Σε κατάσταση βραχυκύκλωσης Σχήμα 5.5α, οι σχετικές θέσεις της ενέργειας ηλεκτροδίων

μετατοπίζονται, τα επίπεδα *Fermi* εξισώνονται και οι Ζώνες είναι υπό κλίση.

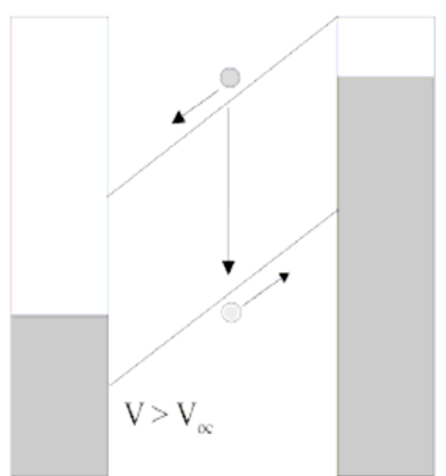
Η διαφορά στις λειτουργίες εργασίας ηλεκτροδίων δημιουργεί ένα εσωτερικό πεδίο στο πολυμερές στρώμα ίσο με  $(\Phi_{ITO} - \Phi_{Al})/d$ , όπου το  $d$  το πάχος του πολυμερούς στρώματος και το  $\Phi_{ITO}$  και  $\Phi_{Al}$  είναι οι *συναρτήσεις μεταφοράς* (*workfunctions*) των επαφών *ITO* και *Al* αντίστοιχα. Αυτό το πεδίο τραβά τα ηλεκτρόνια από το στρώμα του πολυμερούς προς το *Al* και τις οπές προς το *ITO*.

Σχήμα 5.5α : Υπό κατάσταση Βραχυκύκλωσης οι  $h^+$  μεταφέρονται στο *ITO* ενώ τα  $e^-$  στο *Al*.



Κατά την ανοικτοκύκλωση και υπό φωτισμό, Σχήμα 5.5β, στο οποίο τα παραγόμενα φορτία δεν παρουσιάζουν καμία προτιμημένη κατεύθυνση. Στην ιδανική κατάσταση η τάση ανοικτού κυκλώματος απαλείφει την διαφορά δυναμικού των επαφών και οι ζώνες είναι επίπεδες. Η μέγιστη τάση  $V_{OC}$  ανοικτού κυκλώματος, που θα παρατηρήσουμε, θα πρέπει να είναι ίση με τη διαφορά της *συνάρτησης μεταφοράς* μεταξύ των δύο επαφών. Στην περίπτωση *ITO* και του *Al*, πρέπει να είναι κατά προσέγγιση 0.4 V.

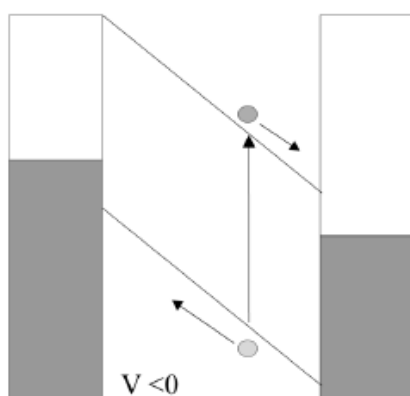
Σχήμα 5.5β : Στην ανοικτοκύκλωση η τάση  $V_{OC}$  στο MIM σχήμα είναι ίση με την διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς μεταξύ των ηλεκτροδίων.



Η εφαρμογή μιας αυξανόμενης θετικής τάσης στο *ITO* μειώνει τον εσωτερικό πεδίο Σχήμα 5.5γ, μέχρι οι ζώνες να γίνουν τελείως επίπεδες, όταν μια τάση ίση με τη διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς στο πολυμερές επιτυγχάνεται και το εσωτερικό πεδίο είναι μηδέν. Δεδομένου ότι η τάση αυξάνεται επάνω από αυτό το σημείο οι ζώνες άρχισαν να "γέρνουν" στην αντίθετη κατεύθυνση, έτσι τα ηλεκτρόνια εντός της ταινίας του πολυμερούς ωθούνται προς την επαφή *ITO*. Εδώ ευνοείται το φαινόμενο της διαχύσεως (*Tunneling*) και τα ηλεκτρόνια εγχέονται από το μέταλλο στο *P3OT LUMO*, ενώ οι οπές από το *ITO* στο *HOMO*.

Σχήμα 5.5γ : Κατά την πόλωση ορθής φοράς με τάση που ξεπερνά τη διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς των ηλεκτροδίων η δίοδος τότε ακτινοβολεί

Το παρατηρούμενο *ολικό ρεύμα* "κυριαρχείται" από τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών. Εάν τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανενωθούν ακτινοβολώντας, τότε έχουμε ηλεκτροφωτισμό.



Αντίθετα, η εφαρμογή μιας αρνητικής τάσης στο *ITO* αυξάνει το εσωτερικό πεδίο. Η δίοδος λειτουργεί ως φωτοανιχνευτής (photo detector), δηλ. η θετική επαφή στο μέταλλο (*Al*) και η αρνητική επαφή στο *ITO*. Αυτή η περίπτωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5δ. Τα παρακινημένα

από το φώς (Photoinduced) φορτία είναι επιλεκτικά μεταφερμένα, βοηθούμενα από το εξωτερικό πεδίο, στις επαφές, οι οπές στην επαφή ITO και τα ηλεκτρόνια στη μεταλλική επαφή (Al).

