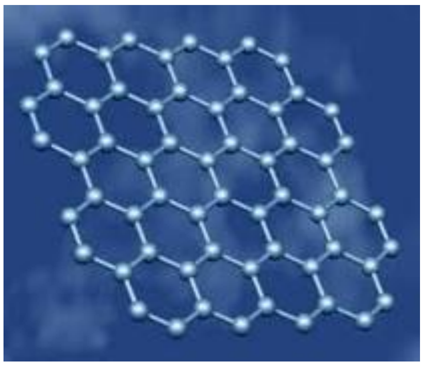
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Η/Υ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

“Ανάπτυξη καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων πολυμερούς-νανοδομών για εφαρμογές σε οργανικά φωτοβολταϊκά και εκπομπή πεδίου”

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Βισκαδούρος Μιχ. Γεώργιος



Τριμελής Επιτροπή

Σταυρακάκης Γεώργιος Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης (Επιβλέπων)
Μπάλας Κωνσταντίνος Αναπληρωτής Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης
Κυμάκης Εμμανουήλ Επίκουρος Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Χανιά, Φεβρουάριος 2011

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στον τομέα Ηλεκτρονικής της Σχολής Ηλεκτρονικών Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών (Η.Μ.Μ.Υ) του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αντικείμενο της εργασίας είναι ανάπτυξη καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων πολυμερούς νανοδομών που βρίσκουν εφαρμογή στα οργανικά φωτοβολταϊκά και στην εκπομπή πεδίου.

Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του κ. Γεωργίου Σταυρακάκη, καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης της σχολής Ηλεκτρονικών Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, στον οποίο οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες για την υποστήριξη του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον κ Κυμάκη Εμμανουήλ Επίκουρο Καθηγητή του ΤΕΙ Κρήτης για τη βοήθεια και την υποστήριξη που μου παρείχε σε ένα καινούριο πεδίο μέχρι τώρα για μένα αυτό των Οργανικών Φωτοβολταΐκών. Τα πειράματα για την ανάπτυξη των Οργανικών Φωτοβολταΐκών πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο του ΤΕΙ Κρήτης σε συνεργασία με τους προπτυχιακούς τότε φοιτητές του τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης κ.Σπυρόπουλο Γεώργιο και κ.Ιωάννου Σοφία τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την συνεργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Στρατάκη Εμμανουήλ ερευνητή στον τομέα Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξη του τόσο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων εκπομπής πεδίου όσο και για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ταυτόχρονα θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον κ.Αμαργιαννιτάκη Εμμανουήλ προπτυχιακό φοιτητή του τμήματος Φυσικής για την συνεργασία που είχαμε κατά την διάρκεια των πειραμάτων στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ).

Περίληψη

Τα τελευταία 40 χρόνια ο κορμός της βιομηχανίας ημιαγωγών αποτελούνταν από ανόργανα υλικά και κυρίως από το πυρίτιο. Ωστόσο την τελευταία δεκαετία έγιναν μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες στο τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών προκειμένου να βρεθούν νέες τεχνικές ανάπτυξης, πρωτότυπα υλικά με προηγμένες δυνατότητες καθώς και να σχεδιαστούν διατάξεις κυρίως οπτοηλεκτρονικές ,οι οποίες θα μπορούν στο μέλλον να αντικαταστήσουν τη συμβατική ηλεκτρονική τεχνοτροπία. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια ανάπτυξης καινοτόμων διατάξεων που βρίσκουν εφαρμογές σε δύο μεγάλους και σημαντικούς τομείς της οπτοηλεκτρονικής, στην ενέργεια και στην απεικόνιση.

Όσον αφορά τον τομέα της ενέργειας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, η παραγωγή, και ο χαρακτηρισμός νέων οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Αναλύεται ο τρόπος λειτουργίας των νέων αυτών φωτοβολταϊκών και παρουσιάζονται κάποιες σημαντικές βελτιστοποιήσεις κατά τη διάρκεια της παραγωγής που μεγιστοποιούν την απόδοση και τη λειτουργικότητα τους. Τέλος μελετάται η χρονική γήρανση των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων και αναλύονται διάφορα θέματα που αναμένεται ότι θα προκαλέσουν το επιστημονικό ενδιαφέρον στο μέλλον.

Όσον αφορά τον τομέα της απεικόνισης πραγματοποιήθηκε μελέτη στην τεχνική της ψυχρής εκπομπής πεδίου που είναι μια τεχνική πάνω στην οποία βασίζεται η ανάπτυξη οθονών εκπομπής πεδίου (Field Emitting Displays, FEDs). Για την διεξαγωγή αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα χαραγμένα με μικροκωνικές δομές από λέιζερ που εμπλουτίστηκαν με νανο-φυλλίδια γραφενίου. Το γραφένιο είναι ένα υλικό που απομονώθηκε μόλις το 2004 και οι μοναδικές ηλεκτρονικές του ιδιότητες καθώς και η υψηλή θερμική του αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή του και η ευκαμψία του ανοίγουν νέες προοπτικές για νανοτεχνολογικές εφαρμογές βασισμένες στον άνθρακα, όπως η ψυχρή εκπομπή πεδίου.

Η παρούσα μελέτη περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων ψυχρής εκπομπής πεδίου ως προς την πυκνότητα των φύλλων του γραφενίου και τη χρησιμοποίηση διάφορων υποστρωμάτων. Ταυτόχρονα ερευνήθηκε το αποτέλεσμα της εναπόθεσης πάνω σε μικροδομημένα υποστρώματα πυριτίου μίγματος γραφενίου με το πολυμερές πολυστυρένιο σε διάφορες περιεκτικότητες έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων από τα τελικά υποστρώματα.

Abstract

The past four decades inorganic materials and mainly silicon have been the structural block of the semiconductor industry. Although the last decade major research efforts in the field of organic electronics have been accomplished to find new growth techniques, innovative materials, with advanced capabilities and to create devices mainly in the field of optoelectronics, who in the future can replace the today know-how in electronics. In the current study an effort has been done to grow innovative devices which find applications in two big and important fields of optoelectronics, the energy and the display.

In the field of energy have been materialized the synthesis, the production and the characterization of new organic photovoltaic cells. The function mode of these new photovoltaic is analyzed and some important optimizations presented during the production that maximize their efficiency and functionality. In the end the aging time of organic photovoltaic devices is studied and various topics analyzed, which are expected to trigger the scientific interest in the future.

As for as display field a study was done in the technique of cold field emission on which the development of field emitting displays (FEDs) is based. For the completion of this study substrates curved with micro-conical structures (spikes) from laser, enhanced with nano-leaves of graphene. Graphene is a brand new material isolated in 2004 and its unique electronic properties, the high thermal conductivity, its mechanical endurance and flexibility are showing new potentials in nanotechnological applications based on carbon, like cold field emission.

The current study includes the characterization of samples of cold field emission as for the density of the leaves of graphene and the use of different substrates. Simultaneously the result of deposition on microstructures of the substrate of silicon (SI), mixture by the graphene with polystyrene in different contents so as to optimize the field emissions of electrons from the final substrates.

Περιεχόμενα

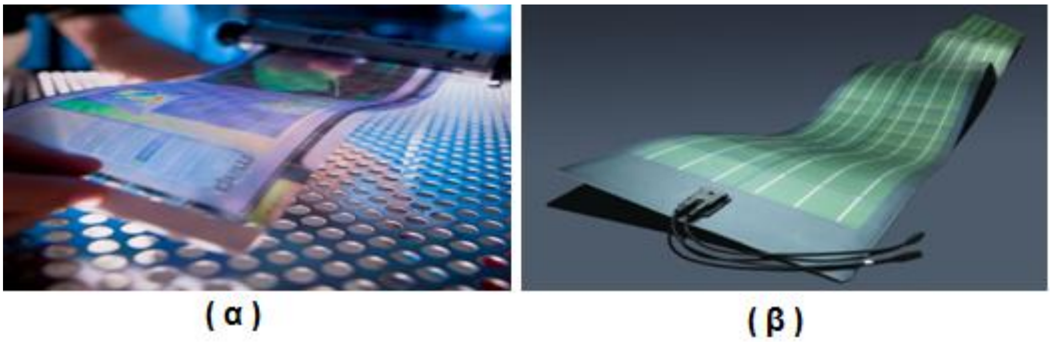
Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Έναυσμα για έρευνα

Η τεχνολογία των ημιαγώγιμων υλικών τα τελευταία χρόνια στηρίζεται σε ανόργανους ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο .Πολλές τεχνολογικές εφαρμογές που στηρίζονται σε τέτοιους ημιαγωγούς βρήκαν εφαρμογή άμεσα στην τεχνολογία (ηλεκτρονικοί υπολογιστές, φωτοβολταϊκά στοιχεία, τρανζίστορ, οθόνες και άλλα). Παρόλη την ευρεία εφαρμογή αυτών των υλικών σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας, προβλήματα όπως διάρκεια ζωής, απόδοση, φιλικότητα προς το περιβάλλον, μεγάλο κόστος, δυσκολία στη διεργασία και στην εφαρμογή έγιναν αισθητά όταν πλέον έπρεπε να δημιουργηθούν διατάξεις και συσκευές -κυρίως στην οπτοηλεκτρονική- που να πληρούν περισσότερες προϋποθέσεις και να απαντούν στις προκλήσεις και απατήσεις των καιρών. Όταν λοιπόν αυτές οι απαιτήσεις αναδείχθηκαν σε υψηλότερης προτεραιότητας ανάγκες τότε εμφανίστηκε μια νέα τάση για αναζήτηση νέων υλικών που θα ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις αυτές. Η αναζήτηση αυτή βρήκε αντίκρισμα στο τομέα των οργανικών υλικών και ειδικότερα των οργανικών ημιαγωγών.

Οι βασικότερες εφαρμογές τους βρίσκονται στην απεικόνιση (οθόνες FED), στην ενέργεια (οργανικά φωτοβολταϊκά) και στα ολοκληρωμένα κυκλώματα (οργανικά τρανζίστορ). Ταυτόχρονα, υπάρχει σήμερα η τάση τα σκληρά υποστρώματα να αντικαθίστανται από εύκαμπτα πολυμερή και έτσι πλέον μπαίνουμε στη νέα τεχνολογία των εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (εύκαμπτες οθόνες και φωτοβολταϊκά), (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1. 1 (α) Εύκαμπτη οθόνη, (β) Εύκαμπτο φωτοβολταϊκό

Εκτός από την αναγκαιότητα για αντικατάσταση του πυριτίου σε διάφορους τομείς της ηλεκτρονικής υπάρχει η ολοένα και μεγαλύτερη ανάγκη για παραγωγή περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας. Η λύση σε αυτή την απαίτηση είναι η χρησιμοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας καθώς και ο συνδυασμός τους με τις υπάρχουσες τεχνολογίες για να επιτευχτεί βέλτιστο αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό η επιστημονική έρευνα έχει ενταθεί στην ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον και υπάρχουν ανεξάντλητες στη φύση σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα όπου τα αποθέματα τους αρχίζουν να λιγοστεύουν. Ο συνδυασμός αυτών των δύο αναγκών για αντικατάσταση του πυριτίου και εξεύρεση νέων μορφών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει δώσει μεγάλη ώθηση στην ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταΐκών τα οποία όμως μέχρι στιγμής χαρακτηρίζονται από χαμηλές αποδόσεις και αστάθεια.

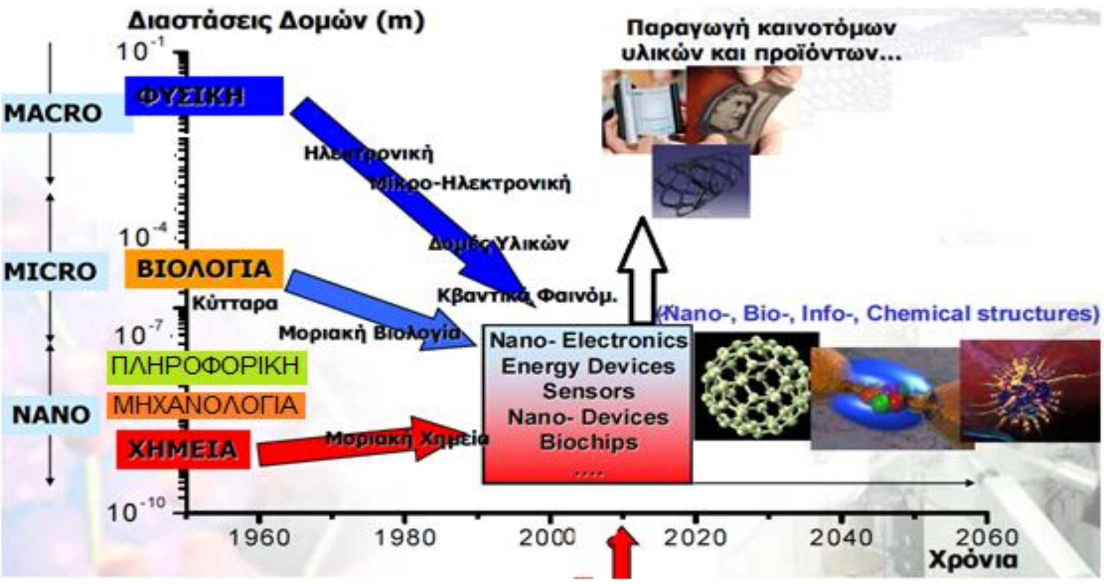
1.2 Κύριος σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η ανάπτυξη, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων με εφαρμογή στα οργανικά φωτοβολταΐκα και στην εκπομπή πεδίου χρησιμοποιώντας οργανικούς ημιαγωγούς καθώς και χρήσιμες ιδιότητες τους που ανακαλύπτονται από την νανοτεχνολογία.

.Με τον όρο νανοτεχνολογία αναφερόμαστε στον σχεδιασμό, στον χαρακτηρισμό, στην παραγωγή και στην εφαρμογή δομών, διατάξεων και συστημάτων με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος στην νανοκλίμακα.

Στη νανοκλίμακα, οι οπτικές, οι ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των υλικών διαφέρουν εκπληκτικά με τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο, όπως δηλαδή έχουμε μάθει να την αντιλαμβανόμαστε με τις αισθήσεις μας. Η νανοτεχνολογία στοχεύει ακριβώς στην κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων και στη δημιουργία νέων, βελτιωμένων διατάξεων έχοντας ως γνώμονα αυτές.

Ένας από τους σημαντικότερους λόγους για τους οποίους η νανοτεχνολογία έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι ότι μας βοηθά να καλύψουμε ένα μεγάλο κενό που έχουμε στην κατανόηση της ύλης. Μέχρι τώρα, γνωρίζουμε αρκετά πράγματα για τα υποατομικά σωματίδια αλλά και τη συμπεριφορά μεμονωμένων ατόμων και μορίων με τη συμβολή της Φυσικής και της Χημείας. Επίσης έχουμε μάθει πολλά για τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο. Ωστόσο η γνώση μας ήταν μικρή για τη συμπεριφορά συστημάτων ατόμων ή/και μορίων. Η νανοτεχνολογία μας επέτρεψε να εμβαθύνουμε σε αυτές τις διαστάσεις. Η νανοεπιστήμη εκτείνεται σε ένα ευρύ Επιστημονικό-Ερευνητικό πεδίο όπου συναντώνται όλες οι βασικές επιστήμες (Φυσική, Χηρεία, Βιολογία) με την επιστήμη των Υλικών, αλλά και την Πληροφορική, και την Μηχανολογία, (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1. 2 Σύγκλιση επιστημών στην νανοεπιστήμη

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονη ερευνητική δραστηριότητα στη δημιουργία διάφορων νανοϋλικών. Στην παρούσα εργασία θα φανεί η χρησιμότητα τέτοιων υλικών σε εφαρμογές ενέργειας όπως είναι η ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών καθώς και σε εφαρμογές εκπομπής πεδίου όπου χρησιμοποιούνται νανο-φυλλίδια γραφενίου για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου σε διάφορα ειδικά κατεργασμένα υποστρώματα.

1.3 Ανασκόπηση εργασίας

Παρακάτω παρουσιάζεται μια σύντομη ανασκόπηση της εργασίας :

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται κάποια στοιχεία της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας όπως την ξέρουμε σήμερα. Αναλύεται η αναγκαιότητα για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή στις τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή της δομής της ύλης των ημιαγωγών και της διόδου p-n που αποτελεί τη βάση της κατασκευής των περισσότερων φωτοβολταϊκών στοιχείων. Επεξηγείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και αναλύονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των στοιχείων. Τέλος δίνονται κάποια στοιχεία για την ηλιακή ακτινοβολία και συγκρίνονται οι σημερινές διαθέσιμες εμπορικά φωτοβολταϊκές τεχνολογίες ως προς την απόδοση και την εξέλιξη τους.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η θεωρία των οργανικών φωτοβολταΐκών στοιχείων. Αρχικά επεξηγείται ο λόγος για την ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταΐκών και στη συνέχεια περιγράφονται τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται (συζυγή πολυμερή). Αναλύεται η δομή των συζυγών πολυμερών, οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες καθώς και διάφορα στοιχεία για τη παρασκευή οργανικών φωτοβολταΐκών στοιχείων. Περιγράφονται τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά, προτείνονται βελτιώσεις με την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στο ενεργό τους υπόστρωμα και παρουσιάζεται η εξέλιξη τους μέχρι σήμερα.

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής οργανικών φωτοβολταΐκών διατάξεων, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται καθώς και ο τρόπος χαρακτηρισμού των φωτοβολταΐκών. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη βελτιστοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων μέχρι να καταλήξουμε στην καλύτερη διαδικασία παρασκευής. Τέλος μελετάται το φαινόμενο της χρονικής γήρανσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων και παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Στο Κεφάλαιο 5 μελετήθηκε η εκπομπή πεδίου ηλεκτρονίων από μια κάθοδο προς μία άνοδο. Αρχικά αναφέρονται κάποια θεωρητικά στοιχεία που είναι χρήσιμα στην κατανόηση του φαινομένου όπως η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg και το φαινόμενο σήραγγας ενώ εξηγείται και η πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων από μέταλλά και ημιαγωγούς χρησιμοποιώντας τη θεωρία των Fowler-Nordheim. Στη συνέχεια επεξηγείται ο ρόλος της μορφολογίας του υποστρώματος κατά την εκπομπή πεδίου και παρουσιάζεται η τεχνική δημιουργίας μικροκωνικών δομών με τη χρησιμοποίηση λέιζερ.

Στο Κεφάλαιο 6 περιγράφεται το υλικό γραφένιο του οποίου η συνεισφορά στην πεδιακή εκπομπή θα ερευνηθεί στο κεφάλαιο 7. Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται γνωστές δομές άνθρακα και αναλύεται το γραφένιο ως προς τη δομή τον τρόπο παραγωγής και τις ηλεκτρικές-οπτικές-μηχανικές του ιδιότητες. Τέλος παρουσιάζονται μια σειρά από εφαρμογές στις οπαίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί με έμφαση σε συσκευές απεικόνισης που λειτουργούν με εκπομπή ηλεκτρονίων από νανσύνθετα υποστρώματα πυριτίου με ενίσχυση γραφενίου.

Στο Κεφάλαιο 7 περιγράφεται η εκπομπή ηλεκτρονίων πεδίου από διάφορα υποστρώματα πυριτίου (με ή χωρίς προσμίξεις) χαραγμένα με λέιζερ και εμπλουτισμένα με νανο-φυλλίδια γραφενίου. Περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία καθώς και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση εκπομπής πεδίου υπό κενό. Έπειτα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και γίνεται μια ανάπτυξη των συμπερασμάτων που προκύπτουν όσον αφορά την πυκνότητα των φύλλων γραφενίου ,την κλίση επικάθισης των φύλλων αυτών πάνω στο υπόστρωμα (η κλίση ελέγχεται με διαφορετικές περιεκτικότητες του μίγματος πολυστυρενίου-γραφενίου) καθώς και με τη χρησιμοποίηση διάφορων υποστρωμάτων.

Στο Κεφάλαιο 8 αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία και παραθέτονται κάποια πολύ σημαντικά ζητήματα τα οποία χρήζουν περαιτέρω επιστημονική έρευνα στο μέλλον.

Τέλος στο παράρτημα Α παρατίθενται μια περιγραφή του τρόπου λειτουργίας του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε (Origin) καθώς και του τρόπου συγγραφής των προγραμμάτων που υλοποιηθήκαν για το χαρακτηρισμό των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και για τις μετρήσεις εκπομπής πεδίου στη γλώσσα OriginC ενώ στο παράρτημα Β αναλύεται ο τρόπος εξαγωγής του συντελεστή ενίσχυσης β από την κλίση της ευθείας Fowler-Nordheim.

Κεφάλαιο 2

Στοιχεία Θεωρίας των Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

2.1 Αναγκαιότητα για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Η παραγωγή ενέργειας που υλοποιείται από φιλικά προς το περιβάλλον υλικά είναι από τις σημαντικότερες υποχρεώσεις της ανθρωπότητας για το μακροπρόθεσμο μέλλον του ανθρώπινου πολιτισμού. Η χρησιμότητα των ανανεωμένων πηγών ενέργειας θα αυξηθεί τα επόμενα χρόνια λόγω της συνεχούς συρρίκνωσης των πόρων του πετρελαίου με την ταυτόχρονη αύξηση της ζήτησης ενέργειας.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τις τελευταίες τρεις δεκαετίες γίνεται τεράστια προσπάθεια για ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών διατάξεων που θα χρησιμοποιούν μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, την ηλιακή η οποία προέρχεται από την πυρηνική τήξη του ήλιου και φτάνει εν μέρει στη γη ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Η τεχνολογία αυτή έχει πολλά πλεονεκτήματα: είναι επεκτάσιμη, φιλική στο περιβάλλον, εύκολη στη συντήρηση, και μπορεί να εγκατασταθεί σχεδόν οπουδήποτε για να καλύψει τις ανάγκες του χρήστη. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί άμεσα, είτε να αποθηκευτεί τοπικά ή να διοχετευτεί σε ένα υπάρχον δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας.

2.2 Σύντομη Ιστορική Αναδρομή

Ο γάλλος φυσικός Alexandre Edmond Becquerel είχε ανακαλύψει πρώτος το ηλεκτρικό φαινόμενο το 1839, όταν εξέτασε την επίδραση του φωτός πάνω στην ύλη και είχε αναφέρει την ύπαρξη φωτορεύματος σε ένα ηλεκτρόδιο που βρισκόταν σε ένα υδάτινο διάλυμα,[1]. 40 χρόνια αργότερα το

1873 και το 1876, αντίστοιχα, οι Smith και Adams ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν πειράματα για φωτοβολταϊκές διατάξεις με κυρίαρχο υλικό το σελήνιο [2, 3].

Το 1906 ο Pochettino [4], και το 1913 ο Volmer [5], ανακάλυψαν τη φωτοαγωγιμότητα στο ανθρακένιο ενώ προς το τέλος της δεκαετίας του '50 και της δεκαετίας του '60 διερευνήθηκε η πιθανή χρήση των οργανικών υλικών ως φωτοδέκτες σε συστήματα απεικόνισης [6].

Το μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς επίσης και η εμπορική ζήτηση οδήγησαν σε αύξηση της έρευνας για την φωτοαγωγιμότητα των υλικών καθώς και σε άλλα συναφή θέματα. Το πρώτο κατασκευασμένο ανόργανο ηλιακό κύτταρο αναφέρθηκε από τους Chapin, Fuller και Pearson το 1954 στα Bell Laboratories [7]. Ήταν ένα κύτταρο κρυσταλλικού πυριτίου, που μετέτρεπε το φως του ήλιου σε ηλεκτρικό ρεύμα με απόδοση 6%, η οποία ήταν έξι φορές υψηλότερη από το καλύτερο μέχρι τότε φωτοβολταϊκό κύτταρο.

Κατά τη διάρκεια των ετών η απόδοση των κυττάρων κρυσταλλικού πυριτίου έφτασε πάνω από 24% [8], και αναμένεται περισσότερο εξέλιξη στο μέλλον.

2.3 Θεωρία Φωτοβολταϊκής Τεχνολογίας

Σε αυτό το σημείο θα εξετάσουμε ακροθιγώς το φαινόμενο της φωτοβολταϊκής μετατροπής και τη θεωρία που υπάρχει για την επίδραση των ενεργών φωτονίων στην κρυσταλλική δομή των ημιαγωγών υλικών, πάντα από τη σκοπιά του μηχανικού και χωρίς να υπεισέλθουμε σε λεπτομέρειες που αφορούν αυστηρά την φυσική επιστήμη.

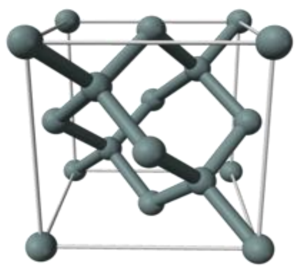
Εφόσον η λειτουργία των φωτοβολταΐκών στοιχείων βασίζεται στον σχηματισμό διόδου μεταξύ δυο ημιαγωγών υλικών, κρίνεται σκόπιμο για λόγους πληρότητας πριν την εισαγωγή στη λειτουργία των φωτοβολταΐκών κυττάρων να γίνει μια σύντομη περιγραφή της δομής της ύλης των ημιαγωγών και της διόδου p-n που αποτελεί τη βάση της κατασκευής των πιο διαδεδομένων εμπορικά φωτοβολταϊκά στοιχείων, αυτών του πυριτίου (Si).

2.3.1 Ημιαγωγοί

Τα στερεά υλικά ανάλογα με τον βαθμό στον οποίο άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα κατατάσσονται σε αγωγούς , μονωτές και ημιαγωγούς . Η διαφορά τους έγκειται στο πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων δηλαδή αυτών που μπορούν να επιταχυνθούν υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Οι αγωγοί έχουν άφθονα τέτοια ηλεκτρόνια, οι ημιαγωγοί (στις συνηθισμένες συνθήκες) πολύ λίγα και οι μονωτές πρακτικά καθόλου.

Οι ιδιότητες των ημιαγωγών σχετίζονται άμεσα με την εσωτερική δομή τους δηλαδή την κατανομή των ηλεκτρονίων στις ενεργειακές στοιβάδες. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία οι επιτρεπόμενες ενέργειες των ηλεκτρονίων είναι περιορισμένες σε φάσματα. Αυτά χωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά διάκενα E_g (bandgaps). Οι ημιαγωγοί στην πλειοψηφία τους αναμένεται να είναι κατά κύριο λόγω κρυσταλλικά υλικά εφόσον η διαμόρφωση των ενεργειακά ζωνών με ενδιάμεσα διάκενα , είναι πιο πιθανό να συμβαίνει σε κρυσταλλικές δομές.

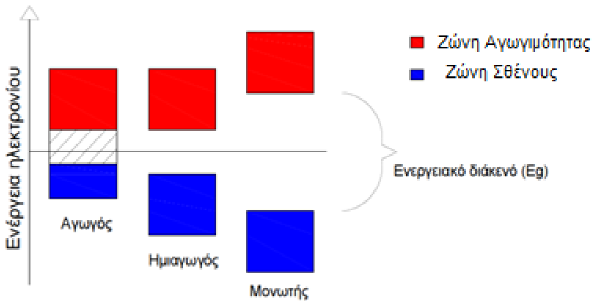
Οι αρχές των ημιαγωγών επεξηγούνται καλύτερα με το παράδειγμα του πυριτίου, ενός ημιαγωγού με 4 ηλεκτρόνια σθένους. Τα άτομα του πυριτίου σχηματίζουν κρυσταλλικό πλέγμα όπου κάθε άτομο συνδέεται με 4 γειτονικά του σε τετραεδρική δομή (FCC) ώστε να μην υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 2.1 Το κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου (FCC)

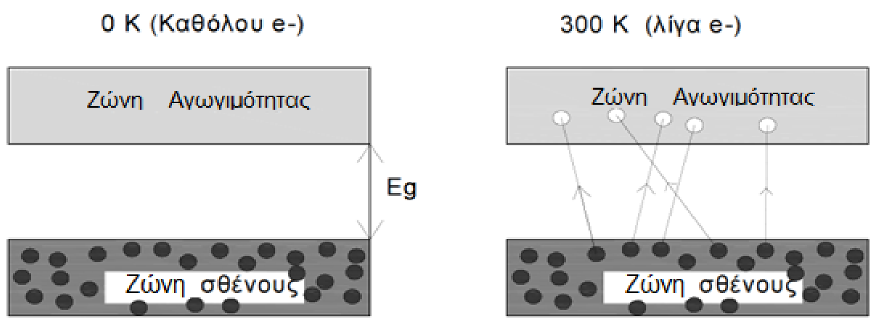
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ένα ημιαγωγό σχετίζεται άμεσα με την κίνηση των αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων στην σχεδόν κενή ενεργειακή ζώνη, την ζώνη αγωγιμότητας και την κίνηση των θετικά φορτισμένων οπών στην σχεδόν πλήρης ενεργειακή ζώνη, την ζώνη σθένους. Μεταξύ αυτών των δύο ζωνών παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων τιμών ενέργειας ή οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή ενεργειακό διάκενο Eg.

Στους αγωγούς δεν υπάρχει ενεργειακό διάκενο. Στους μονωτές οι υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις δεν είναι «προσιτές» λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος. Ενώ στους ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό ώστε ένα ηλεκτρόνιο να μπορεί να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ενεργειακό διάκενο ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας εκφράζει την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου σθένους, ώστε να μετατραπεί σε ελεύθερο ηλεκτρόνιο, με ταυτόχρονη δημιουργία μιας οπής. Ως οπή ορίζεται ο φορέας φορτίου με φορτίο ίσο και πρόσημο αντίθετο με αυτό του ηλεκτρονίου. Η δυνατότητα δημιουργίας οπών σε ένα ημιαγωγό εξαρτάται από εξωγενείς παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν το μέγεθος του ενεργειακού διάκενου ή να προσδώσουν ενέργεια στα ηλεκτρόνια μεγαλύτερη από E_g. Τέτοιοι παράγοντες είναι η θερμοκρασία του ημιαγωγού, η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου και η πρόσπτωση ακτινοβολίας σε αυτόν.



Σχήμα 2.2 Το ενεργειακό διάκενο στους αγωγούς, ημιαγωγούς, μονωτές

Οι ημιαγωγοί στις συνηθισμένες θερμοκρασίες είναι μονωτές. Η διαφορά τους έγκειται στην τιμή της ενέργειας E_g η οποία είναι αρκετά χαμηλή. Έτσι ακόμη και με απλή θερμική διέγερση κάποια ηλεκτρόνια σθένους μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω τους οπές (Σχήμα 2.3).



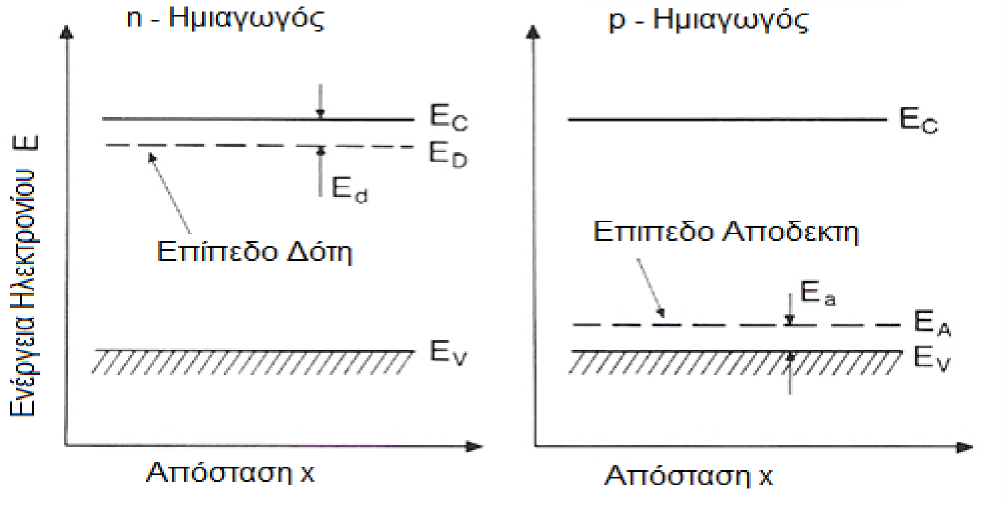
Σχήμα 2.3 Ενεργειακή διέγερση των ηλεκτρονίων ενός ημιαγωγού

Το πλήθος των ενεργειακών σταθμών που είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια, όταν ο ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας καθορίζεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac f(E). Η συνάρτηση αυτή εκφράζει την πιθανότητα ύπαρξης ηλεκτρονίου στην ενεργειακή στάθμη E σε μια δεδομένη θερμοκρασία T και δίνεται από την σχέση $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k \cdot T}} + 1}$ (2.1) όπου E_f είναι η ενέργεια Fermi και k η σταθερά του Boltzman,[9].

2.3.2 Ημιαγωγοί προσμίξεων

Τα θεωρητικά στοιχεία που έχουν παρατεθεί μέχρι τώρα αναφέρονται, σε αμιγείς ημιαγωγούς χωρίς κρυσταλλικές ατέλειες. Έχει ωστόσο αποδειχτεί ότι οι οποιεσδήποτε προσμίξεις, που προκύπτουν μετά από νόθευση του στοιχειακού ημιαγωγού, μπορεί να οδηγήσουν στην δημιουργία απομονωμένων σταθμών εντός του ενεργειακού διάκενου, είτε πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας είτε πολύ κοντά στη ζώνη σθένους. Αν αυτές οι ενδιάμεσες στάθμες βρίσκονται πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβούν σε αυτήν όπου και άγουν. Στην περίπτωση αυτή οι προσμίξεις ονομάζονται προσμίξεις δοτών (donors) ή προσμίξεις τύπου n (φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια). Ομοίως αν οι ενδιάμεσες στάθμες βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους , τότε μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια, τα οποία μεταβαίνουν σε αυτές αφήνοντας οπές στη ζώνη σθένους, οι οποίες άγουν. Οι προσμίξεις σε αυτήν την περίπτωση ονομάζονται προσμίξεις αποδεκτών (acceptors) ή προσμίξεις τύπου p (φορείς πλειονότητας είναι οι οπές).

Στο σχήμα 2.4 φαίνονται τα τυπικά ενεργειακά διαγράμματα ενός δότη και ενός αποδέκτη, όπου E_d και E_a οι αντίστοιχες θέσεις της ενέργειας Fermi σε ημιαγωγό τύπου n και p αντίστοιχα . Το ενεργειακό επίπεδο του δότη, πριν την απορρόφηση ενέργειας , είναι συμπληρωμένο.



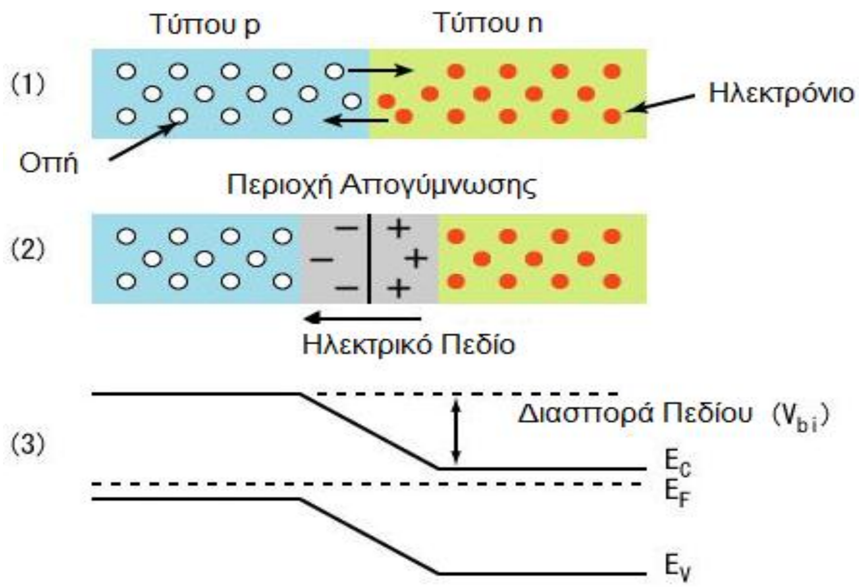
Σχήμα 2,4 Ενεργειακά διαγράμματα δότη και αποδέκτη

2.3.3 Επαφή p-n (Δίοδος p-n)

Μια επαφή p-n (διάταξη διόδου ημιαγωγού) αποτελείται από δυο περιοχές ενός ημιαγωγού με αντίθετες προσμίξεις.

Όταν ένας ημιαγωγός τύπου p έρθει σε επαφή με έναν τύπου n, τότε εκατέρωθεν της επιφάνειας επαφής συμβαίνει διάχυση ηλεκτρονίων και οπών λόγω διαφοράς συγκέντρωσης τους. Οι οπές διαχέονται από τον p στον n και τα ηλεκτρόνια από τον n στον p. Όταν οι φορείς βρεθούν στις νέες τους θέσεις οι οπές επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια, αφήνοντας πίσω τους (στον p) νοθευμένα (“dopant”) αρνητικά φορτισμένα άτομα και τα ηλεκτρόνια με οπές αφήνοντας πίσω τους (στον n) νοθευμένα (“dopant”) θετικά φορτισμένα άτομα.

Τα φαινόμενα διάχυσης και επανασύνδεσης δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο τάσης V_b σε μια στενή περιοχή εκατέρωθεν της επαφής και με διεύθυνση από την n στην p περιοχή. Η διεύθυνση του πεδίου είναι τέτοια ώστε να παρεμποδίζεται περαιτέρω διάχυση των φορέων πλειονότητας. Το πεδίο αναπτύσσεται κατά μήκος μιας περιοχής που ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης (depletion region) επειδή αυτή έχει απογυμνωθεί από φορείς πλειονότητας,(Σχήμα 2.5),[10].

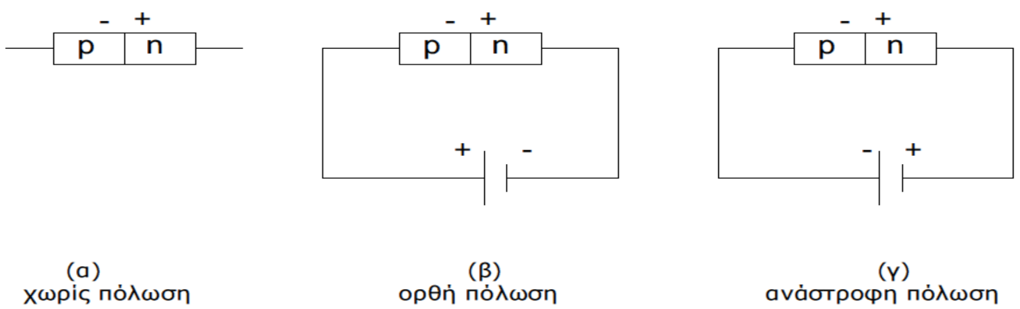


Σχήμα 2.5 (1) Τομή επαφής p-n, (2) Μέγεθος περιοχής απογύμνωσης (3) Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p-n

2.3.4 Πόλωση της διόδου p-n

Εξετάζεται τώρα η συμπεριφορά της διόδου κατά τη πόλωση της δηλαδή την εφαρμογή τάσης στα άκρα της .

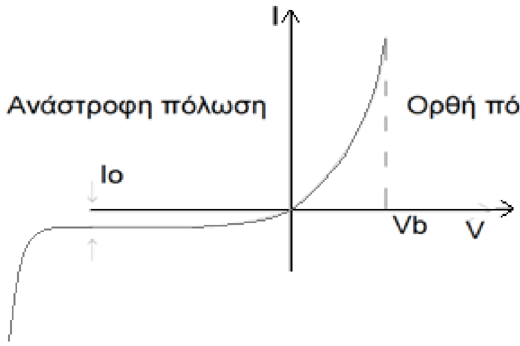
- Ορθή πόλωση : Τείνει να ενισχύσει τη ροή ηλεκτρονίων μέσα από τη δίοδο ευνοώντας το θετικό ρεύμα. Η περιοχή απογύμνωσης μικραίνει με την αύξηση της εξωτερικής τάσης V και καθώς η V τείνει στη V_b η δίοδος γίνεται αγωγός και τα ηλεκτρόνια ρέουν ανεμπόδιστα.
- Ανάστροφη πόλωση : Η περιοχή απογύμνωσης διευρύνεται και η δίοδος δεν άγει παρά ελάχιστο ρεύμα συμπεριφερόμενη πρακτικά ως διακόπτης.



Σχήμα 2.6 Η πόλωση της διόδου p-n

Η εξίσωση κατάστασης του στοιχείου της διόδου δόθηκε από τον Shockley : $I = I_0 \cdot \left[e^{\frac{q \cdot V}{k \cdot T}} - 1 \right]$ (2.2)

Όπου q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου (q= 1,6x10 C), k είναι η σταθερά του Boltzman (k= $1{,}38 \times 10^{-23}$) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία . Το πηλίκο $k \cdot T / q$ συναντάται και ως V_t που ονομάζεται θερμική τάση και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας .



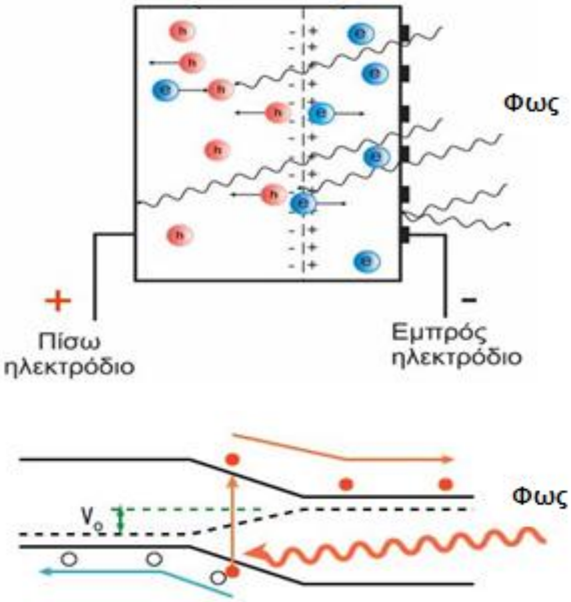
Σχήμα 2.7 Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας επαφής p-n διόδου

2.4 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Τα ηλιακά στοιχεία είναι δίοδοι ημιαγωγού (είτε πολυκρυσταλλικού, είτε μονοκρυσταλικού ή άμορφου) δισκοειδούς μορφής που δέχονται την ακτινοβολία σε όλο το πλάτος τους. Η ακόλουθη περιγραφή αφορά ομοένωση pn, στην οποία και τα δύο τμήματα της επαφής αποτελούνται από τον ίδιο ημιαγωγό, αν και για την κατασκευή του στοιχείου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και δίοδοι άλλων ειδών όπως δίοδοι ετεροενώσεων pn διαφορετικών ημιαγωγών.

Έστω ότι η εμπρός όψη του στοιχείου είναι τύπου n όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.8. Τα φωτόνια της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, έχουν τη δυνατότητα να απορροφηθούν σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσουν ηλεκτρόνια. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μία περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας. Κάποιοι από τους φορείς αυτούς 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. Οι υπόλοιποι φορείς διαχωρίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο της διόδου και εκτρέπονται είτε προς τα εμπρός προς το τμήμα τύπου p (ελεύθερα ηλεκτρόνια e-) είτε προς τα πίσω προς το τμήμα τύπου p (οπές h+) δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού στις δύο όψεις του στοιχείου.

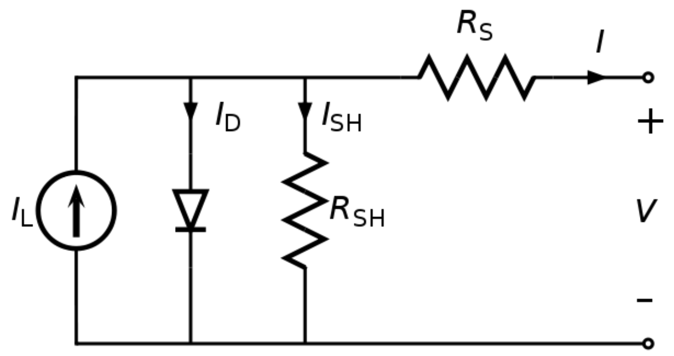
Αυτή η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο.



Σχήμα 2.8 Ο μηχανισμός εκδήλωσης φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο [11]

2.5 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών διατάξεων – Ισοδύναμο κύκλωμα

Για την καλύτερη κατανόηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου έχει διαμορφωθεί το ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο του περιλαμβάνει: 1) μια πηγή φωτο-ρεύματος , 2) μια δίοδο παράλληλη στην πηγή ,3) μια αντίσταση R_s που συνδέεται σειριακά με το υπόλοιπο κύκλωμα και 4) μια αντίσταση R_{SH} που συνδέεται παράλληλα με το υπόλοιπο κύκλωμα όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου [12]

Σημειώνεται ότι ένα ιδανικό φωτοβολταϊκό κύτταρο θα μπορούσε να μοντελοποιηθεί απλά και μόνο από μια πηγή ρεύματος παράλληλα συνδεδεμένη με μια δίοδο. Στην πραγματικότητα όμως πρέπει να συμπεριληφθούν τόσο η αντίσταση σε σειρά R_s που παρεμβάλλεται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο μπροστινό επιφανειακό τμήμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια, όσο και η παράλληλη αντίσταση R_{SH}, στην οποία παρατηρείται διαρροή ρεύματος λόγω των αναπόφευκτων κατασκευαστικών ατελειών της διόδου.

Με εφαρμογή του νόμου ρευμάτων του Kirchhoff στο παραπάνω κύκλωμα, κύκλωμα προκύπτει ότι $I = I_L - I_D - I_{sh} \quad (2.3)$ **,** όπου :

I είναι το ρεύμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου,

I_L είναι το φωτορεύμα που οφείλεται στα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο,

I_D είναι το ρεύμα που διαρρέει τη δίοδο και

I_{SH} είναι το ρεύμα που διαρρέει την παράλληλη αντίσταση R_{SH},

Με εφαρμογή , τώρα του νόμου τάσεων στο κύκλωμα προκύπτει ότι $V_D = V - I \cdot R_S \quad (2.4)$ όπου V_D είναι η τάση στα άκρα της διόδου και της παράλληλης αντίστασης R_{sh} και V είναι η τάση εξόδου του ηλιακού στοιχείου.

Είναι γνωστό ότι το ρεύμα που διαρρέει τη (μη μηδενική) δίοδο δίνεται από την σχέση $I_D = I_S \cdot \left[\exp(\frac{q \cdot V_D}{n \cdot k \cdot T}) - 1 \right] \quad (2.5)$

Ενώ το ρεύμα που διαρρέει την παράλληλη αντίσταση R_{sh} ισούται με :

$$I_{SH} = \frac{V_D}{R_{SH}} \quad (2.6)$$

Αντικαθιστώντας τις (2.4), (2.5), (2.6) στην (2.3) προκύπτει η χαρακτηριστική εξίσωση $I = I_L - I_S \left[\exp(\frac{q \cdot V_D}{n \cdot k \cdot T}) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}}$ (2.7)

η οποία συνδέει τις διάφορες παραμέτρους του φωτοβολταϊκού κυττάρου με το ρεύμα και την τάση εξόδου του.

Δύο πολύ σημαντικά μεγέθη για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι η τάση ανοιχτοκύκλωσης (V_{oc}) και το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}). Η τάση ανοιχτοκύκλωσης προκύπτει από την εξίσωση (2.7) για I=0. Επίσης μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι η παράλληλη αντίσταση R_{sh} έχει αρκετά μεγάλη τιμή, ώστε να αμεληθεί ο τελευταίος όρος της εξίσωσης. Επομένως

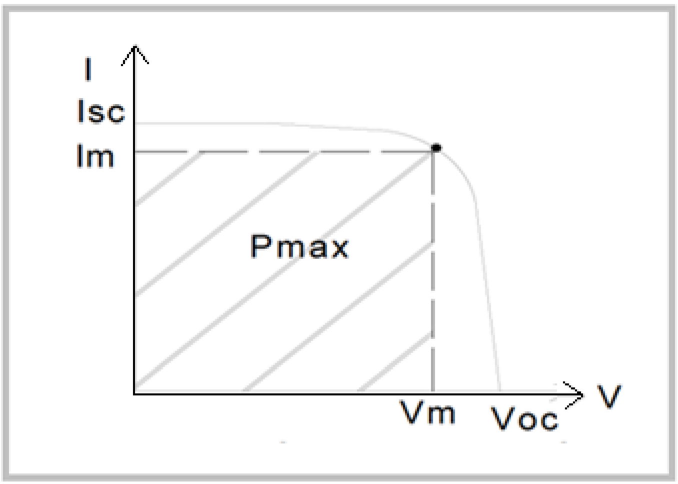
$$V_{oc} \approx \frac{k \cdot T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1 \right) \quad (2.8)$$

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης υπολογίζεται από την εξίσωση (2.7) για V=0 και ισούται με το παραγόμενο φωτορεύμα , δηλαδή $I_{SC} \approx I_L$ (2.9)

2.5.1 Συντελεστής πλήρωσης

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος P_m προς το γινόμενο της έντασης βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτοκύκλωσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor).

Άρα: $FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}}$ (2.10)



Σχήμα 2.10 Διάγραμμα υπολογισμού του συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF)

Στο διάγραμμα του σχήματος 2.10, ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από το εμβαδόν του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στην χαρακτηριστική καμπύλη V-I του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβόλησης, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές V_{oc} και I_{sc} .

