

Τ.Ε.Ι. ΠΑΤΡΩΝ
Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών
Τμήμα Ηλεκτρολογίας

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΕ
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**



Σπυρίδων Ταργατζάκης
Αριθμός Πτυχιακής: 1142

Επιβλέπων Καθηγητής: Σταθάτος Ηλίας

Πάτρα, 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ABSTRACT	3
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	7
ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΟΠΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	21
ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΈΝΝΟΙΕΣ	21
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ.....	21
ΣΤΑΘΜΗ FERMI.....	26
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	29
ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ – SEMICONDUCTORS	31
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ.....	32
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΚΑΙ ΟΠΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ.....	34
ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ.....	37
ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ (INTRINSIC SEMICONDUCTORS)	40
ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ (EXTRINSIC SEMICONDUCTORS)	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	46
ΔΙΟΔΟΣ.....	46
TRANSISTORS – ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΛΥΧΝΙΕΣ	52
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ	56
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	57
ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	73
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ.....	74
ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ.....	78
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ OPVS.....	83
ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ OPVS	88
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ I-V ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ	93
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ OPVS.....	100
ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	103
ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ OPVS.....	111
ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	115
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ OPV	120
ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ OLEDS	124
ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ OLEDS	129
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ OLED	142
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΟFET	143
ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ OFET.....	147
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	154
ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	156
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	158
ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ	162

ABSTRACT

In recent decades, the semiconductor materials technology was based on inorganic semiconductors such as silicon Si, gallium arsenide GaAs, germanium Ge, and several others. Most applications that exist in these technology which are based on such semiconductors and have found immediate application in the technology of today (H / H, photovoltaic cells, transistors, and other screens). Despite the broad application of these materials in various fields of technology, there are various problems that concern the scientists such as durability, performance, environmental friendliness, ease of process and application, and were most noticeable when it came to create provisions - devices mainly in optoelectronics technology which had to meet several conditions and respond to the challenges and demands of the times that are clearly increased in recent years. So when the requirements for performance and longevity were higher then emerged the need for new materials to meet these requirements. The weight of scientific research fell most on organic semiconductors which would replace the existing inorganic materials. Also hard substrates in question are not functioning well and are beginning to be replaced by flexible polymers consequently we are entering a new era with the new technology of flexible electronic devices (flexible displays, photovoltaics and transistors). This thesis presents the classic electronic devices which are still being investigated today, but under new conditions since they are redesigned and operate an organic semiconductor materials. The second chapter is a brief description of the electronic properties of materials and presents in more detail the structure of inorganic semiconductors, such as exists in all our silicon and germanium. The third chapter analyzes in detail the conventional electronic components widely used in terms such as diodes and transistors. It also gives the literature review in the photovoltaic phenomenon in more detail and describe different types of photovoltaic modules which are constructed according to the current widespread and reliable semiconductor materials. In the fourth chapter which is the most important asset we have the following thesis description and analysis of organic electronic devices such as OPVs, OLEDs and OFETs. The construction of microelectronic devices using organic semiconductors such as transistors and organic light emitting diodes (FETs, OLEDs) developed rapidly in recent years. As will be explained in this chapter organic LEDs are very thin and

energy efficient, so they have been recently integrated into commercial applications type mobile phones, cameras, TVs and many more electronic devices. Emphasis is given to applications of organic transistors (OFET), which is a fairly widespread commercial application. True to the historical evolution, their use is increasing, especially in the areas of analytical chemistry and microelectronics. We also analyzed the organic photovoltaics OPVs. Since the conventional solar cells of amorphous or polycrystalline silicon, which have prevailed today in the global market for photovoltaic systems, require huge amounts of energy and economic depreciation due to the very high cost of construction. Unlike these, the organic (or plastic) photovoltaic (PV) cells, which are mainly based on conductive polymers have significant advantages such as low cost and simple production process and the possibility of developing a large scale with techniques that aim to the economical approach of the technology and meet various consumer needs that are expected or already have appeared in trade.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες η τεχνολογία στα ημιαγωγιμα υλικά έχει στηριχθεί σε ανόργανους ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο Si, το αρσενιούχο γάλλιο GaAs, το γερμάνιο Ge και διάφορους άλλους. Οι περισσότερες εφαρμογές που υπάρχουν σε αυτές της τεχνολογίας στηρίζονται σε τέτοιους ημιαγωγούς και έχουν βρει άμεση εφαρμογή στην τεχνολογία του σήμερα (Η/Υ, φωτοβολταϊκές κυψελίδες, transistors, οθόνες και άλλα). Παρόλο όμως την ευρεία εφαρμογή των υλικών αυτών σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας, υπάρχουν διάφορα προβλήματα που ταλανίζουν τους μελετητές όπως η διάρκεια ζωής, η απόδοση, η φιλικότητα στο περιβάλλον, η ευκολία στη διεργασία και εφαρμογή, και έγιναν αισθητές όταν πλέον έπρεπε να δημιουργηθούν διατάξεις – συσκευές κυρίως στην οπτοηλεκτρονική τεχνολογία που έπρεπε να πληρούν περισσότερες προϋποθέσεις και να απαντούν στις προκλήσεις και απαιτήσεις των καιρών που είναι σαφώς αυξημένες τα τελευταία χρόνια. Όταν λοιπόν οι απαιτήσεις για απόδοση και διάρκεια ζωής έγιναν υψηλότερες τότε αναδείχθηκε η ανάγκη για νέα υλικά που θα ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις αυτές. Το βάρος της επιστημονικής έρευνας έπεσε στη μελέτη οργανικών πλέον ημιαγωγών που θα αντικαταστήσουν τα ήδη υπάρχοντα ανόργανα υλικά. Επίσης τα σκληρά υποστρώματα που από θέμα λειτουργικότητας δεν είναι καλά και αρχίζουν να αντικαθίστανται από εύκαμπτα πολυμερή και πλέον μπαίνουμε σε μια νέα εποχή με την νέα τεχνολογία των εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (εύκαμπτες οθόνες, φωτοβολταϊκά και transistors).

Στην παρούσα πτυχιακή παρουσιάζονται οι κλασσικές ηλεκτρονικές διατάξεις οι οποίες είναι αντικείμενο έρευνας ακόμα και σήμερα αλλά υπό νέους όρους αφού ξανασχεδιάστηκαν και λειτουργούν με οργανικά ημιαγωγιμα υλικά. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών και αναλυτικότερα παρουσιάζεται η δομή των ανόργανων ημιαγωγών, όπως είναι το διαδεδομένο σε όλους μας πυρίτιο και γερμάνιο. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται λεπτομερώς τα συμβατικά ηλεκτρονικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται ευρέως στην αφορά όπως είναι οι δίοδοι και τα τρανζίστορ. Επίσης γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο και πιο αναλυτικά περιγράφονται διάφοροι τύποι φωτοβολταϊκών στοιχείων τα οποία είναι κατασκευασμένα από τα μέχρι σήμερα διαδεδομένα και αξιόπιστα ημιαγωγιμα υλικά.

Στο τέταρτο κεφάλαιο και σημαντικότερο κεφαλαίο της παρακάτω πτυχιακής έχουμε την περιγραφή και ανάλυση των οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων όπως είναι τα OPVs, OLEDs και τα OFETs. Η κατασκευή συσκευών μικροηλεκτρονικής με οργανικούς ημιαγωγούς όπως τρανζίστορ και φωτοεκπομποί δίοδοι οργανικών (FETs, OLEDs), αναπτύσσεται ταχύτατα τα τελευταία χρόνια. Όπως θα αναλυθεί σε αυτό το κεφάλαιο οι οργανικές φωτοδίοδοι είναι πολύ λεπτές και εξοικονομούν ενέργεια, γι' αυτό τελευταία έχουν ενσωματωθεί σε εμπορικές εφαρμογές τύπου κινητά τηλέφωνα, κάμερες, τηλεοράσεις και σε πολλές άλλες ακόμα ηλεκτρονικές συσκευές. Έμφαση δίνεται σε εφαρμογές των οργανικών τρανζίστορ (OFET), που αποτελούν μια αρκετά διαδεδομένη εμπορική εφαρμογή. Όπως μαρτυρά και η ιστορική εξέλιξή τους, η χρήση τους αυξάνεται συνεχώς, κυρίως στους τομείς της αναλυτικής χημείας και της μικροηλεκτρονικής.

Επίσης αναλύονται τα οργανικά φωτοβολταϊκά OPVs. Εφόσον τα συμβατικά ηλιακά κύτταρα από άμορφο ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, που έχουν επικρατήσει σήμερα στην παγκόσμια αγορά των φωτοβολταϊκών συστημάτων, απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο ενεργειακής και οικονομικής απόσβεσης λόγω του ιδιαίτερα μεγάλου κόστους κατασκευής. Σε αντίθεση με αυτά, τα οργανικά (ή πλαστικά) φωτοβολταϊκά (ΦΒ) κύτταρα, που βασίζονται κυρίως σε αγώγιμα πολυμερή, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό κόστος και η απλή διαδικασία παραγωγής αλλά και η δυνατότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διαστάσεις με τεχνικές που σκοπεύουν στην οικονομικότερη προσέγγιση της σχετικής τεχνολογίας και στην κάλυψη διάφορων αναγκών του καταναλωτή που αναμένεται ή ήδη έχουν εμφανιστεί στο εμπόριο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει βρεθεί ότι τα πολυμερικά υλικά -που χρησιμοποιούνταν παραδοσιακά ως διηλεκτρικά και ηλεκτρικοί μονωτές- παρουσιάζουν αγωγιμότητα, πιεζοηλεκτρικές ή πυροηλεκτρικές ιδιότητες, μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και μπορεί μετά από διέγερση να εκπέμπουν φως. Συγκεκριμένα, από το 1977, που οι Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid, Hidik Shirakawa και οι συνεργάτες τους κατάφεραν να εισάγουν προσμίξεις στο πολυακετυλένιο προσδίδοντας του ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξεως των $10^{+3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα περιστρέφεται γύρω από τη χρήση ημιαγώγιμων πολυμερών σε συσκευές μικροηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής. Η σημασία των αγώγιμων πολυμερικών υλικών στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών υπογραμμίζεται από την απονομή του Nobel χημείας για το 2000 στους ερευνητές που αναφέραμε παραπάνω, για την ανακάλυψη και ανάπτυξη του κλάδου της χημείας.

Στα γραμμικά πολυμερικά μόρια που δεν είναι συζυγιακά, η κύρια αλυσίδα των μακρομορίων αποτελείται από σ-δεσμούς ή / και εντοπισμένες π-ηλεκτρονικές καταστάσεις. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα (7 έως 10 eV) αυτών των υλικών τα καθιστά μονωτικά και διαφανή στο ορατό. Στα συζυγιακά πολυμερή, κατά μήκος της κύριας ανθρακικής αλυσίδας περιέχεται σύστημα εναλλασσόμενων απλών (C-C) και διπλών δεσμών άνθρακα (C=C). Δεν αποκλείεται βέβαια και η ύπαρξη ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς όπως συμβαίνει π.χ. στα πολυπυρρόλια, πολυθειοφαίνεια κ.ά. πολυμερή. Η αλληλοεπικάλυψη των π-τροχιακών δημιουργεί ένα συνεχές σύστημα ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος του μορίου. Στα γραμμικά πολυμερικά μόρια που δεν είναι συζυγιακά, η κύρια αλυσίδα των μακρομορίων αποτελείται από σ-δεσμούς ή / και εντοπισμένες π-ηλεκτρονικές καταστάσεις.

Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα (7 έως 10 eV) αυτών των υλικών τα καθιστά μονωτικά και διαφανή στο ορατό. Στα συζυγικά πολυμερή, κατά μήκος της κύριας ανθρακικής αλυσίδας περιέχεται σύστημα εναλλασσόμενων απλών (C-C) και διπλών δεσμών άνθρακα (C=C). Δεν αποκλείεται βέβαια και η ύπαρξη ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς όπως συμβαίνει π.χ. στα πολυπυρρόλια, πολυθειοφαίνεια κ.ά. πολυμερή. Η αλληλοεπικάλυψη των π-τροχιακών δημιουργεί ένα συνεχές σύστημα ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος του μορίου. Η έκταση της αλληλοεπικάλυψης (συζυγικό μήκος) καθορίζει το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών αυτών, το οποίο βρίσκεται συνήθως στην περιοχή του ορατού φάσματος (1-3 eV). Προκειμένου το ποσοστό αλληλοεπικάλυψης του συστήματος των π-ηλεκτρονίων να είναι μεγάλο, θα πρέπει να μην υπάρχουν μεγάλες γωνίες περιστροφής στους δεσμούς της κύριας αλυσίδας. Το πραγματικό συζυγικό μήκος είναι μια μέση τιμή που καθορίζεται από την τυχαία διαμόρφωση ή τις χημικές ατέλειες στην αλυσίδα του οργανικού και είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Οι μοναδικές λοιπόν ηλεκτρονικές ιδιότητες των συζυγικών πολυμερών προκύπτουν από την παρουσία π-ηλεκτρονίων που βρίσκονται απεντοπισμένα σε μεγάλα τμήματα ή / και ολόκληρη την πολυμερική αλυσίδα όταν αυτή είναι σχεδόν επίπεδη. Με κατάλληλη επιλογή του συζυγικού μήκους και του χημικού συστήματος μπορούν να ελεγχθούν οι φωτονικές ιδιότητες των υλικών αυτών.

Τα συζυγικά πολυμερή είναι δυνατό να παρουσιάσουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα με την προσθήκη προσμίξεων που παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες και δρουν ως οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα, αποσπώντας ή προσφέροντας αντίστοιχα ηλεκτρόνια στα μακρομόρια. Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή και η

συγκέντρωση των προσμίξεων μπορεί να ρυθμίζεται χωρίς να χρειάζεται επανασύνθεση του υλικού. Έτσι είναι δυνατόν οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών να μεταβάλλονται με συνεχή τρόπο από την κατάσταση μονωτή μέχρι την κατάσταση μετάλλου. Η σύνθεση λοιπόν και η κατεργασία των συζυγιακών πολυμερών μπορεί πλέον να ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε το τελικό υλικό να έχει συγκεκριμένες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και η αγωγιμότητά τους να κυμαίνεται μεταξύ ευρέων ορίων. Καλύτερη ευθυγράμμιση των μακρομοριακών αλυσίδων και κατάλληλες τεχνικές προσθήκης προσμίξεων μπορούν να οδηγήσουν σε βελτιωμένη μηχανική αντοχή και σταθερότητα των υμενίων των συζυγιακών πολυμερών.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού καθορίζονται άμεσα από την ηλεκτρονιακή δομή του. Η θεωρία που κατά κύριο λόγο εξηγεί την ηλεκτρονιακή δομή στερεών είναι η Θεωρία των ζωνών. Σύμφωνα με αυτή, τα ατομικά τροχιακά του κάθε ατόμου του στερεού επικαλύπτονται με τα αντίστοιχης ενέργειας και συμμετρίας τροχιακά των γειτονικών του ατόμων με αποτέλεσμα τη δημιουργία μοριακών τροχιακών αντίστοιχα με εκείνα των απλών μορίων. Σε ένα στερεό ο αριθμός των ατομικών τροχιακών είναι της τάξης των $10^{12}/\text{cm}^3$, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλου πλήθους μοριακών τροχιακών παραπλήσιας ενέργειας, που δημιουργούν μια συνεχή ενεργειακή ζώνη. Ο αριθμός και οι τιμές ενέργειας των ηλεκτρονίων τέτοιων ζωνών εξαρτώνται από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των τροχιακών που τις συνθέτουν. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται από τον τρόπο πλήρωσης των σχηματιζόμενων ζωνών. Εάν η στοιβάδα σθένους είναι μερικώς κατειλημμένη από τα ηλεκτρόνια ή αν οι δύο στοιβάδες αλληλοεπικαλύπτονται έτσι ώστε να μην υπάρχει ενεργειακό χάσμα (αγωγοί), η εφαρμογή δυναμικού οδηγεί στη μετάβαση ηλεκτρονίων στα κενά ενεργειακά επίπεδα, όπου είναι ελεύθερα να κινούνται δια μέσου του στερεού δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Αν το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό (ημιαγώγιμα υλικά), τότε η θερμική διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οδηγεί στην εμφάνιση αγωγιμότητας στο υλικό. Τέλος, όταν οι ζώνες είναι κενές ή πλήρεις δεν υφίσταται αγωγιμότητα για το συγκεκριμένο υλικό.

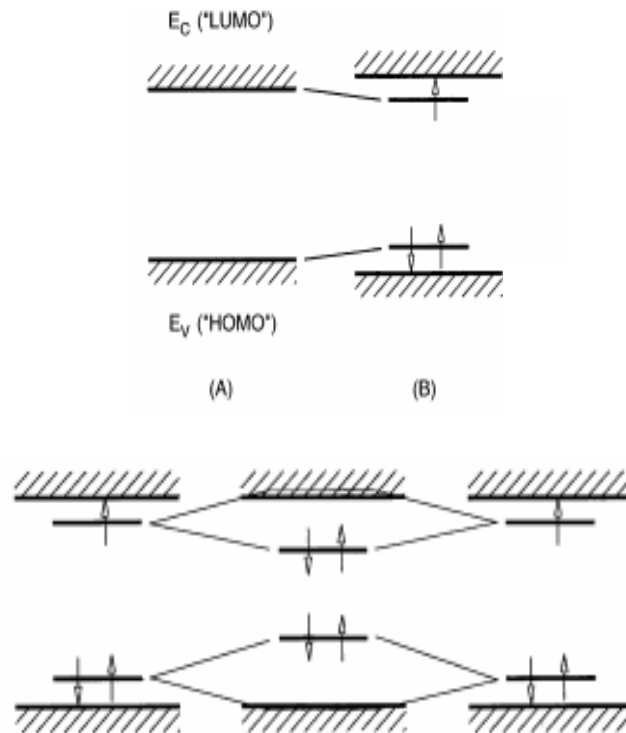
Στα πολυαζυγιακά συστήματα, τα π-τροχιακά αλληλοεπικαλύπτονται και σχηματίζουν τις στοιβάδες σθένους και αγωγιμότητας. Τα άτομα στις μακρομοριακές αλυσίδες είναι συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς ενώ οι γειτονικές αλυσίδες με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Στα πολυμερή λοιπόν η ηλεκτρονική αγωγιμότητα απαιτεί την κίνηση ηλεκτρονίων κυρίως κατά μήκος της κύριας αλυσίδας σε αντίθεση με τα στερεά όπου η κίνηση ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει σε όλο το πλέγμα. Αν θεωρήσουμε λοιπόν ότι όλοι οι δεσμοί ενός αζυγιακού πολυμερούς έχουν το ίδιο μήκος και μερικώς χαρακτήρα διπλού δεσμού, η αλληλοεπικάλυψη των στοιβάδων θα έδινε στο υλικό αγωγιμες ιδιότητες και συμπεριφορά μονοδιάστατου μετάλλου. Στην πραγματικότητα, ένα τέτοιο σύστημα είναι ασταθές και υπόκειται σε παραμορφώσεις της αλυσίδας με εναλλασσόμενη συμπίεση και επέκταση του μήκους της. Η φύση του ενεργειακού συστήματος καθορίζει τη χωρική επέκταση της γεωμετρικής παραμόρφωσης του ηλεκτρονικού νέφους. Δημιουργείται λοιπόν (θεώρημα Peierls) ένα ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα τα πολυμερή να συμπεριφέρονται είτε σαν ημιαγωγοί είτε σαν μονωτές. Στα αζυγιακά πολυμερή το ενεργειακό χάσμα είναι από 1 έως 3.5 eV και οι ενέργειες ιονισμού κοντά στα 5 eV.

Τα ημιαγωγιμα πολυμερή λειτουργούν με ένα «περίεργο» τρόπο άγοντας το ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς όμως να χαρακτηρίζονται από μερικά πληρωμένες ζώνες. Αν και εμφανίζουν χαρακτηριστικά ημιαγωγιμων υλικών στηθεμελιώδη τους κατάσταση, παρουσιάζουν ωστόσο ένα εξαιρετικά πλούσιο ηλεκτρονικό φάσμα διηγερμένης κατάστασης έναντι των ανόργανων ημιαγωγών, εξαιτίας της σημαντικής συσχέτισης μεταξύ ηλεκτρονικής και μακρομοριακής δομής. Η διαφοροποίηση αυτή έγκειται στο ότι οι διηγερμένες καταστάσεις και οι κυρίαρχοι μηχανισμοί αποθήκευσης φορέων στα ημιαγωγιμα πολυμερή είναι διαφορετικοί από εκείνους των ανόργανων ημιαγωγών, εξαιτίας της εύκαμπτης φύσης των μακρομοριακών αλυσίδων έναντι του άκαμπτου τρισδιάστατου πλέγματος. Η παρουσία λοιπόν ηλεκτρικού φορτίου, προκαλεί τοπικές παραμορφώσεις στο πλέγμα και κατά συνέπεια οδηγεί σε εντοπισμένες αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή. Οι φορείς φορτίου δεν είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές αλλά φαινομενικά σωματίδια (quasi-particles) που το καθένα τους αποτελεί μία οντότητα που περιέχει φορτίο και παραμόρφωση του πλέγματος. Αυτοί οι φορείς φορτίου μπορεί να προκύψουν π.χ. με απορρόφηση

φωτός από το ουδέτερο σύστημα ή λόγω προσμίξεων. Η δημιουργία τέτοιων φορέων φορτίου οδηγεί στην εμφάνιση εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα (gap states). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι λοιπόν δύσκολο να εξηγηθούν ικανοποιητικά με εφαρμογή της απλής θεωρίας των ζωνών. Για παράδειγμα, η απλή θεωρία των ζωνών δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί κάποιοι φορείς φορτίου στα συζυγικά πολυμερή δεν έχουν spin οπότε είναι απαραίτητη η χρήση εννοιών της φυσικής όπως τα πολαρόνια, διπολαρόνια και σολιτόνια.

Ένα ελεύθερο ιόν το οποίο απεντοπίζεται μερικά σε περιορισμένο αριθμό στοιχειωδών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας πολώνοντας το μέσο που το περιβάλλει καλείται πολαρόνιο. Δεδομένου ότι πρόκειται για ελεύθερο ιόν, το πολαρόνιο έχει spin $S=+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από μία ουδέτερη πολυμερική αλυσίδα οδηγεί στη δημιουργία ενός πολαρονίου ηλεκτρονίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 (Α και Β). Η προσθήκη ή απομάκρυνση ενός δεύτερου ηλεκτρονίου από το ήδη οξειδωμένο πολυμερές μπορεί να γίνει είτε από ένα άλλο στοιχειώδες τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας με τη δημιουργία ενός νέου πολαρονίου, είτε από το προϋπάρχον ενεργειακό επίπεδο του πολαρονίου με τη δημιουργία ενός δι-ιόντος. Το δι-ιόν που σχηματίζεται στη δεύτερη περίπτωση καλείται διπολαρόνιο και έχει συνολικό spin $S=0$. Η δημιουργία ενός διπολαρονίου συνοδεύεται επίσης από παραμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας, η οποία μάλιστα είναι εντονότερη από αυτή που προκαλούν τα πολαρόνια εξαιτίας του μεγαλύτερου φορτίου του. Τα φορτία του διπολαρονίου λειτουργούν σαν ζεύγος και μπορούν με την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου να κινούνται κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (όπως και τα πολαρόνια), με επαναδιευθέτηση των απλών και διπλών δεσμών του συζυγικού συστήματος. Οι φορείς φορτίου βρίσκονται τόσο σε θέσεις κατά μήκος των αλυσίδων όσο και μεταξύ αυτών. Στα πολυμερικά υλικά με χαμηλά επίπεδα προσμίξεων δημιουργούνται συνήθως ανεξάρτητα πολαρόνια ενώ αυξημένες προσμίξεις οδηγούν σε διπολαρόνια. Αν σε μία πολυμερική αλυσίδα δημιουργηθεί μεγάλος αριθμός διπολαρονίων τα ενεργειακά τους επίπεδα αλληλοεπικαλύπτονται και δημιουργείται μία ζώνη διπολαρονίων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Τέλος, υπάρχουν πολυμερή (όπως το πολυακετυλένιο) που εμφανίζουν ενεργειακά εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση,

δηλαδή η κύρια αλυσίδα τους εμφανίζει δύο δομές οι οποίες διαφέρουν μόνο κατά την εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών. Στα πολυμερή αυτά, τα διπολαρόνια διασπώνται σε δύο ανεξάρτητα ιόντα που προκαλούν μία διαταραχή σε περιοχή 15-20 στοιχειωδών μονάδων της αλυσού και ονομάζονται σολιτόνια.



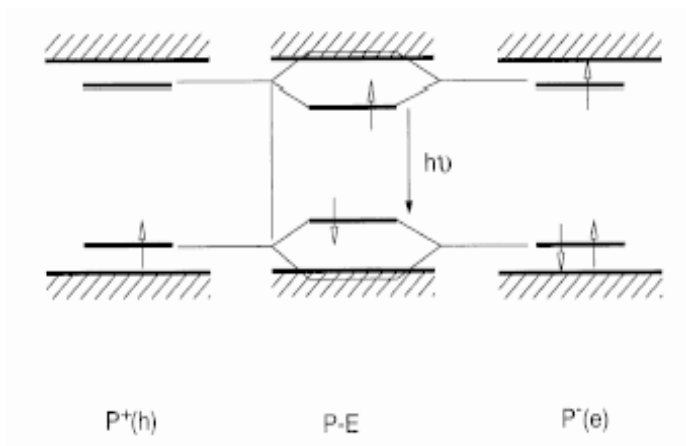
Σχήμα : Διάγραμμα των ενεργειακών καταστάσεων σε συζυγιακά πολυμερή: (A) ουδέτερο πολυμερές (B) δημιουργία πολαρονίου ηλεκτρονίου και (Γ) δημιουργία διπολαρονίου με spin $S=0$ [11].

Η διέγερση των συζυγιακών πολυμερών με φως, δημιουργεί απλά διηγεργμένα πολαρόνια-εξιτόνια (singlet excitons (SEs)). Τα SEs είναι σωματίδια με συνολικό φορτίο ίσο με το μηδέν, που αποτελούνται από ζεύγη πολαρονίων ηλεκτρονίων και πολαρονίων οπών με αντιπαράλληλα spin τα οποία συγκρατούνται με δυνάμεις Coulomb κατά μήκος των αλυσίδων. Η επανασύνδεση των φορτίων των εξιτονίων οδηγεί στην εκπομπή φωτός και είναι υπεύθυνη για τη φωτοφωταύγεια τέτοιων υλικών.

Οι αντιδράσεις που εμπλέκονται στο μηχανισμό αυτής της «ουδέτερης» εκπομπής φωτός είναι αρκετά περίπλοκες. Έχει βρεθεί ότι αυξανόμενου του μήκους συζυγίας ενός πολυμερούς/ολιγομερούς, το μέγιστο της φωτοφωταύγειας μετατοπίζεται προς το κόκκινο. Αυτή η συμπεριφορά δείχνει

ότι η διέγερση των SEs γίνεται κατά μήκος της αλυσίδας και μάλιστα έχει βρεθεί ότι εκτείνεται σε ~6-7 μονομερή αυτής. Τα SEs γειτονικών αλυσίδων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δημιουργούνται τριπλά διηγεργμένα εξιτόνια (triplet excitons (TEs)).

Τα TEs είναι σαφώς πιο εντοπισμένα από τα SEs (έχει βρεθεί ότι στο poly(para- phenylenevinylene), PPV, είναι εντοπισμένα σε ένα βενζολικό δακτύλιο) και επομένως δεν επηρεάζονται από το μήκος του μορίου. Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος όσον αφορά τη σύνθεση πολυμερών με έλεγχο του χρώματος της φωταύγειας σε όλο το εύρος του ορατού φάσματος.



Σχήμα : Αλληλεπίδραση πολaronίου οπής ($P^+(h)$)- πολaronίου ηλεκτρονίου ($P^-(h)$) για τη δημιουργία πολaronίου-εξιτονίου

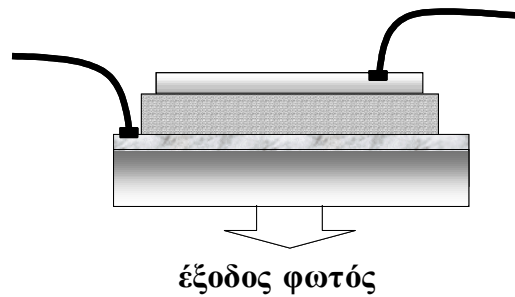
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συζυγιακών πολυμερών είναι συνάρτηση του αριθμού των φορέων φορτίου, του φορτίου σε κάθε φορέα και της κινητικότητας των φορέων. Οι μηχανισμοί μεταφοράς φορέων όπως η ταχύτητα μεταφοράς, η διασπορά τους στη μάζα του πολυμερικού υλικού, οι διαδικασίες παγίδευσης και οι τρόποι επανασύνδεσής τους είναι περίπλοκοι και χρειάζονται διευκρίνιση. Για την περιγραφή της μεταφοράς των φορέων αυτών σε διάφορες συσκευές, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μοντέλα, όπως το μοντέλο μεταφοράς μέσω του φαινομένου σήραγγος (tunnelling model), το μοντέλο υπερπήδησης σε μεταβλητή έκταση (variable range hopping model), η μεταφορά πολaronίου, σολιτονίου, η θερμιονική εκπομπή κτλ.

Συνοψίζοντας, σε ένα συζυγιακό πολυμερές:

- (α) Το ενεργειακό χάσμα είναι σχετικά μικρό ($\sim 1-3.5$ eV) και παρουσιάζει συμπεριφορά ημιαγωγού.
- (β) Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν εύκολα να οξειδωθούν και να αναχθούν.
- (γ) Η κινητικότητα των φορέων στην οξειδωμένη κατάσταση είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- (δ) Τέλος, οι φορείς φορτίου δεν είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές αλλά «οιωνεί» σωματίδια (quasi-particles) που μπορούν να μετακινούνται ελεύθερα στο υλικό ή τουλάχιστον σε τμήματά του όπου δεν διακόπτεται η συζυγία.

ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΟΠΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Η ενσωμάτωση των συζυγιακών πολυμερών καθώς και άλλων οργανικών υλικών στις μικρο- και όπτο-ηλεκτρονικές διατάξεις παρουσιάζει σημαντικό τεχνολογικό ενδιαφέρον. Καθώς η ποσότητα των ηλεκτρονικών συστατικών αυξάνει ραγδαία τα τελευταία χρόνια, το μέγεθος των συσκευών αναμένεται να φθάσει τα 50 με 60 nm και αυτό των ηλεκτρονικών στοιχείων (π.χ. των τρανζίστορ) να πλησιάσει τη μοριακή κλίμακα (1 nm). Επιπλέον, η τεχνολογία του πυριτίου απαιτεί ακριβές τεχνικές υψηλών θερμοκρασιών, υλικά πολύ υψηλής καθαρότητας και μεθόδους ασυνεχούς επεξεργασίας σε μικρές επιφάνειες. Γίνεται λοιπόν σημαντική προσπάθεια για την ενσωμάτωση πολυμερικών υλικών ή άλλων οργανικών μορίων σε πληθώρα διατάξεων. Η χρήση οργανικών μορίων σαν επιμέρους συστατικά και ακολούθως σαν κύρια συστατικά ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, φαίνεται να λύνει τα προβλήματα της ανεπάρκειας της απαιτούμενης ποσότητας ανόργανων ημιαγωγών καθώς και του απαιτούμενου μεγέθους των συσκευών. Τα πολυμερικά υλικά είναι εύκαμπτα και εύκολα επεξεργάσιμα υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες. Η παρασκευή πολυμερικών υμενίων μπορεί να γίνει με απλές και φθηνές τεχνικές χαμηλής θερμοκρασίας που επιτρέπουν παραγωγή με συνεχείς μεθόδους. Επιπλέον τα οργανικά υλικά έχουν το πλεονέκτημα ότι με απλή τροποποίηση της χημικής τους δομής είναι δυνατή η μεταβολή των ηλεκτρικών και οπτικών τους ιδιοτήτων για συγκεκριμένες εφαρμογές. Λεπτά υμένα πολυμερικών υλικών μπορούν έτσι να αναπτυχθούν σε διάφορα υποστρώματα δίνοντας τη δυνατότητα παραγωγής λυχνιών και επιπέδων οθονών απεικόνισης. Θα πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι η κινητικότητα των φορέων στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των ανόργανων και έτσι δεν αναμένεται να συμβεί πλήρης αντικατάσταση των ανόργανων ημιαγωγών από οργανικούς. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των συσκευών αυτών για την περαιτέρω χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές, απαιτεί την έρευνα σε βάθος για την κατανόηση των φαινομένων που συμβαίνουν στα επιμέρους τμήματά τους. Τα τελευταία χρόνια έχουν κατασκευασθεί τρανζίστορ και ολοκληρωμένα κυκλώματα φωτοβολταϊκά, φωτοεκπομποί δίοδοι καθώς και λέιζερ πολυμερών. Παρακάτω παρουσιάζουμε ενδεικτικά κάποια παραδείγματα επιμέρους τμημάτων διατάξεων και συσκευών που έχουν ήδη κυκλοφορήσει στο εμπόριο και όπου χρησιμοποιούνται τα συζυγιακά πολυμερή αλλά και άλλα οργανικά μόρια.



- Μέταλλο χαμηλού έργου εξόδου
- Στρώμα εκπομπής φωτός
- ITO

Σχήμα 1.3: Φωτοεκπομπός δίοδος οργανικού

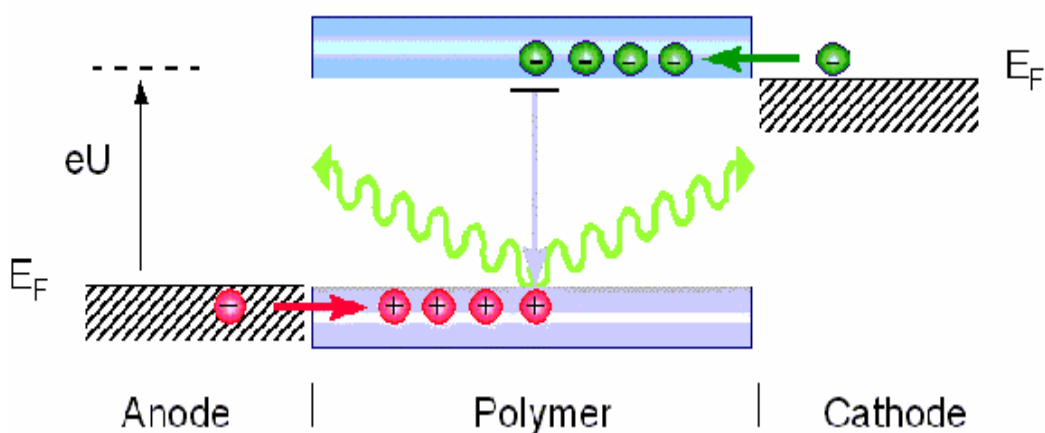
Μια ιδιότητα των ημιαγωγίμων πολυμερών που χρησιμοποιείται σε φωτονικές εφαρμογές είναι η ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence), η εκπομπή δηλαδή φωτός που οφείλεται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα τους. Από λεπτά υμένα συζυγιακών αγώγιμων οργανικών μορίων μαζί με υμένα ανόργανων ημιαγωγών και μετάλλων έχουν κατασκευαστεί διατάξεις όπως φωτοεκπομπή δίοδοι και τρανζίστορ πολυμερών. Στο σχήμα 1.3 φαίνεται η δομή μιας φωτοεκπομπής δίοδου οργανικού (organic light emitting diode, OLED).

Για την ανάπτυξη των φωτοεκπομπών διόδων πολυμερών η ερευνητική προσπάθεια έχει επικεντρωθεί σε δύο τομείς:

A) τη σύνθεση υλικών με υψηλή απόδοση στην ηλεκτροφωταύγεια.

B) τη δημιουργία σταθερών συσκευών που να λειτουργούν με μικρές τάσεις και υψηλές αποδόσεις.

Για τη βελτίωση των συσκευών αυτών, είναι απαραίτητη η εξισορρόπηση του ρυθμού έγχυσης οπών και ηλεκτρονίων στο υμένιο εκπομπής φωτός, έτσι ώστε φορείς του ενός φορτίου να συναντούν ισάριθμους φορείς του αντίθετου φορτίου στο πολυμερές. Η κινητικότητα των φορέων φορτίου στις συσκευές OLED επηρεάζεται από τη συγκέντρωση προσμίξεων του οργανικού, τα φράγματα έγχυσης φορέων στις διεπιφάνειες του οργανικού με τα ηλεκτρόδια, την παγίδευση φορέων σε διάφορα μέρη της συσκευής και το ηλεκτρικό πεδίο. Η εξισορροπημένη έγχυση από τα ηλεκτρόδια εξασφαλίζεται αν το φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων και οπών από αυτά προς το πολυμερές είναι χαμηλό, για λειτουργία με μικρή διαφορά δυναμικού. Επιπλέον, επειδή η ευκινησία των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα στα οργανικά δεν είναι συνήθως ίδια, δημιουργούνται περιοχές συσσώρευσης φορέων εκτός του στρώματος εκπομπής.



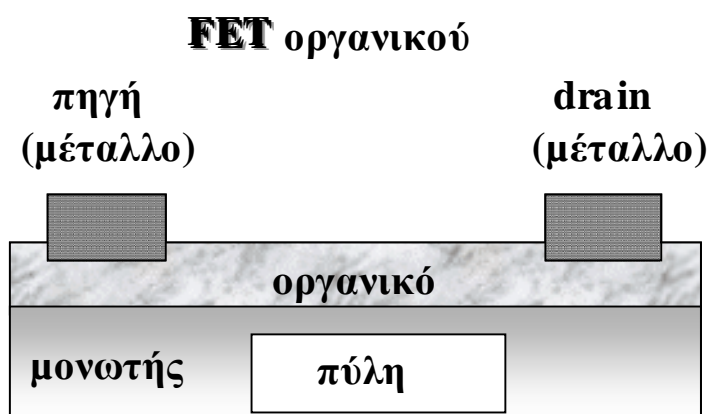
ΑΝΟΔΟΣ

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ

ΚΑΘΟΔΟΣ

Σχήμα 1.4: Η διαδικασία παραγωγής φωτός σε μία δίοδο πολυμερούς.

Επειδή είναι δύσκολο να βρεθεί ένα μεμονωμένο υλικό που να επιτελεί όλες αυτές τις επιμέρους λειτουργίες, δοκιμάζονται συνδυασμοί ανόργανων-οργανικών υλικών για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η λεπτομερής μελέτη της χημικής και ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας οργανικού / ηλεκτροδίων και οργανικού/ οργανικού είναι σημαντική για την κατανόηση της συμπεριφοράς και την βελτιστοποίηση της λειτουργίας τέτοιων διατάξεων.



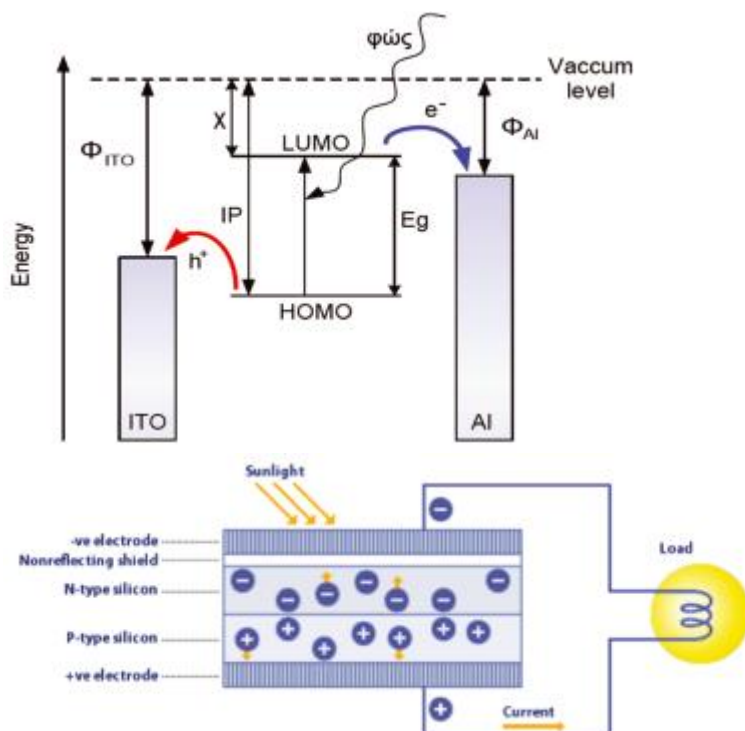
Σχήμα 1.5: Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου οργανικού.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται ένα οργανικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field effect transistor, OFET). Η κατασκευή μιας τέτοιας διάταξης ξεκινά με τη μονωτική στοιβάδα που μπορεί να είναι ανόργανο μονωτικό στρώμα (συνήθως SiO_2/Si) ή και κάποιος οργανικός μονωτής (π.χ. πολύ (τερεφθαλικός αιθυλεστέρας), PET). Πάνω στη μονωτική στοιβάδα «τυπώνεται» μέσω κατάλληλου εκμαγείου το ηλεκτρόδιο της πύλης (gate) που επίσης καλύπτεται με κατάλληλο τρόπο από το μονωτικό υμένιο. Ακολούθως προστίθεται το ημιαγωγίμο οργανικό υμένιο και τέλος τυπώνονται τα ηλεκτρόδια της πύλης (source) και της καταβόθρας (drain) που συνήθως είναι μέταλλα (π.χ. Au). Η χρήση μονωτικών και ημιαγωγίμων πολυμερών σε τέτοιου είδους διατάξεις έχει το πλεονέκτημα της αυξημένης αντοχής σε μηχανικές καταπονήσεις και του σχετικά μειωμένου κόστους, αλλά συνήθως εμφανίζει μικρότερη ευκινησία φορέων (field effect mobility) που συνεπάγεται και μικρότερη ταχύτητα για τις διατάξεις αυτές.

Η δυνατότητα εναπόθεσης ενός πλέγματος συνδέσεων μεταξύ στοιχείων εικόνας επάνω σε ένα στρώμα φωτονικού πολυμερούς ή άλλου φωτονικού οργανικού, σημαίνει ότι μπορεί να εφαρμοστεί έλεγχος των στοιχείων αυτών του τύπου TFT (thin film transistor), αλλά με χαμηλό κόστος κατασκευής και αυξημένη αξιοπιστία. Τα φωτονικά οργανικά είναι δυνατό να σχηματίσουν μία λεπτότερη ελαφρότερη και πολύ πιο εύκολη στην κατασκευή φωτοεκπομπό επιφάνεια, από ότι οι άλλες τεχνολογίες. Η μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα των φωτονικών οργανικών εμποδίζει την διαρροή ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ γειτονικών στοιχείων επάνω στην οθόνη. Το στρώμα του οργανικού μπορεί να αποτεθεί σε υγρή κατάσταση ή να τυπωθεί πάνω στο υπόβαθρο. Οι μικρές ηλεκτρικές τάσεις και τα μικρά ρεύματα που χρειάζονται τα φωτονικά οργανικά μόρια για να εκπέμπουν φως, εξασφαλίζουν την μικρή κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος.

Στις οθόνες οργανικών, η ποιότητα εικόνας -την οποία εκθειάζουν ήδη από τώρα οι ερευνητές- θα επισκιάσει οτιδήποτε έχουμε γνωρίσει ως σήμερα. Αυτό συμβαίνει γιατί η εκπομπή φωτός είναι ενεργή (active) και όχι παθητική (passive) όπως συμβαίνει με τις οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD). Λαμπρότητα, φωτεινότητα και οξύτητα θα περάσουν σε νέες διαστάσεις. Γωνίες θέασης σχεδόν μέχρι και 180°, καθώς και ταχύτατοι χρόνοι απόκρισης, 100- έως 1000-φορές μικρότεροι των οθονών LCD, εντυπωσιάζουν και προσελκύουν τους ερευνητές και αργότερα και το ευρύ κοινό που θα μπορέσει να τις χρησιμοποιήσει τα τελικά προϊόντα. Η νέα τεχνολογία, εκτός των ριζοσπαστικών βελτιώσεων στην ποιότητα εικόνας, προσφέρει κι άλλα σπουδαία χαρακτηριστικά, όπως είναι η χαμηλή κατανάλωση, το χαμηλό βάρος των οθονών, καθώς και η ανθεκτικότητα σε κραδασμούς, που ευνοούν κυρίως τις φορητές συσκευές. Επιπλέον, επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα και εύκαμπτο πλαστικό, θα είναι εφικτός ο σχεδιασμός οθονών οποιουδήποτε σχήματος, πάνω σε οποιαδήποτε επιφάνεια. Στο μέλλον οι οθόνες υπολογιστών θα είναι χάριν των νέων υλικών κατά πολύ λεπτότερες κι από τις λεπτότερες σημερινές οθόνες TFT. Πρωτοπόρος της νέας τεχνολογίας υπήρξε η Kodak. Ο C. Tang, επιστήμονας του ερευνητικού τμήματος της αμερικάνικης εταιρείας, παρατήρησε το 1979 κατά τη διάρκεια εργασιών με ηλιακές συστοιχίες ένα μπλε φως από οργανική ύλη.