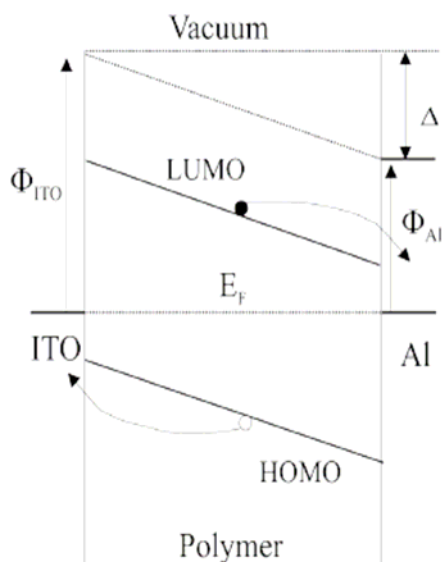
Σχήμα 5.5δ : Κατά την λειτουργία υπό ανάστροφη τάση πόλωσης η οργανική φωτοδίοδος ως φωτοανοιχεντής (αρνητική πολικότητα στην επαφή ITO).

### 5.2.2 Η Επίδραση του Φωτισμού (The Effect of illumination).

Στο οργανικό ηλιακό κύτταρο, η *χαρακτηριστική καμπύλη I-V* υπό την επίδραση φωτισμού εμφανίζεται να *παρεμβάλλεται (intercepts)* με αυτή που μετριέται υπό συνθήκες σκότους. Η εφαρμογή μιας ανάστροφης πόλωσης αυξάνει το φωτόρευμα (*photocurrent*) και αυτό συνδέεται με μια αύξηση στο ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο πολυμερές στρώμα η εφαρμογή ορθής πόλωσης αρχικά μειώνει το φωτόρευμα όπου τελικά αυτό πέφτει σε μηδέν. Αυτό συνδέεται με την εξομάλυνση των ζωνών στην συσκευή, και σε ποιο σημείο το εξωτερικό πεδίο αντισταθμίζει εντελώς το εσωτερικό πεδίο της ετεροεπαφής.

Το εσωτερικό πεδίο ακυρώνεται και ο διαχωρισμός των εξιτονίων, στα φορτία τους, στη δίοδο καταστέλλεται. Η αύξηση του πεδίου πέρα από την τάση αντιστρέφει την πολικότητα του φωτορεύματος. Αυτό οφείλεται στις Ζώνες που "γέρνουν" στην αντίθετη κατεύθυνση.

Μια απλή εξήγηση της εξάρτησης του πεδίου από το φωτόρευμα είναι ότι το φωτόρευμα ελέγχεται από την εξάρτηση της τάσης της κινητικότητας των πολαρονίων (*polaron mobility*) εντός του πολυμερικού στρώματος (το φωτόρευμα αυξάνεται ανάλογα του ηλεκτρικού πεδίου,  $J = \sigma E$ ). Το φωτόρευμα είναι περιορισμένο από τη μεταφορά φορτίου, που προκύπτει από το διαχωρισμό των εξιτονίων (*exciton dissociation*), στο πολυμερές στρώμα. Τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια ενεργούν ως κέντρα επανασυνδιασμού για τις κινούμενες οπές, και έτσι προκαλούν καταστολή του φωτορεύματος. Η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου ενεργοποιεί την εκκένωση των παγίδων, έτσι μειώνεται το ποσοστό επανασυνδιασμού και ενίσχυση του φωτορεύματος.



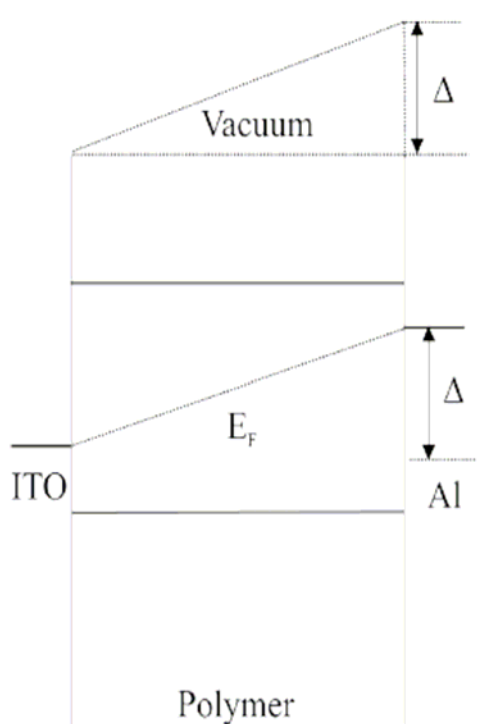
#### 5.2.2.1 Τάση Ανοικτού Κυκλώματος (Open Circuit Voltage).

Το φωτόρευμα μηδενίζει στην εφαρμογή μίας μικρής τάσης ορθής φοράς. Η ορθή πόλωση υποτίθεται ότι είναι ίση στο μέγεθος με την τάση ανοικτού κυκλώματος, η διαφορά δυναμικού μετράται όταν ένα βολτόμετρο

υψηλής σύνθετης αντίστασης συνδέεται πέρα από τη φωτιζόμενη συσκευή.