2.5.2 Απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου

Οι τρεις βασικοί παράμετροι για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF), το ρεύμα βραχυκυκλώσης (I_{sc}) και η τάση ανοιχτοκύκλωσης (V_{oc}). Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων, η οποία ισούται με τον λόγο της μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος της διάταξης, προς την προσπίπτουσα φωτεινή ισχύ, ανά μονάδα επιφανείας. Έτσι ο συντελεστής απόδοσης υπολογίζεται από την σχέση:

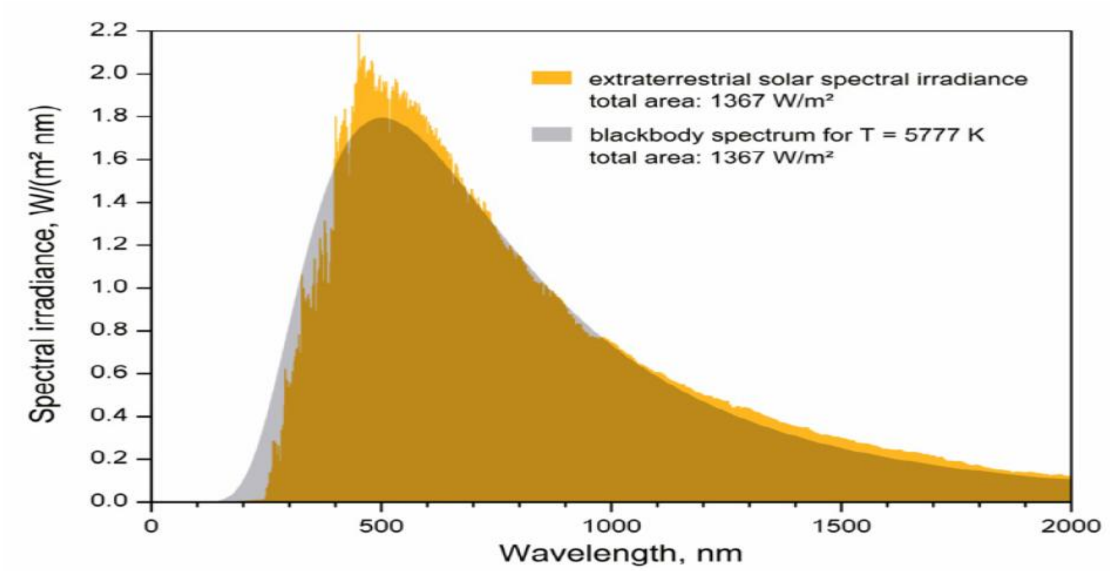
$$n = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{I_m \cdot V_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \qquad (2.11)$$

όπου H είναι η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, εμβαδού A.

2.6 Ηλιακή ακτινοβολία

Η ηλιακή σταθερά είναι η ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας, ανά τετραγωνικό μέτρο επιπέδου καθέτου στις ηλιακές ακτίνες που βρίσκεται στο εξωτερικό όριο της γήινης ατμόσφαιρας. Συμβολίζεται με G_{sc} και η μέση τιμή της κατά τη διάρκεια του έτους, σύμφωνα με μετρήσεις δορυφόρων είναι περίπου : G=1367 W/m

Παρουσιάζει μια ετήσια διακύμανση της τάξης του 6,9% λόγω της ελλειπτικότητας της τροχιάς της γης . Η φασματική κατανομή της ακτινοβολίας αυτής φαίνεται προσεγγίζει αυτή ενός μέλανος σώματος που εκπέμπει σε θερμοκρασία 5700-5800 K όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11.



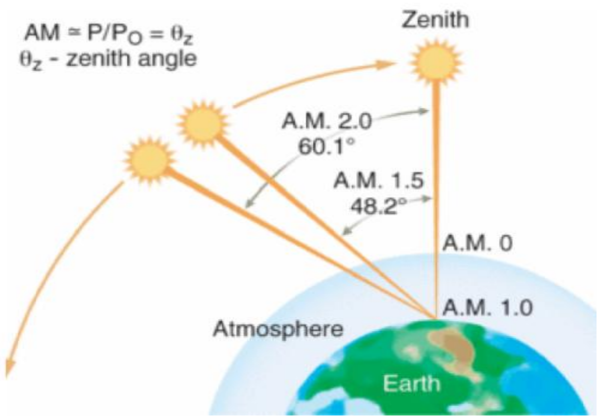
Σχήμα 2.11 Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας [92]

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα τη ηλιακής ακτινοβολίας υφίσταται μεταβολή κατά τη διέλευση των ακτινών δια μέσου της ατμόσφαιρας λόγω των φαινομένων της σκέδασης του από τα μόρια του αέρα και της απορρόφησης του από αυτά.

Είναι σημαντικό να τονισθεί σε αυτό το σημείο ότι η ένταση της ακτινοβολίας που φθάνει τελικά στη γη είναι άμεση συνάρτηση της κατάστασης της ατμόσφαιρας και του μήκους της διαδρομής της ακτίνας μέσα σε αυτή. Όσον αφορά τον πρώτο παράγοντα, θα θεωρούμε προς το παρόν πως η ατμόσφαιρα είναι διαυγής (χωρίς νεφώσεις). Ο δεύτερος παράγοντας μπορεί να ληφθεί υπόψη κάνοντας αναφορά στον λόγο αέριας μάζας (Air mass ratio ή AM) για τον όποιο έχουν ληφθεί μετρήσεις. Ο λόγος αυτός είναι το πηλίκο της διαδρομής που διανύει μια ακτίνα μέσα στην ατμόσφαιρα προς το πάχος της ατμόσφαιρας.

Έτσι όταν ο ήλιος σχηματίζει μια γωνιά θ με την κατακόρυφο του τόπου τότε ο λόγος AM είναι περίπου ίσος με : $AM = {}^{1}\!/_{\cos(\theta)}$ (2.12)

Η σχέση αύτη δεν ισχύει για πολύ μεγάλες γωνίες. Τα πιο συνηθισμένα φάσματα είναι τα AM0 (φάσμα εκτός ατμόσφαιρας), AM1(με τον ήλιο στο ζενίθ), AM1.5 (με γωνία θ=48,2^{o}) και AM2 (με γωνία θ=60,1^{o}).

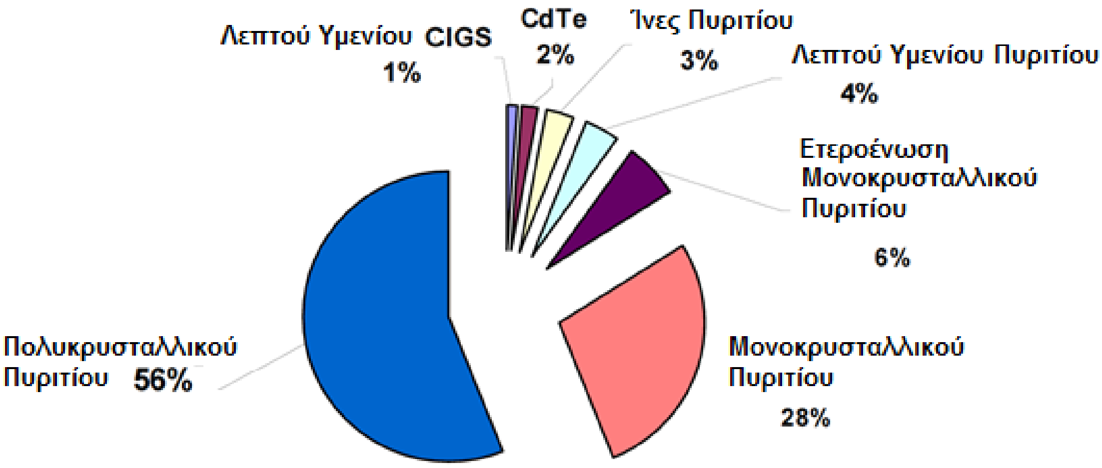


Σχήμα 2.12 Διαφορά του φάσματος ακτινοβολίας σε σχέση με το AM

Στο σχήμα 2.10 βλέπουμε πως επηρεάζει ο παράγων AM το φάσμα της ακτινοβολίας που φτάνει τελικά στην επιφάνεια. Για αύξουσες τιμές του AM η συνολική ισχύς μειώνεται καθώς μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας σκεδάζεται, ενώ οι περιοχές απορρόφησης μένουν πρακτικά ανεπηρέαστες. Ένα μέρος της ακτινοβολίας που σκεδάζεται φθάνει στην επιφάνεια της γης ως διάχυτη ακτινοβολία (diffuse radiation).

2.7 Τεχνολογίες φωτοβολταϊκών

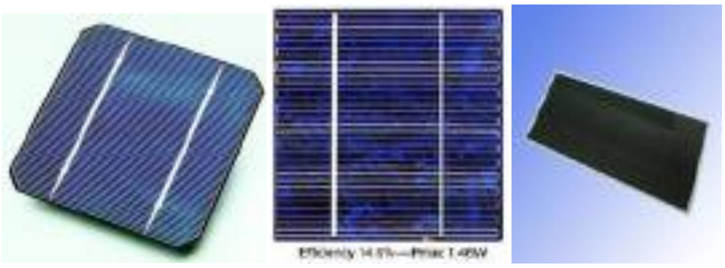
Η τεχνολογία που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών κύτταρων πυριτίου επωφελήθηκε σε μεγάλο βαθμό από το υψηλό επίπεδο της τεχνολογίας του πυριτίου που αναπτύχθηκε αρχικά για τα τρανζίστορ και, πρόσφατα, για τα ολοκληρωμένα κυκλώματα.



Σχήμα 2.13 Το μερίδιο αγοράς διαφόρων ειδών φβ στοιχείων

2.7.1 Μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κύτταρα

Το υλικό που χρησιμοποιείται περισσότερο σήμερα για την κατασκευή φωτοβολταΐκών διατάξεων όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.13 είναι το πυρίτιο. Αυτό συμβαίνει λόγω των ακόλουθων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Αρχικά μπορεί να βρεθεί πολύ εύκολα στη φύση , καθώς είναι το δεύτερο σε αφθονία χρήσιμο υλικό μετά το οξυγόνο ενώ μπορεί να λιώσει και να μορφοποιηθεί και είναι σχετικά εύκολο να μετατραπεί στη μονοκρυσταλλική του μορφή. Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να διατηρηθούν μέχρι και τους 125^{0}C κάτι που επιτρέπει τη χρήση του σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες και σημαντικότερα από όλα είναι ότι έχει ήδη ένα παρελθόν 3-4 δεκαετιών σαν το κύριο υλικό των διατάξεων των ημιαγωγών της ηλεκτρονικής, επομένως οι ιδιότητες του είναι καλά μελετημένες και το υλικό κυκλοφορεί στην αγορά σε αρκετά μεγάλες ποσότητες, με ικανοποιητική χημική καθαρότητα και τελειότητα κρυσταλλικής δομής.



(α) (β) (γ)

Σχήμα 2.14 Στοιχεία από (α) μονοκρυσταλλικό,(β) πολυκρυσταλλικό, (γ) άμορφο πυρίτιο

2.7.2 Φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου

Είναι πλέον γνωστό ότι το βασικό μειονέκτημα του πυριτίου είναι η μη ικανοποιητική απορρόφηση του φωτός, λόγω του έμμεσου και μικρής τιμής ενεργειακού διάκενου του. Έτσι τα τελευταία χρόνια κατασκευάζονται φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων, τα οποία αποτελούνται από ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διάκενου, άρα έχουν και μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων κατασκευάζονται με εναπόθεση ενός ή περισσότερων λεπτών στρωμάτων (thin films) κάποιου φωτοβολταϊκού υλικού σε ένα υπόστρωμα. Τα υμένια αυτά αρκεί να έχουν ένα πολύ μικρό πάχος, προκειμένου να απορροφούν το μέρος εκείνο του ηλιακού φάσματος το οποίο μπορεί να απορροφηθεί. Έτσι τα πάχη αυτών των υμενίων κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα έως μερικές δεκάδες μικρόμετρα. Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο φωτοβολταϊκό υλικό. Τα πιο συνηθισμένα είναι τα φωτοβολταΐκα κύτταρα άμορφου πυριτίου (a-Si), τελλουριούχου καδμίου (CdTe), σελινοϊνδιούχου χαλκού με προσθήκη γαλλίου (CIGS), και λεπτού υμενίου κρυσταλλικού πυριτίου.

Έχει αποδειχτεί ότι ένα κύτταρο λεπτών υμενίων μπορεί να λειτουργεί εξίσου αποδοτικά με ένα συμπαγές κύτταρο πυριτίου με τον ίδιο αριθμό κέντρων επανασύνδεσης, ακόμα και αν έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση νοθεύσεων και μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων στην επιφάνεια του. Συνεπώς αναμένεται μείωση του κόστους παραγωγής των φωτοβολταΐκών κυττάρων με τη χρήση αυτής της τεχνολογίας.[13]

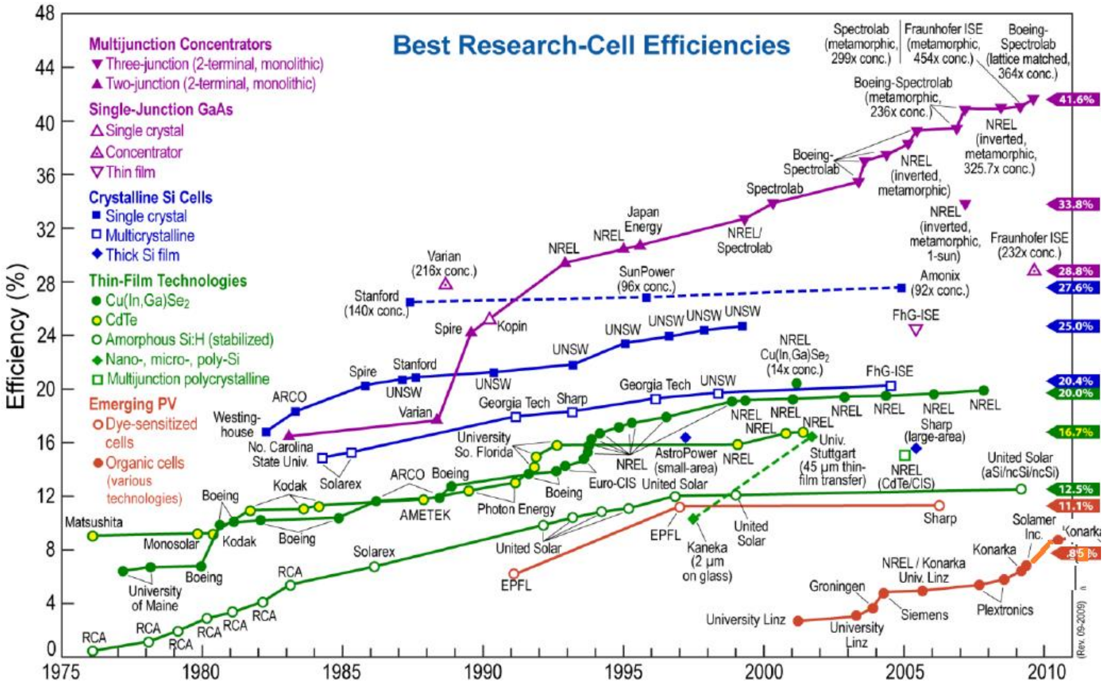
2.7.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση έναντι των ανόργανων κυττάρων δίνεται από τα ημιαγώγιμα πολυμερή υλικά, που συνδυάζουν τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των συμβατικών ημιαγωγών με τις άριστες μηχανικές ιδιότητες και την επεξεργασία των πολυμερών. Αυτά μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία από σε θερμοκρασία δωματίου πάνω επί παραδείγματι στα εύκαμπτα υποστρώματα χρησιμοποιώντας τις απλές και επομένως φτηνότερες μεθόδους απόθεσης όπως την περιστροφή.

Σήμερα, μια σειρά από φωτοβολταϊκές (Φ/Β) τεχνολογίες είναι εμπορικά διαθέσιμες ή βρίσκονται σε εξέλιξη στα ερευνητικά εργαστήρια. Μια επισκόπηση των υφιστάμενων τεχνολογιών Φ/Β και η βελτίωση της αποτελεσματικότητας που επιτεύχθηκε τα τελευταία χρόνια παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Ενώ η εξέλιξη των αποδόσεων για κάθε διαφορετική τεχνολογία φωτοβολταΐκών διαφαίνεται στο σχήμα 2.15.

Τεχνολογία	Φωτοβολταϊκό Κύτταρο	Απόδοση μετατροπής ενέργειας
Κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κύτταρα	Πυριτίου	24,7% απόδοση σε εργαστήριο [8] 20,1% απόδοση στην αγορά[14]
	Αρσενικού Γαλλίου (GaAs)	25,1% απόδοση σε εργαστήριο [15]
Τεχνολογία Λεπτού Υμενίου	Πυρίτιο Λεπτού Υμενίου	9,5%(α-Si)[16], 13%τριπλής ένωσης (χρησιμοποιώντας SiGe)[17] αποδόσεις σε εργαστήριο
	CIGS	19,9% απόδοση σε εργαστήριο [18] 13,4% απόδοση στην αγορά[19]
	CdTe	16,5% απόδοση σε εργαστήριο [20] 10,7% απόδοση στην αγορά[21]
	GaAs	24,5%[22]
Οργανικά Φωτοβολταϊκά κύτταρα	Διεσπαρμένης ετεροένωσης	8,3% απόδοση για εμπορική εφαρμογή από Konarka [8]
	Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2	10,5% απόδοση σε εργαστήριο [8]

Πίνακας 2.1 Μέγιστες αποδόσεις στις διάφορες τεχνολογίες κατασκευής φωτοβολταϊκών κυττάρων



Σχήμα 2.15 Διάγραμμα καλύτερων αποδόσεων διαφόρων ηλιακών κυττάρων[93]

Κεφάλαιο 3

Στοιχεία Θεωρίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

3.1 Γιατί οργανικά φωτοβολταϊκά ;

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που κατασκευάζονται από ανόργανους ημιαγωγούς είναι εύθραυστα, βαριά και έχουν χρόνο απόσβεσης όσον αφορά το ισοζύγιο της ενέργειας παραγωγής και κατασκευής περίπου 4 χρόνια. Τα πολυμερή φωτοβολταϊκά κύτταρα μπορούν να εφαρμοστούν σε εύκαμπτο υπόστρωμα, ώστε σε έκταση ενός τετραγωνικού μέτρου το βάρος τους να εκτιμάτε σε περίπου 500 γραμμάρια και η χρονική διάρκεια ενεργειακής απόσβεσης τους ανέρχεται σε μερικές εβδομάδες [25].

Επιπλέον, τα πολυμερή φωτοβολταϊκά είναι πολύ ελκυστικά για τη χρήση τεχνολογιών εκτύπωσης και λεπτών πλαστικών υμενίων που προορίζονται για επεξεργασία εύκαμπτων ρολών, δίνοντας στα πολυμερή φωτοβολταϊκά κύτταρα την δυνατότητα να έχουν χαμηλό κόστος και εφαρμογές σε μεγάλη κλίμακα. Η μηχανική ευελιξία αυτών των φωτοβολταϊκών κυττάρων είναι πολύ ευπρόσδεκτη για πολλές εφαρμογές, και ειδικά σε εφαρμογές με κυρτές επιφάνειες.

Δεδομένου ότι τα πολυμερή φωτοβολταϊκά κύτταρα είναι ασυναγώνιστα από την άποψη του κόστους, την ταχύτητα, την απλότητα και το θερμικό ισοζύγιο, είναι η μόνη φωτοβολταϊκή τεχνολογία που προσφέρει ενδεχομένως μια πειστική λύση στο πρόβλημα του υψηλού κόστους που αντιμετωπίζεται συνήθως στις κλασικές φωτοβολταϊκές τεχνολογίες.

Υπάρχουν, ωστόσο, άλυτα προβλήματα μέχρι τώρα στην χρήση των οργανικών φωτοβολταΐκών όπως η χαμηλή απόδοση μετατροπής ενέργειας και η κακή λειτουργική σταθερότητα.

3.2 Οργανικά υλικά

Αυτή η υποενότητα παρουσιάζει τις βασικές διαδικασίες στους οργανικούς ημιαγωγούς και αναλύονται αναλυτικότερα κάποιοι σημαντικοί χημικοί όροι. Τα οργανικά υλικά περιγράφουν ενώσεις από άνθρακα. Υπάρχουν γενικότερα δυο κατηγορίες οργανικών υλικών – τα πολυμερή και τα μικρά μόρια. Ένα μόριο είναι η μικρότερη μονάδα χημικής ένωσης, που παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά αυτής της ένωσης. Ένα πολυμερές είναι μια περιοδική χημική ένωση που αποτελείται από μοριακές αλυσίδες .

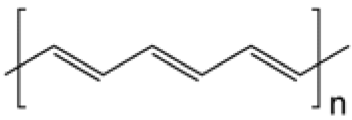
Τα πολυμερή που παρουσιάζουν ημιαγώγιμο χαρακτήρα καλούνται συζυγή πολυμερή. Σε αυτή την εργασία , τα οργανικά υλικά που ερευνήθηκαν εκτενέστερα για την χρήση τους στην βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών κυψελίδων με οργανικό ενεργό στρώμα είναι το συζυγές πολυμερές : poly(3-hexylthiophene) (P3HT),το φουλερένιο phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM),καθώς και το poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) που είναι γνωστό σαν (PEDOT:PSS). Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των συζυγών πολυμερών.

3.2.1 Συζυγή πολυμερή

Τα συζυγή πολυμερή αποτελούν μια καινούργια τάξη οργανικών υλικών με πολλές υποσχόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στην αρχική τους μορφή συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ως ημιαγωγοί, ενώ είναι δυνατόν με τη προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων να εμφανίσουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες που έχουν τα πολυμερή τους προσδίδουν πλεονεκτήματα όπως χαμηλό κόστος, χαμηλή τοξικότητα και ευκολία κατασκευής σε μεγάλα εύκαμπτα υποστρώματα χαμηλού βάρους.

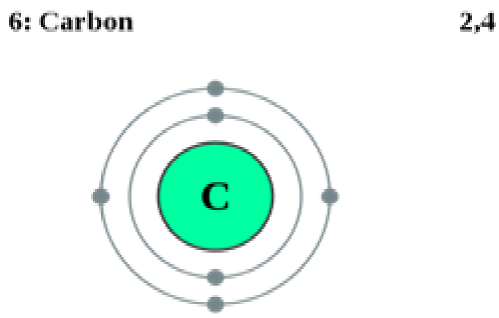
Το βασικό στοιχείο ενός οργανικού μορίου είναι ο άνθρακας ενώ ένα πολυμερές περιέχει μια μεγάλης διάρκειας ακολουθία διαδοχικών ατόμων του. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται σειριακά μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί ότι δημιουργείται από μικρές επαναλαμβανόμενες μονάδες μέσα στην αλυσίδα.

Αυτές οι μονάδες ονομάζονται μονομερή και αποτελούν τις δομικές μονάδες ενός πολυμερούς. Η μοναδική ιδιότητα των συζυγών πολυμερών οφείλεται στη παρουσία συζυγών διπλών δεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας Επιπροσθέτως οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι διαδοχικά μονοί και διπλοί. Κάθε απλός δεσμός συνδέεται με έναν *σ* δεσμό που αποτελεί ισχυρό δεσμό, ενώ κάθε διπλός δεσμός περιέχει ένα ασθενέστερο *π* δεσμό.



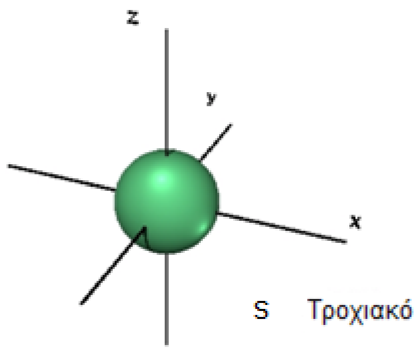
Σχήμα 3.1. Η απλή μορφή της κύριας ανθρακικής αλυσίδας

Για να καταλάβουμε τις ιδιότητες ενός οργανικού ημιαγωγού πρέπει να εξετάσουμε τον χημικό δεσμό μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Ο άνθρακας έχει έξι ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Η ηλεκτρονιακή του δομή είναι $1s^2 2s^2 2p^2$.

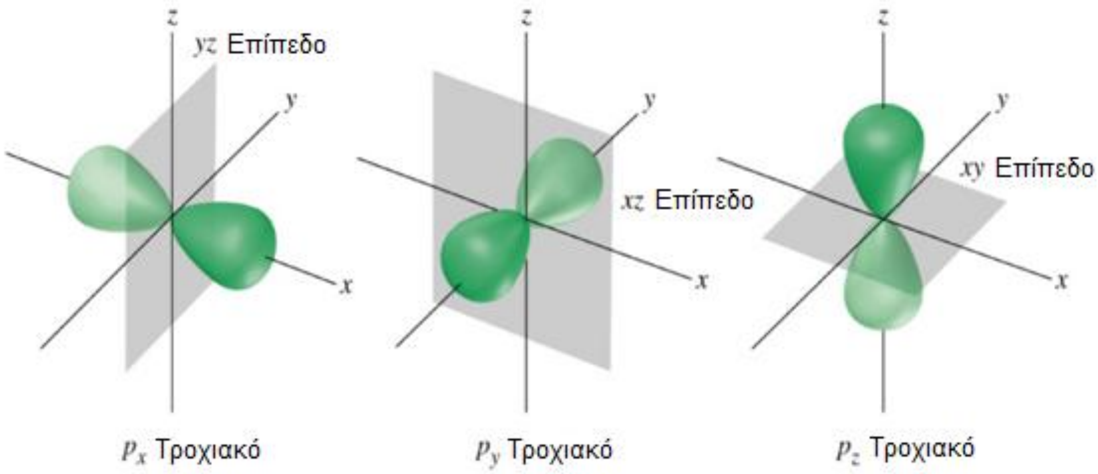


Σχήμα 3.2 Ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του άνθρακα

Τα δύο 1s ηλεκτρόνια αναφέρονται ως ηλεκτρόνια του πυρήνα ενώ τα υπόλοιπα ως ηλεκτρόνια σθένους. Τα δύο 1s ηλεκτρόνια είναι σφαιρικά συμμετρικά ενώ τα 2p τροχιακά σχηματίζουν συμμετρικά επίπεδα για να κρατήσουν τα έξι ηλεκτρόνια.



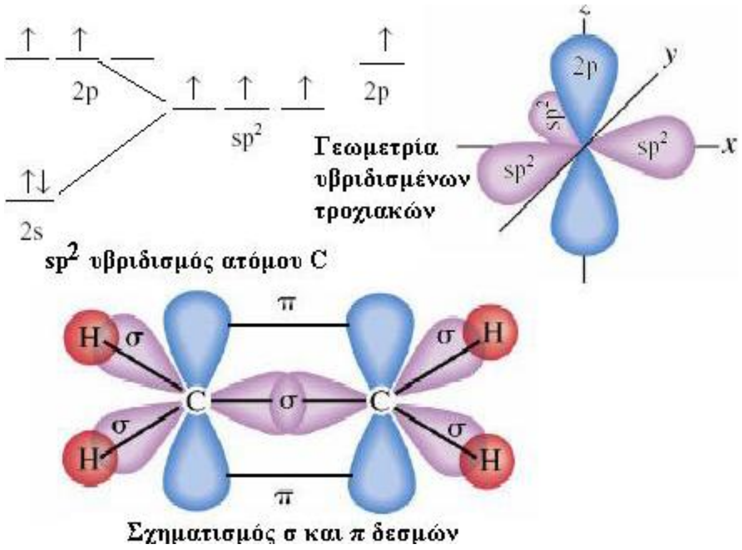
(α)



(β)

Σχήμα 3.3 (α) s και (β) p τροχιακά του ατόμου του άνθρακα [26].

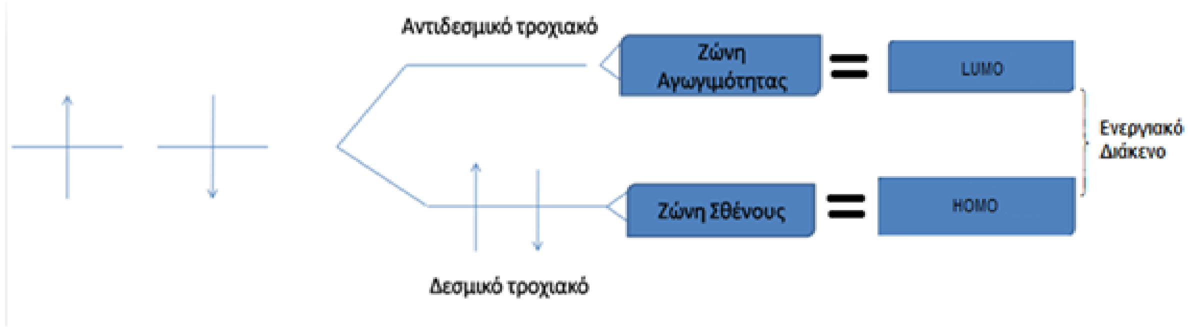
Ο άνθρακας χρησιμοποιεί υβριδικά τροχιακά για να σχηματίσει δεσμούς σε οργανικά μόρια. Τα ηλεκτρόνια σθένους εμφανίζουν υβριδισμό ως συνέπεια της ηλεκτρονικής διέγερσης ενός ή περισσοτέρων 2s ηλεκτρονίων σε ένα άδειο 2p τροχιακό. Ανάλογα με το πως τα ηλεκτρόνια σθένους υβριδίζονται, έχουμε sp^3, sp^2 ή sp υβριδισμό. Στα συζυγή πολυμερή τρία από αυτά, δύο με 2p ($2p_x$ και $2p_y$) και ένα με 2s, σχηματίζουν τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά που εμφανίζουν τρείς συμμετρικούς λοβούς (Σχήμα 3.3). Δύο από αυτά θα σχηματίσουν τον σ δεσμό ενώ το τρίτο θα δεσμεύσει το άτομο του υδρογόνου. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους θα σχηματίσει το p_z τροχιακό. Τα p_z ηλεκτρόνια θα σχηματίσουν π δεσμούς με τα γειτονικά άτομα άνθρακα και έτσι έχουμε την εμφάνιση των συζευγμένων πολυμερών τα οποία παρουσιάζουν π–ηλεκτρονιακές καταστάσεις κατά μήκος της κύριας ανθρακικής αλυσίδας τους.



Σχήμα 3.4 Σχηματισμός υβριδικών τροχιακών

3.2.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες συζυγών πολυμερών

Τα συζυγή πολυμερή παρουσιάζονται ως ηλεκτρικοί μονωτές ή ημιαγωγοί και η δομή των ενεργειακών ζωνών τους είναι ανάλογη με αυτή των ανόργανων υλικών. Η προέλευση των ημιαγώγιμων ιδιοτήτων αυτών των πολυμερών σχετίζεται με τις ιδιότητες των π δεσμών. Αρχικά, οι π δεσμοί είναι μη τοπικοί διεσπαρμένοι πάνω από όλο το μόριο και στη συνέχεια η κβαντομηχανική επικάλυψη των p_z τροχιακών σε δύο άτομα άνθρακα αίρει τον εκφυλισμό και παράγει δύο τροχιακά, ένα δεσμικό (π) και ένα αντί-δεσμικό ($π^*$) (Σχήμα 3.5) .



Σχήμα 3.5 Σχηματισμός π δεσμικού και π* αντιδεσμικού τροχιακού

Το χαμηλότερης ενέργεια π-τροχιακό παράγει την ζώνη σθένους και το υψηλότερη ενέργειας π* -τροχιακό αποτελεί τη ζώνη αγωγιμότητας. Σε μια πολυμερική αλυσίδα, διάφορα ηλεκτρόνια συμβάλλουν για το π-σύστημα, τα δεσμικά και αντί-δεσμικά τροχιακά εκφυλίζονται περαιτέρω, και τέλος δημιουργούνται ευρείες σχεδόν-συνεχείς ενεργειακές ζώνες [27].

Ανάλογα με τον ορισμό της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας σε ανόργανους ημιαγωγούς, στα πολυμερή το κατειλημμένο π-τροχιακό σχηματίζει το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ενώ το μη κατειλημμένο π* σχηματίζει το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Καθώς η επικάλυψη μεταξύ των γειτονικών p_z τροχιακών και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο π σύστημα αυξάνεται, το πλάτος των ενεργειακών ζωνών μεγαλώνει και το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα τους ελαττώνεται.

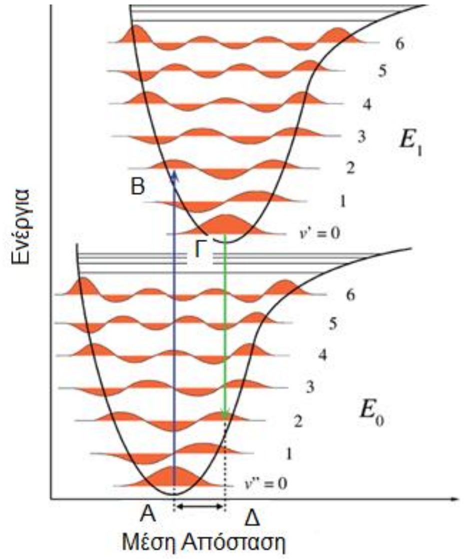
Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της HOMO και της LUMO ορίζεται ως ενεργειακό διάκενο (όπως και στους ανόργανους ημιαγωγούς). Το ενεργειακό διάκενο καθορίζει της οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των συζυγών πολυμερών ενώ η τιμή του εξαρτάται από την γεωμετρία και τον τύπο του μονομερούς που αποτελεί το δομικού στοιχείου ενός πολυμερούς. Γενικότερα έχει εύρος 1.5 eV – 3.5 eV (λόγω παραμόρφωσης Peierls [28]) , κάτι που υποδηλώνει ότι τα περισσότερα συζυγή πολυμερή είναι ενεργά στη περιοχή του ορατού μήκους κύματος. Η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας είναι αντίστοιχη διαδικασία με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από ένα δεσμικό τροχιακό σε ένα αντί-δεσμικό, με την παροχή μεγαλύτερης ενέργειας από το ενεργειακό διάκενο. Σε μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα, η συζυγία δεν μπορεί να εκτείνεται σε όλο της το μήκος, καθώς ατέλειες και ελαττώματα διακόπτουν την επικάλυψη των τροχιακών. Αντί αυτού υπάρχουν μια σειρά από τμήματα, καθένα από τα οποία θα απαρτίζεται από διαφορετικό αριθμό μονάδων και θα έχουν διαφορετικό ενεργειακό διάκενο. Γενικά τα μικρότερα τμήματα θα έχουν ένα ευρύ ενεργειακό διάκενο, ενώ τα μεγαλύτερα στενότερο [29].

Στους στερεούς κρυστάλλους υπάρχει μια τρισδιάστατη ηλεκτρονιακή δομή των ενεργειακών ζωνών που αντιστοιχεί στην τρισδιάστατη φύση των κρυστάλλων. Τα πολυμερή είναι ουσιαστικά ένα μονοδιάστατο σύστημα. Αυτή η δομή προκύπτει από το μεγάλο μήκος της αλυσίδας των ατόμων άνθρακα που την αποτελούν, που είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους και έχουν μικρή αλληλεπίδραση με τις γειτονικές πολυμερικές αλυσίδες. Ειδικότερα, υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των διεγέρσεων των ηλεκτρονίων και την τοπική μορφή της αλυσίδας του πολυμερούς. Αυτό οδηγεί σε μια οικογένεια διεγερμένων καταστάσεων, όπως είναι τα πολαρόνια, διπολαρόνια, και τα εξιτόνια, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων σε ένα πολυμερές σε συνδυασμό με ορισμένες στρεβλώσεις στο πλέγμα τους.

3.2.3 Πολαρόνιο

Σε ένα συνηθισμένο ημιαγωγό η απόσπαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους ή η προσθήκη ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας, δε συνοδεύεται συνήθως από παραμόρφωση του πλέγματος. Αντίθετα, η απόσπαση η προσθήκη ενός ηλεκτρόνιου στις π-καταστάσεις ενός συζύγους πολυημέρους, αντί να δημιουργήσει έναν ελεύθερο φορέα μέσα στην αδιατάρακτη αλυσίδα, είναι ενεργειακά πιο συμφέρον να περιορίσει τη δυνατότητα κίνησης του φορέα δημιουργώντας γύρω του μια παραμορφωμένη περιοχή. Η περιοχή αυτή εκτείνεται σε μήκος μερικών μονάδων της αλυσίδας. Η παραμόρφωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των χημικών δεσμών και την εμφάνιση συγκεκριμένων ενεργειακών σταθμών εντός του ενεργειακού χάσματος.

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να κατανοηθεί από το διάγραμμα μιας τυπικής αλυσίδας αγώγιμου πολυμερούς, που φαίνεται στο σχήμα 3.6 (α). Στον οριζόντιο άξονα παρίσταται η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την αλυσίδα, ενώ στον κάθετο άξονα παρίσταται η ενέργεια των χημικών δεσμών. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι, όταν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι ουδέτερη (καμπύλη E_0) η ελάχιστη ενέργεια της (στην ευσταθή κατάσταση), συμβαίνει για μια ορισμένη απόσταση XA των ατόμων. Αν τώρα από την αλυσίδα αφαιρεθεί (ή προστεθεί) ένα ηλεκτρόνιο, τότε η ενέργεια αυτής αυξάνει από ΕΑ σε ΕΒ. Επειδή όμως στη θέση Β η ιονισμένη αλυσίδα δε χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ενέργεια, οπότε η κατάσταση δεν είναι ευσταθής, παραμορφώνεται, έτσι ώστε να φθάσει στη θέση Γ, η οποία χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ενέργεια και στην οποία αντιστοιχεί μια νέα κατάσταση ΧΓ.



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα Franck-Condon μιας τυπικής αλυσίδας αγώγιμου πολυμερούς. Η καμπύλη E_0 αντιστοιχεί στην ουδέτερη αλυσίδα ενώ η E_1 στην ανηγμένη αλυσίδα [33]

Η ενεργειακή μετάβαση της αλυσίδας από την κατάσταση Α στην κατάσταση Γ μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται και με μια διαφορετική διαδρομή. Υποθέτουμε ότι πρώτα παραμορφώνεται η αλυσίδα μεταβαίνοντας από την κατάσταση Α στην Δ και κατόπιν με ιονισμό καταλήγει στη Γ. Μια τέτοια διαδικασία όμως θα είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών. Επομένως μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η παραμόρφωση της αλυσίδας προκαλεί την εμφάνιση ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, οι οποίες είναι εντοπισμένες στην περιοχή της διαταραχής και βρίσκονται εκατέρωθεν της στάθμης Fermi [30].

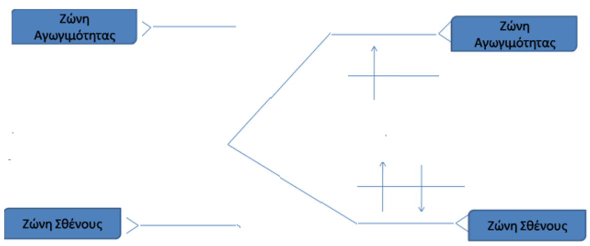
Οι στάθμες αυτές, απέχουν σχεδόν εξίσου από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και την κορυφή της ζώνης σθένους και προέρχονται από την απόσπαση ενεργειακών σταθμών από τις αντίστοιχες γειτονικές ζώνες. Έτσι, η ενέργεια που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου μειώνεται κατά μια ποσότητα Δε. Στην περίπτωση τώρα όπου η Δε είναι μεγαλύτερη της ενέργειας E_{dis} που χρειάζεται για να προκληθεί η παραμόρφωση της αλυσίδας γύρω από το φορτίο, τότε η διαδικασία εντοπισμού του φορτίου είναι ενεργειακά προτιμητέα, σε σύγκριση με εκείνη που συμβαίνει σε ένα συνηθισμένο ημιαγωγό. Το διαταραγμένο τμήμα της αλυσίδας μαζί με το εντοπισμένο φορτίο που περικλείει ονομάζεται 'πολαρόνιο' (polaron). Η ποσότητα Δε-E_{dis} αποτελεί ένα μέτρο σταθερότητας του πολαρονίου και υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η δημιουργία ενός πολαρονίου είναι ενεργειακά συμφέρουσα σε όλα τα συζυγή πολυμερή.

3.2.4 Διπολαρόνιο

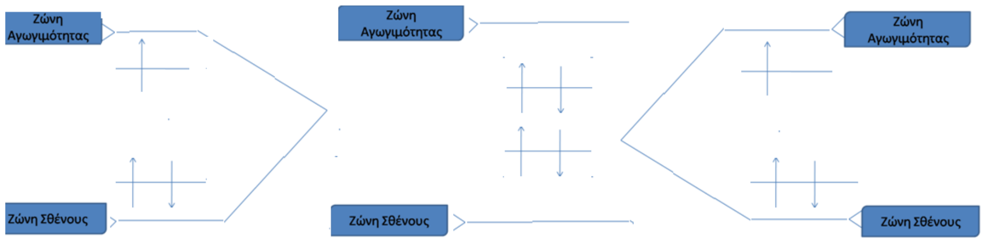
Το διπολαρόνιο είναι ένα σύστημα δύο ομοίων ηλεκτρικών φορτίων που συνδέονται μεταξύ τους με μια έντονη τοπική παραμόρφωση της αλυσίδας. Το διπολαρόνιο μπορεί να θεωρηθεί σαν ανάλογο του ζεύγους ηλεκτρονίων-Cooper ενός υπεραγωγού (γνωστό από τη θεωρία BCS στους υπεραγωγούς), τα οποία ηλεκτρόνια συνδέονται μέσω μιας ιδιοταλάντωσης του πλέγματος, δηλαδή μέσω ενός φωτονίου [31],[32].

Η μορφή των ενεργειακών ζωνών κατά το σχηματισμό ενός διπολαρονίου φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι επειδή κατά το σχηματισμό του διπολαρονίου η παραμόρφωση της αλυσίδας είναι εντονότερη γύρω από τα δύο φορτία, οι δύο στάθμες που εμφανίζονται με τη δημιουργία του διπολαρονίου είναι περισσότερο απομακρυσμένες από τα άκρα των δύο ζωνών.

(α) Δημιουργία ενός Πολαρονίου



(β) Δημιουργία ενός Διπολαρονίου



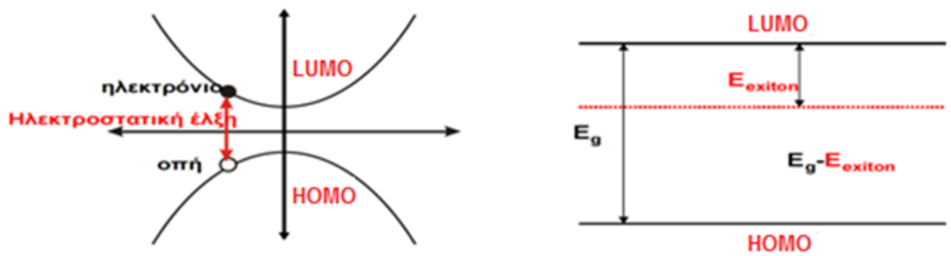
Σχήμα 3,7 Δημιουργία (α)Ενός πολαρονίου και (β) ενός διπολαρονίου

3.2.5 Εξιτόνιο

Η ύπαρξη των εξιτονίων είναι γνωστή στους ημιαγωγούς και σε μοριακούς κρυστάλλους όμως έχει αποδειχτεί η ύπαρξη τους και στα πολυμερή. Για τους ημιαγωγούς το ηλεκτροστατικά συζευγμένο από δυνάμεις Coulomb ζεύγος ηλεκτρονίου οπής ονομάζεται εξιτόνιο. Η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία καταστάσεων μεταβάσεως εντός του ενεργειακού χάσματος. Σε μοριακούς κρυστάλλους το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ζεύγος ηλεκτρονίου οπής τοποθετημένο σε μια μοριακή ενότητα (εξιτόνιο Frenkel ή μοριακό εξιτόνιο).

Στα οργανικά υλικά όταν ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας αλληλεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση, το ηλεκτρόνιο προωθείται από την HOMO στη LUMO (π-π^* μετάβαση). Ωστόσο το ηλεκτρόνιο παραμένει δεσμευμένο με την οπή (λόγω δυνάμεων Coulomb) και η κίνησή τους διαμέσου του υλικού είναι συζευγμένη. Αυτά τα συζευγμένα ζευγάρια είναι γνωστά σαν εξιτόνια. Ένα εξιτόνιο θεωρείται Frenkel αν περιορίζεται σε μια μοριακή μονάδα ενώ Wannier-Mott αν επεκτείνεται σε πολλές. Η ενδιάμεση κατάσταση, όπου ένα εξιτόνιο εντοπίζεται σε μερικές γειτονικές μοριακές μονάδες, καλείται charge-transfer εξιτόνιο. Επίσης, οι όροι «inter-chain» και «intra-chain» εξιτόνιο χρησιμοποιούνται για πολυμερικούς ημιαγωγούς προκειμένου να δηλώσουν ότι τα φορτία βρίσκονται σε διαφορετική ή ίδια πολυμερική αλυσίδα αντίστοιχα.

Στα συζυγή πολυμερή η ενέργεια δεσμού του εξιτονίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την δομή του πολυμερούς. Για πολυδιακετυλένιο υψηλής κρυσταλλικότητας, η ενέργεια δεσμού είναι ~ 0.5 eV, ενώ σε άμορφα πολυμερή όπως το πολυθειοφένιο και το PPV είναι ~ 0.4 eV.



Σχήμα 3,8 Δημιουργία εξιτονίου

3.3 Θεωρία οργανικών φωτοβολταΐκών στοιχείων

Στην θεωρία του κλασσικού φωτοβολταϊκού φαινομένου δημιουργείται μια απόκλιση του ηλεκτροστατικού δυναμικού με τη παρουσία φωτός. Αυτή η απόκλιση δυναμικού βοηθάει στην μετακίνηση και τον διαχωρισμό των φώτο-παραγόμενων φορέων φορτίου. Έτσι η συγκεκριμένη δομή μεταμορφώνει το φωτορεύμα που δημιουργείται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο από φωτοαγωγιμότητα σε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Ένα ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια με διαφορετικό φράγμα δυναμικού στα διάφορα επίπεδα των φωτοβολταΐκών διατάξεων. Η τυπική δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού αποτελείται από ένα διαφανές ηλεκτρόδιο καθόδου το φωτοενεργό στρώμα, το ηλεκτρόδιο ανόδου και το υπόστρωμα. Το ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ακτινοβολίας και είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται οι οπές. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου έχουν υψηλό φράγμα δυναμικού (work function) και το ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό είναι το ITO. Το φωτοενεργό στρώμα βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και αποτελεί το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Ένα πολυμερές λειτουργεί ως δότης (Donor, D) ηλεκτρονίων και ένα άλλο οργανικό υλικό το PCBM ως δέκτης (Acceptor, A).   δεδομένου ότι παίρνει στην πραγματικότητα το ηλεκτρόνιο από τον A..

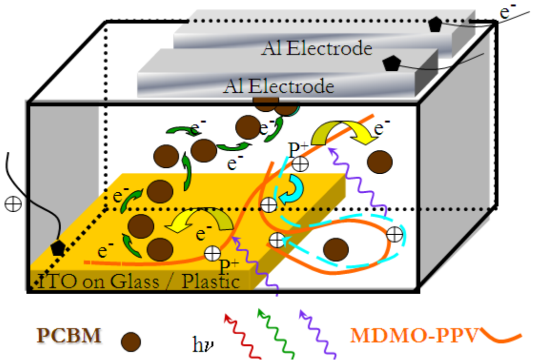
$$D^{-} + A \rightarrow D^{+} + A^{-} \quad \text{Μεταφορά Ηλεκτρονίου}$$

$$D^{+} + A \rightarrow D^{-} + A^{+} \quad \text{Μεταφορά Οπής}$$

Με τη δημιουργία διασυνδέσεων μεταξύ των μορίων με διαφορετική συγγένεια ηλεκτρονίων, είναι δυνατόν να αυξηθεί η πιθανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων. Αυτή η διαδικασία (μεταφορά φορτίου με φωτοδιέγερση) προκαλεί την δέσμευση φορτίων για διαχωρισμό και η ένωση διαμορφώνεται σαν μια διεπαφή δότη-αποδέκτη που είναι ανάλογη με την ετεροένωση στους ημιαγωγούς.

Ωστόσο, εάν η διαφορετικότητα στη συγγένεια των ηλεκτρονίων δεν είναι επαρκής, το εξιτόνιο μπορεί να εκπέσει στο υλικό με το μικρότερο ενεργειακό διάκενο χωρίς διάσπαση των φορέων του. Τελικά, θα επανασυνδέεται χωρίς να συνεισφέρει το φορτίο του στην παραγωγή φωτορεύματος.

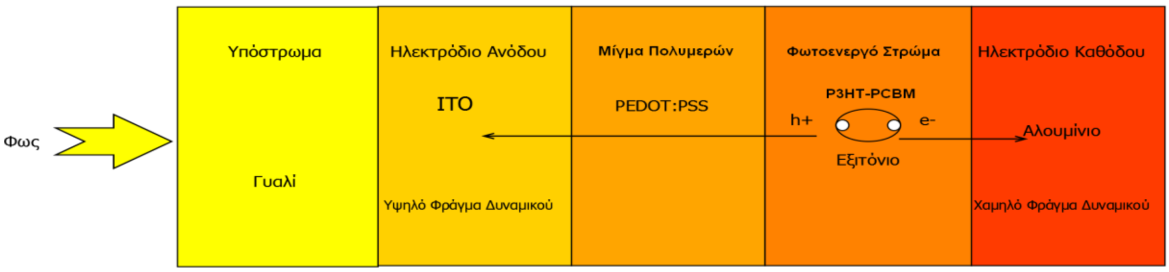
Αυτή η δομή ονομάζεται διεσπαρμένη ετεροένωση και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.10 Μερικά από τα συζυγή πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι το PCBM σαν δέκτης ηλεκτρονίων και το P3HT σαν δότης ηλεκτρονίων.



Σχήμα 19 Σχηματική απεικόνιση μιας διάταξης με διεσπαρμένη ετεροένωση υπό φωτισμό.

Είναι συνήθης τακτική να χρησιμοποιείται ένα πολυμερές ανάμεσα στα συζυγή πολυμερή και το ηλεκτρόδιο καθόδου έτσι ώστε να αυξάνεται το φράγμα δυναμικού του ηλεκτροδίου. Αυτό το πολυμερές στην περίπτωση μας είναι το PEDOT:PSS και σε στερεά κατάσταση, το PEDOT:PSS μπορεί να θεωρηθεί ως μέταλλο και επομένως ως ημί-ηλεκτρόδιο. Το PEDOT:PSS έχει μεγάλη χρησιμότητα στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, διότι ελαχιστοποιεί την τραχύτητα του ITO και βελτιώνει την ηλεκτρική επαφή με το οργανικό υπόστρωμα.

Το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται τα ηλεκτρόνια και πρέπει να έχει χαμηλό φράγμα δυναμικού (work function). Συνήθως κατασκευάζεται από αλουμίνιο καθώς και από άλλα υλικά όπως Ca, Mg, Cu κα. Το υπόστρωμα συνήθως αποτελείται από γυαλί. Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου.