Αυτό σήμανε την αρχή μιας νέας τεχνολογίας, παρόλο που χρειάστηκε να περάσουν ακόμη 11 χρόνια, μέχρι να ανακαλυφθεί η ηλεκτροφωταύγεια και στα πολυμερή. Το 1990 κατασκευάστηκε η πρώτη φωτοεκπομπός δίοδος από αγώγιμο πολυμερές υψηλής καθαρότητας (PPV), το οποίο εμφανίζει ισχυρή ηλεκτροφωταύγεια. Αυτή η επιτυχία, προκάλεσε την προηγούμενη δεκαετία έναν αγώνα δρόμου για την δημιουργία της οθόνης του μέλλοντος. Ο πίνακας των εταιρειών που πειραματίζονται με OLEDs είναι χαρακτηριστικός για τη βιομηχανία των υπολογιστών και ηλεκτρονικών. Παράλληλα με τα ερευνητικά κέντρα των μεγάλων εταιρειών όπως Sony, Toshiba, Sanyo, Xerox, και Philips πειραματίζονται και ερευνητικά ινστιτούτα σε όλο τον κόσμο με τις περιζήτητες οθόνες. Το τεράστιο ενδιαφέρον δεν είναι αδικαιολόγητο. OLEDs τοποθετούνται ήδη σε τύπους συσκευών με σχετικά μικρή διάρκεια ζωής. Σε συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα, ή ραδιοκασετόφωνα αυτοκινήτων, εύκολα προβλέπεται ότι η οθόνη δεν θα ξεπεράσει τις 10.000 ώρες λειτουργίας. Εδώ μπορεί λοιπόν να χρησιμοποιηθεί η νέα τεχνολογία. Έρευνες προβλέπουν για το 2005 αγορές της τάξης των 3 δις ευρώ, ενώ για το 2010 αποτιμώνται στα 20 δις ευρώ.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Βασικές Θεωρητικές Έννοιες

Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Υλικών

Τα στερεά σώματα, ανάλογα με την ικανότητα τους να διαρρέονται ή όχι από ηλεκτρικό ρεύμα, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στους καλούς αγωγούς (conductors) και στους κακούς αγωγούς ή μονωτές (insulators). Οι καλοί αγωγοί χωρίζονται και αυτοί με τη σειρά τους στα μέταλλα, τα οποία χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη ευκολία τους να άγουν το ρεύμα, και στους ημιαγωγούς (semiconductors).

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

Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ στους ημιαγωγούς και τους μονωτές συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με αποτέλεσμα την εμφάνιση της μεγάλης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης.

Επίσης οι ιδιότητες των υλικών που καθορίζονται από την συμπεριφορά των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, μαγνητικού πεδίου και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζονται **ηλεκτρονικές ιδιότητες** (electronic properties) **των υλικών**.

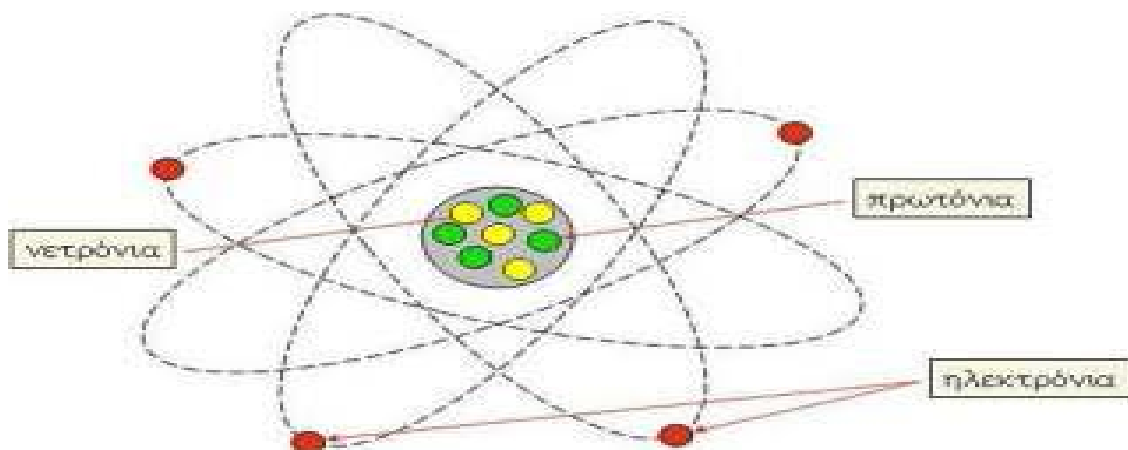
Δομή της Ύλης

Είναι σήμερα αποδεκτό ότι η ύλη την οποία παρατηρούμε αποτελείται απόπολύ μικρά σωματίδια τα οποία διατηρούν τις ιδιότητες της και ονομάζονται

μόρια. Ωστόσο, είναι επίσης γνωστό ότι και τα μόρια αποτελούνται από ακόμη μικρότερα σωματίδια τα οποία ονομάζονται άτομα.

Τα άτομα αποτελούνται από δύο μέρη: τον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια τα οποία γυρίζουν σε προκαθορισμένες τροχιές γύρω απ' αυτόν. Ο πυρήνας αποτελείται με τη σειρά του από τα πρωτόνια (σωματίδια με μάζα περίπου 1840 φορές μεγαλύτερη απ' αυτή του ηλεκτρονίου και θετικό ηλεκτρικό φορτίο) και τα νετρόνια (σωματίδια με μάζα σχεδόν ίση με αυτή του πρωτονίου αλλά λίγο μεγαλύτερη και ουδέτερο ηλεκτρικό φορτίο).

Το δε ηλεκτρόνιο είναι ένα κυματοσωματίδιο με αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο το οποίο κινείται γύρω-γύρω από τον πυρήνα σε προκαθορισμένες τροχιές με πάρα πολύ μεγάλη ταχύτητα. Γνωρίζουμε ότι παραμένει σε τροχιά γύρω από τον πυρήνα γιατί έλκεται απ' αυτόν (και αυτό έλκει ισότιμα τον πυρήνα αλλά ο πυρήνας είναι πολύ πιο μαζικός).

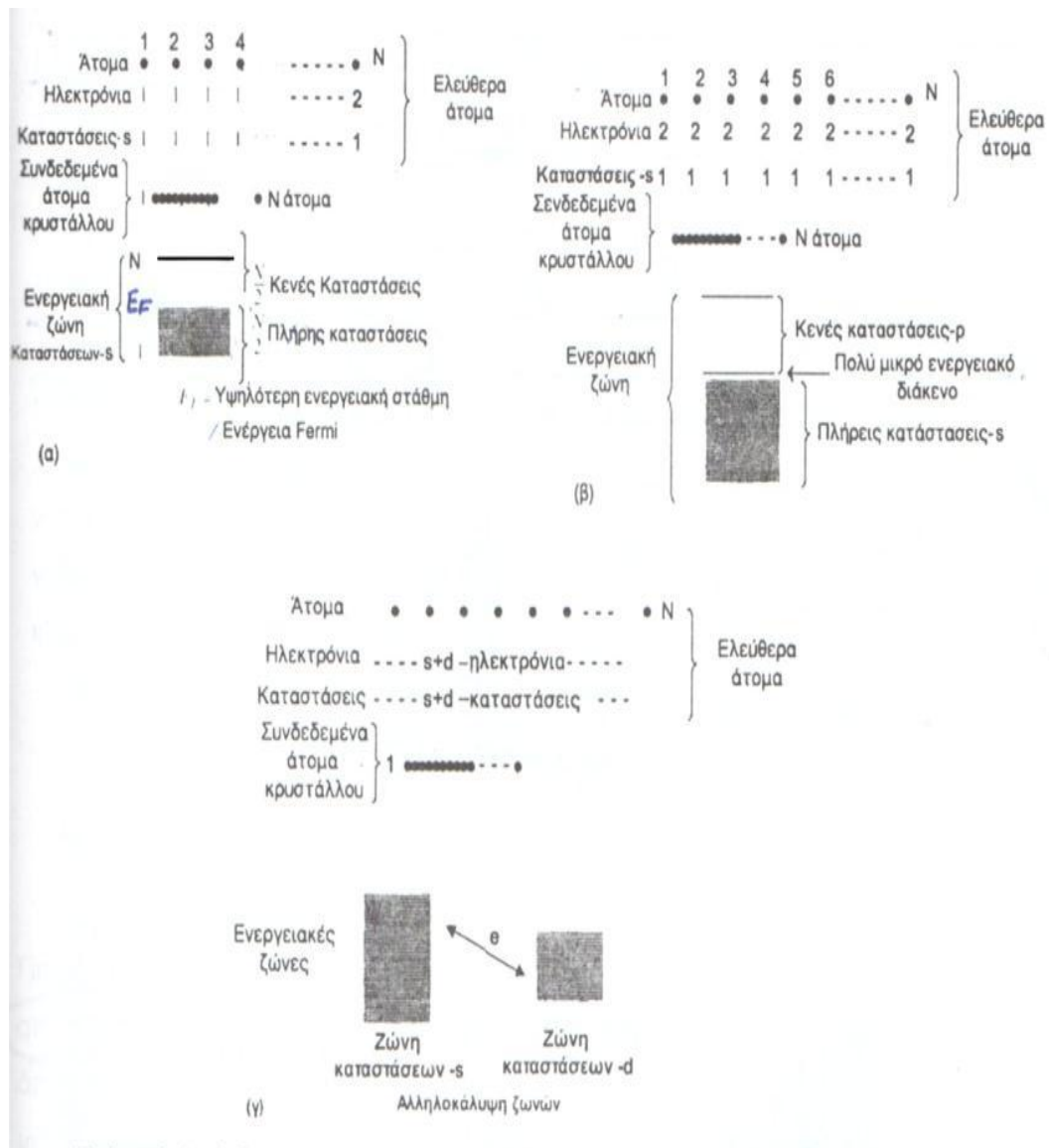


Εικόνα: Δομή του ατόμου

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ

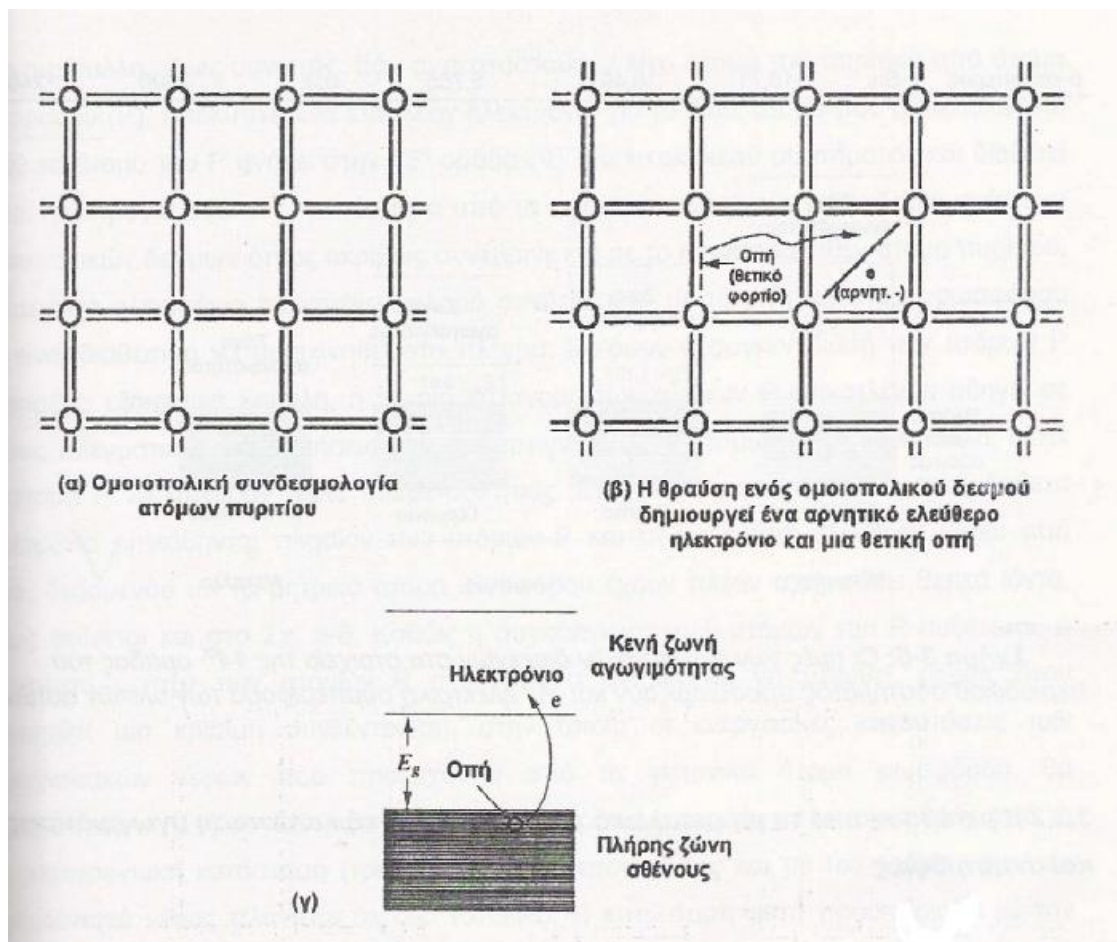
Η σύνδεση δύο και περισσότερων ατόμων για τη δημιουργία μιας σταθερής ενιαίας δομής γίνεται όπως αναφέραμε με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους, τα οποία μπορούν να υπάρξουν μόνο σε σαφώς καθορισμένες θέσεις και, χωρίς εξωτερική επίδραση, τείνουν πάντα να μεταβούν σε χαμηλότερη και πιο σταθερή ενεργειακή κατάσταση. Σε κρυσταλλικές δομές οι οποίες χαρακτηρίζονται από ισχυρές δυνάμεις συνοχής, η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα οδηγεί εκτός από το συνδυασμό των ηλεκτρονίων σθένους ανάμεσα στα άτομα και στη διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες. Η θέση των

ηλεκτρονίων ακολουθεί τη θεωρία των τροχιακών αλλά υπακούει και στην απαγορευτική *αρχή του Pauli*, η οποία ορίζει ότι κάθε ενεργειακή κατάσταση, στην οποία μπορεί να περιέλθει ένα ηλεκτρόνιο, μπορεί να καταληφθεί από δύο μόνο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin. Άμεση συνέπεια αυτής της αρχής είναι η δημιουργία μιας ολόκληρης ενεργειακής ζώνης, καθώς οι ενέργειες των τροχιακών λαμβάνουν πολύ κοντινές τιμές, διαφορετικές για κάθε άτομο και ίσες με τον αριθμό των ατόμων του πλέγματος, η οποία φαντάζει συνεχής αλλά αποτελείται από ένα τεράστιο πλήθος διακριτών ενεργειακών καταστάσεων. Η διαφορά ανάμεσα στη μεγαλύτερη και τη μικρότερη δυνατή ενέργεια που επιτρέπεται να έχουν τα ηλεκτρόνια ορίζει το εύρος της ενεργειακής ζώνης και εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού, ο οποίος καθορίζει την απόσταση των ατόμων του πλέγματος. Ο σχηματισμός των μετάλλων οδηγεί στη δημιουργία ενεργειακών ζωνών, καθώς οι ενδοατομικές αποστάσεις γίνονται πολύ μικρές και έτσι τα ηλεκτρόνια σθένους μπορούν να μετακινούνται μεταξύ των τροχιακών διαφορετικών ατόμων. Αυτό οδηγεί στη *βασική ιδιότητα των μετάλλων* που ορίζει ότι τα ηλεκτρόνια ανήκουν σε όλα τα άτομα που απαρτίζουν το υλικό. Άλλο χαρακτηριστικό των μετάλλων είναι η ύπαρξη κενών ενεργειακών σταθμών, στις οποίες μπορούν να περιέλθουν τα ηλεκτρόνια όταν διεγερθούν από εξωτερική επίδραση. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες των μετάλλων της πρώτης και δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα, δηλαδή των αλκαλικών μετάλλων και των αλκαλικών γαιών αντίστοιχα.



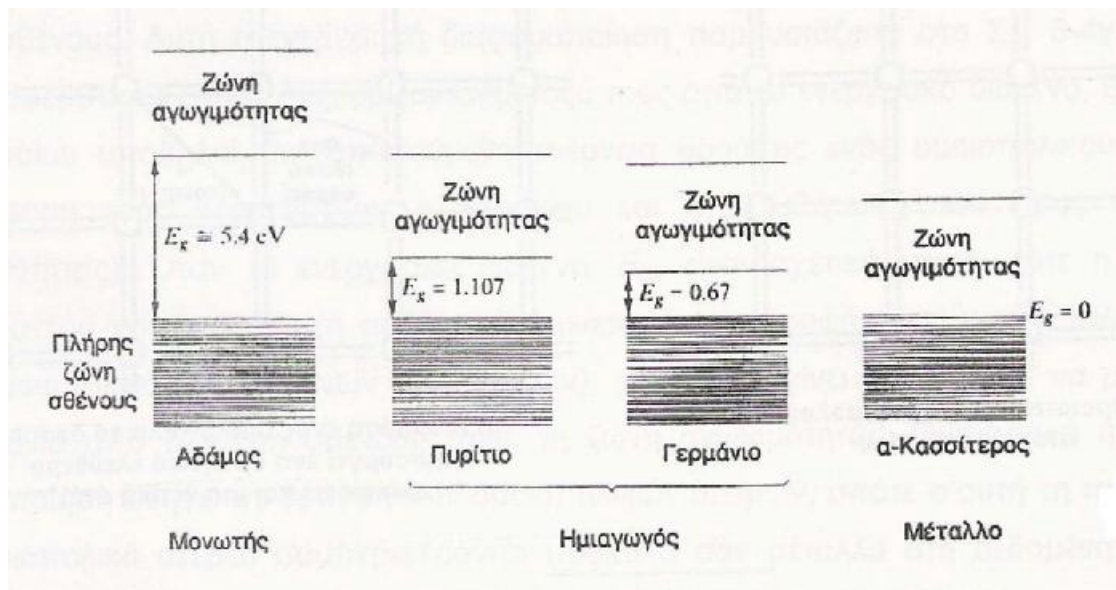
Σχήμα 2.1: Οι ενεργειακές ζώνες των ηλεκτρονίων στα μέταλλα (α) της 1^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα (β) της 2^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα και (γ) αλληλοκαλυπτόμενες ενεργειακές ηλεκτρονιακές καταστάσεις-s και -p στα μέταλλα μετάπτωσης.

Η θεωρία των ζωνών εφαρμόζεται και στα ομοιοπολικά υλικά, τα οποία για να αποκτήσουν αγωγή συμπεριφορά, πρέπει να αποδεσμευτούν ορισμένα ηλεκτρόνια από τους ομοιοπολικούς δεσμούς του πλέγματος. Τα αποδεσμευμένα ηλεκτρόνια θα είναι ελεύθερα να διεγερθούν, να βρεθούν σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση και να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Στη θέση από την οποία αποσπάστηκαν τα ηλεκτρόνια δημιουργείται μία κατάσταση κενή ηλεκτρονικά, η οποία φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο και ονομάζεται οπή. Το σύνολο των ενεργειακών καταστάσεων στις οποίες βρίσκονται τα διεγερμένα ελεύθερα ηλεκτρόνια αποτελούν την ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας, ενώ αυτά που συνεισφέρουν στους ομοιοπολικούς δεσμούς ανήκουν στην ενεργειακή ζώνη σθένους.



Σχήμα 2.2 : (α) αναπαράσταση ομοιοπολικών δεσμών πυριτίου (β) δημιουργία θετικών οπών και ελεύθερων ηλεκτρονίων μετά από διάσπαση ομοιοπολικού δεσμού (γ) αναπαράσταση σπασμένου ομοιοπολικού δεσμού και οι θέσεις εισαγωγής των φορέων.

Η διαφορά της χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας από την υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους, ονομάζεται *ενεργειακό διάκενο* E_g και εκφράζει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται ώστε το δεσμευμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους να απελευθερωθεί και να βρεθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Το μέγεθος του ενεργειακού διακένου εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού καθώς εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του.



Σχήμα 2.3: Οι τιμές των ενεργειακών διακένων στα στοιχεία της 14^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα.

ΣΤΑΘΜΗ FERMI

Σε ένα αγώγιμο στερεό υπό συνθήκες που τείνουν στο απόλυτο μηδέν τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Η υψηλότερη κατειλημμένη από ηλεκτρόνιο στάθμη ονομάζεται *στάθμη Fermi*. Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην στάθμη αυτή ή κοντά της, διεγείρονται και μεταβαίνουν σε ανώτερες-κενές στάθμες. Αυτοί οι ελεύθεροι ηλεκτρικοί φορείς οδηγούν στη δημιουργία ρεύματος όταν η κίνησή τους είναι προσανατολισμένη επομένως το στερεό χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρικά αγώγιμο.

Η συνάρτηση κατανομής που περιγράφει την πιθανότητα κατάληψης ενός ενεργειακού επιπέδου E από ηλεκτρικούς φορείς, σε θερμοκρασία T (σε K), δίνεται από την συνάρτηση Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}$$

όπου k : η σταθερά του Boltzmann

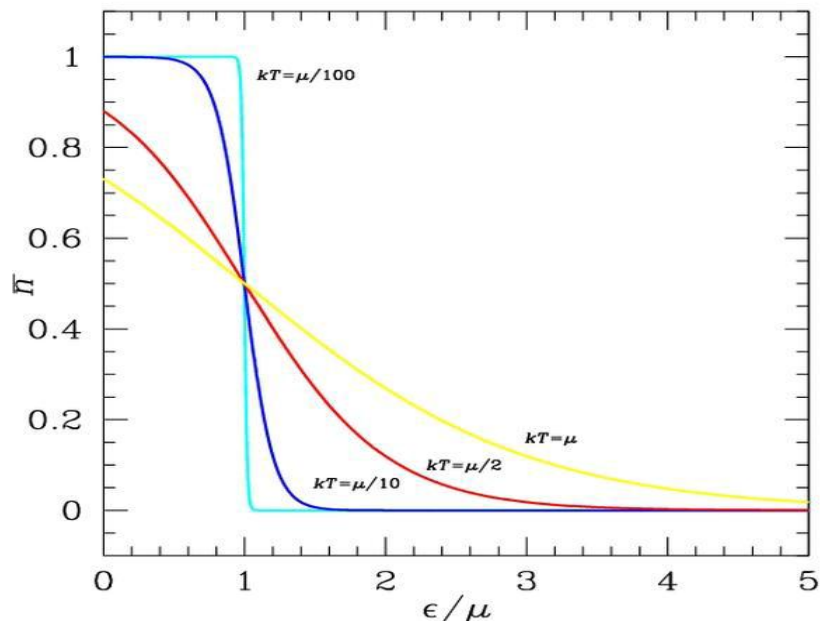
Ισχύουν οι ιδιότητες:

- για $E = E_F \Rightarrow F(E) = \frac{1}{2}$

Η στάθμη Fermi αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη, της οποίας η πιθανότητα να καταληφθεί από ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$ για δεδομένη θερμοκρασία T .

- για $T=0$ K , $F(E) = 1$ για $E < E_F$
 $F(E) = 0$ για $E > E_F$

Η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης Fermi γίνεται μοναδιαία για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτήν και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της.



Σχήμα 2.4: Η γραφική παράσταση της συνάρτησης κατανομής Fermi-Dirac. Όπου μ το χημικό δυναμικό το οποίο χρησιμοποιείται ως προσέγγιση για την ενέργεια Fermi στις χαμηλές θερμοκρασίες.

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η προσανατολισμένη κίνηση των ελεύθερων φορτισμένων φορέων οδηγεί στην αγωγή συμπεριφορά των υλικών. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα λοιπόν είναι μία ιδιότητα των υλικών που εκφράζει τη δυνατότητα δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα υλικό όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο ακόμα και κατά την απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου οι ελεύθεροι αυτοί φορείς του υλικού βρίσκονται σε “άναον” θερμική κίνηση μέσα στο υλικό αλλά η κίνηση τους δεν χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη κατεύθυνση και φορά. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορούμε πιο απλά, να πούμε ότι εκφράζει την ευκολία με την οποία διέρχεται το ρεύμα από το υλικό και είναι το αντίστροφο μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Εξαρτάται από τη ειδική αγωγιμότητα και τη γεωμετρία του υλικού.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα σ , ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ και μετράται στο SI σε $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ή mho/m.

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται σε ένα είδος ηλεκτρικών φορέων ισούται με:

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot N \quad (1.4)$$

όπου μ : η ειδική κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)

$q \cdot N$: η πυκνότητα φορτίου, η οποία εξαρτάται από το φορτίο του φορέα και το πλήθος του.

Η επιστήμη των υλικών κατατάσσει τα υλικά σε τέσσερις βασικές κατηγορίες με κριτήριο την τιμή της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αυτές είναι:

Μονωτές: είναι υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης του 10^{-10} με $10^{-20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά

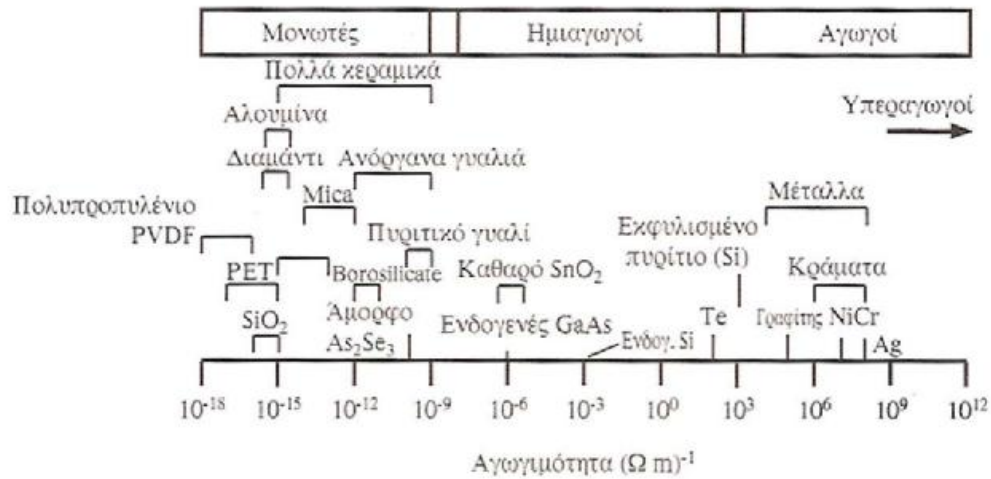
Ημιαγωγοί: είναι υλικά με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} και $10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge)

Αγωγοί: είναι τα υλικά με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 και $10^8 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, σε αυτά ανήκουν τα μέταλλα και τα κράματα

Υπεραγωγοί: είναι τα υλικά για τα οποία η ηλεκτρική αγωγιμότητα πρακτικά απειρίζεται παίρνοντας εξαιρετικά υψηλές τιμές μεγαλύτερες από $10^{28} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, κάτω

από μια κρίσιμη θερμοκρασία, ένταση μαγνητικού πεδίου και πυκνότητα ρεύματος, με αποτέλεσμα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος.

Τα όρια της τιμής της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανάμεσα σε αυτές τις κατηγορίες δεν είναι απόλυτα καθορισμένα και απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 2.5: Χαρακτηρισμός υλικών σύμφωνα με την αγωγιμότητά τους.

Ημιαγωγοί – Semiconductors

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ημιαγωγοί, λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους, συναντώνται σε πλήθος εφαρμογών στη σύγχρονη τεχνολογία και αυτό τους καθιστά εξαιρετικά σημαντικούς και αντικείμενο συνεχούς μελέτης. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε τα είδη και τις ιδιότητες των ημιαγωγών. *Ημιαγωγός* ορίζεται το στερεό υλικό, κυρίως ομοιοπολικής δομής, το οποίο εμφανίζει ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τους μονωτές αλλά μικρότερη από αυτή των μετάλλων. Το εξαιρετικό χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι η δυνατότητα να άγουν υπό προϋποθέσεις, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση ακτινοβολίας και για αυτό είναι τόσο χρήσιμοι στη μικροηλεκτρονική και στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία. Οι ημιαγωγοί υπάγονται σε δύο βασικές κατηγορίες τους *ενδογενείς* ή *αμιγείς ημιαγωγούς* και τους *ημιαγωγούς προσμίξεων*. Οι ενδογενείς ή αμιγείς ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από καθαρή κρυσταλλική δομή χωρίς ατέλειες και προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών. Σε αντίθεση, οι ημιαγωγοί προσμίξεων εμπεριέχουν ελεγχόμενα ποσά και είδη νοθεύσεων. Οι ημιαγωγοί προσμίξεων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τους *τύπου n* και *τύπου p* με κριτήριο το είδος των προσμίξεων. Οι αμιγείς ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται σπάνια.

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub						

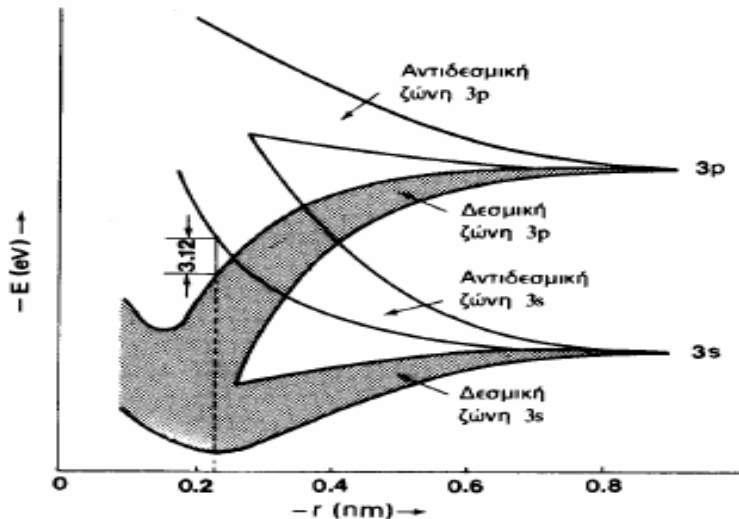
Λανθανίδες	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ακτινίδες	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Εικόνα 2.6: Ο Περιοδικός Πίνακας, όπου τονίζεται η περιοχή των στοιχείων με ημιαγωγική συμπεριφορά.

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Στους ημιαγωγούς ισχύει η θεωρία των ενεργειακών ζωνών που αναλύσαμε στο πρώτο κεφάλαιο για τα στερεά υλικά. Στην ανάλυση που ακολουθεί θα αναπτύξουμε πιο συγκεκριμένα τη συμπεριφορά του πυριτίου, του πιο διαδεδομένου ημιαγωγού, η οποία μπορεί να γενικευτεί και για άλλους απλούς ή σύνθετους ημιαγωγούς, όπως το γερμάνιο και τα GaAs, InP, κ.ά.

Αρχικά κάθε άτομο πυριτίου έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική στοιβάδα, δύο στη $l=0$ (s) τροχιά και δύο στη $l=1$ τροχιά. Όταν όμως τα άτομα αρχίζουν να έρχονται σε κοντινές αποστάσεις ώστε να σχηματισθεί ο κρύσταλλος του υλικού, οι μέχρι τότε διακριτές ενεργειακές στάθμες διευρύνονται. Σε μία κρίσιμη απόσταση εκδηλώνεται ο υβριδισμός των σταθμών, όπου για N άτομα πυριτίου, από τις $8N$ ενεργειακές στάθμες οι $4N$ καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια. Όσο η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μειώνεται (μικρότερη από $0,4\text{nm}$), εμφανίζονται πλέον η ανώτερη ζώνη, δηλαδή η ζώνη αγωγιμότητας και η κατώτερη ζώνη, δηλαδή η ζώνη σθένους.



Σχήμα 2.7: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των υβριδικών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο.

Η αγωγιμότητα σχετίζεται με τη δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό εξωτερική επίδραση. Όταν όλα τα τροχιακά μιας ζώνης είναι κατειλημμένα, η ζώνη σθένους είναι πλήρης και η μεταπήδηση ηλεκτρονίων καθίσταται αδύνατη. Για να άγει δηλαδή ένα υλικό, πρέπει να μεταβούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας ή να αφαιρεθούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους, δημιουργώντας έτσι φορείς θετικού φορτίου, τις οπές.

Ανάμεσα στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους υπάρχει ένα ενεργειακό διάκενο, το οποίο αποτελεί απαγορευμένη ζώνη για τα τους φορείς. Για τους ημιαγωγούς το ενεργειακό διάκενο λαμβάνει τιμές μεταξύ των 0,2 eV και 2,5 eV στους 0 K.

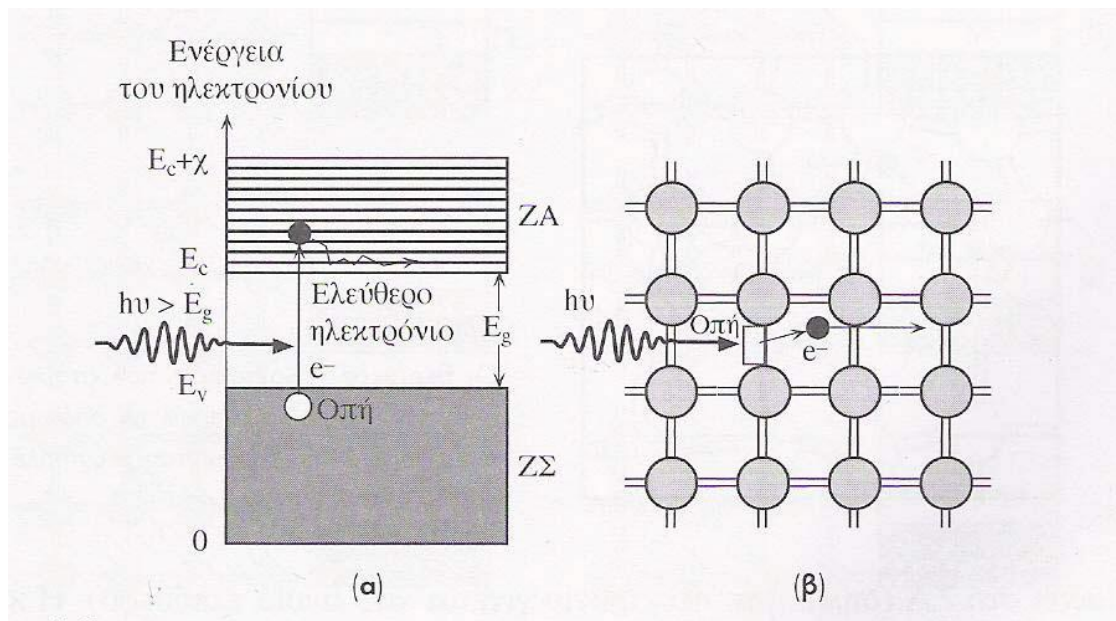
Στον πίνακα αναγράφονται χημικά στοιχεία που στην συνηθισμένη στερεή τους κατάσταση είναι ημιαγωγοί και δίνεται το ενεργειακό τους διάκενο στην θερμοκρασία των 300K.

Βόριο	Πυρίτιο	Γερμάνιο	Φωσφόρος	Αρσενικό	Θείο	Σελήνιο	Τελλούριο	Ιώδιο
B	Si	Ge	P	As	S	Se	Te	I
1,1	1,12	0,67	1,5	1,2	2,5	1,7	0,36	1,25

Πίνακας: Ημιαγώγιμα στοιχεία και τα ενεργειακά τους διάκενα σε eV στους 300K.

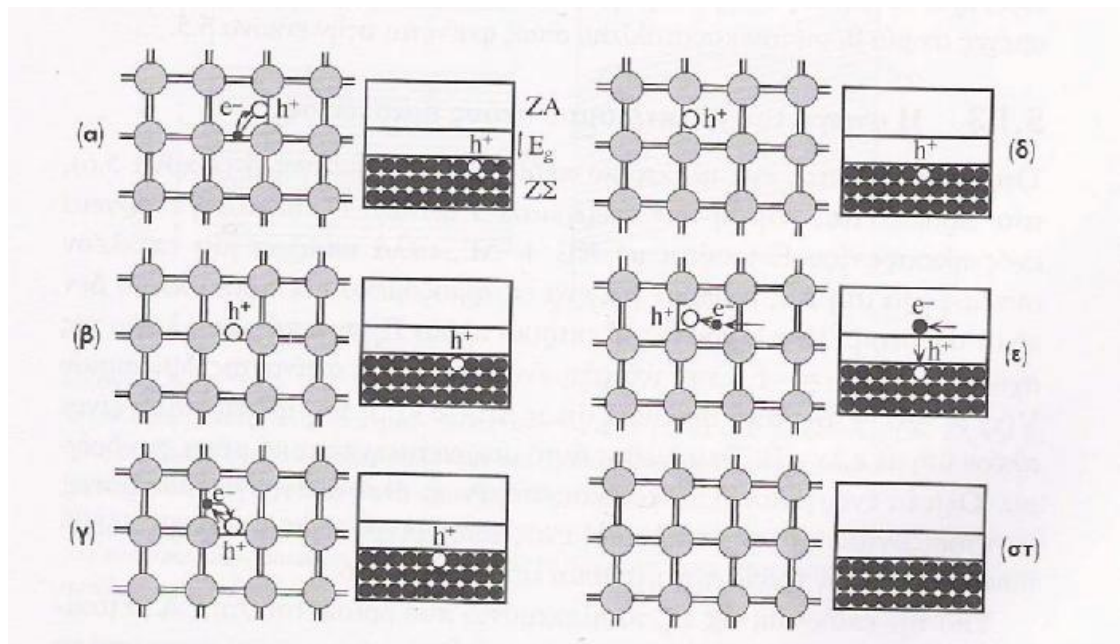
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΚΑΙ ΟΠΕΣ ΣΤΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Στο πυρίτιο οι μόνες κενές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ η ζώνη σθένους είναι πλήρης από ηλεκτρόνια. Για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο και να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται η υπερπήδηση του ενεργειακού κενού E_g . Η ενέργεια που απαιτείται μπορεί να δοθεί από ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu > E_g$. Η διαδικασία αυτή απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, όπου το ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας ένα κενό στο πλέγμα, έτσι δημιουργείται μία οπή. Μία άλλη διαδικασία δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, που συντελείται απουσία ακτινοβολίας είναι η θερμική διέγερση. Τα άτομα του πλέγματος, λόγω θερμικής ενέργειας, βρίσκονται σε συνεχή ταλάντωση, έτσι σε σημεία έντονης παραμόρφωσης του πλέγματος κάποιος δεσμός μπορεί να σπάσει και να δημιουργηθεί ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή, όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 2.8 : (α) Η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας από φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη από E_g (β) Η δημιουργία ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου και μίας οπής, όταν ένα φωτόνιο σπάει ένα δεσμό Si-Si.

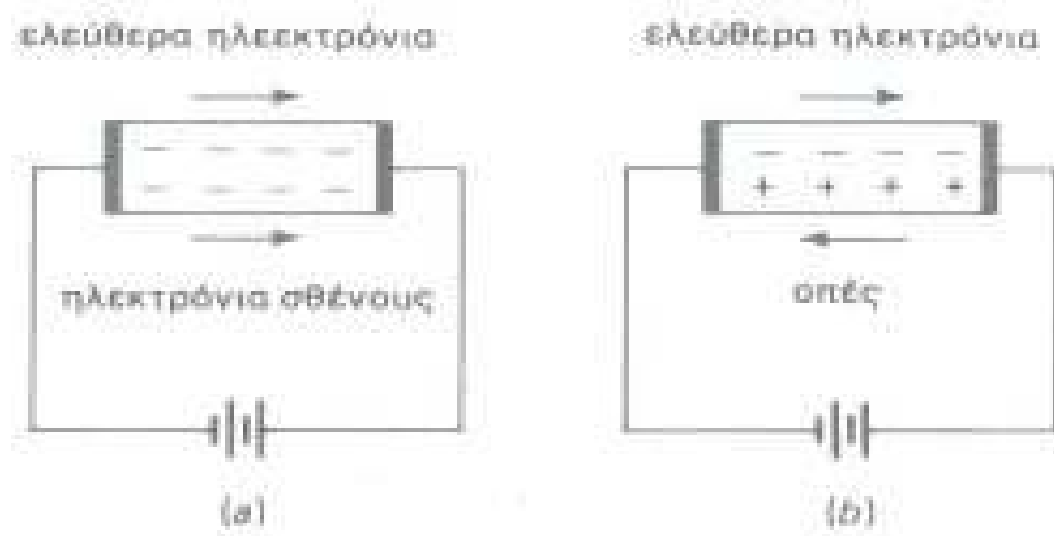
Τα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του υλικού αφού είναι ελεύθερα να κινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας και με την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου να δημιουργήσουν ρεύμα. Οι οπές της ζώνης σθένους δρουν ως θετικά φορτισμένα “σωματίδια” που αντιδρούν αντίστοιχα στο επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα και συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα. Η μετατόπιση της οπής, οφείλεται στην κατάληψη της κενής της ενεργειακής κατάστασης από ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού μέσω του φαινομένου σήραγγος και στη δημιουργία μιας νέας οπής στη θέση από την οποία προήλθε. Έτσι η διαδικασία αυτή ισοδυναμεί με την μετακίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου.



Σχήμα 2.9: Αναπαράσταση μίας οπής μέσα στη ζώνη σθένους. Η οπή περιφέρεται μέσα στον κρύσταλλο εξαιτίας της διέλευσης των γειτονικών ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου σήραγγας.

Έτσι, όταν εφαρμοστεί μια τάση σε έναν ημιαγωγό βλέπουμε, από τη μια μεριά, ελεύθερα ηλεκτρόνια να κινούνται προς το θετικό πόλο ενώ από την άλλη, οπές να κινούνται σαν να είναι "θετικά ηλεκτρόνια" προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτή η διπλή προέλευση του ρεύματος στους ημιαγωγούς (δηλαδή από ηλεκτρόνια και οπές) σε αντίθεση με την απλή προέλευση του ρεύματος στα μέταλλα (δηλαδή μόνο από ηλεκτρόνια) είναι μια διαφορά μεταξύ μετάλλων και

ημιαγωγών [1]. Η ύπαρξη των οπών επιτρέπει την δημιουργία εξαιρετικά χρήσιμων κυκλωματικών στοιχείων και διατάξεων από ημιαγωγούς, όπως των διόδων, των transistor, των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων κ.α.



Σχήμα : Δύο δρόμοι για τη ροή του ρεύματος. (α) Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται προς τα δεξιά. (β) Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται προς τα δεξιά και οι οπές κινούνται προς τ' αριστερά.

ΑΜΙΓΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Όπως ήδη αναφέραμε ένας αμιγής ημιαγωγός είναι ένας καθαρός κρύσταλλος, χωρίς δομικές ατέλειες ή προσμίξεις ξένων στοιχείων. Οι πιο διαδεδομένοι αμιγείς ημιαγωγοί είναι το πυρίτιο και το γερμάνιο. Τα βασικά χαρακτηριστικά των καθαρών ημιαγωγών είναι :

- Η στάθμη Fermi E_{Fi} βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού τους διάκενου E_g ,δηλαδή ισχύει:

$$E_{Fi} = 1/2 \cdot E_g$$

- Ίσος αριθμός ελεύθερων ηλεκτρονίων e^- και οπών h^+ , αφού η δημιουργία τους οφείλεται κυρίως στη θερμική διέγερση

$$n_i = p_i$$

όπου n, p οι συγκεντρώσεις των e^- και των h^+ αντίστοιχα.

