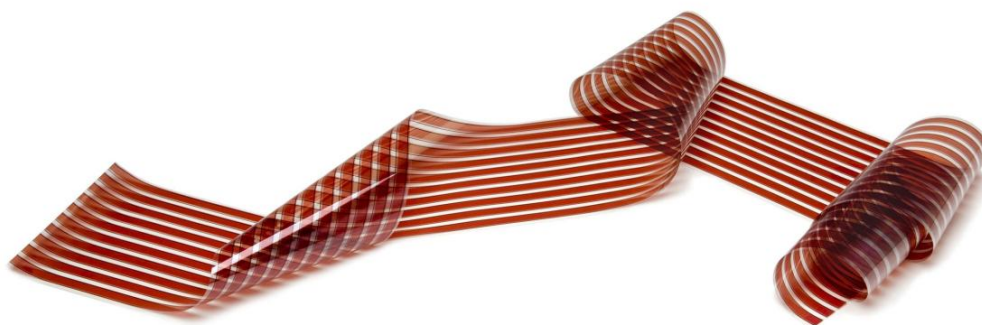




ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΤΙΤΛΟΣ:

Πλασμονικές φωτοβολταϊκές διατάξεις



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ.ΚΥΜΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΚΟΥΝΤΟΥΡΑΚΗΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών.....	2
1.1.1 Ιστορική αναδρομή.....	2
2 Οργανικά φωτοβολταϊκά.....	9
2.1 Αναλυτικά για το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	9
2.1.1 Ο μηχανισμός της εκδήλωσης του Φ/Β φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο.....	10
2.1.2 Η έννοια των Εξιτονίων.....	11
2.2 Συζυγή Πολυμερή.....	12
2.3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Συζυγή Πολυμερών.....	14
2.4 Κατηγορίες οργανικών φωτοβολταϊκών.....	15
2.4.1 Μονοστρωματικές διατάξεις.....	15
2.4.2 Διστρωματικές διατάξεις.....	17
2.4.3 Διατάξεις διεσπαρμένης ετεροεπαφής.....	19
3 Πλασμονικές διατάξεις και νανοσωματίδια.....	20
3.1 Νανοσωματίδια.....	20
3.2 Γενικές Ιδιότητες.....	20
3.2.1 Ηλεκτρονική δομή.....	20
3.2.2 Οπτικές ιδιότητες.....	21
3.2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	22
3.2.4 Δραστικότητα.....	23
3.3 Γενικές εφαρμογές.....	23
3.4 Τα πλασμόνια στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας.....	24
3.5 Αναλυτικά η επίδραση των νανοσωματιδίων στα οργανικά φωτοβολταϊκά.....	28
4 Πειραματική διαδικασία.....	32
4.1 Εισαγωγή.....	32
4.2 Προεργασία.....	32
4.2.1 Η Διαδικασία καθαρισμού των δοκιμίων.....	33
4.3 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	35
4.3.1 Δημιουργία της επίστρωσης του PEDOT:PSS.....	35
4.3.2 Δημιουργία επίστρωσης Active layer.....	38
4.3.3 Εναπόθεση AL για δημιουργία επαφής.....	43
5. Μετρήσεις των Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων.....	49
5.1 Οπτικά χαρακτηριστικά OPVs.....	49
5.2 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά OPVs.....	51
Παράρτημα.....	54
Βιβλιογραφία.....	56

Σκοπός της πτυχιακής.

Σκοπός της πτυχιακής είναι η δημιουργία οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών - με προσθήκη νανοσωματιδίων - και η μέτρησή τους.

1 Εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως έχει οδηγήσει στην μείωση των φυσικών πόρων. Το γεγονός αυτό, έχει ως αποτέλεσμα να αναζητούνται νέες εναλλακτικές πηγές ενέργειας όπως η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμία κ.α. Πιο συγκεκριμένα η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, που είναι ανεξάντλητη, μπορεί να γίνει με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον, ενώ η μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να καλύψει ένα μεγάλο ποσοστό των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως. Η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί προς τη φωτοβολταϊκή τεχνολογία ως μέσω μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, καθώς η συνεχής αυξομείωση της τιμής του πετρελαίου και η μείωση των αποθεμάτων του έχει οδηγήσει σε παγκόσμια ενεργειακή κρίση. Στόχος είναι το ποσοστό κάλυψης των ενεργειακών αναγκών μέσω της ηλιακής ενέργειας να αυξάνεται συνεχώς. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος είναι επιτακτική ανάγκη να μειωθεί το κόστος παραγωγής της φωτοβολταϊκής ενέργειας καθώς μέχρι στιγμής το κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται είναι υψηλό και οι έρευνες επικεντρώνονται στη δυνατότητα χρήσης οικονομικότερων υλικών.

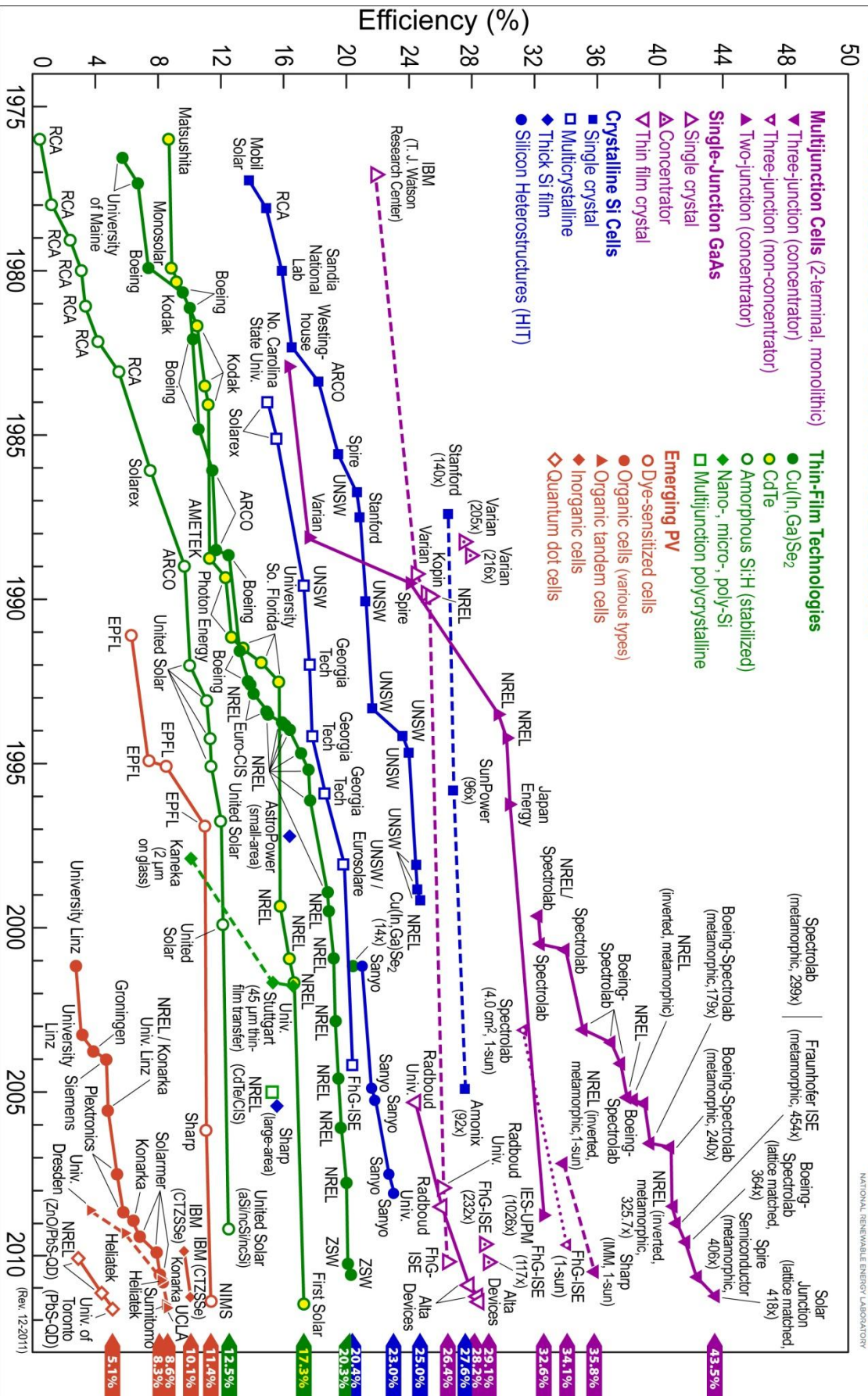
1.1 Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών

1.1.1 Ιστορική αναδρομή

- 1839. Ο 19χρονος φυσικός Edmund Becquerel ανακαλύπτει το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, καθώς πειραματιζόταν με ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελούμενο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια σε αγώγιμο υγρό. Η ροή αυξανόταν με την έκθεση στον ήλιο. Οι σημειώσεις του γύρω από το φαινόμενο, είχαν φανεί πολύ ενδιαφέρουσες στην επιστημονική κοινότητα αλλά χωρίς πρακτική εφαρμογή.
- 1883. Ο Charles Fritz παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 1-2%.
- 1904. Ο Albert Einstein γράφει την πληρέστερη θεωρία γύρω από το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Για την θεωρητική του εξήγηση τιμήθηκε με βραβείο Nobel το 1921.
- 1918. Ο Πολωνός Jan Czochralski κατασκευάζει το πρώτο στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου.
- 1932. Παρατηρείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στο κάδμιο σελήνιο. Σήμερα το CdSe αποτελεί πολύ σημαντικό υλικό παραγωγής φωτοβολταϊκών panel.
- 1954. Στα Bell Laboratories, ανακαλύπτουν ότι το πυρίτιο μαζί με συγκεκριμένες ρυπαρότητες είναι πολύ ευαίσθητο στο φως. Το αποτέλεσμα είναι τα πρώτα πρακτικά φωτοβολταϊκά στοιχεία με απόδοση 6%.
- 1958. Κατασκευάζεται φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 9%. Στις 17 Μαρτίου εκτοξεύεται το Vanguard I, ο πρώτος δορυφόρος τροφοδοτούμενος από φωτοβολταϊκά, που θα δουλέψει συνεχόμενα για 8 χρόνια. Δύο ακόμη δορυφόροι ο Explorer III & ο Vanguard II εκτοξεύονται από τους Αμερικάνους και ο Sputnik III από τους Σοβιετικούς. Στην Georgia κατασκευάζεται ο πρώτος τροφοδοτούμενος από φωτοβολταϊκά στοιχεία τηλεφωνικός αναμεταδότης.
- 1959. Παράγονται φωτοβολταϊκά με 10% απόδοση. Η Αμερική εκτοξεύει τους δορυφόρους Explorer VI & VII με 9.600 φωτοβολταϊκά στοιχεία.
- 1960. Παράγονται φωτοβολταϊκά με 14% απόδοση.

- 1963. Η Ιαπωνία εγκαθιστά φωτοβολταϊκά σε φάρους - η μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή διάταξη της εποχής.
- 1972. Οι Γάλλοι εγκαθιστούν άμορφα CdSe φωτοβολταϊκά σε ένα σχολείο στην επαρχία Niger.
- 1976. Ξεκινούν οι πρώτες εφαρμογές φωτοβολταϊκών για την τροφοδότηση ψυγείων, τηλεπικοινωνιακού & ιατρικού εξοπλισμού, άντλησης νερού και φωτισμού.
- 1977. Η συνολική παραγωγή φωτοβολταϊκών ξεπερνά τα 500 kW. Στην Αυστραλία στο Pentax World Solar Challenge νικά ένα κινούμενο από φωτοβολταϊκά αυτοκίνητο της General Motors με μέση ταχύτητα 71 km/h.
- 1983. Η παγκόσμια παραγωγή φωτοβολταϊκών ξεπερνά τα 21,3 MW.
- 1984. Κυκλοφορούν τα άμορφα φωτοβολταϊκά.
- 1999. Η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ σε φωτοβολταϊκά φτάνει τα 1000 MW.
- 2002 Η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ σε φωτοβολταϊκά φτάνει τα 2000MW.

Best Research-Cell Efficiencies



Εικόνα 1.1 Η Πρόοδος επιστημονικής έρευνας πάνω στη τεχνολογία των φωτοβολταϊκών από το 1975 ως σήμερα.

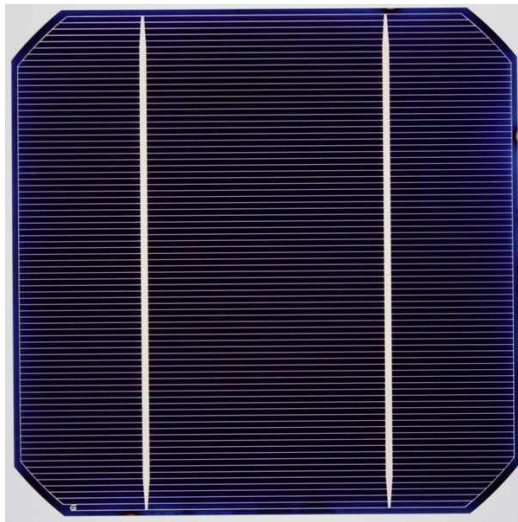
1.2 Τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών

Με την τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συστημάτων, εκμεταλλευόμαστε την ενέργεια που προσπίπτει καθημερινά στην Γη μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ισχύς της ηλιακής ενέργειας που φτάνει στην επιφάνεια του πλανήτη είναι κατά μέσο όρο 1 kW ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας. Χάρη στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Το πυρίτιο είναι έως τώρα το πιο σημαντικό υλικό στην παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων αφού αποτελεί το υλικό από το οποίο παράγεται το 90% των στοιχείων. Τα σημαντικότερα είδη φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι τα ακόλουθα:

Μονοκρυσταλλικά (Τυπική απόδοση: 15-20%)

Στα μονοκρυσταλλικά πλαίσια χρησιμοποιείται κρυσταλλικό πυρίτιο που παράγεται σε μεγάλα φύλλα τα οποία μπορούν να «κοπούν» στο μέγεθος ενός ολόκληρου φωτοβολταϊκού στοιχείου. Αγωγίμες μεταλλικές λωρίδες τοποθετούνται πάνω στο ηλιακό πλαίσιο για να «αιχμαλωτίσουν» τα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρικό κύκλωμα.

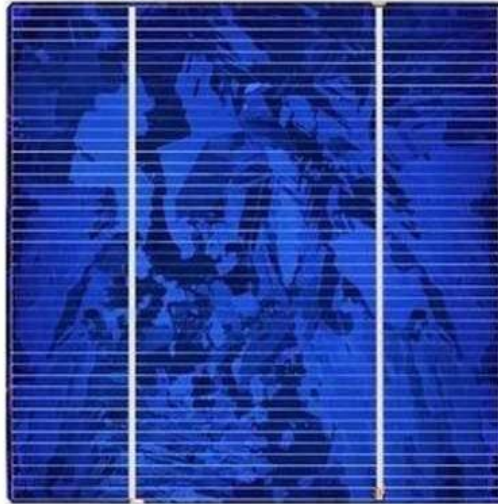
Αυτά τα πλαίσια είναι πιο ακριβά στην κατασκευή τους σε σύγκριση με άλλα πλαίσια κρυσταλλικού πυριτίου αλλά έχουν μεγάλα επίπεδα απόδοσης και σαν αποτέλεσμα είναι οικονομικά πιο αποδοτικά σε βάθος χρόνου.



Εικόνα 1.2 Μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο

Πολυκρυσταλλικά (Απόδοση: 11-14%)

Τα πολυκρυσταλλικά πλαίσια, σε αντίθεση με τα μονοκρυσταλλικά, αποτελούνται από μία σειρά από διαφορετικούς κρυστάλλους πυριτίου που ενώνονται για να σχηματίσουν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο. Τα πλαίσια αυτά είναι πιο οικονομικά στην κατασκευή τους παρόλο που το κόστος της παραγωγής των ηλιακών κυψελών μπορεί να είναι αρκετά υψηλό. Επίσης, έχουν χαμηλότερη απόδοση σε σύγκριση με τα μονοκρυσταλλικά.



Εικόνα 1.3 Πολυκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο

Thin film (Λεπού υμενίου) (Απόδοση: 5-9 %)

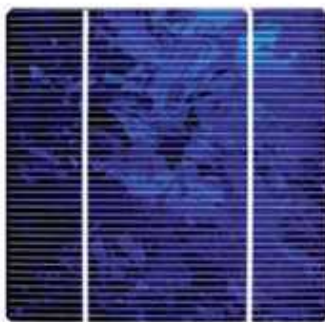
Τα πλαίσια λεπτού υμενίου παράγονται πολύ διαφορετικά από τα πλαίσια κρυσταλλικού πυριτίου. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη επεξεργασία αφού το πυρίτιο δεν έχει κρυσταλλική δομή (είναι άμορφο) και εφαρμόζεται σαν λεπτός υμένας κατευθείαν πάνω στο εκάστοτε υλικό.

Πέραν του πυριτίου, παρόμοια τεχνολογία εφαρμόζεται και σε άλλα ημιαγώγιμα υλικά σαν το CIS και το CdTe. Στα ημιαγώγιμα αυτά υλικά τοποθετούνται μεταλλικές αγώγιμες λωρίδες για την εκμετάλλευση της κίνησης των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών τεχνολογίας thin-film είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής τους και η προσαρμοστικότητά τους. Λόγω του ότι το άμορφο πυρίτιο και τα άλλα αντίστοιχα ημιαγώγιμα υλικά δεν υποβάλλονται στην ακριβή διαδικασία της μετατροπής τους σε κρυστάλλους, η παραγωγή των thin-film στοιχείων γίνεται με μεγαλύτερη ταχύτητα και μεγαλύτερη απόδοση.



Μono



Poly



Thin Film

Ακόμα, λόγω της εύκολης εφαρμογής τους σε διάφορα υλικά, μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και στην κατασκευή εύκαμπτων φωτοβολταϊκών στοιχείων.