Σχήμα 3.10 Σχηματικό διάγραμμα δομής ενός οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου

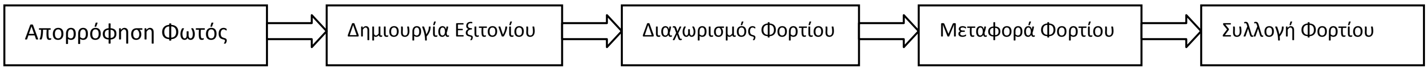
Τέσσερα είναι τα βασικά βήματα για την μετατροπή φωτός σε ηλεκτρισμό, από τα οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία :

(i) απορρόφηση ενός φωτονίου για την δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (εξιτόνιο)

(ii) διαχωρισμός του ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής

(iii) Μεταφορά των ηλεκτρονίων σε μία επαφή και των οπών στην άλλη οδηγούμενες από το ηλεκτρικό πεδίο που έχει δημιουργηθεί στην περιοχή

(iv) Συλλογή φορτίου στα ηλεκτρόδια



Σχήμα 3.10 Βήματα για τη μετατροπή φωτός σε ρεύμα ενός οργανικού φωτοβολταϊκού

Ο μηχανισμός απορρόφησης φωτός και γένεσης ρεύματος στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι παρόμοιος με αυτόν μιας ανόργανης επαφής p-n με διαφορά στον σχηματισμό εξιτονίων. Ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος E_g μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από το π δεσμικό στο π* αντιδεσμικό τροχιακό (HOMO-LUMO διέγερση). Έτσι θα σχηματιστεί ένα εξιτόνιο, το οποίο θα πρέπει να χωριστεί προκειμένου να πάρουμε την οπή στο ένα ηλεκτρόδιο (άνοδο) και το ηλεκτρόνιο στην κάθοδο, (δηλαδή να αρχίσει η παραγωγή φωτορεύματος).

Ο διαχωρισμός του εξιτόνιου γίνεται στις διεπιφάνειες των συζυγών πολυμερών και είναι πολύ πιο δύσκολος όταν υπάρχουν προσμίξεις (π.χ. οξυγόνο) όπου οι προσμίξεις ενεργούν ως παγίδες ηλεκτρονίων, στις διεπιφάνειες πολυμερούς / μετάλλου ή ανάμεσα στα υλικά με διαφορετική συγγένεια ηλεκτρονίων.

Σχήμα 3.11 Διαχωρισμός των Έξιτόνιων με παγίδες Οξυγόνου

3.3.1. Ο ρόλος του μορίου του οξυγόνου

Μια πολυμερική αλυσίδα έχει μεγάλη συγκέντρωση ατελειών και προσμίξεων κατά την οποία θα έπρεπε να υπάρχουν οι συνθήκες για την αποσύνδεση του εξιτόνιου που έχει δημιουργηθεί. Το μοριακό οξυγόνο είναι μία από τις προσμείξεις που μπορεί να ενσωματωθεί στο συζευγμένο πολυμερές, λειτουργώντας ως παγίδα ηλεκτρονίων (δέκτης ηλεκτρονίων) και ως εκ τούτου μπορεί να συμβάλει στην αποσύνδεση των εξιτονίων.(Σχήμα 3.11).

Μετά από μια ορισμένη περίοδο, ένα ηλεκτρόνιο πέφτοντας στην παγίδα του οξυγόνου μπορεί να μειώσει ακόμη περισσότερο την ενεργεία του κατεβαίνοντας στην HOMO κατάσταση όπου επανασυνδέεται είτε με μια ελεύθερη οπή ή με μία οπή ενός εξιτονίου. Είναι αξιοπρόσεκτο ότι το φαινόμενο παγίδευσης ηλεκτρονίων ήταν η κρίσιμη καμπή για την εισαγωγή των μορίων των αποδεκτών ηλεκτρονίων ως κέντρα διαχωρισμού στον πίνακα του πολυμερούς.

Ταυτόχρονα οι προσμίξεις αέρα προκαλούν την οξείδωση των μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια καθόδου και με αυτόν τρόπο δυσχεράνουν την συλλογή των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του κυττάρου.

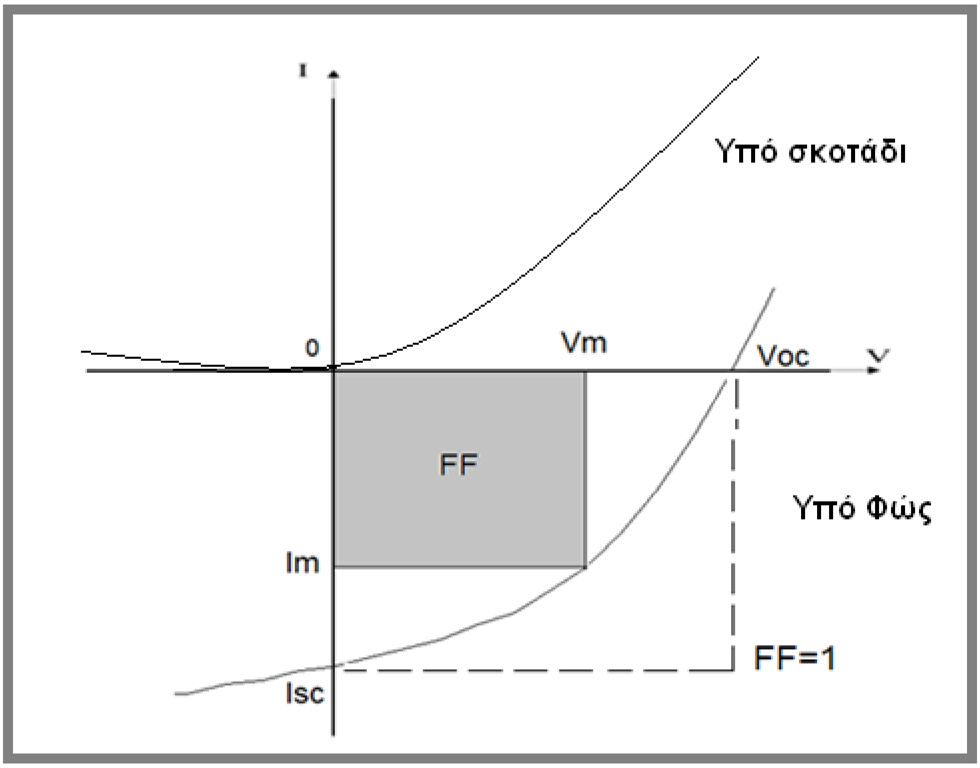
3.3.2. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων

Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των οργανικών φωτοβολταΐκών στοιχείων είναι πανομοιότυπα με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κλασσικών φωτοβολταΐκών στοιχείων. Η απόδοση, η τάση ανοιχτοκύκλωσης, το ρεύμα βραχυκύκλωσης και ο συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor) είναι οι πιο σημαντικοί παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να πιστοποιήσουν την ποιότητα του οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Το ρεύμα βραχυκυκλώσεως είναι το ρεύμα που διαρρέει το φωτοβολταϊκό όταν δεν υπάρχει καθόλου δυναμικό στα άκρα του. Μια μορφή μέτρησης της ποιότητας του ρεύματος στα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι η πυκνότητα ρεύματος. Η πυκνότητα ρεύματος (Current Density J) ορίζεται ως το ρεύμα που διέρχεται από μία επιφάνεια εμβαδού A και εκφράζεται σε μίλι-αμπέρ ανά τετραγωνικό εκατοστό (mA/cm^2).

Η τάση ανοιχτοκύκλωσης είναι η τάση που υπάρχει στα άκρα του φωτοβολταϊκού όταν δεν υπάρχει καθόλου ρεύμα. Ενώ ο συντελεστής πλήρωσης καθορίζεται από τον λόγο της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος P_m προς το γινόμενο της έντασης βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτοκύκλωσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου $FF = \frac{(IV)_{\max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}}$ (3.1)

Στο διάγραμμα του Σχήματος 3.13, ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από το εμβαδόν του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στην χαρακτηριστική καμπύλη V-I του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβόλησης, προς το εμβαδόν που ορίζεται από τις τιμές V_{oc} και I_{sc}. Η μέγιστη θεωρητικά τιμή που μπορεί να έχει ο συντελεστής πλήρωσης είναι 1.



Σχήμα 3.12 Σχηματικό διάγραμμα του Fill Factor στα οργανικά φωτοβολταϊκά σε συνθήκες σκότους και φωτός

Έτσι η απόδοσης μετατροπής ενέργειας υπολογίζεται από την σχέση:

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

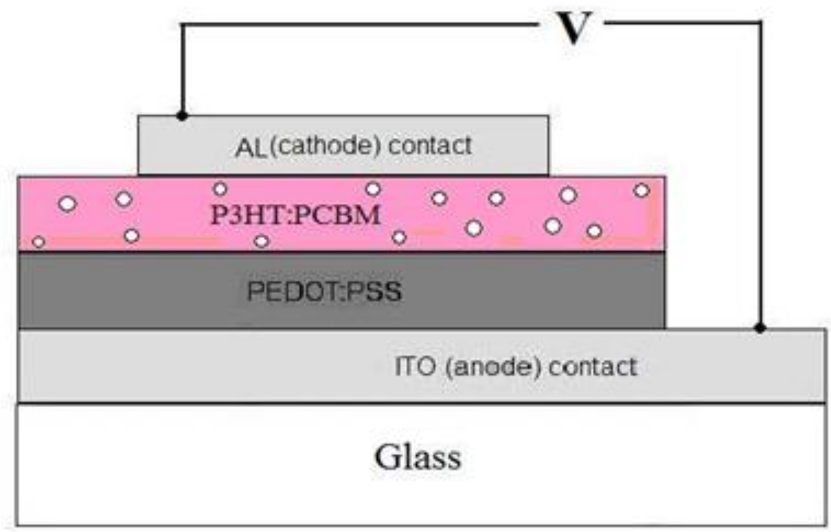
Όπου h είναι η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου εμβαδού A

3.4 Νόθευση ενεργού στρώματος με πλασμονικά μεταλλικά νανοσωματίδια

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 οργανικών φωτοβολταΐκών είναι αρκετά πολύπλοκη διότι το πάχος απορρόφησης του φωτός είναι περίπου δέκα φορές 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 ετεροένωσης μετριάζει το πρόβλημα του διαχωρισμού των εξιτονίων στα παχιά στρώματα, η εσωτερική κβαντική απόδοση (Internal Quantum Efficiency, IQE) σε φωτοβολταϊκές διατάξεις 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 την ενίσχυση των τοπικών επιφανειών με τα νανοσωματίδια. Η βάση του τελευταίου φαινομένου είναι το γεγονός ότι το προσπίπτων φως στα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορεί διεγείρει επιφανειακά πλασμόνια (φωτόνια-φωνόνια) και να προκαλέσει μεγαλύτερη εκπομπή ηλεκτρονίων. Αυτή η διαδικασία διέγερσης ονομάζεται LSPR (localized surface plasmon resonances).

Η ενσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στη φωτοβολταϊκή διάταξη μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους. Ένας αρκετά αποδοτικός τρόπος είναι τα νανοσωματίδια να διασκορπιστούν στο ενεργό στρώμα διεσπαρμένης ετεροένωσης προκειμένου να μειωθεί η απόστασή τους από τις διεπιφάνειες P3HT:PCBM και να δημιουργηθεί μια γεωμετρία κατάλληλη για καλύτερη απορρόφηση φωτός. Το πρόβλημα που αντιμετωπίζει αυτή η δομή είναι η 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 διευκολύνει επίσης και την επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής.



Σχήμα 3,13 Διάταξη με νανοσωματίδια διεσπαρμένα στο φωτοενεργό στρώμα P3HT:PCBM

3.5 Εξέλιξη στα οργανικά φωτοβολταϊκά

Το πεδίο των πολυμερών και των οργανικών φωτοβολταΐκών κυττάρων έχει αποτελέσει το αντικείμενο μιας πολύ μεγάλης επιστημονικής έρευνας κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών.

Η έρευνα για τα πολυμερή φωτοβολταϊκά ξεκίνησε από τη δεκαετία του '80 [35].Το πρώτο παράδειγμα ενός πολυμερούς φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι η ετεροένωση μεταξύ του διαλυτού πολυμερούς MEHPPV(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-polyphenylenevinylene) και του φουλερινίου C_{60} [36,37] με απόδοση μετατροπής ενέργειας 0.04% που επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτίνα φωτός .Το επόμενο θεμελιώδες βήμα ήταν η εφαρμογή της προηγούμενης διεσπαρμένης ετεροένωσης του MEHPPV και του C_{60} [38–40], επιτυγχάνοντας την αύξηση της απόδοσης σε 2,5%. Το τρίτο βήμα, που αποτελεί την πιο σύγχρονη τεχνολογία έως σήμερα είναι η απλοποίηση της διασύνδεσης μεταξύ της μορφολογίας που επιτεύχθηκε από την επεξεργασία του ενεργού υποστρώματος και της λειτουργίας του κυττάρου. πετυχαίνοντας μέγιστη απόδοση 5% για μίγματα P3HT και PCBM. [41,42].

Υπάρχουν διάφορες έρευνες που έχουν λεπτομερείς μεθόδους για βελτίωση της λειτουργίας των συσκευών με χρήση των επιστημών της φυσικής και της χημείας. Τα κυριότερα φυσικά μέσα για τη βέλτιστη επίδοση, επικεντρώνονται στην χρήση ενός μονωτή μεταξύ του ενεργού υποστρώματος και του μεταλλικού ηλεκτροδίου [43] και πιο πρόσφατα την χρήση οπτικών διαχωριστών [44–46]. Η κατανόηση του τρόπου που δημιουργείται η τάση ανοιχτοκύκλωσης[48] ωθεί σε μία αποδοτική μέθοδο για πρόβλεψη της επίδοσης από τον συνδυασμό διάφορων υλικών [47] και τελικά την χρήση ποικίλων συνδυασμών και μεθόδων θερμικής επεξεργασίας για τον έλεγχο της μορφολογίας του ενεργού υποστρώματος[49].

Υπάρχουν περιπτώσεις που τα ίδια τα υλικά όπως το P3HT όπου η χωροκανονικότητα (regioregularity - ιδιότητα που περιγράφει την ιδιότητα ενός πολυμερούς του οποίου η επαναλαμβανόμενη μονάδα προέρχεται από το ίδιο ισομερές ενός μονομερούς) και το μοριακό βάρος επηρεάζουν σημαντικά το αποτέλεσμα[50].

Ο τομέας της χημείας επικεντρώνεται στην βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται ως δότες και των υλικών που χρησιμοποιούνται ως αποδέκτες. Τα πολυμερή (που χρησιμοποιούνται ως δότες), είναι υπεύθυνα για την απορρόφηση του φωτός και έτσι η έρευνα επικεντρώνεται στην δημιουργία ενός χαμηλού ενεργειακού διάκενου ώστε να δεσμεύεται όσο το δυνατόν περισσότερη ενέργεια από τον ήλιο [51].

Η πιο επιτυχημένη φουλερίνη (υλικό που χρησιμοποιείται ως αποδέκτης) είναι το παράγωγο γνωστό ως $_{[60]}$PCBM [52]. Παρά την εκτενή έρευνα για καλύτερα παράγωγα φουλερίνης δεν έχουν βρεθεί παράγωγα όπως το $_{[60]}$PCBM εκτός από τα πιο δύσκολα να παραχθούν $_{[70]}$PCBM [53] και Bis$_{[60]}$PCBM [54].

Από την άλλη μεριά αφού το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι ένα τυπικό μεταλλικό ηλεκτρόδιο, το μικρότερο από άποψη αγωγιμότητας ηλεκτρόδιο ανόδου είναι απαραίτητο να είναι ένα διαφανή ηλεκτρόδιο. Το καλύτερο διαφανή υλικό πoύ χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο ανόδου και συνδυάζει υψηλή διαφάνεια σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι το ITO (indium tin oxide). Από την άποψη της χρησιμοποίησης του ITO σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας υπάρχουν πολλές επιφυλάξεις προς το παρόν αλλά για την χρησιμοποίηση του στο εργαστήριο αποτελεί την καλύτερη επιλογή αν και τελευταία γίνεται μια προσπάθεια αντικατάστασης του ITO από άλλα υλικά όπως το οξείδιο του γραφενίου(υλικό που θα αναλυθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 6) που είναι διαφανή και παρουσιάζουν καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες.

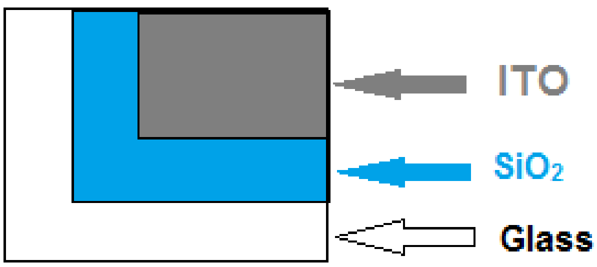
Κεφάλαιο 4

Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταΐκών Διατάξεων

4.1 Παρασκευή οργανικών φωτοβολταΐκών

Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν στα εργαστήριο του ΤΕΙ Κρήτης με τη βοήθεια των φοιτητών από το τμήμα Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης Σπυρόπουλο Γιώργο και Ιωάννου Σοφία ακολουθούν την θεωρία του προηγούμενου κεφαλαίου. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διεσπαρμένης ετεροένωσης δύο πολυμερών των PCBM-P3HT, που σημαίνει ότι το ενεργό στρώμα, θα βρίσκεται ενδιάμεσα από δύο ηλεκτρόδια. Για το θετικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται το οξείδιο ίνδιου-κασσίτερου (ITO) με μια επικάλυψη PEDOT:PSS, ενώ για το αρνητικό αλουμίνιο (Al).

Χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα πάχους 1mm, με εμβαδόν 2.5x2.5cm^2 , η μία πλευρά των οποίων είναι επιστρωμένη με ITO έτσι ώστε να είναι αγώγιμη και η επιφανειακή αντίσταση ανέρχεται στα 8-12 Ω /sq . Το υπόστρωμα αυτό διαθέτει ένα ‘παθητικό’ στρώμα πυριτίου (SiO_2) μεταξύ του γυαλιού κα του ITO (Σχήμα. 4.1) το οποίο παρεμποδίζει τη διάχυση ιόντων νατρίου από την επιφάνεια του γυαλιού.



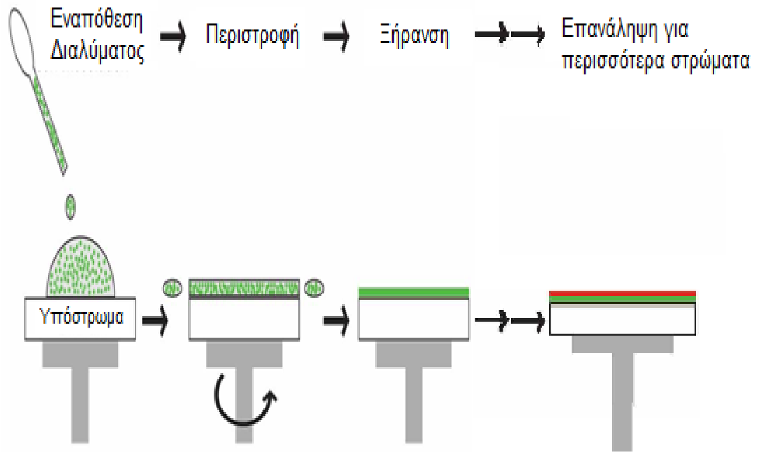
Σχήμα 4.1 Σχηματική δομή επίστρωσης του ITO πάνω στο γυαλί

Ακολουθήθηκαν έξι βασικά στάδια παρασκευής τα οποία οδήγησαν από το υπόστρωμα στην ολοκληρωμένη φωτοβολταϊκή διάταξη. Αυτά είναι :

1. Καθαρισμός υποστρωμάτων
2. Εναπόθεση PEDOT:PSS
3. Εναπόθεση φωτοενεργού στρώματος
4. Ανόπτηση διαλύτη
5. Εναπόθεση καθόδου
6. Θερμική ανόπτηση φωτοβολταϊκού κυττάρου

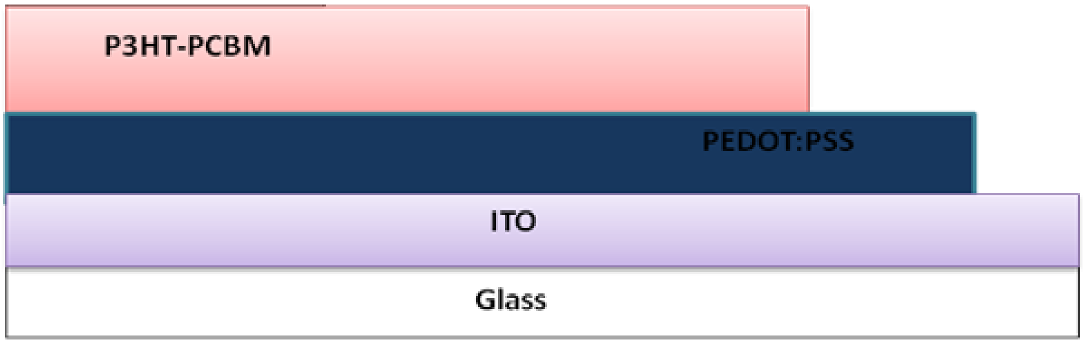
Παρακάτω, γίνεται μια συνοπτική ανάλυση των βημάτων παρασκευής ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου. Αρχικά, προκειμένου τα επικαλυμμένα με ITO υποστρώματα γυαλιού να καθαριστούν από οποιαδήποτε επιφανειακή μόλυνση αφήνονται στο μηχάνημα υπερήχων (ultrasonic) μαζί με σαπούνι ή με ακετόνη και στη συνέχεια μεταφέρονται σε φούρνο για ξήρανση.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία καθαρισμού, γίνεται η εναπόθεση του PEDOT:PSS, πάνω στην αγώγιμη επιφάνεια του δείγματος, με χρήση της τεχνικής επίστρωσης εκ περιστροφής (spin coating) με τον τρόπο που δείχνει το σχήμα 4.2. Το spin coating είναι μια τεχνική για ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε επίπεδα υποστρώματα.



Σχήμα 1 Διαδικασία Spin coating

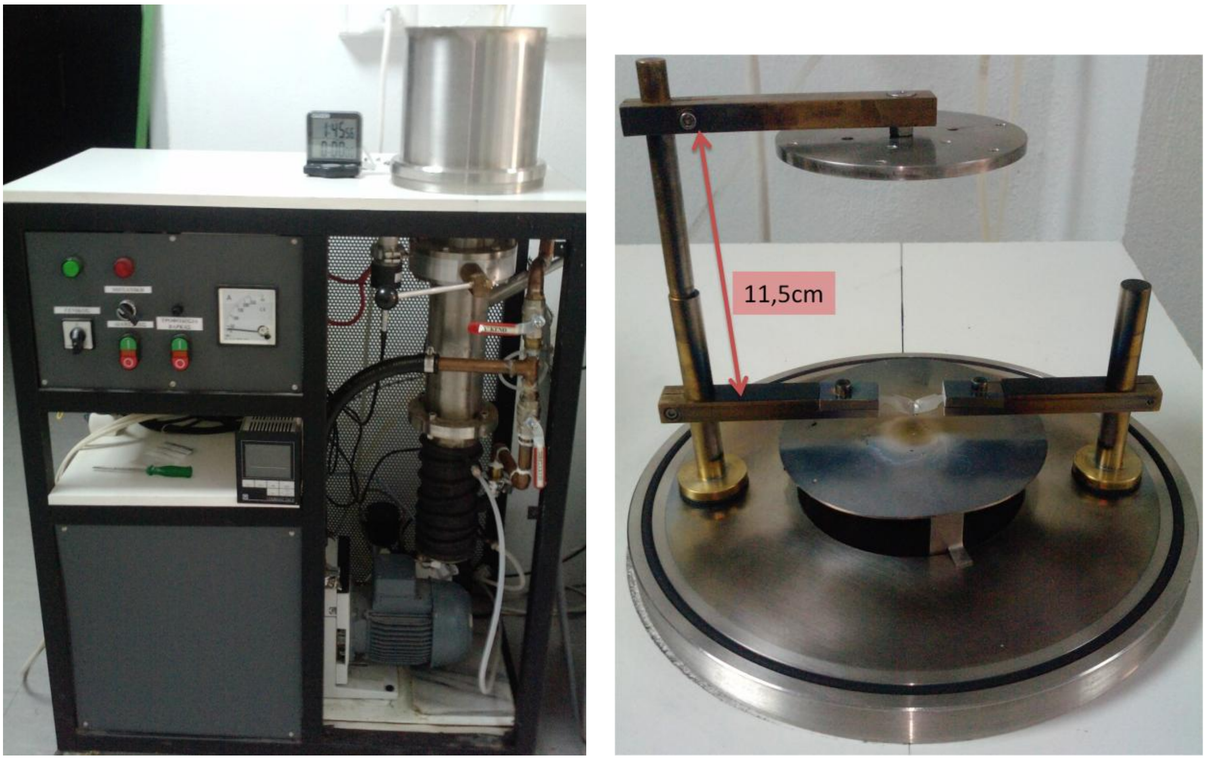
Το επόμενο βήμα είναι η εναπόθεση του φωτοενεργού στρώματος (P3HT-PCBM), που πραγματοποιείται πάλι με την τεχνική spin coating.Έτσι μετά την εναπόθεση του P3HT-PCBM η δομή της διάταξης είναι όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3



Σχήμα 4.3 Δομή της διάταξης μετά την εναπόθεση των PEDOT:PSS, P3HT-PCBM

Στη συνέχεια ακολουθείται η διαδικασία της ανόπτησης του διαλύτη μετά την εναπόθεση ενεργού στρώματος. Η διαδικασία αυτή προσεγγίζει τον έλεγχο της νανομορφολογίας του πολυμερούς μέσω της ταχύτητας της απομάκρυνσης του διαλύτη. Η γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη οδηγεί στη μείωση της κρυσταλλικότητας του P3HT αντιθέτως, η αργή απομάκρυνση του διαλύτη («slow growth») αυξάνει την ευκινησία οπών του μείγματος. Η διαδικασία αυτή έχει στόχο να βελτιώσει τον διαχωρισμό των φάσεων των κρυσταλλικών δομών του P3HT και των συσσωματωμάτων του PCBM.

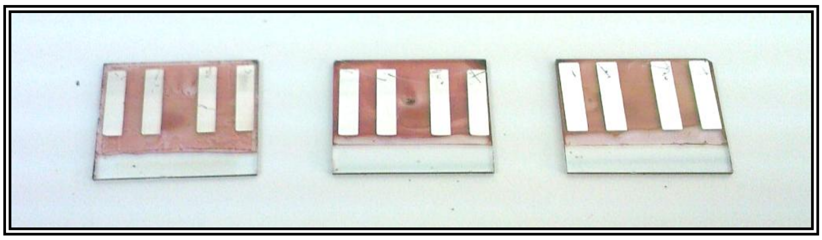
Έπειτα ακολουθεί η τεχνική εναπόθεσης αλουμινίου με θερμική εξάτμιση κενού («Vacuum thermal evaporation» - VTE). Σε αυτή τη διαδικασία μικρά κομμάτια αλουμινίου τοποθετούνται σε μια κοιλότητα η οποία βρίσκεται εντός ενός θαλάμου κενού. Το υπόστρωμα στο οποίο θέλουμε να γίνει η επίστρωση τοποθετείται με χρήση μασκών, που αφήνουν ακάλυπτα τα σημεία τα οποία θέλουμε να εναποθέσουμε το υλικό σε μια ειδική βάση πάνω από την κοιλότητα. Η κοιλότητα τροφοδοτείται με ρεύμα, πυρακτώνεται και τα κομμάτια υλικού λιώνουν και εξατμίζονται. Τα εξατμισμένα μόρια του υλικού κάθονται στο υπόστρωμα και σχηματίζουν την επίστρωση που θέλουμε. Το πάχος της επίστρωσης εξαρτάται από την απόσταση του υποστρώματος από την κοιλότητα (πηγή εξάτμισης) καθώς και από τον χρόνο τροφοδοσίας της με ρεύμα. Η διαδικασία γίνεται εξολοκλήρου σε κενό αφενός για να αποφευχθούν τυχόν συγκρούσεις με μόρια αερίων που μπορεί να εμποδίζουν την εναπόθεση και αφετέρου για να προκύπτουν υμένια χωρίς περιττές προσμίξεις.



(α) (β)

Σχήμα. 4.3.(α) Ο θάλαμος κενού και (β) η διάταξη πάνω στην οποία τοποθετούνται τα δείγματα για την εναπόθεση αλουμινίου

Τέλος ακολουθεί η θερμική ανόπτηση που εφαρμόστηκε στις διατάξεις πριν(pre-annealing) και μετά (post-annealing) την εναπόθεση της καθόδου. Ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι οι δύο κύριοι παράγοντες σε αυτή τη διαδικασία έτσι ώστε το δείγμα να «στεγνώσει» εντελώς μετά από την διαδικασία της επίστρωσης εκ περιστροφής (spin coating) του ενεργού υποστρώματος και της εναπόθεσης αλουμινίου. Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζονται τρία φωτοβολταϊκά στοιχεία που παρήχθησαν με την παραπάνω μεθοδολογία.



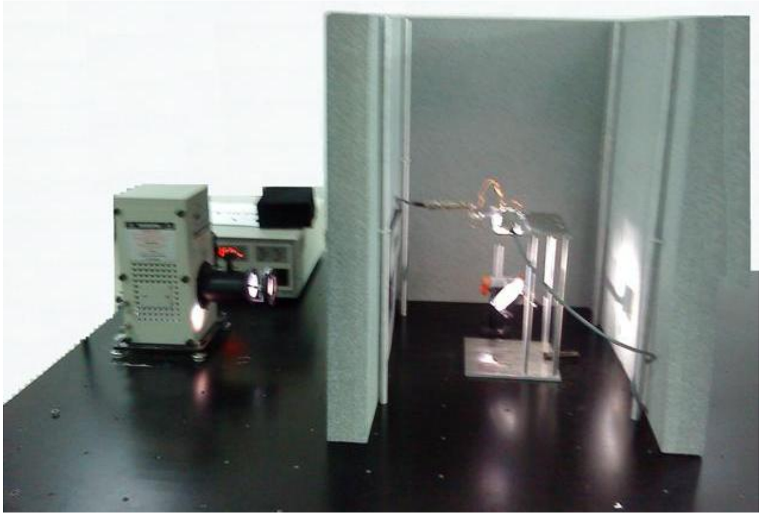
Σχήμα 4.4 Τελικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

4.2 Χαρακτηρισμός Διάταξης

Η απόδοση, η τάση ανοιχτοκύκλωσης, το ρεύμα βραχυκύκλωσης και ο συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor) είναι οι πιο σημαντικοί παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να πιστοποιήσουν την ποιότητα της οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

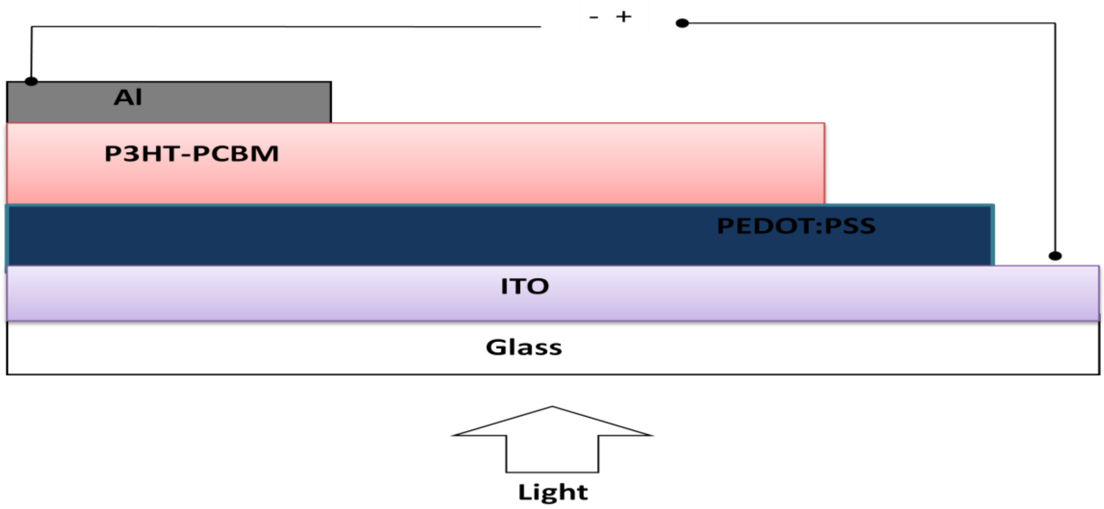
Ο βασικός χαρακτηρισμός των οργανικών κυψελίδων αποτέλεσε κύριο κομμάτι της ερευνητικής μου εργασίας, περιλαμβάνοντας τον χαρακτηρισμό των οργανικών στοιχείων ως προς την απόδοση, τη τάση ανοιχτοκύκλωσης, το ρεύμα βραχυκύκλωσης και το συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor) σε συνθήκες σκότους και φωτός.

Για την διεκπεραίωση των μετρήσεων τα δείγματα ελέγχονται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή B1500A (Semiconductor Device Analyzer) της Agilent Technologies ο οποίος εκτελεί τις μετρήσεις με το πρόγραμμα Easy EXPERT. Η κύρια πηγή φωτός είναι μια συσκευή προσομοίωσης ηλίου με φάσμα εκπομπής ίσο με φωτισμού AM 1.5. Οι διατάξεις τοποθετήθηκαν σε βάση, στην οποία το φώς καταλήγει μέσω ενός καθρέπτη, με την πλευρά του ITO στραμμένη προς το είδωλο της πηγής φωτός. Η εγκατάσταση των οργάνων φαίνεται στο σχήμα 4.5



Σχήμα.4.5. Η πραγματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε

Μετά την τοποθέτηση της διάταξης με τον τρόπο που αναφέρθηκε πραγματοποιείται η δημιουργία της απαραίτητης συνδεσμολογίας. Αρχικά, συνδέονται οι επαφές με δύο ηλεκτρόδια με την διάταξη. Για την επαφή με την επιφάνεια του γυαλιού που είναι επικαλυμμένη μόνο με ITO, χρησιμοποιήθηκε ένα καλώδιο με κατάλληλες καταλήξεις ώστε να εξασφαλίζεται η ροή ρεύματος, ενώ για την επαφή με την κάθοδο αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό άκρο με στρογγυλεμένη ακμή, προκειμένου να εξαλειφθεί ο κίνδυνος χάραξης και καταστροφής του δείγματος.



Σχήμα 4.6 Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας μέτρησης ρεύματος σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο

Ακολούθως, η διάταξη καλύπτεται με ένα μαύρο ύφασμα ώστε να αρχίσει η διαδικασία μέτρησης σε σκοτεινό περιβάλλον. Επιλέγεται το πρόγραμμα μέτρησης του Analyzer Easy EXPERT, και στη συνέχεια παραγοντοποιείται. Αρχικά από το πρόγραμμα γίνεται η επιλογή I-V test mode όπου δηλώνουμε ότι θέλουμε να πάρουμε μια καμπύλη I-V, και αφού ρυθμιστεί το εύρος και το βήμα της τάσης, αλλά και ο χρόνος που θα μεσολαβεί ανά μέτρηση πραγματοποιείται η μέτρηση και λαμβάνεται η αντίστοιχη καμπύλη ρεύματος-τάσης στο σκοτάδι. Η επιλογή του χρόνου αναμονής ανάμεσα στις μετρήσεις είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, αφού αν είναι πολύ μεγάλος η διάταξη μπορεί να αλλοιώνεται, ενώ αν είναι πολύ μικρός η διάταξη μπορεί να μην σταθεροποιείται. Γενικώς πάντως οι φωτοβολταϊκές διατάξεις λειτουργούν ως δίοδοι και παρουσιάζουν διορθωτική συμπεριφορά.

Το ύφασμα αφαιρείται, η ισχύς της λάμπας ρυθμίζεται ώστε να δρα σαν προσομοίωση ηλίου (1000 W/m^2) , ο καθρέπτης που θα μεταφέρει το φώς στη διάταξη καθαρίζεται με μεθανόλη και ειδικά πανάκια, και η διαδικασία μέτρησης υπό φωτισμό αρχίζει. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι αντίστοιχη με την μέτρηση στο σκοτάδι.

Στη συνέχεια το Easy EXPERT παράγει την χαρακτηριστική καμπύλη I-V και οι τιμές των I και V αποθηκεύονται σε αρχεία μορφής .csv. Λόγω προβλημάτων ασυμβατότητας, το λογισμικό Easy EXPERT δεν ήταν δυνατόν να επεξεργαστεί τα δεδομένα της μέτρησης. Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν κάποια προγράμματα στη γλώσσα OriginC του μαθηματικού εργαλείου Origin Pro 8 ώστε να επεξεργαστούν κάποιες παραμέτρους που προκύπτουν από τα δεδομένα I,V και απεικονίζουν την ποιότητα του φωτοβολταϊκού στοιχείου.

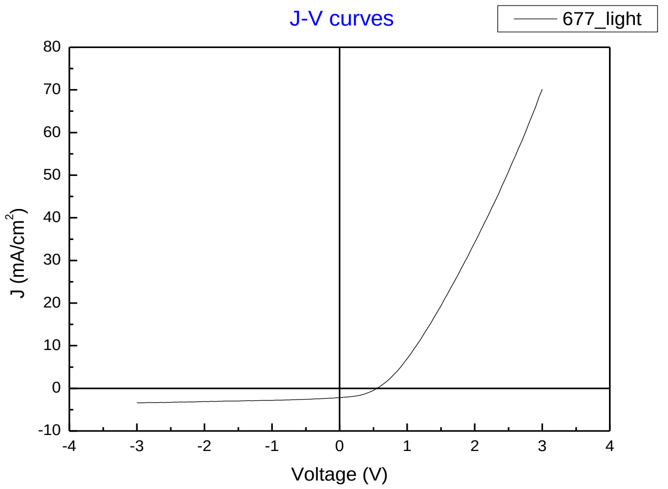
Πιο αναλυτικά με τη βοήθεια των προγραμμάτων ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να επιλέξει αν τα δεδομένα που θα επεξεργαστούν θα διαβαστούν από ένα οποιοδήποτε .csv αρχείο είτε θα τα εισάγει ο χρήστης χειροκίνητα. Στη συνέχεια βρίσκονται τα σημεία λειτουργίας του φωτοβολταϊκού $I=I_{sc}$ (για V=0) και $V=V_{oc}$ (για I=0) υπολογίζεται το μέγιστο σημείο λειτουργίας στο τέταρτο τεταρτημόριο (I_{max} , V_{max}) υπολογίζονται κάποια σημαντικά μεγέθη, όπως η πυκνότητα ρεύματος, η μέγιστη ισχύς, ο συντελεστής πλήρωσης, και η απόδοση της διάταξης. Επίσης σχηματίζονται καμπύλες για μεγαλύτερη χρηστικότητα (λογαριθμική καμπύλη, καμπύλη μεγεθυμένη από J_{sc} έως V_{oc} καθώς και η χαρακτηριστική καμπύλη J-V). Ταυτόχρονα μετά το τέλος τον υπολογισμών τα στοιχεία αποθηκεύονται σε όποιο μέρος θέλει ο χρήστης με χρηστικά ονόματα που περιέχουν τον αριθμό του δείγματος και την διαδικασία μέτρησης (με σκοτάδι ή με φως). Ο τρόπος λειτουργίας του Origin και μια pio αναλυτική περιγραφή του προγράμματος που υλοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Παράρτημα Α.

4.3 Αποτελέσματα Μετρήσεων

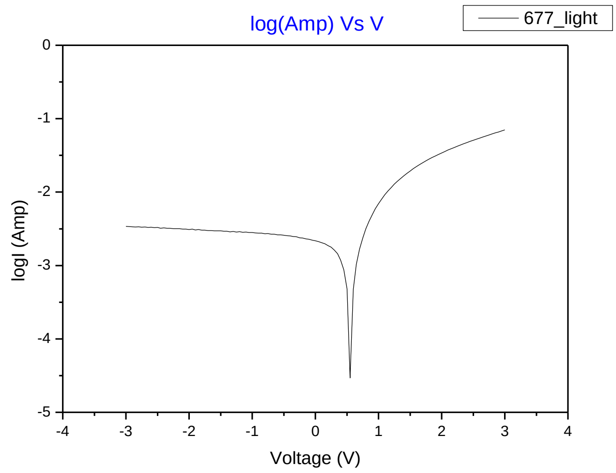
Στον παρακάτω Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πάρθηκαν από το χαρακτηρισμό ενός δείγματος οργανικού φωτοβολταϊκού κυττάρου που παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διεργασία που περιγράφεται στην ενότητα 4.1. καθώς επίσης και οι χαρακτηριστικές I–V (απλή και λογαριθμική) και J–V καμπύλες. Το δείγμα αυτό είχε ονομαστεί κατά την παρασκευή του σε 677 και οι μετρήσεις έγιναν με την παρουσία φωτός.

Παράμετρος	Μέτρηση
I_{sc} (mA)	2,18
J_{sc} (mA/cm^2)	5,44
V_{oc}(V)	0,55
Fill Factor	0,42
n (%)	1,27

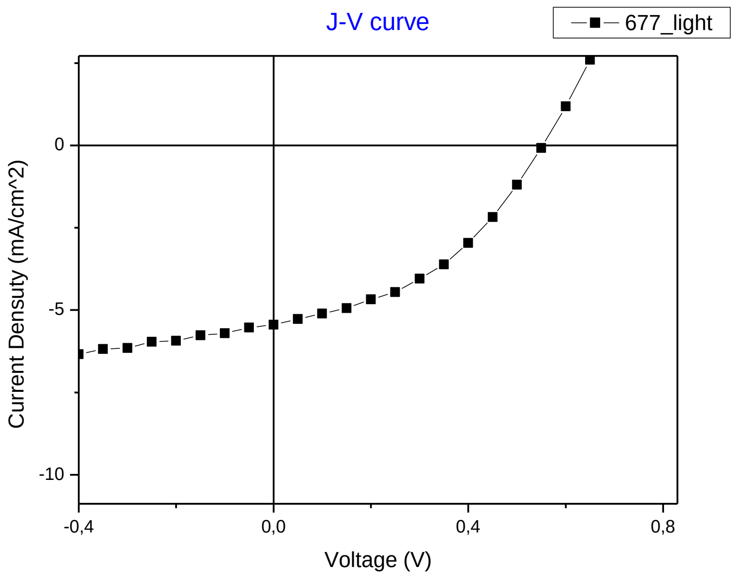
Πίνακας 4.1Αποτελέσματα Μέτρησης



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.7 Σχηματικά διαγράμματα (α)της χαρακτηριστικής καμπύλης J - V, (β)της λογαριθμικής καμπύλης I-V και (γ) της J-V καμπύλης στο τέταρτο τεταρτημόριο του φωτοβολταϊκού στοιχείου

Αναλύοντας το σχήμα 4,7 (β) βρίσκουμε ότι η τάση ανοιχτοκύκλωσης (V_{oc}) εκεί δηλαδή που φτάνει στο ελάχιστο σημείο η τάση στην λογαριθμική κλίμακα κυμαίνεται στα 0.55 V και το ρεύμα βραχυκυκλώματος (I_{sc}) σύμφωνα με το σχήμα 4.7 (γ) στα 2.18 mA. Ο συντελεστής πληρότητας, FF, υπολογίζεται από το σχήμα 4.7 (γ) και σύμφωνα με τη σχέση 3.1 σε 0.42. Η ενεργειακή απόδοση που πήραμε φτάνει μέχρι και 1.27% και αποτελεί το καλύτερο δείγμα που μετρήθηκε. Λόγω του ότι οι μετρήσεις δεν πραγματοποιήθηκαν σε αδρανές περιβάλλον αλλά στον αέρα, οι μετρήσεις έχουν σχετικά χαμηλές τιμές και αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην επίδραση που ασκεί το οξυγόνο πάνω στα δείγματα. Το οξυγόνο λειτουργεί ως ανασταλτικός παράγοντας μειώνοντας την ενέργεια των ηλεκτρονίων και επιτρέποντας την επανασύνδεσή τους με μια ελεύθερη ρίζα ή με μια οπή ενός εξιτονίου όπως αναφέρθηκε αναλυτικά και στο Κεφάλαιο 3.

4.4 Βελτιστοποίηση ανάπτυξης οργανικών φωτοβολταΐκών

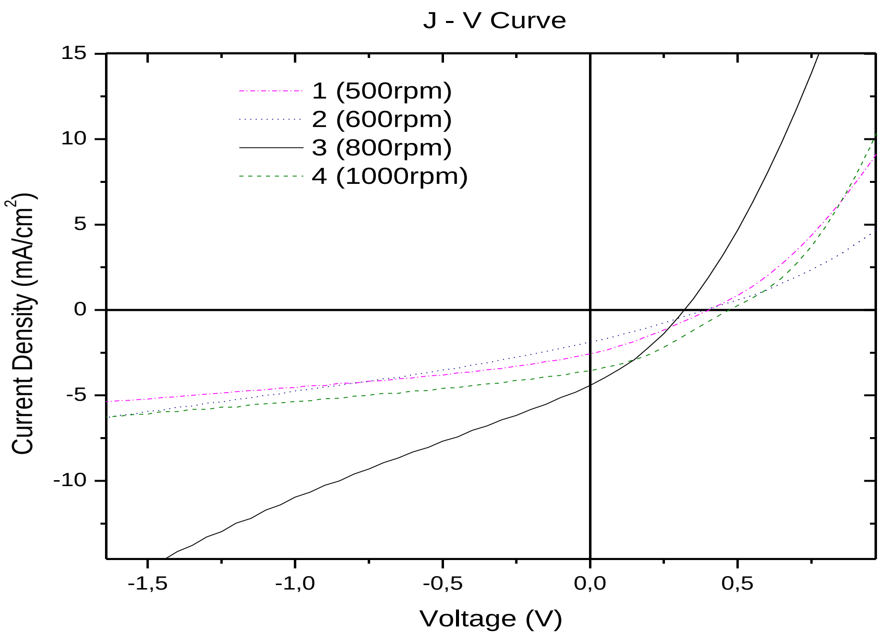
Για τη βελτιστοποίηση των δειγμάτων, έλαβαν χώρα διάφορες σειρές πειραμάτων, μέχρι την κατάληξη στην καλύτερη διαδικασία κατασκευής οργανικών φωτοβολταΐκών στοιχείων. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβολής του φωτοενεργού στρώματος όσον αφορά την ταχύτητα περιστροφής του πάνω στην επιφάνεια του δείγματος μεταβάλλοντας τη διαδικασία ανόπτησης ως προς το χρόνο αλλά και τη θερμοκρασία καθώς επίσης και την διαδικασία ανόπτησης που αναφέρεται στη τελειωμένη δομή του δείγματος. Πιο κάτω παρατίθενται αναλυτικά τα μεγέθη που μεταβλήθηκαν μαζί με τις χαρακτηριστικές J – V καμπύλες που προέκυπταν κάθε φορά. Κατά την παρασκευή όλων των παρακάτω δειγμάτων, ακολουθήθηκε πιστά η διαδικασία καθαρισμού των στρωμάτων, όπως επίσης και το στάδιο της εναπόθεσης του στρώματος PEDOT:PSS, έτσι όπως αναγράφεται στην ενότητα 4.1

4.4.1 Μεταβολή στην ταχύτητα περιστροφής της τεχνικής spin coating κατά την εναπόθεση του ενεργού υποστρώματος

Αρχικά έγιναν πειράματα με διαφορετική ταχύτητα περιστροφής της επίστρωσης μέσω spin coating του φωτοενεργού στρώματος (P3HT-PCBM) πάνω στο πολυμερικό δείγμα. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.2), παρουσιάζονται οι συνθήκες σύμφωνα με τις οποίες πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του φωτοενεργού στρώματος καθώς και οι ηλεκτρικές μετρήσεις για κάθε δείγμα ενώ πιο κάτω στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J – V.

No of Sample	Spin Speed (rpm)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc}(V)	Fill Factor	n (%)
1	500	1,08	2,57	0,40	0,29	0,30
2	600	0,78	1,86	0,39	0,28	0,21
3	800	1,85	4,4	0,32	0,31	0,44
4	1000	1,5	3,57	0,47	0,32	0,54

Πίνακας 4.2. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων και των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος με μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής του spin coating



Σχήμα 4.8 Σχηματικό διάγραμμα της J-V καμπύλης στο τέταρτο των δειγμάτων με μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής του spin coating

Παρατηρούμε πως με την μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής του φωτοενεργού στρώματος ότι όσο αυξάνει η ταχύτητα περιστροφής παρατηρείται αύξηση του συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF), Στο ρεύμα ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) παρατηρούνται κάποιες ακανόνιστες μεταβολές οι οποίες οφείλονται πιθανώς στη δημιουργία βραχυκυκλώματος που επεκτείνεται σε όλο το μήκος του φωτοενεργού στρώματος. Αύξηση φαίνεται να υπάρχει και στη δημιουργία φωτορεύματος και κατ’επέκταση στη πυκνότητα του ρεύματος με τις καλύτερες τιμές να τις παίρνουμε στο δείγμα 3, στις 800 στροφές (rpm).