Για τις συγκεντρώσεις των φορέων στους ενδογενείς ημιαγωγούς ισχύει:

$$n_i = N \cdot \exp(-E_g/2kT) = p_i$$

- Τέλος, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται σε δύο είδη φορέων, τα ηλεκτρόνια και τις οπές και είναι ίση με το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων:

$$\sigma = \sigma_{ie} + \sigma_{ih} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_h$$

όπου $n_i \cdot |e|$: η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων

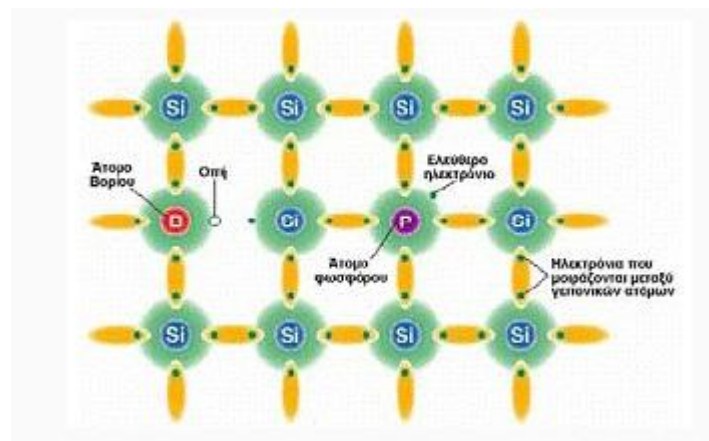
$p_i \cdot |e|$: η πυκνότητα φορτίου των οπών

μ_e : η κινητικότητα των ηλεκτρονίων

μ_h : η κινητικότητα των οπών

ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Τα περισσότερα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες εφαρμογές στηρίζονται στην εισαγωγή πρόσθετων ενεργειακών σταθμών μέσα στην απαγορευμένη ζώνη με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας, έτσι κατασκευάζονται οι εξωγενείς ημιαγωγοί. Οι πιο σημαντικοί από τους εξωγενείς ημιαγωγούς είναι οι ημιαγωγοί προσμίξεων (doped semiconductors), όπου γίνεται ελεγχόμενη τοποθέτηση ξένων ατόμων με διαφορά σθένους σε σχέση με τους αμιγείς ημιαγωγούς, δηλαδή πεντασθενών ατόμων (δότες-D) ή τρισθενών ατόμων (αποδέκτες-A) σε τετρασθενή ημιαγώγιμα στοιχεία, με αποτέλεσμα να καταργείται η ισότητα των συγκεντρώσεων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και των οπών. Τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από στοιχεία της 15^{ης} ομάδας, είτε από στοιχεία της 13^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος. Το είδος της πρόσμιξης καθορίζει τον φορέα που θα συμβάλλει περισσότερο στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού και κατατάσσει τα υλικά σε *τύπου n* και *τύπου p*.



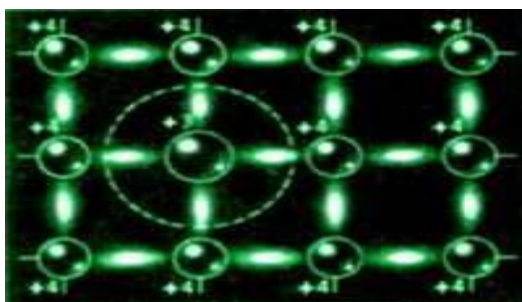
Σχήμα 2.10: Απεικόνιση πρόσμιξης ατόμου Βορίου, δημιουργία ημιαγωγού τύπου-p και πρόσμιξης ατόμου φωσφόρου, δημιουργία ημιαγωγού τύπου-n.

Πυρίτιο (Silicon) – Γερμάνιο (Germanium)

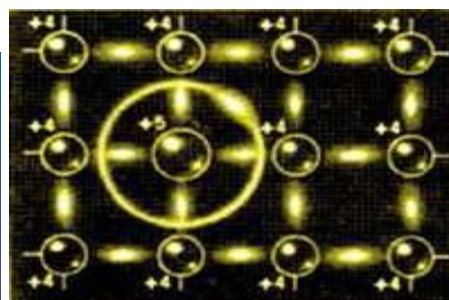
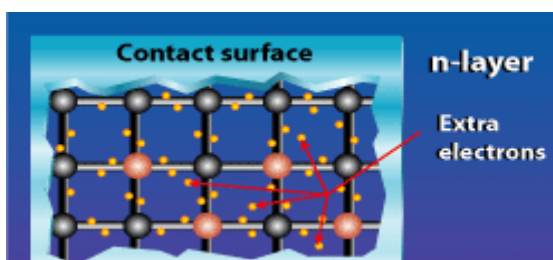
Τα ηλεκτρονικά κυκλώματα βασίζονταν παλαιότερα στη ροή ρεύματος ηλεκτρονίων σε στοιχεία τα οποία ονομάζονταν λυχνίες κενού. Σήμερα στηρίζονται πάλι στη ροή ηλεκτρονίων, αλλά σε στοιχεία ημιαγωγών. Ο όρος στερεά κατάσταση σημαίνει την ύπαρξη ημιαγωγών κρυστάλλων και τη χρήση τους. Ο μηχανισμός της ροής ρεύματος στους ημιαγωγούς είναι διαφορετικός από αυτόν στους αγωγούς. Ένας ημιαγωγός διαθέτει δύο δρόμους τους οποίους μπορούν να κινηθούν τα ηλεκτρικά φορτία. Πρώτον, έχει το συνηθισμένο δρόμο που ακολουθούν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, στη ζώνη αγωγιμότητας. Δεύτερο, διαθέτει τον ασυνήθιστο δρόμο της ζώνης σθένους, που ακολουθούν οι οπές.

Οι πιο συνηθισμένοι ημιαγωγοί είναι το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge), με πιο συχνή τη χρήση του πυριτίου, το οποίο είναι και φτηνό και βρίσκεται σε αφθονία στην άμμο. Η αγωγή του ρεύματος στους ημιαγωγούς διευκολύνεται όταν αυτοί δεν χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή αλλά νοθευμένοι. Ανάλογα με το είδος της πρόσμειξης που χρησιμοποιούμε για να τους ενισχύσουμε, τους διακρίνουμε σε **ημιαγωγούς τύπου -N** και σε **ημιαγωγούς τύπου -P**. Πρόσμειξεις με πεντασθενή στοιχεία (όπως π.χ. με αρσενικό (As)) δημιουργούν ημιαγωγούς τύπου -N, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πληθώρα ηλεκτρονίων. Πρόσμειξεις με τρισθενή στοιχεία (όπως π.χ. με γάλλιο (Ga)) δημιουργούν ημιαγωγούς τύπου -P, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πληθώρα οπών.

Το βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η επίδραση ακόμη και πολύ μικρών συγκεντρώσεων προσμίξεων στη ειδική αντίσταση. Στην κατηγορία των ημιαγωγών ανήκει κάθε υλικό που επιτρέπει να περνά το ηλεκτρικό φορτίο από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση φωτός. Οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης μεταξύ ενός αγωγού και ενός μονωτή. Η αγωγιμότητα τους κυμαίνεται από 10^{-6} έως $10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ και είναι μικρότερη της αγωγιμότητας των μετάλλων και μεγαλύτερη των μονωτών.



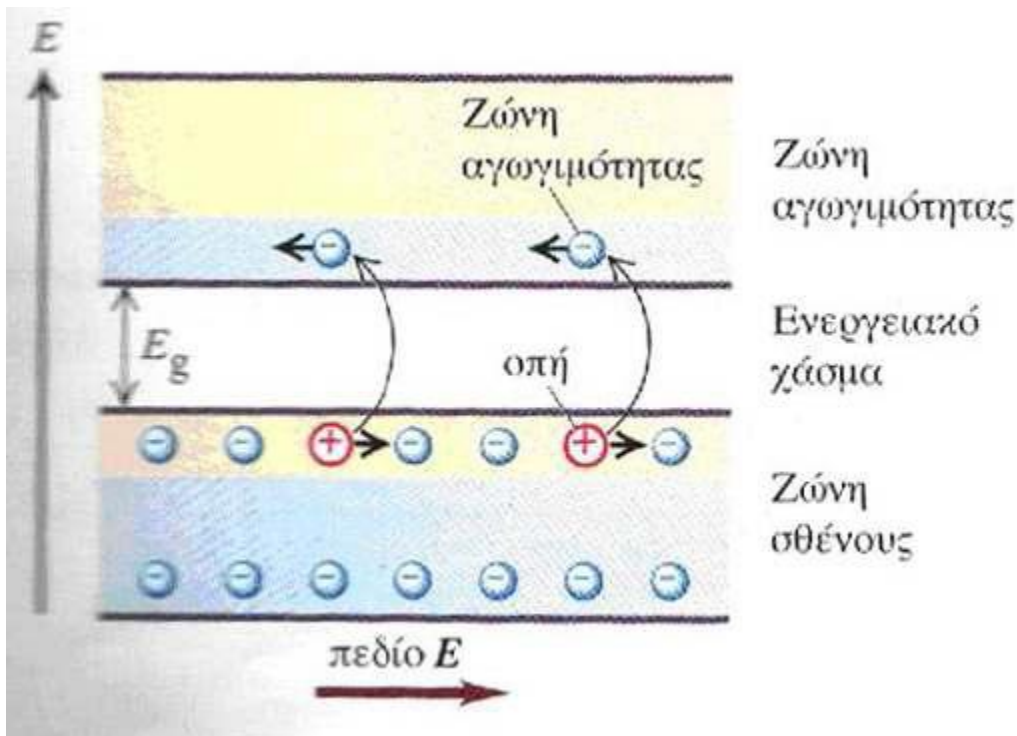
Εικόνα : Δομή ημιαγωγού τύπου p



Εικόνα: Δομή ημιαγωγού τύπου n

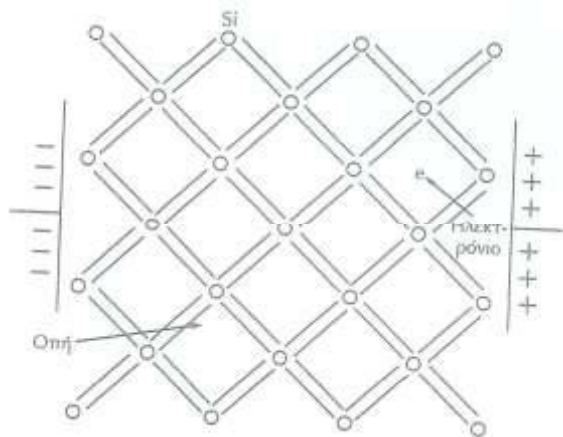
Ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors)

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί είναι ημιαγωγοί κρύσταλλοι υψηλής καθαρότητας στοιχείων όπως το Si, Ge και άλλα. Βασικό τους χαρακτηριστικό είναι η εξάρτηση της αγωγιμότητας τους από την θερμοκρασία. **Ένας ημιαγωγός έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και οπών.** Αυτό συμβαίνει επειδή η θερμική ενέργεια παράγει ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές κατά ζεύγη. Το ενεργειακό διάγραμμα ενός ημιαγωγού φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Σε θερμοκρασία $T=0$ οK και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η ζώνη αγωγιμότητας είναι εντελώς άδεια και η ζώνη σθένους πλήρως κατειλημμένη που σημαίνει ότι πρακτικά τα υλικά συμπεριφέρονται σαν μονωτές.



Σχήμα2.11 : Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το υλικό παρουσιάζει αγωγιμότητα. Αυτό οφείλεται στο ότι ένας αριθμός ηλεκτρονίων διεγείρεται θερμικά και αποκτά την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να υπερπηδήσει το ενεργειακό χάσμα και να μεταφερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η διεργασία αυτή στην πραγματικότητα σημαίνει ότι έχουμε μερική διάσπαση ορισμένων δεσμών του υλικού και πλήρη αποδέσμευση των ηλεκτρονίων από τις θέσεις που κατείχαν αρχικά. Κάθε ηλεκτρόνιο που αποδεσμεύεται πλήρως από το δεσμό αφήνει μια κενή θέση με θετικό φορτίο που ονομάζεται οπή (hole). Τα αποδεσμευμένα ηλεκτρόνια (ελεύθερα ηλεκτρόνια) κατέχουν ενέργεια μεγαλύτερη από τα ηλεκτρόνια που είναι δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς και θεωρούνται ότι ανήκουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Ενώ οι οπές και τα ηλεκτρόνια των δεσμών ανήκουν στη ζώνη σθένους. Υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου τα ελεύθερα ηλεκτρόνια έλκονται από το θετικό ηλεκτρόδιο ενώ οι οπές από το αρνητικό ηλεκτρόδιο (σχήμα :παρακατω).



Σχήμα: Ροή ηλεκτρικού ρεύματος σε ενδογενή ημιαγωγό με μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

Από το σχήμα φαίνεται ότι η κίνηση της οπής είναι στην πραγματικότητα κίνηση των ηλεκτρονίων σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους ανταλλάσσουν θέσεις με την οπή κατά τρόπον ώστε να μετακινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Συνεπώς κάθε φορά που μια οπή κινείται από τη μια θέση στην άλλη ένα ηλεκτρόνιο σθένους μετακινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια (ελεύθερα ηλεκτρόνια) κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο ανεξάρτητα από την κίνηση των οπών. Είναι φυσικό ότι τα ``ελεύθερα ηλεκτρόνια`` θα κινούνται με μεγαλύτερη ευκινησία από τις οπές. Η ευκινησία των διεγερμένων ηλεκτρονίων του Si στους 300oK είναι τριπλάσια της ευκινησίας των οπών ενώ του Ge είναι διπλάσια.

Εξωγενείς Ημιαγωγοί (Extrinsic semiconductors)

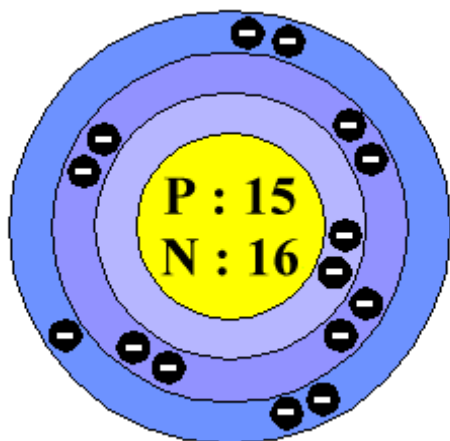
Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το πλήθος των ελεύθερων φορέων για δεδομένο ημιαγωγό και καθορισμένη θερμοκρασία είναι καθορισμένο. Στις ημιαγωγικές διατάξεις όμως απαιτείται να μπορούμε να αυξάνουμε το πλήθος και των δύο ειδών ελευθέρων φορέων (οπών και ηλεκτρονίων) ή και μόνο του ενός είδους ανεξάρτητα με το ενεργειακό χάσμα και την θερμοκρασία. Αυτό επιτυγχάνεται αν στο μητρικό πλέγμα του ημιαγωγού υπάρχουν ορισμένα είδη προσμίξεων είτε εσκεμμένα είτε όχι.

Μια προγραμματισμένη προσθήκη προσμίξεων σε ένα ημιαγωγό ονομάζεται **εμπλουτισμός (doping)**. Οι Εξωγενείς ημιαγωγοί είναι στερεά διαλύματα υποκατάστασης που δημιουργούνται με προσθήκη πρόσμειξης

στοιχείων της III ή V ομάδας σε κρυστάλλους Si ή Ge υψηλής καθαρότητας. Η αγωγιμότητα των εξωγενών ημιαγωγών εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων της πρόσμειξης και για μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών παραμένει σχεδόν σταθερή, σε αντίθεση με τους ενδογενείς ημιαγωγούς που η αγωγιμότητα τους επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία.

Ημιαγωγοί τύπου - n

Είδαμε ότι ένας καθαρός κρύσταλλος ημιαγωγού είναι φτωχός αγωγός. Σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να γίνει καλύτερος αγωγός επειδή δημιουργούνται θερμικά ηλεκτρόνια. Για περισσότερες όμως εφαρμογές υπάρχει ένας καλύτερος τρόπος δημιουργίας αγωγιμότητας. Η νοθεία είναι μια διαδικασία πρόσθεσης άλλων υλικών σε ένα κρύσταλλο πυριτίου. Η πρόσμιξη αυτή αλλάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Υλικά νοθείας για την δημιουργία ημιαγωγού τύπου n είναι το αρσενικό (As), το αντιμόνιο (Sb) και ο φώσφορος (P). Το υλικό αυτό (π.χ το φώσφορο) ονομάζεται και δότης γιατί κάθε άτομο του δίνει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στον κρύσταλλο. Το φώσφορο διαφέρει πολύ από το πυρίτιο, η κυριότερη όμως διαφορά είναι ότι έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους.

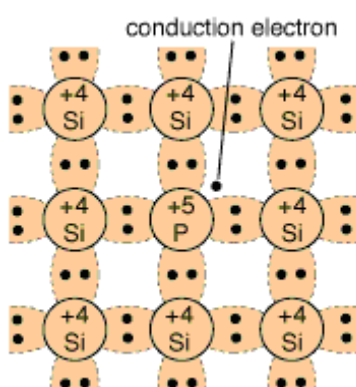


Σχήμα : Δομή του φωσφόρου (P)

Για να φτιαχτεί λοιπόν ένας ημιαγωγός τύπου n ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου θα πρέπει να γίνει πρόσμειξη ενός υλικού με $5e^-$ την εξωτερική του στοιβάδα όπως για παράδειγμα το φώσφορο (P).

Όταν ένα άτομο φωσφόρου εισαχθεί μέσα στον κρύσταλλο πυριτίου θα έχει

σαν αποτέλεσμα την εξασφάλιση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου. Στο σχήμα πιο κάτω φαίνεται πώς συμβαίνει αυτό. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί των γειτονικών ατόμων του πυριτίου δεσμεύουν τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους από το άτομο του φωσφόρου, σαν να ήταν όλα άτομα πυριτίου. Τώρα όμως, έχουμε ένα άτομο φωσφόρου. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο σθένους του φωσφόρου δεν μπορεί να σχηματίσει δεσμό, έτσι μένει ελεύθερο αφού δεν συνδέεται με τίποτε στον κρύσταλλο και φυσικά είναι πάρα πολύ εύκολο να μετακινηθεί και να δώσει φορείς ρεύματος. Το πυρίτιο με μερικά άτομα φωσφόρου γίνεται ημιαγωγός και στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα2.13: Εισβολή φωσφόρου σε κρύσταλλο πυριτίου.

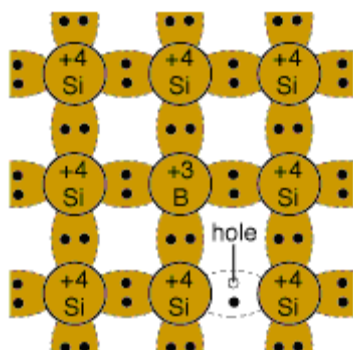
Τα υλικά νοθείας μειώνουν την αντίσταση του κρυσταλλικού πυριτίου. Όταν προστίθεται υλικά νοθείας με πέντε ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια. Εφόσον τα ηλεκτρόνια έχουν αρνητικό φορτίο, λέμε ότι το υλικό αυτό είναι ημιαγωγός τύπου - n όπου το n σημαίνει αρνητικό (negative).

Ημιαγωγοί τύπου – p

Η νοθεία μπορεί να γίνει και με άλλα υλικά. Το πυρίτιο όταν εμπλουτισθεί με μια τρισθενή πρόσμειξη καλείται ημιαγωγός τύπου – p ή αλλιώς θετικά φορτισμένος κρύσταλλος, διότι p σημαίνει θετικό (positive). Άτομα με τρία ηλεκτρόνια σθένους είναι το βόριο (B), το αργίλιο ή αλουμίνιο (Al), το ίνδιο (In), και το γάλλιο(Ga). Όταν π.χ ένα άτομο βορίου που έχει $3e^-$ στην εξωτερική του στοιβάδα εισαχθεί σε κρύσταλλο πυριτίου, τότε ένα άλλου τύπου ρεύμα μπορεί να προκύψει.

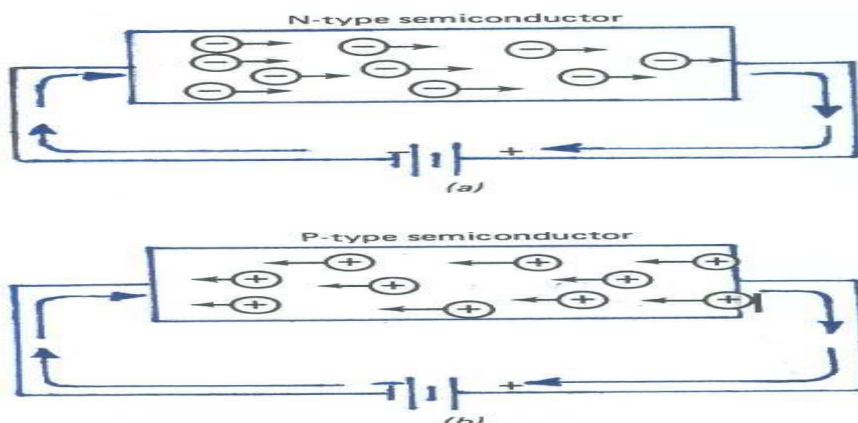
Στο σχήμα 18 φαίνεται ότι ένας ομοιοπολικός δεσμός με γειτονικά άτομα πυριτίου δεν μπορεί να σχηματισθεί. Δημιουργείται λοιπόν μια οπή ή έλλειψη ηλεκτρονίου. Η οπή σημειώνεται σαν θετικό φορτίο, εφόσον είναι

δυνατόν να έλξη ή να αισθανθεί ένα ηλεκτρόνιο. Το βόριο είναι γνωστό σαν λήπτης νοθείας. Κάθε άτομο βορίου στον κρύσταλλο θα δημιουργήσει μια οπή η οποία είναι δυνατόν να έλξη ένα ηλεκτρόνιο.



Σχήμα2.14: Εισβολή βαρίου σε κρύσταλλο πυριτίου.

Οι οπές συμπεριφέρονται σαν φορείς ρεύματος. Σ' ένα αγωγό ή N – τύπου ημιαγωγό οι φορείς είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν να τεθούν σε κίνηση με την εφαρμογή τάσης και να μετατοπιστούν προς το θετικό ακροδέκτη. Στον P – τύπου ημιαγωγό οι οπές κινούνται προς τον αρνητικό ακροδέκτη της πηγής τάσης. Το ρεύμα των οπών είναι ίσο με το ρεύμα των ηλεκτρονίων αλλά αντίθετης διεύθυνσης. Στο σχήμα (a) φαίνεται η διαφορά μεταξύ N και P – τύπου ημιαγωγών. Στο σχήμα (b) οι φορείς είναι τα ηλεκτρόνια που κινούνται προς το θετικό ακροδέκτη της πηγής τάσης. Στο σχήμα οι φορείς είναι οι οπές οι οποίες κινούνται προς το αρνητικό ακροδέκτη της πηγής τάσης.



Σχήμα2.15: Αγωγιμότητα σε πυρίτιο τύπου N. a) Οι φορείς είναι τα e- που κινούνται προς το θετικό ακροδέκτη της πηγής. b) Οι φορείς είναι οι οπές οι οποίες κινούνται προς το αρνητικό ακροδέκτη της πηγής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Οι ημιαγωγοί αποτελούν τον θεμέλιο λίθο της μικροηλεκτρονικής και νανοηλεκτρονικής. Χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις σαν δίοδοι, τρανζίστορ, ολοκληρωμένα κυκλώματα και σαν ηλεκτρολογικά υλικά. Όλες οι ημιαγωγικές διατάξεις βασίζονται στο γεγονός ότι η αγωγιμότητας υλικού ελέγχεται με την συγκέντρωση των προσμίξεων ή οποία μπορεί να μεταβάλλεται σε μία μεγάλη περιοχή τιμών και να αλλάζει από περιοχή σε περιοχή πάνω στη διάταξη. Συνδυάζοντας, με διάφορους τρόπους, υλικά τύπου n και τύπου p , δημιουργούμε τα ημιαγωγά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη ηλεκτρονική. Παρακάτω δίνεται μια σύντομη περιγραφή των κυριότερων από αυτά.

ΔΙΟΔΟΣ

Οι δίοδοι αποτελούν τη ραχοκοκαλιά του σύγχρονου κόσμου της ηλεκτρονικής χάρις στην ιδιότητά τους να ρυθμίζουν τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος υπό την εφαρμογή μιας τάσης (πόλωσης). Οι περισσότερες σύγχρονες δίοδοι βασίζονται στον ημιαγωγό p - n επαφών. Ένα κομμάτι ημιαγωγού τύπου n είναι περίπου το ίδιο χρήσιμο με έναν αντιστάτη από άνθρακα. Το ίδιο ισχύει και για έναν ημιαγωγό τύπου p . Αλλά όταν ένας κατασκευαστής εμπλουτίσει ένα κρύσταλλο έτσι ώστε το μισό αυτού να είναι τύπου p και το άλλο μισό τύπου n , προκύπτει κάτι νέο.

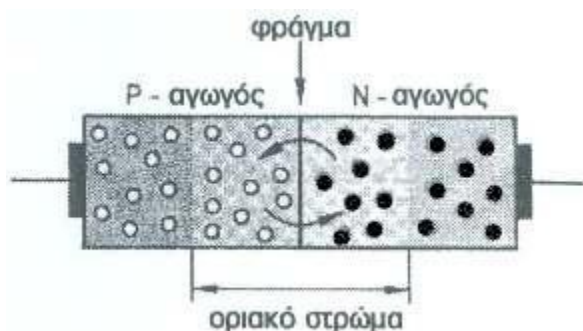
Το όριο μεταξύ τύπου p και τύπου n καλείται **pn επαφή**. Η pn επαφή έχει οδηγήσει σε όλων των ειδών τις ανακαλύψεις συμπεριλαμβανομένων των διόδων, των transistors, και των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Η κατανόηση της pn επαφής θεωρείται βασική για την κατανόηση όλων των ειδών των ημιαγωγικών διατάξεων.

Η δίοδος είναι το βασικότερο ημιαγωγό στοιχείο. Επιτρέπει τη ροή των φορέων πλειονότητας προς τη μια μόνο διεύθυνση. Μ' άλλα λόγια συμπεριφέρεται σαν μονόδρομος αγωγός. Γι' αυτήν την ιδιότητα η δίοδος χρησιμοποιείται σταντροφοδοτικά, δηλαδή στις διατάξεις που μετατρέπουν την

εναλλασσόμενη (ac τάση) τάση του δικτύου σε συνεχή τάση (dc τάση), κατάλληλη για την τροφοδοσία των ηλεκτρικών συσκευών.

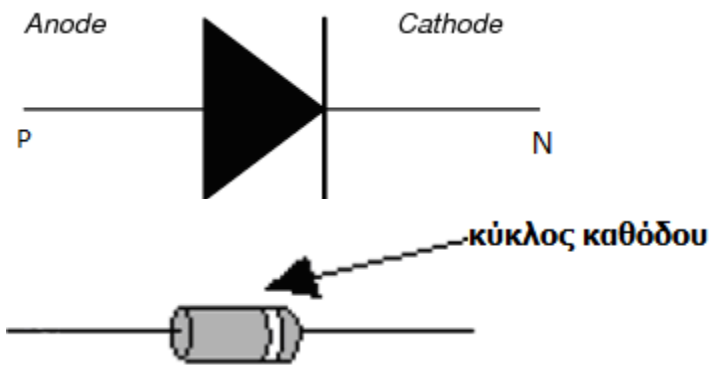
Δίοδος επαφής p-n

Όταν δυο ημιαγωγικές ζώνες διαφορετικού τρόπου αγωγιμότητας συνυφάνονται, τότε σχηματίζεται μια επαφή PN. Η δίοδος επαφής p-n είναι συνήθως ένας κρύσταλλος Ge ή Si με προσμίξεις τύπου p σε μία περιοχή και τύπου n σε μία άλλη περιοχή. Εξαιτίας της θερμικής κίνησης των σωματιδίων, οι αρνητικοί φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια) μεταβαίνουν από τον αγωγό N στον αγωγό P, οι δε θετικοί φορείς φορτίου (οπές) από τον αγωγό P στον αγωγό N. Το φαινόμενο ονομάζεται **διάχυση**. Σ' αυτόν παρατηρούνται επανασυνδέσεις. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του οριακού στρώματος (ζώνη αγωγιμότητας) γίνονται ηλεκτρόνια σθένους και οι οπές εξαφανίζονται, (σχήμα 20). Στο οριακό στρώμα μεταξύ του αγωγού P και του αγωγού N δεν υπάρχουν πλέον κινούμενοι φορείς φορτίου.



Σχήμα 3.1: Επαφή PN.

Στην ηλεκτρονική, η **δίοδος** είναι ένα στοιχείο που περιορίζει τη κατευθυντήρια ροή των φορέων αγωγιμότητας (charge carriers). Ουσιαστικά, η δίοδος επιτρέπει το ηλεκτρικό ρεύμα να περάσει από τη μια διεύθυνση, αλλά μπλοκάρει την κίνηση από την αντίθετη διεύθυνση. Έτσι, η δίοδος μπορεί να θεωρηθεί ως μια ηλεκτρονική εκδοχή της βαλβίδας. Τα κυκλώματα που απαιτούν ροή προς μία μόνο κατεύθυνση περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες διόδους στη σχεδίαση του κυκλώματος. Οι πρώτες διόδους περιλάμβαναν κρυστάλλους *cat's whisker* και λυχνίες κενού. Σήμερα, οι περισσότερες διόδους είναι κατασκευασμένες από υλικά ημιαγωγών όπως πυρίτιο ή γερμάνιο.



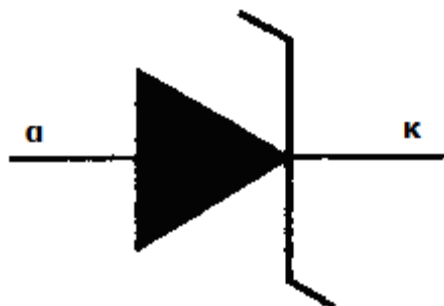
Σχήμα 3.2: Κυκλωματικό σύμβολο της διόδου, πραγματική διάδος.



Εικόνα: Διάφορα είδη διόδων

Δίοδος Zener

Η διάδος Zener είναι μια διάδος πυριτίου η οποία έχει κατασκευαστεί για λειτουργία στην περιοχή κατάρρευσης, στην οποία οι λοιπές διόδους κινδυνεύουν να καταστραφούν. Γι' αυτό το λόγο ονομάζεται και **διάδος κατάρρευσης**. Η κυριότερη εφαρμογή των διόδων zener είναι οι σταθεροποιητές τάσης, δηλαδή κυκλώματα που διατηρούν περίπου σταθερή την dc τάση εξόδου, ανεξάρτητα από τις μεταβολές της τάσης εισόδου ή της αντίστασης φορτίου. Χρησιμοποιούνται για την προστασία των κυκλωμάτων. Είναι κάτι σαν ασφάλεια τάσης. Πρακτικά σε ένα κύκλωμα αναπαρασταίνεται ως εξής:



Σχήμα 3.3: Κυκλωματικό σύμβολο της διόδου Zener.

Δίοδος SCHOTTKY

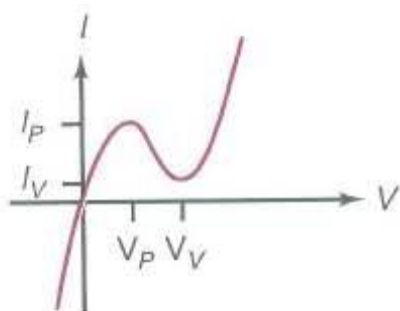
Η δίοδος Schottky πήρε το όνομα της από το γερμανό φυσικό Walter H.δίοδος Schottky προκύπτει από την επαφή μετάλλου με ημιαγωγό-n (το μέταλλο παίζει το ρόλο του ημιαγωγού-p). Παρουσιάζει παραπλήσια χαρακτηριστικά με τη δίοδο p-n, με το εξής επιπλέον πλεονέκτημα: Κατά την ορθή πόλωση της δίοδου, οι πλεονάζοντες φορείς του ημιαγωγού-n (ηλεκτρόνια) εισέρχονται στο μέταλλο και μαζί με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του συντελούν στη μη συσσώρευση φορτίων στη ζώνη απογύμνωσης. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς, η δίοδος Schottky χρειάζεται πολύ μικρότερο χρόνο (μερικά ns) από την απλή δίοδο p-n για να μεταβεί από την αγώγιμη κατάσταση (ορθή πολικότητα) στην κατάσταση αποκοπής (ανάστροφη πολικότητα). Χρησιμοποιείται σε ψηφιακά κυκλώματα που απαιτείται ταχεία μετάβαση από την αγωγιμότητα στην αποκοπή, σε παλμοτροφοδοτικά και σε εφαρμογές χαμηλής τάσης λόγω του χαμηλού δυναμικού φραγμού (0.25-0.3 V).[24]. Μια άλλη χαρακτηριστική εφαρμογή είναι απαλλαγή-προστασία για ηλιακά κύτταρα συνδεδεμένος με lead-acid μπαταρίες.

Δίοδος Σήραγγας ή Δίοδος Esaki

Η δίοδος σήραγγας (tunnel diode) ή δίοδος Esaki οφείλει την ονομασία της στο κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας, Η δίοδος σήραγγας κατασκευάζεται με τη προσθήκη μεγάλου αριθμού προσμίξεων σε μία διάταξη επαφής p-n. Η συγκέντρωση των προσμίξεων στα δύο τμήματα είναι πάρα πολύ μεγάλη π.χ. $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Αυξάνοντας η στάθμη προσμίξεων ανάστροφης δίοδου, μπορούμε να έχουμε κατάρρευση που να συμβαίνει στα 0V. Επιπλέον, η μεγάλη πρόσμειξη παραμορφώνει την ορθή καμπύλη, όπως δείχνει το σχήμα 25^α. Στη δίοδο σήραγγας, ηλεκτρόνια διεισδύουν διαμέσου ενός στρώματος υλικού με αποτέλεσμα το ρεύμα διαμέσου της δίοδου να αυξάνεται, να ελαττώνεται και να αυξάνεται εκ νέου καθώς η τάση μεγαλώνει. Αυτός ο τύπος δίοδου παρουσιάζει μια ιδιότητα γνώστη σαν αρνητική – αντίσταση. Αυτό σημαίνει ότι μια αύξηση στην ορθή τάση έχει σαν αποτέλεσμα μια ελάττωση στο ορθό ρεύμα, τουλάχιστο σ' ένα τμήμα της καμπύλης μεταξύ

των V_p και V_v . Η αρνητική αντίσταση των διόδων σήραγγας είναι χρήσιμη σε κυκλώματα υψηλών συχνοτήτων καλούμενα ταλαντωτές.

Το σημαντικό πλεονέκτημα από τη χρήση της διόδου tunnel είναι οι χαμηλές απαιτήσεις σε τάση και ισχύ, το μεγάλο εύρος θερμοκρασίας στο οποίο λειτουργεί αλλά κυρίως στο ότι η διάταξη αυτή, έχει πολύ μεγάλη ταχύτητα απόκρισης (αντίληψη) πράγμα που την κάνει κατάλληλη για χρήση σε πολύ υψηλές συχνότητες (μέχρι πολλές δεκάδες GHz) καθώς και για ταχύτατους διακόπτες, σε αντίθεση με τις συμβατικές διατάξεις, που είναι πολύ βραδείς.

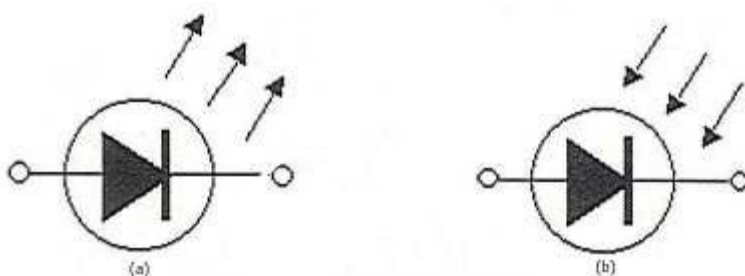


(α)

Δίοδος σήραγγας (α) Η κατάρρευση εμφανίζεται στα 0V

Δίοδοι που εκπέμπουν ή ανιχνεύουν φως

Μία δίοδος η οποία χρησιμοποιείται ως συσκευή ένδειξης, είναι η δίοδος φωτοεκπομπής (LED, Light Emitting Diode). Δίοδος εκπομπής φωτός αποκαλείται ένας ημιαγωγός ο οποίος εκπέμπει φωτεινή ακτινοβολία στενού φάσματος όταν του παρέχεται μία ηλεκτρική τάση κατά τη φορά ορθής πόλωσης (forward-biased).



(α) Δίοδος φωτοεκπομπής LED και (β) φωτοδίοδος

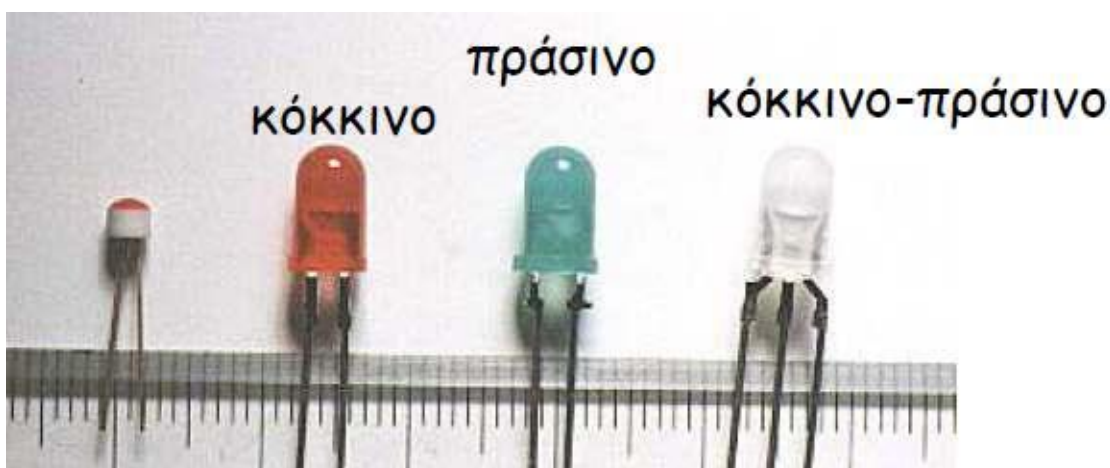
Το χρώμα του φωτός που εκπέμπεται εξαρτάται από την χημική σύσταση του ημιαγωγίμου υλικού που χρησιμοποιείται, και μπορεί να είναι υπεριώδες, ορατό ή υπέρυθρο. Το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται, και, κατά

συνέπεια, το χρώμα του, εξαρτάται από το χάσμα ενέργειας των υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την δημιουργία του περάσματος p-n, όπου:

p = Υλικό νοθευμένο με αποδέκτες.

n = Υλικό νοθευμένο με δότες

Η δίοδος φωτοεκπομπής (LED) μπορεί να κατασκευαστεί από στοιχεία όπως το γάλλιο, το αρσενικό και το φώσφορο και να εκπέμψει κόκκινο (όπως η δίοδος TIL221), πράσινο (όπως η δίοδος TIL222), κίτρινο, μπλε, πορτοκαλί και υπέρυθρο (αόρατο) φως. Επειδή μπορεί να δεχτεί μέχρι μία μέγιστη τιμή ρεύματος χωρίς να καταστραφεί, γι' αυτό συνήθως συνδέεται σε σειρά με μία αντίσταση (περιοχή λειτουργίας: 1.5 - 2.2 Volts). Σε σχέση με τους λαμπτήρες πυρακτώσεως, έχει χαμηλή τάση λειτουργίας, μεγάλη διάρκεια ζωής καθώς και γρήγορη διακοπτική λειτουργία (γρήγορη απόκριση).



Εικόνα: LEDs διάφορων χρωμάτων.

Μια δίοδος η οποία χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής φωτός είναι η φωτοδίοδος. Η φωτοδίοδος δουλεύει ανάστροφα πολωμένη. Όταν η ένταση του φωτός αυξάνεται τότε αυξάνεται και το ανάστροφο ρεύμα που περνά μέσα από τη φωτοδίοδο (πολύ μικρό ρεύμα, μερικά μA). Μία εφαρμογή της φωτοδίοδου σε συνδυασμό με LED μπορεί να γίνει για τη μέτρηση της ταχύτητας περιστροφής ενός τροχού: παρεμβάλλοντας τις εγκοπές του τροχού μεταξύ ενός LED (ή μιας φωτεινής πηγής) και μιας φωτοδίοδου, αναγκάζουμε τη φωτοδίοδο να ανιχνεύει ουσιαστικά παλμούς φωτός (δηλαδή, διαδοχές από σκοτάδι και φως). Οι παλμοί αυτοί μπορούν στη συνέχεια να αναλυθούν με τη βοήθεια υπολογιστή και έτσι να προκύψει, σε αναλογία με τη συχνότητά τους, η ταχύτητα περιστροφής.

TRANSISTORS – ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΛΥΧΝΙΕΣ

Ο Shockley διατύπωσε τη θεωρία του transistor επαφής το 1949. Το πρώτο transistor κατασκευάστηκε το 1951. Ο Shockley πήρε αργότερα, για τη μνημειώδη του ανακάλυψη, το βραβείο Nobel. Η επίδραση του τρανζίστορ στην ηλεκτρονική υπήρξε τεράστια. Εκτός από την τεράστια βιομηχανία ημιαγωγών, το τρανζίστορ οδήγησε σε πολλές σχετικές ανακαλύψεις, όπως τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και οι μικροϋπολογιστές. Οι περισσότερες ηλεκτρονικές συσκευές σχεδιάζονται σήμερα με ημιαγωγά στοιχεία.

Από νωρίς **το transistor αντικατέστησε στις περισσότερες εφαρμογές τη λυχνία κενού**. Μας επιτρέπει να κάνουμε πράγματα που ήταν δύσκολο ή αδύνατο να γίνουν με τις λυχνίες. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στη βιομηχανία των υπολογιστών. Οι ιστορικοί συμφωνούν ότι το transistor δεν αναμόρφωσε τη βιομηχανία των υπολογιστών, αλλά τη δημιούργησε.



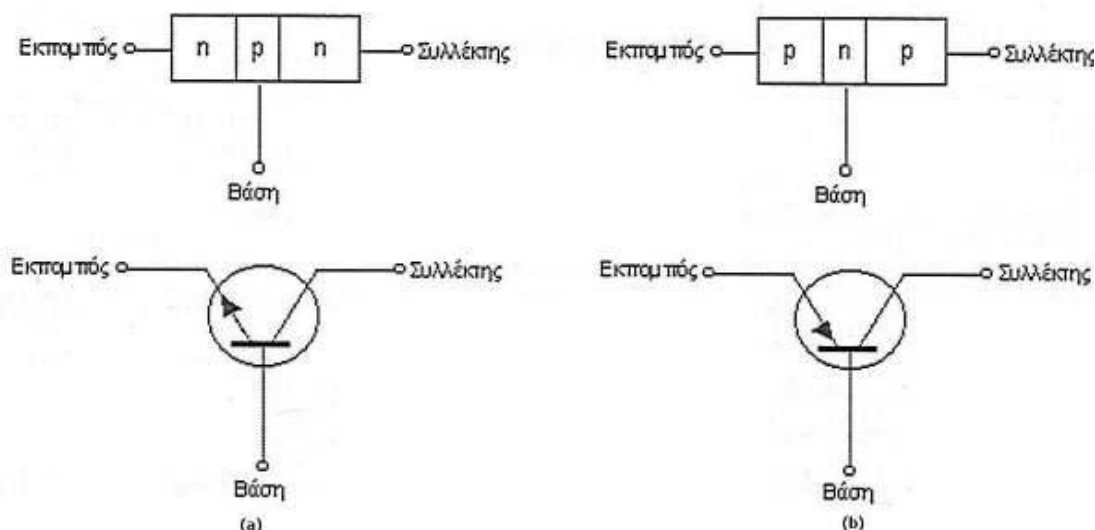
Εικόνα: Διάφορα είδη τρανζίστορ.