Στο σκοτάδι, κατά την ανοικτοκύκλωση και την βραχυκύκλωση, οι ενέργειες Fermi των δύο ηλεκτροδίων ευθυγραμμίζονται και οι ζώνες κάμπτονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7α. Η απορρόφηση των φωτονίων δημιουργούν εξιτόνια που διαχωρίζονται και τα χωρισμένα φορτία κινούνται από την επιρροή του ενσωματωμένου πεδίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7α.

Σχήμα 5.6α : Υπό συνθήκες σκότους οι ενέργειες Fermi των δύο ηλεκτροδίων ευθυγραμμίζονται και οι ζώνες κάμπτονται, εισάγοντας την τάση επαφής  $\Delta$ , που ισοδυναμεί με την διαφορά των συναρτήσεων μεταφοράς των δύο ηλεκτροδίων.



Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην επαφή *Al*, και οι οπές γίνονται αποδεκτές από την επαφή *ITO*. Δεδομένου ότι όσο περισσότερα φωτόνια απορροφώνται, οι ζώνες ενέργειας συνεχίζουν να "ισιώνουν". Αυτή η διαδικασία είναι πιθανό να συνεχιστεί έως ότου είναι να ζώνες οριζοντιοποιηθούν τελείως, σ' αυτό το σημείο το ηλεκτρικό πεδίο στο φωτοβολταϊκό κύτταρο μηδενίζεται και δεν υπάρχει κατευθυντήρια δύναμη για το χωρισμό των φορτίων, αυτό το σενάριο δίνεται στο σχήμα 5.7γ. Σ' αυτό το σημείο, υπό τον όρο ότι δεν υπάρχει κανένα ενδιάμεσο εμπόδιο μεταξύ των ηλεκτροδίων και του πολυμερούς στρώματος, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ των συναρτήσεων μεταφοράς των επαφών (η τάση επαφής  $\Delta$  /contact potential  $\Delta$ ).

Σχήμα 5.6β : Υπό φωτισμό οι Ζώνες ισιώνουν, καθώς τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια διαχωρίζονται και τα φορτία μεταφέρονται στις επαφές δημιουργώντας μία διαφορά δυναμικού ίση της τάσης επαφής που αναπτύσσεται μεταξύ ηλεκτροδίων και πολυμερούς στρώματος.

### 5.3 Συμπεράσματα:

Σε αυτό το κεφάλαιο, φωτοβολταϊκές συσκευές βασισμένες σε συζυγή πολυμερή, *P<sub>3</sub>OT* και *P<sub>3</sub>HT* ερευνήθηκαν, των οποίων τα χαρακτηριστικά συζητήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρότυπο *MIM*. Οι *ITO/P<sub>3</sub>OT/Al* φωτοβολταϊκές συσκευές παρουσίασαν πολύ καλά χαρακτηριστικά και σαφή φωτοαντίδραση (photoresponse).

Εντούτοις, η αποδοτικότητα ισχύος ήταν πολύ χαμηλή της τάξεως  $10^{-4}\%$ , που δηλώνει ότι ο διαχωρισμός εξιτονίων δεν είναι αρκετά ικανοποιητικός. Τα εξιτόνια μέσα το πολυμερές διαχωρίζονται είτε στη διεπαφή *ITO/πολυμερές*, είτε στις παγίδες.

## **5.4 Στοιχεία Βασισμένα σε Μείγματα Πολυμερών-Νανοδομών Devices Based on Polymer - Nanostructures Blends.**

Σε αυτό το κεφάλαιο ερευνώνται οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες που εμφανίζονται σε Φωτοβολταϊκά στοιχεία που υλοποιούνται από την σύνθεση SWNTs και Συζυγών Πολυμερών όπως το P3OT και το P3HT, και επισημαίνεται ότι αυτό το είδος αλληλοδιαπερατού δικτύου παρέχει τις απαραίτητες συνδέσεις για την αποδοτικότητα του χωρισμού των φορτίων και της συνέχειας των διαβάσεων για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών.

### **5.4.1 Εισαγωγή.**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο φάνηκε ότι η φωτοβολταϊκή απόδοση των μονοστρωματικών πολυμερών συσκευών περιορίζεται από τη χαμηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και το φτωχό διαχωρισμό και μεταφορά φορτίου. Εδώ, περιγράφουμε έναν νέο τρόπο να αντιμετωπίσουμε αυτά τα προβλήματα - το σχηματισμό ενός αλληλοδιαπερατού μίγματος πολυμερών χορηγών ηλεκτρονίων και μη-πολυμερών (άνθρακας nanotubes) αποδεκτών ηλεκτρονίων.