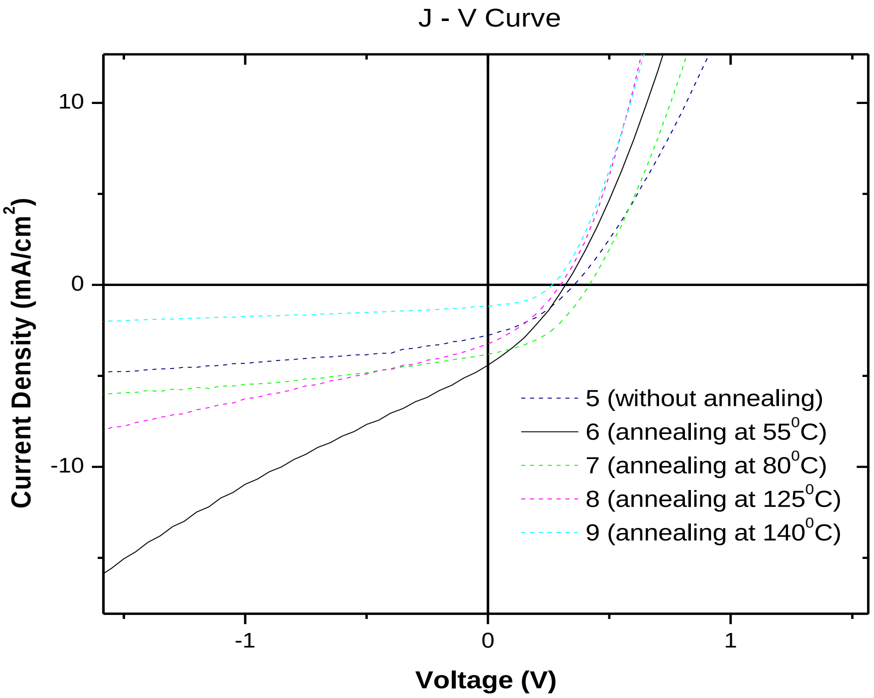
4.4.2 Μεταβολές στη διαδικασίας θερμικής ανόπτησης πριν την εναπόθεση αλουμινίου

Καταλήγοντας από τα πειράματα που προηγήθηκαν για την καλύτερη ταχύτητα περιστροφής του φωτοενεργού στρώματος στις 800 στροφές (rpm) αφού μας ενδιαφέρει περισσότερο το εκπεμπόμενο ρεύμα από το φωτοβολταϊκό, πραγματοποιήθηκε μια καινούργια σειρά πειραμάτων στα οποία έγιναν μεταβολές στη θερμοκρασία ανόπτησης έτσι ώστε να καταλήξουμε στη καλύτερη δυνατή παραγωγή φωτοβολταϊκών διατάξεων. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν με την ίδια διαδικασία που αναγράφεται παραπάνω. Σε κανένα από αυτά τα δείγματα δεν πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση μετά την εναπόθεση του αλουμινίου.

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος καθώς και οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πήραμε και υπολογίσαμε για κάθε δείγμα ενώ πιο κάτω στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές J – V καμπύλες.

No of Sample	Annealing (^{0}C/15min)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc}(V)	Fill Factor	n (%)
5	-	1,16	2,76	0,35	0,36	0,57
6	55	0,4	0,95	0,26	0,43	0,11
7	80	1,6	3,81	0,42	0,42	0,66
8	125	1,3	3,1	0,3	0,33	0,3
9	140	1,85	4,4	0,32	0,31	0,44

Πίνακας 4.3. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων και των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος με μεταβολή της διαδικασίας θερμικής ανόπτησης πριν την εναπόθεση αλουμινίου



Σχήμα 4.9 Σχηματικό διάγραμμα της J-V καμπύλης στο τέταρτο των δειγμάτων με μεταβολή της διαδικασίας θερμικής ανόπτησης πριν την εναπόθεση αλουμινίου

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.3 παρατηρούμε ότι το δείγμα χωρίς επεξεργασία ανόπτησης έχει τις μικρές τιμές όσο αφορά το φωτόρευμα αλλά και τη πυκνότητα ρεύματος, γεγονός που δείχνει ότι η διαδικασία ανόπτησης είναι ικανή να αυξήσει σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος, αυξάνοντας παράλληλα την κινητικότητα των φορέων στη διεπιφάνεια, επιτρέποντας το διαχωρισμό του εξιτονίου και τη μεταφορά των φορέων στα ηλεκτρόδια. Τα καλυτέρα αποτελέσματα παρατηρούνται στους 80^0C/15λεπτά όπου λαμβάνονται οι υψηλότερες τιμές στη τάση ανοιχτοκύκλωσης με 0.42V, στον συντελεστή πλήρωσης με 0.42 και με την απόδοση ενεργειακής μετατροπής να φτάνει στο 0.66%.

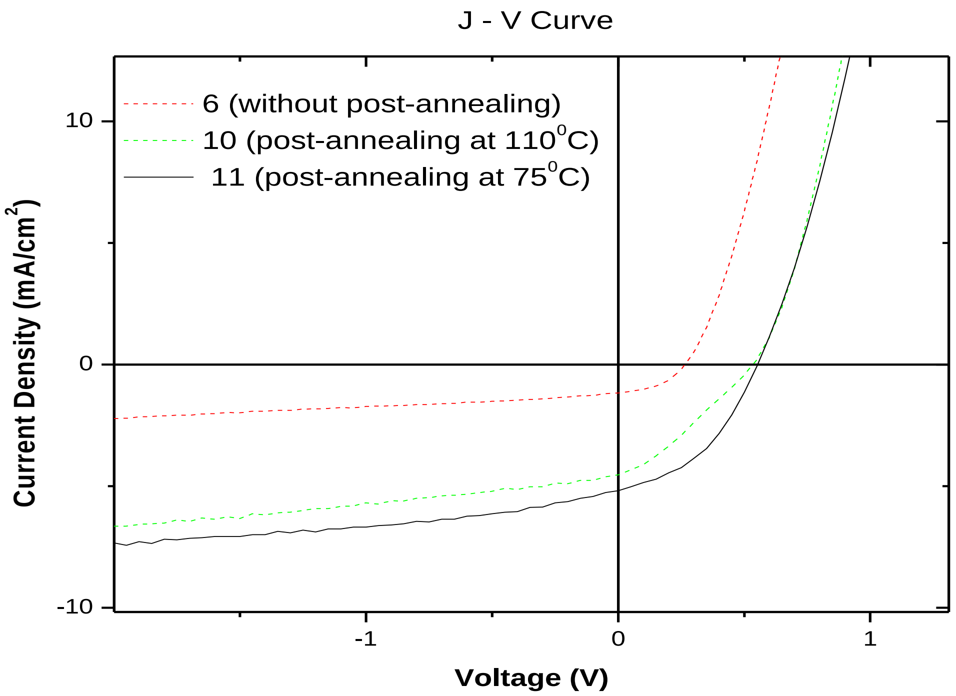
Παρόλα αυτά, χρησιμοποιήθηκε ως σημείο αναφοράς το δείγμα που επεξεργάστηκε στους 55^0C/15λεπτά παρότι δεν έδωσε τα επιθυμητά αποτελέσματα λόγω πιθανού βραχυκυκλώματος που δημιουργήθηκε στο κύκλωμα, για το λόγο ότι η θερμοκρασία της ανόπτησης πλησιάζει τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή του φωτοενεργού στρώματος, του χλωροφορμίου, που είναι 61.2^0C.

4.4.3 Μεταβολές στη διαδικασία θερμικής ανόπτησης μετά την εναπόθεση του αλουμινίου

Στη συνέχεια, έγινε μεταβολή στη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης μετά την εναπόθεση του αλουμινίου χρησιμοποιώντας τρία (3) δείγματα, ένα εκ των οποίων θα αποτελεί το δείγμα αναφοράς (δείγμα 6). Στον παρακάτω Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πήραμε και υπολογίσαμε για κάθε δείγμα ενώ πιο κάτω στο σχήμα 4.10 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές J – V καμπύλες.

No of Sample	Annealing (^{0}C/15min)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc}(V)	Fill Factor	n (%)
6	-	0,4	0,95	0,26	0,43	0,11
10	110	1,9	4,52	0,53	0,3	0,72
11	75	2,18	5,19	0,55	0,42	1,27

Πίνακας 4.4 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων και των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος με μεταβολή στη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης μετά την εναπόθεση του αλουμινίου



Σχήμα 4.10 Σχηματικό διάγραμμα της J-V καμπύλης στο τέταρτο των δειγμάτων με μεταβολή στη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης μετά την εναπόθεση του αλουμινίου

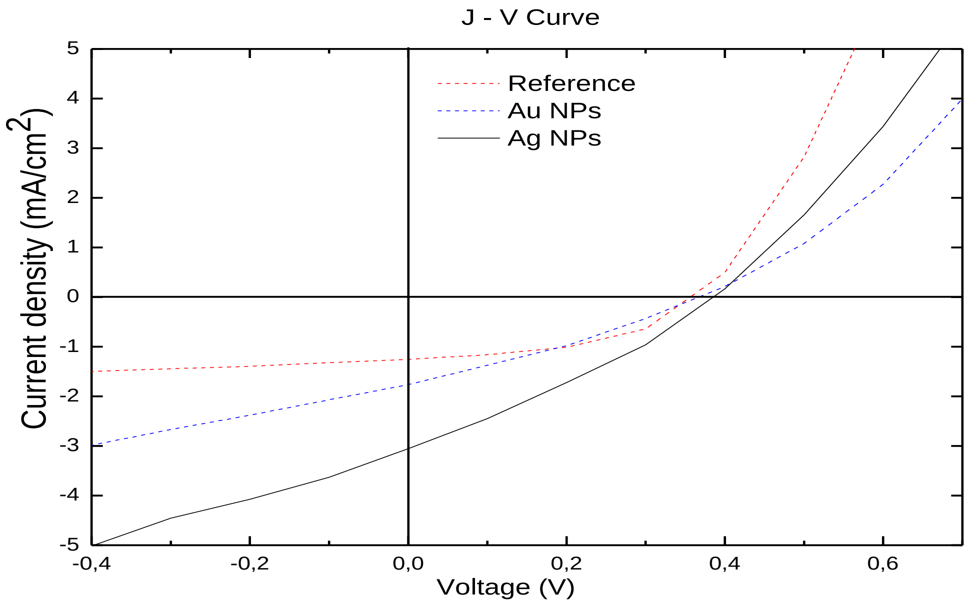
Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4 παρατηρήθηκε ότι το δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση μετά την εναπόθεση του αλουμινίου έχει τις μικρές τιμές όσο αφορά το φωτόρευμα αλλά και τη πυκνότητα ρεύματος, ενώ το δείγμα που έχει υποστεί θερμική ανόπτηση στους 75^0C μας δίνει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος καθώς και τη μεγαλύτερη απόδοση.

4.4.4 Διάταξη με νανοσωματίδια διεσπαρμένα στο φωτοενεργό στρώμα

Στη συνέχεια νοθεύτηκε το ενεργό στρώμα με πλασμονικά μεταλλικά νανοσωματίδια έτσι ώστε να αυξηθεί η αποδοτικότητα των διατάξεων. Παρουσιάζονται οι τιμές και τα διαγράμματα της σχέσης ρεύματος-τάσης, των μη βελτιστοποιημένων πλασμονικών φωτοβολταΐκών κυττάρων καθώς και των διατάξεων αναφοράς (διατάξεις δίχως νανοσωματίδια).

Device Structure	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc}(V)	Fill Factor	n (%)
Reference	0,4	1,25	0,36	0,43	0,19
Au NPs	1,9	1,76	0,37	0,3	0,20
Ag NPs	2,18	3,05	0,39	0,29	0,34

Πίνακας 4.5 Τιμές μη βελτιστοποιημένων διατάξεων με NPs διεσπαρμένα στο μίγμα P3HT:PCBM



Σχήμα 4.11 Χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-τάσης μη βελτιστοποιημένων διατάξεων με NPs διεσπαρμένα στο μείγμα P3HT:PCBM.

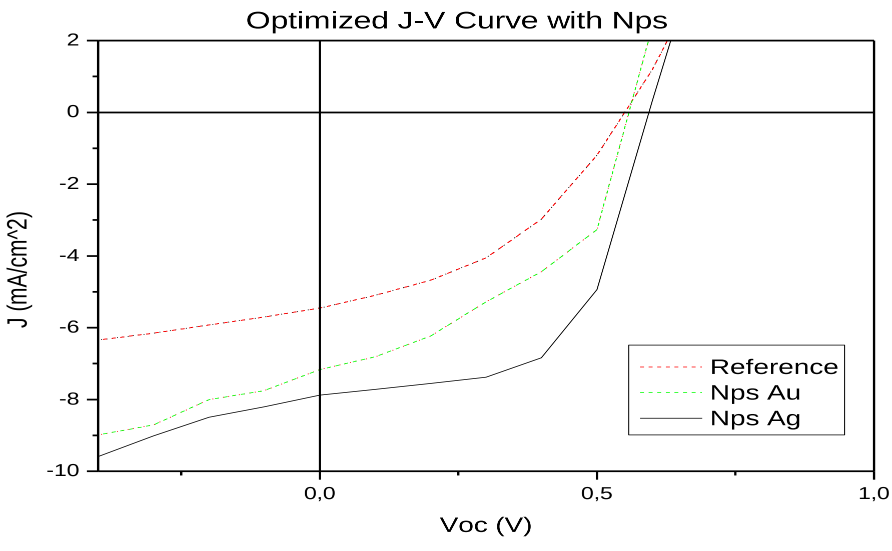
Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.5 παρατηρείται ότι η παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο ενεργό υπόστρωμα των δειγμάτων παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση τόσο στην παραγωγή φωτορεύματος όσο και στην απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου σε σχέση με το δείγμα που δεν περιέχει νανοσωματίδια. Ειδικότερα το δείγμα που έχει νοθευτεί με νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζει πολύ καλύτερη απόδοση (0,34%) σε σχέση με το δείγμα που το ενεργό του υπόστρωμα έχει νοθευτεί με νανοσωματίδια χρυσού (0,20%).

4.4.5 Βελτιστοποιημένη διάταξη με διεσπαρμένα νανοσωματίδια στο φωτοενεργό στρώμα

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης των νοθευμένων διατάξεων με τα νανοσωματίδια σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες που εξηγήθηκαν στις υποενότητες 4.4.1-4.4.3. Τα αποτελέσματα για τις βελτιστοποιημένες διατάξεις με νανοσωματίδια φαίνονται παρακάτω

Device Structure	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc}(V)	Fill Factor	n (%)
Reference	2,18	5,19	0,55	0,42	1,27
Au NPs	3,16	7,52	0,56	0,44	1,86
Ag NPs	3,39	8,07	0,58	0,62	2,9

Πίνακας 4.12 Τιμές βελτιστοποιημένων διατάξεων με NPs διεσπαρμένα στο μείγμα P3HT:PCBM



Σχήμα 4.12 *Χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-τάσης* βελτιστοποιημένων διατάξεων με NPs διεσπαρμένα στο μείγμα P3HT:PCBM

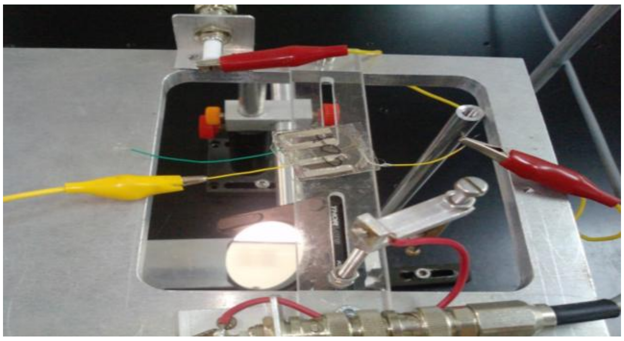
Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.12 παρατηρούμε όπως και προηγουμένως την ευεργετική συνεισφορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην απόδοση του φωτοβολταϊκού κυττάρου παράγοντας για βέλτιστες συνθήκες φωτοβολταϊκό κύτταρο απόδοσης 2,9 % .

4.5 Διαδικασία φαινομένου γήρανσης (Aging Effect)

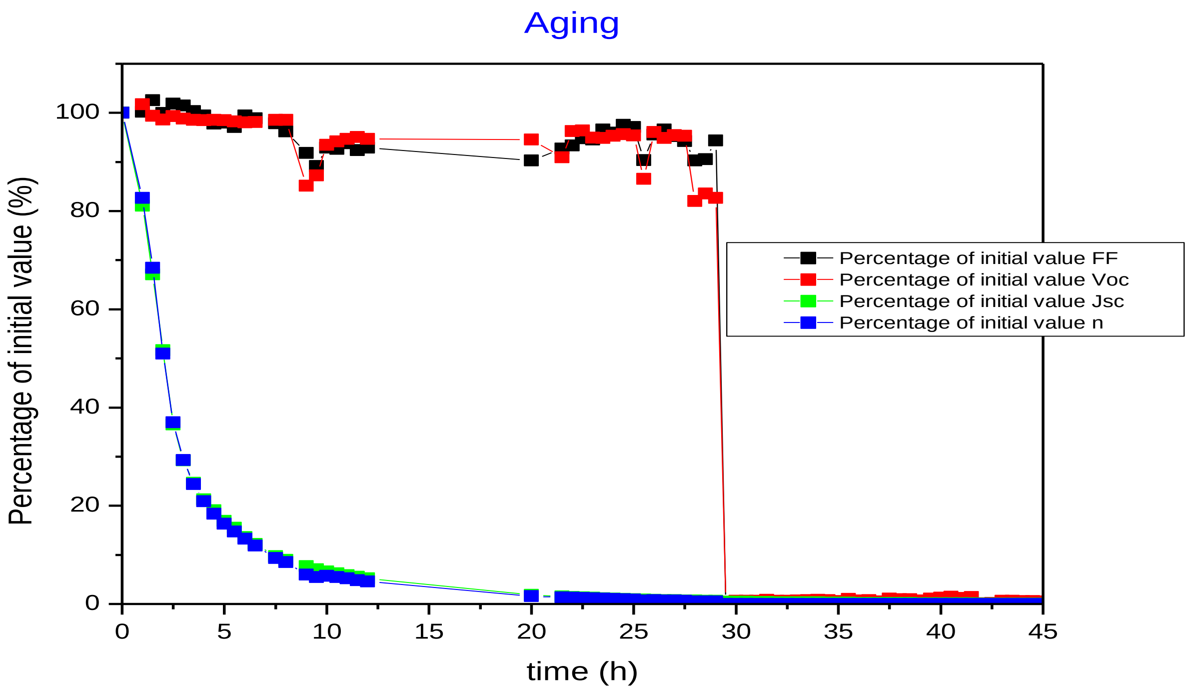
Το επόμενο στάδιο χαρακτηρισμού των φωτοβολταΐκών στοιχείων που πραγματοποιήθηκε ήταν η διαδικασία της γήρανσης συναρτήσει του χρόνου παραμονής του δείγματος κάτω από φωτεινές συνθήκες. Ο σκοπός του πειράματος αυτού δεν ήταν άλλος από τον καθορισμό της ‘αντοχής’ της απόδοσης του οργανικού φωτοβολταϊκού και κατά πόσο είναι ικανό να παράγει ρεύμα μετά το πέρας κάποιων ωρών εκτεθειμένο στον ήλιο (χρησιμοποιήθηκε ηλιακός προσομοιωτής με φάσμα εκπομπής 1000 W/m^2).

Για την πραγμάτωση της διαδικασίας της χρονικής γήρανσης χρειάστηκε να ενθυλακώσουμε (encapsulation) το δείγμα μέσα σε περιβάλλον αζώτου (glove box). Η «ενθυλάκωση» γίνεται προκειμένου να προστατευθεί το ενεργό στρώμα από όλα τα στοιχεία της ατμόσφαιρας που μπορούν να προκαλέσουν τη διάβρωσή του. Διάφοροι μέθοδοι ενθυλάκωσης δοκιμάστηκαν όμως η πιο αποδοτική και εύχρηστη μέθοδος ήταν η χρήση ειδικής κόλλας για πλαστικά και στη συνέχεια η επικόλληση στην επάνω πλευρά των δειγμάτων ενός γυαλιού παρόμοιο με το γυαλί που χρησιμοποιείται για το υπόστρωμα έτσι ώστε να μην είναι δυνατή η απορρόφηση μορίων οξυγόνου από τον αέρα κατά τη διαδικασία των μετρήσεων με την ταυτόχρονη εξαγωγή ηλεκτροδίων από τη διάταξη έτσι ώστε να εκτελεστεί η μέτρηση (Σχήμα. 4.13).

Ο χρόνος διεξαγωγής των μετρήσεων διαφέρει ανάλογα με την τεχνολογία του φωτοενεργού στρώματος. Κύτταρα με φωτοενεργά στρώματα χωρίς νανοσωματίδια μετρήθηκαν για 45 ώρες, πλασμονικά ηλιακά κύτταρα με νανοσωματίδια χρυσού και αργύρου, μετρήθηκαν για 65 ώρες.

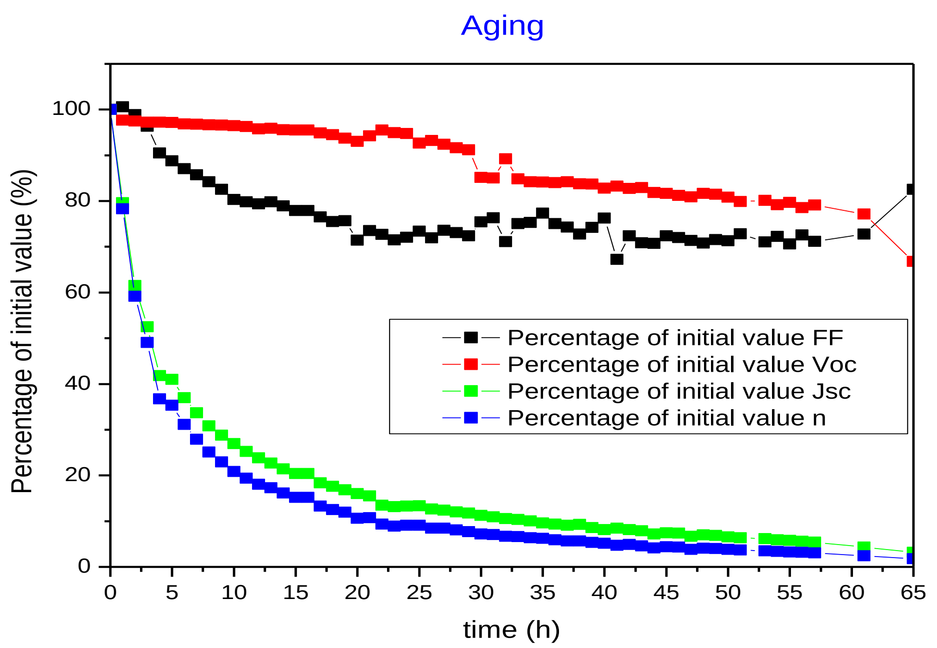


Σχήμα. 4.13. Η διάταξη πάνω στην οποία γίνονται οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης όπου διακρίνεται η ενθυλάκωση του δείγματος και τα εξωτερικά ηλεκτρόδια που τοποθετήθηκαν

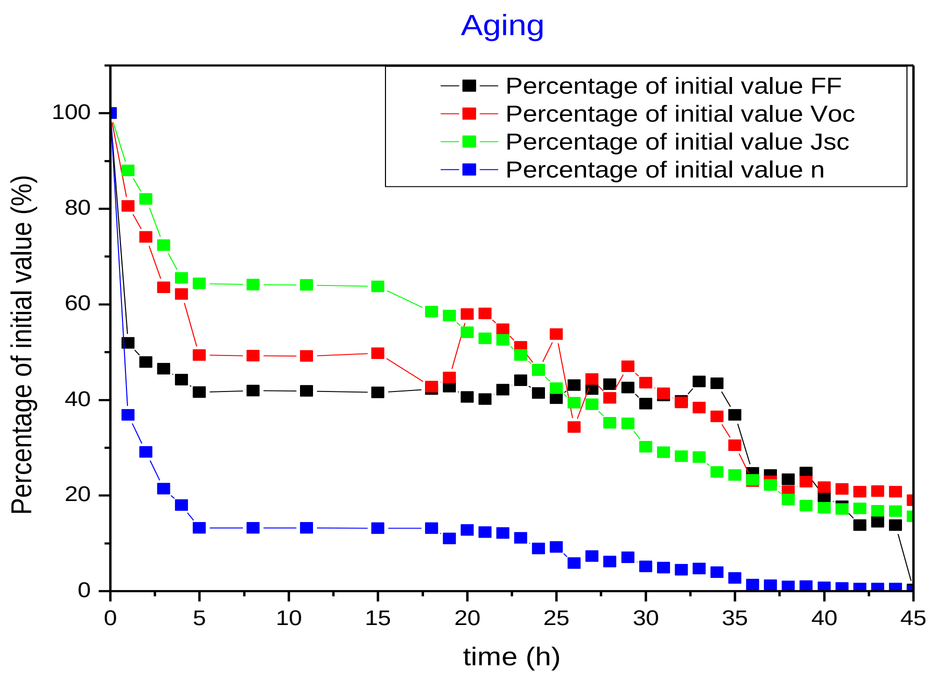


Σχήμα 4.14 Διάγραμμα γήρανσης βελτιστοποιημένης διάταξης χωρίς μεταλλικά νανοσωματίδια

Παρατηρούμε πως μέσα στις πρώτες 5 ώρες σημειώνεται σημαντική μείωση της εκατοστιαίας ενεργειακής απόδοσης του συστήματος στο τριπλάσιο ενώ το ίδιο παρατηρείται και για την πυκνότητα ρεύματος. Βλέπουμε μια εκθετική πτωτική τάση να χαρακτηρίζει τη πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, καταλήγοντας σε μηδενική απόδοση και με το ρεύμα να αγγίζει στο μηδέν όταν πλέον έχουν περάσει οι 30 ώρες όπου το φωτοβολταϊκό σταματάει να παράγει ρεύμα.



Σχήμα 4.15 Διάγραμμα γήρανσης βελτιστοποιημένης διάταξης με νανοσωματίδια χρυσού (Au_aging)



Σχήμα 4,16 Διάγραμμα γήρανσης βελτιστοποιημένης διάταξης με νανοσωματίδια αργύρου (Ag_aging).

Από τα διαγράμματα γήρανσης των σχημάτων 4.15-4.16 παρατηρούμε ότι το φωτοβολταϊκό στοιχείο του οποίου το ενεργό υπόστρωμα έχει νοθευτεί με νανοσωματίδια χρυσού η απόδοση του φθίνει εκθετικά και μειώνεται πολύ κατά τις πρώτες ώρες όμως η τάση ανοιχτοκύκλωσης καθώς και ο συντελεστής πλήρωσης παραμένουν σε πολύ μεγάλο ποσοστό κοντά στις αρχικές τους τιμές ενώ το φωτοβολταϊκό στοιχείο συνεχίζει να παράγει έστω και λίγο ρεύμα ακόμα και μετά από 65 ώρες.

Σε αντίθεση στο φωτοβολταϊκό στοιχείο του οποίου το ενεργό υπόστρωμα έχει νοθευτεί με νανοσωματίδια αργύρου όλες οι παράμετροι φθίνουν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου ενώ το φωτοβολταϊκό στοιχείο σταματάει να παράγει ρεύμα μετά από 45 ώρες αδιάλειπτης λειτουργίας.

Όλες οι παραπάνω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο ΤΕΙ Κρήτης με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή B1500A (Semiconductor Device Analyzer) της Agilent Technologies και στη συνέχεια επεξεργάστηκαν με προγράμματα γραμμένα στη γλώσσα προγραμματισμού OriginC η οποία είναι μια γλώσσα παράγωγη της C η οποία χρησιμοποιείται από το μαθηματικό εργαλείο Origin Pro.

Κεφάλαιο 5

Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

5.1 Εισαγωγή

Η εκπομπή ηλεκτρονίων πεδίου, αλλιώς γνωστή ως ψυχρή εκπομπή καθόδου, είναι μια μορφή του κβαντικού φαινομένου σήραγγας κατά το οποίο τα ηλεκτρόνια περνούν μέσα από ένα φράγμα δυναμικού παρουσίας ενός ηλεκτρικού πεδίου. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του υλικού όσο και από το σχήμα της εκάστοτε καθόδου, με τρόπο ώστε υψηλότερες και αιχμηρότητες κάθοδοι να παράγουν υψηλότερα ρεύματα εκπομπής πεδίου και να απαιτούν χαμηλότερα ηλεκτρικά πεδία. Ως αποτέλεσμα της ψυχρής εκπομπής πεδίου συστοιχίες αγώγιμων ή ημιαγώγιμων καθόδων, μπορούν να ενσωματωθούν σε συσκευές που οδηγούν μια δέσμη ηλεκτρονίων που εκπέμπει η κάθε κάθοδος σε κατάλληλα ηλεκτρόδια συλλογής. Πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν οθόνες, μικροκυματικές πηγές ενέργειας και ενισχυτές, υψηλής ταχύτητας κυκλώματα επεξεργασίας σήματος, ηλεκτρονική μικροσκοπία και αισθητήρες.

Ένα ευρύ φάσμα των υλικών με διαφορετικά σχήματα και διατάξεις έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως κάθοδοι ψυχρής εκπομπής πεδίου. Δομές μετάλλου-μονωτή σε κενό [55], λεπτά υμένια διαμαντιού [56], πάστες γραφίτη [57], πολυμερή [58] και νανοσωλήνες άνθρακα [59], είναι μερικές από τις δομές που έχουν δοκιμαστεί μέχρι τώρα. Η πιο γνωστή δομή καθόδου ψυχρής εκπομπής πεδίου είναι μια συστοιχία από μικροακίδες γνωστή ως συστοιχία Spindt, από το όνομα του Capp Spindt ο οποίος περιέγραψε πρώτος την κατασκευή των δομών αυτών, το 1968, με βάση τη λιθογραφία[60]. Αυτή η τεχνολογία οδηγεί σε σαφώς καθορισμένες, υψηλής ποιότητας κατασκευές. Κύριο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι είναι μια διαδικασία πολλαπλών βημάτων που βασίζεται στις απαιτήσεις για εγκαταστάσεις καθαρού δωματίου (clean room). Κατά την αξιολόγηση των δυνατοτήτων μιας νέας τεχνολογίας κατασκευής εκπομπών πεδίου, διάφοροι παράγοντες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως το κόστος και η εξελισιμότητα, καθώς επίσης και το πόσο κατάλληλη είναι για την κατασκευή συστοιχιών εκπομπών σε ευρεία κλίμακα και επιφάνεια Ταυτόχρονα πρέπει να ελέγχεται και η συμβατότητα της με τις υπάρχουσες τεχνολογίες δηλαδή αν η νέα αυτή τεχνολογία επιτρέπει την συμπληρωματική ενσωμάτωση της σε ήδη ολοκληρωμένα κυκλώματα [61].

5.2 Επεξήγηση Ψυχρής εκπομπής Πεδίου

Παρακάτω γίνεται μια αναφορά σε διάφορα θεωρητικά στοιχεία για την επεξήγηση του φαινομένου της ψυχρής εκπομπής καθόδου, όπως η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg, η εξίσωση του Scrodiger το φαινόμενο σήραγγας καθώς και η ανάλυση της θεωρίας των Fowler-Nordheim σε μέταλλα και ημιαγωγούς.

5.2.1 Η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg

Είναι γνωστή η θεωρία της διπλής φύσης του φωτός : η κυματική και η σωματιδιακή. Η ενέργεια του φωτονίου δίνεται από τη σχέση $E = h\nu$,όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα ηρεμίας του «φωτονικού κύματος». Η μάζα «ηρεμίας» του φωτονίου είναι μηδέν και η ορμή του δίνεται από την σχέση του De Brogile $\mathrm{p} = \mathrm{h\nu}/e = h/\lambda$ (5.1)

Η κυματική αναπαράσταση ενός σωματιδίου γίνεται με κυματοπακέτα (wave packets) τα οποία μπορούν να δημιουργηθούν με την υπέρθεση πολλαπλών μεμονωμένων κυμάτων με διαφορετικά πλάτη και συχνότητες. Τα κύματα αυτά αλληλοαναιρούνται στον χώρο με καταστρεπτική συμβολή εκτός από μια εντοπισμένη περιοχή όπου η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο είναι μεγάλη. Η πιθανότητα εύρεσης ενός σωματιδίου μεγιστοποιείται στο μέσο αυτής της περιοχής, μπορεί όμως με μικρότερη πιθανότητα να ευρίσκεται οπουδήποτε εντός της περιοχής.

Η αρχή αβεβαιότητας του HeisenBerg μας λέει ότι σε κάθε μέτρηση της θέσης και της ορμής ενός σωματιδίου οι αβεβαιότητες των μετρούμενων αυτών ποσοτήτων σχετίζονται ως εξής ; $(\Delta x)\cdot(\Delta p)\geq\hbar \quad (5.2)$

Ανάλογα η αβεβαιότητα στη μέτρηση της ενέργειας σχετίζεται με την αβεβαιότητα στη μέτρηση του χρόνου της μέτρησης ως εξής ; $(\Delta E)\cdot(\Delta t)\geq\hbar \quad (5.3)$

Με άλλα λόγια η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg εκφράζει την πιθανοκρατική φύση των γεγονότων στον μικρόκοσμο σε αντίθεση με τον ντετερμινισμό που επικρατεί στον μακρόκοσμο. Στην ουσία μιλάμε για την πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο σε μια δεδομένη θέση το οποίο εκφράζεται με την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας P(x).

5.2.2 Η εξίσωση του Schrödinger

Η εξίσωση του Schrödinger αποτελεί τη βασική σχέση για τον προσδιορισμό κυματοσυναρτήσεων και ενεργειακών σταθμών. Μέσω αυτής υπολογίζεται η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε συγκεκριμένη θέση κάτω από την επίδραση πεδίου.

Από τη βιβλιογραφία [62] η παρακάτω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Schrödinger $-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+U(x)\cdot\psi(x)=E\cdot\psi(x) \quad (5.4)$

Αυτή η εξίσωση δεν μπορεί να εξηγηθεί από άλλες γνωστές θεωρίες της φυσικής αλλά οι προβλέψεις της για την εύρεση του ηλεκτρονίου έχει δοκιμαστεί σε πειραματικά αποτελέσματα με μεγάλη επιτυχία.

5.2.3 Το Κβαντικό φαινόμενο σήραγγας

Το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα σωματίδιο περνάει «διαμέσου» ενός φράγματος δυναμικού, το οποίο είναι υψηλότερο από την ενέργεια του σωματιδίου. Με βάση την κλασσική φυσική το φαινόμενο αυτό είναι αδύνατο να συμβεί, ωστόσο η κυματική φύση των σωματιδίων που εισάγει η κβαντομηχανική, προβλέπει τέτοιου είδους φαινόμενα.

Ένα σωματίδιο του οποίου η ενέργεια δεν επαρκεί για να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού , δεν οπισθοχωρεί αναγκαστικά, υπάρχει πιθανότητα όπως αυτή διαφαίνεται από την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg να εμφανιστεί από την άλλη πλευρά του φράγματος. Ο όρος φράγμα δυναμικού είναι εμπνευσμένος από το γνωστό φυσικό φαινόμενο : αν υπάρχει μια σήραγγα που διαπερνά ένα λόφο , δεν χρειάζεσαι τόση αρχική ενέργεια για να βρεθείς στην άλλη πλευρά του λόφου ,όση θα ήταν αναγκαία για να υπερπηδήσεις το λόφο. (Σχήμα 5.1)

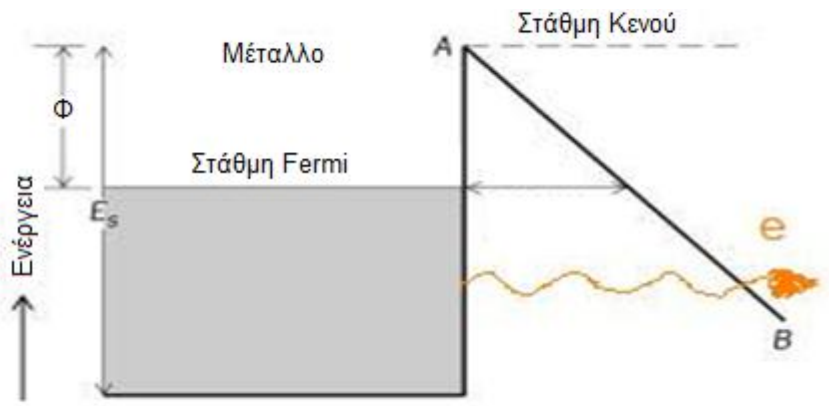
Σχήμα 5.1 Το κλασσικό ανάλογο του φαινομένου σήραγγας

Το φαινόμενο σήραγγας έχει πλείστες πειραματικές αποδείξεις και αποτελεί βάση πολλών εφαρμογών, μία εκ των οποίων είναι η πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων.

Η πιθανότητα να διέλθει το σωματίδιο μέσω του φράγματος δυναμικού καλείται συντελεστής διέλευσης T και είναι ανάλογος του τετραγώνου του λόγου των πλατών των ημιτονικών συναρτήσεων στις δύο πλευρές του φράγματος. Αν έχουμε την προσπίπτουσα δέσμη που περιγράφεται με οδεύον κύμα πλάτους A και κυματαριθμού k_A , και την διερχόμενη με πλάτος C και κυματαριθμό k_C , ο συντελεστής διέλευσης, δηλαδή ο λόγος των 2 ρευμάτων πιθανότητας θα είναι σύμφωνα με το [62] $T = \frac{J_c}{J_A} = \frac{k_c}{k_A}\frac{|C|^2}{|A|^2}$ (5.5)

5.2.4 Πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων: Η κλασσική θεωρία Fowler-Nordheim

Μία από τις βασικότερες εφαρμογές του φαινομένου σήραγγας που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη ενότητα αποτελεί η πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων από μέταλλα. Στο εσωτερικό ενός μετάλλου, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας βρίσκονται σε ένα «πηγάδι» δυναμικού το οποίο τα συγκρατεί στο εσωτερικό του μετάλλου. Δηλαδή η μέγιστη ενεργειακή στάθμη στην οποία βρίσκονται σε θερμοκρασία T=0K (ενεργειακή στάθμη Fermi) βρίσκεται κατά μία ενεργειακή ποσότητα E_f χαμηλότερα της ενεργειακής στάθμης του κενού E_{vac} . Η διαφορά ενέργειας αυτή Φ ονομάζεται φράγμα δυναμικού (work function). Για να εξαχθούν ηλεκτρόνια από το μέταλλο, πρέπει με κάποιο τρόπο να ξεπεραστεί αυτό το φράγμα δυναμικού. Ο πιο κλασσικός τρόπος είναι να θερμανθεί το μέταλλο, έτσι ώστε να βρεθούν τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερες στάθμες από την στάθμη Fermi, και να ξεπεράσουν έτσι το φράγμα. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται στις κλασσικές λυχνίες κενού. Ο άλλος τρόπος είναι η πεδιακή εκπομπή, κατά την οποία εφαρμόζεται ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο γύρω από το μέταλλο, κα τα ηλεκτρόνια εξάγονται από αυτό μέσω φαινομένου σήραγγας.



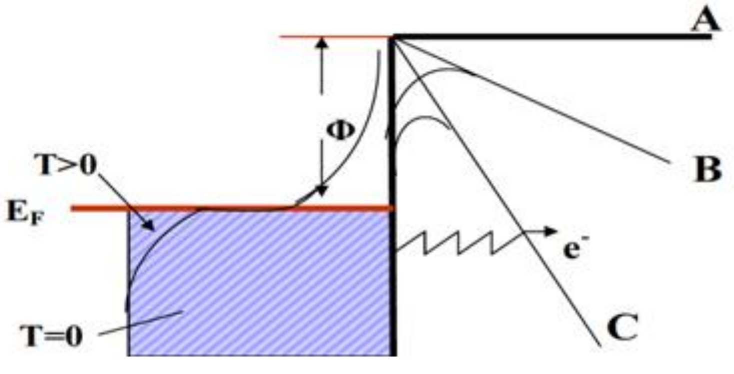
Σχήμα 5.2 Ενεργειακό διάγραμμα φράγματος δυναμικού συναρτήσει της θέσης

Η πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων έχει μελετηθεί αναλυτικά από πολύ παλιά (1928) όταν είχε αναπτυχθεί η κλασσική θεωρία Fowler- Nordheim[63] η οποία ανέλυε το φαινόμενο με βάση μονοδιάστατο μοντέλο. Το μονοδιάστατο γεωμετρικό μοντέλο αποτελεί καλή προσέγγιση όταν η διαχωριστική επιφάνεια είναι επίπεδη, οπότε δεν υπάρχει εξάρτηση από τους άξονες άλλων κατευθύνσεων. Για το λόγο αυτό η μονοδιάστατη θεωρία F-N καλείται και επίπεδη (planar).

Όμως το μονοδιάστατο μοντέλο αποτελεί καλή προσέγγιση όταν η διαχωριστική επιφάνεια είναι σχεδόν επίπεδη, κάτι το οποίο ισχύει κατά προσέγγιση, όταν η ακτίνα καμπυλότητας της διαχωριστικής επιφάνειας είναι πολύ μεγαλύτερη από το εύρος της απαγορευμένης περιοχής. Κάτι τέτοιο ίσχυε στην πράξη στα πρώτα στάδια εφαρμογών της πεδιακής εκπομπής, ωστόσο απέχει μακράν από την πραγματικότητα σε σύγχρονες εφαρμογές όπου οι ακίδες γίνονται εξαιρετικά αιχμηρές (νανομετρικού μεγέθους). Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο η κλασσική θεωρία F-N πρέπει να επεκταθεί σε τρισδιάστατα μοντέλα τα οποία λαμβάνουν υπ’ όψιν την έντονη καμπυλότητα των ακίδων εκπομπής, καθώς αυτές γίνονται στην πράξη όλο και μικρότερες.

Στην παρούσα εργασία σαν εκπομπή πεδίου ορίζεται η εκπομπή ηλεκτρονίων από μια στερεά κάθοδο με αιχμηρές άκρες στο κενό υπό την επίδραση ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το ιδιαίτερο σχήμα της καθόδου ενισχύει την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στα μικροσκοπικά άκρα όπου είναι πολωμένα αρνητικά σε σχέση με τη θετική άνοδο.

Εκπομπή ηλεκτρονίων έχουμε όταν ηλεκτρόνια διαπερνούν το φράγμα δυναμικού της επαφής μεταξύ της καθόδου και του κενού μέσω του φαινομένου σήραγγας, το οποίο έρχεται σε αντίθεση με το οικείο φαινόμενο της θερμιονικής εκπομπής, όπου τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την κάθοδο μόνο όταν αποκτήσουν επαρκή ενέργεια ώστε να ξεπεράσουν το φράγμα δυναμικού (ενέργεια κατωφλίου).



Σχήμα 5.3 Ενεργειακό διάγραμμα για θερμιονική εκπομπή(A), εκπομπή Schottky (B) και εκπομπή πεδίου (C). Φ είναι το έργο εξαγωγής και E_F ενέργεια Fermi.[64]

Όπως βλέπουμε στο σχήμα 5.3 εντός του μετάλλου οι ενεργειακές στάθμες έως την ενέργεια Fermi (E_f) είναι κατειλημμένες. Επίσης, στο κενό το χαμηλότερο επίπεδο πρόσβασης είναι σε ενέργειες E_f+Φ, όπου Φ είναι το έργο εξαγωγής του μετάλλου. Έτσι, για να υπάρξει θερμιονική εκπομπή θα πρέπει τα ηλεκτρόνια να αποκτήσουν αρκετή θερμιονική ενέργεια εξαιτίας της θέρμανσης του εκπομπού ώστε να μπορέσουν να ξεπεράσουν το φραγμό (A). Όταν έχουμε υψηλότερα πεδία το φράγμα παραμορφώνεται και πραγματοποιείται εκπομπή, η οποία εξαρτάται από το πεδίο λόγω της μείωσης του φραγμού από το οποίο προκαλείται. Αυτή η εκπομπή ονομάζεται εκπομπή Schottky (B).

Κάτω από ειδικές συνθήκες ο φραγμός μπορεί να γίνει αρκετά στενός με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια (e^-) να μπορούν να διέρχονται μέσα από αυτό ακόμα και σε θερμοκρασίες T=0K. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται ψυχρή εκπομπή πεδίου και αποτελεί την περίπτωση μας.

Μια ποιοτική κατανόηση του φαινομένου της σήραγγας μπορεί να δοθεί από την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg. Υποθέτοντας ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν από τη στερεά κατάσταση που βρίσκονται στο επίπεδο του κενού κατά την κατεύθυνση του άξονα x και E_f είναι η ενέργεια της στάθμης Fermi το φράγμα δυναμικού που καλείται να ξεπεράσει το ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους ώστε να διαφύγει από το υλικό είναι η : $E_B = E_F + \Phi - E_X \quad (5.6)$, όπου E_X είναι η κινητική ενέργεια στον άξονα x.

Στη θερμιονική εκπομπή όπως και στην φωτοεκπομπή [65] όπου η επιφάνεια του δυναμικού δεν έχει τροποποιηθεί το φράγμα δυναμικού είναι πολύ μεγάλο έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια είναι αδύνατον να το υπερπηδήσουν με το φαινόμενο της σήραγγας. Παρόλα αυτά σε ένα ηλεκτρόνιο χρειάζεται να δοθεί ενέργεια ίση με E_β για να εκπεμφθεί από το υλικό .

Ωστόσο όταν έχουμε ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, E, το πλάτος ω, του φράγματος δυναμικού διαφοροποιείται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\omega = \frac{E_F + \Phi - E_x}{E_1 . e} \quad (5.7)$$

Έτσι, μικρές τιμές των ω και E_B μπορούν να κάνουν δυνατή τη διέλευση των ηλεκτρονίων «μέσα» από το φράγμα παρά το να περάσουν από πάνω του.

Σύμφωνα με την αρχή του Heisenberg υπάρχει μια αβεβαιότητα στον καθορισμό της ορμής, Δp, και της θέσης, Δx, ενός ηλεκτρονίου, το οποίο περιγράφεται από τη γνωστή εξίσωση (5.2)

Αν λάβουμε υπόψη ένα ηλεκτρόνιο με ενέργεια κοντά στη στάθμη Fermi, η αβεβαιότητα στην ορμή πηγάζει από τον καθορισμό της ενεργειάς του, $\mathrm{E} = {\Delta \mathrm{p}^{2}}/{2\mathrm{m}} \quad (5.8)$, εντός του ενεργειακού κενού Φ. Για να οδηγήσει αυτή η αβεβαιότητα της ενέργειας σε κινητική ενέργεια που ισούται με το ύψος του φράγματος, η αντίστοιχη αβεβαιότητα της ορμής είναι $\Delta \mathrm{p} = \sqrt{2.\mathrm{m}.\Phi} \; (5.9)$ όπου η E έχει αντικατασταθεί από την E_F, και m είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου. Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg η αβεβαιότητα της θέσης είναι: $\Delta x = \dfrac{\hbar}{2.\Delta \mathrm{p}} = \dfrac{\hbar}{2.\sqrt{2.\mathrm{m}.\Phi}} \quad (5.10)$.

Εάν το Δx είναι μεγαλύτερο ή ισούται με το ω, τότε υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα ότι το ηλεκτρόνιο θα βρεθεί και στις δύο πλευρές της επιφάνειας του υλικού. Συνδυάζοντας τις (2) και (4) η συνθήκη για να έχουμε εκπομπή πεδίου είναι: $\dfrac{\hbar}{2.\sqrt{2.\mathrm{m}.\Phi}} \geq \dfrac{\Phi}{\mathrm{E}_1.\mathrm{e}} \;\Rightarrow\; \mathrm{E}_1 \geq \sqrt{\dfrac{8.\mathrm{m}}{\hbar^2.\mathrm{e}^2}} \cdot \Phi^{3/2} \quad (5.11)$ για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη στάθμη Fermi.

Όμως μια πιο λεπτομερειακή ανάλυση της πιθανότητας μετακίνησης του ηλεκτρονίου με το φαινόμενο της σήραγγας απαιτεί πιο σύνθετες θεωρίες της κβαντομηχανικής.

Εφαρμόζοντας την εξίσωση Schrödinger για κίνηση σε μια διάσταση έχουμε:

$\dfrac{d^2\psi}{dx^2} + \dfrac{2.m}{\hbar^2}\mathrm{E}\psi = 0 \quad (5.12)$ μέσα στο μέταλλο και

$\dfrac{d^2\psi}{dx^2} + \dfrac{2.m}{\hbar^2}\left(\mathrm{E}_x - \left(\Phi + E_F\right) + e.x.\mathrm{E}_1\right)\psi = 0 \quad (5.13)$ έξω από το μέταλλο

όπου E_X είναι η κινητική ενέργεια στο x-άξονα και ψ είναι η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου.

Αυτές οι δυο εξισώσεις λύνονται με την εφαρμογή των συνοριακών συνθηκών ώστε τα ψ και $\dfrac{d\psi}{dx}$ να είναι συνεχή για x=0. Η λύση μέσα στο φράγμα δυναμικού είναι ένα εξασθενημένο κύμα και η πιθανότητα διέλευσης

(D) σαν συνάρτηση της ενέργειας του ηλεκτρονίου E_x δίνεται από τον τύπο:

$$D\ E_x = 4\frac{\sqrt{E_x.(E_F+\Phi-E_x)}}{E_F+\Phi}\cdot e^{[-4/3.\sqrt{(\frac{2m}{\hbar^2})^3}\cdot\sqrt{\frac{(E_F+\Phi-E_x)}{(E_1.e)}}} \quad (5.14)$$

Η πυκνότητα ρεύματος περιγράφεται από την έκφραση των Fowler-Nordheim $J = A\ \beta E^{\ 2}\exp\left(-\frac{b_{FN}}{\beta E}\right)$ (5.15), όπου $E=E_x$, $A=1.54\cdot10^{-6}$ A eV V^{-1}, $b_{FN}=0.94\cdot B\cdot\Phi^{3/2}$ με $B=6.83\cdot10^7$ V cm^{-1} eV$^{-3/2}$, ενώ το Φ είναι το φράγμα δυναμικού και εκφράζεται σε eV.