Διπολικό τρανζίστορ (Dipolar Junction Transistor-BJT)

Το τρανζίστορ που ονομάζεται τρανζίστορ επαφής ή και διπολικό τρανζίστορ, ήταν το πρώτο ημιαγωγικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε σαν στοιχείο ενίσχυσης. Το όνομα διπολικό οφείλεται στο ότι το ρεύμα του δημιουργείται από δύο είδη φορέων φορτίου με διαφορετικές πολικότητες, δηλ. τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Το διπολικό τρανζίστορ είναι ένας κρύσταλλος με τρεις εμπλουτισμένες περιοχές, με άλλα λόγια, αποτελείται από τρία διαδοχικά εναλλασσόμενα στρώματα ημιαγωγού υλικού. Μπορεί να παρομοιαστεί με ένα "σάντουιτς" του οποίου το ενδιάμεσο υλικό είναι είτε τύπου -n (τρανζίστορ τύπου

-ρηρ) ή τύπου -p (τρανζίστορ τύπου -ρηρ). Οι τρεις περιοχές του τρανζίστορ αναφέρονται ως εκπομπός (E), βάση (B) και συλλέκτης (C). Ο **εκπομπός** είναι μια έντονα εμπλουτισμένη περιοχή που προορισμός της είναι να εκπέμπει τους φορείς ηλεκτρισμού (π.χ. ηλεκτρόνια, στην περίπτωση του τρανζίστορ τύπου -ρηρ) προς τη βάση. Η **βάση** αποτελείται από μια πολύ λεπτή περιοχή η οποία επιτρέπει τη διέλευση των φορέων προς το συλλέκτη και είναι λιγότερο εμπλουτισμένη. Ο **συλλέκτης** βρίσκεται, σε επίπεδο εμπλουτισμού, μεταξύ αυτού του εκπομπού και αυτού της βάσης και αποτελεί περιοχή κατανάλωσης ισχύος, για το λόγο αυτό καλύπτει μεγαλύτερη περιοχή από τον εκπομπό.

Για την κανονική λειτουργία του, το τρανζίστορ πρέπει να πολωθεί κατάλληλα με εξωτερικές πηγές τάσης. Η επαφή βάσης-συλλέκτη πρέπει να είναι ανάστροφα πολωμένη, ενώ η επαφή βάσης εκπομπού πρέπει να πολωθεί ορθά. Σε τρανζίστορ τύπου ηρη το ρεύμα οφείλεται κυρίως σε κίνηση ηλεκτρονίων ενώ σε τρανζίστορ τύπου ρηρ οφείλεται κυρίως στις οπές.



Σχήμα: (a) Σχηματικά οι τρεις περιοχές του τρανζίστορ ηρη και το αντίστοιχο κυκλωματικό σύμβολο (b) Σχηματικά οι τρεις περιοχές του τρανζίστορ ρηρ και το αντίστοιχο κυκλωματικό σύμβολο.

Το transistor του σχήματος (a) έχει δύο επαφές. Μια ανάμεσα στον εκπομπό και τη βάση και μια άλλη ανάμεσα στη βάση και το συλλέκτη. Έτσι το transistor μοιάζει με δύο διόδους, που συνδέονται πλάτη με πλάτη. Ονομάζουμε την επαφή, που βρίσκεται αριστερά, επαφή εκπομπού – βάσης ή απλά επαφή εκπομπού. Η επαφή που βρίσκεται δεξιά, είναι η επαφή συλλέκτη – βάσης ή η

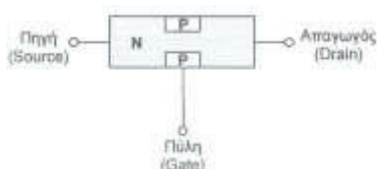
επαφή συλλέκτη. Στο κυκλωματικό σύμβολο του τρανζίστορ ηρη το βέλος που υπάρχει στον εκπομπό, δείχνει τη συμβατική φορά του ρεύματος. Μ' άλλα λόγια, τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τον εκπομπό. Στο σχήμα (b) παρουσιάζεται μια άλλη δυνατότητα, το transistor ρηρ. Το transistor ρηρ είναι το συμπληρωματικό του transistor ηρη επειδή οι φορείς πλειονότητας στον εκπομπό και το συλλέκτη είναι οι οπές. Αυτό σημαίνει ότι, κατά τη λειτουργία ενός transistor ρηρ, τα ρεύματα και οι τάσεις έχουν αντίθετες φόρες, σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγέθη ενός transistor ηρη. Στο κυκλωματικό σύμβολο του τρανζίστορ ρηρ, το βέλος έχει φορά προς τον εκπομπό και δείχνει τη συμβατική φορά του ρεύματος. Έτσι, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τον εκπομπό.

Transistors FET – Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field-Effect Transistors)

Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (ή τρανζίστορ φαινομένου πεδίου, Field Effect Transistor – FET) είναι ηλεκτρονικά στοιχεία στα οποία οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ενός είδους σε αντίθεση με τα διπολικά τρανζίστορ όπου συνεισφέρουν στο ηλεκτρικό ρεύμα τόσο οι φορείς πλειονότητας όσο και οι φορείς μειονότητας. Πρόκειται κατά βάση για μια ράβδο εμπλουτισμένου (νοθευμένου) ημιαγωγού και μια επαφή που βρίσκεται στο μέσο της ράβδου και κατά μήκος της επιφάνειάς της. Υπάρχουν δύο κυρίως FET: το τρανζίστορ επαφής επίδρασης πεδίου (junction field effect transistor-JFET) και το FET ημιαγωγού με οξείδιο μετάλλου (metal oxide semi-conductor FET-MOSFET).

JFET (junction field effect transistor)

Το τρανζίστορ επαφής επίδρασης πεδίου του σχήματος αποτελείται από έναν κρύσταλλο πυριτίου τύπου n στις δύο πλευρές του οποίου έχουν σχηματιστεί p-περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προσμίξεων (p+). Ένα τέτοιο FET ονομάζεται **n-τύπου JFET**.



Σχήμα: Σχηματικά οι τρεις περιοχές του JFET καναλιού – n (απλής πύλης).

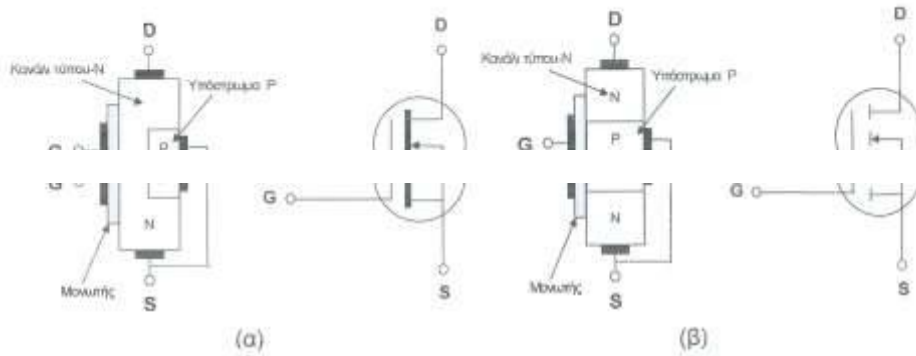
Οι δύο αυτές περιοχές βραχυκυκλώνονται μεταξύ τους και καταλήγουν σε έναν ακροδέκτη που ονομάζεται πύλη(gate). Τα δύο άκρα του κρυστάλλου υπάρχουν δύο ακροδέκτες. Τα δύο άκρα του κρυστάλλου είναι εν γένει ισοδύναμα μεταξύ τους (σε αντίθεση με το διπολικό τρανζίστορ όπου ο εκπομπός διαφέρει από το συλλέκτη στα επίπεδα προσμίξεων). Στους ακροδέκτες του FET αποδίδεται ονομασία ανάλογα με τη συνδεσμολογία. Έτσι, το άκρο στο οποίο κατευθύνονται οι φορείς πλειονότητας ονομάζεται απαγωγός (Drain) και καταδεικνύεται με το γράμμα D ενώ το άλλο άκρο ονομάζεται πηγή (Source) και καταδεικνύεται με το γράμμα S.

Με βάση τα παραπάνω, για να θεωρείται ο δεξιός ακροδέκτης του n-τύπου JFET στο σχήμα ως απαγωγός θα πρέπει να συνδέεται σε υψηλότερο δυναμικό από ότι ο αριστερός ακροδέκτης που χαρακτηρίζεται ως πηγή. Σε περίπτωση που εναλλάσσεται η πολικότητα της τάσης μεταξύ των δύο ακροδεκτών εναλλάσσεται και η ονομασία τους. Όπως και να ναι πάντως θα πρέπει οι δύο p-n επαφές να είναι ανάστροφα πολωμένες.

MOSFET (metal oxide semi-conductor FET-MOSFET)

Το MOSFET είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο τρανζίστορ. Όπως το JFET, αποτελείται και αυτό από τα ίδια στοιχεία (πηγή, απαγωγό και πύλη) όμως αντίθετα από το JFET, η πύλη είναι απομονωμένη από το κανάλι. Συναντούμε δύο είδη MOSFET: τα **MOSFET εκκένωσης** (ή αραιώσης) και τα **MOSFET ενίσχυσης** (ή πύκνωσης). Στο σχήμα φαίνεται η δομή των MOSFET: στο πρώτο, το κανάλι - N είναι ενιαίο (δηλαδή, το κύκλωμα μεταξύ απαγωγού-πηγής είναι κανονικά κλειστό) ενώ στο δεύτερο, το κύκλωμα μεταξύ απαγωγού και πηγής είναι κανονικά ανοιχτό.

Ακόμη, η πύλη βρίσκεται απομονωμένη από το κανάλι (με μια μόνωση από διοξείδιο του πυριτίου), το οποίο βρίσκεται πάνω από ένα υπόστρωμα P.



Σχήμα : Δομή MOSFET με κανάλι τύπου-N και το κυκλωματικό του σύμβολο. (α) MOSFET εκκένωσης (αραίωσης) και (β) MOSFET ενίσχυσης (πύκνωσης).

Οι δύο κυρίως διαφορές των FET σε σχέση με τα BJT, είναι: α) ο έλεγχος του ρεύματος εξόδου από τάση εισόδου (ενώ στο BJT, είχαμε ρεύμα εισόδου) και β) η εφαρμογή ανάστροφης τάσης μεταξύ πύλης-πηγής (ενώ στο BJT είχαμε ορθή πόλωση μεταξύ βάσης-εκπομπού). Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί πως η ορθή πόλωση πύλης-πηγής, στις περισσότερες περιπτώσεις, σημαίνει καταστροφή του τρανζίστορ.

ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ

Ιστορική αναδρομή

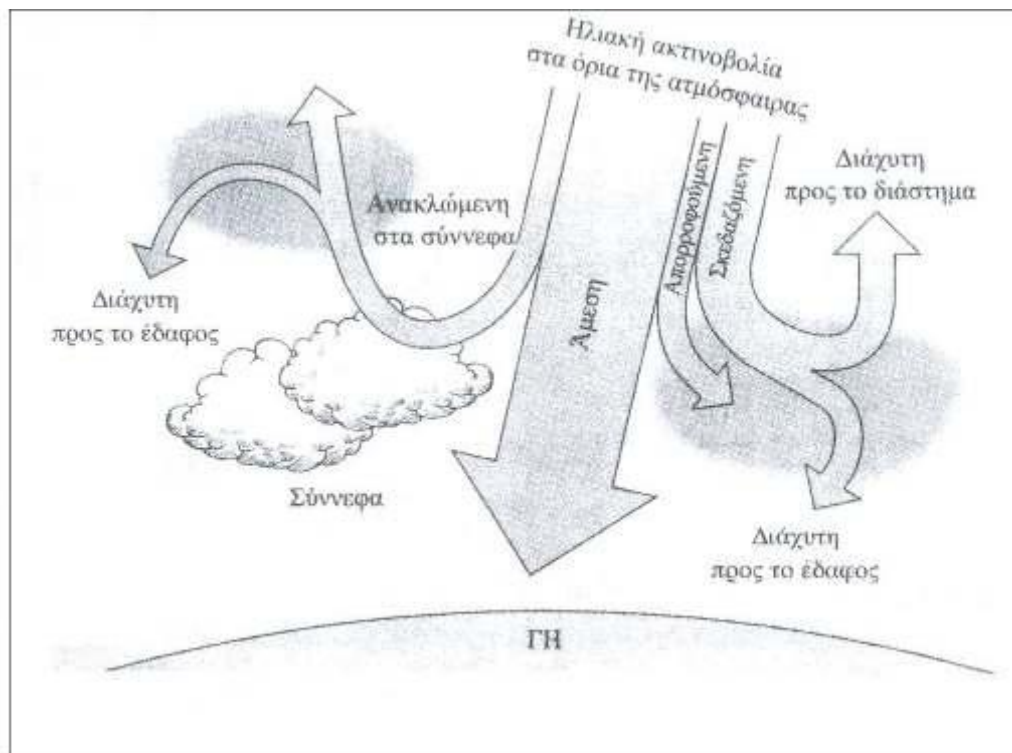
Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο Φυσικό Alexandre Edmond Becquerel το 1839, ο οποίος ανακάλυψε ότι μπορεί να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα όταν συγκεκριμένες κατασκευές εκτεθούν στο φως. Οι Αμερικάνοι Adams και Day το 1876 χρησιμοποιώντας έναν κρύσταλλο σεληνίου είχαν κάνει επίδειξη αυτού του φαινομένου. Η απόδοση σε αυτή την περίπτωση ήταν μόνο 1%. Το 1905 ο Albert Einstein διατύπωσε την εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου (υπόθεση του φωτονίου). Το 1949 οι Αμερικάνοι Shockley, Bardeen και Brattain ανακάλυψαν το τρανζίστορ διευκρινίζοντας τη φυσική των p και n ενώσεων των ημιαγωγικών υλικών. Το πρώτο φωτοβολταϊκό κύτταρο με απόδοση κοντά στο 6% κατασκευάστηκε το 1956, ενώ αργότερα κατασκευάστηκε το φωτοβολταϊκό κύτταρο από πυρίτιο, το οποίο λειτουργούσε

με απόδοση του 10%. Η γρήγορη ανάπτυξη της τεχνολογίας στην εξερεύνηση του διαστήματος διάνοιξε εξαιρετικές προοπτικές για την χρήση φωτοβολταϊκών κυττάρων. Το 1958, 108 ηλιακά κύτταρα είχαν σταλεί στο διάστημα για δοκιμή. Το 1970 η ετήσια παραγωγή φωτοβολταϊκών πλαισίων για διαστημικές εφαρμογές ήταν 500 m². Η επίγεια χρήση ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '70, παίρνοντας δυναμική από την πετρελαϊκή κρίση του 1973-74 και δίνοντας ερεθίσματα για την εκπόνηση πληθώρας ερευνητικών μελετών. Η προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας ήταν να μειωθεί το κόστος των φωτοβολταϊκών πλαισίων, με την εύρεση νέων φθηνότερων υλικών.

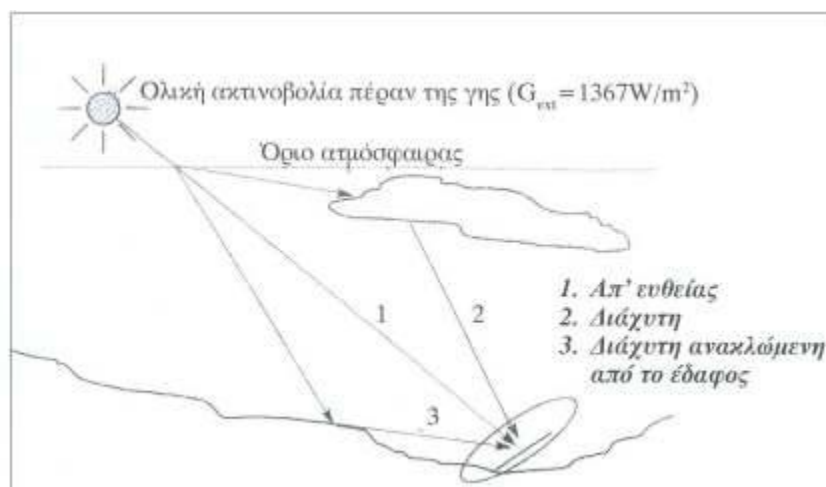
Σήμερα τα φωτοβολταϊκά έχουν γίνει κομμάτι της καθημερινής μας ζωής. Το φάσμα των εφαρμογών τους κυμαίνεται από μικρής κλίμακας συστήματα σε ρολόγια και υπολογιστές τσέπης , μέχρι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος.

Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η λειτουργία του φωτοβολταϊκού συστήματος στηρίζεται στις βασικές ιδιότητες των ημιαγωγών υλικών σε ατομικό επίπεδο. Ας πάρουμε όμως τα πράγματα από την αρχή. Όταν το φως προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε ανακλάται, είτε την διαπερνά (διαπερατότητα) είτε απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός ουσιαστικά σημαίνει την μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας (σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας) η οποία συνήθως είναι η θερμότητα.



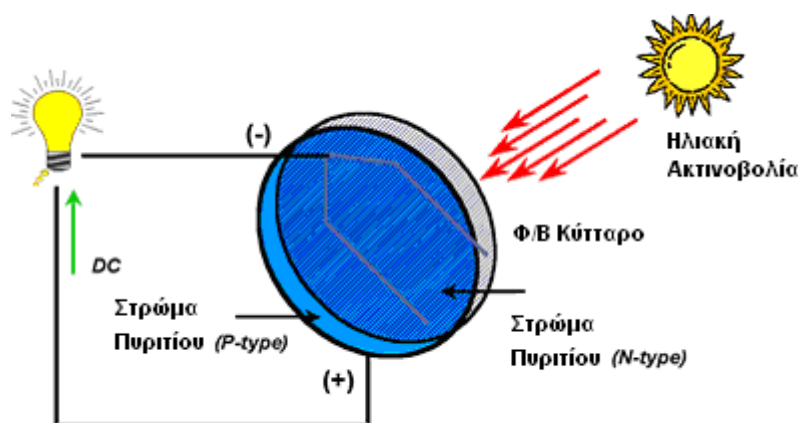
Εικόνα: Πορεία ηλιακής ακτινοβολίας μέσα στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα: Συνιστώσες προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας.

Παρόλα αυτά όμως υπάρχουν κάποια υλικά τα οποία έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων (πακέτα ενέργειας) σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά τα υλικά είναι οι ημιαγωγοί και σε αυτά οφείλεται επίσης η τεράστια τεχνολογική πρόοδος που έχει συντελεστεί στον τομέα της ηλεκτρονικής και συνεπακόλουθα στον ευρύτερο χώρο της πληροφορικής και των τηλεπικοινωνιών.

Τα Φ/Β στοιχεία (solar cells) είναι συσκευές παραγωγής ηλεκτρισμού κατασκευασμένες από ημιαγωγά στοιχεία. Ως κύριος ημιαγωγός χρησιμοποιείται το πυρίτιο και προσμίξεις του με φώσφορο (N-type) και βόριο (P-type). Ένα τυπικό Φ/Β στοιχείο συνιστάται από ένα πολύ λεπτό στρώμα πυριτίου N-type που έχει πληθώρα ηλεκτρονίων, επάνω από ένα παχύτερο στρώμα πυριτίου P-type που παρουσιάζει έλλειψη ηλεκτρονίων. Στην επιφάνεια επαφής των δύο υλικών, που αναφέρεται και ως junction, δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο. Με την επίδραση ηλιακού φωτός στο Φ/Β στοιχείο η ενέργεια του συστήματος αυξάνει, κάποια ηλεκτρόνια ελευθερώνονται και μεταπηδούν από το N στο P στρώμα για να καλύψουν τις κενές θέσεις (holes). Αποτέλεσμα της παραπάνω κίνησης είναι η εμφάνιση συνεχούς ρεύματος.

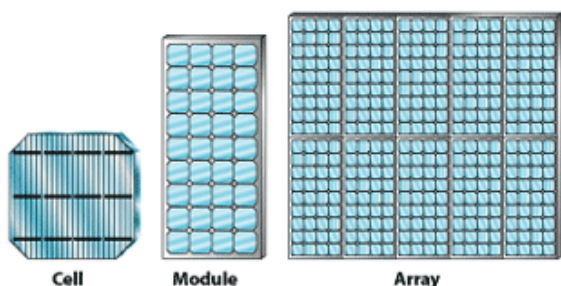


Εικόνα : Αρχή λειτουργίας του Φ/Β στοιχείου.
Παραγωγή συνεχούς ρεύματος μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από στρώμα πυριτίου Ntype σε P-type

Το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που μπορεί να απορροφήσει ένα Φ/Β στοιχείο είναι το 25% της ενέργειας που δέχεται, όμως συνήθως το ποσοστό είναι λιγότερο από 15%. Το παραπάνω συμβαίνει διότι το ηλιακό φως που πέφτει στο στοιχείο μεταφέρει διαφορετικά επίπεδα ενέργειας και κάποια από αυτά δεν έχουν αρκετή ενέργεια για να μπορέσουν να ελευθερώσουν ηλεκτρόνια.

Η συνήθης ηλεκτρική τάση που εμφανίζουν τα Φ/Β στοιχεία είναι 0,5 με 0,6 V συνεχούς ρεύματος σε ανοικτό κύκλωμα. Η ισχύς που παράγεται εξαρτάται από τον βαθμό απόδοσης, το μέγεθος της επιφάνειας του στοιχείου και την ένταση του ηλιακού φωτός που προσπίπτει στην παραπάνω επιφάνεια. Για ένα τυπικό Φ/Β στοιχείο διαστάσεων 160 cm², υπό συνθήκες πλήρους και μέγιστης έντασης ηλιοφάνειας, η αναμενόμενη ισχύς αγγίζει τα 2 Wp.

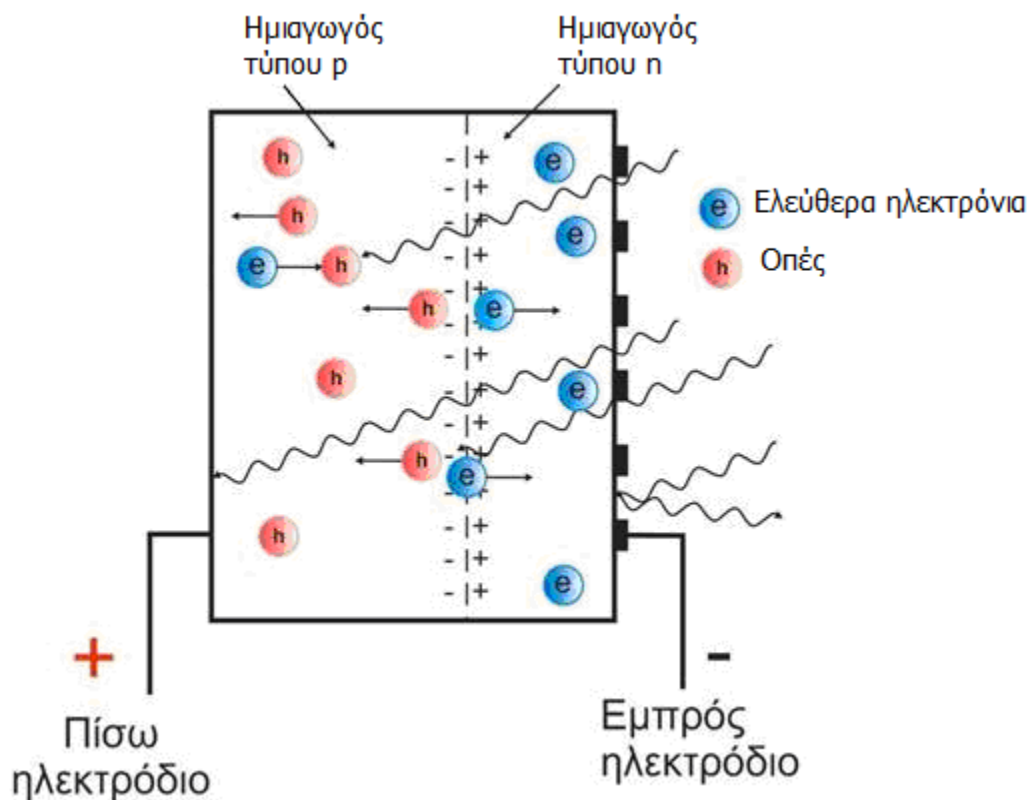
Για να αυξηθεί η συνολική παραγόμενη ισχύς τα Φ/Β στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους για να δημιουργήσουν Φ/Β πλαίσια (modules) και τα πλαίσια με τη σειρά τους ενώνονται για τη δημιουργία Φ/Β συστοιχιών (arrays).



Εικόνα: Φωτοβολταϊκό στοιχείο, πλαίσιο και συστοιχία.

Ηλεκτρικό πεδίο

Όπως έχουμε αναλύσει παραπάνω εάν φέρουμε σε επαφή δύο κομμάτια πυριτίου τύπου n και τύπου p το ένα απέναντι από το άλλο δημιουργείται μια δίοδος η αλλιώς ένα ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή των δύο υλικών το οποίο επιτρέπει την κίνηση ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση μόνο.

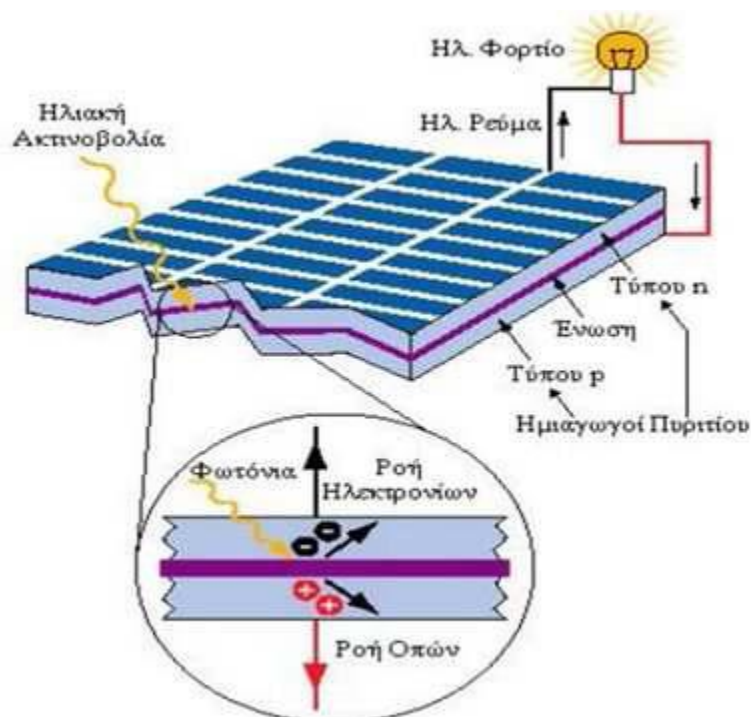


Εικόνα: Μηχανισμός εκδήλωσης φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ΦΒ στοιχείο.

Τα επιπλέον ηλεκτρόνια της επαφής n έλκονται από τις κοπές τις επαφής p . Αυτό το ζευγάρι των δύο υλικών είναι το δομικό στοιχείο του φωτοβολταϊκού κελιού και η βάση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Επίδραση Ηλιακής ακτινοβολίας

Η ηλιακή ακτινοβολία έρχεται με την μορφή πακέτων ενέργειας ή φωτονίων. Τα φωτόνια όταν προσπίπτουν σε μια διάταξη φβ κελιού περνούν αδιατάραχτα την επαφή τύπου n και χτυπούν τα άτομα της περιοχής τύπου p . Τα ηλεκτρόνια της περιοχής τύπου p αρχίζουν και κινούνται μεταξύ των οπών ώσπου τελικά φτάνουν στην περιοχή της διόδου όπου και έλκονται πλέον από το θετικό πεδίο της εκεί περιοχής.



Εικόνα: Γενική αρχή λειτουργίας του φωτοβολταϊκού φαινομένου.

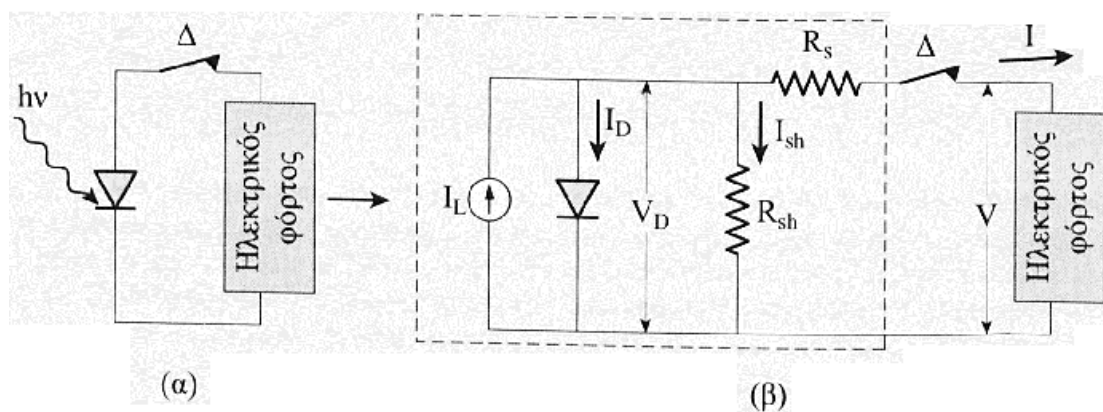
Αφού ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα αυτής της περιοχής μετά είναι αδύνατον να επιστρέψουν. Στο κομμάτι της επαφής n πλέον έχουμε μια περίσσεια ηλεκτρονίων που μπορούμε να εκμεταλλευτούμε. Αυτή η περίσσεια των ηλεκτρονίων μπορεί να **παράγει ηλεκτρικό ρεύμα** εάν τοποθετήσουμε μια διάταξη όπως ένας μεταλλικός αγωγός στο πάνω μέρος της επαφής n και στο κάτω της επαφής p και ένα φορτίο ενδιάμεσα με τέτοιο τρόπο ώστε να κλείσει

ένας αγώγιμος δρόμος για το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται. Αυτή είναι απλοποιημένα η γενική αρχή λειτουργίας του φωτοβολταϊκού φαινομένου.

Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά συμβατικής φωτοβολταϊκής κυψέλης

Ισοδύναμο κύκλωμα

Το ισοδύναμο κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου δίνεται στην παρα- κάτω εικόνα (εικόνα)και είναι μέσα στο πλαίσιο διακεκομμένης γραμμής. Περι- λαμβάνει μια πηγή σταθερού ρεύματος I_L σε συνδυασμό με μια ιδανική δίοδο και το μη ιδανικό τμήμα του που αποτελείται από μια αντίσταση απωλειών διαρροής του ρεύματος R_{sh} μεταξύ των άκρων του στοιχείου παράλληλα συνδεδεμένη στα άκρα της διόδου και μια αντίσταση απωλειών στο δρόμο ροής του ρεύματος της διόδου R_s συνδεδεμένη σε σειρά με αυτήν.



Εικόνα :Ισοδύναμο κύκλωμα ΦΒ. (α) Απλό και (β) Πλήρες

Η αντίσταση R_{sh} αφορά διαδρομές του ρεύματος διαρροής στο εσωτερικό της επαφής p-n μεταξύ των σημείων που βρίσκονται σε διαφορά δυναμικού ίση με την τάση στα άκρα της διόδου. Αναλυτικότερα, οι διαδρομές αυτές αφορούν ρεύματα:

1. Διαμέσου του σώματος της διάταξης επαφής
2. Δια των εξωτερικών επιφανειών της επαφής, παράλληλα προς το ηλεκτρικό πεδίο της επαφής και

3. Διαμέσου της ηλεκτρικής διάβασης που δημιουργούν οι προσμίξεις της επαφής.

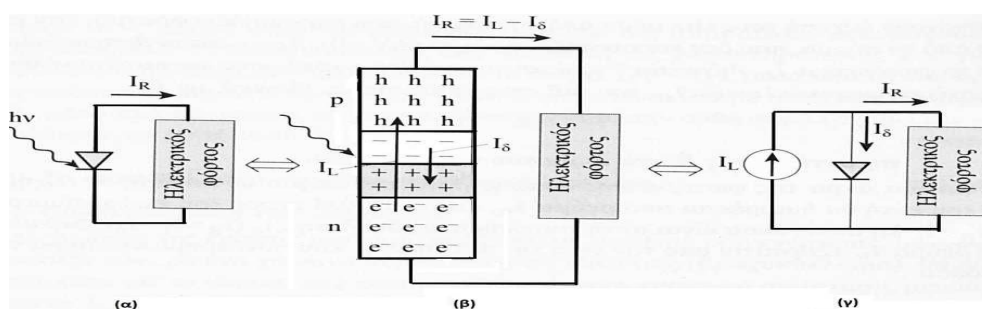
Η αντίσταση R_S αφορά στην αντίσταση που παρουσιάζει η επαφή :

Κυρίως στις ωμικές αντιστάσεις των σημείων πρόσφυσης των ηλεκτροδίων της επαφής καθώς και κατά μήκος των μεταλλικών κλάδων τους.

Η επίδραση των αντιστάσεων R_{Sh} και R_S είναι φανερό ότι η μικρή R_{Sh} ($< 500 \Omega$) έχει ως αποτέλεσμα την έντονη ελάττωση του ρεύματος καθώς προχωρούμε προς την τάση V_{OC} , ενώ μεγάλη R_S οδηγεί σε μείωση της μέγιστης ισχύος λόγω ότι μια αύξηση της R_S περιορίζει την περιοχή τάσεων στην οποία αντιστοιχεί σταθερό ρεύμα βραχυκύκλωσης.

Χαρακτηριστική καμπύλη $I-V$ φωτοβολταϊκής κυψέλης

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, φως δεδομένης πυκνότητας ισχύος και φάσματος δημιουργεί μέσα στο σώμα της φωτοβολταϊκής κυψέλης ηλεκτρικό ρεύμα I_L . Το ρεύμα αυτό παραμένει σταθερό καθώς αλλάζει η ωμική αντίσταση που είναι συνδεδεμένη στα άκρα του. Έτσι η λειτουργία της ΦΒ κυψέλης είναι ισοδύναμη με εκείνη που θα δημιουργούσε η σύνδεση μιας πηγής σταθερού ρεύματος στα άκρα της διόδου, όπως φαίνεται και στην εικόνα, ειδικότερα θα μπορούσαμε να πούμε ότι η πηγή αυτή προσαρμόζει την τάση στα άκρα της ώστε να διατηρεί το ρεύμα πρακτικά σταθερό, για αυτό παρουσιάζεται και ως πηγή σταθερού ρεύματος.

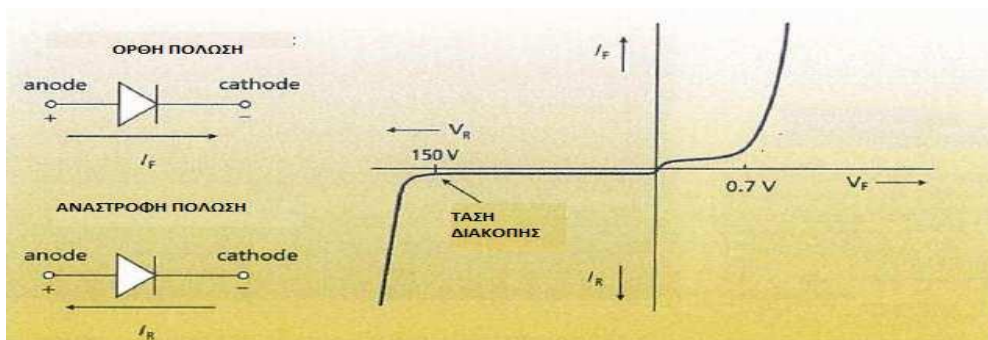


Εικόνα: (α) τυπικό ηλεκτρικό κύκλωμα που περιλαμβάνει ΦΒ στοιχείο (β)

Αναλυτική παρουσίαση ρευμάτων στο κύκλωμα (γ) Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα

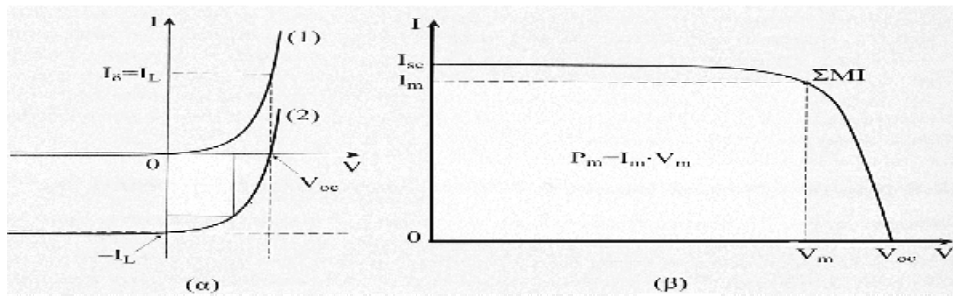
Σύμφωνα με προηγούμενη ανάλυση το ρεύμα I_D είναι σαν να προέρχεται από μια ορθή τάση V_F , επειδή οφείλεται στην αύξηση των πυκνοτήτων των φορέων πλειονότητας. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι τιμές του I_D ακολουθούν την καμπύλη I-V της διόδου.

Έτσι, για να κατασκευάσουμε την καμπύλη I-V της φωτιζόμενης διόδου πρέπει να προσθέσουμε την καμπύλη I-V της μη φωτιζόμενης διόδου και την ευθεία $I = -I_L$, του φωτορεύματος που αποτελεί την καμπύλη I-V της πηγής σταθερού ρεύματος. Το ρεύμα I_R όμως έχει αντίθετη φορά από το επιβαλλόμενο στη δίοδο ρεύμα από μία εξωτερική πηγή με ορθή πόλωση, συνεπώς στο διάγραμμα I-V της μη φωτιζόμενης επαφής θα τοποθετήσουμε της τιμές I_R στον αρνητικό ημιάξονα και σε κάθε τιμή του I_D θα προσθέτουμε το $-I_L$ και θα βρίσκουμε το I_R .



Εικόνα: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V επαφής p-n, σε ορθή και ανάστροφη πόλωση

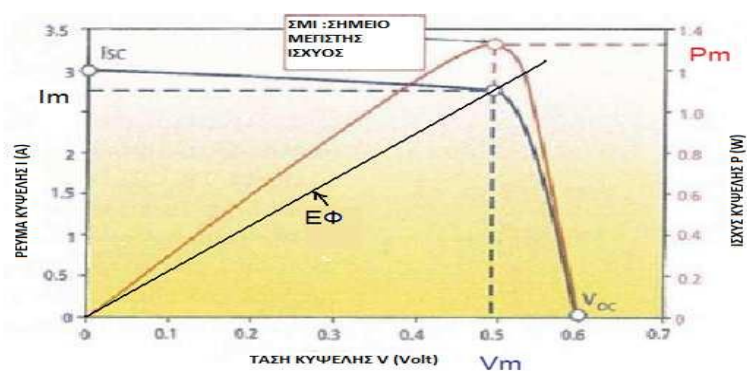
Στην εικόνα παραπάνω φαίνεται η καμπύλη I-V της φωτοβολταϊκής κυψέλης στο σκοτάδι (1) και στο φως (2), ενώ στην εικόνα πιο κατω δίνεται σε μεγέθυνση το τμήμα της καμπύλης που βρίσκεται στο τέταρτο τεταρτημόριο ανεστραμμένο ως προς τις τιμές του ρεύματος, στο οποίο η επαφή p-n συμπεριφέρεται ως φωτοβολταϊκό στοιχείο. Σε εκείνη την περιοχή η φωτοβολταϊκή κυψέλη φέρεται σαν πηγή ενέργειας και παρέχει ενέργεια σ' ένα καταναλωτή ($P = V \cdot I < 0$).



Εικόνα: (α) Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V, ενός ΦΒ στοιχείου, στο σκοτάδι (1) και στο φως (2) (β) Σε μεγέθυνση το τμήμα της καμπύλης στο τέταρτο τεταρτημόριο

Σημείο λειτουργίας μέγιστης ισχύος (ΣΜΙ)

Για την καλύτερη εκμετάλλευση των δυνατοτήτων του φωτοβολταϊκού πρέπει να προσαρμόσουμε την αντίσταση του καταναλωτή ώστε η τάση και το ρεύμα σε αυτόν να αντιστοιχούν στο σημείο μέγιστης λειτουργίας. Το συμπέρασμα αυτό γίνεται εμφανές αν στην καμπύλη I-V κατασκευάσουμε και την καμπύλη της ισχύος σε συνάρτηση με την τάση στα άκρα του φωτοβολταϊκού, $P = f(V)$, όπως φαίνεται και στην εικόνα . Προφανώς στις ακραίες συνθήκες για τάση μηδέν και τάση ίση με την V_{oc} , η παρεχόμενη ισχύς είναι μηδέν συνεπώς είναι αναμενόμενο η καμπύλη της ισχύος να εμφανίζει μέγιστο, το οποίο παρουσιάζεται κοντά στο σημείο που αρχίζει η έντονη πτώση του ρεύματος.

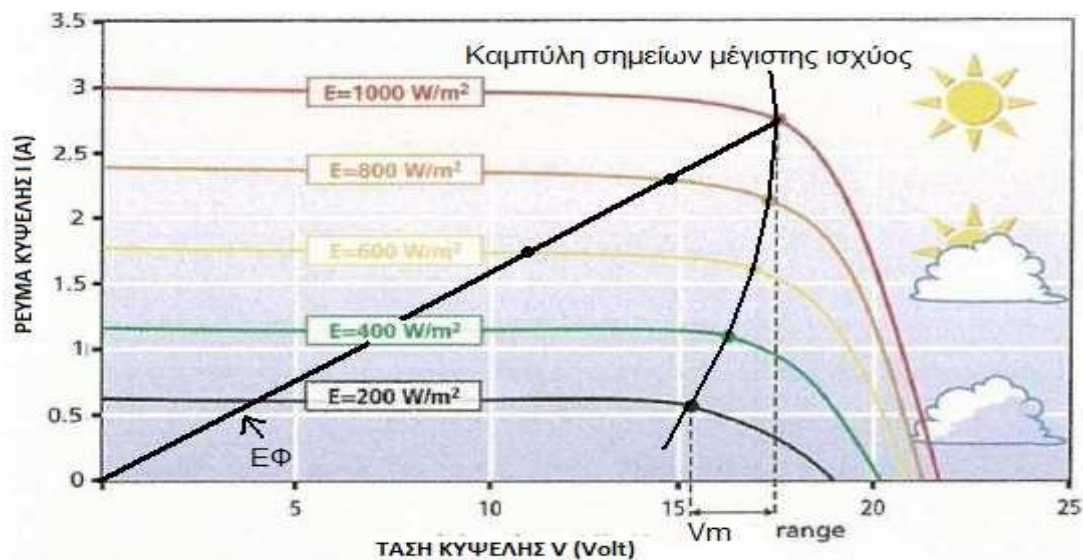


Εικόνα: Ανεστραμμένη καμπύλη I-V στο τεταρτημόριο που το ΦΒ στοιχείο παρέχει ενέργεια , καμπύλη ισχύος και ευθεία φόρτου

Καμπύλη φόρτου

Καμπύλη φόρτου είναι η καμπύλη του ρεύματος I που διαρρέει τη διάταξη σε συνάρτηση με την τάση που εφαρμόζεται στην είσοδό της, $I=f(V)$. Αν την τοποθετήσουμε στην καμπύλη $I-V$ του φωτοβολταϊκού τότε το σημείο τομής αυτών των δύο μας δίνει το σημείο λειτουργίας του συστήματος. Στην εικόνα φαίνεται η καμπύλη φόρτου (ΕΦ) για ωμική κατανάλωση, το οποίο είναι ταυτόσημο με το ΣΜΙ. Προφανώς αν μεταβληθεί η πυκνότητα ισχύος της ακτινοβολίας η καμπύλη $I-V$ αλλάζει και το σημείο λειτουργίας για δεδομένο φορτίο δεν συμπίπτει με το ΣΜΙ.