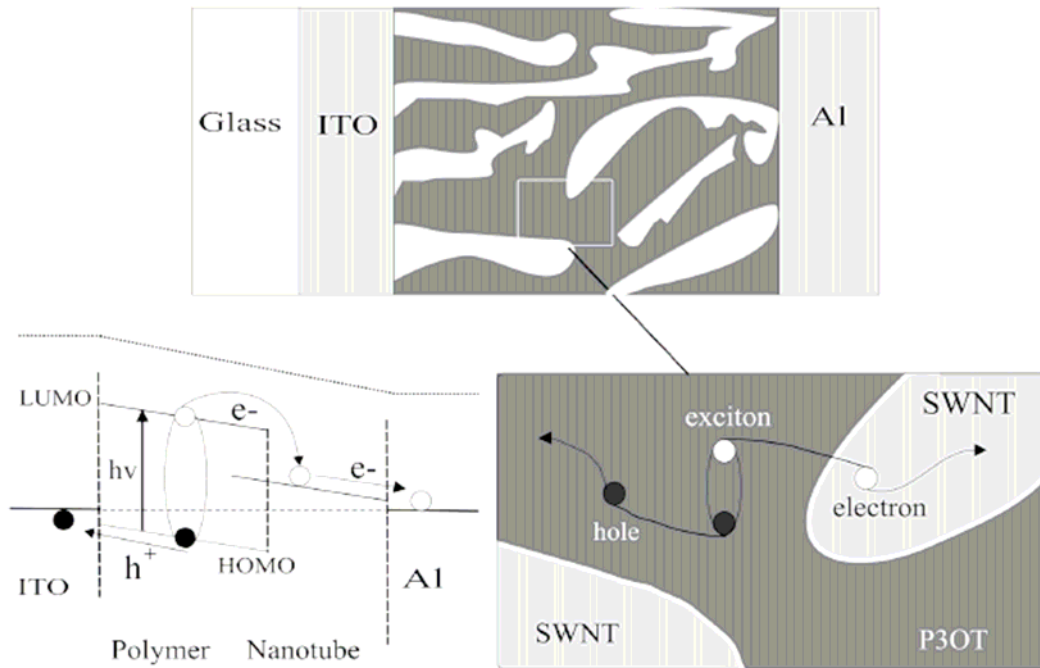
Δημιουργώντας μίγμα υλικού χορηγών και αποδεκτών σε αυτές τις συσκευές, επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός φορτίων λόγω μιας ζώνης που αντισταθμίζεται στη διεπαφή και τη συλλογή επειδή από την ύπαρξη ενός συνεχούς δικτύου κατά μήκος του οποίου τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να ταξιδέψουν μέσω του αποδέκτη ηλεκτρονίων και του χορηγού ηλεκτρονίων, προς τις αντίστοιχες επαφές.

Κατ' αυτό τον τρόπο, το μίγμα μπορεί να θεωρηθεί ως δίκτυο των ετεροεπαφών χορηγών και αποδεκτών που επιτρέπουν τον αποδοτικό διαχωρισμό των εξιτονίων και ισορροπημένη διπολική μεταφορά σε όλο τον όγκο του. Από την ανακάλυψη της φωτοδιεγερόμενης (photoinduced) μεταφοράς φορτίου μεταξύ των συζυγών πολυμερών σωμάτων (ως χορηγούς) και της Φουλλερίνης (Buckminster Fullerene) του  $C_{60}$  και τα παράγωγά του (ως αποδέκτες), διάφορες αποδοτικές φωτοβολταϊκές διατάξεις που χρησιμοποιούν έναν συνδυασμό από το πολυμερές σώμα και fullerenes έχει κατασκευαστεί.

Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίων σ' ένα πολυμερές που περιέχει Φουλλερίνες παρέχει το κίνητρο για την έρευνα της χρήσης SWNTs ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Εδώ, το P<sub>3</sub>OT ενεργεί σαν φωτοδιεγερόμενος δότης ηλεκτρονίων, και συνδυάζεται με SWNTs, που ενεργούν σαν αποδέκτες αυτών.

### **5.4.2 Διαχωρισμός Εξιτονίων (Exciton Dissociation).**

Αποδοτικός διαχωρισμός εξιτονίων αναμένεται στη διεπαφή Πολυμερούς/Νανოსωλήνα. Μεταφορά Φορτίου θα ακολουθούσε έπειτα από τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω του νανοςωλήνα στην επαφή συλλογής ηλεκτρονίων (Al), και οι οπές μέσω του πολυμερούς σώματος στην επαφή συλλογής οπών (ITO), σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.7 : Σχηματικό διάγραμμα που δηλώνει τον τρόπο διαχωρισμού και της ακόλουθης μεταφοράς εξιτονίων σ' ένα διασκορπισμένο μείγμα πολυμερούς-νανοσωλήνα σε φωτοβολταϊκό στοιχείο. Κάτω Αριστερά δηλώνεται ο τρόπος διαχωρισμού των φορτίων.

Προκειμένου να αναλυθεί αποτελεσματικά η διαδικασία διαχωρισμού εξιτονίων στο πολυμερές σώμα/nanotube εξετάζεται η διεπαφή, p-ημιαγωγός/μεταλλική επαφή. Το πολυμερές σώμα P3OT υποτίθεται ότι συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός π-τύπου, δεδομένου ότι η κινητικότητα των οπών είναι πολύ υψηλότερη από την κινητικότητα ηλεκτρονίων του. Ενώ οι CNTs είναι είτε μεταλλικός, είτε ημιαγωγιμοί με μία πολύ μικρή Ζώνη Χάσματος 0,1 έως 0,2 eV.