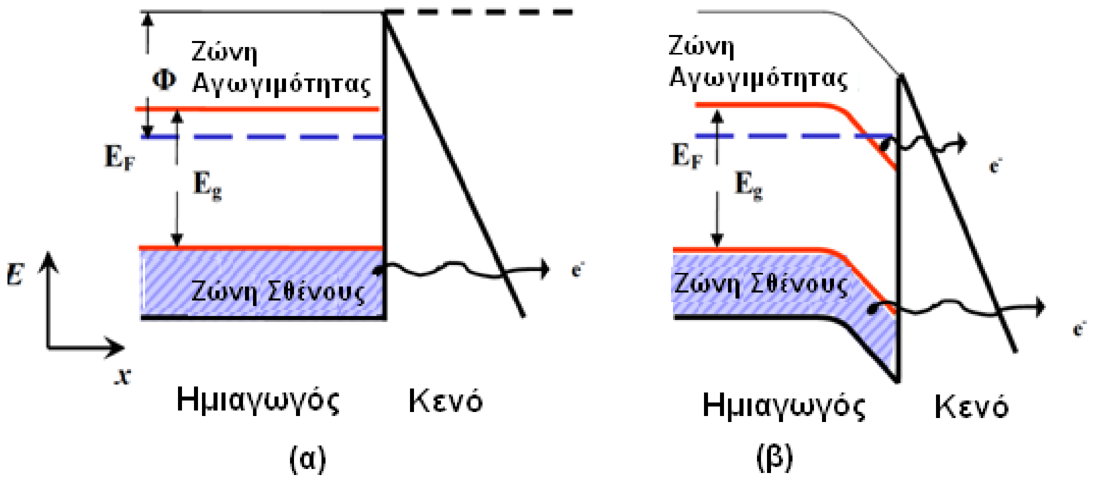
Τέλος, το β είναι ο συντελεστής ενίσχυσης πεδίου (β ≥1), και περιγράφει την ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου, E_{Loc}, (π.χ. σε ένα αιχμηρό άκρο) σε σχέση με το μακροσκοπικά εφαρμοσμένο μέσο ηλεκτρικό πεδίο, Ε: $E_{Loc} = \beta E = \beta\frac{V}{d}$ (5.16)

όπου V είναι η τάση καθόδου-ανόδου και d η μεταξύ τους απόσταση. Η εξίσωση Fowler-Nordheim είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την αξιολόγηση της προέλευσης ενός συγκεκριμένου ρεύματος εκπομπής. Έτσι, εάν παραστήσουμε γραφικά την ποσότητα $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του 1/E αναμένουμε μια γραμμική σχέση, εφόσον η τρέχουσα J είναι το αποτέλεσμα εκπομπής πεδίου. Τότε η τιμή του β μπορεί να εξαχθεί από την κλίσης της ευθείας Fowler-Nordheim με τον τόπο που διαφαίνεται στο Παράρτημα Β.

5.2.5 Εκπομπή ηλεκτρονίων πεδίου από έναν ημιαγωγό

Πεδίο εκπομπής από έναν ημιαγωγό περιγράφεται από μια πολύ παρόμοια θεωρία με εκείνη για την εκπομπή πεδίου από ένα μέταλλο, όπως συνοψίζεται ανωτέρω στην εξίσωση Fowler-Nordheim. Αλλά, οι πιο περίπλοκες ενεργειακές ζώνες σε έναν ημιαγωγό οδηγούν σε μερικές σημαντικές τροποποιήσεις.

Όταν δεν λαμβάνεται υπόψη η διείσδυση του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου η διέλευση του ηλεκτρονίου μπορεί να γίνει και από τη ζώνη σθένους εάν το επιβαλλόμενο πεδίο είναι αρκετά έντονο. Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα υπακούει το νόμο των Fowler-Nordheim, έχοντας όμως να περάσει από υψηλότερο φράγμα δυναμικού $\Phi_{effective} = X + E_g$, όπου X είναι η ηλεκτρονιακή συγγένεια και E_g είναι το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών. Στην περίπτωση κατά την οποία η ζώνη αγωγιμότητας είναι θερμικά ή οπτικά κατειλημμένη, διέλευση ηλεκτρονίων πραγματοποιείται επίσης από τη ζώνη αγωγιμότητας, αλλά αυτό δεν είναι η συνήθης περίπτωση.



Σχήμα 5.4 Ενεργειακό διάγραμμα δυναμικού ηλεκτρονίου συναρτήσει της θέσης του κοντά σε μία επιφάνεια ημιαγωγού. Ενεργειακές καταστάσεις του ημιαγωγού (α) χωρίς εφαρμοσμένο πεδίο, (b) παρουσία ενός εφαρμοσμένου πεδίου και οι επιπτώσεις της διείσδυσης του στην επιφάνεια του υλικού.

Ακόμα, και εάν η διείσδυση του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου στον ημιαγωγό λαμβάνεται υπόψη, η μελέτη γίνεται πιο περίπλοκη. Το ηλεκτρικό πεδίο σε αυτή τη περίπτωση μπορεί να προκαλέσει την παραμόρφωση του δυναμικού που αντιμετωπίζουν τα ηλεκτρόνια. Αν η παραμόρφωση είναι αρκετά ισχυρή, η κατώτερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας είναι σε χαμηλότερη ενέργεια από την ενέργεια Fermi στη πλευρά των ημιαγωγών της διεπαφής, και ηλεκτρόνια συσσωρεύονται κάτω χαμηλά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η διέλευση ηλεκτρονίων θα πρέπει τότε να ληφθεί υπόψη, καθώς και η εκπομπή πεδίου, από δύο διαφορετικές ομάδες ηλεκτρονίων, αυτή στη ζώνη σθένους και εκείνης στη ζώνη αγωγιμότητας.

Το πεδίο εκπομπής αποδίδεται στα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας όπου ακολουθούν το νόμο Fowler-Nordheim με έργο εξαγωγής $\Phi_{effective} = X - \;\; E_F - V_o$, (5.17) όπου V_o είναι η ενέργεια με την οποία το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας μετατοπίζεται με την παρουσία του εφαρμοζόμενου πεδίου. Σαφώς, τα ηλεκτρόνια της μετατοπισμένης ζώνης αγωγιμότητας μπορούν να περάσουν μέσα από το φράγμα με εφαρμογή χαμηλότερου ηλεκτρικού πεδίου από ό, τι θα έπρεπε να εφαρμοστεί για τη δημιουργία του φαινομένου της σήραγγας από ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην ζώνης σθένους.

5.2.6 Ιδιότητες βελτιστοποίησης της εκπομπής πεδίου

Σύμφωνα με την θεωρία των Fowler-Nordheim, υπάρχει μια εκθετική σχέση ανάμεσα στην πυκνότητα ρεύματος του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου και στον παράγοντα β, που περιγράφει την ενίσχυση του πεδίου σε αιχμηρή επιφάνεια. Ακολούθως η ενίσχυση πεδίου που οφείλεται σε γεωμετρικούς παράγοντες αναμένεται να μειώσει το πλάτος του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου για να αρχίσει η εκπομπή πεδίου όταν η τιμή του πεδίου υπερβεί ένα συγκεκριμένο κατώφλι το E_{th}, Αυτή η παρατήρηση έχει εξάψει το ενδιαφέρον για τη δημιουργία εκπομπών πεδίου που να εκμεταλλεύονται την ενίσχυση πεδίου σε περιοχές υψηλής καμπυλότητας.

Σε σχέση με τα προηγούμενα, για να φτάσουν τα υψηλά πεδία δυναμικού σε λογικές τάσεις θα έπρεπε να υπάρχει μετακίνηση αρχικά προς την κατεύθυνση όπου μεγιστοποιείται ο λόγος διάστασης β (aspect ratio) (ύψος ακίδας / ακτίνα) , ο οποίος ονομάζεται και συντελεστής ενίσχυσης του πεδίου.

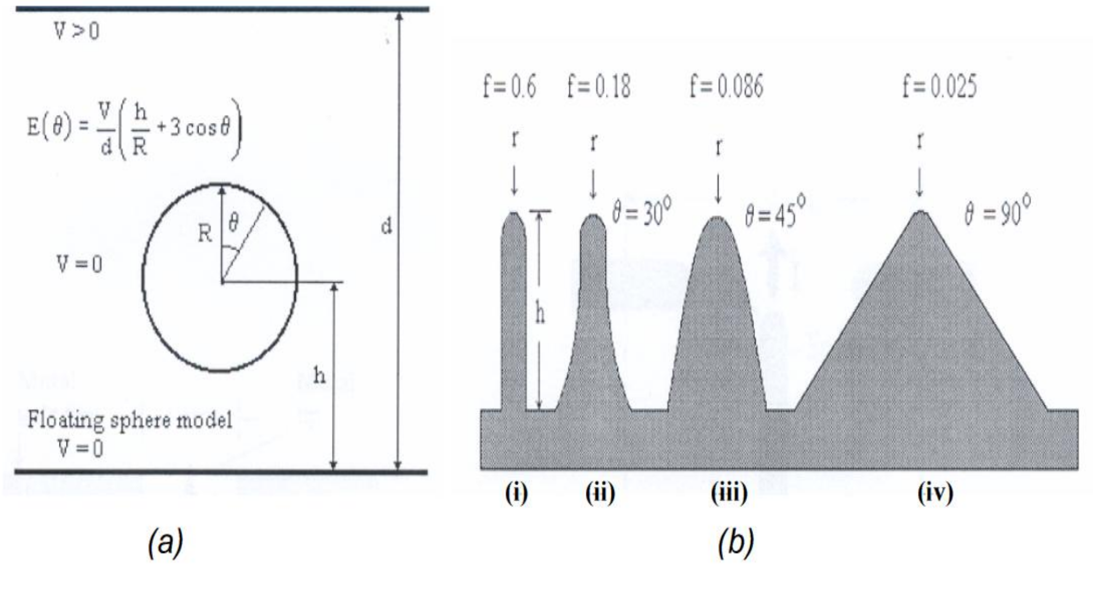
Όμως το ενδιαφέρον εστιάζεται στο γεγονός ότι ο παράγοντας β δεν είναι απλά ένας παράγοντας γεωμετρικής ενίσχυσης που εξαρτάται ολοκληρωτικά από τη μορφολογία της επιφάνειας ,αλλά ότι μπορεί να επηρεαστεί και από άλλα φαινόμενα που παρουσιάζονται στο εσωτερικό των υλικών όπως η παρουσία μικροδομών και οι αλλαγές στη χημική τους δομή.

Η εξίσωση του Fowler-Nordheim έχει επανειλημμένως αναφερθεί σε εργασίες που μελετούν την εκπομπή πεδίου από ημιαγωγούς ή από σύνθετα στερεά. Ακόμα όμως η απλή μορφή δεν είναι πάντα εφαρμόσιμη όταν απαιτείται ακριβής και λεπτομερειακή ανάλυση [76]. Εντούτοις, η εξίσωση αυτή αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο ερευνητικό εργαλείο.

5.2.7 Η ιδανική δομή ενός εκπομπού πεδίου

Η λειτουργία ενός εκπομπού πεδίου ,δεν εξαρτάται μόνο στο λόγο διάστασης των μικροδομών που τον αποτελούν. Εξαρτάται επίσης στενά και από το σχήμα του εκπομπού όπου γύρω του δημιουργεί το ηλεκτρικό πεδίο. Διαφορετικά σχήματα εκπομπών αναλύονται στο [66] ,που εισάγεται ένας «παράγοντας αξίας f» για να συγκριθεί η απόδοση τους. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.5 (a) η υψηλότερη f=1 τιμή συναντάται στον ιδανικό εκπομπό που αναπαριστάται από μια ένα μοντέλο κινητής σφαίρας (floating sphere model (FSM) ενώ η επόμενη υψηλότερη τιμή f=0,6 παρουσιάζεται σε ένα κυλινδρικό εκπομπό (σχήματος “whisker”). Ο τεχνολογικά εφικτός εκπομπός, που πλησιάζει στο σχήμα του κυλινδρικού εκπομπού είναι αυτός που μοιάζει σχηματικά με τον πύργο του “Eiffel ” σχήμα 5.5 (b) ii.

Γενικότερα, ενδιαφέρον υπάρχει στην επιστημονική κοινότητα για τη δημιουργία εκπομπών με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως ψηλοί , λεπτοί και με μικρή επιφάνεια καμπυλότητας έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η εκπομπή ηλεκτρονίων.



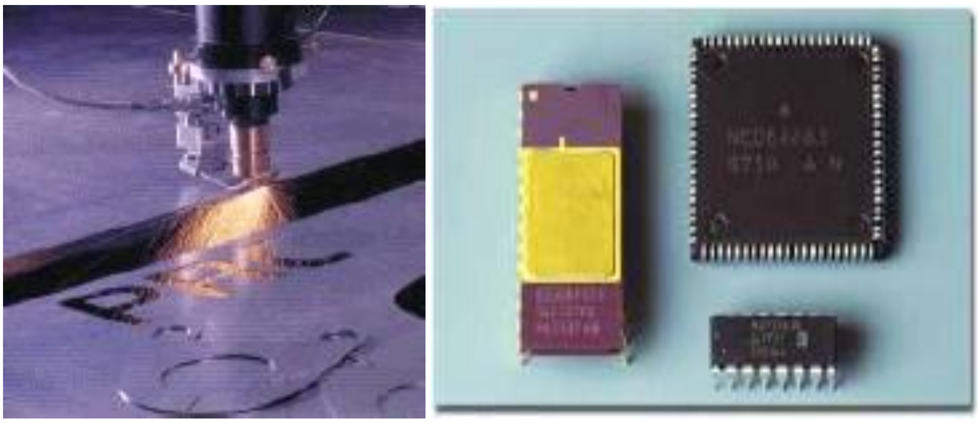
Σχήμα 5.5– (a) Το μοντέλο κινητής σφαίρας (b) Διάφορα σχήματα εκπομπών
(i) κυλινδρικός εκπομπός (ii)εκπομπός με σχήμα που μοιάζει με τον πύργο του Eiffel
(iii) εκμπομπός με ημισφιρική καμπυλότητα στην κορυφή (iv)εκπομπός με σχήμα πυραμίδας.

5.3 Θεωρία και δημιουργία μικροκωνικών δομών

Η δημιουργία δομών σε στερεά αποτελεί αντικείμενο έρευνας και τεχνολογικού ενδιαφέροντος από τα πρώτα χρόνια της εμφάνισης των λέιζερ [67]. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας λέιζερ από ένα στερεό μπορεί να οδηγήσει σε μια μόνιμη τροποποίηση της επιφάνειάς του, προκαλώντας την τήξη και την στερεοποίηση, την εξάτμιση, ή την εξάχνωση του υλικού.

Η τροποποίηση που μπορεί να προκαλέσει η ακτινοβολία λέιζερ σε ένα υλικό έχει μελετηθεί για πάρα πολλά χρόνια σε μια ευρεία γκάμα υλικών όπως τα μέταλλα [68,69], τους ημιαγωγούς [70,71] και τα διηλεκτρικά [72]. Η εκμετάλλευση των μοναδικών ιδιοτήτων του λέιζερ έχει αποδειχθεί ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την αλλαγή των ιδιοτήτων των υλικών κατά τρόπο ευεργετικό. Η δυνατότητα επεξεργασίας των υλικών είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας συνεχή και παλμικά λέιζερ.

Το λέιζερ σήμερα χρησιμοποιείται σε υλικά για κατεργασία (π.χ. διάτρηση, χάραξη, κοπή), για να προκαλέσει μορφολογικούς, δομικούς και συνθετικούς μετασχηματισμούς στην επιφάνεια των υλικών (π.χ. ανόπτηση, βερνίκωμα) και για την επεξεργασία εφαρμογών που περιλαμβάνουν μια γενική αλλαγή στη χημική σύνθεση της επιφάνειας (π.χ. επένδυση). Όλα αυτά τα παραδείγματα δείχνουν πώς οι επιδράσεις του λέιζερ στα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση των ιδιοτήτων τους.



(α) (β)

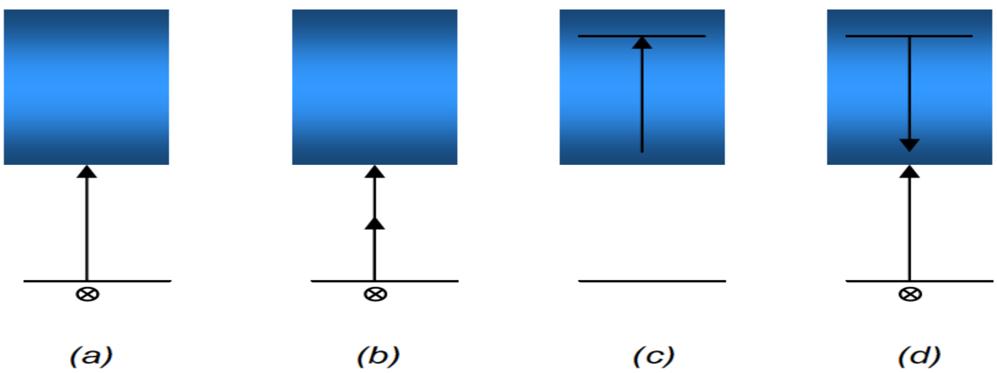
Σχήμα 5.6 Εφαρμογές λέιζερ για (α) Κοπή, διάτρηση μετάλλου και β) Χάραξη κωδικών και ραβδοκωδικών (barcodes) σε chips

Η ερμηνεία των βασικών μηχανισμών αλληλεπίδρασης μεταξύ του έντονου φωτός μιας ακτίνας λέιζερ και ενός υλικού αποτελεί ένα θέμα μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος. Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φωτός λέιζερ εξαρτώνται έντονα από τις παραμέτρους της δέσμης (δηλ. μήκος κύματος, διάρκεια παλμού, ένταση, χωρική και χρονική συνοχή, πόλωση κ.λπ.), τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού που χρησιμοποιείται (συντελεστής απορρόφησης, θερμική διάχυση, θερμοκρασία εξάτμισης κ.λπ.), καθώς επίσης και από περιβαλλοντικές συνθήκες (κενό, αντιδραστικό ή μη-αντιδραστικό περιβάλλον). Αυτές οι παράμετροι καθορίζουν τον τύπο κάποιων στοιχειωδών διεγέρσεων και την αλληλεπίδραση μεταξύ τους.

5.3.1 Αρχικές διαδικασίες

Το πρώτο βήμα σε οποιαδήποτε δομική τροποποίηση ενός υλικού από την ακτινοβολία λέιζερ είναι η εναπόθεση ενός ορισμένου ποσού ενέργειας . Η συνολική ενέργεια λέιζερ, καθώς και η χωρική και χρονική ενεργειακή κατανομή καθορίζουν το είδος της τελικής τροποποίησης [73].

Η αρχική αλληλεπίδραση των παλμών λέιζερ με ένα στερεό είναι η διέγερση των ηλεκτρονίων. Μετά την απορρόφηση των φωτονίων τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από τη θέση ισορροπίας σε υψηλές μη κατειλημμένες καταστάσεις. Η οπτική διέγερση σε ένα στερεό ημιαγωγό περιγράφεται με τέσσερις βασικές διαδικασίες όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7



Σχήμα 5.7 Ηλεκτρονική διέγερση σε έναν ημιαγωγό από τους παλμούς λέιζερ: (α) διέγερση μονού φωτονίου, (β) διέγερση δύο φωτονίων, (γ) απορρόφηση ελεύθερου φορέα, (δ) φαινόμενο ιονισμού

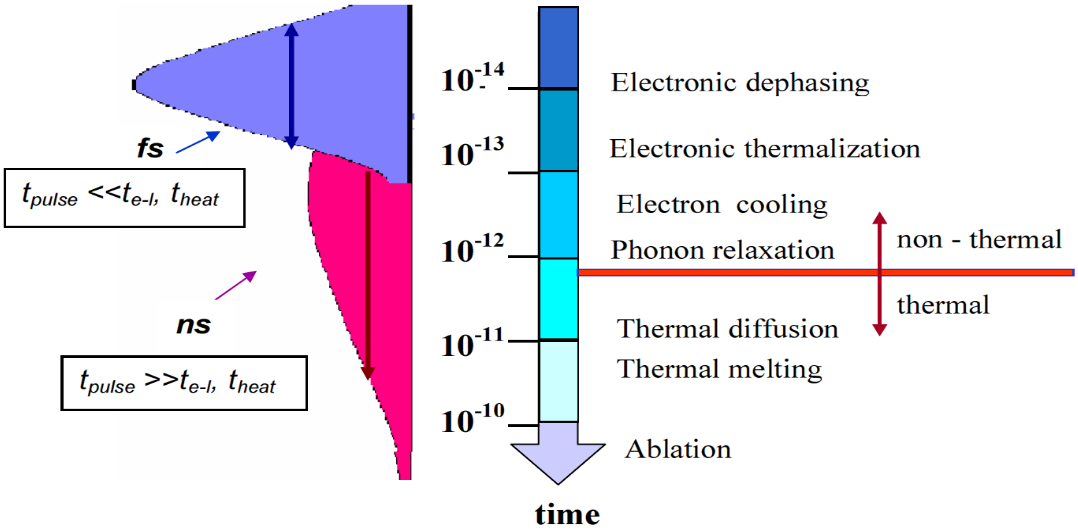
Τα ηλεκτρόνια μπορούν να υποβληθούν σε ενδιάμεσες μεταβάσεις (α) από τη διέγερση ενός-φωτονίου, (β) από τη διέγερση πολλών φωτονίων ή (γ) από τη διέγερση ελεύθερων-φορέων. Η διέγερση ελεύθερων-φορέων αναφέρεται στη γραμμική απορρόφηση διάφορων φωτονίων από ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας, το οποίο κινείται διαδοχικά προς τις υψηλότερες ενεργειακά καταστάσεις.

Είναι σαφές ότι για ένα δεδομένο λέιζερ, η μικρή διάρκεια παλμών ευνοεί μια πολλαπλή εκπομπή φωτονίων όμως η πιθανότητα της μη γραμμικής απορρόφησης αυξάνεται έντονα με την αύξηση της έντασης της δέσμης του λέιζερ [73].

Εάν η πυκνότητα φορέων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ικανοποιητική, μερικοί ελεύθεροι φορείς μπορούν να αποκτήσουν αρκετή ενέργεια για να δημιουργήσουν πρόσθετα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (δ) από το φαινόμενο του ιονισμού. Ένα εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας (υψηλότερη ενέργεια από την ενέργεια χάσματος των ζωνών) ηρεμεί με την απελευθέρωση μέρους της ενέργειάς του μέσω της προαγωγής ενός άλλου ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (φαινόμενο ιονισμού). Αυτή η διαδικασία αυξάνει τον αριθμό ελεύθερων φορέων στη ζώνη αγωγιμότητας. Εάν η ένταση του λέιζερ είναι αρκετά υψηλή, η απορρόφηση πολλών φωτονίων και το φαινόμενο του ιονισμού μπορούν να οδηγήσουν στην οπτική διακοπή, η οποία παράγει ένα πλάσμα [74].

5.3.2 Δευτερεύουσες διαδικασίες

Η αρχική ηλεκτρονική διέγερση ακολουθείται από μια σύνθετη ιεραρχία δευτερευουσών διαδικασιών. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια ηρεμούν και η κατατεθειμένη ενέργεια ανακατανέμεται μέσω διάφορων διαδικασιών που έχουν ως αποτέλεσμα την τελική δομική τροποποίηση του υλικού. Τα χρονικά διαστήματα αυτής της αλυσίδας γεγονότων μπορούν να ταξινομηθούν όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7 [73].



Σχήμα 5.8 Χρονοδιαγράμματα διάφορων δευτερευουσών διαδικασιών - σε σύγκριση με τη διάρκεια παλμού σε FWHM στην περίπτωση του ns και fs παλμών

Η αρχική διέγερση των ηλεκτρονίων γίνεται σε πολύ μικρή διάρκεια από τη συνεχή πόλωση του υλικού. Οι διαδικασίες αλλαγής της φάσης καταστρέφουν την πόλωση κατά προσέγγιση σε ένα χρονικό διάστημα περίπου 10^{-14} δευτερολέπτων [75]. Η αρχική διασπορά των εκπεμπόμενων ηλεκτρονιακών καταστάσεων αλλάζει γρήγορα από τις διαδικασίες αλληλεπίδρασης των φορέων, και επέρχεται ισορροπία μεταξύ των ηλεκτρονίων σε ένα χρονικό διάστημα περίπου 10^{-13} δευτερολέπτων. Τα ηλεκτρόνια στην κατάσταση ισορροπίας ηρεμούν σε χρόνους 10-^{13} έως 10^{-12} δευτερολέπτων από την εκπομπή φωνονίων.

Το τελικό στάδιο της θερμικής διαδικασίας είναι η ανακατανομή των φωνονίων πέρα από την ζώνη Brillouin σύμφωνα με την κατανομή Bose-Enstein. Σε αυτό το σημείο μπορεί να καθοριστεί η θερμοκρασία του εκπεμπόμενου φωτός λέιζερ στο υλικό, ενώ η ενεργειακή του κατανομή χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία. Οι επόμενες διαδικασίες είναι θερμικής φύσης. Μετά από την ηρεμία των φωνονίων και την ανακατανομή τους, η διάχυση της θερμότητας από την επιφάνεια σε όλο το υλικό, συνεχίζει για χρονικό διάστημα 10^{-11} δευτερολέπτων. Εάν η ένταση του παλμού λέιζερ υπερβαίνει το κατώτατο όριο τήξης, τότε αρχίζει η τήξη του υλικού.

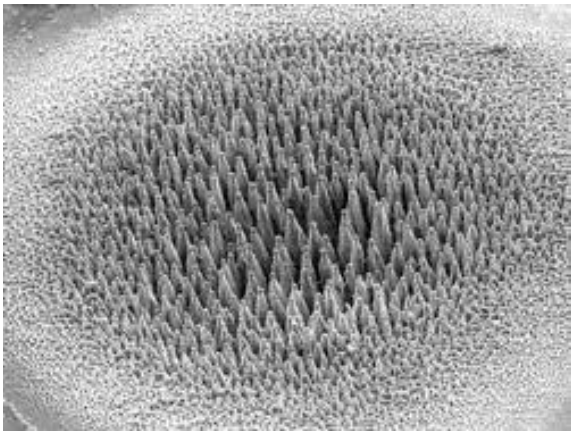
Τέλος, η θερμική αφαίρεση πραγματοποιείται στην κλίμακα των 10- ^{10} δευτερολέπτων. Υπάρχει μια ευδιάκριτη διαχωριστική γραμμή περίπου στα 10^{-12} δευτερολέπτων χωρίζοντας τις διαδικασίες σε θερμικές και μη - θερμικές.

Οι μηχανισμοί που οδηγούν σε δομικές μεταβολές χρησιμοποιούν picosecond και οι πιο μακροχρόνιοι παλμοί λέιζερ είναι στις περισσότερες περιπτώσεις θερμικοί, δηλαδή αυτοί πραγματοποιούνται στην χρονική κλίμακα πιο μακριά από το picosecond. Αφ' ετέρου, η δημιουργία παλμών πολύς μικρής διάρκειας (femtosecond) οδηγεί σε διαφορετικές μεταβολές στην επιφάνεια του υλικού.

Όπως διευκρινίζεται στο Σχήμα 5.8, όταν η λιγότερο σημαντική παράμετρος είναι η διάρκεια του παλμού σε σχέση με τον ιονισμό του ηλεκτρονίου, το χρόνο ενεργειακής του μεταφοράς και στη συνέχεια με το χρόνο θερμικής αγωγιμότητας, οι μη-θερμικές διαδικασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε μια κλίμακα πιο σύντομη από το picosecond (τα femptosecond).

Η δημιουργία δομών με χρήση nano/picosecond παλμών laser θεωρείται πλέον πεπαλαιωμένη σε αντίθεση με τη χρήση femtosecond παλμών η οποία χρησιμοποιείται αρκετά πιο συχνά σήμερα.

Ο λόγος είναι ότι στο μικρό χρονικό διάστημα των femtosecond η αλληλεπίδραση των παλμών με τη στερεά επιφάνεια διαφέρει αρκετά καθώς μη θερμικές διεργασίες και υπερβραχείες αλλαγές φάσεις (στερεά/υγρή/αέρια) μπορούν να συμβούν γρηγορότερα από τις θερμικές διαδικασίες. Έτσι η χρήση femtosecond laser μας επέτρεψε να παρατηρήσουμε κωνικές δομές σε αρχικά επίπεδο πυρίτιο μετά την ακτινοβόληση εκατοντάδων παλμών λέιζερ.



Σχήμα 5.9 Απεικόνιση των κωνικών δομών στην επιφάνεια πυριτίου με τη χρήση laser

Η σχέση που δίνει το μήκος κύματος από την μορφοποιημένη κυματική επιφάνεια είναι: $\lambda_c = \left(\frac{a.d}{\rho}\right)^{1/4} 2.\pi.r_c{}^{1/2}$, (5.18) όπου

α: ο συντελεστής επιφανειακής τάσης

d: πάχος υγρού υποστρώματος,

ρ: πυκνότητα υγρού,

λ_c: μήκος κύματος των κυματοειδών μορφών,

r_c: περίοδος των κυματοειδών μορφών

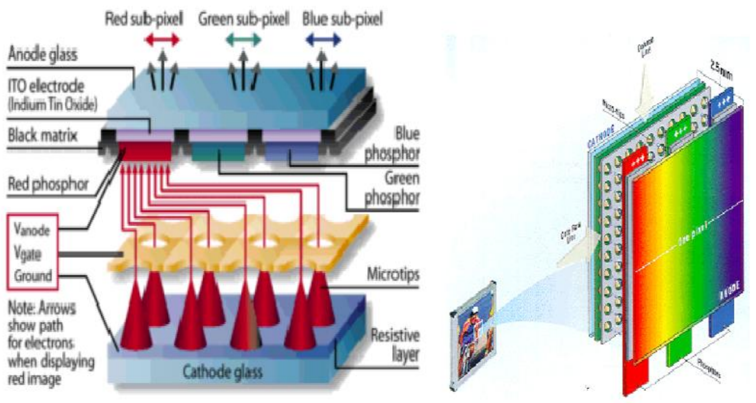
5.4 Εφαρμογές εκπομπής πεδίου - Οθόνες FED

Συσκευές που βασίζονται στην εκπομπή ηλεκτρονίων διαθέτουν πολλά επιθυμητά χαρακτηριστικά. Οι κάθοδοι εκπομπής πεδίου μπορούν να παράγουν δέσμες ηλεκτρονίων με υψηλή φωτεινότητα και πυκνότητα ρεύματος σε χαμηλές τάσεις και καταναλώνοντας ταυτόχρονα σχετικά μικρή ηλεκτρική ισχύ. Μπορούν να ενταχθούν σε μικρές, μικρού βάρους συσκευές και να λειτουργούν με υψηλά ποσοστά επανάληψης λόγω της γρήγορης on/off ταχύτητα εναλλαγής τους. Όμως είναι γενικά παραδεκτό ότι η πιο σημαντική και ελπιδοφόρα εφαρμογή των καθόδων εκπομπής πεδίου είναι η χρήση τους για λεπτές, επίπεδες καθοδικές οθόνες (Οθόνες εκπομπής πεδίου ή Field Emitting Displays (FEDs)).

Οι οθόνες FED είναι πιο λεπτές από τις οθόνες υγρών κρυστάλλων, αλλά η εικόνα τους μοιάζει με εκείνη των συμβατικών οθονών CRT. Οι εν λόγω οθόνες χαρακτηρίζονται από εξαιρετική ποιότητα χρώματος, αντίθεση και συχνότητα ανανέωσης, ενώ διαθέτουν μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση σε σχέση με τις συμβατικές οθόνες αλλά και τις τεχνολογίες πλάσματος και υγρών κρυστάλλων.

Η τεχνολογία των οθονών FED είναι το ανάλογο της συμβατικής οθόνης καθοδικού σωλήνα σε επίπεδη και λεπτή μορφή. Ενώ στις συμβατικές οθόνες μία δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται και κατόπιν κατευθύνεται προς την επιφάνεια των φωσφόρων, στις τεχνολογίες FED, τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από κατάλληλα επιλεγμένους εκπομπούς ηλεκτρονίων εξαιρετικά μικρού μεγέθους. Ο καθένας διεγείρεται ξεχωριστά, με πολύ χαμηλή τάση και παραμένει σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να παράγεται μία δέσμη ηλεκτρονίων ανά στοιχείο εικόνας.

Διάφορες τεχνολογίες έχουν εφαρμοστεί για την παραγωγή της δέσμης, η οποία πραγματοποιείται πολύ κοντά στην επιφάνεια των φωσφόρων. Στις τεχνολογίες αυτές ανήκουν ειδικές μεταλλικές ακίδες, νανοσωλήνες άνθρακα ή ειδικό φιλμ. Η αρχή λειτουργίας τους είναι η εξής. Νανοδομές, όπως νανοσωλήνες άνθρακα, νανοσύνθετα υλικά με γραφένιο και νανοσύρματα, τα οποία είναι κάθετα σε μια επιφάνεια, εκτοξεύουν ηλεκτρόνια προς μια άλλη επιφάνεια (όταν εφαρμόζεται πάνω τους ηλεκτρικό ρεύμα), σε μικρή απόσταση η οποία είναι καλυμμένη με ένα στρώμα φωσφόρου. Ο φώσφορος φωτίζεται από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων και παράγεται εικόνα. Η αρχή λειτουργίας τους μοιάζει με εκείνη του καθοδικού σωλήνα (για αυτόν το λόγο και η εικόνα είναι καλύτερης ποιότητας) αλλά αντί για ένα κεντρικό μηχανισμό ο οποίος εκτοξεύει ηλεκτρόνια, όλη η επιφάνεια της οθόνης δέχεται ηλεκτρόνια από τα εκατομμύρια νανοσύρματα που καλύπτουν όλο το μέγεθος της.



Σχήμα 5.9: Βασική αρχή οθόνης εκπομπής πεδίου (FED).

Μια τέτοια οθόνη όπως αυτή του σχήματος 5.10 αποτελείται από δισδιάστατες μήτρες καθόδων - πηγών δεσμών ηλεκτρονίων, καθεμιά από τις οποίες προσβάλλει συγκεκριμένα σημεία μιας φωσφορίζουσας πλάκας, παράγοντας τα αντίστοιχα εικονοστοιχεία (pixels). Κάθε pixel αντιστοιχεί σε περίπου χίλιες μικροσκοπικές καθόδους (πυκνότητα καθόδων της τάξης του $10^6/cm^2$).

Η πρώτη FED κατάλληλη να επεξεργαστεί τηλεοπτικό σήμα παρουσιάστηκε το 1991, ενώ η έκδοση για πλήρες χρώμα εμφανίστηκε δύο χρόνια αργότερα. Τα τελευταία χρόνια έχουν τραβήξει εκ νέου την προσοχή εταιρειών όπως η Samsung και η Canon οι οποίες ασχολούνται ενεργά με την έρευνα. Στην πραγματικότητα, η Sony σκοπεύει να εμφανίσει στην αγοράς τηλεοράσεις FED έως και 30 ιντσών κατά την επόμενη διετία. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας, εκτός από το ότι απαιτεί λιγότερη ενέργεια, είναι ότι δημιουργεί οθόνες λεπτές και μικρού βάρους. Παρόλο που έχει την οπτική ποιότητα των οθονών καθοδικού σωλήνα, δεν παράγει ακτίνες Χ, ούτε είναι ευαίσθητη σε μαγνητικά πεδία ή μεγάλες θερμοκρασίες. Για όλους αυτούς τους λόγους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών από βιομηχανίες αυτοκινήτων έως οθόνες για επιστημονικά και ιατρικά όργανα (όπως φασματογράφοι μάζας ή παλμογράφοι). Εκδόσεις έχουν επίσης αναπτυχθεί για ηλεκτρονικά διαστήματος και η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί σε διαστημικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 6

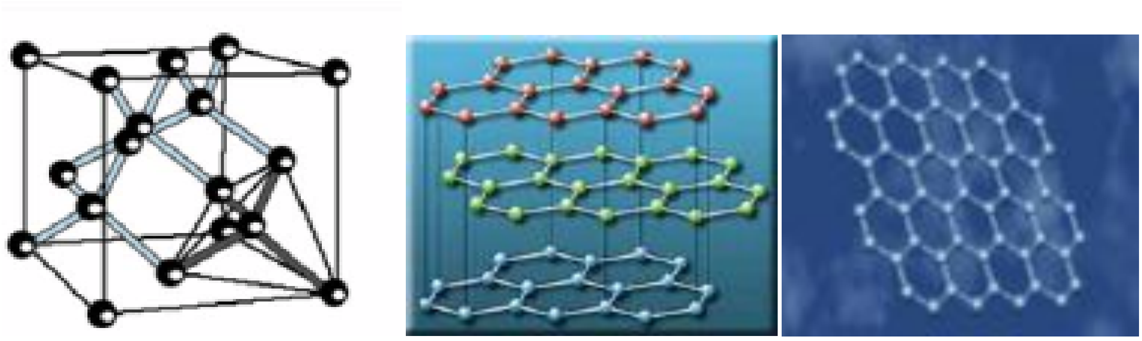
Γραφένιο

6.1 Εισαγωγή : Γνωστά Είδη Άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ευρύτατα διαδεδομένος στη φύση με διαφορές μορφές. Οι μορφές του άνθρακα που απαντώνται στη φύση είναι ο άμορφος άνθρακας και οι κρυσταλλικές μορφές του, το διαμάντι και ο γραφίτης. Ο άμορφος άνθρακας βρίσκεται στη φύση ως γαιάνθρακας. Ουσιαστικά είναι ορυκτοί άνθρακες που δημιουργήθηκαν από την αργή απανθράκωση των φυτικών οργανισμών. Επίσης μπορούν να κατασκευαστούν και τεχνητά άνθρακες, όπως το ΚΟΚ που αποτελεί το υπόλειμμα της ξηρής απόσταξης των λιθανθράκων ή τον ξυλάνθρακα τον οποίο παίρνουμε με ξηρή απόσταξη ξύλων [77].

Το διαμάντι αποτελείται από διαυγείς κρυστάλλους και δημιουργήθηκε στα έγκατα της γης κάτω από πολύ υψηλή πίεση και πολύ υψηλή θερμοκρασία και μετά από αρκετά στάδια παραγωγής. Το διαμάντι δεν «τήκεται » αλλά καίγεται προς διοξείδιο του άνθρακα και είναι το σκληρότερο γνωστό ορυκτό.

Ο γραφίτης αποτελεί μια άλλη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα που υπάρχει στη φύση. Είναι εξαιρετικά δύστηκτος (~4000^{0}C) και είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Ένα παράγωγο του γραφίτη είναι το γραφένιο. Το γραφένιο είναι στην ουσία κρύσταλλος δύο διαστάσεων, με τα άτομα του άνθρακα να δημιουργούν ομάδες όπου η καθεμία εκ των οποίων αποτελείται με τη σειρά της από έξι εξάγωνα δημιουργώντας τελικά μια κυψέλη. Η εφαρμογή του γραφενίου είναι πολύ σημαντική ιδίως στον χώρο των ηλεκτρονικών, εξαιτίας της μεγάλης ευκινησίας των φορέων του, παράγοντα αποφασιστικού στην αύξηση της ταχύτητας των Ηλεκτρονικών Υπολογιστών. Μάλιστα προβλέπεται ότι στο μέλλον θα αντικαταστήσει το πυρίτιο.

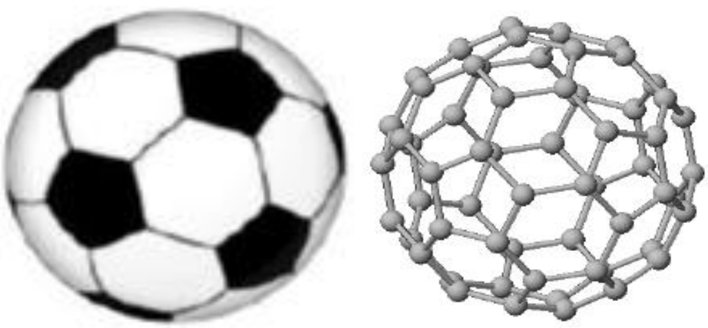


(α) (β) (γ)

Σχήμα 6.1 Δομή (α) διαμαντιού, (β) γραφίτη (γ) γραφένιου [5]

Εκτός από τις γνωστές μορφές άνθρακα που έχουν αναφερθεί, δύο νέες αλλοτροπικές μορφές του είναι πλέον υπαρκτές , τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες.

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν απρόσμενα κατά τη διάρκεια πειραμάτων με λέιζερ φασματοσκοπικών μελετών στο πανεπιστήμιο Rice το Σεπτέμβριο του 1985. Αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές ή κύλινδρικό σχήμα με δεκάδες άτομα άνθρακα. Πήρε το όνομα τους από τον αρχιτέκτονα Buckmister Fullerine ο οποίος σχεδίασε τέτοιους θόλους γαιοδεσιακής μορφής που βασίζονται σε εξάγωνα και πεντάγωνα. Το φουλερένιο C_{60} είναι ένα μόριο που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που διατάσσονται ως 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Το σχήμα τους είναι ίδιο με της μπάλας ποδοσφαίρου [77],[78]

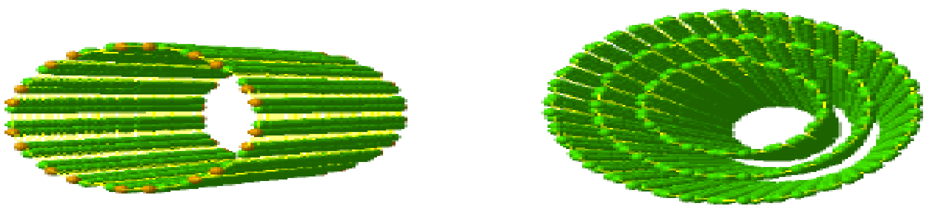


(α) (β)

Σχήμα 6.2 (α) Μπάλα ποδοσφαίρου, (β)φουλερένιο

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν νηματοειδής μορφές άνθρακα και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες α)τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes SWNT) και β) τους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes MWNT).

Η δομή των SWNT αποτελείται από ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε ένα ενιαίο κύλινδρο , ενώ οι MWNT αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους φύλλων γραφενίων. Επίσης είναι δυνατόν οι παραγόμενοι νανοσωλήνες να είναι κλειστοί από το ένα ή και από τα δύο άκρα.



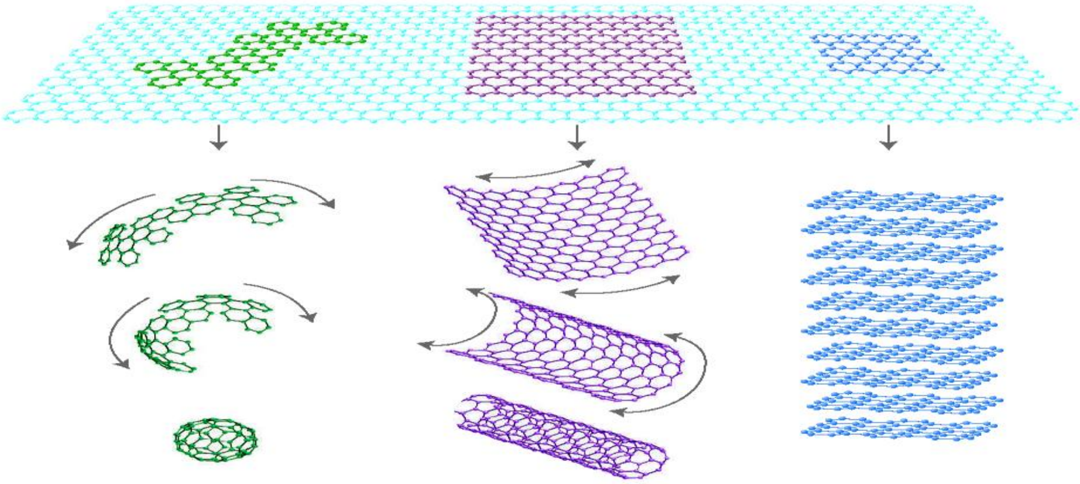
(α) (β)

Σχήμα 6.3 Νανοσωλήνες (α) SWNT, (β) MWNT

6.2 Γραφένιο

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά των ενώσεων παρεμβολής γραφίτη (GICs). Κατά την διάρκεια των χρόνων ενας απλός μη τεχνικός προσδιορισμός έχει δοθεί στο γραφένιο: Το γραφένιο, είναι ένα μεμονωμένο επίπεδο ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε ένα 2D εξαγωνικό πλέγμα κυψελών και είναι ο γεννήτορας γραφιτικών υλικών διαφορετικής διαστατικότητας φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και γραφίτη (3D).(Σχήμα 6.4) [78]

Τα ηλεκτρόνια στο γραφένιο συμπεριφέρονται ως σχετικιστικά σωμάτια με μηδενική μάζα (φερμιόνια Dirac) και ιδιόμορφα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του υλικού έχουν παρατηρηθεί, όπως είναι η εμφάνιση ενός ανώμαλου κβαντικού φαινομένου Hall ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου ή η βαλλιστική διάδοση των φορέων. Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου καθώς και η υψηλή θερμική του αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή του και η ευκαμψία του ανοίγουν νέες προοπτικές για νανοτεχνολογικές εφαρμογές βασισμένες στον άνθρακα.



(α) (β) (γ)

Σχήμα 6.4 Δημιουργία (α) φουλερινίου, (β)νανοσωλήνα (γ) γραφίτη

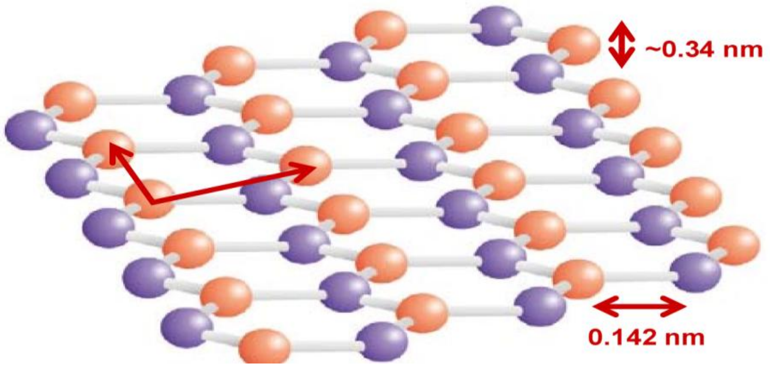
6.2.1 Ιστορική αναδρομή

Στρώσεις γραφίτη, παρατηρήθηκαν με μικροσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (TEM) σε ακατέργαστα υλικά, ιδίως σε αιθάλη που λήφθηκε με χημική αποφλοίωση. Υπήρξαν επίσης πολλές προσπάθειες για να κατασκευαστούν πολύ λεπτές ταινίες από γραφίτη με μηχανική αποφλοίωση (από το 1990 και μέχρι μετά το 2004), αλλά κανένα υλικό από αυτά που παρήχθησαν δεν ήταν λεπτότερο των 50 με 100 στρωμάτων.

Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου ήρθε όταν ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη το 2004. Οι ερευνητές έβγαλαν στρώματα γραφενίου από γραφίτη και τα μετέφεραν σε λεπτό διοξείδιο του πυριτίου πάνω σε δίσκο πυριτίου σε μια διαδικασία που αποκαλείται μικρομηχανική διάσπαση. Το διοξείδιο του πυριτίου απομονωμένο ηλεκτρικά από το γραφένιο, αλληλεπίδρασε ασθενώς με το γραφένιο, παρέχοντας στρώματα ουδέτερα φορτισμένα [80].

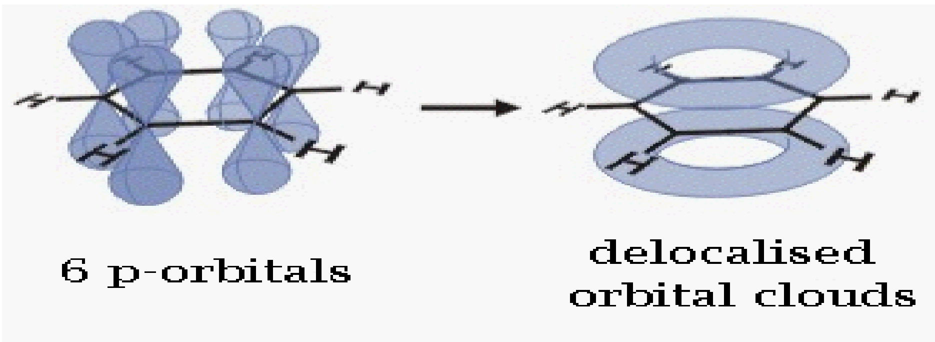
6.2.2 Δομή Γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από δυο ισοδύναμα υποπλέγματα που σχηματίζουν ένα ενιαίο εξαγωνικό πλέγμα. Κάθε μονάδα εξαγωνικού κελιού περιέχει 2 άτομα άνθρακα με απόσταση από άνθρακα σε άνθρακα 0,142nm και εμβαδό 0,052nm^2.Η πυκνότητα του έχει υπολογιστεί σε 0,77mg/m^2.



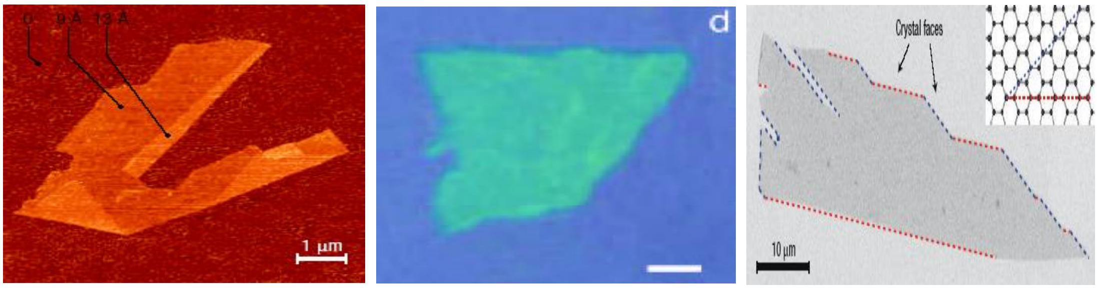
Σχήμα 6.5 Δομή γραφενίου

Τα ηλεκτρόνια στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου είναι διατεταγμένα σε p-τροχιακά πάνω και κάτω από το επίπεδο ενώ κινούνται ελεύθερα γύρω από το επίπεδο σε μη τοπικά τροχιακά νέφη . (Σχήμα 6.6)



Σχήμα 6.6 Σχηματισμός τροχιακών στο γραφένιο

Η ατομική δομή του απομονωμένου, μονοστρωματικού γραφενίου παρουσιάζεται στο σχήμα 6.4 αρχικά με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy AFM), με την μικροσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (Transmission Electron Microscopy,TEM) και τέλος με την μικροσκοπία σάρωσης των ηλεκτρονίων πάνω σε φύλλα γραφενίου απομονωμένου σε ένα μεταλλικό πλέγμα (Scanninng Electron Microscopy, SEM). [79]

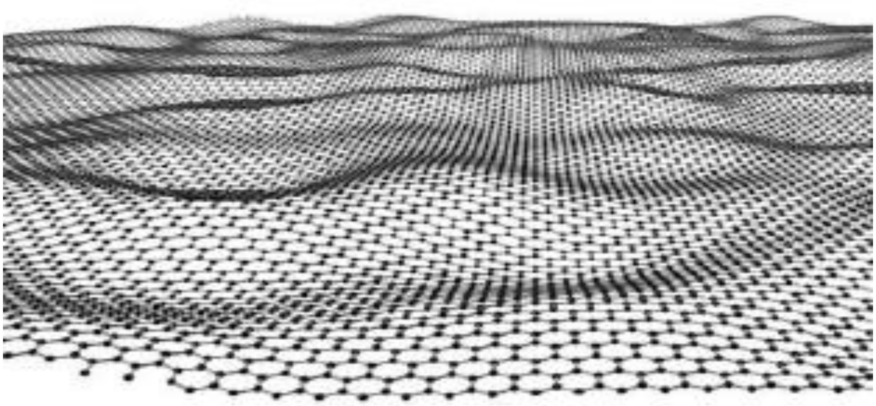


(α) (β) (γ)

Σχήμα 6.7 (α) AFM, (β) TEM (γ)SEM

Το απομονωμένο γραφένιο παρουσίασε «κυματισμό» του επίπεδου φύλλου, με εύρος περίπου ενός νανόμετρου. Αυτοί οι κυματισμοί μπορούν να είναι εγγενείς στο γραφένιο ως αποτέλεσμα της αστάθειας των δισδιάστατων κρυστάλλων ή μπορούν να είναι εξωγενείς, προερχόμενοι από τον πανταχού παρόντα θόρυβο που εμφανίζεται σε όλες τις εικόνες TEM, του γραφενίου.