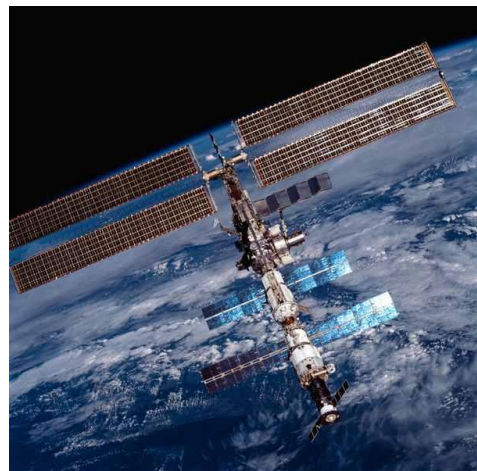


1.3 Τομείς εφαρμογών

Σχεδόν κάθε ανάγκη ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να καλυφθεί με εφαρμογές φωτοβολταϊκών με μόνο αρνητική την χαμηλή πυκνότητα παραγόμενης ενέργειας (απαιτείται μεγάλη διαθέσιμη επιφάνεια σε σχέση με τη παραγόμενη ενέργεια.) Επίσης για τη καλύτερη εκμετάλλευση των φωτοβολταϊκών συστημάτων προτιμάται η εγκατάσταση τους σε περιοχές με υψηλά ποσοστά ηλιοφάνειας κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Συνήθεις εφαρμογές χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

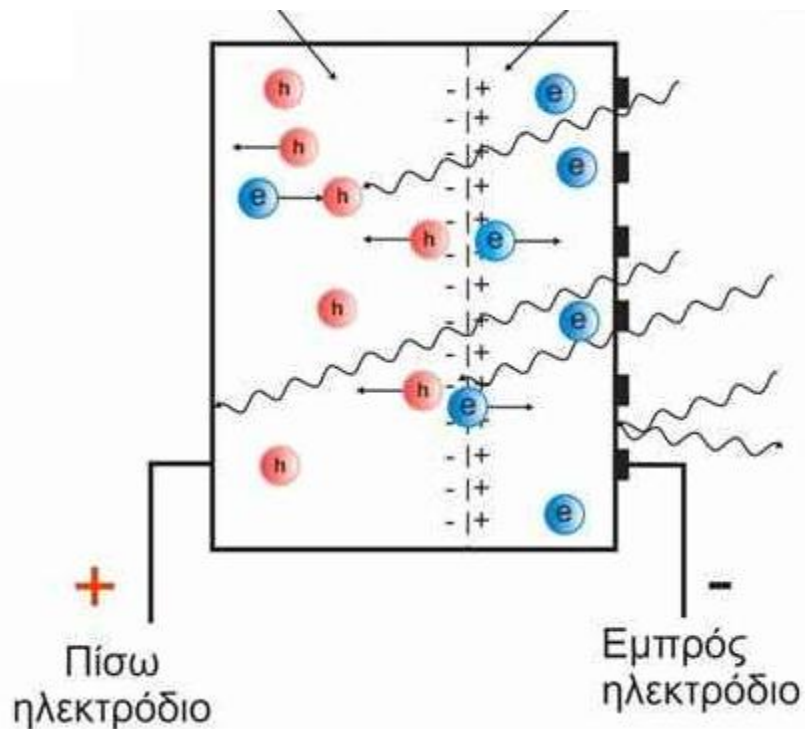
- Διασυνδεδεμένα φωτοβολταϊκά πάρκα ή συστήματα, με το κεντρικό ηλεκτρικό δίκτυο (ΔΕΗ) (grid connected), όπου η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια πωλείται στο δίκτυο και αφορούν κυρίως επενδύσεις.
- Αυτόνομα φωτοβολταϊκά συστήματα, μικρά ή μεσαίου μεγέθους για οικιακές και βιοτεχνικές εφαρμογές ή ειδικών προδιαγραφών και απαιτήσεων για επαγγελματική χρήση όπως οι τηλεπικοινωνίες, διαστημικές εφαρμογές κλπ.



2 Οργανικά φωτοβολταϊκά

2.1 Αναλυτικά για το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Είναι γνωστό ότι τα ηλιακά στοιχεία είναι δίοδοι ημιαγωγού με τη μορφή ενός δίσκου, (δηλαδή η ένωση p-n εκτείνεται σε όλο το πλάτος του δίσκου), που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μία περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντιθέτου προσήμου), μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n οπότε θα δεχθούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1 Το φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

2.1.1 Ο μηχανισμός της εκδήλωσης του Φ/Β φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο.

Τα φωτόνια της ακτινοβολίας, που δέχεται το στοιχείο στην εμπρός του όψη, τύπου n στο παράδειγμα του σχήματος, παράγουν ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχωρίζεται με την επίδραση του ενσωματωμένου πεδίου της διόδου και εκτρέπεται προς τα εμπρός (τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, e-) ή προς τα πίσω (οι οπές, h+), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δυο όψεις του στοιχείου. Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Επίσης ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, ενώ ένα άλλο μέρος της διέρχεται από το στοιχείο χωρίς να απορροφηθεί, μέχρι να συναντήσει το πίσω ηλεκτρόδιο.

Έτσι, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου. Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του παραπάνω φαινομένου. Εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων p και n μιας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από τον ίδιο βασικά ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου, αλλά και κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να προέρχεται επίσης και από διόδους άλλων τύπων π.χ. από διόδους Σότκυ που σχηματίζονται όταν έρθουν σε επαφή ένας ημιαγωγός με ένα μέταλλο.

2.1.2 Η έννοια των Εξιτονίων

Ο όρος εξιτόνιο ορίζει ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων-οπών συνδεδεμένο από την δύναμη Coulomb (exciton Wannier). Είναι επίσης ηλεκτρικά ουδέτερο με μια μόνο διπολική στιγμή.

Ένα εξιτόνιο σχηματίζεται όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από κάποιο ημιαγωγικό υλικό. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντίστοιχα αυτό αφήνει πίσω του μια θετικά φορτισμένη οπή (απουσία ηλεκτρονίου) συγκεκριμένης θέσης. Εν συνεχεία, το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ζώνη αγωγιμότητας δέχεται ελκτική δύναμη Coulomb από την αντίστοιχη οπή.

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

Η ενδιαμέση περίπτωση όπου το εξιτόνιο επεκτείνεται πέρα από μερικές παρακείμενες μοριακές μονάδες μπορεί να ονομαστεί φορέας φορτίου.

Η έννοια των εξιτονίων προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Yakov Frenkel το 1931 όταν περιέγραψε τη διέγερση ατόμων σε μια κυψελωτή δομή μονωτών. Πρότεινε ότι αυτή η διεγερμένη κατάσταση θα είναι σε θέση να ταξιδέψει σε μορφή σωματιδίου μέσα απ τη δικτυωτή δομή χωρίς την απόλυτη μεταφορά φορτίου.

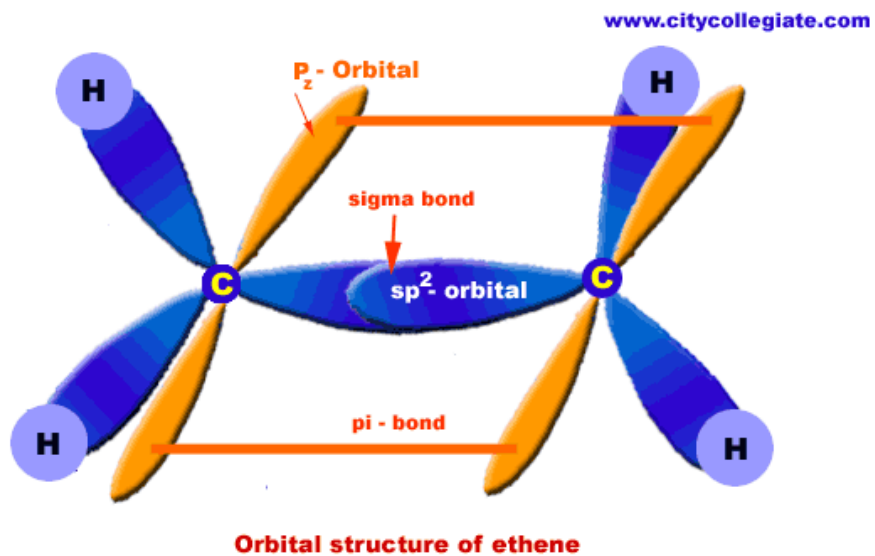
2.2 Συζυγή Πολυμερή

Τα συζυγή πολυμερή είναι μια νέα κατηγορία οργανικών υλικών και παρουσιάζουν πληθώρα ηλεκτρονικών ιδιοτήτων. Συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί, ενώ μετά από νόθευση (doping), γίνονται αγωγοί. Με αυτές τις ηλεκτρικές ιδιότητες έρχονται και άλλα πλεονεκτήματα των πολυμερών, όπως το χαμηλό κόστος, η χαμηλή τοξικότητα και η ευκολία κατασκευών σε μεγάλα εύκαμπτα υποστρώματα με χαμηλό βάρος.

Ο άνθρακας, είναι το βασικό στοιχείο ενός οργανικού μορίου. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται μαζί με ομοιοπολικούς δεσμούς και δημιουργούν μια πολυμερή αλυσίδα, όπου με την σειρά της αποτελείται από μικρές μονάδες, επαναλαμβανόμενες σε όλη την αλυσίδα. Οι μονάδες αυτές ονομάζονται μονομερή. Η μόνη ιδιότητα των συζυγών πολυμερών είναι η παρουσία συζυγών διπλών δεσμών κατά μήκος της κύριας στήλης του πολυμερούς. Στη συζυγία οι δεσμοί μεταξύ του άνθρακα είναι διαδοχικά μονοί και διπλοί. Κάθε διπλός δεσμός περιέχει έναν λιγότερο έντονα εντοπισμένο δεσμό p- που είναι πιο αδύναμος.

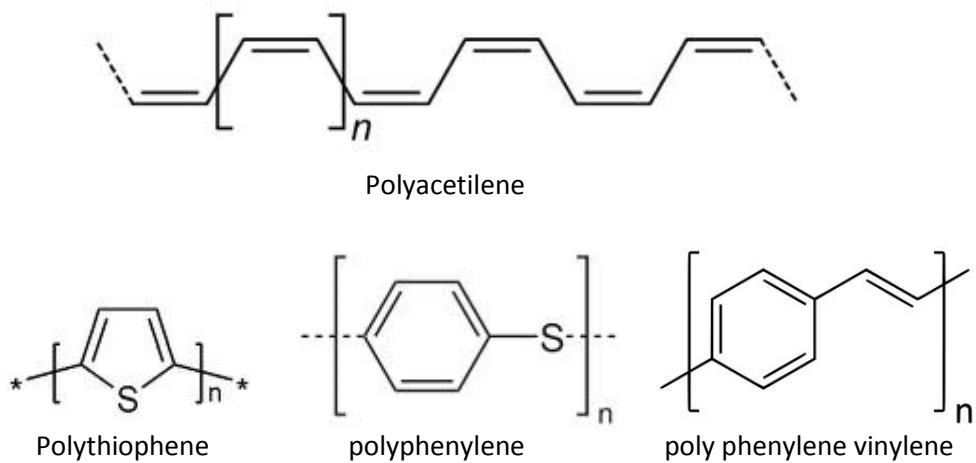
Αρχικά είναι σημαντικό να γίνει αντιληπτό πώς τα άτομα του άνθρακα συμπεριφέρονται σαν έναν χημικό δεσμό. Η ηλεκτρονική δομή του άνθρακα είναι $s^2 2s^2 2p^2$, έχοντας έξι ηλεκτρόνια από τα οποία μόνο τα τέσσερα μπορούν να αξιοποιηθούν στους δεσμούς. Τα δύο πρώτα αναφέρονται ως ηλεκτρόνια πυρήνα ενώ τα άλλα τέσσερα ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους στο άτομο άνθρακα εκθέτουν την 2.2 υβριδοποίηση, ένα αποτέλεσμα της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή περισσότερων 2s ηλεκτρονίων σε ένα κενό 2p τροχιακό.

Ανάλογα με το πώς τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στον άνθρακα υβριδοποιούν, ένας έχει τη sp^3 , τη sp^2 ή την υβριδοποίηση sp . Στα συζυγή πολυμερή, τρία από τα ηλεκτρόνια, δύο με 2p ($2p_x$ και $2p_y$) και ένα με 2s, διαμορφώνουν τρία υβριδοποιημένα $2sp$ τροχιακά. Τρία sp όπου υβριδοποιούνται τροχιακά, αποτελούνται από τρεις λαβές συμμετρικά κατευθυνόμενες από το xy -plane. Δύο από αυτές θα διαμορφώσουν τη κύρια στήλη του δεσμού σ - ενώ το τρίτο θα δεσμευτεί σε ένα άτομο υδρογόνου. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους θα διαμορφώσει την τροχιακή p στο xy -plane του σ -δεσμού όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2 έχει διαιρεθεί σε ολόκληρο το μόριο. Η κίνηση των p ηλεκτρονίων είναι αρκετά ελεύθερη σε ορισμένη απόσταση, καθορίζοντας το μήκος της συζυγίας. Ο συνδυασμός που αποτελείται από έναν δεσμό σ - και έναν δεσμό p- ανάμεσα σε δύο άτομα που έχουν δοθεί αναφέρονται ως διπλός δεσμός .



Εικόνα 2.2: Μια απλή μοριακή τροχιακή αντιπροσώπευση με δεσμούς τύπου –σ και τύπου –π.

Οι γεωμετρικές δομές διάφορων κώνων συζυγή πολυμερών παρουσιάζονται στην εικόνα 2.3, όπου ο όρος για την συζυγία, η εναλλαγή μονών και διπλών δεσμών μαζί με την πολυμερή κύρια στήλη, μπορούν να φανούν παρακάτω.



Εικόνα 2.3

2.3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των Συζυγή Πολυμερών

Τα συζυγή πολυμερή είναι ηλεκτρικοί μονωτές ή ημιαγωγοί και η δομή ζωνών τους είναι ανάλογη με εκείνη των ανόργανων υλικών. Οι ιδιότητες των συζυγή πολυμερών ως προς την ημιαγωγική τους συμπεριφορά, συσχετίζεται με τα χαρακτηριστικά των δεσμών τύπου p-. Οι δεσμοί p- διερευνούνται σε ολόκληρο το μόριο και έπειτα η κβαντική μηχανική επικάλυψη των τροχιακών p- σε δύο άτομα του άνθρακα χωρίζει τον εκφυλισμό τους και παράγει δύο τροχιακούς, μια συνδετική τροχιά $-p$ και μια μη συνδετική. Η χαμηλότερη ενέργεια p- τροχιακή παράγει τη ζώνη σθένους και η υψηλότερη ενέργεια p- τροχιακή διαμορφώνει τη ζώνη διεξαγωγής. Τα διάφορα ηλεκτρόνια σε μια πολυμερή αλυσίδα, συμβάλλουν στο σύστημα p- και οι συνδεμένες και μη συνδεμένες τροχιές εκφυλίζονται περαιτέρω. Αναλόγως με τη ζώνη σθένους και διεξαγωγής στους ανόργανους ημιαγωγούς, η κατειλημμένη ζώνη p- διαμορφώνει υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τον τροχιακό (HOMO) και οι ελεύθερες μορφές ζωνών p- διαμορφώνουν χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) του πολυμερούς. Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των γειτονικών τροχιακών z_p και του αριθμού ηλεκτρονίων συμμετέχουν στις αυξήσεις συστημάτων p, τα πλάτη των ζωνών γίνονται ευρύτερα και το κενό ενέργειας μεταξύ τους μειώνεται. Χάσμα ζώνης είναι διαφορά στην ενέργεια μεταξύ του HOMO και του LUMO. Τα χάσματα ζωνών κυμαίνονται από 1.5 σε 3.5 eV, δείχνοντας ότι τα περισσότερα από τα πολυμερή είναι ενεργά στην ορατή περιοχή. διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από το σθένος στη ζώνη διεξαγωγής είναι ισοδύναμο με τη μεταφορά ηλεκτρονίου από ένα συνδετικό τροχιακό σε ένα αντί-συνδετικό τροχιακό, παρέχοντας του ενέργεια μεγαλύτερη από το χάσμα ζώνης. Σε μια πραγματική πολυμερή αλυσίδα η συζυγία είναι απίθανο να επεκταθεί μαζί με το πλήρες μήκος της, καθώς οι ατέλειες και τα ελαττώματα διακόπτουν την τροχιακή επικάλυψη. Αντί αυτού θα υπάρξει μια σειρά τμημάτων αλυσίδων, κάθε μια από την οποία χαρακτηρίζεται από έναν διαφορετικό αριθμό επανάληψης μονάδων και έχουν ένα διαφορετικό ενεργειακό χάσμα. Τα τμήματα της κοντής αλυσίδας θα έχουν ένα ευρύ χάσμα, ενώ τα μακροχρόνια τμήματα θα έχουν ένα στενό χάσμα. Στα στερεά κρύσταλλα υπάρχει μια τρισδιάστατη ηλεκτρονική δομή ζωνών που ανταποκρίνεται στη τρισδιατική φύση του κρυστάλλου. Τα πολυμερή είναι πρώτα διασταλτικά συστήματα. Αυτό είναι λόγω της πολύ μακριάς κύριας στήλης των ατόμων, ισχυρά δεμένοι το ένα στο άλλο και η μικρή αλληλεπίδραση με τις γειτονικές πολυμερείς αλυσίδες. Ιδιαίτερα, υπάρχει μια ισχυρή ένωση μεταξύ των ηλεκτρονικών

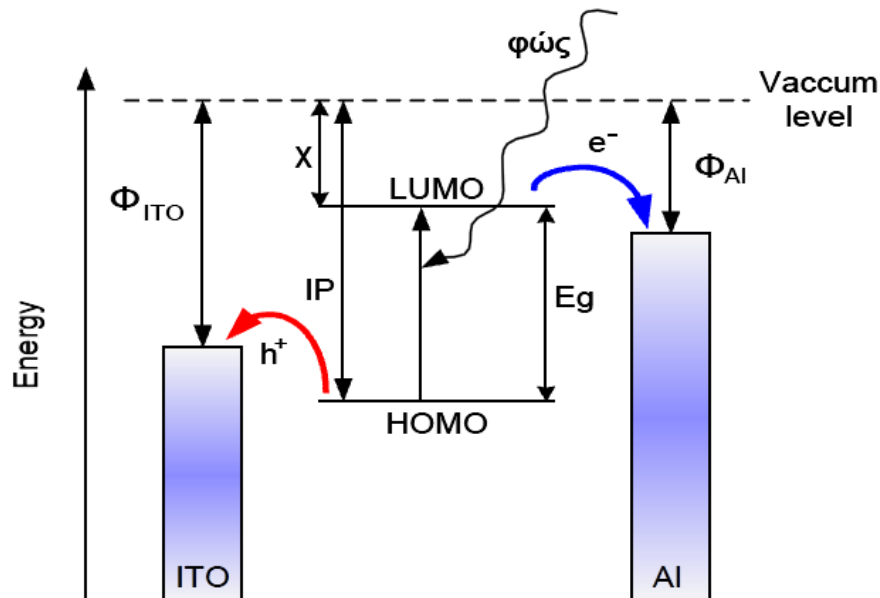
διεγέρσεων και της τοπικής διαμόρφωσης της πολυμερής αλυσίδας. Αυτό οδηγεί σε μια οικογένεια των διεγερμένων επιπέδων όπως τα οπτικά, δημιουργία ιόντων, διπολικά και εξιτόνια, που αντιπροσωπεύουν τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις του πολυμερούς σώματος συνδυασμένες με τις σχετικές διαστρεβλώσεις του δικτυωτού πλέγματος τους.