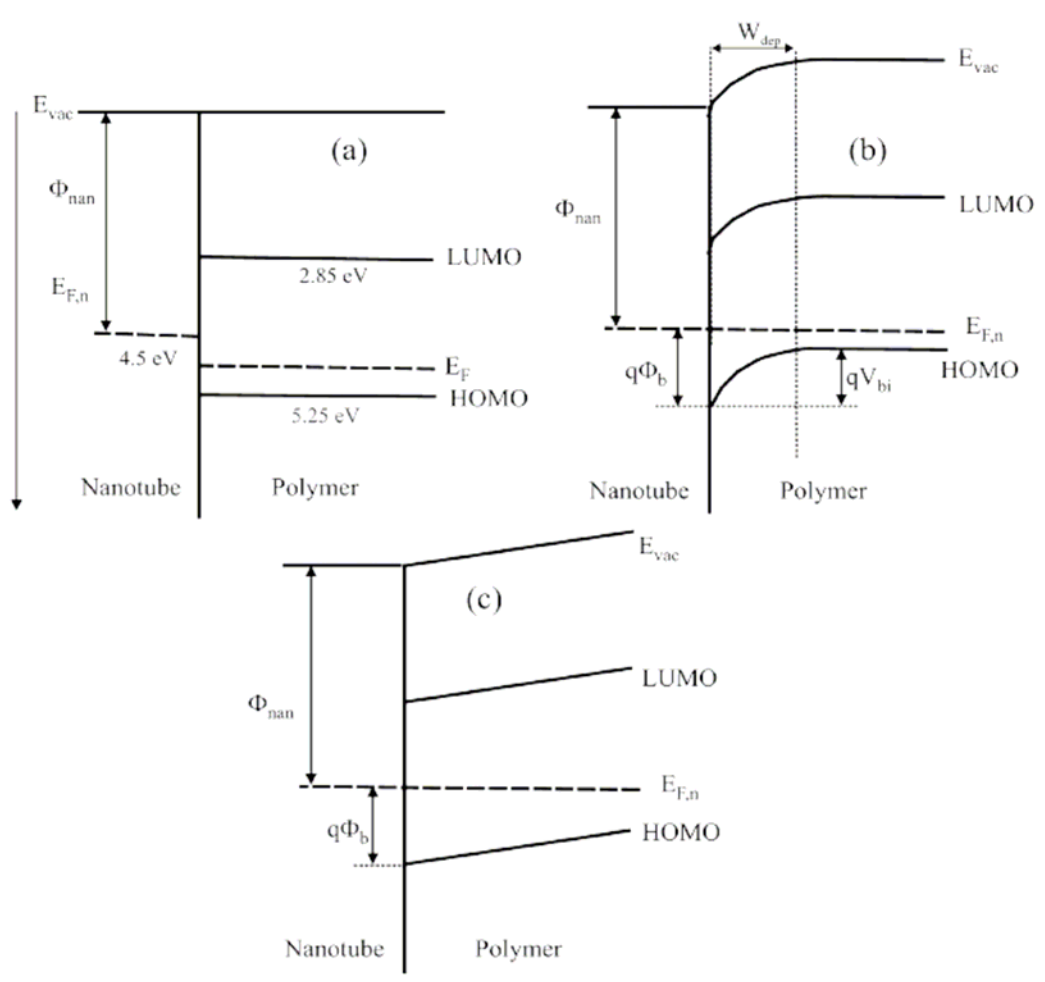
Όταν το πολυμερές (p-ημιαγωγός) έρχεται σε επαφή με το νανοσωλήνα (μέταλλικός), η διαφορά στην ηλεκτροχημική τάσης του πολυμερούς σώματος και της επιφάνειας επαφής του νανοσωλήνα απορρέει στην ισορρόπηση φορτίου στην ετεροεπαφή. Η ηλεκτροχημική τάση του πολυμερούς σώματος τίθεται από τη θέση του επιπέδου του Fermi ( $E_F$ ), ενώ για το νανοσωλήνα, η ηλεκτροχημική τάση επαφής ( $E_{F,n}$ ) είναι ίση με τη συνάρτηση μεταφοράς της (ενέργεια που απαιτείται για να αφαιρέσει ένα ηλεκτρόνιο από το Fermi επίπεδο στο κενό), όπως διευκρινίζεται στο σχήμα 5.9α.

Όταν οι δύο επιφάνειες έρχονται σε επαφή (σχήμα 5.9β), ροή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια με την πιο αρνητική αρχική ηλεκτροχημική τάση στην άλλη, σ' αυτή τη περίπτωση από το νανοσωλήνα στο πολυμερές σώμα, μέχρι οι ηλεκτροχημικές τάσεις και των δύο φάσεων να είναι σε ισορροπία. Σαν αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας μεταφοράς φορτίου, και τα δύο, το πολυμερές και ο νανοσωλήνας χάνουν την αρχική ουδετερότητα τους. Πληθώρα παραγωγής οπών εμφανίζεται στο νανοσωλήνα ενώ μια πληθώρα παραγωγής των ηλεκτρονίων εμφανίζεται στο πολυμερές σώμα. Αυτό καταλήγει σε μια θετική δαπάνη στο μέταλλο και μια συσσώρευση αρνητικών δαπανών στον ημιαγωγό. Αφού ο αριθμός διαθέσιμων επιπέδων ανά ενέργεια μονάδων στο μέταλλο υπερβαίνει τον αριθμό σε ένα πολυμερές σώμα, τα αποδεκτά ηλεκτρόνια δεν αλλάζουν τη θέση του  $E_{F,n}$ .