Για να συμπίπτει το σημείο λειτουργίας με το ΣΜΙ, προφανώς θα πρέπει να αλλάξει η ωμική αντίσταση έτσι ώστε η νέα ευθεία φορτίου να περνά από το αντίστοιχο νέο ΣΜΙ. Η μέγιστη ισχύς που μπορεί να δώσει το ΦΒ στοιχείο είναι $P_m=V_m \cdot I_m$, όπου V_m και I_m η μέγιστη τάση και ρεύμα στο σημείο μέγιστης λειτουργίας.



Ηλεκτρική ενέργεια από Φωτοβολταϊκά

Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από μια Φ/Β συστοιχία είναι συνεχούς ρεύματος (DC), και για το λόγο αυτό οι πρώτες χρήσεις των φωτοβολταϊκών αφορούσαν εφαρμογές DC τάσης: κλασικά παραδείγματα είναι ο υπολογιστής τσέπης (†κομπιουτεράκι‡) και οι δορυφόροι. Με την προοδευτική αύξηση όμως του βαθμού απόδοσης, δημιουργήθηκαν ειδικές συσκευές – οι αναστροφείς (inverters) – που σκοπό έχουν να μετατρέψουν την έξοδο συνεχούς τάσης της Φ/Β συστοιχίας σε εναλλασσόμενη τάση. Με τον τρόπο αυτό, το Φ/Β σύστημα είναι σε θέση να τροφοδοτήσει μια σύγχρονη εγκατάσταση (κατοικία, θερμοκήπιο, μονάδα παραγωγής κλπ.) που χρησιμοποιεί κατά κανόνα συσκευές εναλλασσόμενου ρεύματος(AC).

Φωτοβολταϊκά στοιχεία Πυριτίου (Si)

Το υλικό που χρησιμοποιείται περισσότερο για να κατασκευαστούν φωτοβολταϊκά στοιχεία στην βιομηχανία είναι το πυρίτιο. Είναι ίσως και το μοναδικό υλικό που παράγεται με τόσο μαζικό τρόπο. Το πυρίτιο σήμερα αποτελεί την πρώτη ύλη για το 90% της αγοράς των φωτοβολταϊκών.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του πυριτίου είναι:

- Μπορεί να βρεθεί πάρα πολύ εύκολα στην φύση. Είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό που υπάρχει στον πλανήτη μετά το οξυγόνο. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) (ή κοινώς η άμμος) και ο χαλαζίτης αποτελούν το 28% του φλοιού της γης. Είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον.

- Μπορεί εύκολα να λιώσει και να μορφοποιηθεί. Επίσης είναι σχετικά εύκολο να μετατραπεί στην μονοκρυσταλλική του μορφή.

- Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να διατηρηθούν μέχρι και στους 125οC κάτι που επιτρέπει την χρήση του πυριτίου σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτός είναι και ο λόγος που τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου ανταπεξέρχονται σε ένα ιδιαίτερα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

- Πολύ σημαντικό στοιχείο, που συνέβαλε στην γρήγορη ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών στοιχείων τα τελευταία χρόνια, ήταν η ήδη αναπτυγμένη τεχνολογία, στην βιομηχανία της επεξεργασίας του πυριτίου, στον τομέα της

ηλεκτρονικής (υπολογιστές, τηλεοράσεις κλπ). Το 2007 μάλιστα ήταν η πρώτη χρονιά που υπήρχε μεγαλύτερη ζήτηση (σε τόνους κρυσταλλικού πυριτίου) στην αγορά των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε σχέση με αυτήν των ημιαγωγών της ηλεκτρονικής.

Τύποι φωτοβολταϊκών συστημάτων πυριτίου

1) Φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού πυριτίου (SingleCrystalline Silicon, sc-Si)



Το πάχος τους είναι γύρω στα 0,3 χιλιοστά. Η απόδοση τους στην βιομηχανία κυμαίνεται από 15 - 18% για το πλαίσιο. Στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις έως και 24,7%. Το μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία χαρακτηρίζονται από το πλεονέκτημα της καλύτερης σχέση απόδοσης/επιφάνειας ή "ενεργειακής πυκνότητας". Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι το υψηλό κόστος κατασκευής σε σχέση με τα πολυκρυσταλλικά. Βασικές τεχνολογίες παραγωγής μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών είναι η μέθοδος CZ (**Czochralski**) και η μέθοδος FZ (**float zone**). Αμφότερες βασίζονται στην ανάπτυξη ράβδου πυριτίου.

2) Φωτοβολταϊκά κελιά πολυκρυσταλλικού πυριτίου (MultiCrystalline Silicon, mc-Si)



Το πάχος τους είναι επίσης περίπου 0,3 χιλιοστά. Η μέθοδος παραγωγής τους είναι φθηνότερη από αυτήν των μονοκρυσταλλικών γι' αυτό και η τιμή τους

είναι συνήθως λίγο χαμηλότερη. Οπτικά μπορεί κανείς να παρατηρήσει τις επιμέρους μονοκρυσταλλικές περιοχές. Όσο μεγαλύτερες είναι σε έκταση οι μονοκρυσταλλικές περιοχές τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση για τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κελιά. Σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν επιτευχθεί αποδόσεις έως και 20% ενώ στο εμπόριο τα πολυκρυσταλλικά στοιχεία διατίθενται με αποδόσεις από 13 έως και 15% για τα φωτοβολταϊκά πλαίσια (πάνελ). Βασικότερες τεχνολογίες παραγωγής είναι: η μέθοδος απ' ευθείας στερεοποίησης DS (directional solidification), η ανάπτυξη λιωμένου πυριτίου ("χύτευση"), και η ηλεκτρομαγνητική χύτευση EMC.

3) Φωτοβολταϊκά στοιχεία ταινίας πυριτίου (Ribbon Silicon)



Πρόκειται για μια σχετικά νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων. Προσφέρει έως και 50% μείωση στην χρήση του πυριτίου σε σχέση με τις "παραδοσιακές τεχνικές" κατασκευής μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών κυψελών πυριτίου. Η απόδοση για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία του έχει φτάσει πλέον γύρω στο 12-13% ενώ το πάχος του είναι περίπου 0,3 χιλιοστά. Στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις της τάξης του 18%.

Φωτοβολταϊκα υλικά λεπτών επιστρώσεων, thin film

1) Δισεληνοϊνδιούχος χαλκός (CuInSe₂ ή CIS, με προσθήκη γάλλιου CIGS)



Ο Δισεληνοϊνδιούχος Χαλκός έχει εξαιρετική απορροφητικότητα στο προσπίπτον φως αλλά παρόλα αυτά η απόδοση του με τις σύγχρονες τεχνικές κυμαίνεται στο 11% (πλαίσιο).

Εργαστηριακά έγινε εφικτή απόδοση στο επίπεδο του 18,8% η οποία είναι και η μεγαλύτερη που έχει επιτευχθεί μεταξύ των φωτοβολταϊκών τεχνολογιών

λεπτής επιστρώσεως. Με την πρόσμιξη γάλλιου η απόδοση του μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο CIGS. Το πρόβλημα που υπάρχει είναι ότι το ίδιο υπάρχει σε περιορισμένες ποσότητες στην φύση. Στα επόμενα χρόνια πάντως αναμένεται το κόστος του να είναι αρκετά χαμηλότερο.

2) Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (Amorphous ή Thin film Silicon, a-Si)



Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτά, έχουν αισθητά χαμηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τις δύο προηγούμενες κατηγορίες. Πρόκειται για ταινίες λεπτών επιστρώσεων οι οποίες παράγονται με την εναπόθεση ημιαγωγού υλικού (πυρίτιο στην περίπτωση μας) πάνω σε υπόστρωμα υποστήριξης, χαμηλού κόστους όπως γυαλί ή αλουμίνιο. Έτσι και λόγω της μικρότερης ποσότητας πυριτίου που χρησιμοποιείται η τιμή τους είναι γενικότερα αρκετά χαμηλότερη. Ο χαρακτηρισμός άμορφο φωτοβολταϊκό προέρχεται από τον τυχαίο τρόπο με τον οποίο είναι διατεταγμένα τα άτομα του πυριτίου. Οι επιδόσεις που επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά **thin films** πυριτίου κυμαίνονται για το πλαίσιο από 6 έως 8% ενώ στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις ακόμα και 14%.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα για το φωτοβολταϊκό στοιχείο a-Si είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται πολύ από τις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, πλεονεκτεί στην αξιοποίηση της απόδοσης του σε σχέση με τα κρυσταλλικά ΦΒ, όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία (συννεφιά).

Το μειονέκτημα των άμορφων πλαισίων είναι η χαμηλή τους ενεργειακή πυκνότητα κάτι που σημαίνει ότι για να παράγουμε την ίδια ενέργεια χρειαζόμαστε σχεδόν διπλάσια επιφάνεια σε σχέση με τα κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία. Επίσης υπάρχουν αμφιβολίες όσον αφορά την διάρκεια ζωής των άμορφων πλαισίων μιας και δεν υπάρχουν στοιχεία από παλιές εγκαταστάσεις αφού η τεχνολογία είναι σχετικά καινούρια. Παρόλα αυτά οι κατασκευαστές πλέον δίνουν

εγγύησης απόδοσης 20 ετών. Το πάχος του πυριτίου είναι περίπου 0,0001 χιλιοστά ενώ το υπόστρωμα μπορεί να είναι από 1 έως 3 χιλιοστά.

3) Τελουριούχο Κάδμιο (CdTe)



Το Τελουριούχο Κάδμιο έχει ενεργειακό διάκενο γύρω στο 1eV το οποίο είναι πολύ κοντά στο ηλιακό φάσμα κάτι που του δίνει σοβαρά πλεονεκτήματα όπως την δυνατότητα να απορροφά το 99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι σύγχρονες τεχνικές όμως μας προσφέρουν αποδόσεις πλαισίου γύρω στο 6-8%. Στο εργαστήριο η απόδοση στα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχει φθάσει το 16%.

Μελλοντικά αναμένεται το κόστος του να πέσει αρκετά. Τροχοπέδη για την χρήση του αποτελεί το γεγονός ότι το κάδμιο σύμφωνα με κάποιες έρευνες είναι καρκινογόνο με αποτέλεσμα να προβληματίζει το ενδεχόμενο της εκτεταμένης χρήσης του. Ήδη η **Greenpeace** έχει εναντιωθεί στην χρήση του. Επίσης προβληματίζει ή **έλλειψη του Τελλουρίου**.

4) Αρσενιούχο Γάλλιο (GaAs)



Το Γάλλιο είναι ένα παραπροϊόν της ρευστοποίησης άλλων μετάλλων όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος. Είναι πιο σπάνιο ακόμα και από τον χρυσό. Το Αρσένιο δεν είναι σπάνιο άλλα έχει το μειονέκτημα ότι είναι δηλητηριώδες. Το αρσενιούχο γάλλιο έχει ενεργειακό διάκενο 1,43eV που είναι ιδανικό για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η απόδοση του στην μορφή πολλαπλών

συνενώσεων (multijunction) είναι η υψηλότερη που έχει επιτευχθεί και αγγίζει το 29%. Επίσης τα φωτοβολταϊκά στοιχεία **GaAs** είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που επιβάλλει σχεδόν την χρήση τους σε εφαρμογές ηλιακών συγκεντρωτικών συστημάτων (solar concentrators). Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία **GaAs** έχουν το πλεονέκτημα ότι αντέχουν σε πολύ υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας, για αυτό αλλά και λόγω της πολύ υψηλής απόδοσης του ενδείκνυται για **διαστημικές εφαρμογές**. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι το υπερβολικό κόστος του μονοκρυσταλλικού GaAs υποστρώματος.

5) Υβριδικά Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο αποτελείται από στρώσεις υλικών διαφόρων τεχνολογιών. Τα πιο γνωστά εμπορικά υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούνται από δύο στρώσεις άμορφου πυριτίου (πάνω και κάτω) ενώ ενδιάμεσα υπάρχει μια στρώση μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ο υψηλός βαθμός απόδοσης του πλαισίου που φτάνει σε εμπορικές εφαρμογές στο 17,2% και το οποίο σημαίνει ότι χρειαζόμαστε μικρότερη επιφάνεια για να έχουμε την ίδια εγκατεστημένη ισχύ. Τα αντίστοιχα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχουν απόδοση 19,7%. Άλλα πλεονεκτήματα για τα υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι η υψηλή τους απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και η μεγάλη τους απόδοση στην διαχεόμενη ακτινοβολία. Φυσικά, αφού προσφέρει τόσα πολλά, το υβριδικό φωτοβολταϊκό είναι και κάπως ακριβότερο σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά πλαίσια.

6) Άλλες Τεχνολογίες

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και διάφορα εργαστήρια στον κόσμο παρουσιάζουν νέες πατέντες κάποιες από τις τεχνολογίες στα φωτοβολταϊκά στοιχεία που φαίνεται να ξεχωρίζουν και μελλοντικά πιθανώς να γίνει ευρεία η χρήση τους είναι:

- Νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου (nc-Si)
- Οργανικά/πολυμερή στοιχεία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Εισαγωγή

Η τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την παραδοσιακή τεχνολογία του πυριτίου. Έτσι, εμφανίζονται νέα πεδία εφαρμογών που αναμένεται να βελτιώσουν και να αλλάξουν τους τρόπους επικοινωνίας, ενημέρωσης, παραγωγής ενέργειας, φωτισμού κα.

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες που διεξάγονται από μεγάλους οργανισμούς που επεξεργάζονται και εμπορεύονται οργανικές διατάξεις, τα οργανικά ηλεκτρονικά (organic electronics) αποτελούν τα τελευταία χρόνια έναν από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς της νανοτεχνολογίας, με πολύ μεγάλη δυναμική για εμπορικές εφαρμογές που αναμένονται να φθάσουν τα 6,5 δις ευρώ, μέχρι το 2015.

Ορισμένα παραδείγματα των εφαρμογών που βασίζονται στα νέα οργανικά ημιαγωγικά και αγώγιμα υλικά και τις διαδικασίες ανάπτυξης μεγάλης κλίμακας είναι:

- οι χαμηλού κόστους εύκαμπτες οθόνες,
- τα εύκαμπτα φωτοβολταϊκά συστήματα,
- οι εκτυπώσιμες μπαταρίες,
- τα έξυπνα υφάσματα και ρούχα με ενσωματωμένες οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις,
- οι βιο-διαγνωστικές συσκευές και τα εξελιγμένα συστήματα αναγνώρισης.

Στο παρόν κεφάλαιο θα επιχειρηθεί πρώτα μία γενική επισκόπηση των εφαρμογών των μοριακών υλικών και ειδικότερα των συζυγών πολυμερών, καθώς αυτές κερδίζουν συνεχώς έδαφος έναντι της συμβατικής τεχνολογίας πυριτίου. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στις εφαρμογές των οργανικών transistors (OTFT) και των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLED), που αποτελούν και τις πλέον εμπορικές εφαρμογές καθώς επίσης και στα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs) μια

τεχνολογία που αν και βρίσκεται σε πρώιμα στάδια επιθυμεί να πρωταγωνιστήσει στο άμεσο μέλλον.

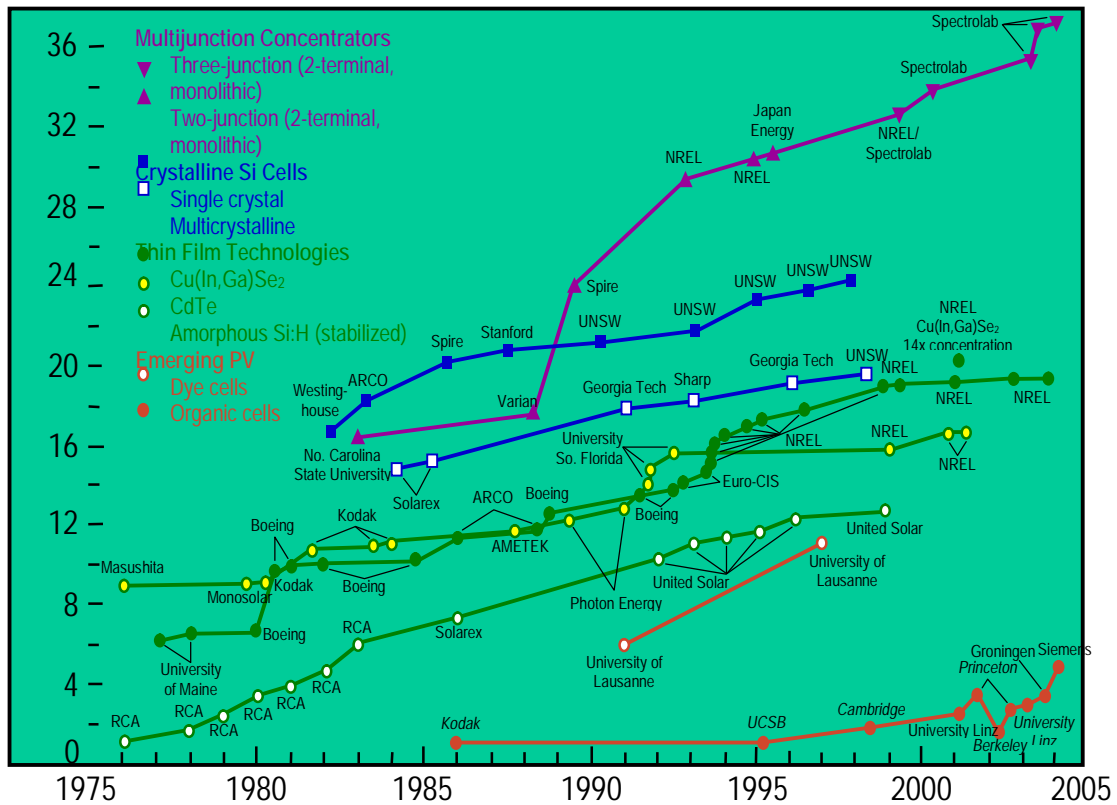
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ

Ιστορική αναδρομή

Από της παραπάνω παραγράφους έχουμε διαπιστώσει πως οι ημιαγωγοί έχουν παίξει κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας αφού όλες οι ηλεκτρονικές διατάξεις (υπολογιστές, transistors, κ.α.) βασίζονται στη χρήση τους. Από το 1950 γίνονται έρευνες για τη χρήση οργανικών μορίων στην κατασκευή ημιαγωγών. Μόλις το 1980 εγκαινιάστηκαν οι πρώτες εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών με τις οθόνες υγρών κρυστάλλων και τα τρανζίστορ FETs.

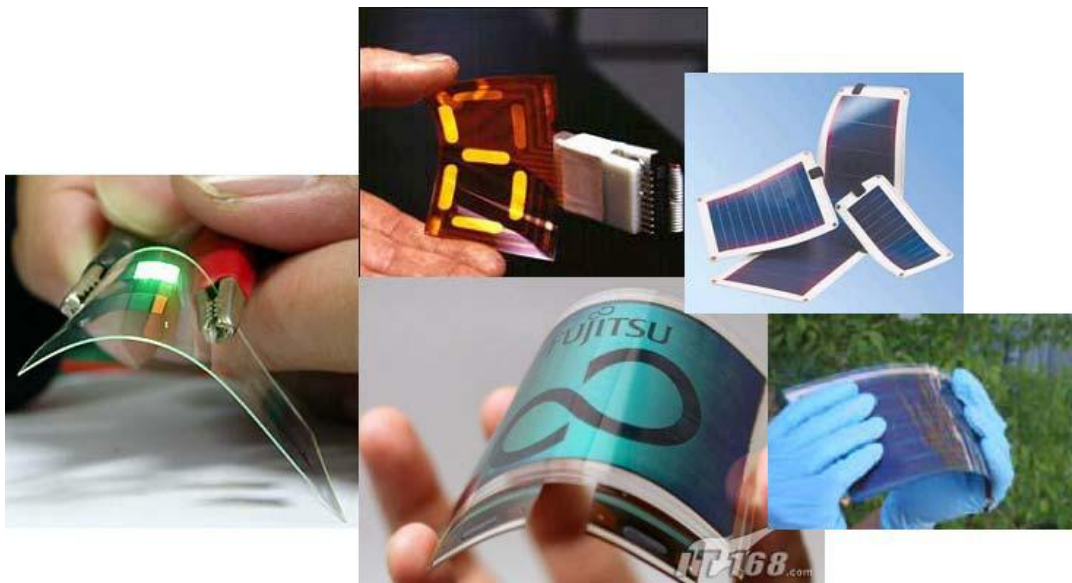
Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μια έκρηξη ενδιαφέροντος για την ανάπτυξη υβριδικών διατάξεων (συνδυασμός ανόργανων και οργανικών υλικών), όπως για παράδειγμα σύνθετες δομές αποτελούμενες από αγώγιμα πολυμερή και νανοσωματίδια. Αυτό οφείλεται αφενός στη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας υλικών, η οποία σε συνέργεια με τη νανοτεχνολογία επιτρέπει την ανάπτυξη υλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες και αφετέρου στην πολύπλευρη χρησιμότητα των υλικών αυτών καθώς χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε ενεργειακές εφαρμογές αλλά και σε ήδη εμπορικές διατάξεις εκπομπής φωτός. Η ενσωμάτωση των υβριδικών υλικών σε οργανικές (ή απλά πλαστικές) φωτοβολταϊκές διατάξεις φαίνεται να αποτελεί μία ιδιαίτερα υποσχόμενη προσέγγιση, λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει η τεχνολογία αυτή. Πλεονεκτήματα που αξίζει να επισημανθούν είναι το χαμηλό κόστος, η απλή διαδικασία παρασκευής τους, η ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διαστάσεις, ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα, αλλά και η δυνατότητα επιλογής βασικών χαρακτηριστικών τους, όπως για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης. Σήμερα υπάρχουν τρεις τύποι οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων: οι ηλεκτροχημικές, οι οργανικές που βασίζονται σε μικρά οργανικά μόρια (κυρίως χρωστικές) και οι πολυμερικές. Οι μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις (11%) έχουν επιτευχθεί στις ηλεκτροχημικές διατάξεις (που είναι γνωστές ως Gratzel cells), οι

οποίες βασίζονται σε νανοκρυσταλλικό TiO_2 και οργανικές χρωστικές. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η αναμενόμενη πρόοδος των Φ/Β κελιών τα τελευταία χρόνια, ανάλογα με το είδος κατασκευής τους.

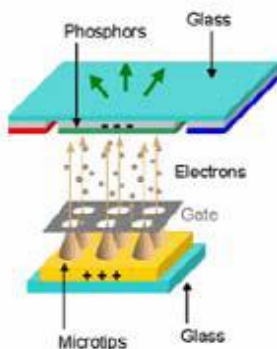


Εύκαμπτες Ηλεκτρονικές Διατάξεις

Η σύγχρονη τάση σε ότι αφορά τον τομέα των οπτοηλεκτρονικών προσανατολίζεται στην αντικατάσταση των συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα με εύκαμπτα υλικά για την παραγωγή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (Flexible Electronic Devices - FEDs). Τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά είναι μια ανερχόμενη τεχνολογία που επιθυμεί να αντικαταστήσει την κυριαρχούσα τεχνολογία του πυριτίου σε ότι αφορά ηλεκτρονικά κυκλώματα, διατάξεις και συσκευές.



Τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά αποτελούν μια τεχνολογία που βασίζεται στο «χτίσιμο» ηλεκτρονικών συσκευών σε εύκαμπτα υποστρώματα. Στην απλούστερη περίπτωση μπορούν να κατασκευαστούν με τη χρήση των ίδιων των «συστατικών» που χρησιμοποιούνται στα άκαμπτα υποστρώματα. Μια τυπική δομή μιας εύκαμπτης ηλεκτρονικής διάταξης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Τυπική δομή εύκαμπτης ηλεκτρονικής διάταξης

Αποτελείται από το πολυμερικό φιλμ που χαρακτηρίζεται από οπτική διαφάνεια, στη συνέχεια αναπτύσσεται το υμένιο φραγμού, αυξάνοντας κατά τάξεις μεγέθους τις ιδιότητες φραγμού των πολυμερικών υποστρωμάτων. Τέλος τα λειτουργικά στρώματα εναποτίθενται και ολόκληρη η διάταξη ενθυλακώνεται.

Η χρήση εύκαμπτων υποστρωμάτων θα οδηγήσει στην ελάττωση του βάρους και θα επιτρέψει την κάμψη των υλικών σε πλήθος σχημάτων, αλλά και την εξοικονόμηση χώρου κατά την αποθήκευσή τους. Επιπλέον δίνει την δυνατότητα κατασκευής τους μέσω συνεχούς διαδικασίας (roll-to-roll/r2r), μειώνοντας το κόστος της μαζικής παραγωγής και επιτρέποντας μεγαλύτερη παραγωγή, αφού πρόκειται για μια διαδικασία που επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά. Τέλος είναι δυνατή η ανακύκλωση αυτών των συσκευών ενώ παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή σε θραύση / κρούση.

Για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως υπόστρωμα για την κατασκευή FEDs θα πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις ανάμεσα στις οποίες είναι:

- Να είναι λεπτό
- Να έχει μικρό βάρος
- Να είναι εύκαμπτο
- Να είναι διαφανές
- Να έχει διαπερατότητα >80%
- Να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο
- Να είναι δυνατή η επεξεργασία του
- Να έχει χαμηλό κόστος
- Να αντιστέκεται στη δράση διαλυτών
- Να είναι αδιαπέραστο από την υγρασία και το οξυγόνο (τυπικές τιμές για τις εύκαμπτες OLED είναι <math> <1\text{mg/m}^2 \text{ per day}</math> και <math> <10^{-5} \text{ Cc/m}^2 \text{ per day}</math>, αντίστοιχα.
- Να είναι επιφανειακά λείο
- Να είναι εμπορικά διαθέσιμο
- Να αντέχει σε θερμοκρασίες της τάξης τουλάχιστον 200°C, δίχως παράλληλα σημαντική συστολή ή διαστολή

- Η δομή του να είναι ομοιογενής και να στερείται ατελειών (κρυσταλλίτες, φυσαλίδες, νηματοειδείς σχηματισμοί κ.τ.λ.).

Μια από τις κύριες δυσκολίες για την εμπορευματοποίηση των εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων είναι ο χρόνος ζωής τους. Τα οργανικά και πολυμερικά μόρια είναι δυνατό να αλλοιωθούν σε διάστημα μερικών ωρών σε συνθήκες περιβάλλοντος. Κύρια αιτία για αυτό είναι οι χαμηλές ιδιότητες φραγμού που εμφανίζουν τα πολυμερικά υποστρώματα. Ως λύση προτείνεται η ενθυλάκωσή τους προκειμένου να προστατευθούν από το οξυγόνο και την υγρασία, αφού για τις εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις οι τιμές διαπερατότητάς τους είναι μικρότερη από 10^{-6} g/m² per day για την υγρασία και μικρότερη από 10^{-5} mL/m²για το οξυγόνο.

ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

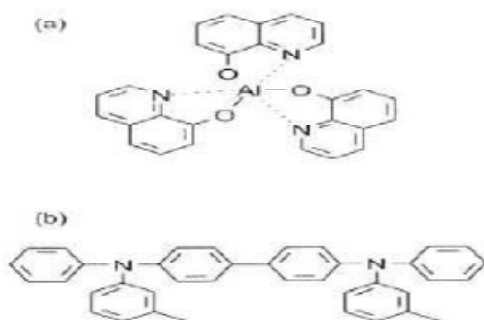
Οι οργανικοί ημιαγωγοί – νέα μόρια με βάση τον άνθρακα που έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με πιο συμβατικά ημιαγώγιμα υλικά όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο – είναι ένα πολύ ~~καυτό~~ ερευνητικό θέμα διότι πρακτικοί και υψηλών επιδόσεων οργανικοί ημιαγωγοί θα ανοίξουν ολόκληρες νέες κατηγορίες μελλοντικών ηλεκτρονικών συσκευών. Φανταστείτε ένα ψηφιακό χαρτί σε μέγεθος ίσο μ' ένα μηνιαίο περιοδικό που θα μπορείτε να το αναδιπλώνετε και να το βάζετε στο πορτοφόλι σας ή τεράστια φύλλα με φωτοβολταϊκά κύτταρα τα οποία θα είναι πάμφθηνα διότι θα παράγονται στην ουσία από ink-jet εκτυπωτές αλλά και άλλα συστήματα όπως είναι οι οθόνες οι οποίες έχουν υπόστρωμα το γυαλί.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί εμφανίζουν εκτεταμένες συζυγίες απλών και διπλών δεσμών. Διακρίνονται σε:

- Μικρομόρια (Small Molecules) και
- Συζευγμένα Πολυμερή (Conjugated Polymers)

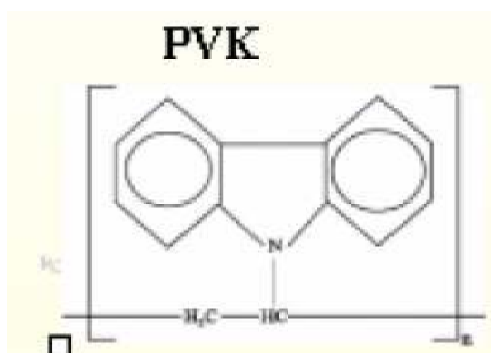
Τυπικές δομές μικρομορίων είναι:

Εικόνα:



- a) Το Alq₃ άγει ηλεκτρόνια (n-type) (ETL) και εκπέμπει φως πράσινου χρώματος (EML).
 b) Το TPD (diamine) άγει οπές (HTL).

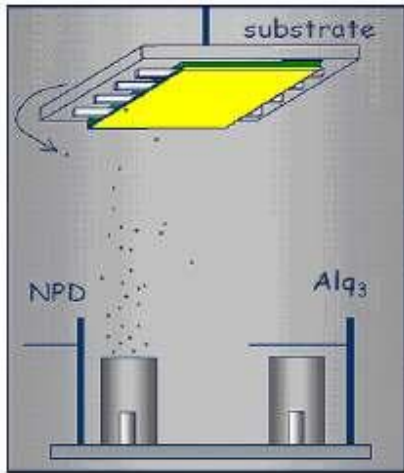
Εικόνα:



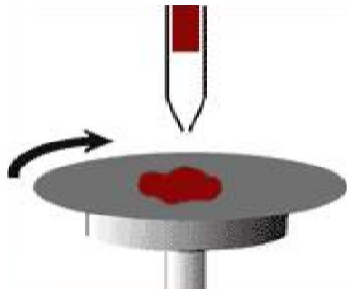
Το PVK είναι ένα αγώγιμο συζευγμένο πολυμερές που εκπέμπει στην μπλε περιοχή του φάσματος.

Τα συζυγή πολυμερή (**οργανικοί ημιαγωγοί**) συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές διατάξεις αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντριση (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που λειτουργούν σε θερμοκρασίες δωματίου. Παράλληλα, τα πολυμερικά φωτοβολταϊκά δεν εμπεριέχουν υγρά όπως τα αντίστοιχα ηλεκτροχημικά, υγρά τα οποία οδηγούν σε απαίτηση προστασίας από τον αέρα, ενώ μπορούν να εναποτεθούν εύκολα σε μεγάλες πλαστικές εύκαμπτες επιφάνειες.

Παρουσιάζονται συνοπτικά μέθοδοι εναπόθεσης οργανικών Υμεναίων:

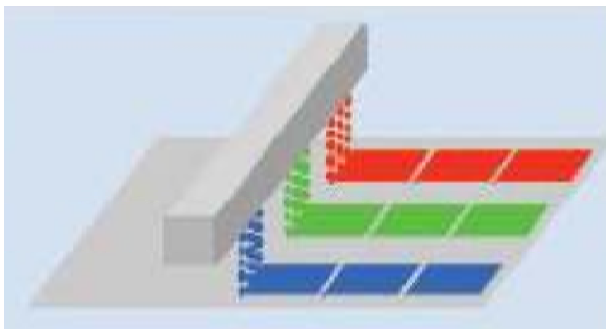


Εικόνα: Εναπόθεση των μικρομορίων Εξάχνωση υπό κενό



Εικόνα : Επικάλυψη με περιστροφή (Spin – Coating)

Στη μέθοδο αυτή η άνοδος είναι τοποθετημένη πάνω σε διάφανο υλικό το οποίο περιστρέφεται και πάνω του εναποτίθεται το πολυμερές.



Εικόνα: Επικάλυψη με ψεκασμό (Inkjet Printing)

Κατά τη μέθοδο αυτή ειδικές κεφαλές, που περιέχουν το πολυμερές, το ψεκάζουν στην επιφάνεια της ανόδου με κίνηση.

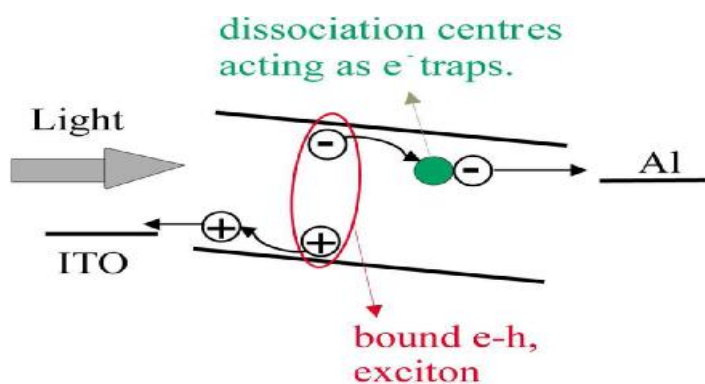
Ο συνδυασμός χαμηλού κόστους, ευκολία παρασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες, καλών μηχανικών ιδιοτήτων και εύκολης μεταβολής των ιδιοτήτων τους, δίνουν τη δυνατότητα στους οργανικούς ημιαγωγούς να χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε φωτοβολταϊκές διατάξεις αλλά και σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας τους συνήθεις ημιαγωγούς. Επιπλέον, λόγω της αντικατάστασης των κλασικών γυάλινων υποστρωμάτων από εύκαμπτα πλαστικά, μπορούμε πλέον να μιλάμε για εύκαμπτα φωτοβολταϊκά, τα οποία αναμένεται να οδηγήσουν σε ελάττωση του βάρους αλλά και ανάπτυξη πλήθους σχημάτων που θα επιτρέπουν εξοικονόμηση χώρου. Η κατασκευή των σχετικών διατάξεων μπορεί να γίνει και μέσω συνεχούς διαδικασίας τύπου roll-to-roll, η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη, οικονομικότερη και μαζικότερη παραγωγή, αφού επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά. Τέλος, είναι δυνατή η ανακύκλωση αυτών των συσκευών ενώ παρουσιάζουν και καλύτερη αντοχή σε θραύση / κρούση.

Το κύριο εμπόδιο μέχρι σήμερα για την εμπορική ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών αυτών είναι οι φτωχές αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Έχουν αναφερθεί αποδόσεις μέχρι 6%, που είναι σχετικά χαμηλές σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις πυριτίου, όπου αποδόσεις της τάξης του 25% είναι εύκολα εφικτές. Η μη αξιόλογη απόδοση στα οργανικά φωτοβολταϊκά προέρχεται από τη χαμηλή απορρόφηση των πολυμερών στο κόκκινο του ηλιακού φάσματος αλλά και τη σχετικά φτωχή ικανότητα τους στο να δημιουργούν φορτία και να τα μετακινήσουν στα ηλεκτρόδια. Έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις για την επίλυση αυτών των προβλημάτων, όπως για παράδειγμα, η ανάπτυξη καινοτόμων συζυγών πολυμερών που θα απορροφούν και το κόκκινο μέρος του φάσματος αλλά και η ανάπτυξη τεχνικών που τροποποιούν την απορροφητικότητα της διάταξης. Αναφορικά όμως με τη μη αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση φορέων φορτίου, προτού αναφέρουμε τις πιθανές λύσεις, ας εξετάσουμε την αρχή λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Διαδικασία Φωτογέννησης

Ο μηχανισμός φωτογέννησης στα οργανικά υλικά ημιαγωγών είναι παρόμοιος με αυτός που αντιμετωπίζεται σε ένα ανόργανο κύτταρο PN. Η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρόνιο-οπών, το ηλεκτρόνιο και η οπή είναι χωρισμένα και κινούνται προς αντίθετες επαφές κάτω από την επιρροή του ενσωματωμένου τομέα και συλλέγονται προκαλώντας έναν φωτόρευμα.

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



Σχήμα Διαχωρισμός εξιτονίου λόγω των παγίδων

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ OPVs

(Organic Photovoltaic Devices)

Οργανικά Φωτοβολταϊκά Εισαγωγή

Οι ανάγκες για ενέργεια παγκοσμίως αυξάνονται συνεχώς και εκτιμάται ότι θα διπλασιασθούν μέχρι τα μέσα του 21^{ου} αιώνα. Παράλληλα, η μακροχρόνια χρήση συμβατικών πηγών ενέργειας έχει οδηγήσει σε συμβατική υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος. Σαν αποτέλεσμα, αποτελεί σήμερα άμεση προτεραιότητα της παγκόσμιας κοινότητας, η προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Μεταξύ άλλων, ο ήλιος αποτελεί μία ανεξάντλητη, καθαρή και δωρεάν πηγή ενέργειας, με ταπροτερήματα της χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας να είναι προφανή.

Η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης φωτοβολταϊκών (Φ/Β) στοιχείων. Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στη δημιουργία ελεύθερων θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου μέσω της απορρόφησης της ενέργειας που μεταφέρει η ηλιακή ακτινοβολία. Η δημιουργία των φορτίων πραγματοποιείται μέσα σε ένα ημιαγωγικό φωτοενεργό στρώμα που χαρακτηρίζεται από δύο περιοχές, μία p-τύπου (που είναι πλούσια σε θετικά φορτία) και μία n-τύπου (που είναι πλούσια σε αρνητικά φορτία), μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Η μορφολογία αυτής της διάταξης επιτρέπει την ανάπτυξη μιας διαφοράς δυναμικού, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα, όταν γίνει σύνδεση με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, αφενός την κίνηση των φορτίων και αφετέρου, φορείς με αντίθετο φορτίο να κινούνται προς αντίθετη κατεύθυνση. Δηλαδή, τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Σήμερα, στα περισσότερα φωτοβολταϊκά στοιχεία του εμπορίου χρησιμοποιούνται ως φωτοενεργό μέσο κρύσταλλοι πυριτίου (Si). Οι κρύσταλλοι πυριτίου όμως απαιτούν πολλαπλά βήματα ενεργοβόρας εντατικής επεξεργασίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας τις σχετικές διατάξεις σε ιδιαίτερα μεγάλο κόστος κατασκευής άρα και ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο οικονομικής απόσβεσης. Παρόλο τον τετραπλασιασμό των πωλήσεων φωτοβολταϊκών τα τελευταία 5 χρόνια, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα συμβατικά

φωτοβολταϊκά αντιστοιχεί μόνο στο 0.04% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας. Η επιτάχυνση της διείσδυσης της ηλιακής ενέργειας στη συνολική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας απαιτεί το σχεδιασμό και την ανάπτυξη νέων υλικών τα οποία θα συνδυάζουν χαμηλό κόστος με ικανοποιητική απόδοση.

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μια έκρηξη ενδιαφέροντος για την ανάπτυξη υβριδικών διατάξεων (συνδυασμός ανόργανων και οργανικών υλικών), όπως για παράδειγμα σύνθετες δομές αποτελούμενες από αγώγιμα πολυμερή και νανοσωματίδια. Αυτό οφείλεται αφενός στη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας υλικών, η οποία σε συνέργεια με τη νανοτεχνολογία επιτρέπει την ανάπτυξη υλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες και αφετέρου στην πολύπλευρη χρησιμότητα των υλικών αυτών καθώς χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε ενεργειακές εφαρμογές αλλά και σε ήδη εμπορικές διατάξεις εκπομπής φωτός. Η ενσωμάτωση των υβριδικών υλικών σε οργανικές (ή απλά πλαστικές) φωτοβολταϊκές διατάξεις φαίνεται να αποτελεί μία ιδιαίτερα υποσχόμενη προσέγγιση, λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει η τεχνολογία αυτή. Πλεονεκτήματα που αξίζει να επισημανθούν είναι το χαμηλό κόστος, η απλή διαδικασία παρασκευής τους, η ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διαστάσεις, ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα, αλλά και η δυνατότητα επιλογής βασικών χαρακτηριστικών τους, όπως για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης.

Σήμερα υπάρχουν τρεις τύποι οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων: οι ηλεκτροχημικές, οι οργανικές που βασίζονται σε μικρά οργανικά μόρια (κυρίως χρωστικές) και οι πολυμερικές. Οι μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις (11%) έχουν επιτευχθεί στις ηλεκτροχημικές διατάξεις (που είναι γνωστές ως Gratzel cells), οι οποίες βασίζονται σε νανοκρυσταλλικό TiO_2 και οργανικές χρωστικές. Μια ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών, ως προς την πιθανή χρήση τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, είναι τα συζυγή πολυμερή (οργανικοί ημιαγωγοί) τα οποία συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές διατάξεις αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντρωση (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που λειτουργούν σε

θερμοκρασίες δωματίου. Παράλληλα, τα πολυμερικά φωτοβολταϊκά δεν εμπεριέχουν υγρά όπως τα αντίστοιχα ηλεκτροχημικά, υγρά τα οποία οδηγούν σε απαίτηση προστασίας από τον αέρα, ενώ μπορούν να εναποτεθούν εύκολα σε μεγάλες πλαστικές εύκαμπτες επιφάνειες. Επομένως, ο συνδυασμός χαμηλού κόστους, ευκολίας παρασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες, καλών μηχανικών ιδιοτήτων και εύκολης μεταβολής των ιδιοτήτων τους, δίνουν τη δυνατότητα στα συζυγή πολυμερή να χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε φωτοβολταϊκές διατάξεις αλλά και σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας τους συνήθεις ημιαγωγούς. Επιπλέον, λόγω της αντικατάστασης των κλασσικών γυάλινων υποστρωμάτων από εύκαμπτα πλαστικά, μπορούμε πλέον να μιλάμε για εύκαμπτα φωτοβολταϊκά, τα οποία αναμένεται να οδηγήσουν σε ελάττωση του βάρους αλλά και ανάπτυξη πλήθους σχημάτων που θα επιτρέπουν εξοικονόμηση χώρου. Η κατασκευή των σχετικών διατάξεων μπορεί να γίνει και μέσω συνεχούς διαδικασίας τύπου roll-to-roll, η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη, οικονομικότερη και μαζικότερη παραγωγή, αφού επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά. Τέλος, είναι δυνατή η ανακύκλωση αυτών των συσκευών ενώ παρουσιάζουν και καλύτερη αντοχή σε θραύση / κρούση.

Το κύριο εμπόδιο μέχρι σήμερα για την εμπορική ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών αυτών είναι οι φτωχές αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Έχουν αναφερθεί αποδόσεις μέχρι 6%, που είναι σχετικά χαμηλές σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις πυριτίου, όπου αποδόσεις της τάξης του 25% είναι εύκολα εφικτές. Η μη αξιόλογη απόδοση στα οργανικά φωτοβολταϊκά προέρχεται από τη χαμηλή απορρόφηση των πολυμερών στο κόκκινο του ηλιακού φάσματος αλλά και τη σχετικά φτωχή ικανότητα τους στο να δημιουργούν φορτία και να τα μετακινήσουν στα ηλεκτρόδια. Έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις για την επίλυση αυτών των προβλημάτων, όπως για παράδειγμα, η ανάπτυξη καινοτόμων συζυγών πολυμερών που θα απορροφούν και το κόκκινο μέρος του φάσματος αλλά και η ανάπτυξη τεχνικών που τροποποιούν την απορροφητικότητα της διάταξης. Αναφορικά όμως με τη μη αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση φορέων φορτίου, προτού

αναφέρουμε τις πιθανές λύσεις, ως εξετάσουμε την αρχή λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Γενικά, η λειτουργία τους είναι διαφορετική από αυτή σε κλασικές ανόργανες διατάξεις, αλλά σχετικά απλή. Η κύρια διαφορά των οργανικών από τις ανόργανες διατάξεις είναι ότι η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο. Το φωτοενεργό υλικό, που συνήθως είναι ένα μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή, τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός διαφανούς, απ' όπου εισέρχεται το φως, και ενός μεταλλικού, σαν παράδειγμα από αλουμίνιο. Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Η διέγερση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, οπότε το πολυμερές εμφανίζεται σαν να σχηματίζεται από δύο τμήματα, ένα με θετικό και ένα με αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε «ελεύθερα» φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Σε πρώτη προσέγγιση, ο διαχωρισμός των εξιτονίων μπορεί να επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων.