2.4 Κατηγορίες οργανικών φωτοβολταϊκών

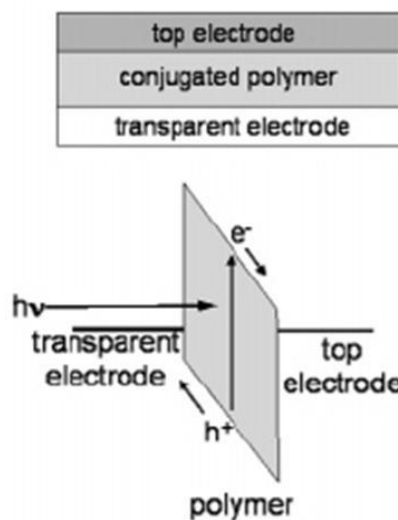
2.4.1 Μονοστρωματικές διατάξεις

Η πρώτη προσπάθεια δημιουργίας και ανάπτυξης των οργανικών φωτοβολταϊκών, έγινε με τις μονοστρωματικές διατάξεις. Το ενεργό τους στρώμα αποτελείται από ένα και μόνο οργανικό υλικό (homojunctions), το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαφορά δυναμικού. Η όλη λειτουργία στηρίζεται στο οργανικό υλικό της διάταξης αφού σ' αυτό γίνεται η απορρόφηση του φωτός, η δημιουργία των εξιτονίων, αλλά και η διάσπαση τους σε ξεχωριστούς φορείς. Μετ' έπειτα, οι φορείς που δημιουργούνται κατευθύνονται ο καθένας σε ξεχωριστό ηλεκτρόδιο εξαιτίας του δημιουργούμενου ηλεκτρικού πεδίου λόγω της διαφοράς δυναμικού των ηλεκτροδίων. Παρατηρήθηκε ότι η διάσπαση των εξιτονίων γινόταν πιο αποτελεσματικά στις επαφές με τα ηλεκτρόδια και λόγω του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονίων στο ενεργό υλικό, η διαδικασία αυτή δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική, επειδή έχουμε μεγάλη πιθανότητα επανασύνδεσης. Δε συμμετέχει δηλαδή στη διαδικασία δημιουργίας των φορέων όλος ο όγκος του ενεργού υλικού, αλλά μόνο η περιοχή του που βρίσκεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια. Αναφέρουμε ότι το μήκος διάχυσης των φορέων είναι της τάξης των 10 nm, με συνέπεια το πάχος του ενεργού υλικού να πρέπει να είναι και αυτό της ίδιας τάξης μεγέθους. Το πολύ λεπτό φιλμ όμως έχει ως αποτέλεσμα την λιγότερη απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας. Για πολλούς οργανικούς ημιαγωγούς το πάχος του υμενίου θα πρέπει να είναι της τάξης των 100 nm, ώστε να απορροφούν ικανοποιητικά. Η αύξηση στο πάχος του υμενίου θα έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη απορρόφηση του φωτός, αλλά μόνο ένα μικρό μέρος από τα δημιουργούμενα εξιτόνια θα μπορούν να φτάσουν στη διεπιφάνεια και να διαχωριστούν.

Ένα από τα μειονεκτήματα αυτών των διατάξεων είναι ότι κάποιες φορές το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διάσπαση των εξιτονίων, δεν είναι τόσο ισχυρό όσο απαιτείται, με συνέπεια η όλη διαδικασία να μην είναι αρκετά αποτελεσματική.



Εικόνα 2.4: Ενεργειακό διάγραμμα μονοστρωματικής διάταξης



Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση μονοστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταξης

2.4.2 Διστρωματικές διατάξεις

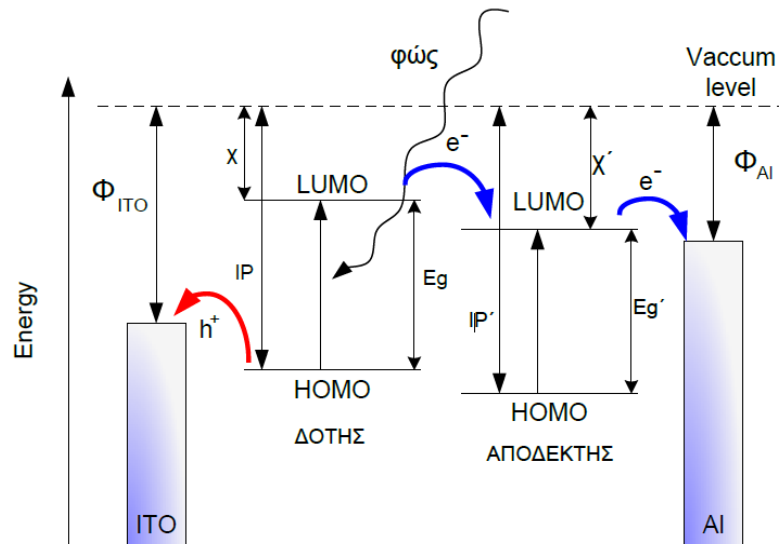
Λόγω των προβλημάτων που παρουσιάστηκαν στις μονοστρωματικές διατάξεις, έγινε αναγκαία η παρασκευή νέων ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνται από μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο υλικών (heterojunctions), όπου το ένα συμπεριφέρεται σαν δότης ηλεκτρονίων και το άλλο σαν δέκτης. Η χρήση αυτών των διατάξεων οφείλεται στον Tang, ο οποίος χρησιμοποίησε ενεργό υλικό αποτελούμενο από δύο διαφορετικές χρωστικές και είχε σαν αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση στην απόδοση.

Το κοινό χαρακτηριστικό με τις μονοστρωματικές διατάξεις είναι ότι πάλι το ενεργό υλικό τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με διαφορά δυναμικού, λόγω των οποίων οι δημιουργούμενοι από τη διάσπαση των εξιτονίων φορείς συλλέγονται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Η διάσπαση όμως των εξιτονίων οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στη διεπιφάνεια των δύο υλικών λόγω διαφοράς στην ηλεκτρονική συγγένεια (χ) και το δυναμικό ιονισμού (IP) μεταξύ των δύο υλικών. Για τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου που θα ευνοεί το διαχωρισμό των φορτίων, θα πρέπει η ηλεκτρονική συγγένεια όσο και το δυναμικό ιονισμού είναι μεγαλύτερα στο ένα υλικό (δέκτης ηλεκτρονίων) από ότι στο άλλο (δότης ηλεκτρονίων), με την προϋπόθεση αυτή η διαφορά της δυναμικής ενέργειας να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου. Η απορρόφηση του φωτός γίνεται από το δότη. Η διέγερση του δότη έχει σαν αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να μεταβεί από το τροχιακό LUMO στο τροχιακό HOMO αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο με την οπή μπορούν να επανασυνδεθούν έχοντας σαν αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός ή μπορούν να διαχωριστούν. Ο διαχωρισμός αυτός ευνοείται αν υπάρχει διαφορά στα τροχιακά LUMO μεταξύ του δότη και του δέκτη, οπότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί. Βασικό πλεονέκτημα των διατάξεων αυτών είναι ότι η δημιουργία και η διάσπαση των εξιτονίων γίνεται στη διεπιφάνεια των δύο υλικών που συνθέτουν το ενεργό υλικό και στη συνέχεια οι φορείς που δημιουργούνται, μεταφέρονται σε διαφορετικά υλικά.

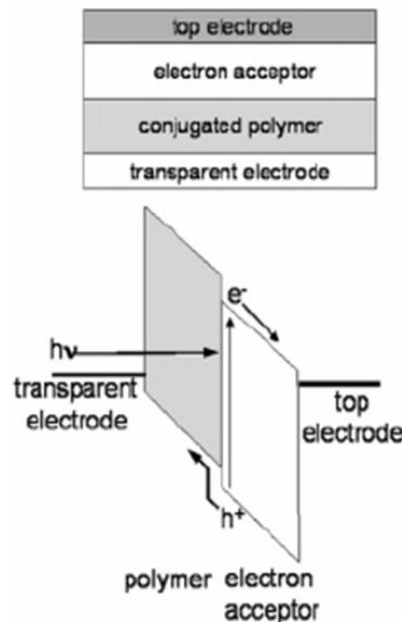
Η μορφολογία λοιπόν της διεπιφάνειας των δύο υλικών διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων. Η καλύτερη ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος (band gap) και συνάμα η βελτιστοποίηση της απορρόφησης του φωτός μπορεί να ρυθμιστεί καλύτερα χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς ημιαγωγούς.

Τα υλικά της διεπιφάνειας μπορεί να αποτελούνται από κάποιο πολυμερές σε επαφή με φουλερένιο ή κάποιο παράγωγό του, πολυμερές σε επαφή με άλλο πολυμερές, πολυμερές σε επαφή με κάποιο άλλο μόριο, επαφή δύο χρωστικών κ.α. Στην περίπτωση

της επαφής με το φουλερένιο, στο πολυμερές γίνεται η απορρόφηση του φωτός, η δημιουργία του εξιτονίου στη διεπιφάνεια και ο διαχωρισμός του με την εισαγωγή του ηλεκτρονίου στο φουλερένιο. Επομένως ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι το φουλερένιο και ο δότης το πολυμερές. Όπως φαίνεται λοιπόν η καλή αγωγιμότητα στη μεταφορά οπών ή ηλεκτρονίων είναι βασικό χαρακτηριστικό για τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις αυτές. Τέλος, σημαντικό ρόλο στην κατασκευή αποδοτικών διατάξεων παίζει ο καλός έλεγχος της διεπιφάνειας μεταξύ δότη και δέκτη.



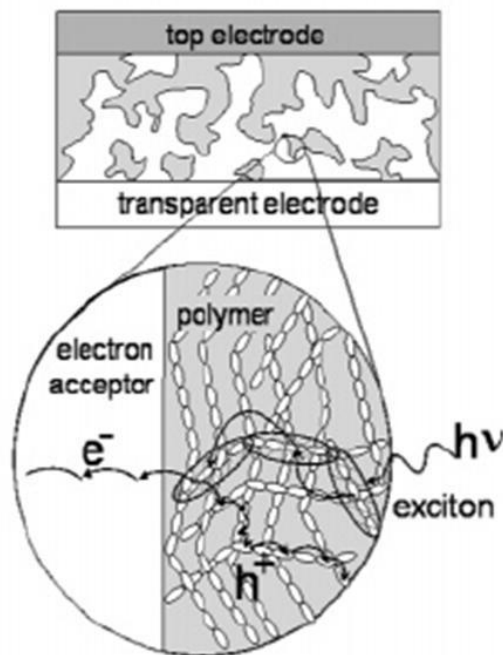
Εικόνα 2.6: Ενεργειακό διάγραμμα διστρωματικής διάταξης.



Εικόνα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση διστρωματικής φωτοβολταϊκής διάταξης

2.4.3 Διατάξεις διεσπαρμένης ετεροεπαφής

Ακόμα ένα βήμα στα οργανικά φωτοβολταϊκά για την επίτευξη καλύτερης απόδοσης, έγινε με την παρασκευή νέων ενεργών υλικών τα οποία αποτελούνται από διεπιφάνειες οι οποίες εκτείνονται σε όλο τον όγκο του ενεργού υλικού και όχι μόνο από επίπεδες διεπιφάνειες μεταξύ των δύο υλικών. Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε μια σημαντική αύξηση της ποσότητας της διεπιφάνειας, η οποία είναι επιθυμητή διότι σε εκείνη δημιουργούνται και διασπώνται τα εξιτόνια, στα οποία θα πρέπει το μήκος διάχυσης να είναι μικρό. Για να φτάσουν οι φορείς στα ηλεκτρόδια θα πρέπει λοιπόν το σημείο που τα εξιτόνια δημιουργούνται και διασπώνται να μην είναι πολύ μακριά. Στις διατάξεις αυτές όλος ο όγκος του ενεργού υλικού συμμετέχει στη φωτοβολταϊκή διαδικασία και όχι μόνο ένα μικρό μέρος του. Η εύρεση κατάλληλων υλικών τα οποία να μπορούν να αναμιχθούν, αλλά και την ύπαρξη συνεχόμενων αγώγιμων διαδρομών, ώστε οι φορείς να μπορούν να φτάσουν και να συλλεχθούν από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για τη σωστή κατασκευή των ετεροεπαφών.



Εικόνα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση φωτοβολταϊκής διάταξης διεσπαρμένης ετεροεπαφής

3 Πλασμονικές διατάξεις και νανοσωματίδια

3.1 Νανοσωματίδια

Με τους ολοένα και αυξανόμενους ρυθμούς ανάπτυξης της τεχνολογίας οι διαστάσεις των υλικών συνεχώς μειώνονται, μεταβαίνοντας από τα υλικά εκτεταμένων διαστάσεων στα νανοσωματίδια, τα οποία έχουν διάμετρο από 1-100 nm και έπειτα στα μόρια και άτομα διαστάσεων < 1 nm. Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες διότι το μέγεθος τους συχνά είναι μικρότερο από κρίσιμα μήκη που χαρακτηρίζουν πολλές φυσικές ιδιότητες.

3.2 Γενικές Ιδιότητες

3.2.1 Ηλεκτρονική δομή

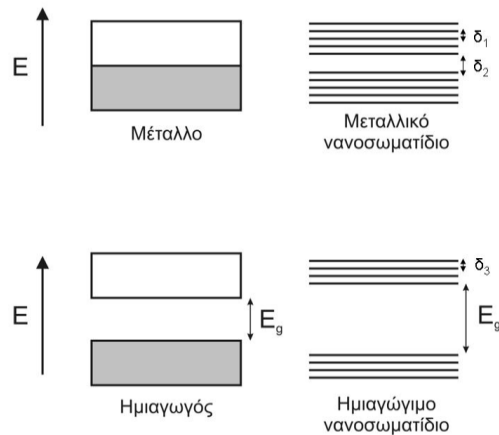
Καθώς τα άτομα σχηματίζουν κρυσταλλικό πλέγμα οι διακριτές ενεργειακές στάθμες των ατόμων αλληλοεπικαλύπτονται σχηματίζοντας ενεργειακές ζώνες στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση των μετάλλων η ζώνη αγωγιμότητας είναι μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, έτσι ώστε με την εφαρμογή τάσης τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στον κρύσταλλο με συνέπεια τη ροή ρεύματος. Στους ημιαγωγούς αντίθετα και τους μονωτές υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η κίνηση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.

Μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου και φθάνοντας σε νανομετρικές διαστάσεις, το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη και έχει ως αποτέλεσμα οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων να γίνονται διακριτές λόγω κβαντικού εντοπισμού. Το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη καθορίζει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων.

Συνεπώς η μετάβαση από μεταλλικούς σε μονωτικούς νανοκρυσταλλίτες γίνεται καθώς το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη μειώνεται όταν το χάσμα K_{ubo} είναι μεγαλύτερο από τη θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων, καθώς το χάσμα K_{ubo} μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων αυξάνεται. Στην περίπτωση του Au, η μετάβαση από τον μεταλλικό στον μονωτικό χαρακτήρα λαμβάνει χώρα στο συσσωμάτωμα ακτίνας 1.2 nm, το οποίο αποτελείται από 55 άτομα Au και σύμφωνα με υπολογισμούς έχει ενεργειακό χάσμα 0.3 eV⁵.

Οι ημιαγωγιμοί νανοκρυσταλλίτες εμφανίζουν επίσης διακριτές ηλεκτρονικές καταστάσεις λόγω κβαντικού εντοπισμού, ενώ ταυτόχρονα το ενεργειακό χάσμα (δηλαδή η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της υψηλότερης στάθμης σθένους και της χαμηλότερης στάθμης αγωγιμότητας) αυξάνεται καθώς οι διαστάσεις του κρυσταλλίτη μειώνονται.

Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου εκτεταμένων και νανομετρικών διαστάσεων, όπως και ημιαγωγού εκτεταμένων και νανομετρικών.



Σχήμα 3.

Αριστερά είναι τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις γραμμοσκιασμένες περιοχές. Δεξιά εμφανίζονται οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων νανοκρυσταλλίτη, δ₁, δ₂ και δ₃ και το ενεργειακό χάσμα E_g, ημιαγωγού.

Από το μέγεθός τους εξαρτάται η ηλεκτρονική δομή των μεταλλικών και ημιαγωγιμων νανοκρυσταλλιτών και καθορίζει όλες τις φυσικές τους ιδιότητες, όπως οπτικές, ηλεκτρικές κ.α..