Αφ' ετέρου, το Fermi επίπεδο του πολυμερούς γίνεται πιο αρνητικό, και η θέση ισορροπίας του Fermi επιπέδου και για τις δύο επιφάνειες είναι ουσιαστικά ίση με η αρχική τιμή του  $E_{F,n}$ .



Η ισορρόπηση μεταφοράς φορτίου (διαχωρισμός φορτίου) προκαλεί την αύξηση ενός ηλεκτρικού πεδίου, η οποία είναι ουσιαστική για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των εξιτονίων στην διεπαφή πολυμερούς/νανοσωλήνα. Αυτό το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να διαχωρίσει τα εξιτόνια στα φορτία που τα αποτελούν εάν η excitation ενέργεια του δεσμού (Εξση Coulomb μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής) είναι μικρότερη από αυτό το ηλεκτρικό πεδίο της επαφής ( $q\Phi_{bi}$ ). Διαφορετικά η μεταφορά φορτίου μπορεί να εκδηλωθεί αν αλλά εξιτόνια δεν χωρίζουν στα φορτία τους και επανασυνδυαστούν τελικά στη διεπαφή.

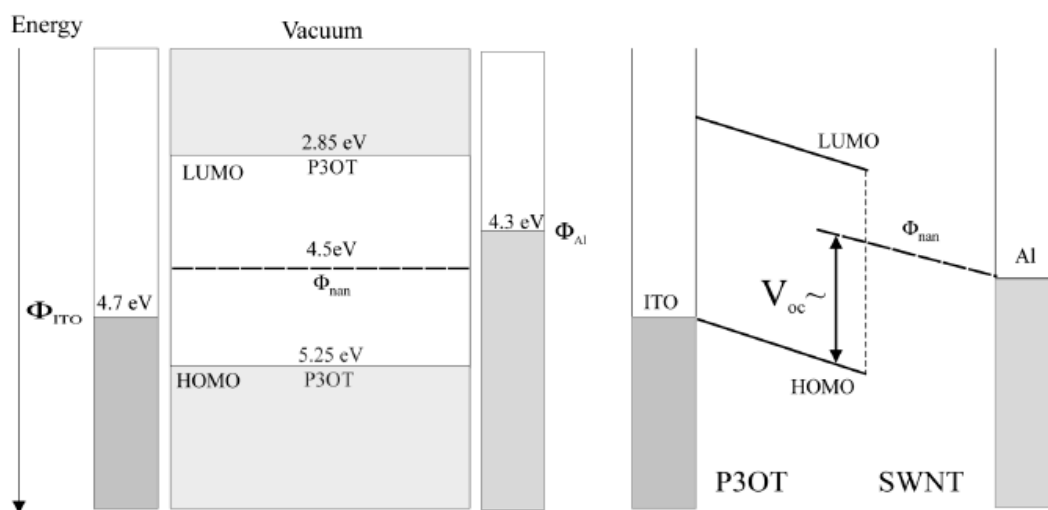


Σχήμα 5.8 a,b,c: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του Νανωσωλήνα-Πολυμερούς που θεωρείται ως σύστημα p-ημιαγωγού/μετάλλου (α) χωριστό το ένα από το άλλο και (β) σε επαφή. Το επίπεδο Fermi είναι το ίδιο σ' ολόκληρη τη σύνδεση. Η παράμετρος  $V_{bi}$  ορίζεται ως το ποσό της κάμψης της ζώνης και καλείται ενσωματωμένη τάση. γ) Η περίπτωση στην οποία το πλάτος απογύμνωσης είναι πολύ μεγαλύτερος από το πάχος της διόδου, σύνδεση μονωτή/μετάλλου.

Το επίπεδο HOMO του P3OT είναι σε 5.25 eV, ενώ η συνάρτηση μεταφοράς του νανωσωλήνα είναι ίσος σε 4.5 eV. Έτσι, το εμπόδιο στην μετάβαση της διεπαφής είναι ίσος με 0.75 eV, το οποίο είναι μεγαλύτερος από τη excitation ενέργεια δεσμών στο P3OT (0.4eV). Επομένως, μπορεί να αναμένεται μεταφορά φορτίου στο σημείο διεπαφής των υλικών, θα μπορούσε να συμβάλει στον αποδοτικό διαχωρισμό εξιτονίων.