Όμως, τα «ελεύθερα» φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδεθούν μετά από μετακίνηση τους κατά μερικές δεκάδες nm (10^{-9} m), απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός των εξιτονίων αλλά και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον, συνήθως ανόργανο αλλά και μερικές φορές οργανικό, υλικό, το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια.

Η ανάμειξη των δύο υλικών, του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται, προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές-δότης ηλεκτρονίων και ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό εγγυάται μία αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση των φορέων φορτίου. Τα υλικά-δέκτες ηλεκτρονίων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι

σήμερα είναι κυρίως ανόργανες νανοδομές όπως νανοσωλήνες άνθρακα, παράγωγα φουλερινών και νανοδομές οξειδίων μετάλλων, όπως νανοράβδοι.

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

Η γρήγορη πρόοδος στα οπτικοηλεκτρονικά μοριακά υλικά έχει εισαγάγει μια σειρά πιθανών νέων φωτοβολταϊκών υλικών, καθώς επίσης και μια βελτιωμένη κατανόηση των ικανοτήτων τέτοιων υλικών και της εμπιστοσύνης στην εφαρμογή και χρήση τους. Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) είναι ημιαγωγικές διατάξεις οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα πολυμερικά στρώματα – ταινίες (polymeric films). Στο πίνακα που ακολουθεί έχουμε ένα παραδειγμα της αποδοσης των Φ/Β κελιών αναλογα με το τυπο κατασκευής τους αλλά και μια μικρη αναφορά στο τι χρειαζεται να γίνει στο αμμεσο μελλον για να επιτυχομε καλύτερη αποδοση .

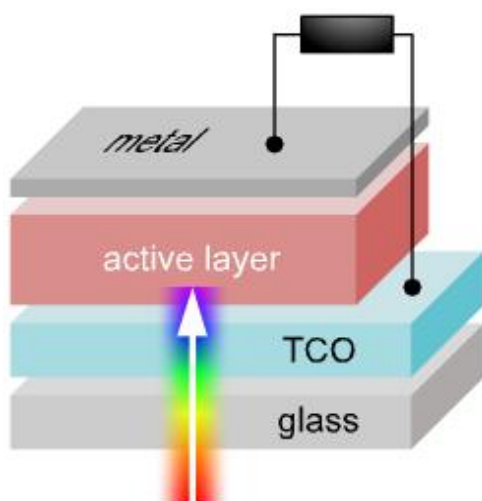
Type of cell	Efficiency (%) [*]		Research and technology needs
	Cell	Module	
Crystalline silicon	24	10–15	Higher production yields, lowering of cost and energy content
Multicrystalline silicon	18	9–12	Lower manufacturing cost and complexity
Amorphous silicon	13	7	Lower production costs, increase production volume and stability
CuInSe ₂	19	12	Replace indium (too expensive and limited supply), replace CdS window layer, scale up production
Dye-sensitized nanostructured materials	10–11	7	Improve efficiency and high-temperature stability, scale up production
Bipolar AlGaAs/Si photoelectrochemical cells	19–20	—	Reduce materials cost, scale up
Organic solar cells	2–3	—	Improve stability and efficiency

^{*}Efficiency defined as conversion efficiency from solar to electrical power.

Τυπική Δομή OPVs

Η τυπική δομή ενός OPVs είναι η παρακάτω:

- **Διαφανές ηλεκτρόδιο καθόδου.** Χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Το υλικό που χρησιμοποιείται πιο πολύ είναι το ITO και είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται οι σπές.
- **Οργανικό στρώμα.** Βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και είναι το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Μερικά από τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σαν υπόστρωμα είναι τα P3OT, MEH PPV, PFO.
- **Ηλεκτρόδιο ανόδου.** Είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται τα ηλεκτρόνια. Συνήθως κατασκευάζεται από αλουμίνιο καθώς και από άλλα υλικά όπως Ca, Mg, Cu κα.



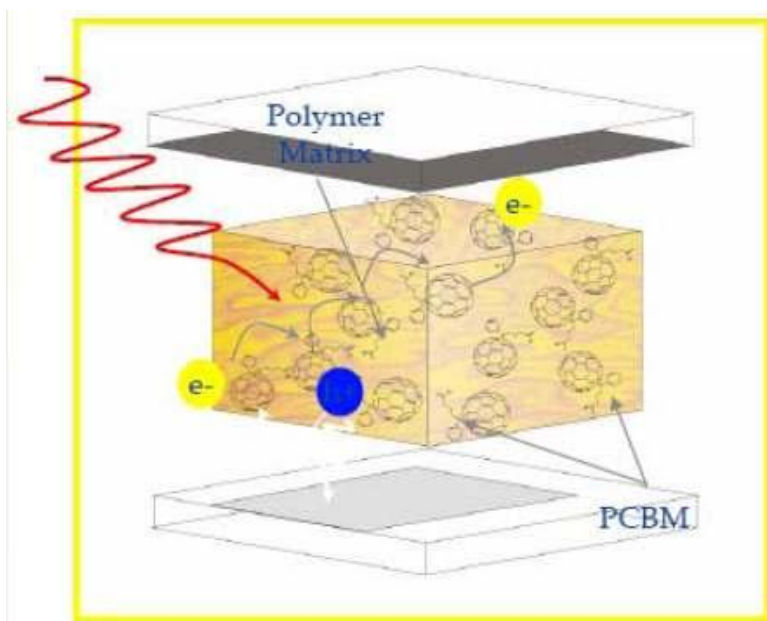
Εικόνα : Τυπική δομή οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης.

Αρχή Λειτουργίας των OPVs

Συμπερασματικά από όλη την παραπάνω εργασία διαπιστώνουμε ότι κατά κύριο λόγο στην εποχή μας η τεχνολογία των ηλιακών κυττάρων βασίζεται στο πυρίτιο και χρησιμοποιείται η λειτουργία των διόδων pn.

Η θεωρία λειτουργίας των οργανικών ηλιακών κελιών είναι παρόμοια με αυτή των ηλιακών κελιών που βασίζονται στο πυρίτιο, στα οποία η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από το φως του ήλιου σύμφωνα με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα στον ημιαγωγό όταν προσπίπτει το ηλιακό φως πάνω του. Η πρώτη λειτουργία είναι η παραγωγή μέσω φωτός ηλεκτρικών φορτίων, ηλεκτρόνια ή οπές, σε ένα ελαφρύ απορροφητικό υλικό και η δεύτερη είναι ο διαχωρισμός των ηλεκτρικών φορτίων στην αγώγιμη επαφή η οποία θα μετατρέψει το διαχωρισμό αυτό σε ηλεκτρική ενέργεια.

Η κύρια διαφορά των οργανικών από τις ανόργανες διατάξεις είναι ότι η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο. Το φωτοενεργό υλικό, που συνήθως είναι ένα μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή, τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός διαφανούς, απ' όπου εισέρχεται το φως, και ενός μεταλλικού, σαν παράδειγμα από αλουμίνιο. Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάτε διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Η διέγερση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, οπότε το πολυμερές εμφανίζεται σαν να σχηματίζεται από δύο τμήματα, ένα με θετικό και ένα με αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε <<ελεύθερα>> φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου.



Εικόνα: Αρχή Λειτουργίας των OPVs

Σε πρώτη προσέγγιση, ο διαχωρισμός των εξιτονίων μπορεί να επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων. Όμως, τα ελεύθερα φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδεθούν μετά από μετακίνηση τους κατά μερικές δεκάδες nm (10^{-9} m), απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός των εξιτονίων αλλά και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον, συνήθως ανόργανο αλλά και μερικές φορές οργανικό, υλικό, το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια. Η ανάμειξη των δύο υλικών, του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται, προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές δότης ηλεκτρονίων και ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό εγγυάται μία αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση των φορέων φορτίου.

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs) είναι η επόμενη γενιά των ηλιακών κελιών τα οποία θα βοηθήσουν ως παραγωγικά μέσα ενέργειας όταν, όχι στο

μακρινό μέλλον , τα αποθέματα πετρελαίου θα τελειώσουν. Η τεχνολογία των ηλιακών κυττάρων βασίζεται κατά κύριο λόγο στο πυρίτιο στην εποχή μας και χρησιμοποιούν την λειτουργία των διόδων pn.

Τα οργανικά ηλιακά κελιά από την άλλη είναι κατασκευασμένα από λεπτές ταινίες (thin films), συνήθως μεγέθους 100 nm, που αποτελούνται από οργανικά ημιαγωγικά στοιχεία όπως πολυμερή και ενώσεις μικρομορίων (πχ. polyphenylene vinylene, copper phthalocyanine και carbon fullerenes).

Η θεωρία λειτουργίας των οργανικών ηλιακών κελιών είναι παρόμοια με αυτή των ηλιακών κελιών που βασίζονται στο πυρίτιο, στα οποία η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από το φως του ήλιου σύμφωνα με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα στον ημιαγωγό όταν προσπίπτει το ηλιακό φως πάνω του. Η πρώτη λειτουργία είναι η παραγωγή μέσω φωτός ηλεκτρικών φορτίων, ηλεκτρόνια ή οπές, σε ένα ελαφρύ απορροφητικό υλικό και η δεύτερη είναι ο διαχωρισμός των ηλεκτρικών φορτίων στην αγώγιμη επαφή η οποία θα μετατρέψει το διαχωρισμό αυτό σε ηλεκτρική ενέργεια. Μια πιο ενδελεχής περιγραφή του φωτοβολταϊκού φαινομένου δίδεται παρακάτω.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι δίοδοι ημιαγωγού που δέχονται την ηλιακή ακτινοβολία. Η επαφή p – n εκτείνεται στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς τους. Όταν υπάρχει πρόσπτωση φωτός – ακτινοβολίας τα φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού (h) έχουν την δυνατότητα να απορροφηθούν σε χημικούς δεσμούς και να ελευθερώσουν ηλεκτρόνια. Δημιουργούνται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μια περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας.

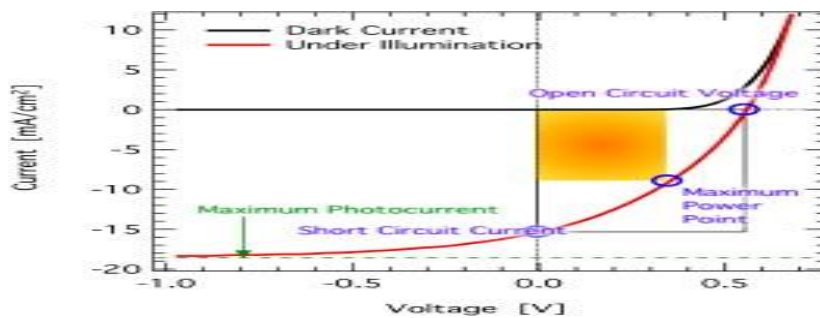
Οι φορείς αυτοί καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντιθέτου προσήμου), μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p – n οπότε θα δεχθούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου. Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς τη μεριά τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς τη μεριά τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των τμημάτων της diόδου. Συνεπώς η διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος που

διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου.

Η τεχνολογία των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων βρίσκεται στην εποχή μας κυρίως σε ερευνητικό στάδιο για αυτό υπάρχει μεγάλο εύρος ανάπτυξης. Η έρευνα προσανατολίζεται στην κατασκευή εύκαμπτων οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων με την χρήση πολυμερικών στρωμάτων τα οποία θα δίνουν τα εξής πλεονεκτήματα:

1. Παραγωγή μεγάλης επιφάνειας ηλιακών κυψελών με χαμηλό κόστος.
2. Τα ηλιακά κελιά να είναι εύκαμπτα και ημιδιαφανή καθώς και με χαμηλό ειδικό βάρος.
3. Να κατασκευάζονται με συνεχή διαδικασία εκτύπωσης.
4. Να γίνεται εύκολη ενσωμάτωση στις ηλεκτρικές συσκευές.
5. Να έχουν καλή απόδοση.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ I-V ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ



Τα σημαντικότερα στοιχεία που περιγράφουν την απόδοση των ηλιακών κυττάρων είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος, το ρεύμα βραχυκύκλωσης, το fill factor και ο παράγοντας (μετατροπή ενέργειας) απόδοσης. Το fill factor δίνεται από το πηλίκο της μέγιστης ισχύος (κίτρινο ορθογώνιο στο σχήμα) και το προϊόν της τάσης ανοικτού κυκλώματος και ρεύμα βραχυκυκλώσεις (λευκό ορθογώνιο). Η αποδοτικότητα είναι ο λόγος της μέγιστης ισχύος σε σχέση με την ισχύς της ακτινοβολίας - συνήθως εκπέμπεται από τον ήλιο. Π.χ., ένας πολύ γνωστός λεπτομερής υπολογισμός τα ανόργανα μόνο κενό ηλιακά κύτταρα δίνει μια θεωρητική μέγιστη ισχύ περίπου 30% απόδοση μετατροπής Shockley 1961. Το ανώτατο όριο για οργανικές ηλιακές κυψέλες είναι κάπως χαμηλότερα.

Η παρακατω εξίσωση είναι η εξίσωση διόδων

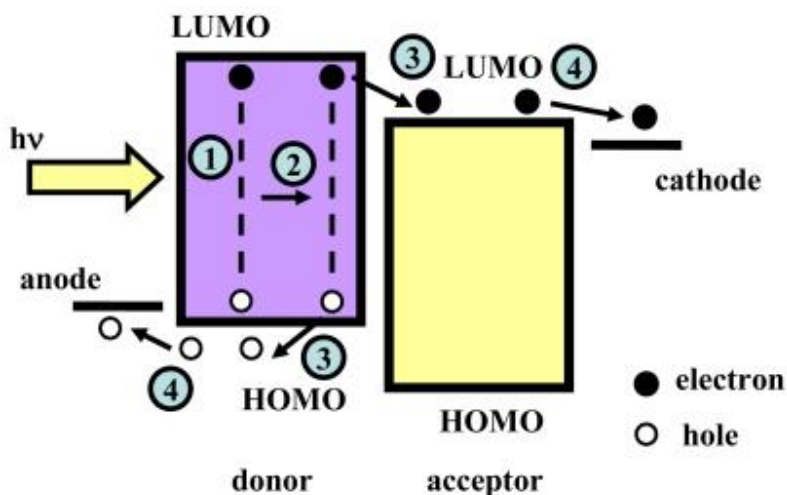
$$\text{Shockley } j_L = j_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) - j_{ph}$$

Η οποία είναι πριν από το 1961, αλλά επίσης χρησιμοποιείται στις ερευνες και όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση, και όταν διορθωθηκε για της ανόργανες διαταξεις χρησιμοποιηθηκαν αντιστασεις σε σειρα και αντιστασεις shunt:

$$j_L = j_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - jR_s)}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{V - jR_s}{R_p} - j_{ph}$$

Σε αυτή την εξίσωση Shockley για "πραγματικές" διόδους, ένα προαιρετικό

φωτορεύμα περιλαμβάνεται από παράλληλη μετατόπιση της τρέχουσας καμπύλης τάσης κάτω από τον άξονα: αυτό είναι το (σταθερό) JPH φωτορεύμα. Τώρα, πολλοί άνθρωποι έχουν τοποθετήσει τα σημερινά χαρακτηριστικά τάσης των οργανικών ηλιακών κυττάρων κάτω από φως με αυτή την εξίσωση, αλλά όπως μπορεί κανείς να δει καθαρά από το παραπάνω σχήμα, όπου φαίνεται η I (V) καμπύλη για μια τυπική οργανική ηλιακή κυψέλη η οποία έχει ένα πεδίο το οποίο εξαρτάται έντονα από το φωτορεύμα. Υπάρχει για παράδειγμα ένα σημείο διέλευσης των σκοτεινών και φωτεινών καμπύλων περίπου 700mV που δεν μπορεί να εξηγηθεί από την εξίσωση Shockley. Ο λόγος είναι ότι δεσμεύονται ζεύγη και πρέπει να χωριστούν από το εξωτερικά εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Στο 700mV (στην προκειμένη περίπτωση), ωστόσο, το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο είναι η διαφορά δυναμικού μείον το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει αρκετή κινητήρια δύναμη για τα ζεύγη να διαχωριστούν για να υπάρχει ένα σημείο διέλευσης. (Στην πραγματικότητα, ακόμη και σε ανόργανους ημιαγωγούς, όπως CuInSe_2 υπάρχουν παρόμοια σημεία διέλευσης, αλλά η προέλευσή τους είναι διαφορετική.)



Εικόνα: Διαδικασία heterojunction OPV συσκευής, η διαδικασία περιέχει 4 βήματα: (1) απορρόφηση φωτονίων και δημιουργία εξιτονίων (2) διάχυση εξιτονίων (3) διαχωρισμός εξιτονίων (4) συλλογή φορέων.

Η θεμελιώδης αρχή για επίπεδες συσκευές heterojunction OPV και το μηχανισμό για το πώς τα φωτόνια μετατρέπονται σε φωτορεύμα απεικονίζεται στο

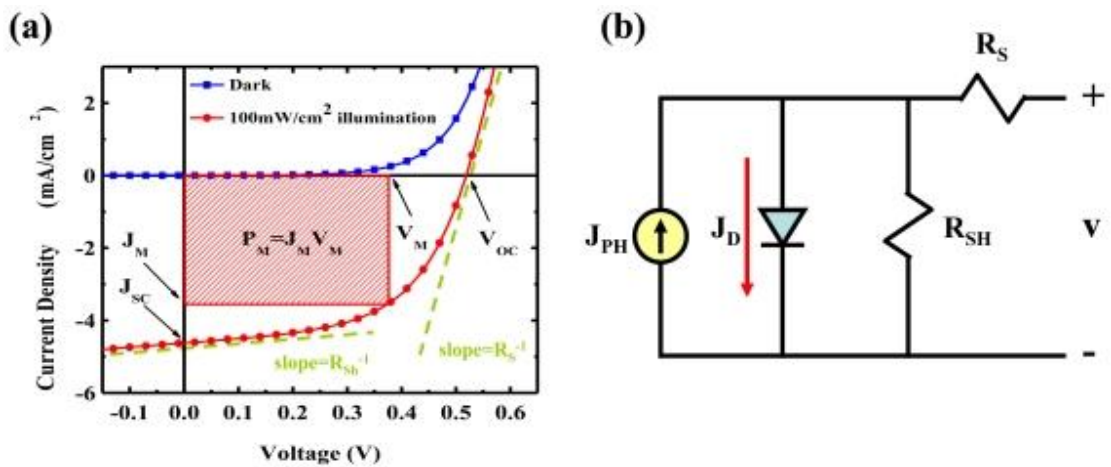
Σχήμα παραπάνω. Υπάρχουν τέσσερα βήματα στη μετατροπή των φωτονίων : παραγωγή εξιτονίου, διάχυση και διαχωρισμός, καθώς και συλλογή φορέα. Πρώτον, τυχαία φωτόνια απορροφώνται από το ενεργό υλικό στο εσωτερικό της συσκευής OPV και μετατρέπονται σε εξιτόνια. Εφ 'όσον η ενέργεια από το χαμηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) και του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) μεταξύ του δότη και του αποδέκτη θα είναι αρκετά μεγάλη, εξιτόνια θα έχουν επαρκώς διαχωριστεί σε ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, με διαφορά όμως ότι μια μικρή ενέργεια σύνδεσης κοντά στην διεπαφή δότη / δέκτη θα δεσμευτεί. Αυτά τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών χωρίζονται σε ελεύθερους φορείς στο πλαίσιο της ενίσχυσης του ενσωματωμένου ηλεκτρικού πεδίου. Σε σχέση με τη διαφορά στη λειτουργία μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Τέλος, οι περισσότεροι από τους ελεύθερους φορείς μέσω της οργανικής ύλης πηγαίνουν στο ηλεκτρόδιο και συλλέγονται από το εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας έτσι ένα φωτορεύμα.

Σύμφωνα με την περιγραφή των παραπάνω τέσσαρων βημάτων, θα μπορούσε κανείς να καθορίσει την εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) σαν ο λόγος του αριθμού των ελευθερων φορεων που δημιουργείται από τους φορεις και που συλλέγονται από τα ηλεκτρόδια με τον αριθμό των φωτονίων που έχουν μπει στην συσκευή, η οποία θα μπορούσε να είναι ως εξής :

$$\eta_{ext} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CT} \times \eta_{CC}$$

Αυτοί οι τέσσερις παράγοντες καθορίζουν την απόδοση των συσκευών OPV. Μπορούν να βελτιωθούν με την αντικατάσταση του υλικού μέσα στις συσκευές ή του αρχιτεκτονικού σχεδίου των μονάδων. Τα καθορισμένα κριτήρια για κάθε παράγοντα είναι: η_A εξαρτάται από τον αριθμό τυχαίων φωτονίων που προσπίπτουν και τη δυνατότητα απορρόφησης τους από το ενεργό υλικό. Η η_{ED} είναι σχετικά με την απόσταση μεταξύ της heterojunction επαφής και της θέσης παραγωγής των φωτονίων, που αναφέρονται ως οπτική διανομή μέσα στη συσκευή. Η η_{CT} είναι ένας δευτερεύων παράγοντας και υποτίθεται ότι είναι 100% όταν το LUMO (HOMO) μεταξύ του δότη και του αποδέκτη είναι μεγαλύτερο από 0.2 eV [42]. Η η_{CC} εξαρτάται κυρίως από τη μεταφορά φορέων που επηρεάζονται από την κινητικότητα του οργανικού υλικού και τον ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο της συσκευής.

Μια άλλη δημοφιλής παράμετρος που εκφράστηκαν σχετικά με την αποτελεσματικότητα στον τομέα των φωτοβολταϊκών συσκευών είναι η PCE, Ηρ. Διαφορετικά σε σχέση με την εξωτερική κβαντική απόδοση, η PCE ορίζεται ως το ποσοστό της ενέργειας του φωτός που μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια, και μπορεί να υπολογίζεται από την πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με την τάση (J-V), την απόδοση της φωτοβολταϊκής συσκευής κάτω από φωτισμό. Οι τυπικές καμπύλες J-V ενός φωτοβολταϊκού που λειτουργεί στο σκοτάδι, και κάτω από φωτισμό και το ισόδυναμο κύκλωμα τους, παρουσιάζονται στο Σχήμα παρακατω.



(a) Τυπικές J-V characteristic ενός ορν υπό συνθήκες σκοταδιού και κάτω από φωτισμό (b) Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα , το οποίο αποτελείται από μια πηγή φωτορεύματος , μια δίοδο shockley, μια Rshunt και μια R_s.

Στο Σχήμα φαίνεται ότι η συσκευή έχει φωτοβολταϊκά J-V χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα μιας διόδου Shockley όταν είναι η συσκευή στο σκοτάδι. Υπό συνθήκες φωτός , η καμπύλη στο τέταρτο τεταρτημόριο δείχνει τη βασική περιοχή λειτουργίας και διάφορες παραμέτρους της συσκευής, συμπεριλαμβανομένων τάση ανοικτού κυκλώματος (VOC), ρεύμα βραχυκυκλώσεως (JSC), και το σημείο της τάσης και του ρεύματος που παράγουν τη μέγιστη ηλεκτρική ισχύς (J_M, V_M, και P_{max}). Ως εκ τούτου, ο δείκτης PCE μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$PCE, \eta_P \equiv \frac{P_{MAX}}{P_{Light}} = \frac{J_M \cdot V_M}{P_{Light}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{Light}}$$

όπου PLight είναι η πυκνότητα ισχύος όσον αφορά το φως που προσπίπτει, το συντελεστή πλήρωσης (FF) που ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης πραγματικής ηλεκτρικής ενέργειας ($JM \times VM$) με τη μέγιστη θεωρητική ηλεκτρική ισχύς ($JSC \times VOC$).

Ένα ισοδύναμο κύκλωμα χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει την ηλεκτρική απόδοση των φωτοβολταϊκών συσκευών, όπως φαίνεται στο Σχήμα. Το ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από μια πηγή φωτορεύματος (J_{PH}), μια διασταύρωση δίοδο Shockley ή pn που παρουσιάζουν το σκοτεινό ρεύμα (J_D), την αντίσταση σειράς (R_S), και την αντίσταση Shunt (R_{SH}). Η R_S εκφράζει την αγωγιμότητα αναπόσπαστο μέρος της συσκευής OPV που σχετίζονται άμεσα με την εσωτερική κινητικότητα του φορέα. Η R_{SH} αναφέρεται στην απώλεια του φωτορεύματος που προκλήθηκε στο εσωτερικό της συσκευής, ιδιαίτερα στις διεπαφές του κάθε στρώματος. Η χαρακτηριστική J-V στο Σχήμα 2 μπορεί να αναλυθεί από την γενικευμένη εξίσωση Shockley που αντιστοιχεί σε αυτό το ισοδύναμο κύκλωμα.

$$J = \frac{1}{1 + R_S/R_{SH}} \left\{ J_S \left[\exp\left(\frac{V - JR_S}{nk_B T/q}\right) - 1 \right] - \left(J_{PH} - \frac{V}{R_{SH}} \right) \right\}$$

Όπου J_S και n είναι το αντίθετο ρεύμα κορεσμού και ο ιδανικός παράγοντας της δίοδου, αντίστοιχα. Η k_B είναι σταθερά του Boltzmann και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Με τον καθορισμό $J = 0$ και $V = 0$, το ανοικτό κύκλωμα και το ρεύμα βραχυκυκλώματος μπορεί επίσης να υπολογιστεί από αυτή την εξίσωση, και μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left[1 + \frac{J_{PH}}{J_S} \left(1 - \frac{V_{OC}}{J_{PH} R_{SH}} \right) \right]$$

$$J_{SC} = - \frac{1}{1 + R_S/R_{SH}} \left\{ J_{PH} - J_S \left[\exp\left(\frac{|J_{SC}| R_S}{nk_B T/q}\right) - 1 \right] \right\}$$

Επιστρέφοντας στην εξίσωση Shockley. Με την έγχυση των φορέων φορτίου στο ηλιακό κύτταρο: το ρεύμα αυξάνεται εκθετικά, βλέπουμε μια καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με την ιδανική περίπτωση. Στην πραγματικότητα στα ηλιακά κύτταρα υπάρχουν απώλειες. Οι λεγόμενες (resistanceRs) αντιστάσεις σε σειρά με την δίοδο. Σε αντίθεση, η παράλληλη αντίσταση καλύπτει την επιρροή των τοπικών βραχυκυκλωμάτων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, δηλαδή, επιπλέον ρεύμα παρακάμπτει τη δίοδο. Δουλεύει πολύ καλά στα ηλιακά κύτταρα με πυρίτιο , αλλά σε οργανικές ηλιακές κυψέλες εμφανίζονται κάποια προβλήματα: η "παράλληλη αντίσταση" φαίνεται πλέον να εξαρτάται από την ένταση και την τάση φωτισμού, η "αντίσταση σειράς" επίσης αλλάζει με τις αλλαγές της τάσης. Δυστυχώς, δεν υπάρχει αναλυτική εξίσωση ακόμα για να περιγράψουν σωστά τις ιδιαιτερότητες των οργανικών ηλιακών κυττάρων. Δεδομένου ότι οι βιολογικοί ημιαγωγοί δεν είναι συνήθως τόσο αγωγιμοί όσο οι ανόργανοι ομόλογοι τους, σε υψηλότερες τάσεις. Εδώ, το ρεύμα είναι ανάλογο με το τετράγωνο της τάσης (ένα όχι ευθέως ανάλογη με την τάση ως προς τις αντιστάσεις. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό της τάσης που εξαρτάται προφανώς από τις αντιστάσεις.

Παράγοντες αποδοτικότητας OPVs

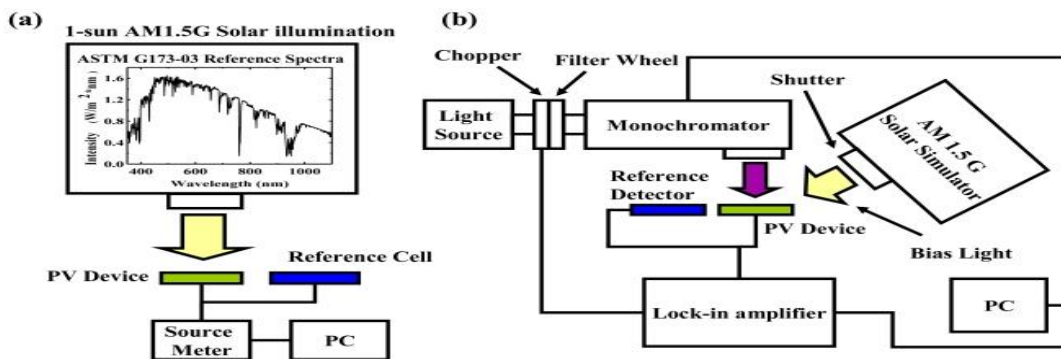
Τρεις είναι οι κύριοι παράγοντες όσον αφορά την αποδοτικότητα που πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη μας για τα ηλιακά κελιά. Το μέγιστο σημείο λειτουργίας (maximum power point), το οποίο μπορούμε να βρούμε μετρώντας την τιμή του ηλιακού κυττάρου από το μηδέν ως την μέγιστη τιμή λειτουργίας του. Η αποδοτικότητα ενεργειακής μετατροπής, το οποίο ορίζεται ως το ποσοστό της δύναμης - ενέργειας που συλλέγεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Η τιμή του βρίσκεται διαιρώντας την τιμή του μέγιστου σημείου λειτουργίας (maximum power point) με το γινόμενο της τιμής της έντασης (E) και της τιμής της επιφάνειας του ηλιακού κελιού.

$$n = \frac{\text{power}}{E \cdot \text{επιφανεια}}$$

Ο τρίτος παράγοντας είναι ο παράγοντας “αφθονίας” (Fill Factor) ο οποίος ορίζεται σαν ο λόγος του μέγιστου σημείου λειτουργίας (maximum power point) με το γινόμενο της τάσης ανοικτού κυκλώματος και το ρεύμα βραχυκυκλώματος.

$$FF = \frac{power}{V_{oc} * I_{sc}} = \frac{n * \epsilon_{\text{επιφάνεια}} * E}{V_{oc} *}$$

Για να αξιολογήσουμε όμως σωστά την ποιότητα των συσκευών OPV , η δύο παράμετροι PCE (Hp) και EQE (ηext) και οι εξισώσεις που προαναφέρθηκαν είναι απαραίτητες για την αποτελεσματικότητα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και πρέπει να μετρώνται ξεχωριστά, με διαφορετικές ρυθμίσεις μέτρησης, όπως φαίνεται στο Σχήματα πιο κάτω. Αυτά τα κριτήρια μέτρησης της PCE και EQE πέρασαν από την Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών που απαιτούνται για την αξιολόγηση της απόδοσης των συσκευών OPV σε διάφορα εργαστήρια, καθώς και την αποφυγή παραπλανητικών αποτελεσμάτων .Το σχήμα (α) δείχνει την εγκατάσταση του συστήματος μέτρησης PCE. Η συσκευή πρέπει να φωτίζεται από μια προσομοίωση ηλιακού φάσματος από ηλιακό προσομοιωτή, και η ισχύς εξόδου φωτός βαθμονομείται μέσω κυψελών πυριτίου αναφοράς. Ένας μετρητής πηγής χρησιμοποιείται για την παροχή ταυτόχρονων μετρήσεων της τάσης και φωτορεύματος και εξάγεται από τη συσκευή.



Σχηματική αναπαράσταση α) the power conversion efficiency (PCE) σύστημα μέτρησης και (β) the external quantum efficiency (EQE) σύστημα μέτρησης.

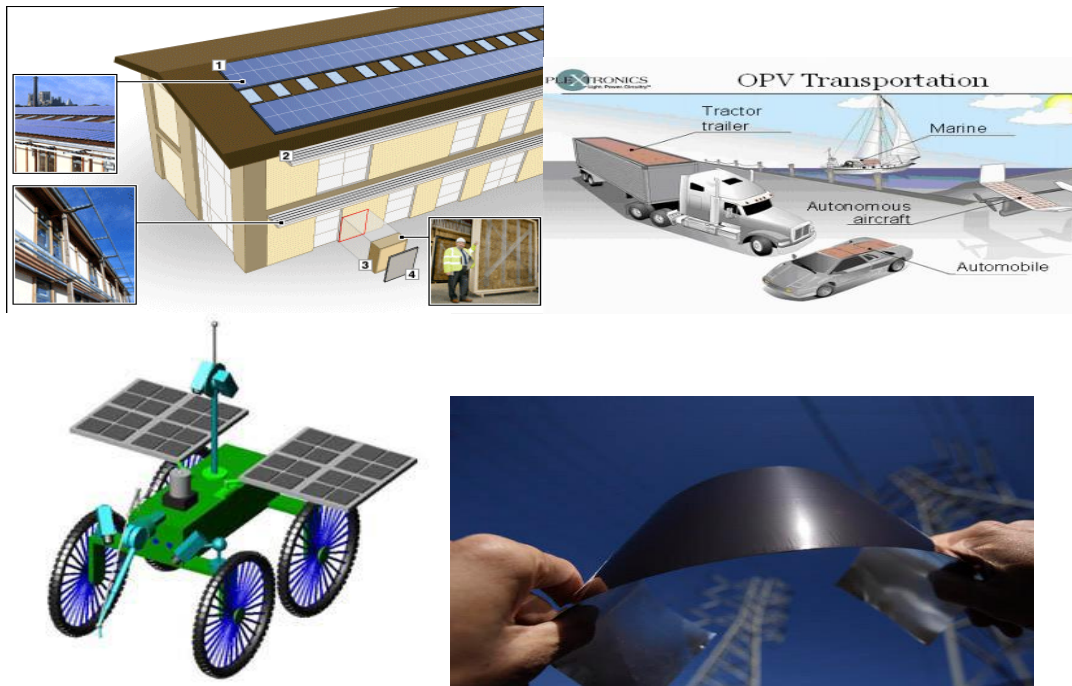
Η ακρίβεια της μέτρησης επηρεάζεται από τη σταθερότητα της φωτεινής πηγής, την ακεραιότητα του περιβάλλοντος μέτρησης, και την αξιοπιστία των συσκευών. Για να εξαλειφθεί η πιθανότητα λαθών, υπάρχουν μια σειρά παραμέτρων αυστηρά διατυπωμένων. Για παράδειγμα, ένας ήλιος που ορίζεται με τυπική ισχύς 100 mW/cm^2 και το ηλιακό φάσμα AM 1.5G. Παραλλαγές στο περιβάλλον που προκαλείται στη μέτρηση της θερμοκρασίας ή υγρασίας μπορεί να οδηγήσει σε εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα της απόδοσης της συσκευής. Ιδίως για τα βιολογικά υλικά λόγω της ευαισθησίας του στη θερμότητα, το οξυγόνο και τα μόρια του νερού. Γενικά, συνιστάται ότι η θερμοκρασία των συσκευών πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασία δωματίου (25°C), με ένα όριο $\pm 0,5^\circ \text{C}$, στον έλεγχο της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της μέτρησης επιπέδου.

Εφαρμογές OPVs

Οι εφαρμογές κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα η χρησιμοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, είναι όλες οι εφαρμογές που χρειάζονται μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Επίσης τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά και κυρίως εκείνα που προσαρμόζονται πάνω σε εύκαμπτες επιφάνειες χρησιμοποιούνται σε στέγες σπιτιών, σε δορυφόρους, σε ρούχα, στα μέσα μαζικής μεταφοράς κτλ.

τ





Εικόνα: Διάφορες εφαρμογές των OPVs

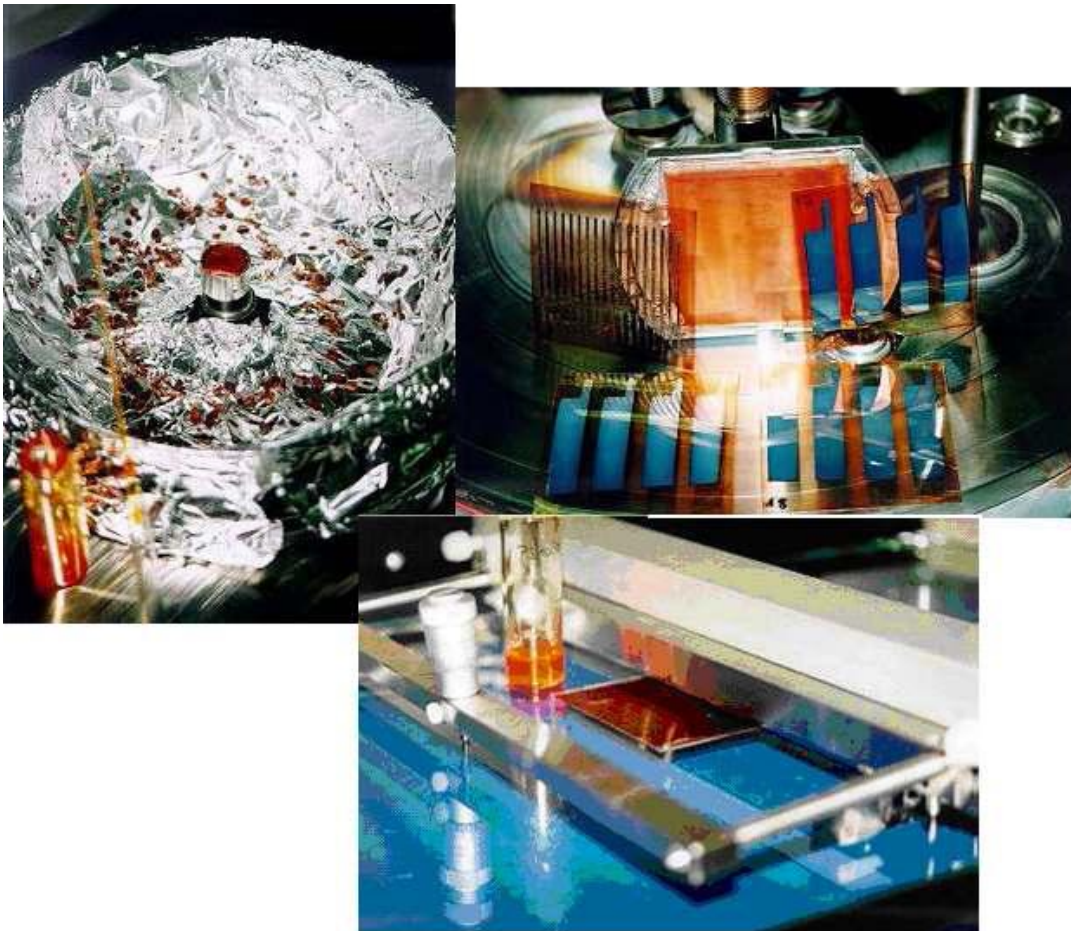
Πλεονεκτήματα

Μέχρι στιγμής αρκετά είναι τα πλεονεκτήματα καθώς και τα μειονεκτήματα όσον αφορά την περαιτέρω ανάπτυξη των οργανικών πολυμερικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Έτσι μερικά από τα πλεονεκτήματα είναι:

- Έχουν χαμηλό κόστος.
- Μικρό βάρος.
- Μηχανική ευκαμψία και διαφάνεια.
- Το χάσμα ζωνών των οργανικών υλικών μπορεί εύκολα χημικά να συντονιστεί με την ενσωμάτωση διαφορετικών λειτουργικών ομάδων.
 - Λόγω των ιδιοτήτων τους (εύκαμπτα και εύκολα προσαρμοζόμενα) μπορούν να ενσωματωθούν σε μαλακές επιφάνειες.
- **Poly Si Φ/B 500-1000\$/m² ≠ οργανικά Φ/B 50\$/m²**

Επεξεργάζονται πολύ εύκολα με διάφορες τεχνικές:

1. Spin coating
2. Doctor Blade techniques (wet processing)
3. Evaporation (dry processing)
4. Printing



Τεχνικές παραγωγής Οπvs (Spin coating, Doctor blade)

Μειονεκτήματα

Μερικά από τα πιο κατανοητά προβλήματα που παρουσιάζουν τα οργανικά φωτοβολταικά είναι:

- Η παρουσία ισχυρής οδηγούσας δύναμης για την διάσπαση του εξιτονίου.
- Παρατηρείται μικρή κινητικότητα του φορτίου.
- Περιορισμένη απορρόφηση φωτός κατά μήκος του ηλιακού φάσματος, γεγονός που περιορίζει το ρεύμα των ηλεκτρονίων.
- Μικρός σχετικά χρόνος ζωής που κυμαίνεται σε λιγότερο από 5 χρόνια και μικρή σχετικά με την τεχνολογία του πυριτίου απόδοση της τάξεως κοντά του 5%.
- Προβλήματα σταθερότητας των διατάξεων – Χαμηλός χρόνος ζωής (τα οργανικά υλικά είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο και την υγρασία)
- Δεν υπάρχουν ακόμη στην αγορά. Καταγράφεται όμως πολύ έντονη ερευνητική δραστηριότητα (σε ακαδημαϊκά ιδρύματα, ερευνητικά κέντρα και εταιρείες).
- Δυνατότητα / προοπτική (potential) για σχετικά χαμηλό κόστος κατασκευής/παραγωγής σε μαζική κλίμακα.

Τα OPVs δείχνουν μια υποσχόμενη τεχνολογική ανάπτυξη μιας και η αποδοτικότητα μέχρι το 10% μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική από το 7% περίπου που ισχύει σήμερα δεν εμφανίζει αναγνωρισμένα εμπόδια. Επίσης η χρησιμοποίηση της τεχνικής *role to role* (R2R) εγγυάται χαμηλό κόστος κατασκευής.

Όλα τα παραπάνω δημιουργούν την πεποίθηση ότι τα OPVs είναι οι πλέον υποσχόμενες διατάξεις για την επόμενη γενιά των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Αναλυση Τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων από διαλύματα

Τεχνική Wet-Coating

Δεδομένου ότι τα πολυμερή διασυνδέονται ή αποσυνδέονται όταν αυτά θερμαίνονται, δεν μπορούν να εξατμιστούν με την επίδραση θέρμανσης σε θάλαμο εν κενό (στην περίπτωση των PPVs η γρήγορη φωτο-οξειδωση είναι ένα επιπρόσθετο πρόβλημα καθώς ακόμα και οι υπόλοιπες ποσότητες οξυγόνου οδηγούν σε σημαντική απόσβεση εκπομπής). Ως εκ τούτου γενικά γίνεται κατάθεση σε υγρό επίστρωμα μιας λεπτής ταινίας από ένα διάλυμα που τα περιέχει. Αυτό εντούτοις επιβάλλει περιορισμούς στη φύση των πολυμερών σωμάτων και των χημικών ομάδων που συνδέονται με την πολυμερή σπονδυλική στήλη, δεδομένου ότι το πολυμερές σώμα πρέπει να είναι διαλυτό. Για παράδειγμα τα μη αντικατεστημένα PPV είναι αδιάλυτα.

Ως εκ τούτου η κατασκευή τους σε μεγάλο βαθμό γίνεται με την τεχνική spin coating όπου ένα διαλυτό πολυμερές σώμα προδρόμων τοποθετείται επάνω στο επιθυμητό υπόστρωμα (συνήθως ITO). Οι πρόδρομοι αυτοί των πολυμερικών στρωμάτων μετατρέπονται σε ενώσεις PPV με θέρμανση σε θερμοκρασία $150 \leq T \leq 250$ °C για περίπου 24 ώρες. Όσο αυτή η διαδικασία μετατροπής λαμβάνει χώρα και αποδίδει αδιάλυτο στρώμα από PPV, επιπρόσθετα στρώματα μπορούν να τοποθετηθούν με την τεχνική spin coating. Παρόλα αυτά όταν το διαλυτό παράγωγο PPV επεξεργαστεί με τη τεχνική spin coating, μόνο οι διαλύτες που έχουν διαλυθεί στο τοποθετημένο στρώμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να τοποθετηθούν πρόσθετα στρώματα.