3.2.2 Οπτικές ιδιότητες

Η διέγερση ηλεκτρονίων από την από τη στάθμη σθένους στη στάθμη αγωγιμότητας με τη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους σε έναν ημιαγωγό εκτεταμένων διαστάσεων, προκαλείται από την πρόσπτωση φωτός με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτήν του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Λόγω ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των αρνητικών ηλεκτρονίων και των θετικών οπών σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών τα οποία ονομάζονται εξιτόνια και μετακινούνται στο πλέγμα του κρυστάλλου. Στο φάσμα

απορρόφησης των ημιαγωγών κυριαρχούν κορυφές απορρόφησης οι οποίες συνδέονται με ακτινοβολούσες μεταπτώσεις μεταξύ εξιτονικών ενεργειακών σταθμών. Ακμή ονομάζεται μικρότερη ενεργειακά περιοχή απορρόφησης και συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του υλικού. Η μείωση των διαστάσεων των ημιαγωγίμων νανοκρυσταλλιτών προκαλεί την αύξηση του ενεργειακού χάσματος, με συνέπεια η ακμή απορρόφησης να μεταβαίνει σε υψηλότερες ενέργειες.

Μελετούνται επίσης τα φάσματα φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας των κρυσταλλιτών, τα οποία φαίνονται να εξαρτώνται ισχυρά, πέρα από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, από τη μέθοδο παρασκευής των νανοσωματιδίων, όπως και από την ύπαρξη ατελειών. Οι οπτικές ιδιότητες των νανοκρυσταλλιτών ενισχύονται επιπλέον με την προσθήκη ιόντων, όπως για παράδειγμα την χρήση ιόντων Mn^{+2} σε κolloειδή ZnS^9 .

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια εμφανίζουν επίσης εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Όταν ορατή ακτινοβολία προσπίπτει σε ευγενή μέταλλα νανομετρικών διαστάσεων προκαλεί συντονισμένη διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων του νανοσωματιδίου και ενεργοποιεί την απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων του ορατού φάσματος (Τοπικός επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός, Localized surface plasmon resonance, LSPR), διότι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, σε αντίθεση με την περίπτωση των στερεών εκτεταμένων διαστάσεων. Τα λαμπρά χρώματα των μεταλλικών νανοσωματιδίων οφείλονται στο συνδυασμό πλασμονικής απορρόφησης και σκέδασης της ορατής ακτινοβολίας. Ακόμα το μέγεθος και το σχήμα του νανοσωματιδίου καθορίζει τις οπτικές ιδιότητες του.

3.2.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου σε συστήματα νανομετρικών διαστάσεων διαφέρουν κατά πολύ από αυτές συστημάτων μεγαλύτερου μεγέθους. Όταν ένα νανοσωματίδιο μικρών διαστάσεων ή μία διάταξη τέτοιων νανοσωματιδίων συνδεθούν με ηλεκτρόδια, με την εφαρμογή τάσης υπό κατάλληλες συνθήκες παρατηρείται κβάντωση του μεταφερόμενου ηλεκτρικού φορτίου από τα συνδεδεμένα ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στα νανοσωματίδια μέσω φαινομένου σήραγγας και είναι παρατηρήσιμη η διακριτή ηλεκτρονική φόρτιση των νανοσωματιδίων.

3.2.4 Δραστικότητα

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων είναι η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε άτομα επιφάνειας σε σχέση με άτομα όγκου, με αποτέλεσμα να ενισχύονται σε αυτά οι επιφανειακές αντιδράσεις και να είναι μοναδικά για διέγερση και προώθηση χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, αφού η ηλεκτρονική δομή των νανοσωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθός τους και η δραστικότητά τους επίσης εξαρτάται από το μέγεθός τους .

3.3 Γενικές εφαρμογές

Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μοναδικές ηλεκτρονικές, οπτικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν σε καινοτόμες διατάξεις οπτοηλεκτρονικής και νανοηλεκτρονικής. Επιπλέον, λόγω του συγκρίσιμου μεγέθους των νανοσωματιδίων με τα βιολογικά μόρια, αναπτύσσονται ταχύτατα οι βιοαναλυτικές εφαρμογές των μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωματιδίων , όπως οι εξαιρετικής ακρίβειας χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες και η σήμανση βιομορίων.

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά διάφορες εφαρμογές των νανοσωματιδίων στους προαναφερθέντες τομείς, με έμφαση στα μεταλλικά νανοσωματίδια.

Οπτοηλεκτρονική

Κατασκευάζονται δίοδοι εκπομπής φωτός με ακτινοβολούντα στοιχεία στρώματα κολλοειδών ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, οι οποίες λειτουργούν υπό χαμηλή τάση και με ρυθμιζόμενο εκπεμπόμενο μήκος κύματος (από κόκκινο σε κίτρινο) μεταβάλλοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

Νανοηλεκτρονική

Τα νανοσωματίδια τα οποία παρουσιάζουν φαινόμενα διακριτής μεταφοράς ηλεκτρονίων αποτελούν εξάισια υποψήφια υλικά για την ανάπτυξη λογικών στοιχείων και μνημών .

Βιολογική σήμανση

Ημιαγώγιμα και μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοαναλυτικές εφαρμογές για την φωτοανίχνευση DNA, πρωτεϊνών, βακτηριδίων και ιών σε βιολογικούς αισθητήρες υψηλής ακρίβειας.

Μαγνητικές εφαρμογές

Μια σημαντική εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι στις διατάξεις μνήμης για υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης πληροφορίας ή στις διατάξεις μοριακής αναγνώρισης μέσω μαγνητικού συντονισμού

Κατάλυση

Τα νανοσωματίδια είναι ιδιαιτέρως δραστικά αφού έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις.

Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες

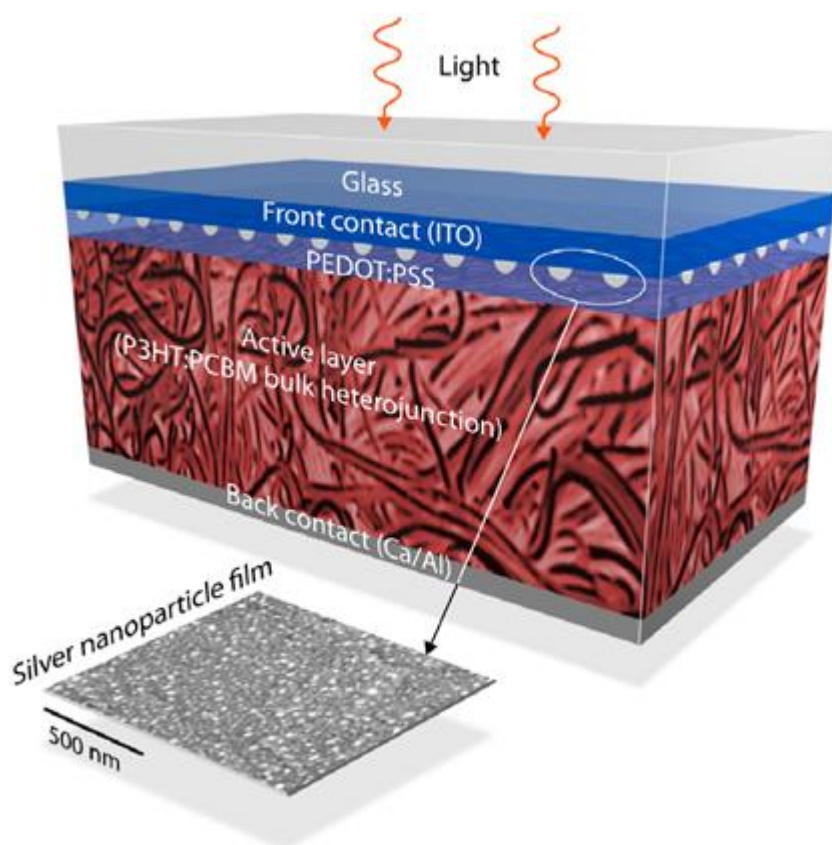
Νανοσωματιδιακές δομές χρησιμοποιούνται ως μετατροπείς χημικών ή βιοχημικών αντιδράσεων σε μετρήσιμες φυσικές ποσότητες.

3.4 Τα πλασμόνια στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας

Οι μελέτες συχνά εστιάζουν σε διπλασιασμό ή τριπλασιασμό της απόδοσης της μετατροπής της ενέργειας χρησιμοποιώντας δείγματα τρίτης γενιάς που παρακάμπτουν τα παραδοσιακά πλησιάζοντας περισσότερο στα θερμοδυναμικά όρια. Εναλλακτικά, οι ερευνητές προσπαθούν να κάνουν τα ηλιακά κύτταρα όχι τόσο αποτελεσματικά, αλλά όσο γίνεται πιο φθηνά. Τέτοιες επιλογές χαμηλού κόστους συνήθως πραγματοποιούνται με τη χρησιμοποίηση οργανικών ημιαγωγών. Ένα κοινό σημείο σε όλα αυτά τα συστήματα είναι η αντίστροφη σχέση μεταξύ της αποτελεσματικής απορρόφησης του φωτός και τη συλλογή φορέων. Τα κελιά που έχουν κατασκευαστεί για να απορροφούν όσο το δυνατόν περισσότερο φως, παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση, καθώς το σημαντικά αυξημένο μήκος διαδρομής προκαλεί απώλειες ενέργειας από την επανασύνδεση των αντίθετα φορτισμένων ηλεκτρικών φορέων. Ένα βέλτιστο σημείο μπορεί να βρεθεί αλλά έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα. Για να ξεπεράσει αυτό το πρακτικό όριο, χρειάζονται νέα υλικά και προσεγγίσεις.

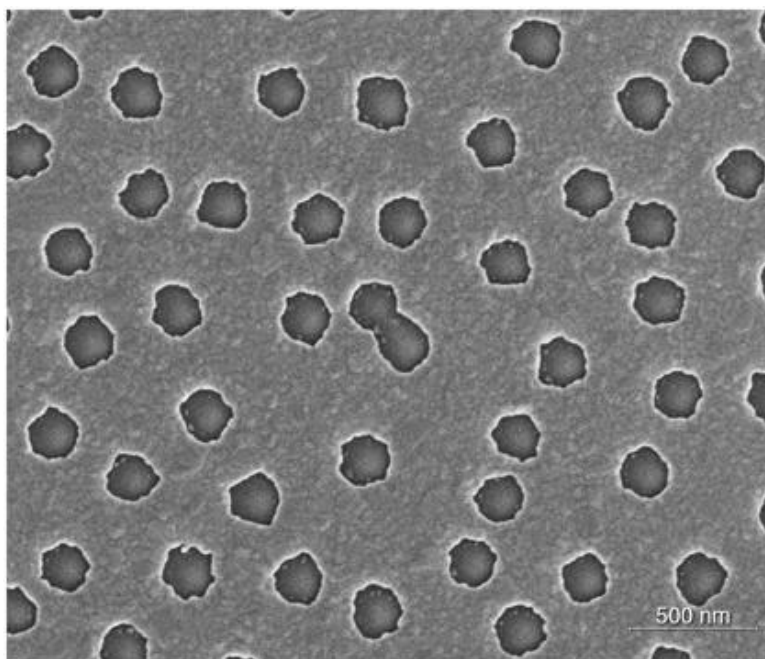
Ένας νέος τρόπος για την αύξηση της ηλιακής ενέργειας μέσω της μετατροπής είναι η προσθήκη πλασμονίων στην επιφάνεια των φωτοβολταϊκών, όπου μέσω των ταλαντώσεων οι νανοδομές μετάλλου στην επιφάνεια της διεξαγωγής του φαινομένου της απορρόφησης, τείνουν να παγιδεύσουν τα οπτικά κύματα κοντά στην επιφάνειά τους. Ενισχύουν τις οπτικές διεργασίες στην περιοχή προσθήκης τους και χρησιμοποιούνται ευρέως στη φασματοσκοπία Raman, όπου οι συγκεκριμένοι παράγοντες μπορούν να ενισχύσουν την απορρόφηση πολλών τάξεων μεγέθους.

Αναλογικά με την σκέδαση Raman, ενισχύουν την οπτική απορρόφηση, επιτρέποντας την ανάπτυξη των ηλιακών κυττάρων που παρακάμπτουν την αντίστροφη σχέση μεταξύ οπτικής και πάχος μεταφοράς του μεταφορέα. Ωστόσο, επειδή η επανασύνδεση μπορεί να εμφανιστεί σε μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το active layer των ηλιακών κυττάρων, οι προσπάθειες σε αυτή την προσέγγιση δεν ήταν πολύ επιτυχημένες, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν σκοπίμως ως περιοχές επανασύνδεσης. Πρόσφατα έγινε εφικτή παράκαμψη σε αυτά τα ζητήματα που απασχολούν τα στρώματα απομόνωσης του πλασμονικού δραστικού υλικού και το active layer του ηλιακού κελιού. Μας απασχολεί επίσης μια υβριδική προσέγγιση, όπου οι επιδράσεις των πλασμονίων μπορούν να επιτρέψουν ενδεχομένως την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας τρίτης γενιάς.



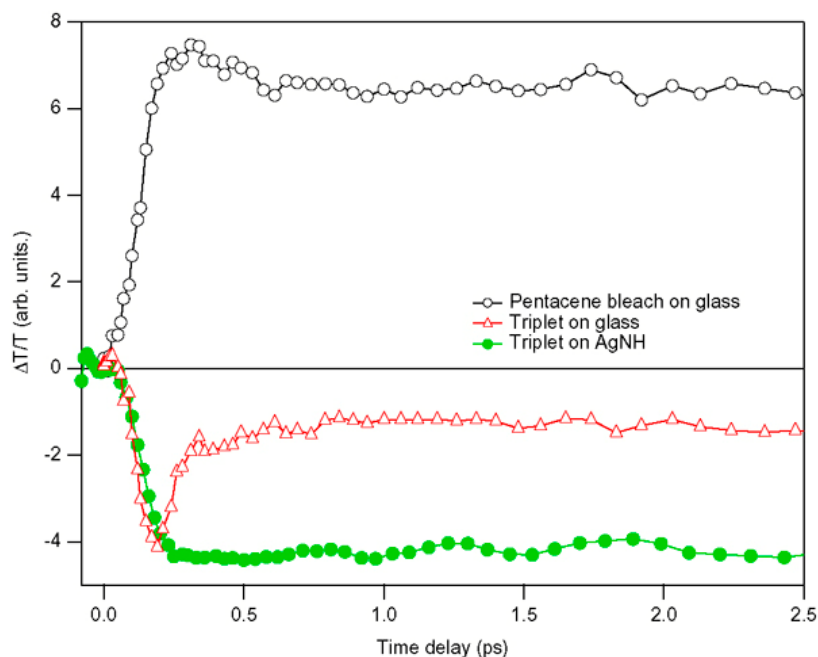
Εικόνα 3.1: Ενισχυμένη με πλασμόνια διεσπαρμένη-ετεροεπαφή ηλιακού κελιού. Τα νανοσωματίδια αργύρου είναι διαχωρισμένα από το active layer από το στρώμα των πολυ(3,4-ethylenedioxythiophene) πολυ(styrenesulfonate) και (PEDOT: PSS). ITO: ινδίου οξειδίου του κασσίτερου. P3HT: PCBM: Πολυ-3-hexylthiophene: [6,6]-φαινυλο-C61-βουτυρικό οξύ μεθυλικός εστέρας. Ca / Al: ασβέστιο / αλουμίνιο.

Η εικόνα 3.1 δείχνει μία από τις πιθανές προσεγγίσεις της χρήσης πλάσμωνίων για την ενίσχυση οργανικών ηλιακών κυψελών. Για εναπόθεση εξατμίζονται τα σωματίδια αργύρου πάνω στην επιφάνεια απο ITO. Στη συνέχεια μέσω spin coating εναποτίθεται ένα στρώμα από διαφανές πολυμερές, πολυ(3,4-ethylenedioxythiophene) πολυ(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS), όπου ακολουθείται από το active layer. Μετά την ένταξη των σωματιδίων αργύρου, τα κελιά αυτά έδειξαν σχεδόν διπλασιασμό της αποδοτικότητας τους. Αυτή η αύξηση της αποδοτικότητας οφείλεται στην υψηλότερη απορρόφηση του active layer της συσκευής. Το μέγεθος της αύξησης μπορεί να ρυθμιστεί με την αλλαγή του πάχους του στρώματος PEDOT: PSS. Τα αποτελέσματά μας επιβεβαιώθηκαν πρόσφατα από μια άλλη ομάδα χρησιμοποιώντας διαφορετική μέθοδο εναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου, έχοντας επαναλάβει τα πειράματα αυτά με τυχαίες συστοιχίες νανοσπών αργύρου, παραλείποντας το ITO. Επίσης έχουν γίνει προσπάθειες που να περιλαμβάνουν τα σωματίδια αργύρου μέσα από το ενεργό επίπεδο για να οδηγήσουν σε ακόμη καλύτερη γεωμετρία και για μεγαλύτερη ενίσχυση των οπτικών χαρακτηριστικών. Ωστόσο, μια τέτοια προσέγγιση προς το παρόν παρεμποδίζεται από το περιορισμένο εύρος βελτιώσεων, με τις εργασίες να αποσκοπούν στο πέρασμα αυτών των εμποδίων.



Εικόνα 3.2: Μικρογραφία Σάρωσης ηλεκτρονίων μιας τυχαίας σειράς νανοσπών αργύρου.