Το γραφένιο που επεξεργάζεται με λιθογραφικές τεχνικές καλύπτεται από υπολείμματα φωτοανθεκτικού υλικού, το οποίο πρέπει να καθαριστεί για να ληφθούν εικόνες ατομικής ανάλυσης. Τέτοια υπολείμματα μπορεί να είναι οι «προσροφημένες ουσίες» που παρατηρούνται στις εικόνες TEM, και μπορεί να εξηγήσει τον κυματισμό του απομονωμένου γραφενίου. Αυτοί οι, 3-d κυματισμοί πιθανόν να επηρεάζουν την σταθερότητα του κρυστάλλου.



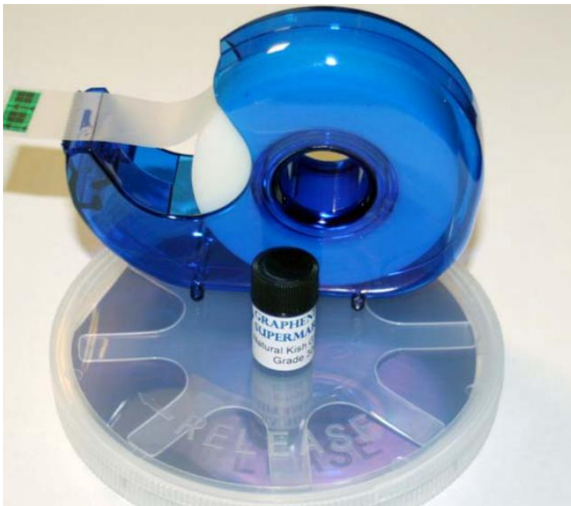
Σχήμα 6.8 Παρουσίαση των κυματισμών του γραφενίου [80]

6.2.3 Παραγωγή γραφενίου

Η παραγωγή του γραφενίου είναι, περιέργως φθηνή και εύκολη. Το 2004, οι ρώσοι ερευνητές πήραν γραφένιο από μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη. Χρησιμοποίησαν συνεκτική ταινία για να χωρίσουν επανειλημμένα κρυστάλλους γραφίτη σε όλο και περισσότερο λεπτότερα κομμάτια. Η ταινία με τις επικολλημένες οπτικά διαφανείς νιφάδες διαλύθηκε σε ακετόνη και μετά από μερικά περαιτέρω βήματα, οι νιφάδες συμπεριλαμβανομένων των μονοστρωμάτων είχαν κατακαθίσει σε ένα πλακίδιο πυριτίου. Τα μεμονωμένα ατομικά στρώματα απομονώθηκαν σε ένα οπτικό μικροσκόπιο και έγιναν ορατά μέσω του φαινομένου αδύναμων παρεμβολών. Διαφορετικά πάχη των στρωμάτων γραφενίου έχουν διαφορετικά χρώμα ενώ κάποιο λάθος πάχος μπορεί να προκαλέσει αόρατο γραφένιο.

Ένα χρόνο αργότερα, οι ερευνητές απλοποίησαν την τεχνική και άρχισαν την ξηρά απόθεση, αποφεύγοντας το στάδιο που το γραφένιο επιπλέει σε ένα υγρό. Οι σχετικά μεγάλοι κρυσταλλίτες (πρώτα, μόνο μερικά μικρόμετρα σε μέγεθος αλλά, τελικά, μεγαλύτεροι από 1 χιλιοστό και ορατοί με γυμνό μάτι) λήφθηκαν από αυτή την τεχνική. Αναφέρεται συχνά ως μέθοδος κολλητικών ταινιών ή σχεδιαστική μέθοδος. Το τελευταίο όνομα εμφανίστηκε επειδή η ξηρά απόθεση μοιάζει με σχέδιο ενός κομματιού γραφίτη.

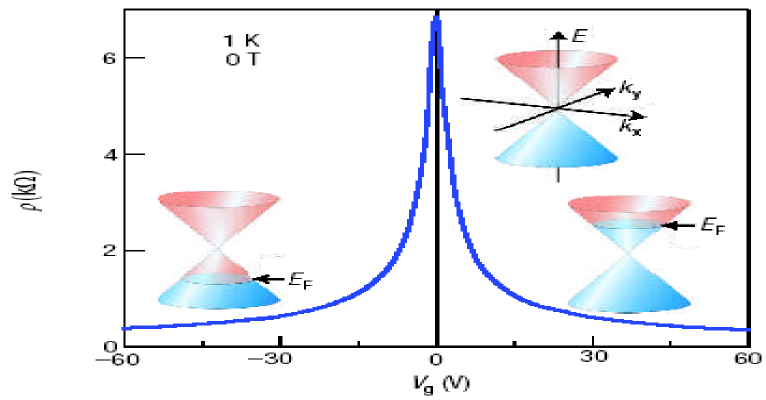
Το κλειδί για την επιτυχία ήταν πιθανώς η χρήση της υψηλής ρυθμοαπόδοσης οπτικής αναγνώρισης του γραφενίου σε κατάλληλα επιλεγμένο υπόστρωμα, το οποίο παρέχει μια μικρή αλλά αξιοπρόσεχτη οπτική αντίθεση. Η επιτυχία αυτή εκτοξεύτηκε όταν το φετινό βραβείο Nobel Φυσικής (2010) απονεμήθηκε από κοινού στους Andre Geim and Konstantin Novoselov για την απομόνωση του δισδιάστατου (2D) υλικού γραφένιο και τα πρωτοποριακά τους πειράματα σε αυτό.[80]



Σχήμα 6.9 Η Κολλητική Ταινία είναι το υλικό με το οποίο δημιουργήθηκαν μεμονωμένα ατομικά στρώματα γραφενίου

6.2.4 Ηλεκτρονιακές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Το φυσικό γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο ή ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Η κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής του γραφένιου είναι το σημείο εκκίνησης για την εξεύρεση της δομής των ζωνών του γραφίτη. Στο γραφένιο παρουσιάζεται αμφιπολικό φαινόμενο επίδρασης πεδίου : η συγκέντρωση των φορτισμένων φορέων ρέει συνεχώς από ηλεκτρόνια σε οπές με υψηλές συγκεντρώσεις ενώ η ευκινησία των φορέων είναι μ=15000cm^2 V^{-1} s^{-1} και μπορεί να φτάσει έως 100000 m^2 V^{-1} s^{-1}.Η ευκινησία των φορέων είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ενώ η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται βαλλιστικά.

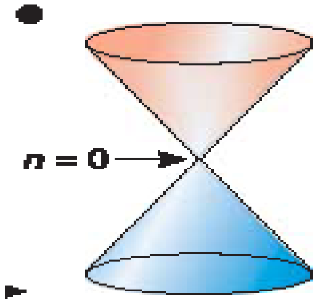


Σχήμα 6.10 Βαλλιστική διάδοση των φορέων στο γραφένιο [79]

Συνειδητοποιήθηκε νωρίς ότι η σχέση E_k που περιγράφει τη κινητική ενέργεια των φορέων είναι γραμμική για χαμηλές ενέργειες κοντά στις έξι γωνίες των δισδιάστατων εξαγωνικών ζώνεων Brillouin, που οδηγεί σε μηδενική ενεργή μάζα για τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Λόγω αυτής της γραμμικής- "κωνικής " διασποράς, σε χαμηλές ενέργειες, τα ηλεκτρόνια και οι οπές κοντά σε αυτά τα έξι σημεία, συμπεριφέρονται σαν σχετικιστικά σωματίδια, που περιγράφονται από την εξίσωση Dirac για σωματίδια με σπιν 1/2. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόνια και οι οπές ονομάζονται φερμιόνια Dirac, και οι έξι γωνιές της ζώνης Brillouin ονομάζονται σημεία Dirac. Η εξίσωση που περιγράφει τη κινητική ενέργεια των φορέων είναι $E = \hbar v_F \left(k_x^2 + k_y^2\right)^{1/2}$ (6.1)

όπου η ταχύτητα Fermi είναι $V_F \sim 10^6$ m / s.

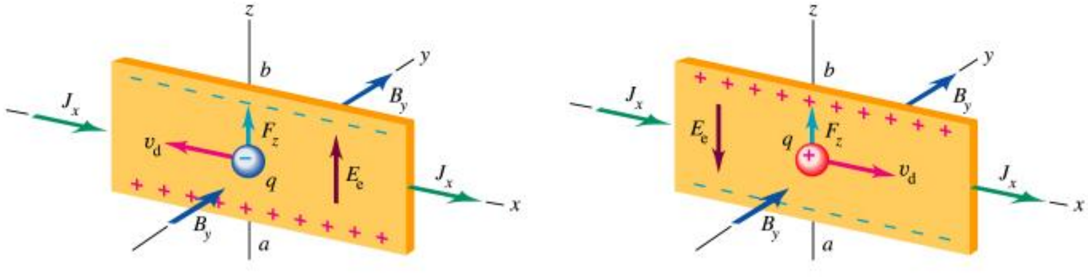
Οι φορείς εξακολουθούν να είναι ηλεκτρόνια και οπές, χάνουν όμως την ενεργό τους μάζα. Έτσι το γραφένιο λειτουργεί ως κυματοδηγός για ηλεκτρόνια. Η σχετιστική συμπεριφορά προκύπτει από την αλληλεπίδραση με το δυναμικό που αναπτύσσεται στο στρώμα γραφενίου , αλλά όχι από κινούμενους φορείς κοντά στην ταχύτητα του φωτός. Η συμπεριφορά αυτή εμφανίζεται μόνο σε μονοεπιπεδο γραφένιο και εξαφανίζεται σε δύο η παραπάνω επίπεδα. [80]



Σχήμα 6.10 Εύρεση φερμιονίων Dirac [82]

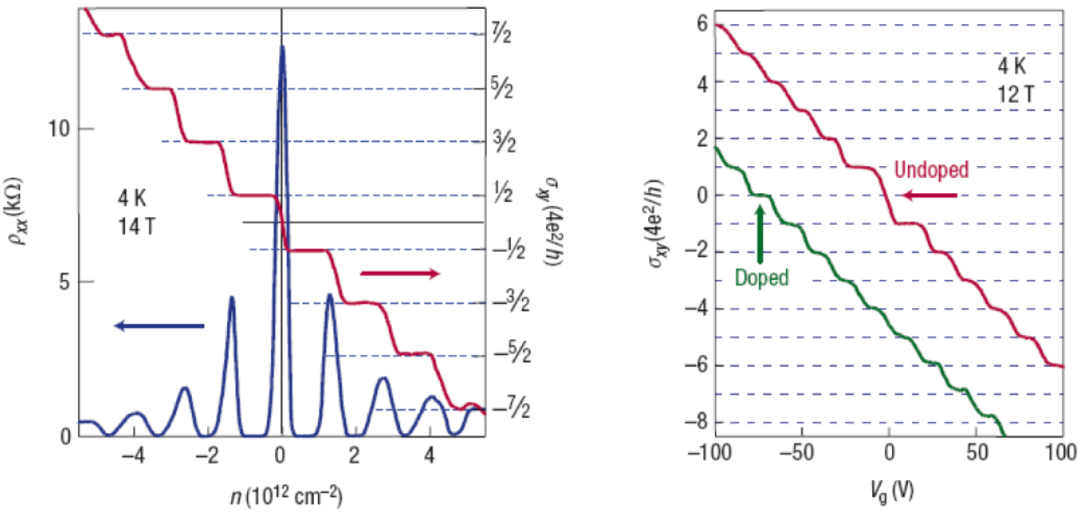
Η τεχνική μικρομηχανικής διάσπασης οδήγησε άμεσα στην πρώτη παρατήρηση του ανώμαλου κβαντικού φαινομένου Hall στο γραφένιο, το οποίο παρείχε άμεση απόδειξη της θεωρητικά προβλεπόμενης π φάσης του Berry των χωρίς μάζα φερμιονίων του Dirac στο γραφένιο. Το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall στο γραφένιο αναφέρθηκε μέσω προσομοίωσης από τους Geim και Novoselov[80] καθώς και τους Philip Kim και Yuanbo Zhang από το Πανεπιστήμιο Columbia[83].

Στο κλασσικό φαινόμενο Hall η εφαρμογή ρεύματος και ενός μαγνητικού πεδίου B όπως φαίνεται στο σχήμα 6.11 δημιουργεί φορείς στις αντίθετες πλευρές του δείγματος παράλληλα με το ρεύμα. Οι θετικοί και οι αρνητικοί φορείς δημιουργούν διαφορά δυναμικού κάθετα στο ρεύμα και στο μαγνητικό πεδίο και δημιουργείται το φαινόμενο Hall.



Σχήμα 6.11 Το φαινόμενο Hall

Το κβαντικό φαινόμενο Hall είναι ανάλογο με το κλασσικό μόνο που εμφανίζεται ακριβής κβάντωση της αγωγιμότητας σε ημιακέραιες τιμές της φυσιολογικής μονάδας $4e^2/h$.



(α) (β)

Σχήμα 6.12 (α) Η αγωγιμότητα του φαινομένου Hall σ_{xy} (μπλε) και η ειδική αντίσταση ρ_{xy} (κόκκινο) σε σχέση με την συγκέντρωση φορέων για μονοστρωματικό γραφένιο .(β) Το ανώμαλο φαινόμενο Hall για το διστρωματικό γραφένιο

Στο μονοστρωματικό γραφένιο παρατηρείται το κβαντικό φαινόμενο Hall αφού μετατοπίζεται η ακολουθία της ειδικής αντίστασης κατά ½ (Σχήμα 6.12(α)), ενώ το κβαντικό φαινόμενο Hall παρατηρείται ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου με μαγνητικό πεδίο *B*= 29 T[85]. Η αγωγιμότητα είναι διαφορετική από το μηδέν όταν η πυκνότητα των φορέων τείνει στο μηδέν.

Στο διστρωματικό γραφένιο παρατηρείται το ανώμαλο φαινόμενο Hall όπου μετατοπίζεται η ακολουθία της ειδικής αντίστασης κατά ½ εκτός από το σημείο Dirac όπου V_g=0 (Σχήμα 6.12 (α) κόκκινη καμπύλη). Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οι φορείς είναι φερμιόνια Dirac αλλά έχουν μάζα ($m\approx 0.05\ m_0$). Με την χημική προσθήκη φορέων μπορεί να αποκατασταθεί η μορφή της κανονικής ακολουθίας μετατοπίζοντας το σημείο ουδετερότητας σε υψηλά V_g όπου ένα ασύμμετρο ενεργειακό χάσμα (της τάξης του 0,1ev) δημιουργείται από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. (Σχήμα 6.12 (α) πράσινη καμπύλη).

6.2.5 Οπτικές ιδιότητες

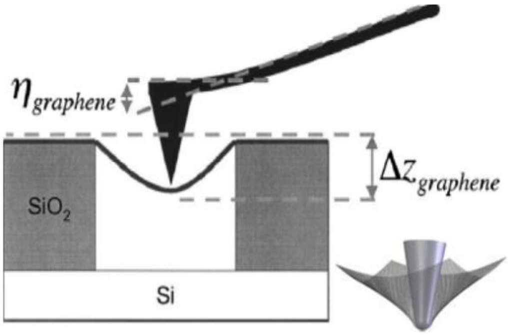
Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου παράγουν μια απροσδόκητα μεγάλη αδιαφάνεια για ένα μονοστρωματικό επίπεδο ατόμων με εκπληκτικά απλή τιμή απορρόφησης πα ≈ 2,3% του λευκού φωτός, (όπου α≈1/137:σταθερά λεπτής υφής, καθορίζει την αλληλεπίδραση ταχέως κινούμενων φορτίων-ΗΜ ακτινοβολίας) ενώ ταυτόχρονα το γραφένιο παρουσιάζει ανακλαστικότητα μικρότερη του 0,1. Αυτό είναι συνέπεια της ασυνήθιστα χαμηλής ενέργειας της ηλεκτρονιακής δομής του μονοστρωματικού γραφενίου το οποίο αναδεικνύει ηλεκτρόνια και οπές κωνικής ζώνης που συναντιούνται μεταξύ τους στο σημείο Dirac που είναι ποιοτικά διαφορετικό από τις πιο κοινές τετραγωνικές συμπαγείς ζώνες.[84]

6.2.6 Θερμικές ιδιότητες

Σε θερμοκρασία δωματίου η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε πρόσφατα με την μέθοδο Raman να είναι μεταξύ των τιμών $K = 3080 - 5150\ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ ($K = 4840\ \pm 440\ - 5300\ \pm 480\ \ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$). Οι μετρήσεις αυτές, που πραγματοποιούνται από τεχνική μη οπτικής επαφής, είναι μεγαλύτερες από εκείνες που μετρώνται για νανοσωλήνες άνθρακα ή διαμάντι. Μπορεί να αποδειχθεί με τη χρήση του νόμου των Wiedemann-Franz, ότι η θερμική αγωγιμότητα κυριαρχείται από φωνόνια. Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισότροπη. Η υψηλή αγωγιμότητα μπορεί να διαπιστωθεί και από την εξέταση γραφίτη, μία 3D έκδοση του γραφενίου που έχει βασικό επίπεδο θερμικής αγωγιμότητας πάνω από 1000 W/mK (συγκρίσιμη με διαμάντι). Η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου έχει ήδη εξάψει το ενδιαφέρον των ερευνητών για τη χρησιμοποίηση του γραφενίου στη διαχείριση της θερμότητας σε κυκλώματα νανοηλεκτρονικής.[87]

6.2.7 Μηχανικές ιδιότητες

Το 2009, το γραφένιο εμφανίζεται ως το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Ωστόσο, η διαδικασία του διαχωρισμού του από τον γραφίτη, όπου υπάρχει στη φύση, θα απαιτήσει κάποια τεχνολογική ανάπτυξη πριν να είναι εμπορικά διαθέσιμο. Χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM), μετρήθηκε η σταθερά ελαστικότητας φύλλων γραφενίου. Τα φύλλα γραφενίου, τοποθετήθηκαν σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου όταν μια άκρη του AFM μέτρησε τις μηχανικές ιδιότητες του. Η σταθερά ελαστικότητας του ήταν σταθερή στο εύρος 1-5 N/m και το μέτρο ελαστικότητας Young ήταν 0,5 TPa, η οποία διαφέρει από εκείνη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ ισχυρό και εύκαμπτο. Αυτές οι εγγενείς ιδιότητες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αξιοποίηση του γραφενίου σε νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα (ανίχνευση μάζας ,δύναμης).



Σχήμα 6.13 Μέτρο ελαστικότητας Young (ακαμψία), *E*= 0.5-1 TPa νανοεντυπώσεις με ακίδα AFM αιωρούμενου γραφενίου[88,89]

6.3 Εφαρμογές γραφενίου

Το γραφένιο είναι εύκαμπτο και εξαιρετικά καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Επίσης, είναι ένα υλικό πιο σκληρό κι από το διαμάντι. Θα μπορούσε λοιπόν να βρει χρήση σε εύκαμπτες οθόνες του υπολογιστή, σε μοριακά ηλεκτρονικά και σε νέες ασύρματες επικοινωνίες.

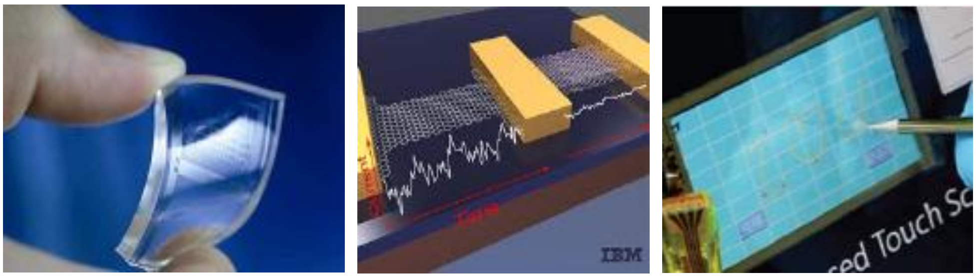
Η κατασκευή υψηλής ποιότητας φύλλα γραφενίου είναι συνήθως μια αργή, επίπονη διαδικασία, όμως τελευταία αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν ανακαλύψει διάφορους τρόπους για να δημιουργήσουν κυκλώματα γραφενίου, χρησιμοποιώντας τεχνικές δανεισμένες από την κατασκευή μικροτσίπ, για μαζική παραγωγή.

Τα στρώματα του γραφενίου – που αποτελούνται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα σχήμα κυψελοειδούς δομής από εξάγωνα πάχους ενός μόλις ατόμου - μπορούμε να τα πάρουμε εύκολα από τη μύτη ενός μολυβιού αν χρησιμοποιήσουμε μια κολλητική ταινία. Εν συνεχεία χρησιμοποιώντας τεχνικές που συναντάμε στην κατασκευή των τσιπ χαράσσονται ολοκληρωμένα κυκλώματα. Καθώς σχηματίζονται τα στρώματα γραφενίου, παίρνουν το σχήμα του κυκλώματος που θέλουμε. Τα τελικά φύλλα γραφενίου -πάνω σε πολυμερές πλαστικό - έχουν τόσο μικρό πάχος ώστε να παραμένουν διαφανή και να μπορούν να κάμπτονται ή να τεντώνονται, ανάλογα με το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή τους.

Το γραφένιο μπορεί να βρει εφαρμογή για δημιουργία εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων ταχύτερων και μικρότερων τρανζίστορς με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας από το πυρίτιο, όπως επίσης και σε διακόπτες και μόνιμες μνήμες.

Ταυτόχρονα το γραφένιο είναι ένα ελπιδοφόρο υλικό για διαχείριση σημάτων στην συχνοτική περιοχή των THz ενώ μπορεί να συνεισφέρει και στην παραγωγή διαφανών αγώγιμων ηλεκτρόδιων και υμενίων για φωτοβολταϊκά και διατάξεις υγρών κρυστάλλων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας και μπαταρίες (υψηλός λόγος επιφάνεια/μάζα), στην κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής καθώς και στην κατασκευή βιοδιατάξεων ανίχνευσης βακτηρίων και ως αισθητήρες DNA για αντιβακτηριδιακή δράση.

Τέλος, το γραφένιο θα μπορούσε να αξιοποιηθεί αρχικά για την ανάπτυξη ελαστικών οθονών, στις οποίες το γραφένιο θα υποκαθιστά το ακριβό και άκαμπτο οξείδιο τιτανίου-ίνδιου (ITO). Αργότερα, όταν θα υπάρχουν τεχνικές για την παραγωγή ποιοτικών φύλλων γραφενίου σε μεγάλες διαστάσεις, ο άνθρακας θα αρχίσει να αντικαθιστά το πυρίτιο σε όλες τις εφαρμογές της ηλεκτρονικής.

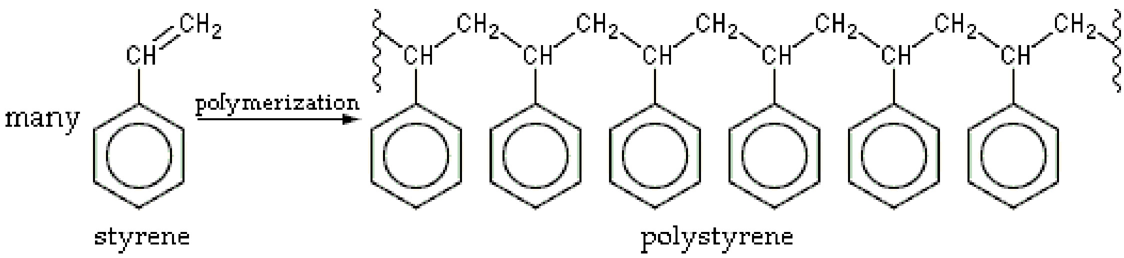


Σχήμα 6.14 Τεχνολογικές Εφαρμογές του γραφενίου

6.3.1 Πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση γραφενίου

Απλώνοντας ένα μικρό ποσό γραφενίου σε κάποιο πολυμερές, οι ερευνητές έφτιαξαν σκληρά και ελαφρά υλικά. Η ηλεκτρική συμπεριφορά στα σύνθετα πολυμερή μπορεί να αντέξει πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα πολυμερή μόνα τους. Η ανάπτυξη αυτή αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης προσπάθειας έρευνας για να δημιουργηθούν πολυμερή ενισχυμένα με νανοσωματίδια [90].

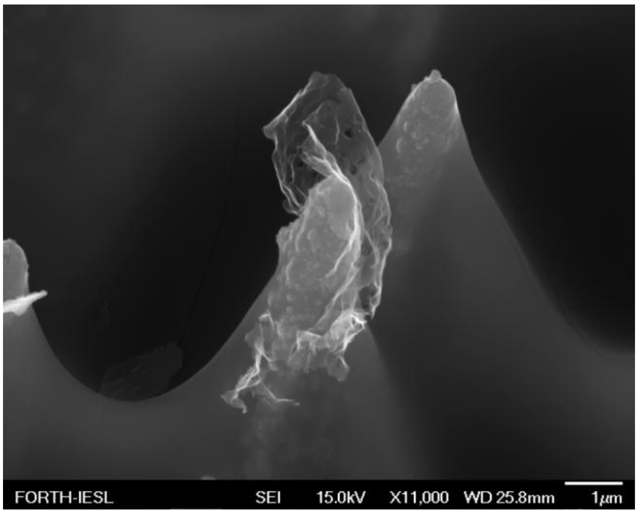
Στην παρούσα εργασία δημιουργήθηκαν νανοσύνθετα διαλύματα γραφενίου με το πολυμερές πολυστυρένιο (πολυφαινυλαιθένιο) του οποίου το μονομερές είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας το στυρένιο (Σχήμα 6.15) Το πολυστυρένιο είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά λιώνει όταν ζεσταθεί και ξαναγίνεται στερεό όταν κρυώσει.



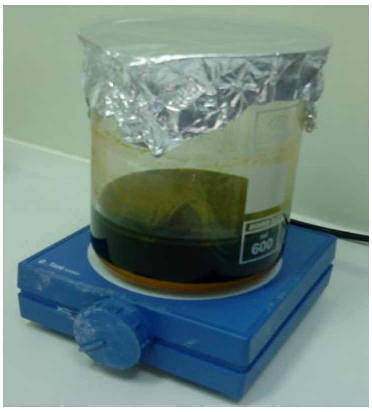
Σχήμα 6.15 Πολυμερισμός του στυρενίου σε πολυστυρένιο [91]

Στην παρούσα εργασία δείξαμε ότι η εναπόθεση των νανοσύνθετων διαλυμάτων γραφενίου-πολυστυρενίου πάνω σε μικροδομημένα με λέιζερ υποστρώματα πυριτίου οδηγεί στη αλλαγή του επιπέδου των φύλλων γραφενίου. Ως αποτέλεσμα τα φύλλα γραφενίου προσανατολίζονται σε διαφορετικές διευθύνσεις ως προς το επίπεδο του υποστρώματος. Συνεπώς, ενώ αρχικά τα φύλλα γραφενίου κείτονται πάνω στο υπόστρωμα η εναπόθεση των διαλυμάτων τους με το πολυστυρένιο πάνω στις μικροδομές πυριτίου τα προσανατολίζει σε διάφορες γωνιακές αποκλίσεις σε σχέση με την οριζόντια, ανάλογα με την περιεκτικότητα του αρχικού μίγματος. Αυτή η ιδιότητα κάνει τη μίξη πολυστυρενίου και φύλλων γραφενίου πολύ ελκυστική για εφαρμογές εκπομπής πεδίου όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

Στο σχήμα 6.16 φαίνεται η κλίση που προσδίδει το πολυστερένιο σε διάλυμα φύλλων γραφενίου (Σχήμα 6.17) που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου που έχει χαραχθεί με μικροκωνικές δομές από λέιζερ. Η φωτογραφία έχει τραβηχτεί από μικροσκόπιο SEM στις εγκαταστάσεις του τμήματος Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης.



Σχήμα 6.16 Εναπόθεση μίγματος φύλλου γραφενίου-πολυστυρενίου σε κωνική δομή πυριτίου



Σχήμα 6.17 Το διάλυμα γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εκπομπής πεδίου

Κεφάλαιο 7

Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

7.1 Εκπομπή ηλεκτρονίων πεδίου από πυρίτιο χαραγμένο με λέιζερ και εμπλουτισμένο με νανο-φυλλίδια γραφενίου

Τα τελευταία χρόνια γίνεται εντατική ερευνητική προσπάθεια για το σχεδιασμό και τη κατασκευή καθόδων ψυχρής εκπομπής ηλεκτρονίων που έχουν χαμηλό πεδίο έναρξης εκπομπής, υψηλό ρεύμα εκπομπής και αυξημένη αντοχή σε συνθήκες χαμηλού κενού. Ελεύθερα φυλλίδια γραφενίου νανοδιαστάσεων έχουν συνδεθεί σε διάφορα υποστρώματα με χημική εναπόθεση καθώς η χαμηλή τάση κατωφλίου τους και η μεγάλη αντοχή τους σε συνθήκες χαμηλού κενού έχουν οδηγήσει στο να είναι κατάλληλα για αυτό το σκοπό. Τα νανο-φυλλίδια γραφενίου όταν κάθονται στο υπόστρωμα υπό γωνίες συγκρίσιμες των 90^{o} μοιρών έχει διαπιστωθεί ότι έχουν καλύτερη απόδοση. Μετρήσεις του πεδίου εκπομπής χρησιμοποιώντας συστοιχίες γραφενίου πάνω στο πυρίτιο ως κάθοδοι εκπομπής έχουν δείξει ότι υπάρχουν μεγάλες τιμές στην πυκνότητα της ενέργειας σε ηλεκτρικά πεδία μερικών V. Μια τέτοια υψηλή πυκνότητα ρεύματος εκπομπής αποδίδεται στην υψηλή αναλογία των νανο-σωματιδίων από γραφένιο όπως θα δούμε στη συνέχεια.

7.2 Πειραματική Διαδικασία για την εναπόθεση νανο-φυλλιδίων γραφενίου σε υποστρώματα πυριτίου

Η Παρασκευή των πειραματικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν από μια ομάδα ερευνητών του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.) καθώς από το Εργαστήριο Υλικών του ΤΕΙ Κρήτης ενώ επιβλέπων της έρευνας μου ήταν ο ερευνητής του τμήματος Δομής και Λέιζερ του Ι.Τ.Ε. Εμμανουήλ Στρατάκης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων περιγράφεται παρακάτω.

Αρχικά έγινε η εναπόθεση του υποστρώματος ,πάνω στο οποίο θα τοποθετηθούν τα νανοφυλλίδια γραφενίου. Τα μικροδομημένα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αφενός από πυρίτιο και αφετέρου επικαλυμμένα με χρυσό υποστρώματα πυριτίου.

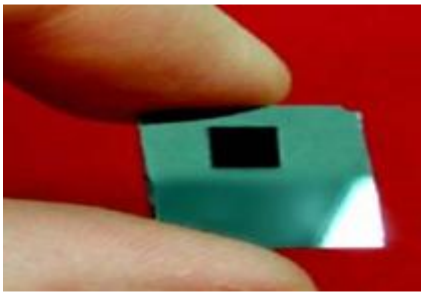
Στη συνέχεια τα υποστρώματα χαράχτηκαν με laser έτσι ώστε να δημιουργηθούν μικροκωνικές δομές στην επιφάνεια τους, δομές οι οποίες μεγιστοποιούν την εκπομπή ηλεκτρονίων όπως εξετάστηκε στο Κεφάλαιο 5. Τα χαρακτηριστικά του laser που χρησιμοποιήθηκε αναφέρονται στον Πίνακα 7.1

Προδιαγραφές του λέιζερ	
Όνομα Μοντέλου	Ti : Saphire
Παλμός	200 femptosecond
Μήκος Κύματος	800nm
Ρυθμός Επανάληψης	1KHz
Πυκνότητα ενέργειας δέσμης	2 J/cm^2

Πίνακας 7.1 Χαρακτηριστικά laser που χρησιμοποιήθηκε για χάραξη των δειγμάτων πυριτίου με εμπλουτισμό από νανοφυλλίδια άνθρακα

Για την εναπόθεση νανο-φυλλιδίων γραφενίου στο πυρίτιο χρησιμοποιήθηκαν είτε απλά νανοφυλλίδια γραφενίου είτε ένα διάλυμα πολυμερούς-νανοφυλλιδίων. Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε είναι το πολυστυρένιο (PS). Τα νανο-φυλλίδια γραφενίου (G) ήταν διασκορπισμένα σε 1/0.3 μείγμα νιτρικού οξέος και θειικού οξέος και αφέθηκαν να αναδεύονται για 1 ώρα στους 50 ^oC για την εξάλειψη των ακαθαρσιών. Το διάλυμα που προκύπτει αραιώθηκε με νερό και φυγοκέντριση στις 6000 περιστροφές/λεπτό για 2 ώρες για την αφαίρεση των αδρανών υλικών. Το υπερκείμενο διηθήθηκε σε μεμβράνη από τεφλόν με μέγεθος πόρων 200 nm. Το προκύπτον στερεό υπόλειμμα με τα νανο-φυλλίδια διαλύθηκε σε χλωροφόρμιο και αναδεύτηκε στους 60 ^oC για 1 ώρα. Το πολυστυρένιο διαλύθηκε σε χλωροφόρμιο σε συγκέντρωση 10 mg / ml. Για την προετοιμασία των διαλυμάτων πολυμερών-νανοφυλλιδίων διαφορετικές ποσότητες από τα διαλύματα νανοφυλλιδίων προστέθηκαν σε αντίστοιχα διαλύματα πολυστυρένιου, και αναδεύτηκαν για 1 h. Τα διαλύματα αφέθηκαν στη συνέχεια σε ηρεμία για 12 ώρες και μετά αφαιρέθηκαν οι εναπομείναντες γραφιτικές ακαθαρσίες. και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, χρησιμοποιώντας αυτά τα διαλύματα, έγινε η παρασκευή των υμενίων σε διάφορες αναλογίες πάνω σε n^+-Si. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ένα φούρνο για μια ώρα περίπου για να στεγνώσουν.

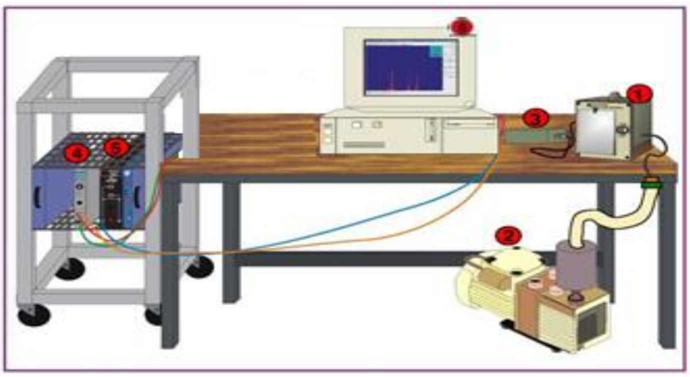
Η μορφολογία όλων των υμενίων εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (FESEM JEOL-JSM7000F) τόσο πριν όσο και μετά την εκπομπή πεδίου. Δεν υπήρχε καμία εμφανής εκρηκτική καταστροφή στην επιφάνεια μετά την εκπομπή πεδίου η οποία να μπορεί να συσχετιστεί.



Σχήμα 7.1 Όψη ενός χαραγμένου από λέιζερ υποστρώματος (μαύρη περιοχή) πάνω σε επίπεδη επιφάνεια πυριτίου (γκρι περιοχή)

7.3 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση εκπομπής πεδίου υπό κενό

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων εκπομπής πεδίου των στρωμάτων πυριτίου εμπλουτισμένα με νανο-φυλλίδια γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του σχήματος 7.1. Η διαδικασία μέτρησης έγινε σε περιβάλλον κενού ($<10^{-5}$ Torr).

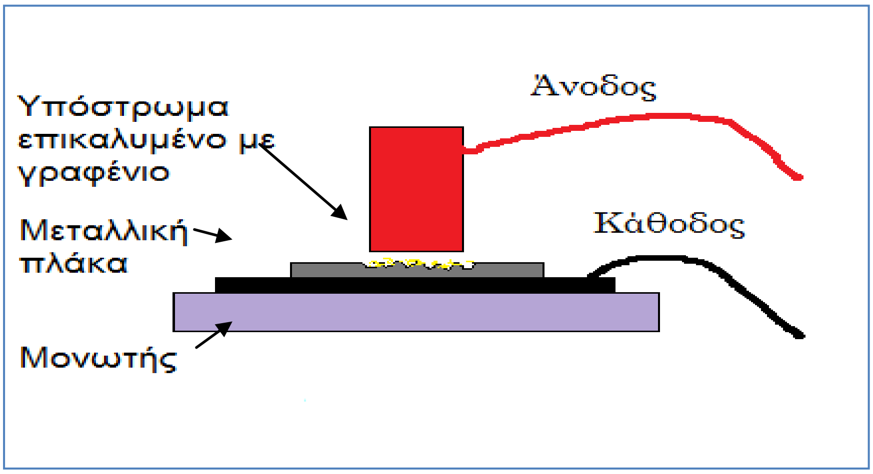


Σχήμα 7.2 Πειραματική διάταξη δημιουργίας κενού και μέτρησης εκπομπής πεδίου υπό κενό ($<10^{-5}$ Torr)

Όπως φαίνονται στο σχήμα τα αριθμημένα τα όργανα είναι:

1) Θάλαμος κενού όπου γίνεται το πείραμα
2) Αντλία κενού ,που δημιουργεί το απαιτούμενο κενό
3) Μηχανισμός ελέγχου κίνησης της ακίδας
4) Βολτόμετρο για τη ρύθμιση της τάσης
5) Αμπερόμετρο για τη μέτρηση του ρεύματος
6) Υπολογιστής για την μέτρηση και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Η πειραματική διάταξη για την μέτρηση της εκπομπής πεδίου πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο κενού , όπου δημιουργήθηκε κενό της τάξης του $<10^{-5}$ Torr από μια μηχανική αντλία και η μέτρηση έγινε χρησιμοποιώντας τα υμένια ως καθόδους μέσω μιας προστατευμένης από βραχυκύκλωμα διάταξης διόδου. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 7.3. Όπως βλέπουμε πάνω σε ένα μονωτή είναι τοποθετημένη μια μεταλλική πλάκα, η οποία είναι συνδεδεμένη με μια κάθοδο. Πάνω σε αυτή τη μεταλλική πλάκα τοποθετήσαμε τα κομμάτια του πυριτίου, τα οποία ήταν επικαλυμμένα με γραφένιο στη χαραγμένη επιφάνεια. Επιπλέον, υπήρχε μια άνοδος σε αποστάσεις d από τα δείγματα μας για τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 7.3 Απεικόνιση της διάταξης μέσα στο θάλαμο κενού για τη μέτρηση εκπομπής πεδίου

Όπως προαναφέρθηκε οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή και πιο συγκεκριμένα με προγράμματα που ήταν γραμμένα στην γλώσσα προγραμματισμού QBasic. Η QBasic επιλέχτηκε λόγω του γεγονότος ότι θα έπρεπε να γραφτούν προγράμματα που θα μπορούσαν να υλοποιήσουν το πρωτόκολλο GPIP (General Purpose Instrument Protocol) για την επικοινωνία της αντλίας κενού και του υπολογιστή με το όργανο που θα εφάρμοζε την τάση στα άκρα του θαλάμου κενού (PS300 High Voltage Power Supply, της Stanford Research Systems) και το όργανο για την μέτρηση του ρεύματος (Model 485 Autoranging Picoammeter). Εκτός από τις ρουτίνες για την επικοινωνία των οργάνων τα προγράμματα στην QBasic περιέχουν αλγόριθμους που μετρούν την εκπομπή ηλεκτρονίων με τη μορφή του ρεύματος και εξάγουν τις μετρήσεις σε αρχεία δεδομένων(.dat). Η τάση παρέχεται με μεταβλητό βήμα από πηγή υψηλής τάσης και εφαρμόζεται μεταξύ της ανόδου και καθόδου για την εξαγωγή ηλεκτρονίων. Το ρεύμα εκπομπής μετρήθηκε με ηλεκτρόμετρο που προστατεύεται από τυχόν υψηλές τάσεις από ένα περιοριστή MOSFET.

Οι μετρήσεις εκπομπής πεδίου υπό κενού επεξεργάστηκαν με πρόγραμμα που υλοποιήθηκε από εμένα στη γλώσσα προγραμματισμού OriginC που είναι μια γλώσσα όμοια με την οικεία C με τη διαφορά ότι περιέχει συναρτήσεις διεπαφής με το γνωστό πρόγραμμα Origin που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία φύλλων δεδομένων.

Πιο αναλυτικά με τη βοήθεια των προγραμμάτων στην OriginC ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να επιλέξει τη θέση που βρίσκονται τα δεδομένα (.dat αρχεία) που έχουν μετρηθεί από τα προγράμματα της Qbasic και στη συνέχεια να τα επεξεργαστεί όλα μαζί ή το καθένα ξεχωριστά. Για κάθε δείγμα δημιουργούνται αυτόματα από το πρόγραμμα οι καμπύλες I-V, log(I)– log(V) καθώς και υπολογίζεται η εξίσωση Fowler-Nordheim με την δημιουργία της καμπύλης $\ln(J/E^2)$-1/E. Από την εξίσωση του Fowler-Nordheim υπολογίζεται ο συντελεστής ενίσχυσης πεδίου β, βρίσκοντας τη γραμμική εξάρτηση των ποσοτήτων $\ln(J/E^2)$,1/E καθώς επίσης υπολογίζεται και η τάση κατωφλίου του πεδίου E_{th} όπου είναι η τάση πάνω από την οποία μετριέται η ένταση του ρεύματος.

Οι πειραματικές μετρήσεις που έγιναν πραγματοποιήθηκαν σε αποστάσεις ανόδου-καθόδου κυρίως ίσες με d = 100, 280, 420 μm τις οποίες διαλέγει ο χρήστης από την παραμετροποίηση του προγράμματος που συνοδεύει τον μηχανισμό ελέγχου κίνησης της ακίδας. Ο ελεγκτής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διάταξη για την κίνηση της ακίδας ήταν ο

8SMC1-USBh ,της Ιταλικής εταιρίας Standa, ο οποίος συνδεόταν με τον υπολογιστή και μέσω ειδικής διεπαφής καθόριζε την απόσταση ανόδου-καθόδου για την διαδικασία της μέτρησης (Σχήμα 7.4). Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων τα προγράμματα στην OriginC ζητούν από τον χρήστη να καθορίσει την τιμή της απόστασης ανόδου-καθόδου, ενώ υπάρχει και δυνατότητα και για εξαγωγή των αποτελεσμάτων μέτρησης ανάλογα με την απόσταση. Ο τρόπος λειτουργίας της πλατφόρμας του Origin και του προγράμματος που δημιουργήθηκε, περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Σχήμα 7.4 Ο ελεγκτής 8SMC1-USBh

Κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάστηκαν και κάποια μικροπροβλήματα τόσο όσον αφορά την αντλία κενού όπου για κάποιο μικρό χρονικό διάστημα υπήρχε αδυναμία δημιουργίας κενού της τάξης του 10^{-5}Torr ενώ στη συνέχεια η δημιουργία κενού ήταν μια πολύ χρονοβόρα διαδικασία (4- 5 ώρες) όσο και του μηχανισμού ελέγχου της ακίδας όπου υπήρχε ασυμβατότητα μεταξύ των προγραμμάτων που χρησιμοποιήσαμε για τον έλεγχο του μηχανισμού και για τον έλεγχο των υπόλοιπων οργάνων. Τα προβλήματα αυτά ξεπεράστηκαν με την αμέριστη βοήθεια του κ.Στρατάκη Εμμανουήλ και του υπόλοιπου προσωπικού του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας και στην παρακάτω ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα.