Ο διαχωρισμός φορτίου απαιτεί τον ομοιόμορφο συνδυασμό στην κλίμακα του excitation μήκους διάχυσης ενώ η μεταφορά του απαιτεί την συνέχεια της πορείας από τη διεπαφή στις επαφές συλλογής του φορτίου. Στα μίγματα, πολυμερών/

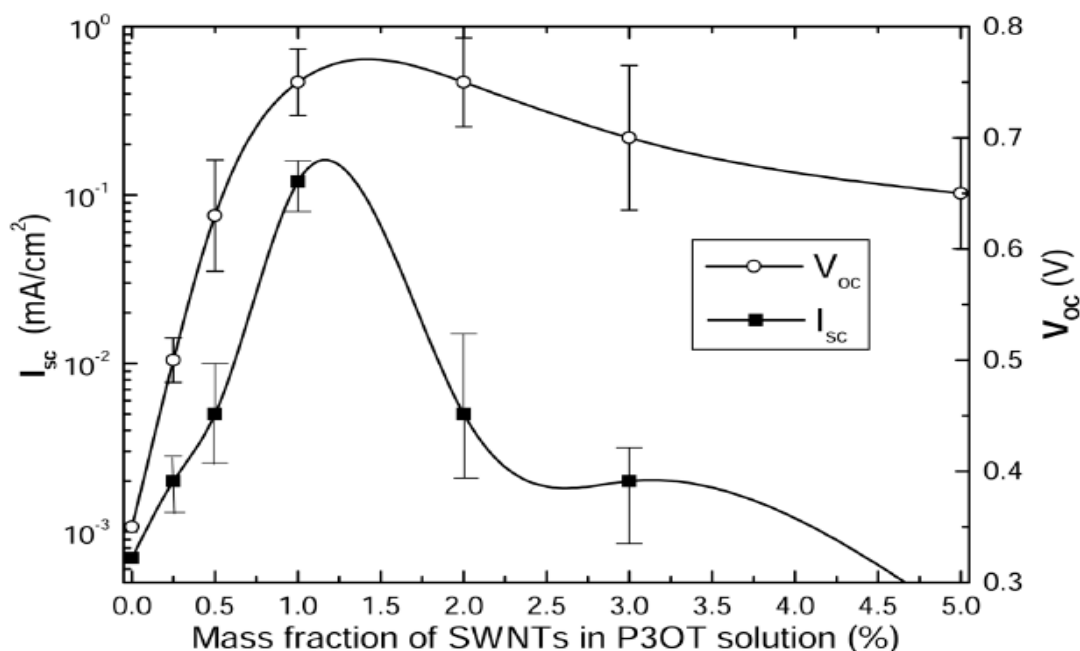
νανοσωλήνων η συγκέντρωση των νανοσωλήνων είναι ικανοποιητική για τη διείσδυση φορτίου. Ιδανικά (για να εξασφαλίσει αποδοτικό exciton διαχωρισμό), οι νανοσωλήνες πρέπει να είναι μέσα σε ένα exciton μήκος διάχυσης από οποιοδήποτε άλλο σημείο στο πολυμερές σώμα.



Σχήμα 5.9 :Ενεργειακό διάγραμμα που σχετίζει του επίπεδο κενού μιας ετεροεπαφής P3OT-SWNT (Αριστερά) οι ζώνες είναι επίπεδες, (Δεξιά) υπό βραχυκύκλωση χωρίς να υποθέτουμε ετεροεπαφή στις των επαφών Al και ITO στα ενεργειακά επίπεδα του πολυμερούς και των SWNTs αντίστοιχα.

### 5.4.3 Εξάρτηση της Αναλογίας Πρόσμιξης στην Αποδοτικότητα.

Είναι χαρακτηριστικό ότι ένα μίγμα πολυμερούς- SWNTs διατηρεί τις μονωτικές του ιδιότητες του μόνο για κατά όγκο αναλογία πρόσμιξης SWNTs σε Πολυμερές 0.1÷12%. Εδώ παρατηρείται ότι οι συσκευές με μια συγκέντρωση SWNTs υψηλότερη από 5% δεν παρουσίασαν ανορθωτική συμπεριφορά, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τιμή του κατώτατου ορίου διείσδυσης, που υπολογίζεται με χρήση επίπεδων στοιχείων αγωγιμότητας διαφέρει από αυτό, που χρησιμοποιεί την αγωγιμότητα όγκου. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης παρατηρήθηκε να είναι σημαντικά εξαρτώμενο της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων. Το σχήμα 5.11 παρουσιάζει την εξάρτηση του  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  στο ποσοστό βάρους των νανοσωλήνων στο μίγμα.



Σχήμα 5.10 : Εξάρτηση  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  στο ποσοστό πρόσμιξης SWNTs.

Το φωτόρευμα αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων μέχρι 1% και έπειτα ελαττώνεται. Αφ' ετέρου, η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος αυξάνει μέχρι 1% πρόσμιξη και κατόπιν τείνει να κορεστεί στις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Η μέγιστη αποδοτικότητα λήφθηκε από το μίγμα που περιείχε 1% CNTs. Για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, το φωτόρευμα θεωρείται για να περιορίζεται λόγω ενός χαμηλότερου ποσοστού φωτογένεσης, αφού η παραγωγή εξιτονίων πραγματοποιείται μόνο στο πολυμερές σώμα. Μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι το όριο διείσδυσης των CNTs στο πολυμερές λαμβάνει την μέγιστη τιμή 1% βάρος κατά όγκο αναλογία (β.κ.ο) σε σχέση με την καλύτερη δυνατή απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου.