Μετά την άμεση ενίσχυση της απορρόφησης, είναι υπό μελέτη η φωτοφυσική των μοριακών ημιαγωγών στην επιφάνεια των πλασμονικών ενεργών ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας παροδικές μετρήσεις απορρόφησης. Ειδικότερα, μελετήθηκε ένα σύστημα που αποτελείται από πεντακένιο το οποίο εναποτέθηκε με εξάτμιση στις τυχαίες συστοιχίες νανοσωπών αργύρου (AgNH), που προέκυψαν με κolloειδές λιθογραφικές εργασίες. Το πεντακένιο είναι ένα ενδιαφέρον μόριο, επειδή είναι υποψήφιο για «απλή διάσπαση» (SF), στην οποία ένα μόνο (απλής μορφής) εξιτόνιο μετατρέπεται σε δύο (τριπλό) εξιτόνιο. Ακριβώς όπως και στην παραγωγή εξιτονίων σε κβαντικά σημεία, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξηθεί η απόδοση των ηλιακών κελιών πάνω από τα επίπεδα ενέργειας του Shockley-Queisser. Τα Επίπεδα ενέργειας του πεντακενίου είναι κοντά στο να γίνει εφικτή αυτή η διαδικασία. Η σύζευξη ηλεκτρονίων-οπών για τη δημιουργία εξιτονίων στο πεντακένιο με επιφανειακά πλασμόνια μπορεί να μεταβάλλει την δυναμική διεγερμένης κατάστασης όπως επίσης και τους σχετικούς ρυθμούς διάσπασης και ένωσης εξιτονίων, με σκοπό τη δημιουργία μεγαλύτερης και μακροβιέστερης πολυεξιτονιακής απολαβής. Η εικόνα 3.3 δείχνει την πολύ γρήγορη κινητική αποσύνθεσης των τριπλετών πεντακενίου υπό τη παρουσία και την απουσία μιας συστοιχίας AgNH. Είναι φανερό ότι η συστοιχία μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό την απολαβή των τριπλετών και της κινητικής αποσύνθεσης. Απ' αυτά τα δεδομένα δε μπορούμε κατηγορηματικά ότι το SF εμφανίζεται, αλλά μας παρέχουν σοβαρές ενδείξεις ύπαρξης.



Εικόνα 3.3: Διάγραμμα απεικόνισης της ταχύτητας κινητικής διάσπασης για πεντακένιο σε συστοιχίες νανοσωπών αργύρου (AgNH). ΔT/T: Σχετική μεταβολή της μετάδοσης.

Έχουμε αποδείξει την ενίσχυση της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε οργανικές ηλιακές κυψέλες που προκαλούν τα πλασμόνια. Ο συνυπολογισμός του πλασμονικού ενεργού ηλεκτροδίου που χρησιμοποιεί ένα στρώμα από νανοσωματίδια αργύρου ή μια τυχαία σειρά νανοσφαιρών, αυξάνει το ρεύμα του οργανικού κελιού μέσω της επίδρασης της απορρόφησης των πλασμονίων κοντινού πεδίου. Αυτή η ενισχυμένη φωτομετατροπή είναι πολλά υποσχόμενη στον τομέα των οργανικών και άλλων τεχνολογιών όσων αφορά τα φωτοβολταϊκά κελιά. Αυτή τη στιγμή γίνεται προσπάθεια να συμπεριληφθούν τα πλασμονικά ενεργά υλικά μέσα στο active layer, καθώς γίνεται μελέτη του μηχανισμού ενίσχυσης. Έχουμε δείξει επίσης ότι η εγγύτητα των μοριακών εξιτονίων στην πλασμονική επιφάνεια, μπορεί να ενισχύσει σε μεγάλο βαθμό την διεγερμένη δυναμική κατάσταση. Τα αποτελέσματα αυτά είναι εν δυνάμει πολύ σημαντικά για την τρίτη γενιά συστημάτων φωτοπαραγωγής.

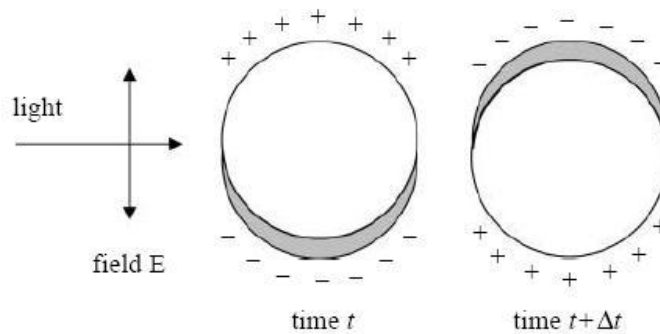
3.5 Αναλυτικά η επίδραση των νανοσωματιδίων στα οργανικά φωτοβολταϊκά.

Η απορρόφηση φωτός σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό δημιουργεί δυνατά συνδεδεμένα ζευγάρια ηλεκτρονίου-οπής (εξιτόνια), τα οποία για να διαχωριστούν σε ελεύθερα φορτία χρειάζονται να διαχυθούν έως την κοντινότερη διεπιφάνεια δότη/αποδέκτη (D/A). Η σχεδίαση και η βελτιστοποίηση των OPV είναι αρκετά πολύπλοκη διότι το πάχος απορρόφησης φωτός είναι $\sim 10 \times$ μεγαλύτερο από το μήκος διάχυσης εξιτονίων στα περισσότερα πολυμερή. Αυτό το γεγονός συνήθως προκαλεί μια αντίστροφη αναλογία μεταξύ της απορρόφησης του φωτός και της αποδοτικότητας της συγκομιδής των εξιτονίων. Αν και η αρχιτεκτονική του μείγματος διεσπαρμένης ετεροεπαφής μετριάζει το πρόβλημα του διαχωρισμού των εξιτονίων στα παχιά στρώματα, η εσωτερική κβαντική απόδοση (IQE) σε κελιά με την συγκεκριμένη αρχιτεκτονική συχνά ελαττώνεται γρήγορα με την αύξηση του πάχους του ενεργού στρώματος.

Έχει αποδειχθεί ότι νοθεύοντας το ενεργό στρώμα με πλασμονικά μεταλλικά νανοσωματίδια μπορεί να αυξηθεί η αποδοτικότητα της διάταξης κατά 20%. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην βελτίωση του φωτορεύματος, η οποία έχει προέλθει είτε από την παγίδευση του φωτός στο ενεργό στρώμα λόγω σκέδασης (scattering) του μεταξύ των νανοσωματιδίων (και άρα αύξηση της απορρόφησης), είτε από την ενίσχυση της απορρόφησης φωτός στο φωτοενεργό στρώμα που προκλήθηκε από τις LSPR (localized surface plasmon resonances) των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στα

νανοσωματίδια. Η βάση του τελευταίου φαινομένου είναι το γεγονός ότι το προσπίπτων φως στα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορεί να διεγείρει επιφανειακά πλασμόνια.

Ένα επιφανειακό πλασμόνιο είναι μια αθροιστική ταλάντωση ηλεκτρονίων σε έναν αγωγό. Τα επιφανειακά πλασμόνια μπορούν να υπάρξουν σε συνεχείς επιφάνειες ή μεμονωμένα σωμάτια: όταν βρίσκονται σε μεμονωμένα σωμάτια, καλούνται επίσης εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (localized surface plasmons). Μπορούμε να φανταστούμε , σαν μια απλουστευμένη προσέγγιση, ένα εντοπισμένο επιφανειακό πλασμόνιο ως ένα μπαλόνι γεμάτο με νερό. Κινούμε το μπαλόνι μπρος, πίσω και σε μια συγκεκριμένη συχνότητα ταλάντωσης, αυτό ανταποκρίνεται έντονα. Αυτή είναι η συχνότητα συντονισμού. Παρομοίως, υπάρχει μια συχνότητα στην οποία τα ηλεκτρόνια των μεταλλικών νανοσωματιδίων ανταποκρίνονται έντονα στο προσπίπτων φως: αυτός είναι ο συντονισμός επιφανειακού πλασμονίου (surface plasmon resonance).



Εικόνα 3.4: Ένα προσπίπτων κύμα φωτός διεγείρει ένα εντοπισμένο επιφανειακό πλασμόνιο σε ένα σφαιρικό νανοσωματίδιο.

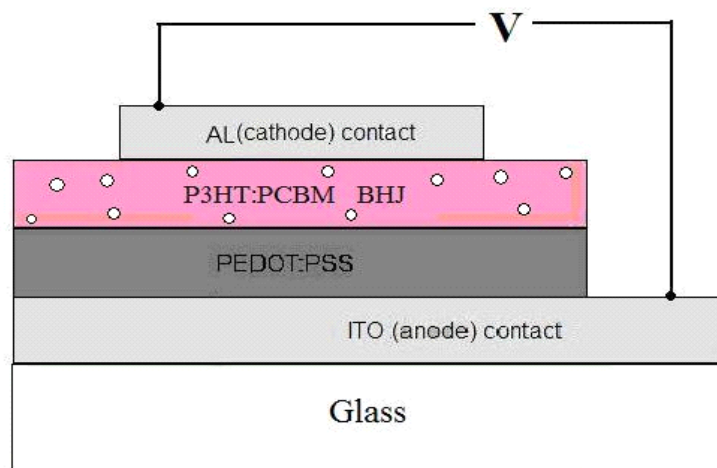
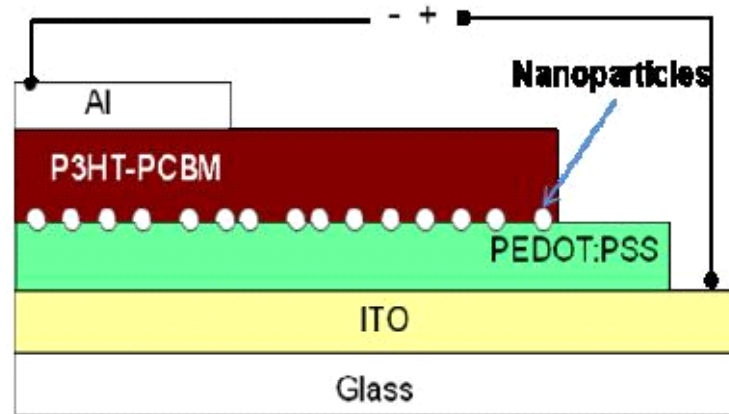
Για να συνεισφέρει ένα φωτόνιο στο ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από μια ηλιακή κυψελίδα, πρέπει να απορροφηθεί από το ενεργό στρώμα. Όταν μειώνουμε το πάχος του ενεργού στρώματος η απορρόφηση φωτός εξασθενεί. Ένας τρόπος για να ξεπεράσουμε αυτό το εμπόδιο είναι να εξασφαλίσουμε ότι το φως θα περάσει αρκετές φορές δια μέσου του φωτοενεργού στρώματος, προκειμένου να αυξηθεί η πιθανότητα να απορροφηθεί. Επομένως, τα μεταλλικά νανοσωματίδια βοηθούν ως εξής: το φως που προσπίπτει στην ηλιακή κυψελίδα διεγείρει ένα επιφανειακό πλασμόνιο στο μεταλλικό νανοσωματίδιο, το οποίο επανεκπέμπει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας του στο ενεργό στρώμα με έναν τρόπο τέτοιο ώστε το φως να παγιδεύεται σε αυτό .

Η δυνατή αλληλεπίδραση μεταξύ φωτός και μεταλλικών νανοσωματιδίων επίσης οδηγεί σε μια αύξηση στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο γύρω από τα νανοσωματίδια. Τα νανοσωματίδια συγκεντρώνουν αποτελεσματικά το φως σε μικρές περιοχές. Αν τα

συζυγή πολυμερή βρίσκονται κοντά ή γύρω από τα σωμάτια, τότε αυξάνεται η απορρόφηση φωτός σε αυτή την περιοχή. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξηθεί ο αριθμός ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που γεννάται κοντά στις διεπιφάνειες, όπου υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συλληθθούν προτού επανασυνδεθούν. Μια σειρά από σχήματα και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε ένα ευρύ συντονισμό επιφανειακών πλασμονίων, έτσι το φάσμα απορρόφησης μπορεί να αυξηθεί και να πάρει ένα σχετικά μεγάλο εύρος τιμών ενεργειών των φωτονίων. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι μπορούμε να έχουμε αυξήσεις στο φωτοεπαγόμενο ρεύμα ακόμη και για νανοσωματίδια πολύ μικρού μεγέθους (~5-10nm).

Η ενσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην κυψελίδα μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους. Ένας αρκετά αποδοτικός τρόπος είναι τα νανοσωματίδια να διασκορπιστούν στο ενεργό στρώμα διεσπαρμένης ετεροεπαφής προκειμένου να μειωθεί η απόστασή τους από τις διεπιφάνειες P3HT:PCBM και να δημιουργηθεί μια γεωμετρία κατάλληλη για καλύτερη απορρόφηση φωτός. Το ρίσκο αυτής της διάταξης είναι πιθανότητα επανασύνδεσης φορτίων και οφείλεται στη φύση των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η κύρια ιδιότητα, η οποία καθιστά τα μέταλλα καλούς αγωγούς, είναι το ότι υπάρχουν πολλά ενεργειακά επίπεδα κοντά (ενεργειακά) μεταξύ τους στα οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα. Αυτή η ιδιότητα ευκολύνει επίσης και την επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής.

Ένας άλλος τρόπος που έχει πυροδοτήσει το ενδιαφέρον των εργαστηρίων μας, είναι η εναπόθεση νανοσωματιδίων στην διεπιφάνεια του φωτοενεργού στρώματος και του στρώματος PEDOT:PSS. Με αυτήν την αρχιτεκτονική μειώνεται η πιθανότητα της επανασύνδεσης φορέων μιας και τα νανοσωματίδια δεν βρίσκονται μέσα στο ενεργό στρώμα, αλλά δεν εκμεταλλευόμαστε στο μέγιστο την σκέδαση του φωτός (ώστε να παγιδεύσουμε το φως μέσα στο φωτοενεργό στρώμα) και την LSPR αφού δεν είναι κοντά στις διεπιφάνειες P3HT:PCBM.



Εικόνα 3.5: Διάταξη με NPs στη διεπιφάνεια φωτοενεργού στρώματος και PEDOT:PSS (πάνω).
 Διάταξη με NPs διεσπαρμένα στο φωτοενεργό στρώμα P3HT:PCBM (κάτω).

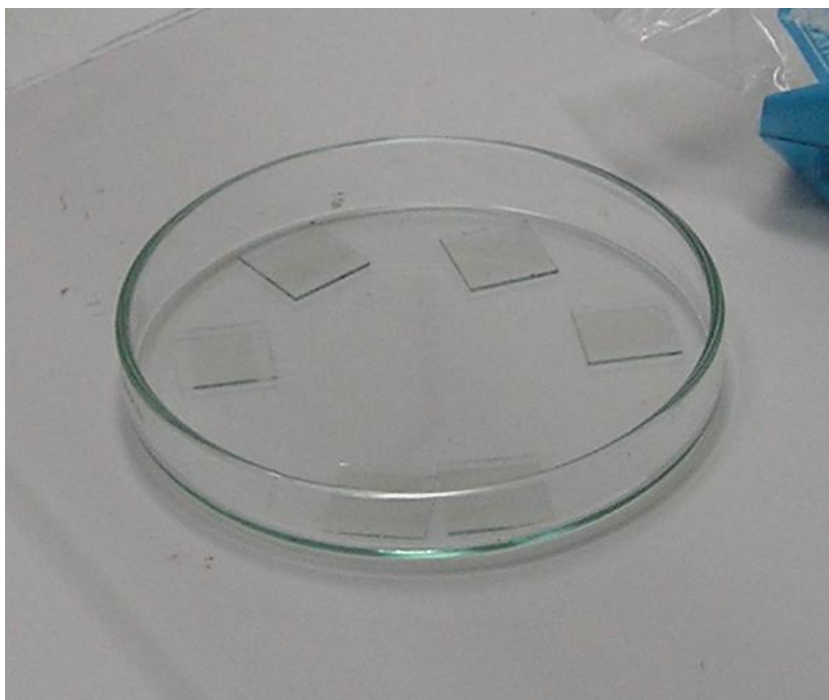
4 Πειραματική διαδικασία

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί και θα αναλυθεί η διαδικασία κατασκευής οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων βασισμένων σε μίγματα πολυμερών P3OT, P3HT και νανοδομών Au , και θα γίνει σχολιασμός των μετρήσεων (I-V χαρακτηριστικής) που συλλέχθηκαν κατά την έκθεσή τους σε φώς.

4.2 Προεργασία

Πριν αρχίσουμε την διαδικασία δημιουργίας της οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης, θα πρέπει να πούμε δυο λόγια για το ITO. Στην εργασία που πραγματοποιείται, το οξείδιο ίνδιο- κασσιτέρου (ITO) χρησιμοποιείται ως θετικό ηλεκτρόδιο. Τα δοκίμια διαστάσεων 1.5cm*1.5cm και πάχους 0.7mm, είναι επιστρωμένα με ITO και ένα στρώμα πυριτίου εμπόδιο μεταξύ του γυαλιού και του ITO για να αποτρέψει οποιαδήποτε διάχυση των ιόντων νατρίου από το γυαλί.



Εικόνα 4.1: Δοκίμια με επίστρωση ITO του εμπορίου.

4.2.1 Η Διαδικασία καθαρισμού των δοκιμίων

Αρχικά τα δοκίμια τοποθετούνται σε γυάλινο δοχείο με σαπούνι(10%) και έπειτα στο Ultrasonic Bath(πλύση με υπέρηχους) για 10 λεπτά ώστε να αφαιρεθούν από τις επιφάνειες τους τυχόν ακαθαρσίες που θα είναι εμπόδιο στο πείραμα.

Στη συνέχεια καθαρίζονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται πάλι σε γυάλινο δοχείο με ακετόνη και έπειτα στο Ultrasonic Bath για 10 λεπτά. Αφού τελειώσει και αυτή η διαδικασία, τα δοκίμια μεταφέρονται σε άλλο δοχείο το οποίο περιέχει ισοπροπανόλη και τοποθετούνται ξανά στο Ultrasonic Bath για 10 λεπτά.



Εικόνα 4.2: Τα δοκίμια, όπως τοποθετούνται στην συσκευή Ultrasonic Bath.

Τελειώνοντας, τα δοκίμια βγαίνουν προσεκτικά από το γυάλινο δοχείο και τοποθετούνται στον ειδικό ηλεκτρονικό φούρνο για να στεγνώσουν(στους 120 C για 10 λεπτά.)



Εικόνα 4.3: Ο ηλεκτρονικός φούρνος

4.3 Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Η διαδικασία κατασκευής OPVs περιλαμβάνει την προετοιμασία των διαλυμάτων των πολυμερών PEDOT :PSS , του ACTIVE LAYER και των νανοδομών Au.

Παρακάτω θα αναφερθεί και ο τρόπος εναπόθεσης (με ρίψη σταγονιδίων) των μιγμάτων επάνω στο δοκίμιο που θα διαμορφώσει τα επίπεδα στρωμάτων του οργανικού φωτοβολταϊκού.