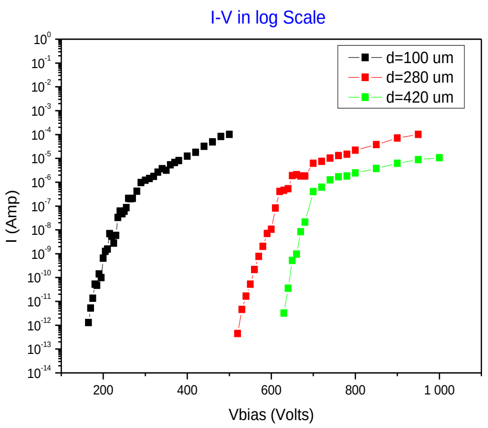
7.4 Αποτελέσματα επεξεργασίας Δειγμάτων Εκπομπής Πεδίου

Σε κάθε δείγμα δόθηκε ένα όνομα με βάση το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε έτσι για παράδειγμα το δείγμα SP26 έχει υπόστρωμα πυριτίου με μικροκωνικές δομές ενώ είναι εμπλουτισμένο με μίγμα που η περιεκτικότητα του σε γραφένιο είναι 10% και σε πολυστυρένιο 90%. Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.5 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι συναρτήσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

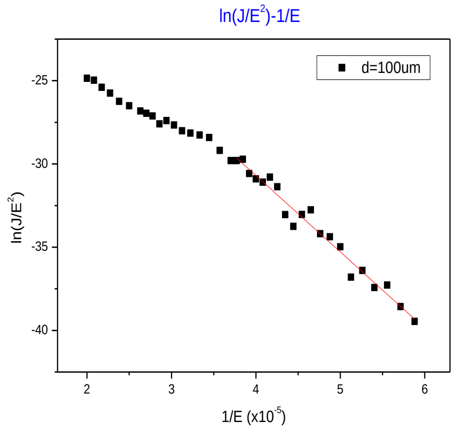
Sp26 (Si–Spikes, 10%G-90%PS)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	1.70	1.89	1.5
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	1565.62	616.19	428.26

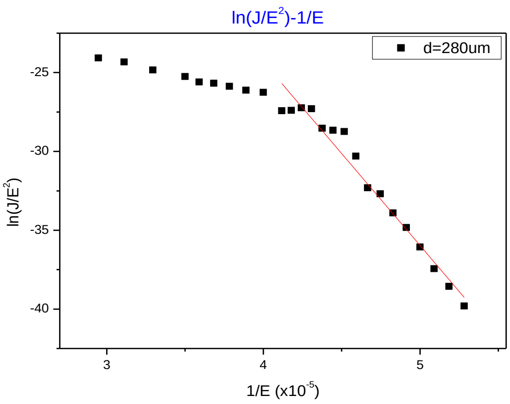
Πίνακας 7.2 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το SP26



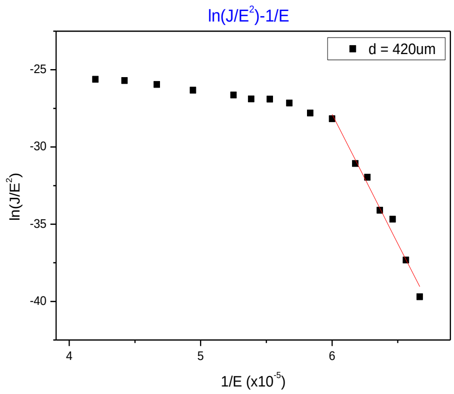
(α)



(β)



(γ)



(δ)

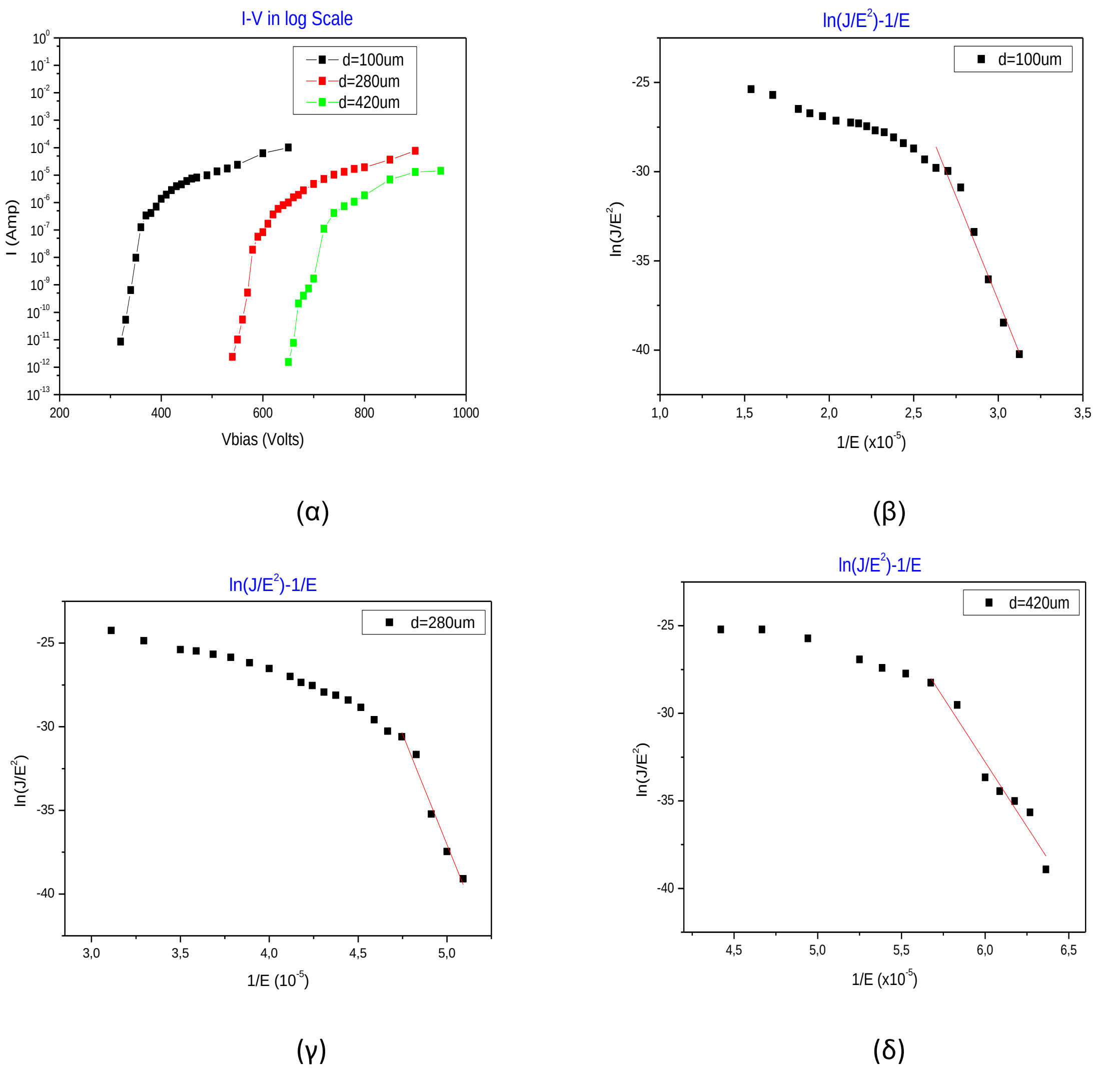
Σχήμα 7.5 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp26 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

'Το δείγμα SP34 έχει υπόστρωμα πυριτίου με μικροκωνικές δομές ενώ είναι εμπλουτισμένο με μίγμα που έχει περιεκτικότητα 70% γραφένιο και 30% πολυστυρένιο. Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.6 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

Sp34 (Si–Spikes, 70%G-30%PS)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	3.2	1,96	1,57
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	306,62	272,07	486,29

Πίνακας 7.3 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το Sp34



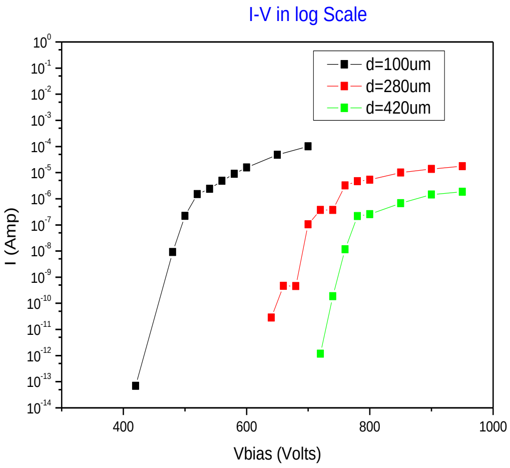
Σχήμα 7.6 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp34 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

‘Το δείγμα SP35 έχει υπόστρωμα πυριτίου με μικροκωνικές δομές ενώ είναι εμπλουτισμένο με μίγμα που έχει περιεκτικότητα 50% γραφένιο και 50% πολυστυρένιο. Στον πίνακα 7.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

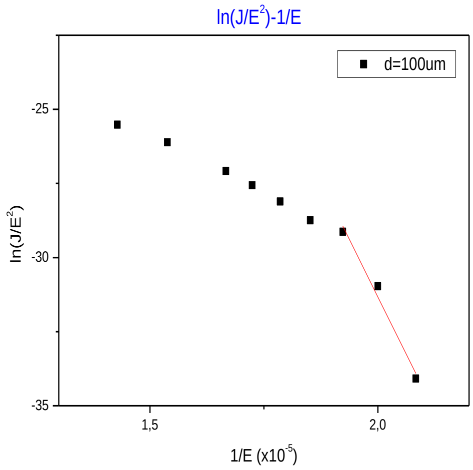
Sp35(Si–Spikes, 50%G-50%PS)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	4,8	2,20	1,76
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	231,63	368,33	300,57

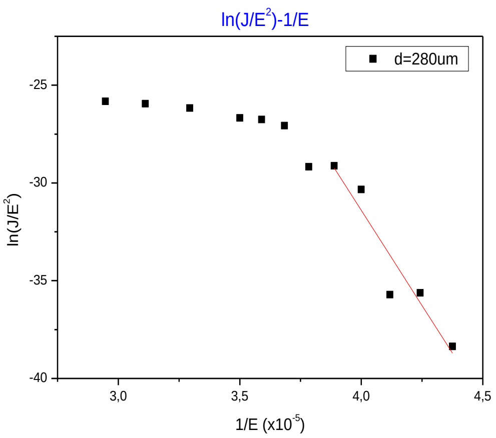
Πίνακας 7.4 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το Sp35



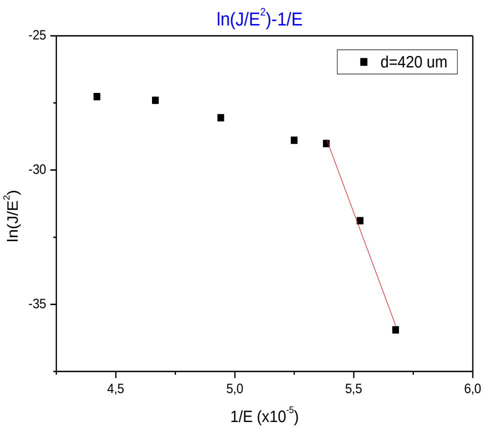
(α)



(β)



(γ)



(δ)

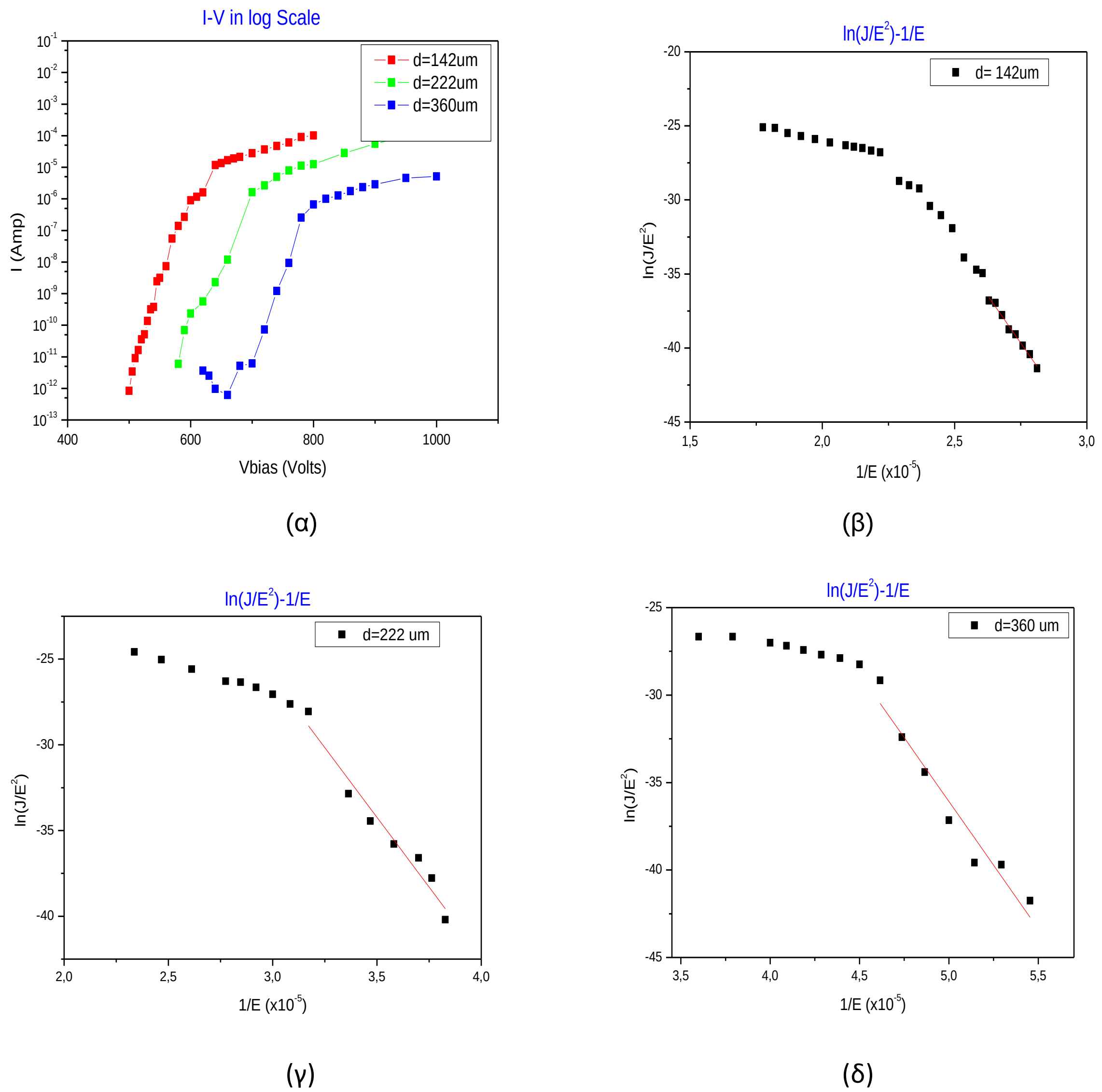
Σχήμα 7.7 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp35 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

Το δείγμα SP28 έχει υπόστρωμα πυριτίου με μικροκωνικές δομές το οποίο έχει εμπλουτιστεί με πυκνά φύλλα γραφενίου, Στον πίνακα 7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.8 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

Sp28(Si–Spikes, Dense graphene)

Απόσταση (um)	142	222	360
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	3,55	2,61	1,83
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	280,53	441,36	492,84

Πίνακας 7.5 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το SP28



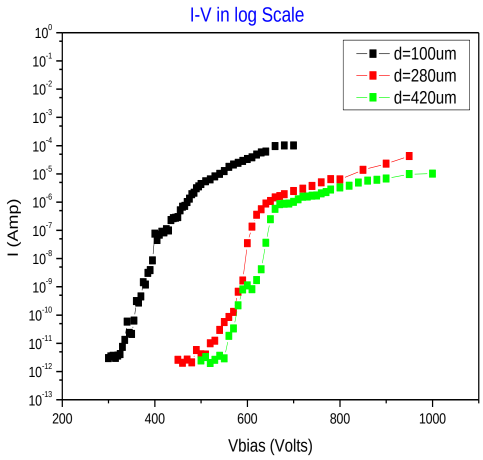
Σχήμα 7.8 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp28 για αποστάσεις d=142,222,360um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

Το δείγμα SP29 έχει υπόστρωμα πυριτίου με μικροκωνικές δομές το οπόιο έχει εμπλουτιστεί με αραιά νανο-φυλλίδια γραφενίου, Στον πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.9 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

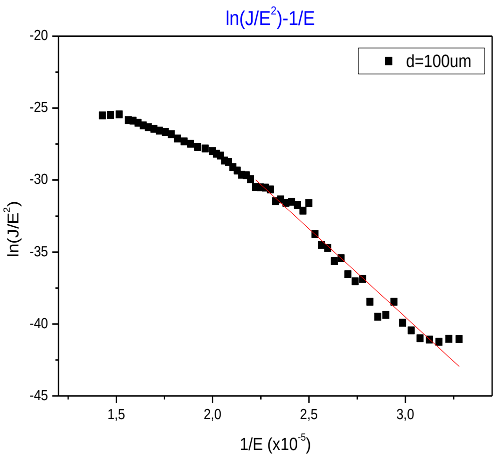
Sp29(Si–Spikes, Sparse Graphene)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	3,05	1,75	1,29
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	584,85	702,66	866,90

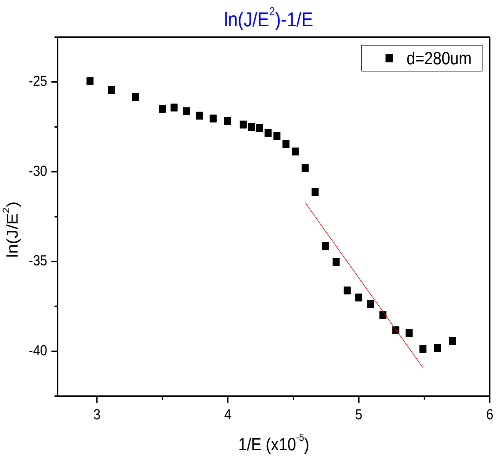
Πίνακας 7.6 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το SP29



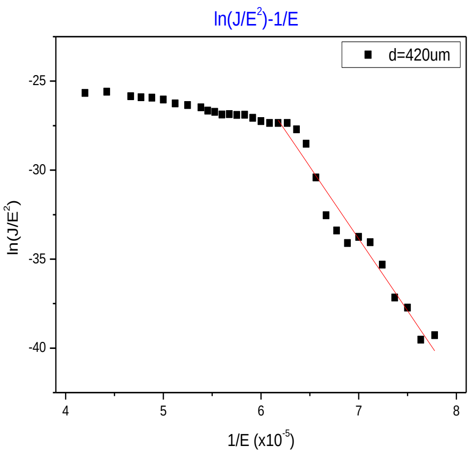
(α)



(β)



(γ)



(δ)

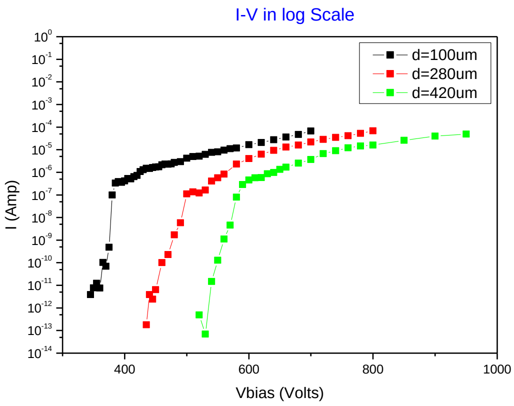
Σχήμα 7.9 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp29 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

Το δείγμα SP33 έχει υπόστρωμα μίγματος πυριτίου με χρυσό με μικροκωνικές δομές και χρησιμοποιείται ως δείγμα ελέγχου για τα δείγματα sp30,sp32. Στον πίνακα 7.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.10 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

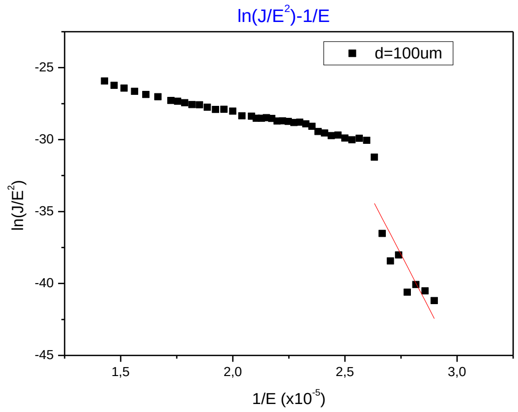
Sp33(Au/Si–Spikes, control)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	3.45	1,59	1,29
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	239.53	525.77	581.27

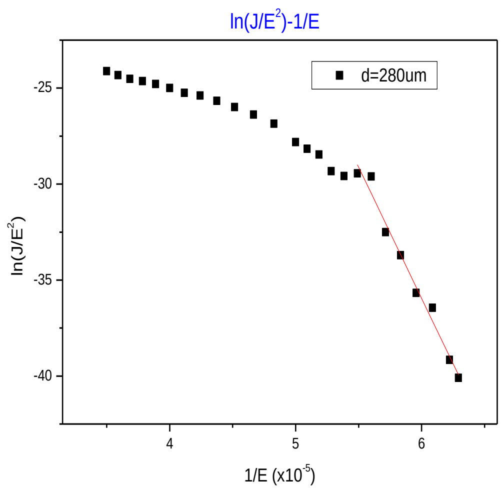
Πίνακας 7.7 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το Sp33



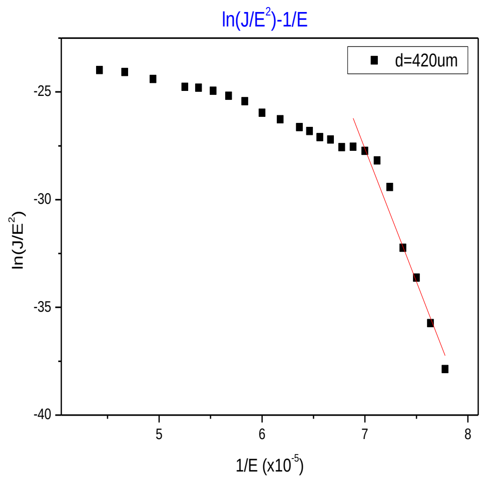
(α)



(β)



(γ)



(δ)

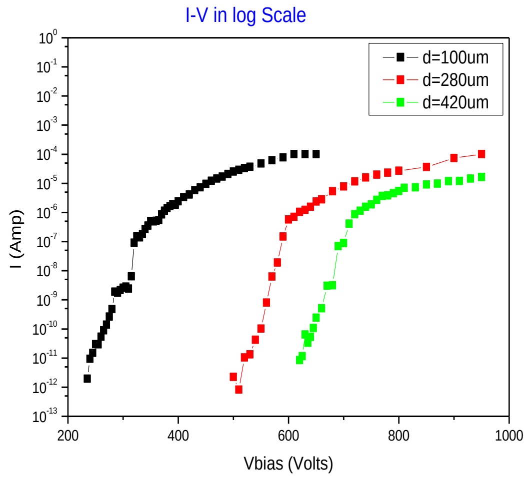
Σχήμα 7.10 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp29 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

Το δείγμα Sp30 έχει υπόστρωμα μίγματος πυριτίου με χρυσό με μικροκωνικές δομές το οποίο έχει εμπλουτιστεί με πυκνά νανο-φυλλίδια γραφενίου, Στον πίνακα 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.11 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

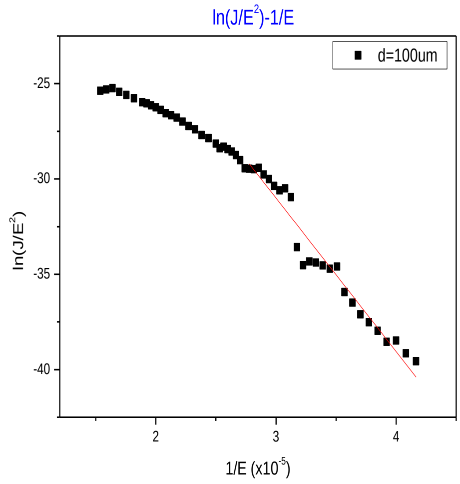
Sp30 (Au/Si–Spikes, Dense Graphene)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	2,40	1,85	1,46
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	891,30	452,77	602,91

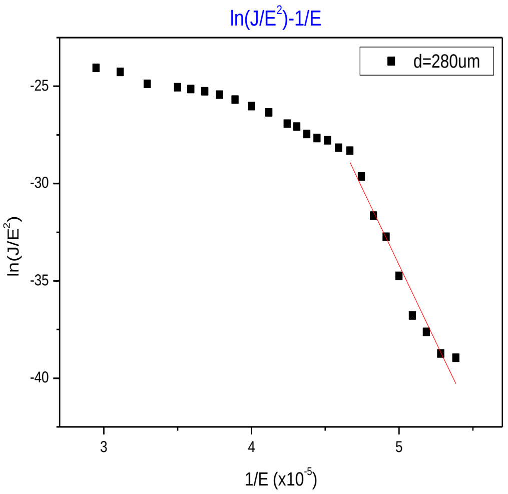
Πίνακας 7.8 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το Sp30



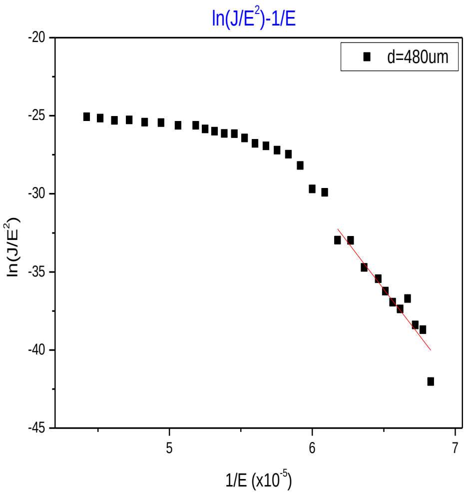
(α)



(β)



(γ)



(δ)

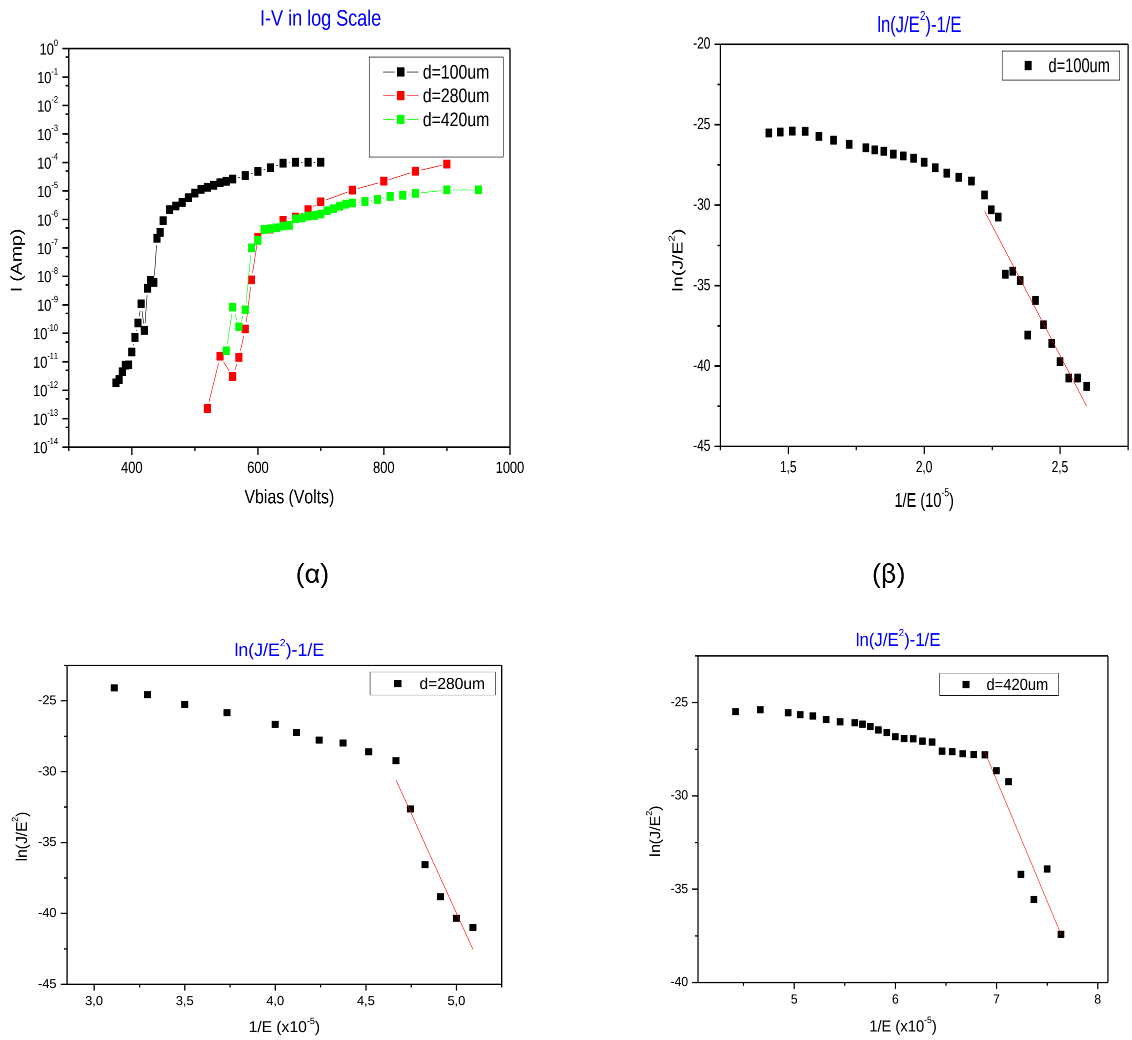
Σχήμα 7.11 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp30 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

Το δείγμα Sp31 έχει υπόστρωμα μίγματος πυριτίου με χρυσό με μικροκωνικές δομές το οποίο έχει εμπλουτιστεί με μίγμα που περιέχει νανο-φυλλίδια γραφενίου με περιεκτικότητα 10% και 90% πολυστυρένιο. Στον πίνακα 7.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενώ στο σχήμα 7.12 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε λογαριθμική κλίμακα και οι εξισώσεις Fowler-Nordheim αντίστοιχα για κάθε διαφορετική τιμή απόστασης δείγματος -ανόδου.

Sp31(Au/Si–Spikes, 10%G-90%PS)

Απόσταση (um)	100	280	420
Κατώφλι Πεδίου, E_{th} (V/um)	3,20	1,89	1,47
Συντελεστής Ενίσχυσης, β	436,48	486,19	454,80

Πίνακας 7.9 Χαρακτηριστικά Εκπομπής Πεδίου για το Sp31



(α) (β)

(γ) (δ)

Σχήμα 7.12 (α)Διαγράμματα της χαρακτηριστικής I-V σε λογαριθμική κλίμακα για το δείγμα Sp32 για αποστάσεις d=100,280,420um, (β-γ-δ) Εξίσωση Fowler-Nordheim για κάθε απόσταση

7.5 Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων

Ο πίνακας 7.12 συνοψίζει τα χαρακτηριστικά εκπομπής των λεπτών υμενίων με φύλλων γραφενίου διαφορετικής πυκνότητας, διαφορετικής ποσότητας πολυστυρενίου και διαφορετικής δομής υποστρώματος

Όνομα	Υπόστρωμα	Εναπόθεση	Απόσταση (um)	β	Eth (V/um)
Sp26	Si spikes	G10% PS90%	100	1565,62	1,70
			280	616,19	1,89
			420	428,66	1,50
Sp28	Si spikes	G dense	142	280,53	3,55634
			222	441,36	2,61
			360	492,84	1,83
Sp29	Si spikes	G sparse	100	584,85	3,05
			280	702,66	1,75
			420	886,90	1,29
Sp30*	Au/Si spikes	G dense	100	891,30	2,40
			280	452,78	1,86
			420	602,91	1,46
Sp31	Au/Si spikes	G10% PS90%	100	436,48	3,20
			280	486,19	1,90
			420	454,80	1,48
Sp33	Au/Si spikes	- (control)	100	239,53	3,45
			280	525,77	1,59
			420	581,27	1,29
Sp34	Si spikes	G70% PS30%	100	306,62	3,20
			280	272,07	1,96
			420	486,29	1,57

Sp35	Si spikes	G50% PS50%	100	231,64	4,80
			280	368,33	2,29
			420	300,57	1,76

Πίνακας 7.12 Σύνοψη χαρακτηριστικών Εκπομπής Πεδίου για όλα τα δείγματα

Παρατηρώντας αναλυτικά τον πίνακα 7.12 προκύπτουν κάποια συμπεράσματα όσον αφορούν την ποιότητα της διαδικασίας εκπομπής πεδίου. Δυο είναι οι παράγοντες που θα εξεταστούν ενδελεχώς ,ο συντελεστής ενίσχυσης β και το πεδίο κατωφλίου, E_{th}. Αρχικά το β, είναι ο συντελεστής ενίσχυσης πεδίου (β>=1) και περιγράφει την ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου, E_{lOC} (πχ σε ένα αιχμηρό άκρο σε σχέση με το μακροσκοπικά εφαρμοσμένο μέσο ηλεκτρικό πεδίο, E E_{LOC}=βE=Bv/d).

Στη συνέχεια μελετάται το πεδίο κατωφλίου , E_{th}, που ορίζεται ως το μέσο μακροσκοπικό πεδίο που απαιτείται για την εξαγωγή ενός ρεύματος κατωφλίου που στην παρούσα εργασία έχει οριστεί ως 30pA/cm$^{2.}$ Δηλαδή όσο μικρότερο το πεδίο κατωφλίου τόσο πιο γρήγορα γίνεται η εκπομπή πεδίου και η διάταξη διαρρέεται από ρεύμα. Γενικότερα από τα αποτελέσματα παρατηρήσαμε μια σχέση ανάμεσα στον συντελεστή ενίσχυσης και το κατώφλι πεδίου. Όσο μειώνεται ο συντελεστής ενίσχυσης, το κατώφλι πεδίου αυξάνεται. Ταυτόχρονα παρατηρήσαμε ισχυρή εξάρτηση της απόστασης δείγματος-ανόδου με τον συντελεστή ενίσχυσης και το πεδίο κατωφλίου E_{th} Όσο μεγαλύτερη ήταν η απόσταση τόσο πιο καλά αποτελέσματα έδιναν τα δείγματα.

Αναλυτικότερα, αρχικά χρησιμοποιήσαμε δείγματα με υπόστρωμα πυριτίου χαραγμένο με μικροκωνικές δομές από λέιζερ εμπλουτισμένο με μίγμα με διαφορετική περιεκτικότητα από φύλλα γραφενίου και του πολυμερούς πολυστιρενίου. Οι περιεκτικότητες που χρησιμοποιήσαμε ήταν :10% γραφένιο-90% πολυστυτένιο, 50%γραφένιο και 50%πολυστυρένιο και 70%γραφένιο και 30%πολυστυρένιο έτσι ώστε το γραφένιο να επικαθίσει πάνω στο υπόστρωμα με κάποια κλίση και όχι σε οριζόντιο επίπεδο Από τα αποτελέσματα αυτών των δειγμάτων (Σχήματα 7.5-7.7 και Πίνακες 7.2-7.4) διαφαίνεται ότι η ενίσχυση στο δείγμα sp26 είναι η καλύτερη (β=1565.62) ενώ στο ίδιο δείγμα παρουσιάζεται και μικρότερο κατώφλι πεδίου (1.5 V/um) για απόσταση ανόδου – δείγματος 420um. Μια γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει από τα αποτελέσματα είναι ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε γραφένιο σε σχέση με το πολυστυρένιο βελτιώνει την εκπομπή πεδίου έως κάποια τιμή περιεκτικότητας ενώ στη συνέχεια με την αύξηση της περιεκτικότητας του γραφενίου η απόδοση της εκπομπής πεδίου επιδεινώνεται.

Στη συνέχεια εξετάσαμε τον ρόλο που έχει η πυκνότητα των φύλλων γραφενίου στην εκπομπή πεδίου. Χρησιμοποιήσαμε δείγματα με υπόστρωμα πυριτίου χαραγμένο με μικροκωνικές δομές από λέιζερ και διαφορετική πυκνότητα φύλλων γραφενίου, ένα δείγμα με διεσπαρμένα στην επιφάνεια του υποστρώματος πυκνά φύλλα γραφενίου και ένα δείγμα με αραιά φύλλα γραφενίου. Από τα αποτελέσματα αυτών των δειγμάτων (Σχήματα 7.8-7.9 και Πίνακες 7.5-7.6) διαφαίνεται ότι η ενίσχυση στο δείγμα με αραιά φύλλα γραφείου(sp29) είναι καλύτερη (β=896,90) ενώ στο ίδιο δείγμα παρουσιάζεται και μικρότερο κατώφλι πεδίου (1.29 V/um) για απόσταση ανόδου – δείγματος 420um. Από τη θεωρία γνωρίζουμε ότι ο εμπλουτισμός με φύλλα γραφενίου των αιχμηρών κορυφών του δείγματος θα πρέπει να βελτιώνει την εκπομπή πεδίου ενώ από τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι η μεγάλη πυκνότητα φύλλων γραφενίου επιδεινώνει την εκπομπή πεδίου. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει εξαιτίας του γεγονότος ότι η κλίση με την οποία εναποτίθενται τα φύλλα γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα είναι τυχαία και η συνεισφορά κάποιων φύλλων γραφενίου μπορεί να αναιρείται από κάποια άλλα φύλλα. Γι’αυτό το λόγο χρειάζεται περαιτέρω μελέτη των δειγμάτων με μικροσκόπιο SEM έτσι ώστε να τα χαρακτηρίσουμε ως προς την εκπομπή πεδίου.

Έπειτα εξετάσαμε τον ρόλο που έχει η πυκνότητα των φύλλων γραφενίου σε διαφορετικό υπόστρωμα από ότι προηγουμένως. Χρησιμοποιήσαμε δείγματα με υπόστρωμα μίγματος πυριτίου με χρυσό χαραγμένο με μικροακίδες από λέιζερ. Χρησιμοποιήσαμε ένα δείγμα ελέγχου χωρίς διεσπαρμένα φύλλα γραφενίου, ένα δείγμα με διεσπαρμένα πυκνά φύλλα γραφενίου και ένα δείγμα με μίγμα με πυκνά φύλλα γραφενίου με περιεκτικότητα 10% και 90% πολυστυρένιο. Από τα αποτελέσματα αυτών των δειγμάτων (Σχήματα 7.10-7.12 και Πίνακες 7.7-7.9) διαφαίνεται ότι η ενίσχυση στο δείγμα με πυκνά φύλλα γραφενίου (sp30) είναι καλύτερη (β=891,30) ενώ το μικρότερο κατώφλι πεδίου (1.29 V/um) παρουσιάζεται στο δείγμα ελέγχου(Sp33) για απόσταση ανόδου – δείγματος 420um. Μια γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει από τα αποτελέσματα είναι ότι η χρησιμοποίηση υποστρώματος μίγματος χρυσού-πυριτίου σε συνδυασμό με τον εμπλουτισμό του με πυκνά φύλλα γραφενίου βελτιώνει την εκπομπή πεδίου ενώ η εναπόθεση σε αυτό το υπόστρωμα μίγματος με περιεκτικότητα 10% γραφένιο - 90% πολυστυρένιο την επιδεινώνει σε αντίθεση με τα προηγούμενα δείγματα με υπόστρωμα πυριτίου .Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στην όχι και τόσο καλή επικάλυψη των κωνικών δομών του υποστρώματος με τα πυκνά φύλλα γραφενίου όπως αναφέρθηκε και παραπάνω καθώς και στη διαφορετική αγωγιμότητα που προσδίδει στο υπόστρωμα πυριτίου η επικάλυψη με χρυσό.

Από τα παραπάνω διαφαίνεται ότι ο προσανατολισμός των φύλλων γραφενίου που προκύπτει από την αναλογία 10% γραφενίου, 90% πολυστυρενίου στο διάλυμα που εναποτίθεται στο υπόστρωμα είναι η αποδοτικότερη σε υπόστρωμα πυριτίου με μικροακίδες, ενώ χρειάζεται περαιτέρω έρευνα όσον αφορά τα υλικά που χρησιμοποιούνται για βελτίωση του υποστρώματος του πυριτίου καθώς και τις αλλαγές που επιφέρουν στις ηλεκτρικές του ιδιότητες.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα και Μελλοντική Έρευνα

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών (πολυμερούς- νανοδομών) για εφαρμογές σε δύο τομείς της ηλεκτρονικής όπως είναι η ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και οι διατάξεις εκπομπής πεδίου.

Αρχικά για την ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων χρησιμοποιήθηκαν συζυγή πολυμερή ως φωτοενεργό υπόστρωμα. Έγιναν μελέτες για την κατάλληλη επιλογή των συνθηκών που θα επιφέρουν την μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση (ταχύτητα περιστροφής του φωτοενεργού στρώματος πάνω στην επιφάνεια του πολυμερούς, θερμοκρασία για τη διαδικασία της ανόπτησης πριν και μετά την εναπόθεση του ενεργού στρώματος). Πειράματα χρονικής γήρανσης πραγματοποιήθηκαν επίσης στα δείγματα με απώτερο σκοπό να διερευνηθεί ο χρόνος ζωής τους και μέχρι πότε είναι ικανά και λειτουργικά για να αποδίδουν. Τέλος, μελετήθηκε η ενίσχυση του φωτοενεργού στρώματος με προσθήκη νανοσωματιδίων που αποτελεί το επόμενο βήμα έρευνας και μελέτης στον τομέα των οργανικών φωτοβολταϊκών.

Στη συνέχεια για την ανάπτυξη διατάξεων εκπομπών πεδίου χρησιμοποιήθηκε ένα μονοστρωματικό επίπεδο γραφίτη το γραφένιο το οποίο απομονώθηκε μόλις το 2004 και φέτος η επεξεργασία του γραφενίου έδωσε το Νόμπελ φυσικής στους καθηγητές του Πανεπιστημίου του Manchester A.Geim και K.Novoselov. Το γραφένιο είναι ένα ολοκαίνουριο υλικό και οι ιδιότητες μπορεί να φανούν πολύ χρήσιμες σε όλους τους τομείς της ηλεκτρονικής.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η συνεισφορά του γραφενίου σε υποστρώματα χαραγμένα με λέιζερ έτσι ώστε να δημιουργηθούν αιχμηρές επιφάνειες για καλύτερη εκπομπή πεδίου. Έγιναν μελέτες όσων αφορά τον εμπλουτισμό διάφορων υποστρωμάτων με διάλυμα διαφορετικής περιεκτικότητας γραφενίου και του πολυμερούς πολυστυρενίου καθώς και διαφορετική πυκνότητας των φύλλων γραφενίου.

8.1 Συμπεράσματα από την ανάπτυξη καινοτόμων οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων

Για την ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων μελετήθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες ανάπτυξης του φωτοενεργού υποστρώματος (P3HT-PCBM) μεταβλήθηκαν ο παράγοντας της ταχύτητας περιστροφής και η θερμοκρασία κάτω από την οποία πραγματοποιείται η θερμική ανόπτηση πριν και μετά την εναπόθεση του ηλεκτροδίου καθόδου (αλουμίνιο).

Αρχικά έγιναν πειράματα με διαφορετική ταχύτητα περιστροφής της διαδικασίας επίστρωσης εκ περιστροφής (spin coating) του φωτοενεργού στρώματος (P3HT-PCBM) πάνω στο πολυμερικό δείγμα Βρέθηκε ότι για ταχύτητα περιστροφής 800rpm για 1 λεπτό παρουσιάζονται τα καλύτερα αποτελέσματα και η τιμή της πυκνότητας ρεύματος φτάνει μέχρι και 4.4 mA/cm^2.

Στην συνέχεια έγιναν μεταβολές στη θερμοκρασία ανόπτησης έτσι ώστε να καταλήξουμε στη καλύτερη δυνατή παραγωγή φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Με την επιβολή της θερμοκρασίας ανόπτησης στους 80^0C/15min λαμβάνονται οι υψηλότερες τιμές στη τάση ανοιχτοκύκλωσης με 0.42V, στον συντελεστή πλήρωσης με 0.42 και με εκατοστιαία ενεργειακή απόδοση να φτάνει στο 0.66%. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιήθηκε ως σημείο αναφοράς το δείγμα που κατεργάστηκε στους 55^0C/15min επειδή η θερμοκρασία ανόπτησης πλησιάζει τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή του φωτοενεργού στρώματος, του χλωροφορμίου, που είναι 61.2^0C.

Στη συνέχεια, έγινε μεταβολή στη διαδικασία της θερμικής ανόπτησης μετά την εναπόθεση του αλουμινίου όπου παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση στους 75^0C/5λεπτά με την εκατοστιαία ενεργειακή απόδοση να αυξάνεται κατά

11 φορές και να φτάνει στο 1.20% από 0.11%, ενώ η πυκνότητα ρεύματος και το ρεύμα βραχυκύκλωσης σημειώνουν αύξηση κατά πέντε φορές σε σχέση με το δείγμα το οποίο δεν υπέστει διεργασία ανόπτησης μετά την εναπόθεση του αλουμινίου δίνοντας, 5.19 mA/cm^2 και 2.18 mA αντίστοιχα.

Στη συνέχεια νοθεύσαμε το ενεργό στρώμα με πλασμονικά μεταλλικά νανοσωματίδια έτσι ώστε να αυξήσουμε την αποδοτικότητα των διατάξεων .Με την ενίσχυση των νανοσωματίδιων, παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στην εκατοστιαία ενεργειακή απόδοση του συστήματος δίνοντας απόδοση 1,86% για την προσθήκη νανοσωματιδίων χρυσού και 2.9% για την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου που είναι η καλύτερη απόδοση των φωτοβολταικών στοιχείων που δημιουργήσαμε. Η παρατηρούμενη βελτίωση αποδίδεται στις μοναδικές οπτικές ιδιότητες των επαγόμενων περιοχών από τα μεταλλικά νανοσωματίδια που οδήγησε σε μια αισθητή αύξηση της παραγωγής φωτορεύματος.

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία επιλογής των κατάλληλων συνθηκών για την καλύτερη παρασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων, πραγματοποιήθηκε στα δείγματα χρονική γήρανση, μια διαδικασία κατά την οποία το δείγμα παραμένει εκτεθειμένο σε φωτεινό περιβάλλον (με χρήση ηλιακού προσομοιωτή) για 45 ή 65 ώρες παρατηρώντας τις μεταβολές και τις μεταπτώσεις στα ηλεκτρικά του χαρακτηριστικά. Για την πραγμάτωση της διαδικασίας της χρονικής γήρανσης χρειάστηκε να ενθυλακώσουμε (encapsulation) το δείγμα μέσα σε περιβάλλον αζώτου (glove box). Η «ενθυλάκωση» γίνεται προκειμένου να προστατευθεί το ενεργό στρώμα από όλα τα στοιχεία της ατμόσφαιρας που μπορούν να προκαλέσουν τη διάβρωσή του. Οι μετρήσεις παίρνονταν κάθε 30 λεπτά, αυτόματα, μέσω προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή B1500A (Semiconductor Device Analyzer) της Agilent Technologies.

Από τα αποτελέσματα χρονικής γήρανσης παρατηρήθηκε ότι το δείγμα χωρίς νανοσωματίδια παρουσιάζει μια εκθετική πτωτική τάση της πυκνότητα του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, καταλήγοντας σε μηδενική απόδοση και με το ρεύμα να αγγίζει στο μηδέν όταν πλέον έχουν περάσει οι 30 ώρες. Το φωτοβολταϊκό στοιχείο του οποίου το ενεργό υπόστρωμα έχει νοθευτεί με νανοσωματίδια χρυσού η απόδοση του φθίνει εκθετικά και μειώνεται πολύ κατά τις πρώτες ώρες όμως η τάση ανοιχτοκύκλωσης καθώς και ο συντελεστής πλήρωσης παραμένουν σε πολύ μεγάλο ποσοστό κοντά στις αρχικές τους τιμές ενώ το φωτοβολταϊκό στοιχείο συνεχίζει να παράγει έστω και λίγο ρεύμα ακόμα και μετά από 65 ώρες. Σε αντίθεση στο φωτοβολταϊκό στοιχείο του οποίου το ενεργό υπόστρωμα έχει νοθευτεί με νανοσωματίδια αργύρου όλες οι παράμετροι φθίνουν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου ενώ το φωτοβολταϊκό στοιχείο σταματάει να παράγει ρεύμα μετά από 45 ώρες αδιάλειπτης λειτουργίας.

8.2 Μελλοντική Έρευνα για την ανάπτυξη καινοτόμων οργανικών φωτοβολταΐκών διατάξεων

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά αποτελούν μια σχετικά καινούρια κατηγορία φωτοβολταΐκών τα οποία προς το παρόν παρουσιάζουν μικρή απόδοση μετατροπής ενέργειας αλλά να αναμένεται να συγκεντρώσουν το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον τα επόμενα χρόνια επειδή είναι ασυναγώνιστα από την άποψη του κόστους, της ταχύτητας και της απλότητας. Αποτελεί τη μόνη φωτοβολταϊκή τεχνολογία που προσφέρει ενδεχομένως μια πειστική λύση στο πρόβλημα του υψηλού κόστους παραγωγής ενέργειας από μη ορυκτά καύσιμα.

Η βελτίωση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταΐκών θα πρέπει αρχικά να βασιστεί στη βελτίωση των υλικών που αποτελών την βασική δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού. Αρχικά η χρησιμοποίηση του ΙΤΟ ως ηλεκτρόδιο ανόδου είναι πολύ χρήσιμη .για ερευνητικούς σκοπούς αλλά σε εφαρμογές φωτοβολταΐκών μεγάλης κλίμακας παρουσιάζονται πολλές ασυμβατότητες ενώ παράλληλα τον τελευταίο καιρό έχουν γίνει προσπάθειες αντικατάστασης του με το οξείδιο του γραφενίου .Επομένως η εύρεση ενός υλικού με υψηλό φράγμα δυναμικού (work function) που θα χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο ανόδου πρέπει να αποτελέσει πρωτεύον ερευνητικός στόχος. Έπειτα βελτίωση μπορεί να επέλθει και από την χρησιμοποίηση διαφορετικών πολυμερών που να δημιουργούν μεγαλύτερο χάσμα ετεροένωσης σε σχέση με τα πολυμερή P3HT-PCBM.

Στην συνέχεια περαιτέρω έρευνα πρέπει να διεξαχθεί για τον τρόπο εισαγωγής των νανοσωματιδίων για την βελτίωση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταΐκών. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η διασπορά τους στο φωτοενεργό στρώμα ενώ στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί μέθοδοι όπου τα νανοσωματίδια είναι διεσπαρμένα στη διεπιφάνεια μεταξύ του PEDOT:PSS και του P3HT:PCBM, ενώ μια άλλη αρχιτεκτονική είναι η επίστρωση στρώματος νανοσωματιδίων πριν την εναπόθεση του στρώματος PEDOT:PSS.

Ταυτόχρονα μπορεί να γίνει έρευνα για τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία νανοσωματιδίων. Στην παρούσα εργασία έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο ο άργυρος και ο χρυσός ενώ έρευνα μπορεί να γίνει και για την χρησιμοποίηση άλλων μετάλλων.

Τέλος τροφή για περαιτέρω έρευνα μπορεί να δώσουν .περαιτέρω μελέτες; για την χρονική γήρανση χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τρόπους ενθυλάκωσης των δειγμάτων από αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η «ενθυλάκωση» γίνεται προκειμένου να προστατευθεί το ενεργό στρώμα από όλα τα στοιχεία της ατμόσφαιρας που μπορούν να προκαλέσουν τη διάβρωσή του. Οι μετρήσεις του φαινομένου της γήρανσης έδειξαν μια σημαντική βελτίωση στο χρόνο ζωής του κελιού, μολαταύτα τα χαρακτηρίστηκα έφθιναν αισθητά. Παρά το ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δεν στέφθηκε με καθαρή επιτυχία, προσπάθειες αξίζει να γίνουν για τη βελτίωση αυτής και εύρεσης άλλων μεθόδων.

8.3 Συμπεράσματα από την ανάπτυξη καινοτόμων διατάξεων εκπομπών πεδίου

Η ανακάλυψη του γραφενίου έδωσε μεγάλη ώθηση στην έρευνα και την ανάπτυξη μίας μεγάλης ποικιλίας εφαρμογών στον τομέα της ηλεκτρονικής. Η εκπομπή πεδίου, που αποτελεί τη βάση για δημιουργία εύκαμπτων οθονών είναι μια τεχνική που επωφελείται από αυτή την ανάπτυξη. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η εκπομπή πεδίου από διάφορα υποστρώματα χαραγμένα με λέιζερ, ώστε να έχουν δημιουργηθεί αιχμηρές ακίδες και εμπλουτιστεί με νανο-φυλλίδια γραφενίου διαφορετικής πυκνότητας και αναμεμιγμένα με διαφορετική ποσότητα του πολυμερούς πολυστυρενίου ώστε να δώσουν την κατάλληλη κλίση στα φύλλα του γραφενίου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εργασία αυτή δείχνουν ότι μπορούν να παραχθούν πολύ αποδοτικοί κάθοδοι εκπομπής πεδίου με μια απλή διαδικασία χωρίς να απαιτείται περίπλοκος εξοπλισμός.

Επιπρόσθετα δείξαμε ότι μπορούμε να φτιάξομε αποτελεσματικές καθόδους εκπομπής με μια απλή ιεραρχική διαδικασία ανάπτυξης.

Αρχικά μελετήθηκε η διαφορετική περιεκτικότητα από φύλλα γραφενίου και του πολυμερούς πολυστιρενίου και παρατηρήθηκε ότι καλύτερα αποτελέσματα υπάρχουν όταν υπάρχει περιεκτικότητα 10% γραφενίου - 90% πολυστιρενίου.

Στη συνέχεια .μελετήθηκε ο ρόλος που έχει η πυκνότητα των φύλλων γραφενίου στην εκπομπή πεδίου και περιέργως παρατηρήθηκε ότι καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το δείγμα που έχει εμπλουτιστεί με αραιά φύλλα γραφενίου. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα φύλλα γραφενίου επικάθονται στο υπόστρωμα σε τυχαίες κλίσεις και η συνεισφορά τους αλληλοαναιρείται.

Έπειτα εξετάστηκε ο ρόλος που έχει η πυκνότητα των φύλλων γραφενίου σε υπόστρωμα μίγματος χρυσού και πυριτίου. και φάνηκε ότι καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται όταν το υπόστρωμα έχει εμπλουτιστεί με πυκνά φύλλα πυριτίου ενώ η ύπαρξη δομών περιεκτικότητας 10% γραφενίου και 90% πολυστιρενίου χειροτερεύουν ελαφρώς την παραγωγή ρεύματος. Αυτό το αποτέλεσμα για το επικαλυμμένο υπόστρωμα πυριτίου με χρυσό μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική αγωγιμότητα που προσδίδει ο χρυσός στο υπόστρωμα πυριτίου.

8.4 Μελλοντική Έρευνα για την ανάπτυξη καινοτόμων διατάξεων εκπομπής πεδίου

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη νέων διατάξεων εκπομπής πεδίου χρησιμοποιώντας διάφορα υποστρώματα εμπλουτισμένα με νανο-φυλλίδια γραφενίου διαφορετικής πυκνότητας..Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας είναι ενθαρρυντικά αλλά πρέπει να γίνει ακόμα πολλή ερευνητική δουλειά για τη δημιουργία εμπορικών εφαρμογών που να χρησιμοποιούν τις εκπληκτικές ικανότητες του νέου υλικού του γραφενίου.

Αρχικά χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για να βελτιωθεί το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται .όσων αφορά τη σύσταση του αφού όπως είδαμε μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε απλό πυρίτιο είτε κάποιο άλλο υλικό που να βελτιώνει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του πυριτίου αυξάνοντα έτσι ην αγωγιμότητα του υποστρώματος.