Η μέγιστη ένταση εκπεμπόμενης ηλιακής ενέργειας εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου 555nm (2,2 eV), το οποίο εμπίπτει στη ζώνη του πράσινου φωτός. Κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων, η απόσταση μεταξύ μεμονωμένων nanotubes γίνεται μικρότερη από 555nm, το οποίο οδηγεί σε μια σημαντική μείωση στην απορρόφηση, και έτσι στο ποσοστό φωτογένεσης. έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν ικανοποιητικές διεπαφές για να εξασφαλίσουν αποδοτικό διαχωρισμό εξιτονίων που είναι συνεχείς αγωγίμες πορείες που παρέχουν διείσδυση στα ηλεκτρόνια και τις οπές στο κατάλληλο ηλεκτρόδιο.

Εντούτοις, όπως η συγκέντρωση νανοσωλήνων αυξήθηκε, παρατηρήθηκε μείωση του φωτορεύματος, που επιβεβαιώνει την αναλογία από τις συλλεχθείσες μειώσεις φωτονίων που δείχνουν ότι οι νανοσωλήνες δεν συμβάλλουν στο φωτόρευμα.

## **Βιβλιογραφία:**

- 1) ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES BASED ON CONJUGATED POLYMERS AND CARBON NANOTUBES.  
(Διδακτορική διατριβή Κυμάκη Εμμανουήλ Cambridge University.)
- 2) ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ. Έκδοση II  
(Dr. ΦΡΑΓΚΙΑΔΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ)
- 3) ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ. Έκδοση II  
(Dr. ΣΑΒΒΑΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ)
- 4) Semiconductor materials: pn junction.  
(University of Geneva)
- 5) Solid-state electrochromic devices based on poly (phenylene vinylene) polymers.  
(A. L. Holt, J. M. Leger, and S. A. Carter)  
(*Department of Physics, University of California, Santa Cruz, California 95064.*)
- 6) Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes.  
(Jeroen W. G. Wildoer\*, Liesbeth C. Venema\*, Andrew G. Rinzler†, Richard E. Smalley† & Cees Dekker\*)  
(Department of Applied Physics and DIMES, Delft University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands.  
Center for Nanoscale Science and Technology, Rice Quantum Institute, Departments of Chemistry and Physics, MS- 100, Rice University, PO Box 1892, Houston, Texas 77251, USA)
- 7) The implementation of carbon nanotubes in solar cells.  
(G.R. Rutten, University Utrecht.)
- 8) Potential of Fullerene-Based Materials for the Utilization of Solar Energy.  
E. A. Katz  
Department of Solar Energy and Environmental Physics, J. Blaustein Institute For Desert Research, Ben-Gurion University of the Negev, Sede Boqer, 84990 Israel  
e-mail: [keugene@bgumail.bgu.ac.il](mailto:keugene@bgumail.bgu.ac.il)
- 9) Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices.  
E.Kymakis and G. A. J. Amaratunga  
Engineering Department, Cambridge University, Cambridge CB2 1PZ, United Kingdom.
- 10) Photovoltaic cells based on dye functionalized SWCNTs.  
E.Kymakis, S. Bhattacharyy and G.A.J. Amaratunga  
Photovoltaic Park, Technological Institute & Centre for Technological

Research of Crete, Estavromenos P.B 140, Heraklion 71500, Crete, Greece.  
Engineering Department, University of Cambridge, Cambridge  
CB2 1PZ, U.K.

- 11) High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites.  
E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga  
Engineering Department, Cambridge University, Cambridge  
CB2 1PZ, U.K.
- 12) Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics.  
Photovoltaic Park, Technological Institute & Centre for Technological  
Research of Crete, Estavromenos P.B140, Heraklion 71500, Crete, Greece.  
Engineering Department, University of Cambridge, Cambridge  
CB2 1PZ, U.K.
- 13) Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells.  
E. Kymakis<sup>1</sup>, E. Koudoumas<sup>1</sup>, I. Franghiadakis<sup>2</sup> and G. A. J. Amaratunga<sup>3</sup>.  
**1**Electrical Engineering Department, Technological Educational Institute  
(TEI) of Crete, Estavromenos, PB1939, Heraklion, GR-71004, Crete, Greece  
**2**Sciences Department & Photovoltaic Park, Technological Educational  
Institute (TEI) of Crete, Heraklion, 71500, Crete, Greece.  
**3**Department of Engineering, Cambridge University, Cambridge CB2 1PZ,  
UK.
- 14) Organic Photovoltaics Review Policy.
- 15) Organic Photovoltaics: Technology and market.  
Christoph J. Brabec  
Siemens AG, Corporate Technology, CT MM1, Paul-Gossen-Strasse 100,  
D-91052 Erlangen, Germany.
- 16) Carbon nanotube/PEDOT:PSS electrodes for organic photovoltaics.  
E. Kymakis<sup>1,a</sup>, G. Klapsis<sup>1</sup>, E. Koudoumas<sup>1</sup>, E. Stratakis<sup>1,2</sup>, N. Kornilios<sup>1</sup>,  
N. Vidakis<sup>3</sup> and Y. Franghiadakis<sup>4</sup>.  
**1** Electrical Engineering Department, Technological Educational Institute  
(TEI) of Crete, P.B 1939, Heraklion 71 004, Crete, Greece.  
**2** Department of Materials Science and Technology, University of Crete,  
P.B 2208, 71003, Heraklion, Crete, Greece.  
**3** Mechanical Engineering Department, TEI of Crete, 71500, Crete, Greece.  
**4** Sciences Department & Photovoltaic Park, TEI of Crete, Heraklion,  
71500, Crete, Greece