Παρόλο που το πάχος των στρωμάτων που δημιουργούνται από την τεχνική του spin coating μπορεί να ελεγχθεί είτε με τη συγκέντρωση του πολυμερούς υλικού στο διάλυμα, είτε από την ταχύτητα περιστροφής, είτε από την θερμοκρασία κατά την περιστροφή, είναι δύσκολο να κατασκευαστεί λεπτό στρώμα καθώς και το ότι προφανώς το πάχος δεν μπορεί να ελεγχθεί κατά την τοποθέτηση.

Η τεχνική της περιστροφής (spin coating) είναι μια εδραιωμένη διαδικασία στο κλάδο των ημιαγωγών και της παρασκευής οθονών (displays), ευρέως διαδεδομένη στη τεχνική της φωτολιθογραφίας του πυριτίου του ITO και της διαδικασίας παραγωγής οθονών υγρού κρυστάλλου. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις που δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως για μεγάλου μεγέθους μονές

επίπεδες απεικονίσεις (displays) κατά τις οποίες γίνεται επικάλυψη ενός γρήγορου πλέγματος με την διαδικασία *role to role*, διαδικασία που επιθυμείται κατά την κατασκευή εύκαμπτων οθονών (displays). Ένας επίσης σημαντικός περιορισμός της τεχνικής περιστροφής (*spin coating*) είναι το ότι δε παρέχει την δυνατότητα για δημιουργία πρότυπων οθονών πλήρους χρώματος (*full-color displays*). Η όλη επιφάνεια του υποστρώματος καλύπτεται με πολυμερές υλικό που μπορεί να εκπέμψει φως και οι συσκευές δημιουργούνται μέσω πρότυπης καθόδου.

Τεχνική Doctor Blade

Η τεχνική του Doctor Blade ή Tape Casting βασίζεται στην επάλειψη του στρώματος του διαλύματος που περιέχει το ευδιάλυτο πολυμερές σε ομοιόμορφο πάχος πάνω στο υπόστρωμα χρησιμοποιώντας λεπίδα ακρίβειας (Doctor Blade). Σε αντιπαράθεση με την τεχνική της περιστροφής (spin coating) η τεχνική Doctor Blade είναι πολύ ωφέλιμη στην κατασκευή λεπτών στρωμάτων αλλά δεν είναι ικανή να κατασκευάσει στρώματα πάχους μικρότερα του μεγέθους των 100nm τα οποία χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα οργανικά LEDs (OLEDs).

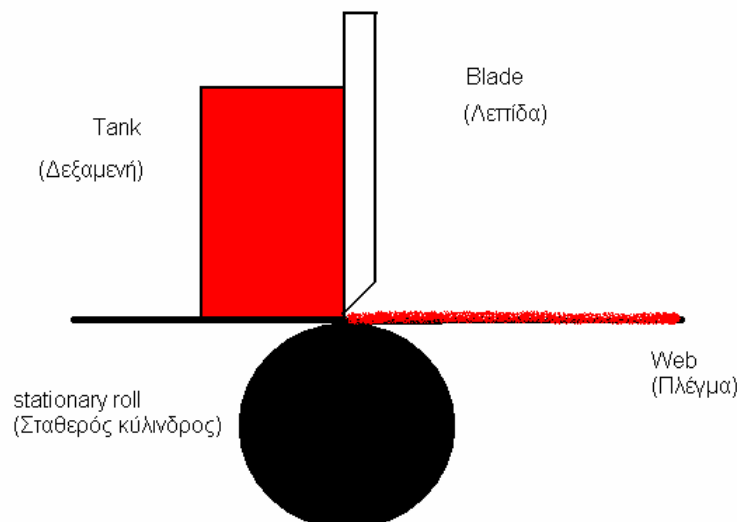
Η τεχνική Doctor Blade ή Tape Casting είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την παραγωγή λεπτών στρωμάτων υλικών τοποθετημένες πάνω σε μεγάλο μεγέθους επιφάνειες. Είναι μια κατά αναλογία διαδικασία η οποία αναπτύχθηκε αρχικά κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1940 σαν μια μέθοδος εφαρμογής λεπτών φύλλων-στρωμάτων σε πιεζοηλεκτρικά υλικά και πυκνωτές και στην εποχή μας είναι μια αποδεκτή για την ακρίβειά της μέθοδος επίστρωσης. Μια πατέντα, η οποία κυκλοφόρησε στο ευρύ κοινό το 1952, εστίαζε στη χρήση υδατοειδών και μη υδατοειδών υλικών ασβεστογάλατος τοποθετημένα σε κινούμενη επιφάνεια με την χρήση συσκευής η οποία υπόκειντο στη τεχνική Doctor Blade. Στη διαδικασία του Doctor Blade ένα πολύ καλά ανακατεμένο ασβεστόγαλα το οποίο απαρτίζεται από αναστολείς από κεραμικά μόρια μαζί με άλλες προσθήκες όπως συνδετικά υλικά, διαλύτες ή και άλλα υλικά, τοποθετούνται πάνω στο υπόστρωμα μεταξύ αυτού και της λεπίδας. Όταν μια σχετικά σταθερή κίνηση εφαρμόζεται μεταξύ της λεπίδας και της επιφάνειας το ασβεστόγαλα επαλείφεται στην επιφάνεια και σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα το οποίο μετά από θέρμανση δημιουργείται το επιθυμητό στρώμα. Η μέθοδος αυτή έχει την δυνατότητα με αύξηση της ταχύτητας της λεπίδας για διάφορα μέτρα ανά λεπτό και είναι κατάλληλο για επίστρωση σε επιφάνειες με μεγάλο εύρος ποικιλίας σε ότι αφορά το πάχος υγρών στρωμάτων με όρια από 20 έως μερικών εκατοντάδων εκατομμυριοστούμετρων. Υπάρχουν δύο γενικά διαφορετικές συσκευές επίστρωσης που χρησιμοποιούνται για αυτή τη τεχνική: η συσκευή Doctor Blade και η συσκευή που επιστρώνει με ελικοειδή κίνηση (Spiral film applicator).

Doctor Blade (Frame) – Συσκευή Doctor Blade για πλαίσιο κορνίζας

Αυτό το είδος της συσκευής Doctor Blade χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με έναν ταμιευτήρια. Το στρώμα έχει σχηματιστεί από την λεπίδα του μηχανήματος η οποία είναι είτε σταθερή όταν χρησιμοποιείται με κινούμενη υπέρβαρη επιφάνεια ή με πλαίσιο το οποίο κινείται κατά μήκος σταθερής υπέρβαρης επιφάνειας.

Το πάχος του στρώματος μπορεί να μετρηθεί ρυθμίζοντας το χάσμα μεταξύ της λεπίδας και του υποστρώματος πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένο το στρώμα από το εκάστοτε υλικό. Υπάρχει επίσης και η συσκευή Doctor Blade με δυο λεπίδες (Dual Doctor Blade Machine). Είναι μια παραλλαγή της κοινής μηχανής η χρησιμοποίησή της οποίας παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια σε ότι αφορά τον έλεγχο του πάχους των υγρών στρωμάτων που δημιουργούνται από το εκάστοτε υλικό.

Η τεχνική Doctor Blade χρησιμοποιείται επίσης για την επίστρωση λεπτών ελασμάτων (επιφανειών) με υγρά υλικά επίστρωσης. Σε αυτή την περίπτωση η λεπίδα τοποθετείται κατά πλάτος ενός κυλίνδρου και το πλέγμα (επιφάνεια) κινείται κάτω από την λεπίδα.



Doctor blade frame

Το χάσμα μεταξύ της λεπίδας και της επιφάνειας πάνω στην οποία τοποθετείται το υλικό, στην περίπτωση μας το πολυμερές υλικό, μπορεί να ρυθμιστεί με μεγάλη ακρίβεια από τα σημεία εκείνα της συσκευής που υποβαστούν την λεπίδα (holders) με ακρίβεια της τάξης του +/- 10 μm. Η δεξαμενή η οποία χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του υλικού επίστρωσης (reservoir) μπορεί να γεμίζει με την βοήθεια μιας αντλίας που λειτουργεί συνεχόμενα, μέθοδος κατά την οποία αποφεύγονται οι φυσαλίδες στην δεξαμενή αποθήκευσης.

Tape Casting – Doctor Blade technique

Η τεχνική αυτή είναι μια διαδικασία κατά την οποία δημιουργούνται λεπτά στρώματα από εύκαμπτη ταινία - επιφάνεια η οποία περιέχει σύνθεση από κεραμικά ή και όχι υλικά. Είναι μια κοινή τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων, υποστρωμάτων, στον τομέα των ηλεκτρονικών, κυρίως σε ότι αφορά διατάξεις με υποστρώματα που περιέχουν ημιαγώγιμα υλικά καθώς και στη δημιουργία πολυστρωματικών πυκνωτών.

Είναι πολύ δύσκολο, αν όχι ακατόρθωτο, να δημιουργηθούν πολύ λεπτά κεραμικά κομμάτια με τις παραδοσιακές μεθόδους όπως ασκώντας πίεση σε στεγνό υλικό ή με εξαγωγή με συμπίεση.

Η βασική διαδικασία της τεχνικής Doctor Blade ή Tape Casting συνίσταται στη δημιουργία ενός λεπτού, συνεχούς στρώματος από κεραμικό ή άλλου είδους υλικό το οποίο γλιστρά πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και αφαιρώντας το υγρό στοιχείο δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα κεραμικής σύνθεσης – διάταξης. Τα υγρά που χρησιμοποιούνται για την προσωρινή αναστολή των κεραμικών υλικών τυπικά αποτελούνται από οργανικούς διαλύτες και όχι από νερό. Ένα πολυμερικό συνθετικό υλικό επίσης χρησιμοποιείται για να δώσει την απαιτούμενη δύναμη στο στρώμα. Επειδή τα στρώματα είναι πολύ λεπτά καμιά ανωμαλία στην επιφάνεια ή φυσαλίδες μπορούν να ανεχτούν. Η χρήση διαλύτη μπορεί σε

μεγάλο βαθμό να αυξήσει την ανακούφιση των ατελειών της διαδικασίας, την λεπτότητα, την συνέχεια του υλικού κατά την διαδικασία και τη σταθερότητα του στρώματος. Πρόσφατα, υπήρξαν περιβαλλοντικές πιέσεις και πιέσεις από υγειονομικούς φορείς για να χρησιμοποιηθεί το νερό σαν το υγρό μέσο και η ανάπτυξη της τεχνικής κινήθηκε προς αυτή τη κατεύθυνση. Τα λεπτά στρώματα εύκολα κατασκευάζονται με την τεχνική Doctor Blade.

Με βάση αυτή την τεχνική το στρώμα δημιουργείται με την χρησιμοποίηση μιας



Στην παραγωγή μακρύ κομμάτι από Mylar τοποθετείται τυπικά ένα κάτω από την λεπίδα έτσι ώστε το κεραμικό στρώμα από πάνω, ο διαλυτής εξατμίζεται και συλλέγεται για να ξαναχρησιμοποιηθεί. Στη συνέχεια το κεραμικό στρώμα με το Mylar τυλίγεται για αποθήκευση πριν χρησιμοποιηθεί σε μεταγενέστερα βήματα κατασκευής. Με τα κατάλληλα συνδετικά υλικά το στρώμα-ταινία αποκτά δυναμική αντοχή και μπορεί να κοπεί σε μια ποικιλία γεωμετρικών κομματιών. Το πιο κοινό συνδετικό υλικό είναι η πολύ-βινυλο-βουτυρολη.

Οι τυπικές μηχανές που εφαρμόζουν την τεχνική Doctor Blade έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν στρώματα υλικού, πάχους μεταξύ 12μm και πάνω από 3mm. Στην πράξη έχουν δημιουργηθεί για διάφορες εφαρμογές και διατάξεις

με λεπτότερο πάχος υλικού της τάξης του 5μm.



Τύποι μηχανών Doctor Blade



Μηχανή Doctor Blade βιομηχανικής κλίμακας

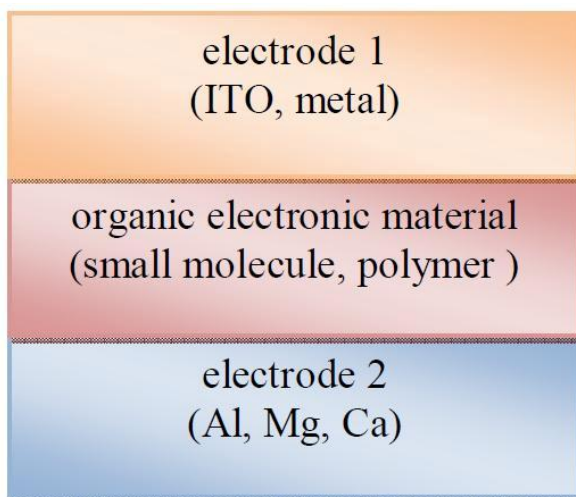
Μεταλλικοί αγωγοί μπορούν να ενσωματωθούν στο στρώμα-ταινία. Τα στρώματα από τις ταινίες αυτές μπορούν να συναρμολογηθούν σε πολλαπλά κομμάτια όπως μέρος πυκνωτών ή ηλεκτρονικών διατάξεων.

Οι πιο κοινές διατάξεις περιλαμβάνουν αλουμινένιο υπόστρωμα, πυκνωτές από βάριο και τιτάνιο, συσχετιζόμενα μεταξύ τους και μεμβράνες από πολυμερικά υλικά για την δημιουργία μπαταριών λιθίου. Πρόσφατα αναπτύσσεται η χρήση νανοτεχνολογίας έτσι ώστε να δημιουργηθούν λεπτότερα υποστρώματα.

Αρχιτεκτονικές OPVs

Από την αρχική ανακάλυψη των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων μέχρι και την εποχή μας έχουν αναπτυχθεί διάφορα είδη αυτών των ηλιακών κελιών. Μερικά από αυτά τα είδη των OPVs διαφορετικής αρχιτεκτονικής είναι:

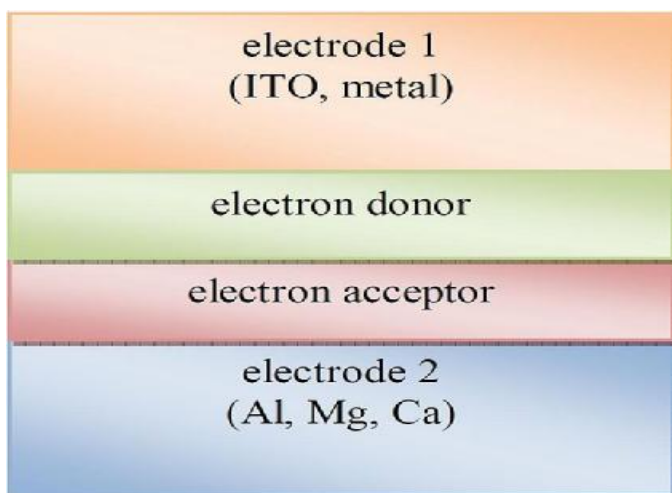
- **Single layer:** Αποτελεί την αρχιτεκτονική των πρώτων οργανικών ηλιακών κελιών τα οποία αποτελούνταν από ενιαία μοριακά στρώματα που είχαν θερμανθεί και εξατμιστεί και τοποθετούνταν μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων με διαφορετική λειτουργική συμπεριφορά. Μειονεκτήματα περιλαμβάνουν η πολύ χαμηλής ισχύος κβαντική απόδοση (<1%) και η απόδοση μετατροπής (<0,1%) που οφείλεται στα ασθενή ηλεκτρικά πεδία που παρουσιάζουν μια αδυναμία διάσπασης των παραγόμενων εξιτόνια.



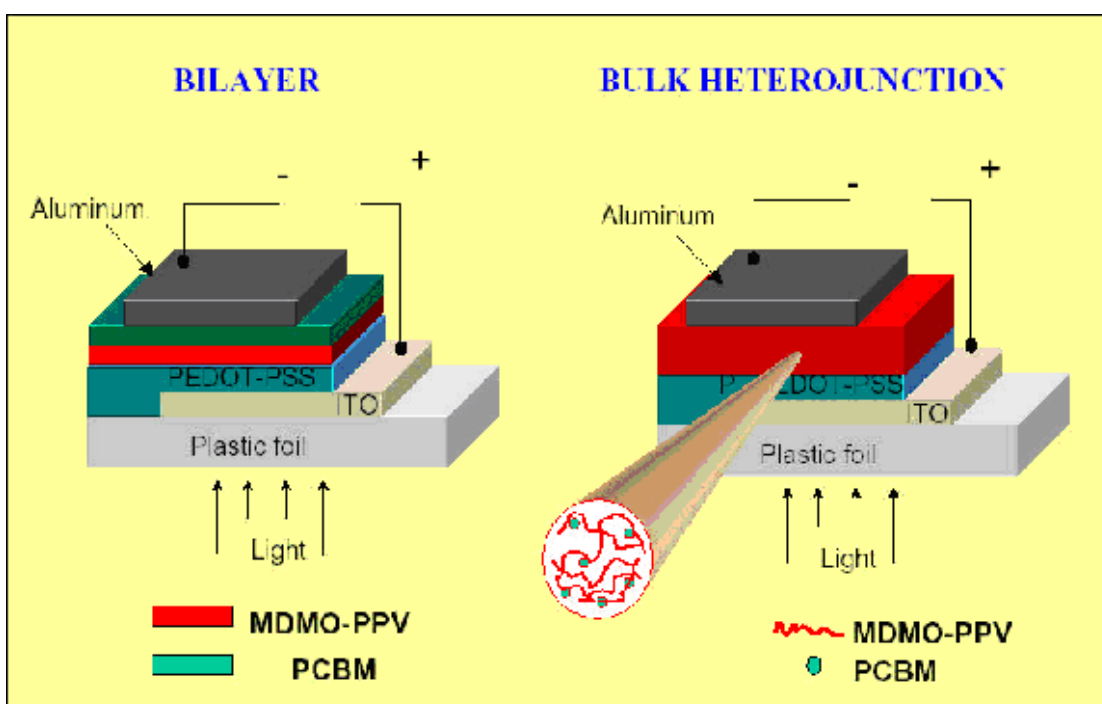
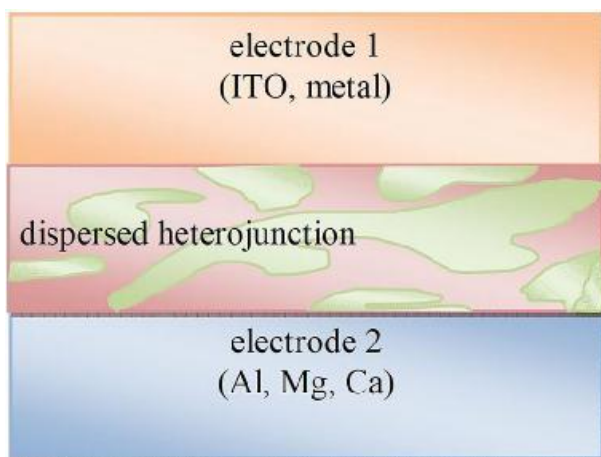
- **Bilayer heterojunction:** Στις συσκευές αυτού του τύπου το υλικό που αποτελούσε το δότη και το υλικό που αποτελούσε τον αποδέκτη των φορτίων ήταν στοιβαγμένα μαζί με μια επίπεδη διεπαφή. Το στρώμα αυτό βρισκόταν ανάμεσα των δύο ηλεκτροδίων. Μειονεκτήματα περιλαμβάνει ένα πολυμερές πάχος (> 100 nm), που αναστέλλει εξιτόνια από την επίτευξη της heterojunction διεπαφής.

- **Bulk heterojunction:** Σε αυτού του τύπου τις διατάξεις υπάρχει ανάμειξη του δότη και του αποδέκτη έτσι ώστε να δημιουργείται ένας τομέας ώστε η επιφάνεια του δότη – αποδέκτη να έχει απόσταση μικρότερη από το μήκος διάδοσης των εξιτονίων στις περιοχές απορρόφησης. Είναι παρόμοια με

την Bilayer heterojunction αλλά με μεγαλύτερη επιφάνεια κατά την οποία λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των φορτίων.



- Diffuse Bilayer heterojunction: Είναι τύπος αρχιτεκτονικής των οργανικών ηλιακών κελιών που περιλαμβάνει τα πλεονεκτήματα των δύο παραπάνω τεχνικών. Το μεγαλύτερο μέρος της έννοιας heterojunction περιλαμβάνει ανάμειξη δύο πολυμερών που έχουν ιδιότητες δότη και του αποδέκτη, ενώ είναι σε διάλυμα. Μετά την στερεοποίηση το υλικό έχει ένα μίγμα των δύο υλικών. Για την αποτελεσματική απορρόφηση φωτός το πάχος του φιλμ ημιαγωγών θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 100nm, ενώ το μήκος διάχυσης του εξιτόνιο είναι περίπου 10nm. Αν η κλίμακα μήκους του μίγματος γίνει και είναι παρόμοια με το μήκος διάχυσης εξιτόνιο, τα ζεύγη μπορούν να φτάσουν με εξιτόνιο στη διασύνδεση μεταξύ των υλικών που έτσι μπορούν να χωρίσουν πιο αποτελεσματικά. Η δυσκολία στη δημιουργία ενός τέτοιου υλικού είναι ότι γενικά τα οργανικά υλικά δεν μπορούν να αναμειγνύονται καταλληλα για να σχηματίσουν την σωστή φόρμουλα. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τη δημιουργία του υλικού ενώ είναι σε συνθήκες ισορροπίας, ή με την εξάτμιση ή επίστρωση ή περιστροφή του υλικού δηλαδή οι τεχνικές που αναφέρθηκαν και νωρίτερα.



Τυπικές δομές τύπου Bilayer και Bulk Heterojunction στα OPVs

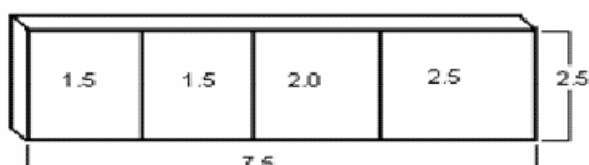
Οι διατάξεις αυτές είναι πολύ ευαίσθητες σε ότι αφορά την αλλοίωση και την αστάθειά τους. Τα συζευγμένα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα OPVs είναι ασταθή κατά την έκθεσή τους στον αέρα και σε συνδυασμό με την υγρασία μπορούν να επιφέρουν την εποικοδόμησή τους, με επακόλουθο την διάρρηξη της σύζευξης των δεσμών των πολυμερών υλικών και την δημιουργία ενώσεων μη επιθυμητών όπως δημιουργία καρβονυλο – ομάδων. Μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση στο φως και στον αέρα το πάχος του ενεργού στρώματος αυξήθηκε, ενώ οι τιμές του δείκτη διάθλασης και του συντελεστή απορρόφησης αυξήθηκαν. Έτσι και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται η ενθυλάκωση των διατάξεων με υμένια υπερυψηλού φραγμού.

Όσον αφορά τις εφαρμογές κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα η χρησιμοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, αυτές είναι όλες οι εφαρμογές που χρειάζονται μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Επίσης τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά και κυρίως εκείνα που προσαρμόζονται πάνω σε εύκαμπτες επιφάνειες χρησιμοποιούνται σε στέγες σπιτιών, σε δορυφόρους, σε ρούχα κτλ.

Γενικά η ενεργειακή αγορά στο χώρο των φωτοβολταϊκών στην εποχή μας απαιτεί χαμηλού κόστους εύκαμπτες λύσεις καθώς και φορητές και κυρίως αποκεντρωμένες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τα OPVs δείχνουν μια υποσχόμενη τεχνολογική ανάπτυξη μιας και η αποδοτικότητα μέχρι το 10% μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική από το 5% περίπου που ισχύει σήμερα δεν εμφανίζει αναγνωρισμένα εμπόδια. Επίσης η χρησιμοποίηση της τεχνικής *role to role* (R2R) εγγυάται χαμηλό κόστος κατασκευής. Όλα τα παραπάνω δημιουργούν την πεποίθηση ότι τα OPVs είναι οι πλέον υποσχόμενες διατάξεις για την επόμενη γενιά των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Συνοπτική Περιγραφή Κατασκευής και Χαρακτηρισμός Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Το πρώτο στάδιο για να ξεκινήσουμε την διαδικασία είναι η κοπή των δοκιμίων γυαλιού με επίστρωση ITO (διαστάσεων 7,5cm x 2,5cm) σε μικρότερα δοκίμια διαστάσεων από 1,5cm έως 2,5cm , όπως φαίνεται στο σχήμα.



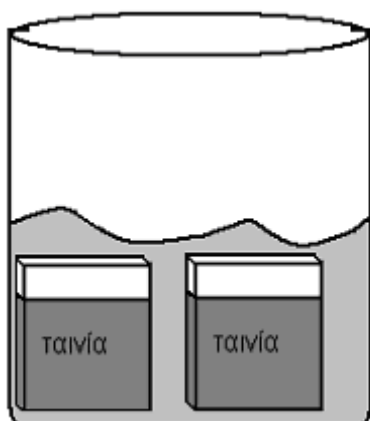
Σχήμα: Δοκίμιο γυαλιού με επίστρωση ITO

Στο δεύτερο στάδιο θα πρέπει να διαμορφώσουμε την αρεστή επιφάνεια ITO που είναι η επαφή καθόδου . Η επίστρωση ITO εκτείνεται σε όλη την έκταση της μιας πλευράς των δοκιμίων και πρέπει να αφαιρέσουμε μια μικρή λωρίδα .Για να γίνει αυτό θα πρέπει να καλύψουμε τα μέρη που θέλουμε να υπάρχει ITO με μία ειδική ταινία υψηλής αντοχής , αφήνοντας ακάλυπτο ένα μικρό μέρος όπως φαίνεται στο παρακάτω σχέδιο.



Δοκίμιο καλυμμένο με ταινία

Το τρίτο στάδιο της διαδικασίας είναι η τοποθέτηση των δοκιμίων σε διάλυμα HCl 37,5% .



Τοποθέτηση δοκιμίων σε HCl

Αφού έχουμε καλύψει τα δοκίμια μας με ταινία τα τοποθετούμε σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 37,5% , το οποίο θα αφαιρέσει το ΙΤΟ από το μέρος που δεν έχουμε καλύψει με ταινία . Η διαδικασία αυτή διαρκεί μόνο 2,5 με 3 λεπτά και ο μόνος κατάλληλος χώρος για την υλοποίηση αυτού του σταδίου είναι ο απαγωγός .



Απαγωγός

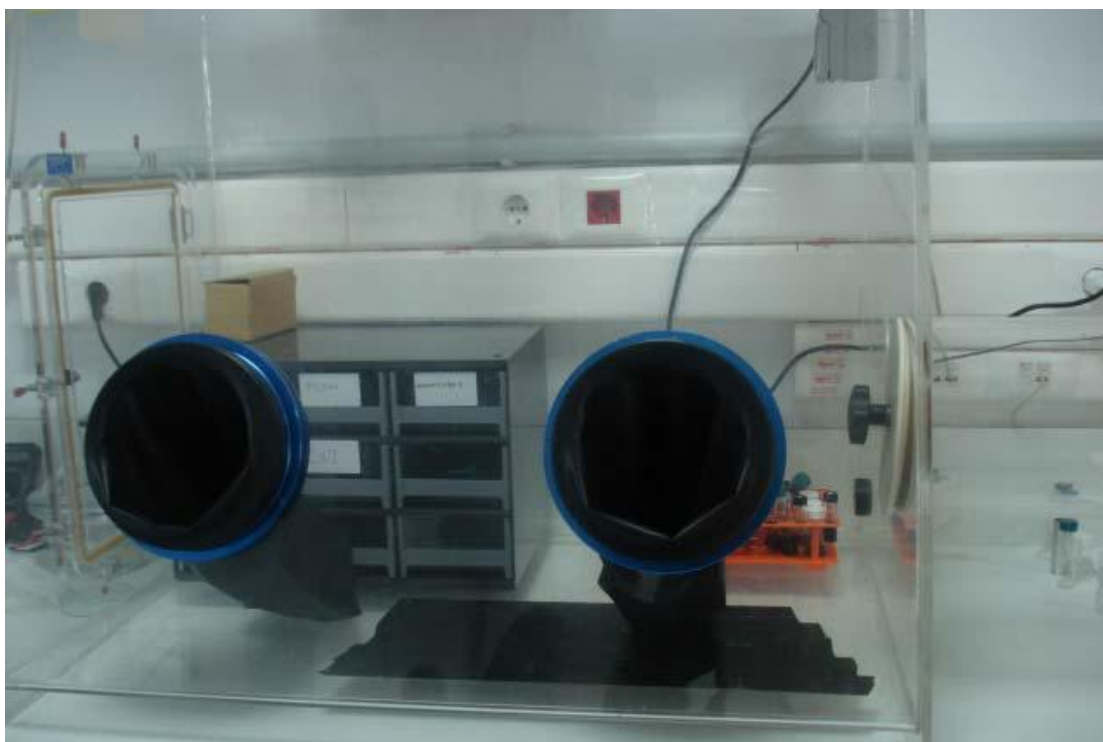
Στο τέταρτο στάδιο γίνεται ο καθαρισμός των δοκιμίων. Αφού βγάλουμε τα δοκίμια από το διάλυμα HCL τα ξεπλένουμε και τους αφαιρούμε την προστατευτική ταινία. Αμέσως μετά τα τοποθετούμε σε Ακετόνη για να υποβληθούν σε πλύση με υπέρηχους(Ultrasonic Bath) ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα κόλλας και τυχόν άλλων ακαθαρσιών .



Ultrasonic bath

Το πέμπτο και τελευταίο στάδιο είναι το στέγνωμα των δοκιμίων με την υποβοήθηση ενός ζεστού ρεύματος αέρα. Μετά την ολοκλήρωση και αυτού του σταδίου τα δοκίμια είναι έτοιμα να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία επιστρώσεων επαφών.

Για την επίστρωση των δοκιμίων χρησιμοποιούμε διαλύματα πολυμερών (P30T, P3HT) και νανοδομών (C60, SWNTs) τα οποία φυλάσσονται σε ειδικό μέρος (Glove Box), έτσι ώστε να μην επηρεάζονται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος.



Για να γίνει ομοιόμορφα η επιστρωση των διαλυμάτων στα δοκίμια χρησιμοποιούμε τη μέθοδο του Spin Coater (φυγόκεντρος).



Spin Coating

Στην διαδικασία της επίστρωσης εκ περιστροφής δημιουργείται μία επίστρωση υλικού μέσω φυγοκέντρωσης του δοκιμίου που έχει τοποθετηθεί επάνω του το επιθυμητό υλικό. Το πάχος του πολυμερούς στρώματος μπορεί να υπολογιστεί με την ρύθμιση της συγκέντρωσης του πολυμερούς διαλύματος ή με την ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής που προκαλεί την φυγοκέντρωση.

Τέλος τα δοκίμια θα πρέπει να στεγνώσουν τοποθετώντας τα σε ένα πυρίμαχο σκεύος που θα τοποθετηθεί με την σειρά του σε θερμαινόμενη εστία της οποίας η θέρμη ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικής διάταξης.



Θερμαινόμενη εστία

Μετά το τέλος και αυτού του σταδίου τα δοκίμια θα έχουν την όψη του παρακάτω σχήματος και θα είναι έτοιμα για τη λήψη μετρήσεων.



Εντούτοις στην περιστροφή των δοκιμών με τη μέθοδο του Spin Coater, η πλειοψηφία του διαλύματος του υλικού που περιστρέφεται από το υπόστρωμα, σε ορισμένες καταστάσεις μπορεί να υπάρξει μια έλλειψη υλικού ή μια πιο παχιά στρώση.

Συμπεράσματα για εμπορικές τεχνολογίες OPV

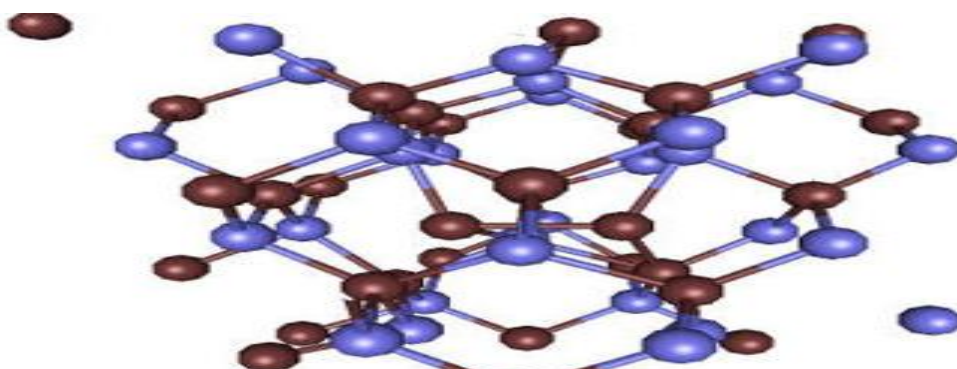
Οι συσκευές πολυμερών Φωτοβολταϊκών που είναι ευρέως αναγνωρισμένες πρέπει να έχουν την δυνατότητα να παρέχουν ευελιξία και με χαμηλό κόστος στις εφαρμογές για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και να έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών που να μπορέσει να καλύψει τις ανάγκες του εκαστοτε πελάτη. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος θα πρέπει το βάρος που θα δώσει στην έρευνα να αποσκοπεί στην βελτίωση των παρακάτω τομέων:

1. Απόδοση: Πρέπει να έχουμε τουλάχιστον 50% απόδοση σε σύγκριση με τα κελιά αμορφου πυριτίου. Και αν και το κόστος και η λειτουργικότητα είναι η κινητήριος δύναμη στην αγορά Φ/Β να δώσει αρκετό βάρος στην απόδοση που είναι εξίσου σημαντική.

2. Διάρκεια ζωής: Κάποιες συσκευές έχουν καλή ποιότητα ζωής. Αν και σε εφαρμογές εσωτερικού χώρου δεν είναι τόσο σημαντικός παράγοντας όσο εξωτερικού χώρου.

3. Ευελιξία: Η ισχυρή, θερμικά σταθερή και ευελικτή δομή είναι αρκετά σημαντική και η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των τεχνικών παραγωγής θα βοηθήσουν στην ευρύτερη χρησιμοποίησή τους από μεγαλύτερο μερίδιο ανθρώπων στο μέλλον.

Οργανικά φωτοβολταϊκά με 10,7% νέες αποδόσεις ρεκόρ για τα βιολογικά ηλιακά κύτταρα



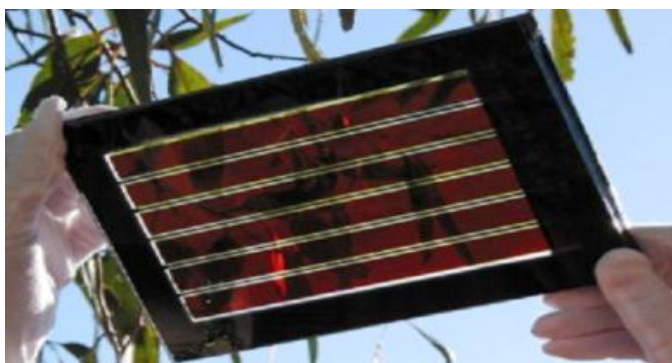
Νέα οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα

Η Εταιρεία Heliatek GmbH (Δρέσδη, Γερμανία) ανέθεσε στην SGS, ένα αναγνωρισμένο και ανεξάρτητο εργαστήριο δοκιμών, μια σειρά δοκιμών για τα νέα οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα. Το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι ένα νέο παγκόσμιο ρεκόρ για οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV) με απόδοση των κυττάρων του 10,7%, σε μια ενεργή περιοχή 1,1 τετραγωνικών εκατοστών. Εκτός από τον υψηλό μέσο όρο των επιδόσεων των οργανικών φωτοβολταϊκών, επιβεβαιώθηκαν επίσης οι επιδόσεις ρεκόρ σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού και υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με την παραδοσιακή τεχνολογία ηλιακής ενέργειας. Το κλειδί της επιτυχίας βρίσκεται στα Heliatek ολιγομερή μόρια - μικρά μόρια – που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο εταιρείας στο Ulm και στη σύνθεσή τους.

Η “Heliatek είναι η μόνη εταιρεία ηλιακής ενέργειας στον κόσμο που ειδικεύεται στα ολιγομερή μόρια, σε μια διαδικασία roll-to-roll σε υψηλές θερμοκρασίες,” εξηγεί ο Dr. Martin Pfeiffer, συνιδρυτής και τεχνικός διευθυντής της Heliatek.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε χαμηλή ακτινοβολία έδειξαν ότι η αποτελεσματικότητα των κυττάρων όχι μόνο διατηρείται, με μειωμένο φως, αλλά ακόμα και αυξάνεται. Σε ακτινοβολία 100W/m², η απόδοση είναι υψηλότερη κατά 15% από τη αυτή σε 1,000 W/m² ακτινοβολίας. Επιπλέον, οι μετρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες επιβεβαίωσαν, ότι η αποδοτικότητα παραμένει πλήρως άθικτη. Αυτό είναι μοναδικό στην τεχνολογία Heliatek, αφού σε όλες τις παραδοσιακές ηλιακές τεχνολογίες οι αποδόσεις σε υψηλές θερμοκρασίες μειώνονται από 15 έως 20%.

Σύντομη αναφορά: Φωτοβολταϊκά 3ης γενιάς (DSC) ανάπτυξη και προοπτικές



Οι τεχνολογικές εξελίξεις της περασμένης χρονιάς έβγαλαν τα φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (Dye-sensitized Solar Cells, DSC) από το στάδιο της Έρευνας και Ανάπτυξης και τα κατέστησαν προϊόν με άμεση προοπτική εμπορικής εκμετάλλευσης. Η απόδοση των DSC συγκρίνεται με εκείνη των φωτοβολταϊκών άμορφης σιλικόνης, αλλά με μεγαλύτερες δυνατότητες βελτίωσης της απόδοσής τους.

Η αγορά των DSC παγκοσμίως αναμένεται να εκτοξευτεί από 30,2 εκατ. Ευρώ το 2012 σε πάνω από 375 εκατ. Ευρώ το 2015, ενώ αν διαδοθεί η εφαρμογή ενσωμάτωσης των εν λόγω φωτοβολταϊκών σε κτηριακές κατασκευές (Building Integrated PV) ο συνολικός τζίρος αναμένεται να ξεπεράσει τα 3,3 δισ. Ευρώ ως το 2019.

“Μέχρι πρόσφατα τα DSC έμπαιναν στην ίδια κατηγορία με τα οργανικά φωτοβολταϊκά, με τις δύο τεχνολογίες να θεωρούνται κατάλληλες για πολύ μικρές και ακριβές εφαρμογές χαμηλής αποδοτικότητας, ωστόσο οι πρόσφατες εξελίξεις τα έφεραν βήματα μπροστά”, αναφέρει σχετική έκθεση του NanoMarkets. Σύμφωνα με το NanoMarkets, τα DSC είναι ανώτερη τεχνολογία από τα οργανικά φωτοβολταϊκά, καθώς δεν εξαρτώνται από εξεζητημένα υλικά ενώ είναι περισσότερο ανθεκτικά στην υγρασία αντίθετα με τα OPV (Organic PV). Μέχρι στιγμής οι πωλήσεις αφορούν μικρής κλίμακας, φθηνές εφαρμογές, όπως φωτοβολταϊκοί φορτιστές σε ορειβατικούς σάκους. Ωστόσο, αναφέρει η έρευνα “παρότι τα DSC θεωρούνται φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς και αυτό τα προστατεύει από τις αναταράξεις που αντιμετωπίζουν οι συμβατικές τεχνολογίες του κλάδου, δεν είναι εντελώς ‘αποστειρωμένα’. Η ανάπτυξη των DSC πρέπει να εξεταστεί μέσα στο πλαίσιο της ευρύτερης αγοράς και για αυτό το λόγο οι προβλέψεις ανάπτυξής τους έχουν γίνει πιο συντηρητικές”.

Σε επίπεδο απόδοσης, τα DSC έχουν κάνει άλματα πρόσφατα. Η βρετανική εταιρεία G24 ανακοίνωσε απόδοση-ρεκόρ 26% με χρήση μιας νέας χρωστικής και ηλεκτρολύτη, την οποία πιστοποίησε η Πολυτεχνική Σχολή της Λωζάννης. Επίσης, η ιαπωνική Fujikura ανακοίνωσε την ανάπτυξη και πιλοτική παραγωγή ενός κυττάρου απόδοσης 18%. Δεδομένου ότι οι αποδόσεις είναι “εργαστηριακές”, οι δύο εταιρείες πρέπει να παράξουν προϊόντα με τη μισή απόδοση στη γραμμή παραγωγής για να βγουν στην αγορά. Μιλώντας για αγορά, ο κύριος στόχος των DSC είναι οι κτηριακές εφαρμογές. Μεγάλο στοίχημα παραμένει ωστόσο η αύξηση του χρόνου ζωής τους ο οποίος αυτή τη στιγμή βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα.

Μεγάλα πλεονεκτήματα θεωρούνται οι δυνατότητά τους να λειτουργούν υπό χαμηλά επίπεδα ηλιακού φωτός, αλλά και η ικανότητά τους να παράγουν ενέργεια.



ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ OLEDs

Τεχνολογία των OLEDs

Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) τυγχάνουν μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος παγκοσμίως, κυρίως για την εφαρμογή τους ως νέου τύπου οθονών απεικόνισης. Γερμανοί ερευνητές ανέπτυξαν μια νέα πηγή φωτός χρησιμοποιώντας οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLED), που έχουν μεγάλη ενεργειακή απόδοση σε σχέση με τους συμπαγείς λαμπτήρες φθορισμού. Οι λαμπτήρες LED που χρησιμοποιούν LED με ημιαγωγούς από πυρίτιο προσφέρουν υψηλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής και ήδη έχουν βρει πολλές εφαρμογές, από τα φανάρια των νέων αυτοκινήτων έως τις φωτεινές ενδείξεις διαφόρων συσκευών.

Οι οργανικοί διόδους OLED είναι κατασκευασμένες από ένα πολυμερές (οργανική ένωση) τοποθετημένο πάνω στα LED σαν μια λεπτή μεμβράνη ενώ είναι και ευέλικτη. Η παραγωγή φωτός μπορεί να ταξινομηθεί σε πολλούς τύπους ανάλογα με την πηγή ενέργειας η οποία χρησιμοποιείται για να παράγει τα διεγερμένα μόρια των ενεργών υλικών. Η παραγωγή φωτός από έναν ημιαγωγό όταν εφαρμοστεί πάνω του ηλεκτρικό πεδίο είναι γνωστή ως ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence), ενώ αυτή που βασίζεται στα φωτόνια σε συνθήκες περιοχής φάσματος υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας (150-1000 nm, 1-8 eV) είναι γνωστή ως photoluminescence.

Μια διόδος εκπομπής φωτός (Light Emitting Diode, LED) κατασκευασμένη από ημιαγωγούς βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας (electroluminescence) και εφαρμόζεται εκτεταμένα τα τελευταία τριάντα χρόνια τουλάχιστον (οπτική επικοινωνία, οθόνες απεικόνισης, οπισθοφωτισμός σε οθόνες LCD κ.ά.). Παρά το γεγονός ότι ο άνθρακας (C) ως οργανικό υλικό βρίσκεται στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα, θεωρούνταν μονωτής. Το 1977 ο Hideki Shirakawa ανακάλυψε τις αγώγιμες ικανότητες του άνθρακα πράγμα το οποίο οδήγησε σε ένα βραβείο Νόμπελ το 2000 και άνοιξε τον δρόμο για μια νέα εποχή ημιαγωγικών τεχνολογικών εφαρμογών. Οι πρώτοι που παρήγαγαν εκπομπή φωτός από την επίδραση της κίνησης των ηλεκτρονίων σε οργανικά υλικά ήταν στο Bernanose και το πέτυχαν με εφαρμογή υψηλής τάσης AC σε λεπτά κρυσταλλικά στρώματα (thin films)

acridine orange και quinacrine. Το 1960 ερευνητές ανέπτυξαν στο Dow Chemical κελιά από electroluminescence οδηγούμενα από AC ρεύμα χρησιμοποιώντας doped ανθρακένιο. Η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων υλικών περιόρισε την ούτως ή άλλως μικρή παραγωγή ως ότου διατέθηκαν περισσότερα οργανικά υλικά, ειδικά τα polyacetylene, polypyrrole και polyaniline "Blacks". Το 1963 μέσα από διάφορα peppers αναφέρθηκε η υψηλή αγωγιμότητα του εγχυμένου ιωδίου μέσα σε οξειδωμένο polypyrrole. Τότε ο Weiss πέτυχε μία αγωγιμότητα της τάξης 1s/cm. Δυστυχώς σε αυτή την ανακάλυψη δεν δόθηκε μεγάλη σημασία. Η πρώτη οθόνη OLED για εμπορική χρήση παρουσιάστηκε από την Pioneer Electronics το 1997 για χρήση σε στερεοφωνικά αυτοκινήτων.