Το σημείο αυτό, είναι το κυριότερο της όλης διαδικασίας που απαιτείται για την κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών διατάξεων, διότι απο αυτό εξαρτάται η λειτουργική τους απόδοση.

Παρακάτω αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο θα δημιουργηθεί το κάθε στρώμα, στην μεριά της επιφάνειας του ITO όπου απαρτίζει την Οργανική Φωτοβολταϊκή διάταξη.

4.3.1 Δημιουργία της επίστρωσης του PEDOT:PSS.

Ο σκοπός της στρώσης του PEDOT:PSS στην αρχική φάση της επεξεργασίας του δοκιμίου, είναι να βελτιώσει την ποιότητα του ηλεκτροδίου ITO. Η τραχύτητα στην επιφάνεια του ITO ελαχιστοποιείται και έτσι η ηλεκτρική επαφή στο πολυμερές σώμα βελτιώνεται.

Ξεκινώντας , απο το υδατικό διάλυμα PEDOT:PSS λαμβάνεται ποσότητα ίση με εκείνη που χρειάζεται για κάθε υπόστρωμα και φιλτράρεται με φίλτρα PVDF 0.45μm whatman. Στη συνέχεια τοποθετείται το γυαλλάκι στον Spin Coater και ξεκινάει η εναπόθεση PEDOT:PSS.



Εικόνα 4.4: PEDOT:PSS

Αφού γίνει η επικάλυψη σε όλο το υπόστρωμα, αφήνεται για ~5 λεπτά μέσα στον Spin Coater χωρίς να πατηθεί το start. Μετά τα 5 λεπτά ξεκινάει το spin coating στις 4000 r.p.m για 30 sec με 3sec acceleration time με το πάχος της στρώσης να είναι περίπου στα 100nm.

Μετά το τέλος της διαδικασίας, τα υποστρώματα τοποθετούνται σε Petri dish και έπειτα στον φούρνο στους 120 C για 10 λεπτά σκεπασμένα.



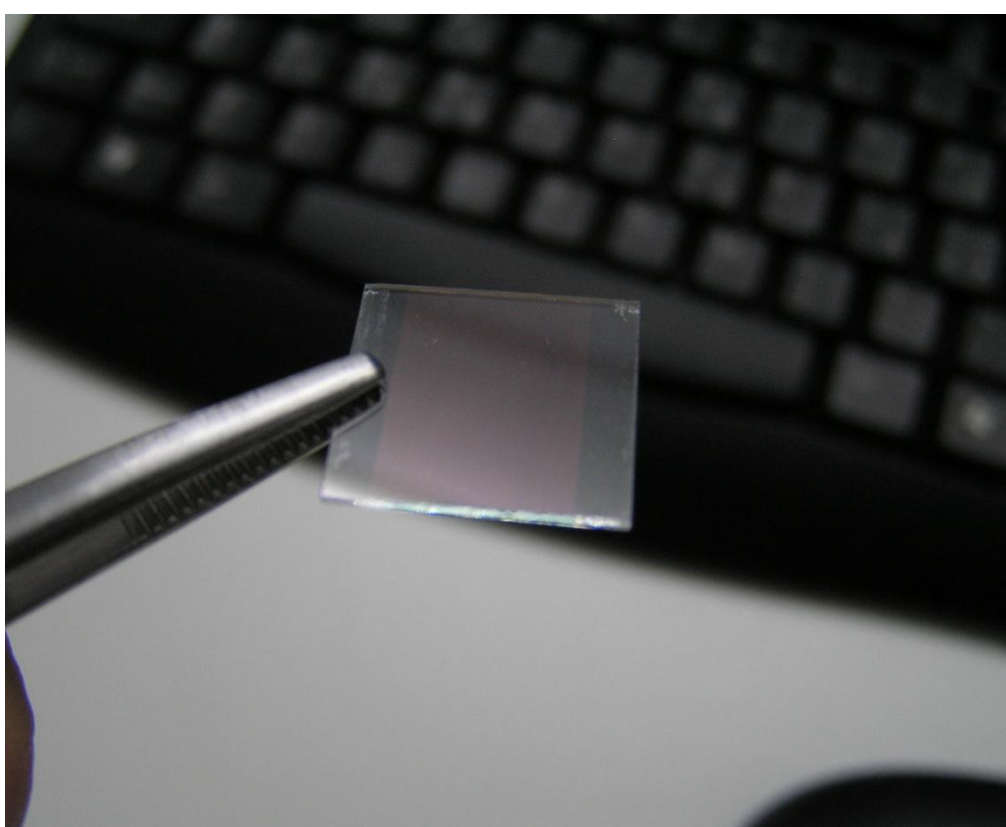
Εικόνα 4.5: Η συσκευή spin coater.



Εικόνα 4.6: Κάλυψη του δοκιμίου με PEDOT:PSS, πριν τη περιστροφή.



Εικόνα 4.7: Οι απαραίτητες ρυθμίσεις για εναπόθεση PEDOT:PSS



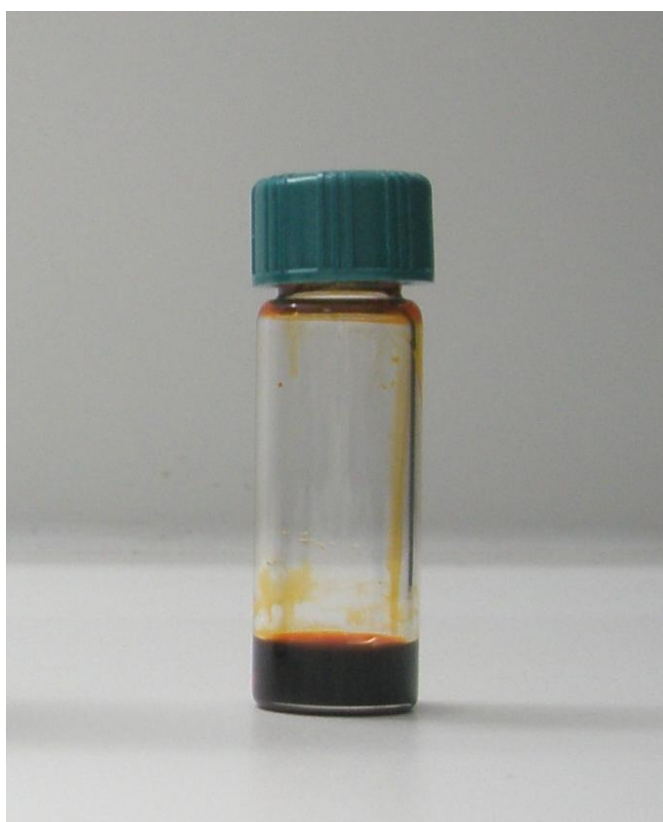
Εικόνα 4.8: Τελική μορφή δοκιμίων με επίστρωση PEDOT:PSS.

4.3.2 Δημιουργία επίστρωσης Active layer.

Έχοντας ετοιμαστεί τα διαλύματα και το στρώμα PEDOT:PSS, το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την δημιουργία της στρώσης Active layer.

Παρασκευάζεται λοιπόν το διάλυμα P3HT:PCBM (blend).

Για την δημιουργία του, ζυγίζονται ~17mg P3HT και ~17mg PCBM. Αυτά διαλύονται σε 1ml 1,2ο-Dichlorobenzene (DCB). Αφήνονται για 24 ώρες στην ανάδευση και πριν γίνει εναπόθεση, θερμαίνονται στο hotplate -το blend- για 2 ώρες στους 55 C.



Εικόνα 4.9: Φυαλίδιο που περιέχει το Active layer.

Στην συνέχεια τοποθετούνται τα υποστρώματα με το PEDOT:PSS στο spin coater και πέφτει το blend. Το blend φιλτράρεται με φίλτρο whatman 0.45μm και με σύριγγα τοποθετείται στο υπόστρωμα. Αφού καλυφθεί καλά το υπόστρωμα σε όλη του την επιφάνεια, αφήνεται για ~5 λεπτά και αμέσως μετά ξεκινάει το spin coating στις 1000 r.p.m για 20 sec και 3sec acceleration time. Ο απαγωγός παραμένει κλειστός, όσο διαρκεί το spin coating, επειδή αλλιώς δημιουργούνται pin-holes απο τα φίλμς που επιρρεάζουν την αγωγιμότητά τους. Κάθε δοκίμιο τοποθετείται σε ταψάκι αλουμινίου και αφήνεται στο hot plate μέσα στο glove box μέχρι να αλλάξει χρώμα.



Εικόνα 4.10: Ρίψη σταγόνων Active layer πάνω στο δοκίμιο



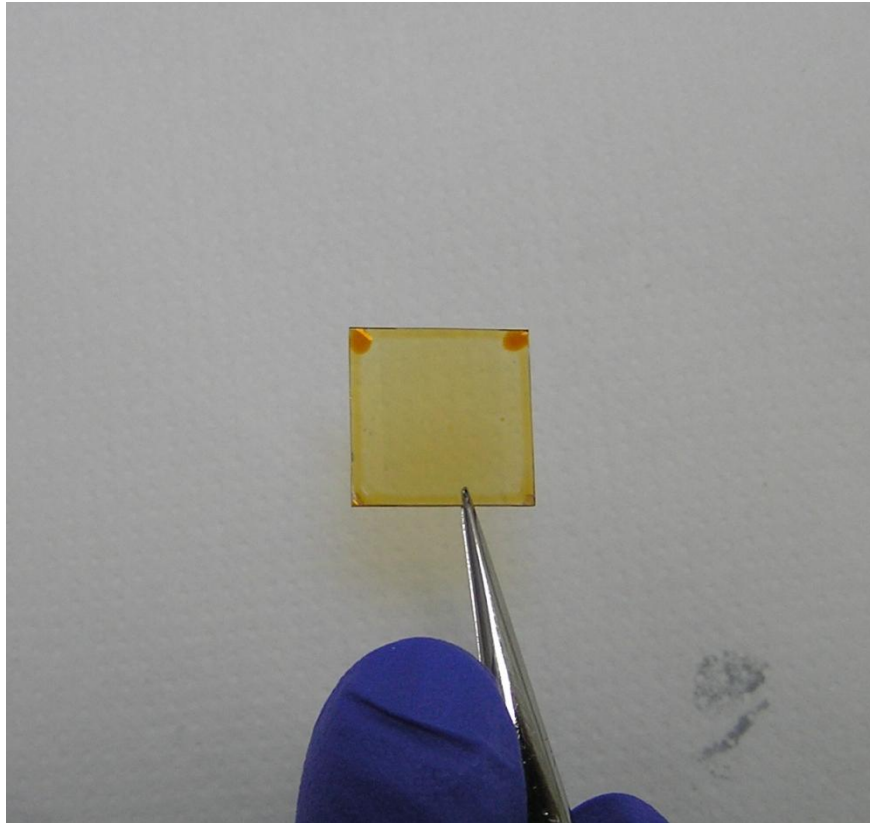
Εικόνα 4.11: Οι απαραίτητες ρυθμίσεις για εναπόθεση Active layer



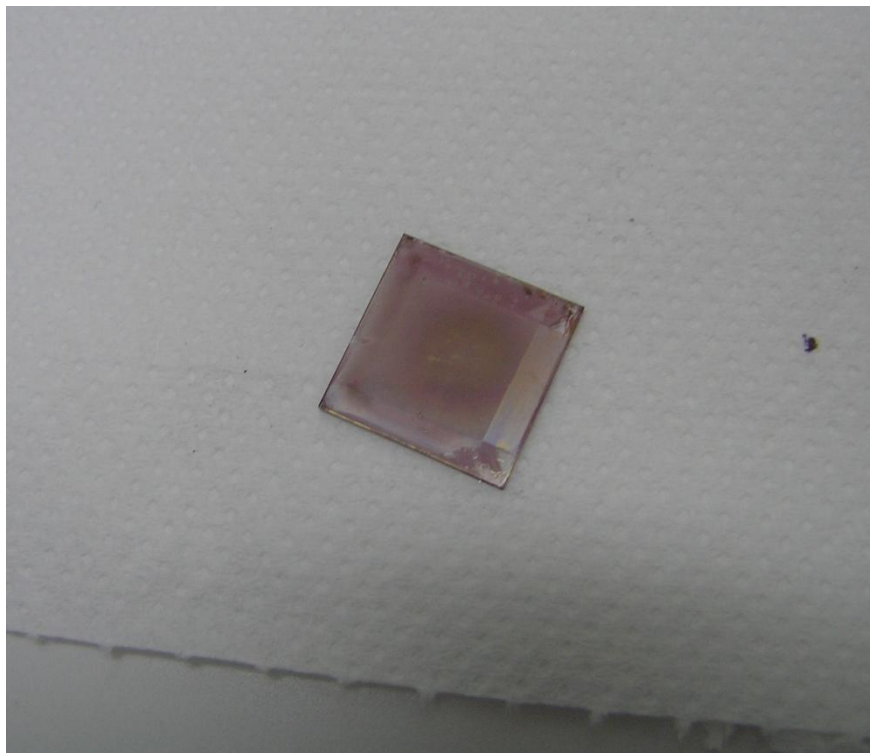
Εικόνα 4.12: Ο απαγωγός



Εικόνα 4.13: Το glove box

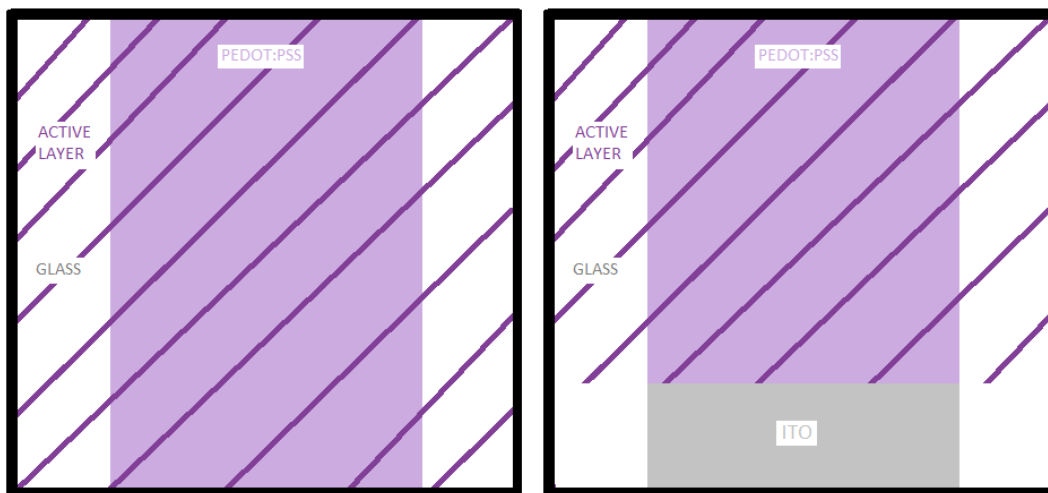


Εικόνα 4.14: Το δοκίμιο αμέσως μετά την έξοδό του από τον spin coater



Εικόνα 4.15: Το δοκίμιο μετά το στέγνωμα

Η τελευταία διαδικασία που ακολουθείται, είναι η δημιουργία του "σκάματος" με μια μπατονέτα με ισοπροπανόλη ή απιονισμένο νερό μετά την εναπόθεση του PEDOT:PSS και με μπατονέτα με χλωροφόρμιο μετά την εναπόθεση του Active layer, για την αποκάλυψη της επαφής με το ITO (άνοδος).



Εικόνα 4.16: Αριστερά: Το δοκίμιο πριν και δεξιά μετά την αποκάλυψη της ανόδου

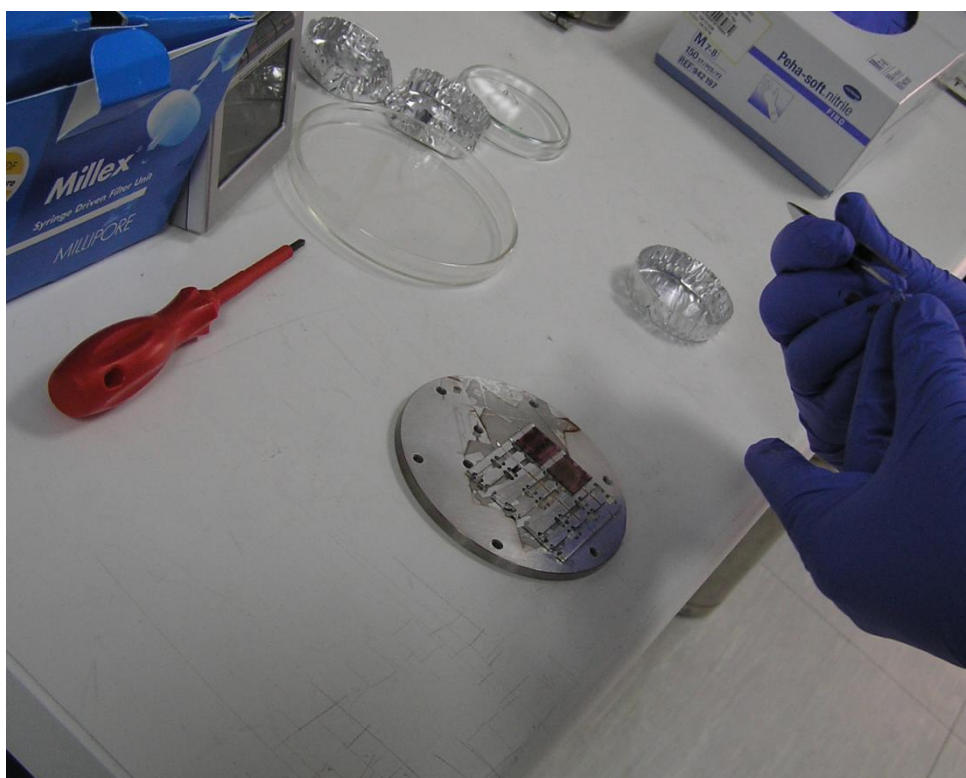
4.3.3 Εναπόθεση AL για δημιουργία επαφής

Μετά το πέρας της διαδικασίας που προηγήθηκε, ακολουθεί η “τοποθέτηση” της επαφής Al με εξάχνωση μετάλλων όπως το Al. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ο εξαχνωτής (Evaporation). Ξεκινώντας τοποθετούμε τα δοκίμια στις κατάλληλες μάσκες με μεγάλη ακρίβεια για να επιτευχθεί σωστή εναπόθεση των επαφών Al. Αμέσως μετά τοποθετούνται οι μάσκες στον μεταλλικό δίσκο όπου στερεώνονται με κατάλληλη ταινία και τοποθετούνται στον Evaporator. Στην ειδική εσοχή της συσκευής τοποθετούνται 20mg αλουμινίου και μετά από αυτό μπορεί να κλείσει ο μεταλλικός κουβός ώστε να θέσουμε σε λειτουργία τη συσκευή. Τα βήματα λειτουργίας της είναι τα ακόλουθα.