Στη συνέχεια πρέπει να καθοριστεί ο βέλτιστος τρόπος δημιουργίας των μικροακίδων με λέιζερ πάνω στο υπόστρωμα αφού η γεωμετρική δομή του υποστρώματος επηρεάζει πάρα πολύ τον συντελεστή ενίσχυσης της εκπομπής πεδίου. Γενικότερα, ενδιαφέρον πρέπει να υπάρξει και στην δημιουργία εκπομπών πεδίου με συγκεκριμένη δομή μικροακίδων ώστε να μεγιστοποιείται ο συντελεστής ενίσχυσης.

Στη συνέχεια πρέπει να διερευνηθεί παραπάνω η συνεισφορά του γραφενίου στην εκπομπή πεδίου αφού όπως είδαμε στην παρούσα εργασία μπορεί να τη βελτιώσει σημαντικά με την μίξη του με κάποιο πολυμερές που να του δίνει την καλύτερη δυνατή κλίση εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα. Ταυτόχρονα θα πρέπει να διερευνηθεί με τη χρήση του μικροσκοπίου SEM ποια είναι η καλύτερη κλίση επικάθισης των φύλλων γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα.

Τέλος, περαιτέρω έρευνα χρειάζεται και η μέθοδος επεξεργασίας των μετρήσεων που ακολουθείται. Η εξίσωση του Fowler-Nordheim έχει επανειλημμένως αναφερθεί σε εργασίες που μελετούν την εκπομπή πεδίου από ημιαγωγούς ή από σύνθετα στερεά αλλά το μονοδιάστατο γεωμετρικό μοντέλο που χρησιμοποιεί αποτελεί καλή προσέγγιση μόνο όταν η διαχωριστική επιφάνεια είναι επίπεδη, οπότε δεν υπάρχει εξάρτηση από τους άξονες άλλων κατευθύνσεων, Επομένως σε εφαρμογές όπως η εκπομπή πεδίου από υποστρώματα που έχουν χαραχθεί από λέιζερ και έχουν δημιουργηθεί μικρές κωνικές δομές θα πρέπει η εξίσωση του Fowler-Nordheim να επεκταθεί έτσι ώστε να μπορεί να προσομοιωθούν τέτοια τρισδιάστατα προβλήματα. Αρκετές μελέτες έχουν γίνει μέχρι τώρα σε αυτόν τον τομέα αλλά ακόμα δεν έχει καθιερωθεί μια καθολική μεθοδολογία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων εκπομπής πεδίου από γραφιτικές καθόδους.

Παράρτημα Α

Περιγραφή του τρόπου λειτουργίας του Origin

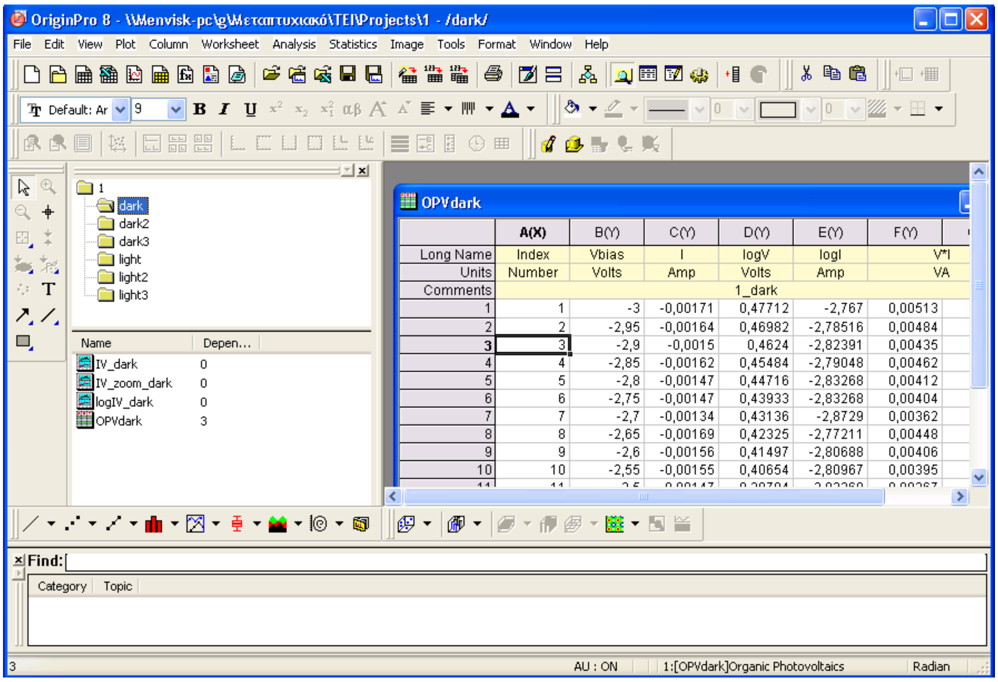
Α.1 Παρουσίαση βασικών λειτουργιών του Origin

Το Origin είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο εύχρηστο πρόγραμμα για ανάλυση δεδομένων και δημιουργίας γραφικών παραστάσεων και απευθύνεται κυρίως σε επιστήμονες και μηχανικούς. Δημιουργεί δισδιάστατες και τρισδιάστατες γραφικές παραστάσεις, εκτελεί στατιστικές αναλύσεις, αναλύσεις παλινδρόμησης, αναλύσεις επεξεργασίας σήματος και εικόνας κ.α.

Στην παρούσα εργασία το Origin χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και για την επεξεργασία των μετρήσεων εκπομπής πεδίου.

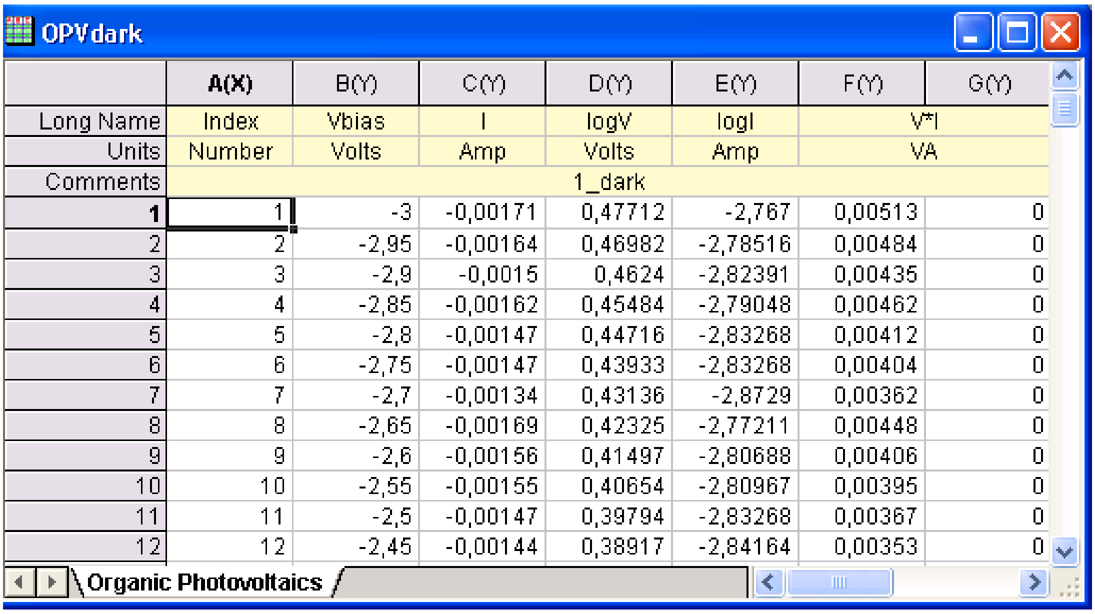
Στην πλατφόρμα του Origin όλες οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται από τον χρήστη για την διεκπεραίωση των εργασιών του είναι σε μορφή αντικειμένων της γλώσσας προγραμματισμού OriginC. Με αυτό τον τρόπο ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να επέμβει και να τροποποιήσει οποιαδήποτε λειτουργία του Origin. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά τα αντικείμενα Αρχείο Εργασίας(Project File), Βιβλίο Εργασίας(Workbook) και γραφική παράσταση (Graph).

Το πρώτο αντικείμενο που θα αντιμετωπίσει κάποιος όταν ενασχοληθεί με το Origin είναι το Project File. Το Project File είναι ένας χώρος που μπορούν να αποθηκευτούν όλα τα στοιχεία που χειρίζεται ο χρήστης (βιβλία εργασίας, φύλλα εργασίας, γραφικές παραστάσεις, πίνακες) με τη μορφή φακέλων. Οι φάκελοι διαρθρώνονται σε μορφή δένδρου με τον πρώτο φάκελο να περιέχει όλους τους υπόλοιπους και να αναφέρεται σε όλο το project ενώ οι υποφάκελοι ενσωματώνονται για την δημιουργία των διάφορων διαδικασιών που θέλει ο χρήστης.



Σχήμα Α.1 Παράθυρο λειτουργίας του Origin

Το βιβλίο εργασίας (WorkBook) είναι η βασική δομή που χρησιμοποιεί το Origin για την οργάνωση των δεδομένων. Κάθε ένα βιβλίο εργασίας αποτελείται από ένα ή περισσότερα φύλλα εργασίας (WorkSheet). Κάθε φύλλο εργασίας περιλαμβάνει συνήθως μία ή περισσότερες στήλες από δεδομένα. Οι στήλες στο Origin έχουν διαφορετικούς τύπους X, Y, Z, yError, που αντιπροσωπεύουν τον προσδιορισμό των αξόνων για τη δημιουργία γραφήματος.



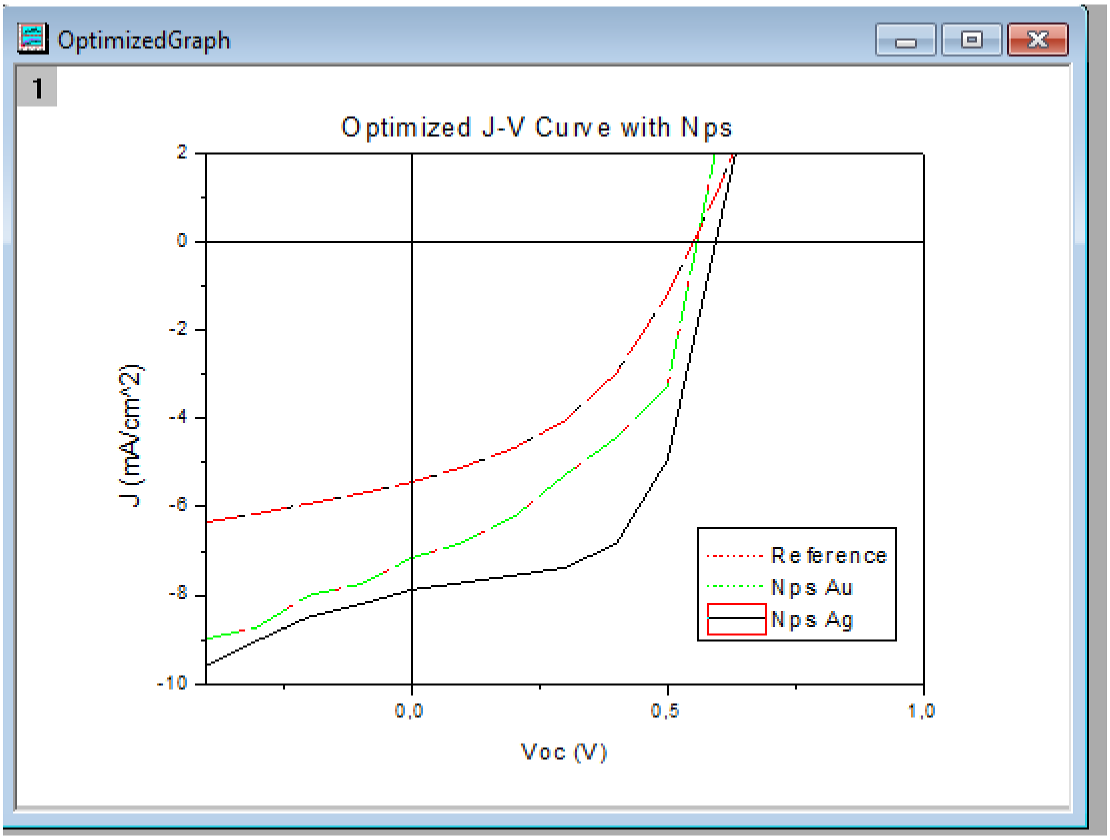
OPVdark

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Index	Vbias	I	logV	logI	V*I	
Units	Number	Volts	Amp	Volts	Amp	VA	
Comments				1_dark			
1	1	-3	-0,00171	0,47712	-2,767	0,00513	0
2	2	-2,95	-0,00164	0,46982	-2,78516	0,00484	0
3	3	-2,9	-0,0015	0,4624	-2,82391	0,00435	0
4	4	-2,85	-0,00162	0,45484	-2,79048	0,00462	0
5	5	-2,8	-0,00147	0,44716	-2,83268	0,00412	0
6	6	-2,75	-0,00147	0,43933	-2,83268	0,00404	0
7	7	-2,7	-0,00134	0,43136	-2,8729	0,00362	0
8	8	-2,65	-0,00169	0,42325	-2,77211	0,00448	0
9	9	-2,6	-0,00156	0,41497	-2,80688	0,00406	0
10	10	-2,55	-0,00155	0,40654	-2,80967	0,00395	0
11	11	-2,5	-0,00147	0,39794	-2,83268	0,00367	0
12	12	-2,45	-0,00144	0,38917	-2,84164	0,00353	0

Organic Photovoltaics

Σχήμα Α.2 Παράθυρο Βιβλίου Εργασίας του Origin

Η γραφική παράσταση εμφανίζεται σε ένα παράθυρο όπου περιγράφονται σχηματικά τα δεδομένα και η ανάλυση του χρήστη. Τα παράθυρα των γραφικών παραστάσεων μπορούν να περιέχουν ένα γράφημα σε ένα επίπεδο (graph layer) ή πολλά γραφήματα σε πολλαπλά επίπεδα. Το επίπεδο του γραφήματος είναι η θεμελιώδης μονάδα κάθε γραφικής παράστασης στο Origin και αποτελείται από ένα σύνολο τιμών για κάθε άξονα για μία ή περισσότερες στήλες δεδομένων ενώ συμπεριλαμβάνει άλλα μικρότερα αντικείμενα όπως τη δημιουργία ονομάτων στους άξονες, το χρωματισμό των αποτελεσμάτων τη δημιουργία κουμπιών κ.α. Τα επίπεδα του γραφήματος μπορούν να δημιουργηθούν, να ταξινομηθούν, και να κινηθούν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, στοιχείο που επιτρέπει στο χρήστη την εύκολη σχεδίαση των δεδομένων του.



Σχήμα Α.3 Παράθυρο γραφικής παράστασης του Origin

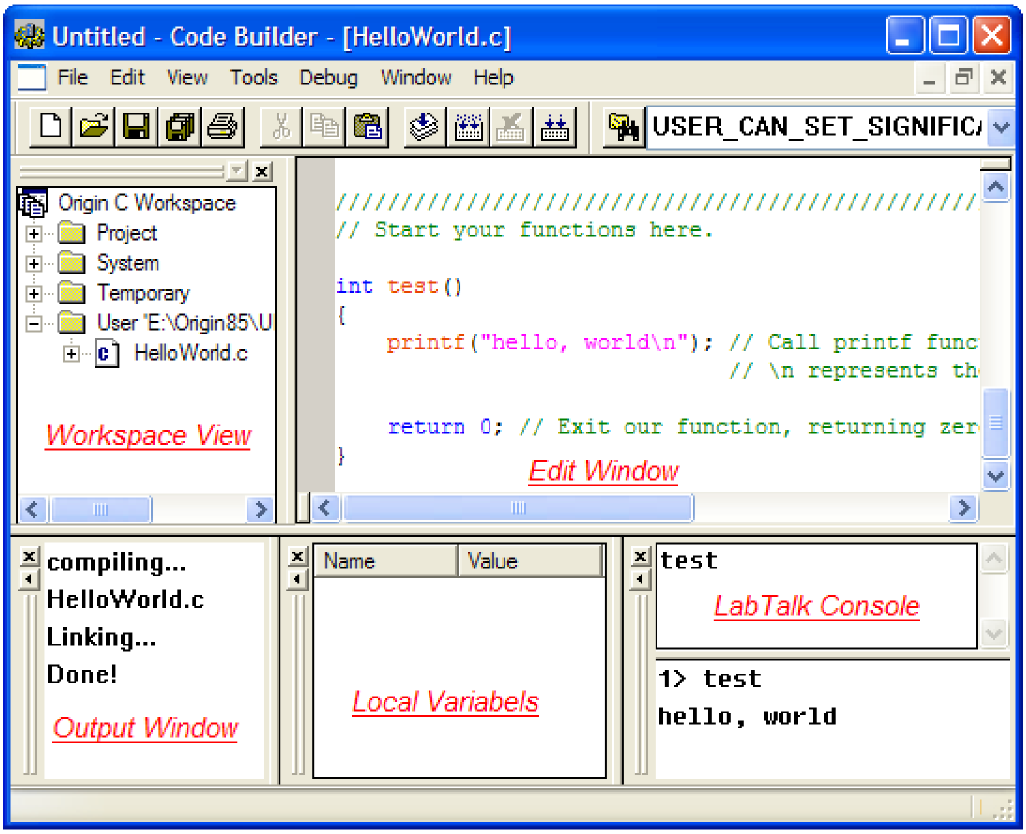
Α.2 Προγραμματισμός στο Origin

Το μαθηματικό εργαλείο Origin περιλαμβάνει δύο προγραμματιστικές γλώσσες κάθε μια με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Η OriginC είναι μια υψηλού επιπέδου γλώσσα, που μεταγλωττίζεται πλήρως και είναι βασισμένη στο πρότυπο συντακτικό τρόπο συγγραφής προγραμμάτων ANSI C. Ταυτόχρονα περιλαμβάνει μερικά στοιχεία από κάποιες παράγωγες γλώσσες της C και πιο συγκεκριμένα από τις C++ και C#.

Η LabTalk είναι μια γλώσσα για συγγραφή μικρών προγραμμάτων που μεταγλωττίζεται μόνο από το Origin και χρησιμοποιείται για να δημιουργηθούν διάφορα αντικείμενα που χρησιμοποιεί το Origin όπως φύλλα εργασίας, γραφήματα και άλλα.

Τα προγράμματα που γράφονται σε OriginC αναπτύσσονται στο ενσωματωμένο περιβάλλον ανάπτυξης λογισμικού του Origin **(**Integrated Development Environment,IDE**)** που ονομάζεται Code Builder και περιλαμβάνει ένα περιβάλλον εγγραφής του πηγαίου κώδικα, ένα παράθυρο χώρου εργασίας, το μεταγλωττιστή, ένα πρόγραμμα που μετασχηματίζει τον κώδικα σε γλώσσα μηχανής ώστε να εκτελείται από τον υπολογιστή και ένα εργαλείο αποσφαλμάτωσης του κώδικα όπου βοηθάει τον προγραμματιστή για την διόρθωση τυχών λαθών του προγράμματος. Στο περιβάλλον του Code Builder όπως φαίνεται και στο Σχήμα Α.4 υπάρχει ακόμα ένα παράθυρο όπου ενημερώνεται ο προγραμματιστής για την κατάσταση του προγράμματος καθώς και ποιες τιμές παίρνουν οι μεταβλητές που έχει ορίσει. Τέλος το πρόγραμμα μπορεί να εκτελεσθεί καλώντας το όνομα της κύριας συνάρτησης που χρειάζεται κάθε φορά από την κονσόλα LabTalk και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο παράθυρο κάτω από την κονσόλα.

Η χρησιμοποίηση της OriginC επιτρέπει στους προγραμματιστές να εκμεταλλευθούν πλήρως την εισαγωγή και το χειρισμό στοιχείων του Origin, να δημιουργήσουν μια γραφική παράσταση, να αναλύσουν καλύτερα τα δεδομένα και πολλά περισσότερα. Οι εφαρμογές που δημιουργούνται με την OriginC εκτελούνται πολύ γρηγορότερα από εκείνες που δημιουργούνται με τη LabTalk γλώσσα.



Σχήμα Α.4 Επεξήγηση περιβάλλοντος Code Builder

Α.3 Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών διατάξεων στο Origin

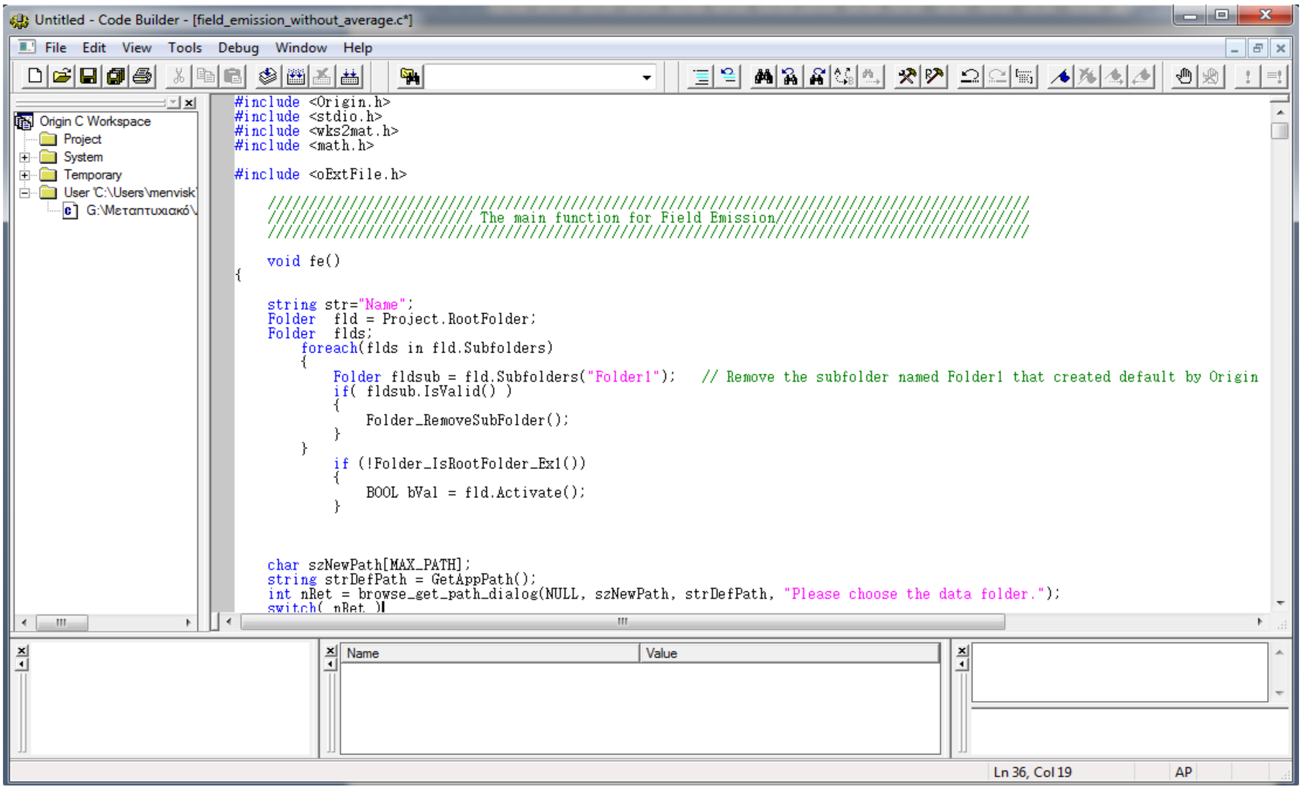
Παρακάτω περιγράφεται το πρόγραμμα που υλοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων στο Origin με την γλώσσα OriginC.

Αρχικά το πρόγραμμα ζητάει από τον χρήστη να εισάγει τα δεδομένα I-V που παράγει η μέτρηση της διάταξης είτε σε μορφή στηλών δεδομένων είτε σε μορφή γραφικής παράστασης είτε επιλέγοντας το κατάλληλο αρχείο (.csv) που έχει δημιουργηθεί από τον Semiconductor Device Analyzer. Μαζί με τα δεδομένα ο χρήστης εισάγει και κάποια στοιχεία από τη διαδικασία της μέτρησης όπως το όνομα που έχει δοθεί στη διάταξη καθώς και τις συνθήκες που έγινε η μέτρηση (σε συνθήκες σκότους ή φωτός) .Το όνομα της διάταξης ορίζεται να είναι το όνομα του project στο Origin ενώ οι συνθήκες δημιουργούν υποφακέλους όπου αποθηκεύονται τα κατάλληλα αποτελέσματα.

Στη συνέχεια αποθηκεύονται τα δεδομένα σε ένα βιβλίο εργασίας του Origin δημιουργείται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V σε γραμμική και λογαριθμική κλίμακα και υπολογίζονται τα σημεία λειτουργίας της φωτοβολταϊκής διάταξης $I=I_{sc}$ (για $V=0$), $V=V_{oc}$ (για $I=0$) και το μέγιστο σημείο λειτουργίας στο τέταρτο τεταρτημόριο ($|I_{max}|$, V_{max}).

Έπειτα υπολογίζονται κάποια σημαντικά μεγέθη, όπως η πυκνότητα ρεύματος, η μέγιστη ισχύς, ο συντελεστής πλήρωσης, και η απόδοση της διάταξης. Επίσης σχηματίζονται μια καμπύλη μεγεθυμένη από J_{sc} έως V_{oc} καθώς και η χαρακτηριστική καμπύλη J-V για καλύτερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων.

Μετά το τέλος τον υπολογισμών τα στοιχεία αποθηκεύονται αυτόματα σε ένα προκαθορισμένο μέρος του δίσκου για ασφάλεια ενώ στη συνέχεια το πρόγραμμα ζητάει από το χρήστη να αποθηκεύσει σε όποιο μέρος θέλει τα αποτελέσματα χρησιμοποιώντας χρηστικά ονόματα που περιέχουν τον αριθμό του δείγματος και την διαδικασία μέτρησης (με σκοτάδι ή με φως). Παρακάτω παρατίθεται ένα στιγμιότυπο του προγράμματος στον Code Builder.



Σχήμα Α.5 Στιγμιότυπο του προγράμματος χαρακτηρισμού των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων στον Code Builder

Α.4 Χαρακτηρισμός διατάξεων εκπομπής πεδίου στο Origin

Παρακάτω περιγράφεται το πρόγραμμα που υλοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των διατάξεων εκπομπής πεδίου στο Origin με την γλώσσα OriginC.

Αρχικά ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να επιλέξει τη θέση που βρίσκονται τα δεδομένα (.dat αρχεία) που έχουν μετρηθεί από τα προγράμματα της Qbasic για την εκπομπή πεδίου των διατάξεων. Το πρόγραμμα είναι σε θέση να επεξεργαστεί όσες μετρήσεις υπάρχουν στον υποδειγμένο από τον χρήστη φάκελο.

Στη συνέχεια αποθηκεύονται τα δεδομένα σε ένα βιβλίο εργασίας του Origin χρησιμοποιώντας κατάλληλες στήλες για κάθε μέτρηση, υπολογίζεται το πεδίο κατωφλίου E_{th}, το οποίο υπολογίζεται ως το πεδίο που υπερκαλύπτουν τα ηλεκτρόνια για να παράγουν ρεύμα μεγαλύτερο από 3pA και δημιουργούνται οι αντίστοιχες καμπύλες I-V σε γραμμική και λογαριθμική κλίμακα.

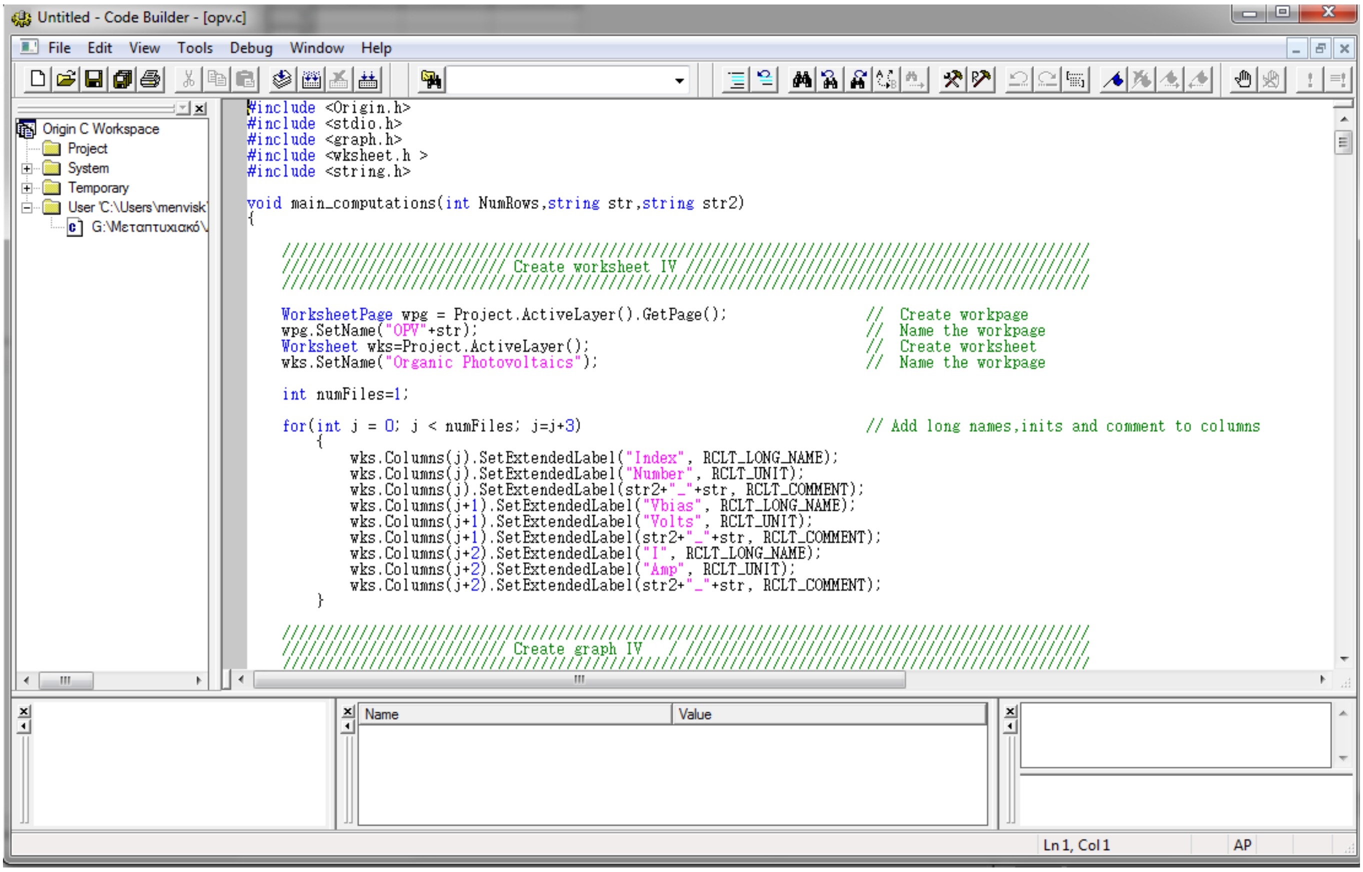
Έπειτα ζητείται από τον χρήστη να καθοριστεί η απόσταση ανόδου-δείγματος και υπολογίζεται η εξίσωση Fowler-Nordheim με την δημιουργία της καμπύλης $\ln(J/E^2)$-1/E αντίστοιχα για κάθε μέτρηση.

Λόγω του ότι η καμπύλη που προκύπτει από την εξίσωση $\ln(J/E^2)$-1/E δεν είναι γραμμική σε όλο το εύρος των τιμών του πεδίου, έγινε προσπάθεια να μειωθεί το εύρος του πεδίου έτσι ώστε να υπάρχει γραμμική εξάρτηση των ποσοτήτων αυτών και να βρεθεί η πραγματική περιοχή Fowler-Nordheim όπου ισχύει η θεωρητική εξίσωση.

Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκε το σημείο όπου αλλάζει η καμπυλότητα της συνάρτησης με τον υπολογισμό της δεύτερης παράγωγου της συνάρτησης $\ln(J/E^2)$-1/E και στη συνέχεια υπολογίστηκε ο συντελεστής ενίσχυσης β βρίσκοντας τη γραμμική εξάρτηση των ποσοτήτων $\ln(J/E^2)$,1/E στην αποκομμένη σωστή περιοχή.

Τέλος δημιουργείται ένα βιβλίο εργασίας στο οποίο εγγράφονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της επεξεργασίας και το συνολικό project αποθηκεύεται αυτόματα σε ένα προκαθορισμένο μέρος του δίσκου.

Παρακάτω παρατίθεται ένα στιγμιότυπο του προγράμματος στον Code Builder.



Σχήμα Α.6 Στιγμιότυπο του προγράμματος για τον χαρακτηρισμό των διατάξεων εκπομπής πεδίου στον Code Builder

Παράρτημα Β

Υπολογισμός του συντελεστή ενίσχυσης β από την κλίση της ευθείας Fowler-Nordheim

Στο παράρτημα Β γίνεται μια μαθηματική ανάλυση του τρόπου υπολογισμού του συντελεστή ενίσχυσης β από την κλασική εξίσωση των Fowler-Nordheim[28].

Από θεωρία [62] ξέρουμε ότι η πυκνότητα του ρεύματος αποτελεί την ποσότητα του ρεύματος ανά περιοχή και ότι το δυναμικό ορίζεται ως τάση ανά απόσταση ($J = \frac{\mathrm{I}}{area}$ (B.1) και $\varepsilon = \frac{Volts}{distance}$ (B.2))

Η συνάρτηση των Fowler-Nordheim δίνεται από μια περαιτέρω ανάλυση της Σχέσης 5.15 που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 5 την $J = a_{FN} \cdot \beta^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot e^{\frac{-b_{FN}}{\beta \cdot \varepsilon}}$ (B.3) όπου $a_{FN} = \frac{\mathrm{A}}{1{,}1 \cdot \Phi \cdot e^{\frac{9{,}84}{\sqrt{\Phi}}}}$, $b_{FN} = 0{,}94 \cdot \mathrm{B} \cdot \Phi^{\frac{3}{2}}$ με

$\mathrm{A} = 1{,}54 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{AV}^{-2} eV$ και $B = 6{,}83 \cdot 10^{7}\ \mathrm{V} \cdot cm^{-1} \cdot eV^{-3/2}$.

Μετασχηματίζοντας την συνάρτηση Fowler-Nordheim έχουμε

$$\frac{J}{\varepsilon^2} = a_{FN} \cdot \beta^2 \cdot e^{\frac{-b_{FN}}{\beta \cdot \varepsilon}} \quad \Leftrightarrow$$

$$\ln\left(\frac{J}{\varepsilon^2}\right) = \ln\left(a_{FN} \cdot \beta^2 \cdot e^{\frac{-b_{FN}}{\beta \cdot \varepsilon}}\right) \quad \Leftrightarrow$$

$$\ln\left(\frac{J}{\varepsilon^2}\right) = \ln\ a_{FN} \cdot \beta^2 + \ln\left(e^{\frac{-b_{FN}}{\beta \cdot \varepsilon}}\right) \quad \Leftrightarrow$$

$$\ln\left(\frac{J}{\varepsilon^2}\right) = \ln\ a_{FN} \cdot \beta^2 - \frac{b_{FN}}{\beta \cdot \varepsilon} \quad \Leftrightarrow$$

$$\ln\left(\frac{J}{\varepsilon^2}\right) = \ln\ a_{FN} \cdot \beta^2 - \frac{b_{FN}}{\beta} \cdot \frac{1}{\cdot \varepsilon} \quad \text{(B.4)}$$

Θέτοντας στην Β.4 τις μεταβλητές Υ,Χ,α,b όπως παρακάτω έχουμε :

$$Y=\ln\left(\frac{J}{\varepsilon^2}\right),\ \ X=\frac{1}{\varepsilon},\ \ \ln\ a_{FN}\cdot\beta^2\ =b,\ \ -\frac{b_{FN}}{\beta}=a$$

$$Y=b+a\cdot X \qquad \text{(B.5)}$$

Επομένως βρίσκοντας τα α,b από την γραμμική εξάρτηση των Υ,Χ στην σχέση Β.5 έχουμε :

$$-\frac{b_{FN}}{\beta}=a \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\beta=-\frac{b_{FN}}{\alpha} \quad \text{(B.6)}}$$

ή

$$\ln\ a_{FN}\cdot\beta^2\ =b \quad \Leftrightarrow \quad e^{\ln\ a_{FN}\cdot\beta^2}\ =e^b \quad \Leftrightarrow \quad a_{FN}\cdot\beta^2=e^b \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\beta=\sqrt{\frac{e^b}{a_{FN}}}\ \ \text{(B.7)}}$$

όπου οι εξισώσεις Β.6 και Β.7 εκφράζουν τον συντελεστή ενίσχυσης του πεδίου εκπομπής ηλεκτρονίων. Οι παραπάνω σχέσεις χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση των προγραμμάτων χαρακτηρισμού των διατάξεων εκπομπής πεδίου.

Βιβλιογραφία

[1] E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Acad´ emie des Sciences 9 (1839), 561
[2] W. Smith, Nature 7 (1873), 303
[3] W. G. Adams, R. E. Day, Proceedings of the Royal Society London 25 (1876), 113
[4] A. Pochettino, Academy Lincei Rendus 15 (1906), 355
[5] M. Volmer, Annales Physik 40 (1913), 775.
[6] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, Organic photoreceptors for imaging systems, Marcel Dekker, New York, (1993)
[7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, Journal of Applied Physics 25, (1954), 676
[8] J. Zao, A. Wang, M. A. Green, F. Ferrazza, 19.8% efficient ”honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells, Applied Physics Letters 73 (1998), 1991
[9] Rolf Enderlein, Norman J.M. Horing, Fundamentals of semiconductor physics and devices, World Scientific, 1997
[10] Σημειώσεις Ηλεκτρονική Ι , Μπάλας Κωνσταντίνος ,2002, Πολυτεχνείο Κρήτης
[11] Κ. Καγκαράκης, Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία
[12] S.Liu and R.A.Dougal Dynamic multiphysics model for solar array “ IEEE Trans , Energy Convers, vol 17 no.2,pp.285-294, June 2002
[13] Peter Wurfel, Physics of solar cells: From principles to new concepts, WILEY– VCH, 2005
[14] D. Rose, O. Koehler, N. Kaminar, B. Mulligan, D. King, Mass production of PV modules with 18% total-area efficiency and high energy delivery per peak Watt, IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, HI, May (2006), 2018.
[15] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, C-60 thin-film transistors, Applied Physics Letters 67 (1995), 121
[16] J. Meier, J. Sitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, A. Shah, Potential of amorphus and microcrystalline silicon solar cells, Thin Solid Films 451-452, (2004), 518
[17] J. Yang, A. Banerjee, S. Sugiyama, S. Guha, Recent progress in amorphus silicon alloy leading to 13% stable cell efficiency, Conf. Record, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, (1997), 563.
[18] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. Young, B. Egaas, R. Noufi, Diode characteristics in state-of-the art ZnO/CdS/CuIn (1¡x) Gax Se2 solar cells, Progress in Photovoltaics:Research and aplications 13 (2005), 209.
[19] Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura, K. Kushiya, Improvement of VOC upward of 600 mV/cell with CIGS-based absorber prepared by selenization/sulfurization, Conf. Proceedings, 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, October, (2001), 989.
[20] X. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, P. Sheldon, 16.5%-efficient CdS/CdTepolycrystalline thin-film solar cell, Conf. Proceedings, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, October (2001), 995
[21] D. Cunningham, K. Davies, L. Grammond, E. Mopas, N. O'Connor, M. Rubcich, M. Sadeghi, D. Skinner, T. Trumbly, Large area Apollo T M module performance and reliability, Conf. Record, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Alaska, September (2000), 13
[22] E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, Mobility of charge carriers in vapor-phase grown C60 single crystal, Chemical Physiscs Letters 214 (1993), 39
[23] http://www.konarka.com
[24] Y. Chiba, A. Islam, K. Kakutani, R. Komiya, N. Koide, L. Han, High efficiency dye sensitized solar cells, Techincal Digest, 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Shanghai, October (2005), 665.
[25] Nanosolar – The Economic of Printing. http://www.nanosolar.com/economic.htm Media Portfolio:
[26] http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio

[27] J. J. M. Halls, Ph.D. thesis, Cambridge University, 1997.
[28] ‘Electical properties of contact region of polymeric semiconductor devices’ Yevgeni Preezant, PhD Thesis (2004)
[29] Emmanouil Kymakis ,Organic photovoltaic devices based on conjugated polymers and carbon nanotubes, PhD Thesis (2002)
[30] BredasL.J. and Street B. G., Polarons, Bipolarons and Solitons in Conjugated Polymers, Accounts of Chemical Research, 18, 309-315, (1985)
[31] Kittel C. (μετάφραση στα Ελληνικά από τον Παπαγεωργόπουλο Χ.),Εισαγωγή στη φυσική στερεάς κατάστασης, 5η Εκδοση , Εκδόσεις Πνευματικού Αθήνα (1979)
[32] Αλέξόρουλου Δ. Κ. και Βαρώτσου Π., φυσική στερεάς κατάστασης, 1η Εκδοση Εκδόσεις Σαββάλα Αθήνα (1994)
[33] Heeger J. A., Kivelson S., Schrieffer R. J. and Su P. W., Solitons in Conducting Polymers, Reviews of Modern Physics 60, 781-850, (1988)
[34] E. Frankevich, A. Zakhidov, and K. Yoshino, Physical Review B 53, 4498 (1996)
[35] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Plastic solar cells, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 15–26.
[36] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, Science 258 (1992) 1474–1476
[37] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, Semiconducting polymer—buckminsterfullerene heterojunctions—diodes, photodiodes and photovoltaic cells, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 585–587.
[38] J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C.L. Wilkins, Preparation and characterisation of fulleroid and methanofullerene derivatives, J. Org. Chem. 60 (1995) 532–538
[39] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer photovoltaic cells—enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions, Science 270 (1995) 1789–1791.
[40] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, 2.5% Efficient organic plastic solar cells, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 841–843
[41] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by selforganization of polymer blends, Nat. Mater. 4 (2005) 864–868.
[42] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 1617–1622.
[43] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1288–1290.
[44] L.S. Roman, W. Mammo, L.A.A. Pettersson, M.R. Andersson, O. Ingana ¨s, High quantum efficiency polythiophene/C-60 photodiodes, Adv. Mater. 10 (1998) 774–777
[45] L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, O. Ingana ¨s, Modelling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films, J. Appl. Phys. 86 (1999) 487–496.
[46] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solutionbased titanium oxide as and optical spacer, Adv. Mater. 18 (2006) 572–576
[47] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 374–380.
[48] M.C. Scharber, D. Mu ¨ hlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency, Adv. Mater. 18 (2006) 789–794
[49] K. Lee, W.L. Ma, C.J. Brabec, J. Yuen, J.S. Moos, J.Y. Kim, K. Lee, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3619–3623.
[50] B.C. Thompson, J.M.J. Fre ´ chet, Polymer–fullerene composite solar cells, Angew. Chem. Intl. Ed. 47 (2008) 58–77

[51] R. Kroon, M. Lenes, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, B. de Boer, Small band gap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years), Polym. Rev. 48 (2008) 531–582.
[52] J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C.L. Wilkins, Preparation and characterisation of fulleroid and methanofullerene derivatives, J. Org. Chem. 60 (1995) 532–538
[53] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells, Angew. Chem. Intl. Ed. 42 (2003) 3371–3375
[54] M. Lenes, G.J.A.H. Wetzelaer, F.B. Kooistra, S.C. Veenstra, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells, Adv. Mater. 20 (2008) 2116–2119.
[55] K. Okano, T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, G. A. J. Amaratunga,Appl. Phys. Letters 79, 275 (2001)
[56] N. A. Fox, W. N. Wang, T. J. Davis, J. W. Steeds, P. W. May, Appl. Phys. Lett.71, 2337 (1997)
[57] A.Y. Tcherepanov, A.G. Chakhovskol, V.B. Sharov, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 482 (1995).
[58] T. Asano, E. Shibata, D. Sasaguri, K. Makihira, and K. Higa, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 818 (1997).
[59] Y. Saito, S. Uemura, Carbon 38, 169 (2000)
[60] C. A. Spindt, J.Appl.Phys 39, 3504 (1968)
[61] D. Nicolaescu, Romanian Journal of Information Science and Technology 3, 129 (2000)
[62] Young ,Φυσική Τόμος Β ,
[63] [7] R.H. Fowler and L. Nordheim. Proc. R. Soc. A, 119: 173–181 (1928)
[64] H.H.Busta, J.Micromech.Microeng. 2, 43 (1992)
[65] M. Birnbaum, J. Appl. Phys. 36, 3688 (1965)
[66] T.Utsumi, Keynote address-vacuum microelectronics: “What’s new and exciting”, IEEE T-ED 38, 2276 (1991)
[67] E.Jansen, R. Stedman, G.Grossman, H.G. Grimmeiss, Phys. Rev. B 29, 1907
[68] S.Nolte, C.Momma, H.Jacobs, A.Tunnermann, B.N. Chikov, B. Wellegehausen, H.Welling, J.Opt.Soc. Am. B 14, 2716 (1997)
[69] A.K.Jain, V.N.Kulkarni, D.K.Sood, J.S.Uppol, J.Appl.Phys 52, 4882 (1981)
[70] J.F.Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, Phys. Rev. B 27, 1155 (1983)
[71] J.F.Young, J.E. Sipe, H.M. van Driel, Phys. Rev. B 30(4) , 2001, 1984
[72] M. Henyk, N. Vogel, D. Wolfframmm, A. Tempel, J. Reif, Appl. Phys. A 69, S355 (1999)
[73] D.von der Linde, K.Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, Appl. Surf. Sci. 109/110, 1 (1997)
[74] A.C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Mourane, G. Mourou, Phys. Rev. Lett. 82, 3883 (1999)
[75] P.C.Becker, H.L.Fragnito, C.H.Brito Cruz, R.L. Fork, J.E. Cunningham,J.E.Henry, C.V.Shank, Phys. Rev. Lett. 61, 1647 (1988)
[76] R.Waters, B.Van. Zeghbroeck, Appl. Phys. Lett. 75, 2410 (1999)
[77] http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube
[78] http://www.fkf.mpg.de/andersen/fullerene/intro.html
[79] A. K. Geim & K. S. Novoselov. The rise of graphene. Nature Materials Vol 6 183-191 (March 2007)
[80] Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 306, 666-669 (2004)
[81] http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n11/fig_tab/nmat2011_F1.html#figure-title
[82] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, & A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature, 438 197-200 (2005)
[83] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer& Philip Kim Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in grapheme, Nature 438, 201-204 (10 November 2005)
[84] http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CF%81%CE%B1%CF%86%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF

[85] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger,P. Kim and A. K. Geim Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, Science 315 (2007) 1379
[86] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, and A. Geim, Science 320, 1308 (2008)
[87] Baladin et al., Nano Letters, 8, 902-907, (2008)
[88] Changgu Lee et al.,Science 321, 385 (2008)
[89] I. Frank et al. J. Vac. Sci. Technol. B 25 6 (2007)
[90] http://www.technologyreview.com/computing/20821/?a=f
[91] http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene
[92] http://www.answers.com
[93] http://www.nrel.com (Kaznerski , 2009)
[94] Τρακακης Γεωργιος, Μηχανικες ιδιοτητες νανοσυνθετων υλικων ,Master thesis, 2010
[95] Dipl.Ing. Klaus Petritsch,,Organic Solar Cell Architectures, Phd Thesis,2000
[96] Lacramioara Mihaela Popescu ,Fullerene based organic solar cells, Phd Thesis,2008
[97] Frederik C. Krebs,Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, Review, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark, Frederiksborgvej 399, DK-4000 Roskilde, Denmark, 2009
[98] Thomas Wellinger, Efficiency Improvements of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells,Phd Thesis,2005
[99] Attila Janos Mozer,Charge Transport and Recombination in Bulk Heterojunction Plastic Solar Cells ,Phd Thesis,2004
[100] Janne Halme, Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, Master Thesis,2002
[101] Βασιλεία Ζορμπά, Ανάπτυξη Μικροακίδων Πυριτίου με Laser, Master Thesis, 2003
[102] Βασιλεία Ζορμπά Study of electron and ion emission mechanisms from micro/nano-structured Si surfaces using ultrashort laser pulses,Phd Thesis, 2007
[103] Ιωάννης Σημαιάκης, Θεωρητικός υπολογισμός ρεύματος εκπομπής-πεδίου από νανοσωλήνες άνθρακα, Διπλωματική Εργασία,2006
[104] Κυριτσάκης Ανδρέας, Πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων από αιχμηρές – μη σφαιρικές ακίδες, Διπλωματική Εργασία, 2010
[105] Ραβάνη Φωτεινή, Μελέτη της επιφανειακής χημείας σύνθετων υλικών βασισμένα σε άνθρακα, Master Thesis, 2009
[106] Anthony J. Morfa, Thomas H. Reilly III, Justin C. Johnson, and Jao van de Lagemaat, Plasmons in solar energy conversion,SPIE, 10.1117/2.1200906.1651
[107] Πιτσαλίδης Χαράλαμπος, Ανάπτυξη πολυμερικών και ανόργανων Υλικών και Μελέτη των Ιδιοτήτων τους με τεχνικές ακτινών –X για εφαρμογές σε Οργανικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία,Διπλωματική Εργασία 2008
[108] Model 485Autoranging Picoammeter,Instruction Manual
[109] Cytek Corp, Control Manual,Ieee488 (GPIB),RS232 Serial,Lan Interface
[110] V. L. Katkov and V. A. Osipov,Energy Distributions of Field Emitted Electrons from Carbon Nanosheets: Manifestation of the Quantum Size Effect, ISSN 0021_3640, JETP Letters, 2009, Vol. 90, No. 4, pp. 278–283. © Pleiades Publishing, Ltd., 2009
[111] S. Johnson, U. Zülicke, A. Markwitz ,Universal characteristics of resonant-tunneling field emission from nanostructured surfaces, journal of applied physics 101, 123712 ,2007
[112] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, and D. P. Yu, Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays Applied physics letters volume 83, number 1 7 July, 2003
[113] http://wiki.originlab.com/~originla/wiki/index.php?title=Origin_Programming
[114] Origin_8.1_LabTalk_Scripting_Guide
[115] Inshua Jung et al, Nano Letters Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide,Nanoletters, 2008