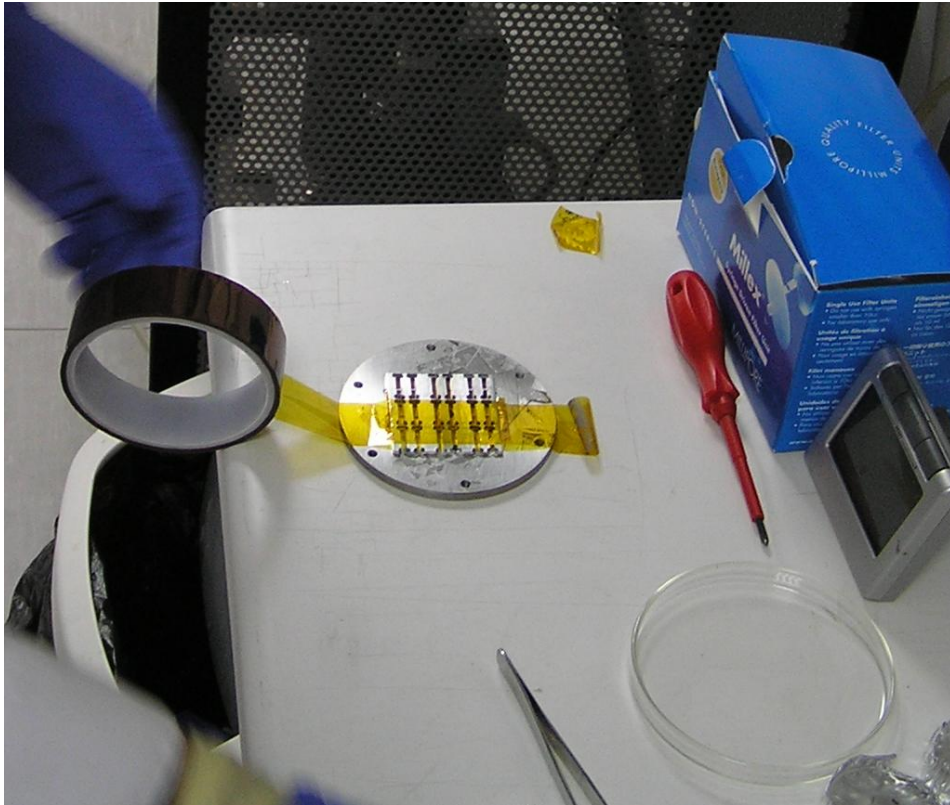
1. Ανοίγουμε την βάνα με την ένδειξη <<A KENO>>.
 2. Η αντλία διαχύσεως είναι ΚΛΕΙΣΤΗ!
 3. Ανοίγουμε την μηχανική αντλία.
 4. Περιμένουμε μέχρι η πίεση στο θάλαμο να φτάσει $\sim 10^3$ bar.
 5. Ανοίγουμε την παροχή του ψυκτικού νερού.
 6. κλείνουμε τη βάνα με την ένδειξη <<A KENO>>.
 7. Ανοίγουμε τη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



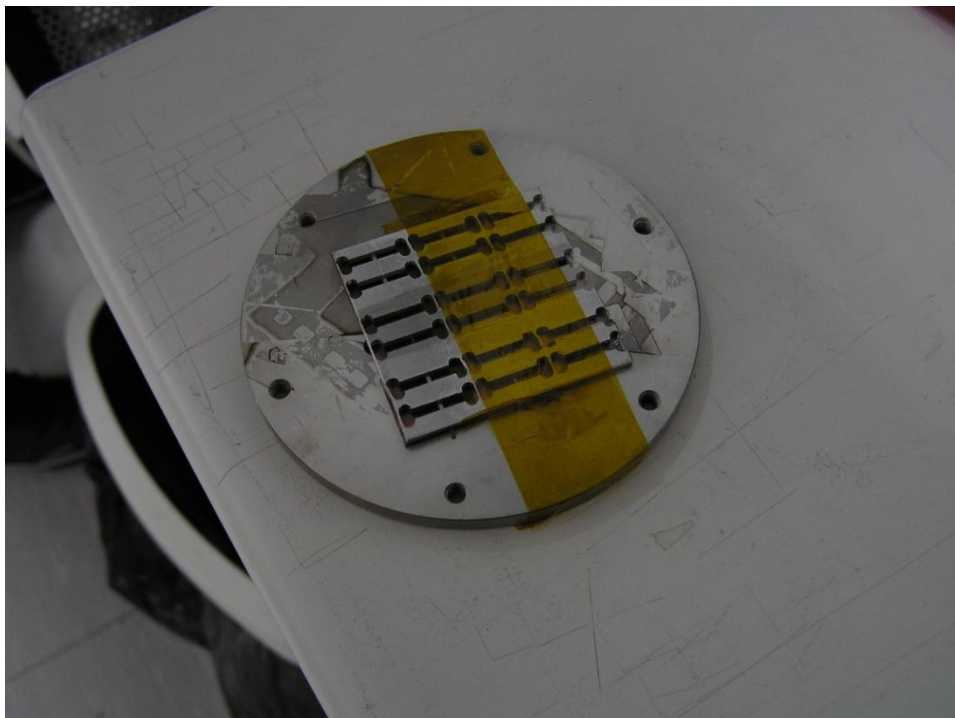
Εικόνα 4.17: Η Συσκευή (Evaporator)



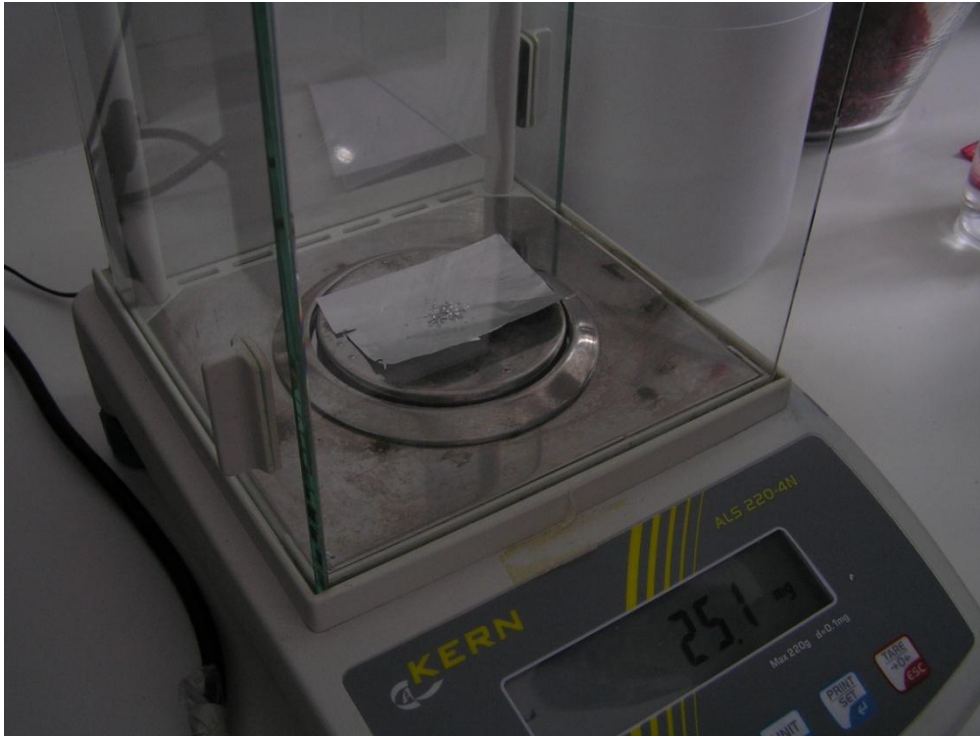
Εικόνα 4.18: Τοποθέτηση δοκιμών πάνω στη μάσκα



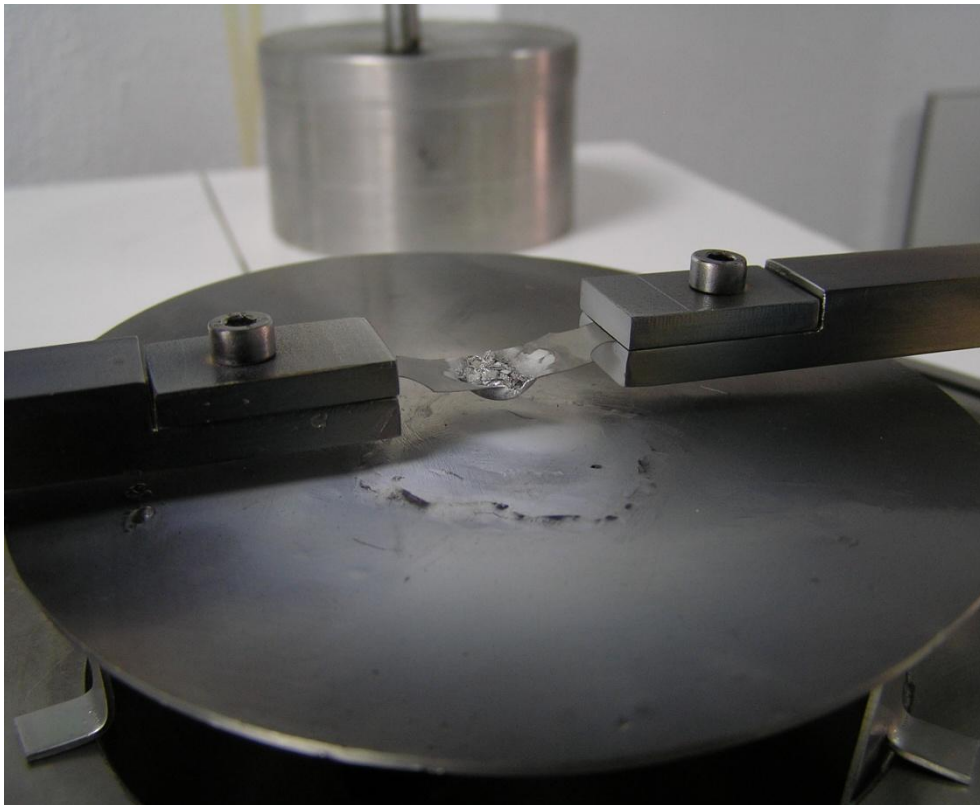
Εικόνα 4.19: Στερέωση της μάσκας με την ειδική ταινία



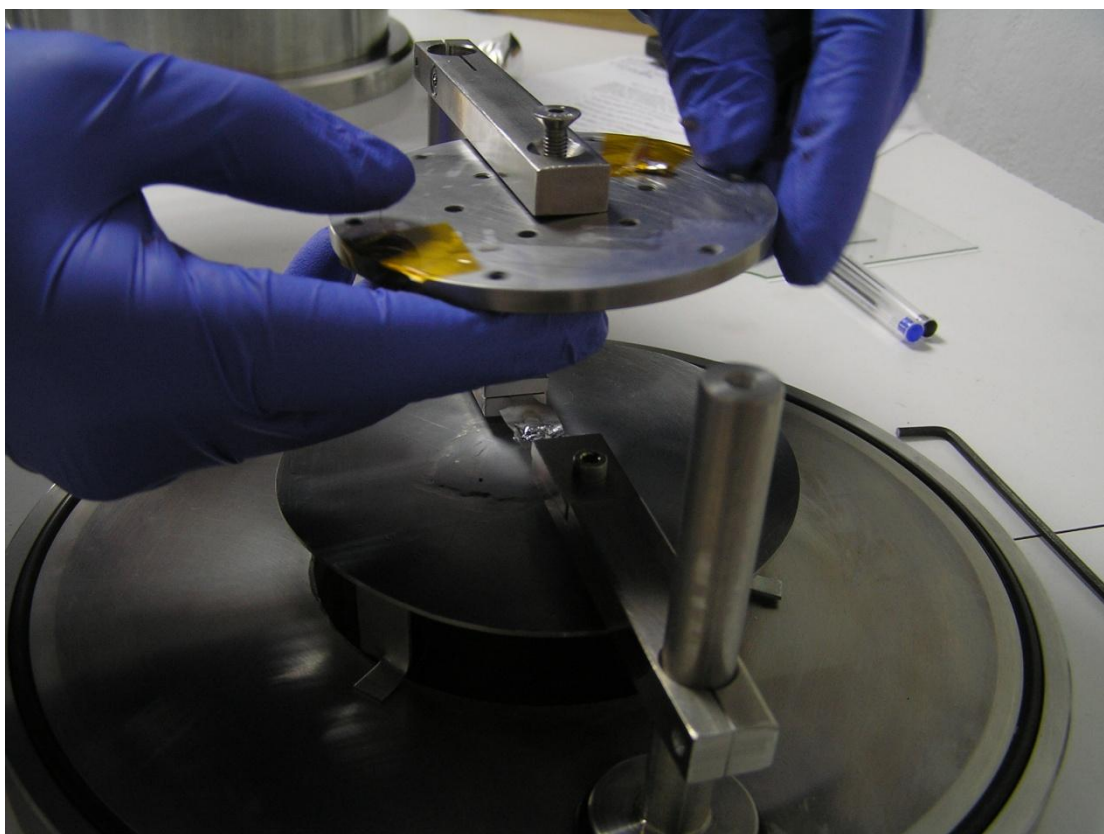
Εικόνα 4.20: Η μάσκα έτοιμη προς τοποθέτηση



Εικόνα 4.21: Ζύγισμα ριτισμάτων αλουμινίου



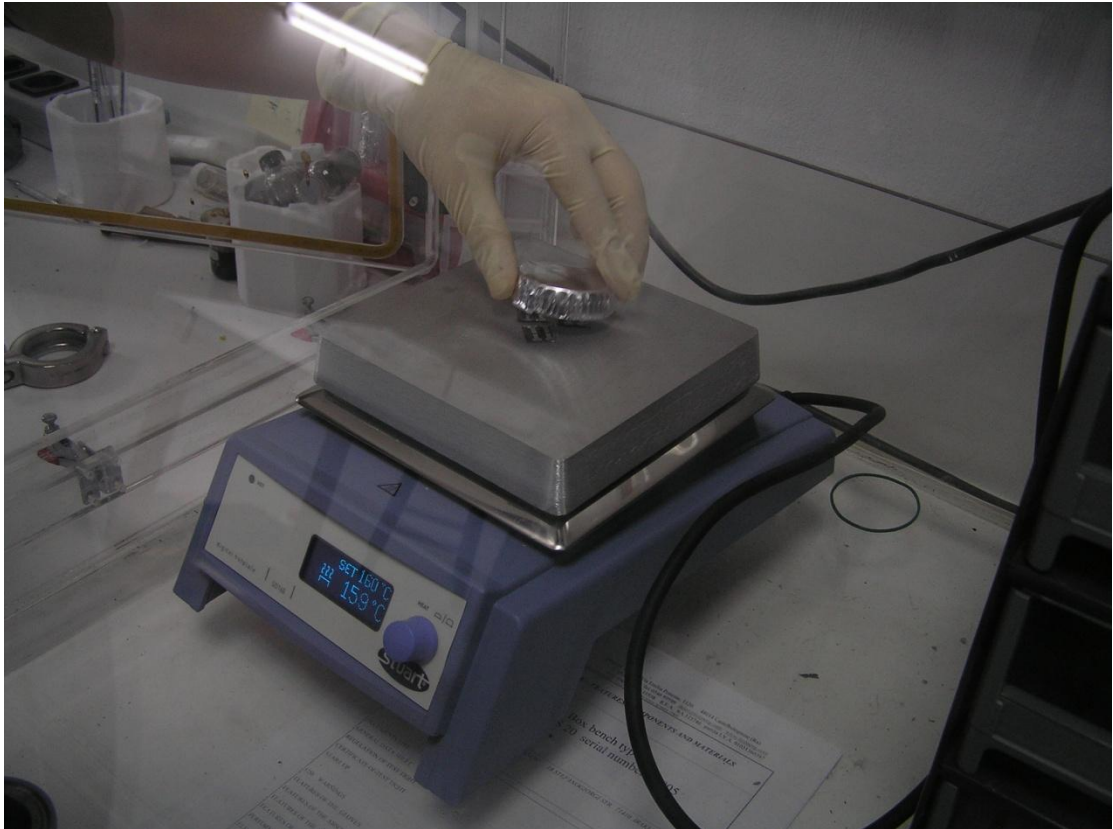
Εικόνα 4.22: Τοποθέτηση των ριτισμάτων στην ειδική "βάρκα" του evaporator.



Εικόνα 4.23: Τοποθέτηση της μάσκας στον evaporator



Εικόνα 4.24: Η στιγμή της εξάχνωσης (Evaporation).



Εικόνα 4.25: Αμέσως μετά την εξάχνωση γίνεται η τοποθέτηση των δοκιμών στο hot plate(160 οC για 10 λεπτά) που είναι και το τελευταίο στάδιο πριν από τις μετρήσεις



Εικόνα 4.26: Τελική μορφή των δοκιμών προς μέτρηση

5. Μετρήσεις των Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

5.1 Οπτικά χαρακτηριστικά OPVs

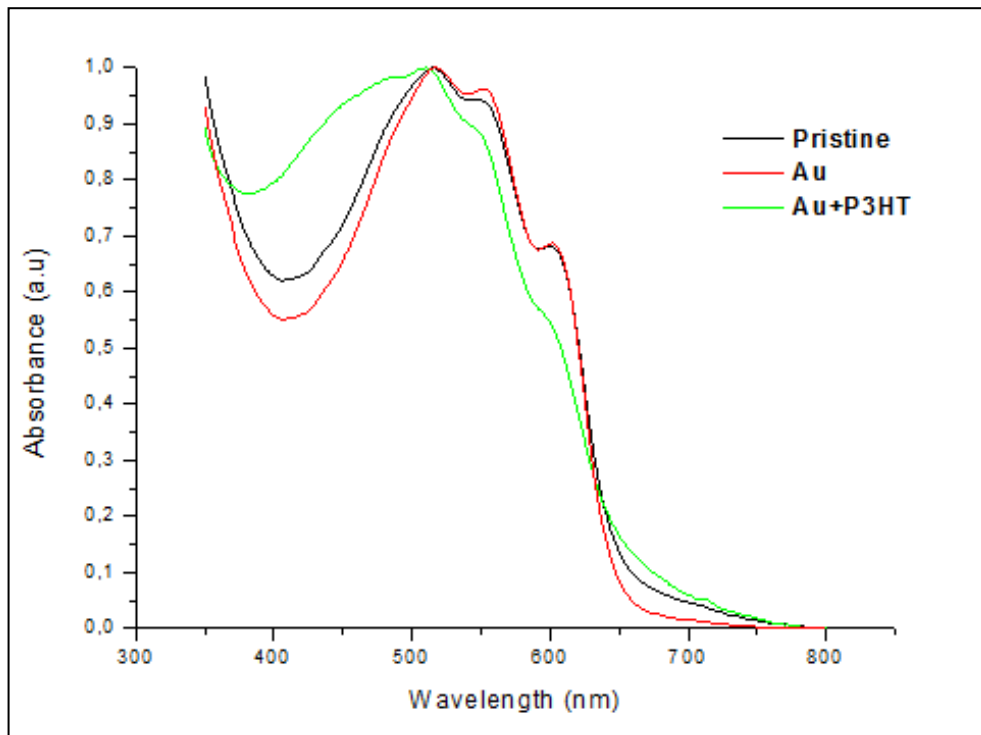
Στα φωτοβολταϊκά στοιχεία δεν είναι δυνατή η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνειά τους. Ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται πάνω στην επιφάνειά τους και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν διαφανές σώμα για τα φωτόνια εκείνα με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενό του. Έτσι, η ηλιακή ακτινοβολία διαπερνά άθικτη το ημιαγωγίμο υλικό του στοιχείου και απορροφάται τελικά στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του με αποτέλεσμα να το θερμαίνει. Από τα φωτόνια που απορροφά ο ημιαγωγός, μόνο εκείνο το μέρος της ενέργειας που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, ενώ το υπόλοιπο μεταφέρεται σαν κινητική ενέργεια στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από το δεσμό και τελικά μετατρέπεται επίσης σε θερμότητα.

Για την μέτρηση των οπτικών χαρακτηριστικών των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εικόνας 5.1



Εικόνα 5.1: Η συσκευή οπτικού χαρακτηρισμού της εταιρίας SHIMADZU

Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας σε τρία διαφορετικά δοκίμια. Το πρώτο είναι χωρίς προσθήκη νανοδομών (μαύρο χρώμα) το δεύτερο είναι με νανοδομές Au (κόκκινο χρώμα) και το τρίτο με νανοδομές Au +P3HT (πράσινο χρώμα). Φαίνεται καθαρά πως με την εισαγωγή νανοδομών, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απορρόφηση όπου αυτό συμβάλει στην καλύτερη απόδοση του φωτοβολταϊκού.



Εικόνα 5.2: Διάγραμμα απορρόφησης δοκιμίων.

5.2 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά OPVs

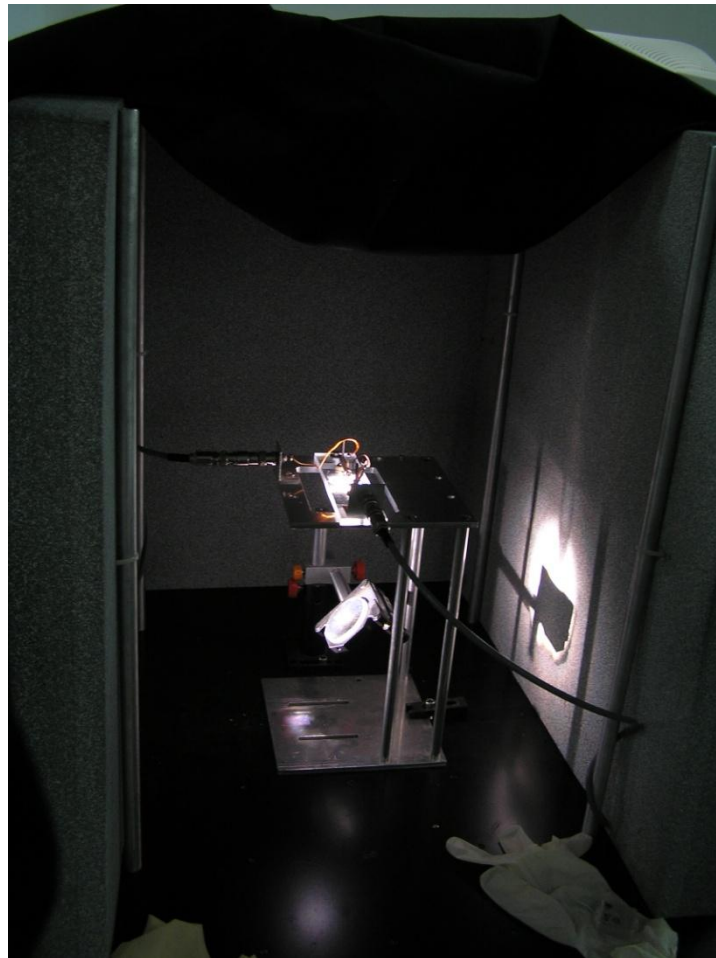
Μετά το πέρας των διεργασιών για την δημιουργία της οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης και αφού βγουν από το hot plate, μεταφέρονται στον χώρο όπου θα ακολουθήσει η διαδικασία των μετρήσεων. Το ηλεκτρόδιο του αλουμινίου που εναποτέθηκε μέσω της εξάχνωσης, καθορίστηκε από τις μάσκες σε κάθε οργανική συσκευή να έχει 18cm^2 ενεργό περιοχή. Για τις μετρήσεις έγινε χρήση του σύγχρονου ηλεκτρονικού υπολογιστή B1500A (Semiconductor Device Analyzer) της Agilent Technologies. Στον χαρακτηρισμό των οργανικών ηλιακών στοιχείων περιλαμβάνεται η μέτρηση του ρεύματος σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση υπό συνθήκες φωτός και σκότους. Η ισχύς που απαιτείται για τις μετρήσεις προέρχεται από τον B1500A. Τα δεδομένα των μετρήσεων καταχωρούνται σε φάκελο μέσα στο πρόγραμμα το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την αποτύπωση των γραφικών παραστάσεων όσο και για την περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων. Αποτελέσματα πάρθηκαν βάση τεχνητού φωτός 100 mW/cm^2 AM1.5



Εικόνα 5.3: Η/Υ B1500AN (Semiconductor Analyzer)



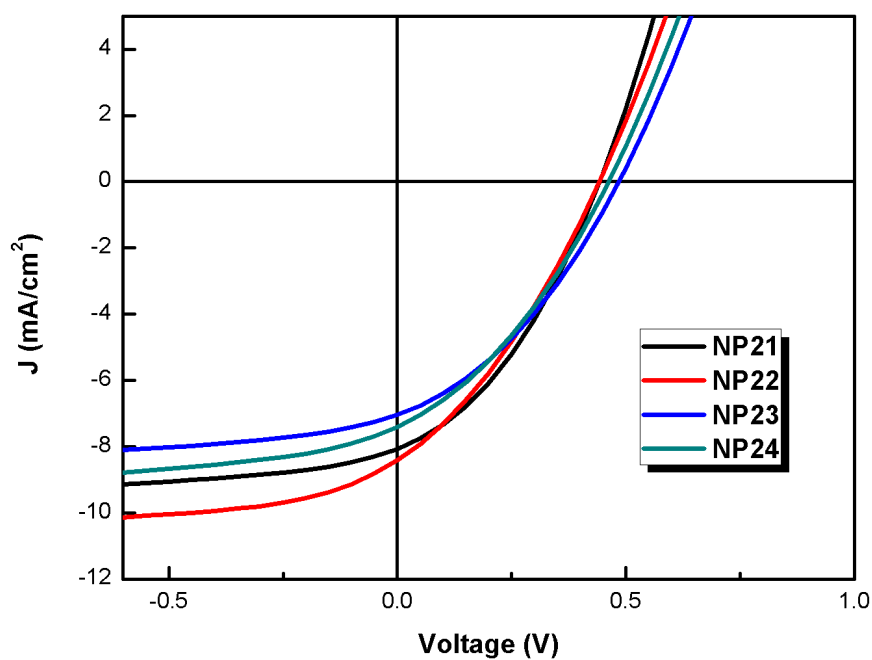
Εικόνα 5.4: Φακός τεχνητού φωτός



Εικόνα 5.5: Η οργανική φωτοβολταϊκή συσκευή έτοιμη για μέτρηση

OPV DEVICES	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	n%
REF	2,5202	6,72053	0,58065	0,49962	1,94965
Np 21	1.7124	8,562	0.60379	0.50077	2.5888
Np 22	1.8896	9,448	0.54125	0.44174	2.2589
Np 23	1.4882	7,441	0.61112	0.48784	2.2184
Np 24	1.6104	8,052	0.58174	0.45259	2.12

Πίνακας 5. χαρακτηριστικά των διατάξεων που πάρθηκαν από τις μετρήσεις



Εικόνα 5.6: Η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης των οργανικών διατάξεων Np21, Np22, Np23, Np24, που μετρήθηκαν

Παράρτημα

Επίτευξη παγκόσμιου Ρεκόρ απόδοσης OPV

15 Δεκ - Η Polyera, η IMEC, και η διεθνής ομάδα χημικών Solvay έχουν επιτύχει νέο παγκόσμιο ρεκόρ απόδοσης της τάξης του 8,3% για οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά βασισμένα σε πολυμερή. Τα εξαιρετικά αυτά αποτελέσματα επιδόσεων αντιπροσωπεύουν ένα κρίσιμο βήμα προς την επιτυχή εμπορική εκμετάλλευση των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών.

Η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σταδιακά σε οικονομικά ανταγωνιστική σε σχέση με τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και η πυρηνική ενέργεια. Η συνεχιζόμενη μείωση της παραγωγής και το κόστος εγκατάστασης των ηλιακών συλλεκτών προωθούν αυτή την ανταγωνιστικότητα. Οργανικές ηλιακές κυψέλες κρατούν την υπόσχεση για την αντιμετώπιση αυτών των θεμάτων, λόγω της δυνατότητας κατασκευής τους σε μεγάλες περιοχές υψηλής απόδοσης, και σε ελαφρύ, εύκαμπτο υπόστρωμα (όπως τα πλαστικά ή τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα), μειώνοντας σημαντικά το κόστος μεταφοράς και εγκατάστασης. Αυτό, μαζί με την οπτική διαύγειά του, δίνει οργανικές ηλιακές κυψέλες τη δυνατότητα να ενσωματωθούν με χαμηλό κόστος, σε ρούχα στις όψεις των κτιρίων και τα παράθυρα όπως και σε πολλές ακόμα εφαρμογές.

Η Imec έχει αναπτύξει μια δική της αρχιτεκτονική ετεροεπαφής για τα βασισμένα σε πολυμερή ηλιακά κελιά που βελτιστοποιεί ταυτόχρονα την διαχείριση του φωτός στα κελιά αλλά και αυξάνει τη σταθερότητα συσκευών. Με αυτήν την αρχιτεκτονική, και έναν ημιαγωγό της Polyera στο φωτοενεργό στρώμα, η ομάδα της imec και των ερευνητών της Solvay ανήγγειλε μια επικυρωμένη αποδοτικότητα 8.3%. Αυτό είναι η υψηλότερη επικυρωμένη αποδοτικότητα που αναφέρεται μέχρι σήμερα στον κόσμο για τις αρχιτεκτονικές πολυμερών κελιών. Αυτό το αποτέλεσμα ακολουθεί τις προηγούμενες εκθέσεις σχετικά με την ιδιόκτητη αρχιτεκτονική συσκευών της imec, παρουσιάζοντας αποδείξεις ότι οι εξελικτικές αρχιτεκτονικές συσκευών ισχύουν σε ποικίλα πολυμερή υλικά. Αν και οι περαιτέρω βελτιώσεις της αποδοτικότητας και της διάρκειας ζωής απαιτούνται για να φέρουν αυτήν την ενδεχομένως-επαναστατική τεχνολογία στην αγορά, οι αρχιτεκτονικές συσκευών προσφέρουν διάφορα εμπορικά οφέλη πέρα από τις

τυποποιημένες αρχιτεκτονικές. Υπό αυτήν τη μορφή, αυτό το κύριο σημείο αντιπροσωπεύει μια άλλη πρόοδο προς τα εμπορικά-βιώσιμα οργανικά ηλιακά πλαίσια.

Σχετικά με Polyera

Η Polyera είναι ένας κορυφαίος προμηθευτής των υψηλής απόδοσης και λειτουργικών υλικών για την ηλεκτρονική και οπτικο-ηλεκτρονική τεχνολογία. Με το συνδυασμό παγκοσμίου επιπέδου R&D με στενές σχέσεις με τους πελάτες και τεχνική υποστήριξη, η Polyera είναι πρωτοπόρος σε μια νέα εποχή στην ηλεκτρονική και οπτικο-ηλεκτρονική τεχνολογία.

Εφαρμογές

Αν και υπάρχουν άλλες πιθανές εφαρμογές (αισθητήρες των διάφορων μηκών κύματος, κ.λπ.), η πιο κοινές και πιο πολλά υποσχόμενες εφαρμογές των OPV είναι στα οργανικά ηλιακά κελιά. Λόγω του χαμηλότερου κόστους στα εύκαμπτα οργανικά φωτοβολταϊκά, υπάρχει μεγάλη δυνατότητα της εγκατάστασής τους σε οποιαδήποτε θέση, συμπεριλαμβανομένων των αυτόνομων σταθμών παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος σε κτήρια ή δρόμους, για τις αναπτυσσόμενες χώρες και τις αγροτικές περιοχές, όπου η ηλεκτρική υποδομή λείπει.

Προκλήσεις

Η μεγαλύτερη πρόκλησή μας είναι η βελτίωση της αποδοτικότητας των κελιών OPV. Αυτήν την περίοδο, τα εμπορικά ανόργανα φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν αποδόσεις μεταξύ 12-20%, αλλά το κόστος παραγωγής τους είναι πάρα πολύ υψηλό για την εκτεταμένη χρήση τους. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά, αντιθέτως, έχουν απόδοση μεταξύ 5-6%, αλλά μπορούν να παραχθούν με χαμηλότερο κόστος. Εντούτοις, η χαμηλότερη ανεκτή απόδοση για την εμπορική χρήση είναι γενικά στο 10%. Με την τρέχουσα αποδοτικότητα των πρωτοπόρων OPV να είναι περίπου στο 6%, καθίσταται σημαντική η πρόοδος που πρέπει να σημειωθεί πριν από την εμπορευματοποίηση ηλιακών κελιών OPV ώστε να υπερβεί το 10%.

Βιβλιογραφία

1. http://exikonomisi.blogspot.com/2007/11/blog-post_14.html
2. http://greenenergia.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=35&Itemid=46
3. Liang, W Y (1970). "Excitons". *Physics Education* 5 (4): 226
4. Frenkel, J. (1931). "On the Transformation of light into Heat in Solids. I". *Physical Review* 37
5. Wannier, Gregory (1937). "The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals". *Physical Review* 52 (3): 191
7. Kymakis, E., Servati, P., Tzanetakis, P., Koudoumas, E., Kornilios, N., Rompogiannakis, I., Franghiadakis, Y., Amaratunga, G.A.J. Effective mobility and photocurrent in carbon nanotube-polymer composite photovoltaic cells (2007) *Nanotechnology*, 18 (43), art. no. 435702,
8. Stratakis, E., Kymakis, E., Spanakis, E., Tzanetakis, P., Koudoumas, E.
9. Polymer-nanotube composite mats with improved field emission
10. performance and stability
11. McGehee D.G., Topinka M.A. *Nature Mater.* 5, 675-676 (2006)
12. Nelson J. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 87-95 (2002)
13. Halls J.J.M., Friend R.H. In: Archer M.D., Hill R.D. editors, *Clean electricity from photovoltaics*, London: Imperial College Press, 377-445 (2001)
14. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* 19, 1924-1945 (2004)

15. Kearns D., Calvin M. J.Chem.Phys. 29, 950-951 (1958)

16. Buffat, Ph.; Borel, J.-P. (1976). "Size effect on the melting temperature of gold particles". Physical Review A 13 (6): 2287. Bibcode 1976PhRvA..13.2287B. doi:10.1103/PhysRevA.13.2287.

17. Sergey P. Gubin (2009). Magnetic nanoparticles. Wiley-VCH. ISBN 3527407901.
18. "Sunscreen". U.S. Food and Drug Administration. <http://www.fda.gov/Radiation-EmittingProducts/RadiationEmittingProductsandProcedures/Tanning/ucm116445.htm>.

19. "The Textiles Nanotechnology Laboratory".
<http://nanotextiles.human.cornell.edu/>.

20. Anthony J. Morfa, Thomas H. Reilly III, Justin C. Johnson, and Jao van de Lagemaat
21. Harnessing the oscillation of electrons on conductor surfaces can effectively enhance the performance of organic photovoltaic cells.

22. G. D. Spyropoulos, Minas M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis.Photonics 'Plasmonic organic photovoltaics doped with metal nanoparticles', Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications, In Press

23. B. Paci, G. D. Spyropoulos, A. Generosi, D. Bailo, V. R. Albertini, E. Stratakis, and E. Kymakis 'Enhanced structural stability and performance durability of bulk heterojunction photovoltaic devices incorporating metallic nanoparticles', Adv. Funct. Mat. (2011), In Press
24. <http://www.polyera.com/>