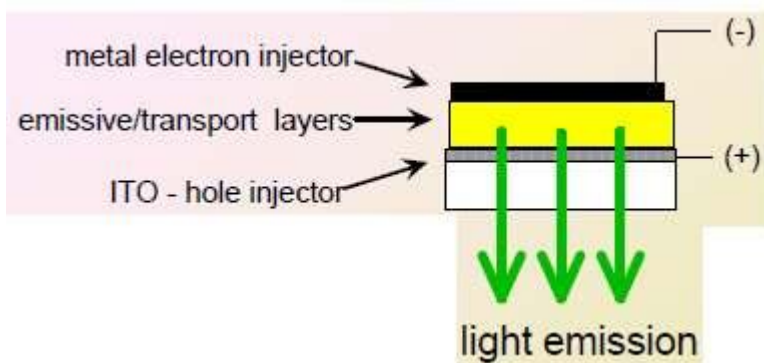
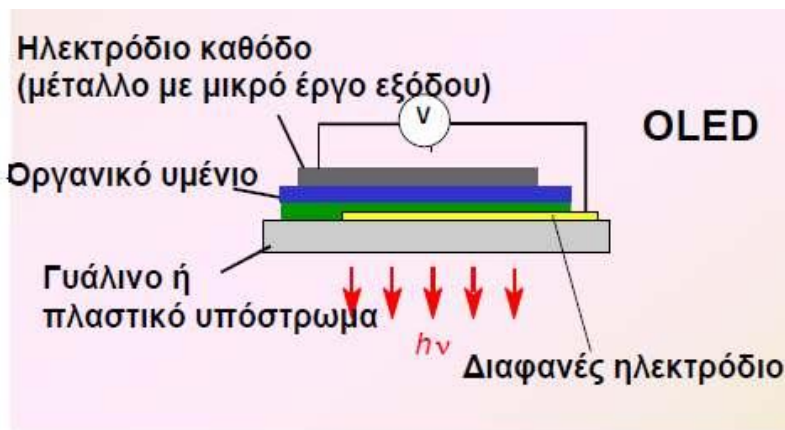
Δομή των OLEDs

Μια συσκευή OLED αποτελείται από μια στοίβα λεπτών οργανικών στρωμάτων, τα οποία περικλείονται από δύο πλάκες ηλεκτροδίων: την άνοδο και την κάθοδο. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι μεταλλικό, ενώ το θετικό είναι ένα διαφανές υλικό (συνήθως οξείδιο του ινδίου και του κασσίτερου, ITO), ώστε να επιτρέπει τη διέλευση φωτός από μέσα του. Το γυαλινο ή πλαστικό υποστρώμα υποστηρίζει την OLED.

Τα οργανικά στρώματα είναι συνήθως τρία και είναι κατασκευασμένα από οργανικά μόρια ή πολυμερη:

- ∅ στρώματα μεταφοράς οπών (HTL),
- ∅ στρώμα εκπομπής φωτός (EML) και
- ∅ στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων(ETL).

Όταν εφαρμοστεί ρεύμα στα ηλεκτρόδια, τότε εκπέμπεται φως από την οργανική στιβάδα. Η βασική δομή ενός OLED φαίνεται στην παρακάτω απεικόνιση .



Εικόνα: Τυπική δομή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός OLEDs

Αναλυτικότερα η βασική δομή ενός OLED παρουσιάζεται παρακάτω και αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα:

Υπόστρωμα : βασική του λειτουργία είναι να της παρέχει μηχανική υποστήριξη.

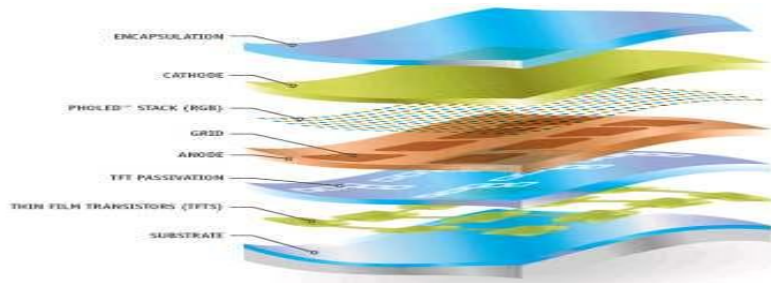
Διαφανής άνοδος : αφαιρεί ηλεκτρόνια από το πεδίο αγωγής ή ισοδύναμα του εγχείει σπές όταν στα άκρα εφαρμοστεί κατάλληλη τάση. Το υλικό κατασκευής είναι ένα διαφανές αγώγιμο οξειδίο (Transparent Conductive Oxide-TCO). Η διαφάνεια απαιτείται για την εξασφάλιση μη απορρόφησης κλάσματος της εκπεμπόμενης από τη δομή ακτινοβολίας. Το πάχος της κυμαίνεται γύρω στα 1000 nm.

Οργανικά επίπεδα:

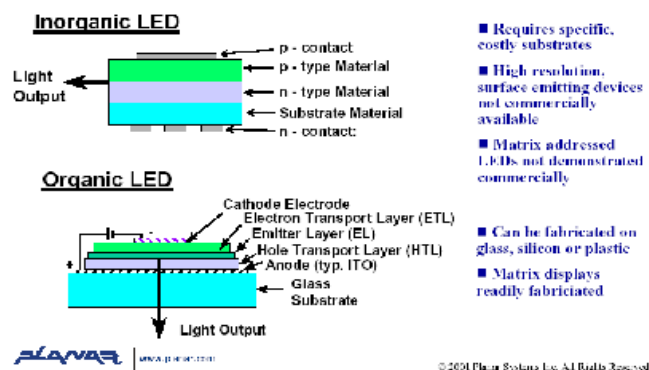
Επίπεδο αγωγής (Conducting layer): Κατασκευάζεται από οργανικά μόρια που άγουν τις οπές που εισάγει η άνοδος. Το πάχος αυτού κυμαίνεται ανάμεσα στα 5~100nm. Ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι η polyaniline.

Επίπεδο εκπομπής (Emmision layer): Αποτελείται επίσης από οργανικά μόρια που άγουν ηλεκτρόνια από την κάθοδο. Πρόκειται για το επίπεδο στο οποίο λαμβάνει χώρα το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και εκπέμπεται φωτεινή δέσμη της οποίας το μήκος κύματος καθορίζεται από την ηλεκτρονική δομή του υλικού. Το πάχος κυμαίνεται ανάμεσα στα 10~100nm. Τυπικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι η polyfluorene.

Κάθοδος : ανάλογα με τον τύπο της OLED μπορεί να είναι διαφανής ή όχι. Όταν είναι διαφανής κατασκευάζεται από ITO, ενώ όταν είναι αδιαφανής συνήθως από Al. Όσον αφορά την λειτουργία της εγχέει ηλεκτρόνια στο επίπεδο εκπομπής. Το πάχος της κυμαίνεται γύρω στα 100 nm.



Εικόνα :Αναλυτική τυπική δομή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός OLEDs.

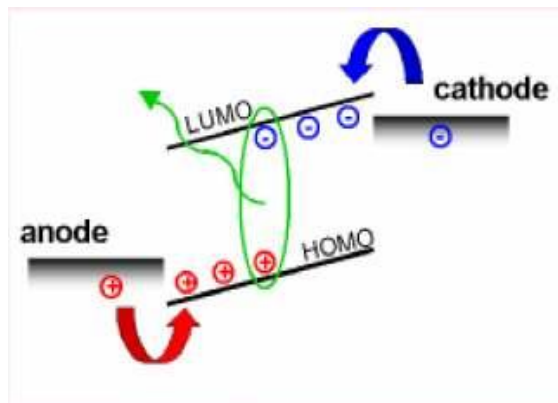


Εικόνα : Σύγκριση δομής μεταξύ ανόργανου και οργανικού LED

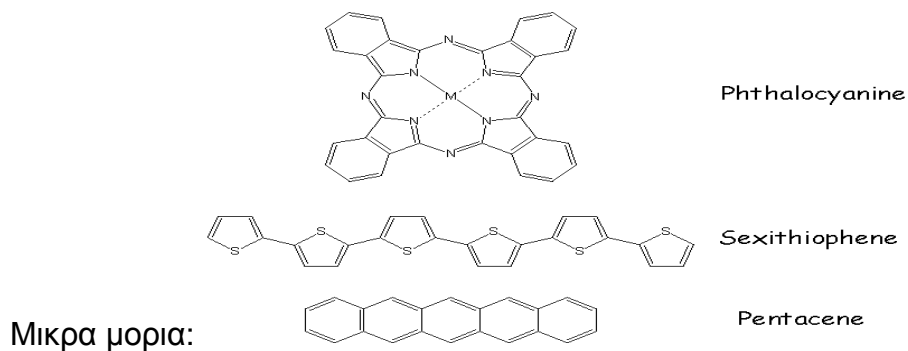
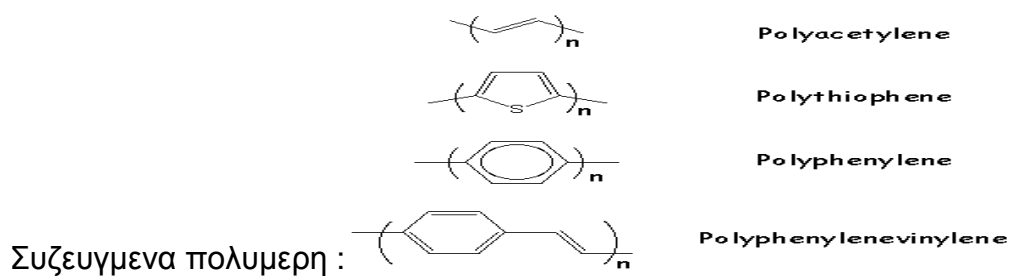
Το φως είναι μια μορφή ενέργειας. Επομένως, για να εκπέμπεται φως από ένα μόριο πρέπει αυτό να απορροφήσει ενέργεια από κάποια πηγή. Όταν ένα ηλεκτρόνιο σε κάποιο μόριο απορροφήσει αρκετή ενέργεια τότε μεταβαίνει σε μια διεγερμένη κατάσταση και εν συνέχεια αποδιεγείρεται ξανά με διάφορους μηχανισμούς, ένας από τους οποίους είναι και η εκπομπή φωτός. Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων που περιέχουν την οργανική στιβάδα, τα φορτία που εισάγονται προκαλούν γεωμετρικές ατέλειες που έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή της συμμετρίας του οργανικού μορίου και την εμφάνιση χαμηλότερου ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας. Οι φορείς των φορτίων μετακινούνται κατά μήκος του οργανικού μορίου και η έλξη μεταξύ των φορέων οδηγεί στην δημιουργία εξιτονίου, με πιθανότητα εκπομπής φωτός. Το εξιτόνιο βρίσκεται είτε στην απλή είτε στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση σύμφωνα με την αρχή του Pauli και θα δημιουργήσει δύο νέες ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού χάσματος. Κατά την αποδιέγερση του εξιτονίου (relaxation) θα εκλυθεί θερμότητα και φωτόνια με ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των ενεργειακών σταθμών που αντιστοιχούν στο εξιτόνιο. Η απλή διεγερμένη κατάσταση είναι αυτή που θα έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός και σε ορισμένες περιπτώσεις και η τριπλή.

Αρχή Λειτουργίας των OLEDs

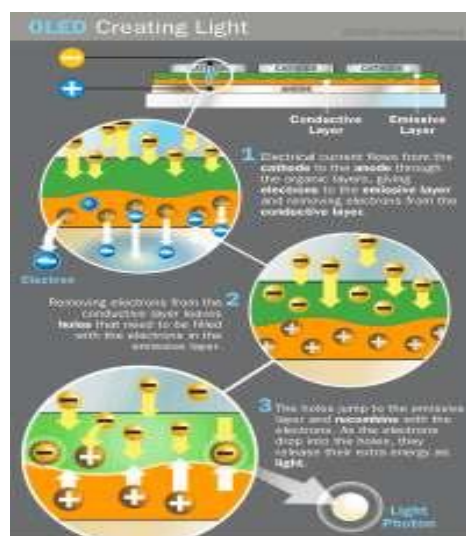
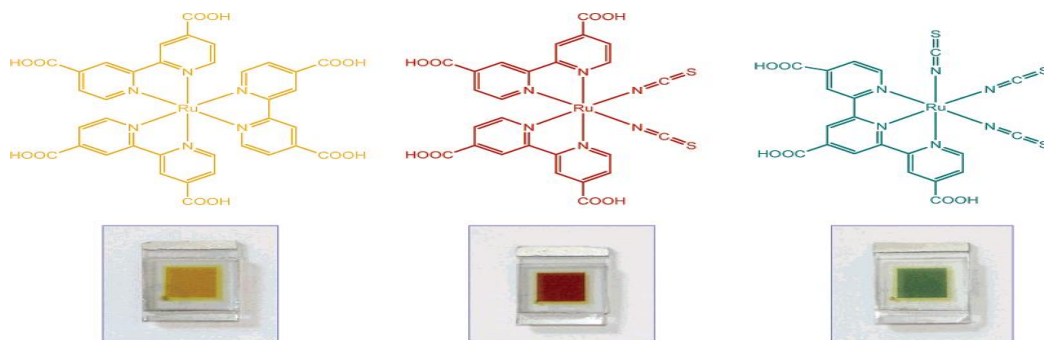
Η λειτουργία των οργανικών LEDs στηρίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας: Ένα OLED αποτελείται από ένα στρώμα εκπομπού , ένα αγώγιμο στρώμα, ένα υπόστρωμα, την άνοδο και την κάθοδο.



Εικόνα: Αρχή Λειτουργίας OLEDs.



Συνδυασμοί για επιτευξη διαφορών χρωμάτων:



Εικόνα: Αναλυτικότερη απεικόνιση της Αρχής Λειτουργίας μιας OLEDs.

Πιο απλα η διαδικασία λειτουργίας:

OLEDs εκπέμπουν φως με παρόμοιο τρόπο με LEDs, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται electrophosphorescence.

1. Η τάση εφαρμόζεται σε όλη το OLED.
2. Το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει από την κάθοδο στην άνοδο μέσω των οργανικών στρωμάτων (ηλεκτρικό ρεύμα είναι μια ροή ηλεκτρονίων). Η κάθοδος παρέχει ηλεκτρόνια στο εκπέμπτον στρώμα οργανικών μορίων. Η άνοδος αφαιρεί ηλεκτρόνια από το αγώγιμο στρώμα οργανικών μορίων.
3. Το όριο μεταξύ του εκπέμπτον και το αγώγιμο στρώμα, ηλεκτροστατικές

δυνάμεις που θέτουν τα ηλεκτρόνια και τα ανοίγματα προς το άλλο και αυτά ανασυνδυάζονται. Αυτό συμβαίνει πιο κοντά στο εκπέμπον στρώμα, γιατί στη βιολογικούς ημιαγωγούς είναι πιο κινητικοί απ' ό ηλεκτρόνια. Η ανασυνδυασμός προκαλεί μείωση των επιπέδων της ενέργειας των ηλεκτρονίων, η οποία συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας, του οποίου η συχνότητα είναι στην ορατή περιοχή.

4. Όταν αυτό συμβαίνει, το ηλεκτρόνιο δίνει την ενέργεια με τη μορφή ενός φωτονίου του φωτός. Η OLED εκπέμπει Φως.

5. Το χρώμα του φωτός εξαρτάται από το είδος του οργανικού μορίου στο εκπέμπον στρώμα. Οι κατασκευαστές δίνουν διάφορα είδη οργανικών υμενίων οσον αφορά το χρώμα.

7. Η ένταση του φωτός εξαρτάται από την ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που εφαρμόζεται.

Σχετικές Τεχνολογίες των OLEDs

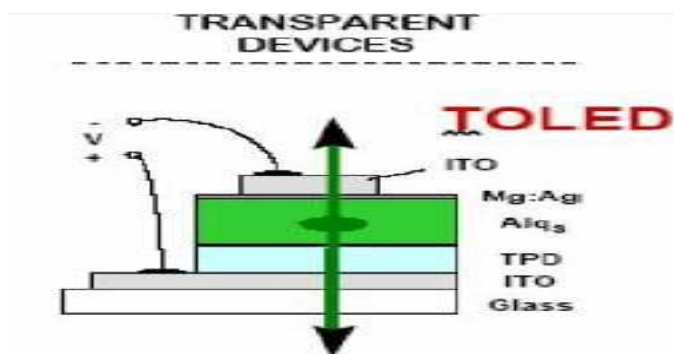
Μερικές από τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός καθώς και είδη αυτών παρουσιάζονται παρακάτω.

Small molecules: Η τεχνολογία OLED μικρό - μορίων αναπτύχθηκε κυρίως από την εταιρία Eastman Kodak. Η παραγωγή small molecules display απαιτεί την εναπόθεση εν κενό που καθιστά την συγκεκριμένη διαδικασία παραγωγής ακριβότερη από άλλες τεχνικές . Δεδομένου ότι αυτό πραγματοποιείται σε υποστρώματα γυαλιού, αυτά τα displays δεν είναι εύκαμπτα, αν και αυτός ο περιορισμός δεν είναι έμφυτος στα small molecules οργανικά υλικά. Ο όρος OLED παραδοσιακά αναφέρεται σε αυτόν τον τύπο συσκευής αν και μερικοί χρησιμοποιούν τον όρο SM-OLED. Τα μόρια που ευρέως χρησιμοποιούνται στα OLED περιλαμβάνουν όργανο - μεταλλικά chelates (π.χ. Alq₃, που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη οργανική συσκευή εκπομπής φωτός) και conjugated (κλιμένα) dendrimers. Πρόσφατα ένα υβριδικό στρώμα εκπομπής φωτός αναπτύχθηκε το οποίο χρησιμοποιεί μη αγώγιμα doped πολυμερή που εκπέμπουν φως , αγώγιμα μόρια. Το πολυμερές χρησιμοποιείται για τη παραγωγή και έχει μηχανικά πλεονεκτήματα χωρίς την

ανησυχία απώλειας των οπτικών του ιδιοτήτων.

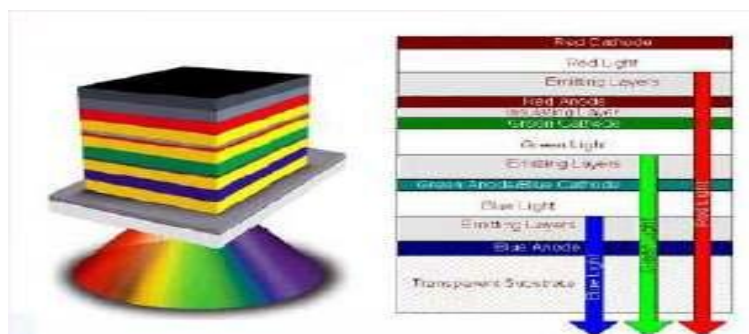
PLED (Polymer Light Emitting Diodes): Τα PLEDs περιλαμβάνουν ένα αγώγιμο και φωτοβόλο, λόγω επίδρασης πεδίου, πολυμερές τα οποία εκπέμπουν φως όταν υποβάλλονται σε ηλεκτρικό ρεύμα. Αναπτυγμένα από το Cambridge Display Technology , είναι επίσης γνωστά και ως πολυμερή εκπέμποντος φωτός (light emitting polymers) (LEP). Χρησιμοποιούνται ως λεπτές ταινίες (thin films) για τα πλήρους φάσματος color displays και απαιτούν ένα σχετικά μικρό ποσό ενέργειας για το παραχθέν φως . Δεν απαιτείται κενό αέρος και τα υλικά μπορούν να εφαρμοστούν στο υπόστρωμα με την τεχνική απλού inkjet. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι εύκαμπτο όπως το PET . Έτσι τα PLED εύκαμπτα displays μπορούν να παραχθούν ανέξοδα. Τα χαρακτηριστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα PLED displays περιλαμβάνουν παράγωγα του poly (p-phenylene vinylene) και poly (fluorine) . Επίσης έχουν την δυνατότητα καθαρισμού του χρώματος του φωτός που θα εκπέμπουν ανάλογα με την αντικατάσταση των πλευρικών αλυσίδων στην πολυμερή σπονδυλική στήλη.

TOLEDs (Διάφανες Transparent organic light – emitting device): Πρόκειται για OLEDs με διάφανη κάθοδο. Είναι κατά 70% διάφανα όταν είναι ανενεργά και όταν είναι σε λειτουργία το φως εκπέμπεται και από τις δύο πλευρές. Τα TOLEDs μπορούν να βελτιώσουν κατά πολύ την αντίθεση, που καθιστούν ευκολότερη τη θέα του display στο φως του ήλιου.



Εικόνα: Απεικόνιση δομής TOLEDs

SOLED (Stacked OLEDs, Συσσωρευμένο OLEDs): Είναι διατάξεις που εκπέμπουν πλήρες χρώμα χρησιμοποιώντας κατακόρυφα διαδοχικά τοποθετημένες μονοχρωματικές διαφανείς διόδους (TOLEDs). Χρησιμοποιεί μια νέα αρχιτεκτονική εικονοκυττάρου (pixel) που βασίζεται στη συσσώρευση του κόκκινου, πράσινου και μπλε subpixel το ένα πάνω στο άλλο αντί δίπλα – δίπλα όπως γίνεται συνήθως στα CRTs και LCDs . Έτσι βελτιώνεται το display ως και τρεις φορές και βελτιώνεται και η ποιότητα πλήρους χρώματος. Το χρώμα και η λαμπρότητα κάθε στοιχείου (R-G-B) ελέγχεται με την εφαρμογή διαφορετικής τάσης. Μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι λόγω της πολυπλοκότητας της δομής τους η κατασκευή τους κρίνεται δύσκολη και δαπανηρή.



Εικόνα : Απεικόνιση δομής Stacked OLEDs (SOLEDs)

FOLEDs (Εύκαμπτες – Flexible OLEDs) : Είναι οι OLEDs που για υπόστρωμα έχουν κάποιο διάφανο εύκαμπτο υλικό και μας δίνουν την δυνατότητα να κατασκευάσουμε οθόνες στο σχήμα που επιθυμούμε.



Εικόνα: FOLEDs

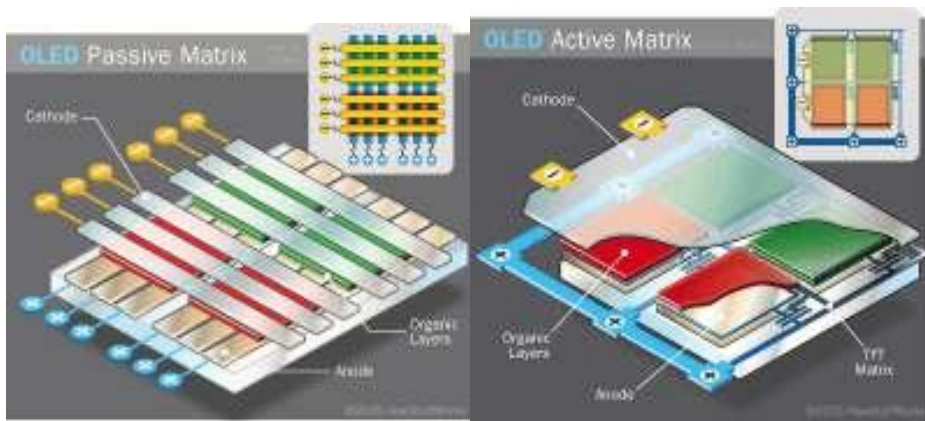
WHOLEDs (OLEDs λευκού χρώματος): Στις περισσότερες περιπτώσεις βασίζονται σε ημιγώγιμα πολυμερή (hot polymers) που περιέχουν δύο ή περισσότερες φωτοεκπομπές ουσίες, που φθορίζουν (flyorescent probes) ή συνηθέστερα φωσφορίζουν (phosphorescent probes) σε διάφορα μήκη κύματος.



Εικόνα:WHOLEDs(OLEDs λευκού χρώματος)

Οι WHOLEDs πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως πηγές επίπεδου φωτισμού (solid state lighting) με σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες λάμπες φθορισμού, όπως εύκολη εναπόθεση σε μεγάλες επίπεδες επιφάνειες, αποδοτικότερη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή κλπ.

PMOLEDs (Passive matrix OLeds) & AMOLEDs (Active matrix OLeds) Οθόνες OLEDs Παθητικής και Ενεργητικής Μήτρας: Η οδήγηση και ο έλεγχος μιας οργανικής οθόνης δεν είναι και τόσο εύκολη υπόθεση και μπορούν να γίνουν με δύο διαφορετικούς τρόπους. Αυτό ουσιαστικά καθορίζει και το είδος της, το οποίο μπορεί να είναι είτε active-matrix είτε passive-matrix (είτε ενεργός οθόνη είτε παθητική). Σε κάθε περίπτωση τα pixel απαρτίζονται από ένα μητρώο, έναν πίνακα δηλαδή, εφόσον είναι ταξινομημένα σε γραμμές και στήλες.



Εικόνα: Τοπικές δομές PMOLEDs και AMOLEDs.

Οι οθόνες OLED ενεργητικής μήτρας (παίζουν και βίντεο) είναι ιδανικές για φορητές συσκευές κατανάλωσης ευέως λόγω της ελάχιστης ισχύος.

OLEDs για στερεές Πηγές Φωτισμού

Οι λαμπτήρες πυρακτώσεως που ανακαλύφθηκαν το 1879 από τον Thomas Edison) μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια κατά 95% σε θερμότητα (για την θέρμανση του πυρακτωμένου νήματος) και μόνο το 5% καταλήγει να μετατραπεί σε φως.



Εικόνα: OLEDs για στερεές Πηγές Φωτισμού

Η δυνατότητα των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός να επιστρώνονται σε μεγάλες επίπεδες (ακόμα και εύκαμπτες) επιφάνειες τις καθιστά ιδανικές για πηγές στερεού, επίπεδου φωτισμού μεγάλης επιφάνειας. Στις επόμενες δεκαετίες οι OLEDs θα γίνουν οιοφθηνότερες και αποτελεσματικότερες πηγές φωτισμού.

Σε κάθε OLED έχουμε απευθείας μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή κι αυτό σημαίνει ότι για τις επίπεδες πηγές φωτισμού που βασίζονται σε OLEDs τα οφέλη εντυπωσιακά:

- § Μείωση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για φωτισμό έως και 50%.
- § Περιορισμός της εκπομπής ρύπων CO₂ κατά εκατοντάδες εκατομμύρια τόνους
- § (180 εκατ. τόνους μέχρι το 2020)

§ Δημιουργία μιας νέας βιομηχανίας φωτισμού (50 δις. δολάρια /έτος παγκοσμίως)

Πως θα μας φαινόταν να μπορούσαμε να αλλάζουμε ατμόσφαιρα το δωμάτιο, επιλέγοντας φωτισμό της επιλογής μας στους τοίχους ή στο ταβάνι, γυρνώντας απλά ένα διακόπτη;

Να μετατρέπαμε το παράθυρο μας σε λαμπτήρα φωτισμού μετά το ηλιοβασίλεμα;

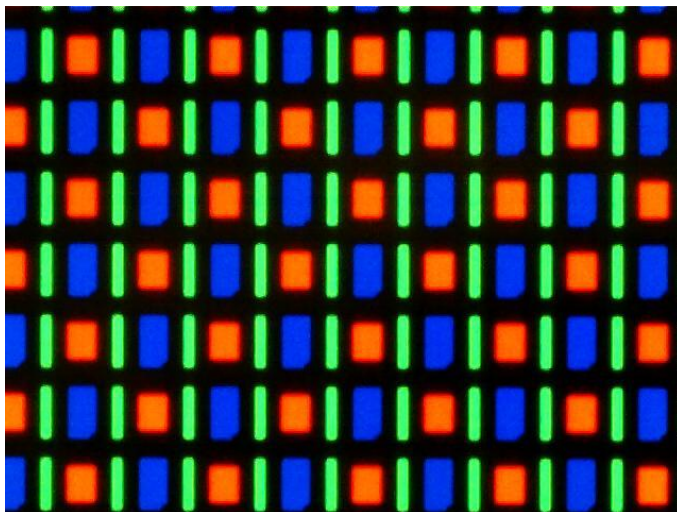
Να τοποθετούσαμε ταπετσαρίες στους τοίχους οι οποίες θα λάμπουν και θα αποτελούνται τελείως από πλαστικό;



AMOLED

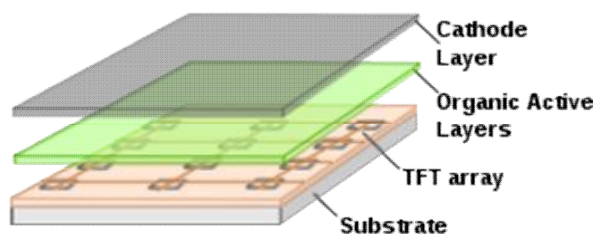
Οι **AMOLED (active-matrix organic light-emitting diode)** είναι μια τεχνολογία απεικόνισης για χρήση σε φορητές συσκευές και τηλεορασεις. Θεωρείται ένα είδος τεχνολογίας που έχει άμεσο συσχετισμό με την τεχνολογία οθονών Thin-film με οργανικές ενώσεις.

Από το 2012, η τεχνολογία AMOLED χρησιμοποιείται σε κινητά τηλέφωνα, media players και ψηφιακές καμερές και συνεχίζει να κάνει προοδο σε χαμηλής ισχύος, χαμηλού κόστους και μεγάλου μεγέθους (περίπου 40 ιντσες) εφαρμογές.



Εικόνα :[Nexus One AMOLED](#) screen with PenTile matrix pixel arrangement.

Κατασκευή



Schematic of an active matrix OLED display

Η **AMOLED** οθονη αποτελείται από oled εικονοστοιχεία που παράγουν ηλεκτρικό φως κατά την ενεργοποίηση κάτω από την ενεργοποίηση ενός τρανζίστορ λεπτής μεμβράνης (TFT) σειράς, το οποίο λειτουργεί σαν μια σειρά από διακοπές για τον έλεγχο κάθε pixel. Συνήθως αυτής η συνεχής ροή του ρεύματος ελέγχεται από δύο TFT's σε κάθε pixel, ένα για να ξεκινήσει και να σταματήσει την φόρτιση ενός πυκνωτή αποθήκευσης και το δεύτερο να παρέχει μια πηγή τάσης στο επίπεδο που απαιτείται για να δημιουργήσει ένα σταθερό ρεύμα. Μια τεχνολογία που είναι ζωτικής σημασίας για την κατασκευή της AMOLED οθόνης.

Οι δύο βασικές τεχνολογίες backplane TFT, δηλαδή πολυκρυσταλλικού πυριτίου και αμορφου πυριτίου χρησιμοποιούνται σήμερα στις AMOLED. Οι τεχνολογίες αυτές προσφέρουν την δυνατότητα κατασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 150 °C).

Σύγκριση AMOLED με άλλες τεχνολογίες

Οι οθόνες AMOLED προσφέρουν υψηλότερα ποσοστά ανανέωσης σε σχέση με τους ομολόγους τους (OLED), έχουν καλύτερο χρόνο απόκρισης κάτω από χιλιοστό του δευτερολέπτου και καταναλώνουν πολύ λιγότερη ενέργεια. Κάτι που της καθιστά κατάλληλες για την δημιουργία φορητών ηλεκτρονικών συσκευών εκεί όπου η καταναλωση ενέργειας είναι ζωτικής σημασίας για την διάρκεια ζωής της μπαταρίας.

Η ποσότητα ενέργειας που καταναλώνει η οθόνη ποικίλλει αναλογα με τα χρώματα που εμφανίζονται και την φωτεινότητα. Για παράδειγμα μια εμπορική

οθονη QVGA καταναλωνει 3 watt ενώ δειχνει μαυρο κειμενο σε λευκο φοντο, ενώ μολις 0,7 watt δειχνοντας ασπρο κειμενο σε μαυρο φοντο. Επειδη τα μαυρα pixels σβηνουν εντελως, και τα AMOLED εχουν λογο αντιθεσης σημαντικα καλυτερο από της LCD. Στις AMOLED οθόνες μπορεί να είναι δύσκολο να δείτε στο άμεσο φως του ήλιου σε σχέση με οθόνες LCD, λόγω της μειωμένης φωτεινότητας στο μέγιστο τους. Οι Super AMOLED τεχνολογία της Samsung, αντιμετωπίζει αυτό το θέμα με τη μείωση του μεγέθους των αποκλίσεων μεταξύ των στρωμάτων της οθόνης. Επιπλέον, οι PenTile τεχνολογία χρησιμοποιείται μερικές φορές, στην αναδιάταξη του υπο-pixels για κάθε χρώμα και στην περίπτωση της PenTile RGBW, προσθέτοντας ένα λευκόsubpixel, που επιτρέπει περισσότερο φως μέσα, αυξάνοντας έτσι την φωτεινότητα.

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε οθόνες AMOLED είναι επιρρεπείς στην υποβάθμιση κατά τη διάρκεια μιας χρονικής περιόδου. Ωστόσο, η τεχνολογία έχει αναπτυχθεί για να αντισταθμίσει την υποβάθμιση του υλικού. Η τρέχουσα ζήτηση για τις οθόνες AMOLED είναι υψηλή και, λόγω της προσφοράς υπαρχει στην Samsung ελειψη, έτσι ορισμένα μοντέλα της HTC smartphones έχουν αλλάξει για να χρησιμοποιεί τον επόμενης γενιάς οθόνες LCD από τη Samsung. Η Κατασκευή των νέων εγκαταστάσεων παραγωγής το 2011 θα αυξήσει την παραγωγή της τεχνολογίας AMOLED οθόνων για να ανταπεξέλθουν στη ζήτηση.



HD [Super AMOLED](#)screen

The [Galaxy Nexus](#), example of a smartphone with an

Πλεονεκτήματα

Η διαδικασία παραγωγής οθονών που βασίζονται στην τεχνολογία OLED πλεονεκτεί σε πολλά σημεία από αυτά των επιπέδων ανόδων με τεχνολογία LCD. Ενδεικτικά δίνονται μερικά από αυτά :

- Σχετικά απλές διεργασίες παρασκευής (εναπόθεση σε κενό, inkjet printing, screen printing, spin-coating, roll-to-roll processes).
- Δεδομένου ότι τα OLEDs μπορούν να τυπωθούν πάνω σε οποιοδήποτε κατάλληλο υπόστρωμα είναι πιο φθηνά από ότι εκείνα των LSD ή των οθονών PLASMA.
- Τα τυπωμένα OLEDs πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα ανοίγουν την πόρτα σε νέες εφαρμογές όπως τα roll-up displays και displays ενσωματωμένα στα ρούχα.
- Εκπληκτικές δυνατότητες θέασης (φωτεινότερα χρώματα, μεγαλύτερες γωνίες θέασης, μικρότερος χρόνος απόκρισης, υψηλό contrast) επειδή τα εικονοκύτταρα (pixels) από τα OLED εκπέμπουν άμεσα το φως.
- Αυτόφωτες (χωρίς την ανάγκη ύπαρξης backlight).

Πολύ καλά χαρακτηριστικά λειτουργίας (χαμηλή τάση λειτουργίας, εξοικονόμηση ενέργειας, μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας).

- Φιλικές στον χρήστη (λεπτές, ελαφριές).
- Εύκαμπτες (Flexible Organic Light Emitting Diodes).

Ενδεικτικά ένα LCD έχει χρόνο απόκρισης 10 ms ενώ ένα OLED έχει λιγότερο από 0,01ms .

Μειονεκτήματα

OLED φαίνεται να είναι η τέλεια τεχνολογία για όλους τους τύπους των επιδείξεων, αλλά έχει επίσης ορισμένα προβλήματα:

1.Lifetime - Αν και στα κόκκινα και πράσινα OLED οι ταινίες έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής (46.000 σε 230.000 ώρες), οι ταινίες των μπλε οργανικών έχουν σήμερα πολύ μικρότερη διάρκεια ζωής (έως περίπου 14.000 ώρες).Επίσης στην βιομηχανία οι μέθοδοι παραγωγής είναι ακριβόι τώρα.

2.Water - Το νερό μπορεί εύκολα να κάνει στα OLEDs ζημιά.

3.Color Balance: Στα OLED τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μπλε φως, υποβαθμίζονται σημαντικά γρηγορότερα από τα άλλα υλικά που παράγουν άλλα χρώματα, με συνεπεια το μπλε φως παραγωγής θα μειωθεί σε σχέση με τα υπόλοιπα χρώματα σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Αυτή η διαφορά χρώματος θα αλλάξει την ισορροπία των χρωμάτων της οθόνης και είναι πολύ πιο αισθητή από μια μείωση στη συνολική φωτεινότητα. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί εν μέρει με τη ρύθμιση της ισορροπίας λευκού, αλλά αυτό ενδέχεται να απαιτούνται προηγμένα κυκλώματα ελέγχου και η αλληλεπίδραση με το χρήστη, το οποίο είναι απαράδεκτο για κάποιους χρήστες.

Γενικά όμως το μεγαλύτερο μειονέκτημα των OLEDs είναι ο μικρός χρόνος ζωής (10.000 ώρες) των οργανικών υλικών, π.χ. τα μπλε OLEDs έχουν τυπικό χρόνο ζωής περίπου 10000 ώρες, όταν χρησιμοποιούνται για επίπεδα panel displays, χρόνος ζωής μικρότερος από αυτών των LCD ή τις τεχνολογίας plasma. Πρόσφατα πειράματα έχουν μεγαλώσει των χρόνο ζωής των μπλε OLED σε 20000 ώρες με διάφορες τεχνικές. Η διείσδυση υγρασίας στα displays μπορούν να προκαλέσουν ζημιά ή να καταστρέψουν τα οργανικά υλικά, επομένως οι διαδικασίες σφραγισμού είναι σημαντικές για τις κατασκευές. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι ότι οι μεγάλες εταιρίες που έχουν τα δικαιώματα όπως η Eastman Kodak βάζουν εμπόδια για ευρεσιτεχνίες αν δεν πάρουν πρώτα την άδεια της.

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΟFET

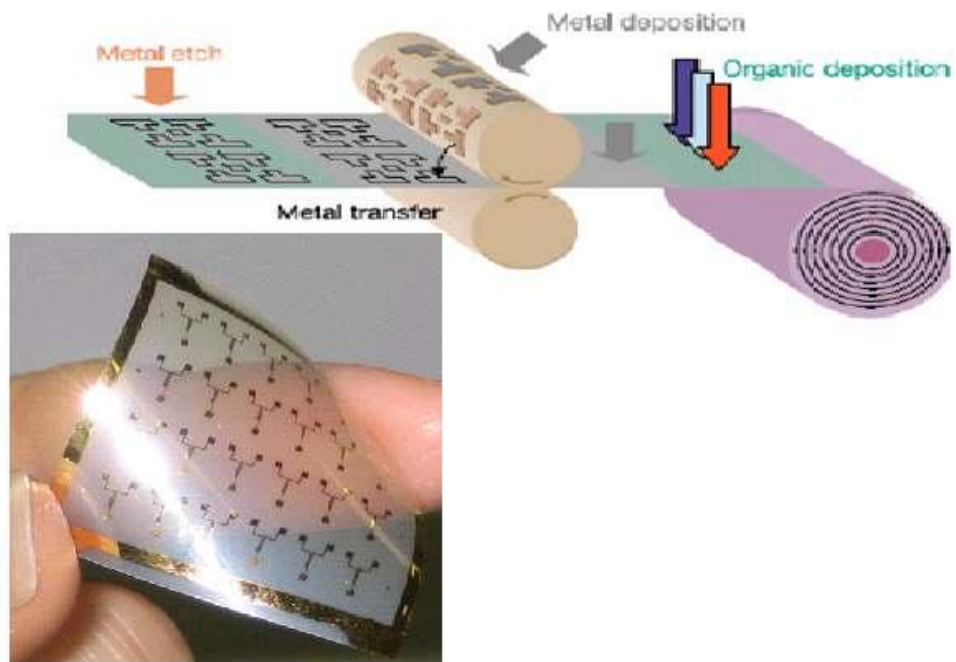
Γενικά

Τα ημιαγώγιμα υλικά που βασίζονται σε οργανικά μόρια και σε πολυμερή είναι στο επίκεντρο έντονης έρευνας ήδη 50 έτη. Οι δομές αυτές έχουν το κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα των p-συζευγμένων δεσμών, προκαλώντας πλήρη και κενά p-τροχιακά που επηρεάζουν πολύ τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τους ανόργανους ημιαγωγούς, η δομή στερεάς κατάστασης των υλικών αυτών είναι βασισμένη σε αδύναμες αλληλεπιδράσεις, κυρίως αλληλεπιδράσεις van der Waals και διπόλου – διπόλου, μεταξύ των γειτονικών μορίων ή πολυμερικών αλυσίδων προσδίδοντας αγωγιμες ιδιότητες στους μονωτές.

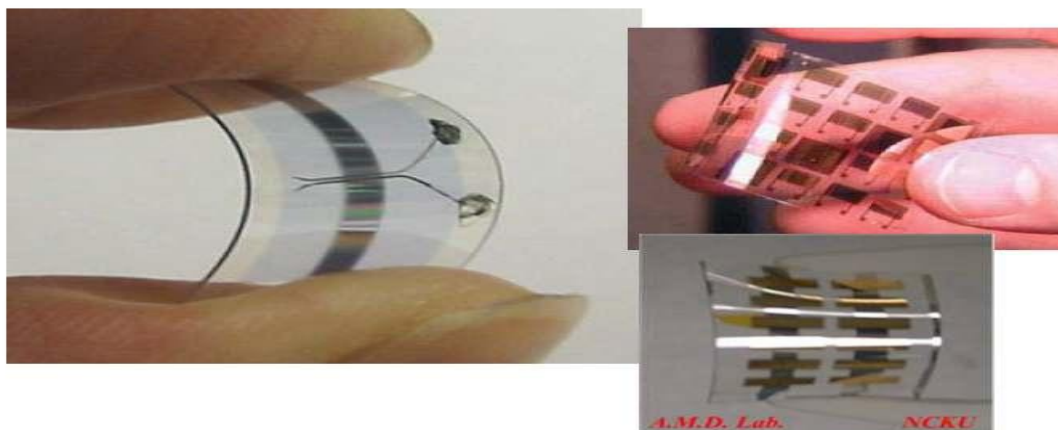
Οι αρχικές μελέτες για τα οργανικά υλικά αντιμετώπισαν τα θεμελιώδη ζητήματα των ημιαγωγικών ιδιοτήτων και των μεγάλων δυνατοτήτων που παρουσιάζονταν από τη νέα γενεά διατάξεων. Εντούτοις, διερευνούνταν μόνο υπάρχοντα υλικά και δεν χρησιμοποιούταν η συνθετική χημεία μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '80. Η οργανική χημεία προσφέρει εργαλεία για αλλαγή των ιδιοτήτων των υλικών μέσω τροποποιήσεων των μορίων, ανοίγοντας νέες δυνατότητες για κατασκευή καινοτόμων διατάξεων. Αυτή τη στιγμή, έχουν ανακαλυφθεί διάφορες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών, οι οποίες είναι βασισμένες στην αρχή των p- συζευγμένων δεσμών. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν παραγάγει μια μεγάλη και άκρως ενδιαφέρουσα βάση συστημάτων που έχουν επιτρέψει στην επιστημονική κοινότητα να βγάλει σημαντικά συμπεράσματα για τη μοριακή δομή, τη δομική οργάνωση της στερεάς κατάστασης, τη μορφολογία των υμενίων και την επίδρασή τους στις ηλεκτρικές ιδιότητες.

Τεχνολογία των OFET

Για περισσότερο από μία δεκαετία, τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field-effect transistors, OFET), θεωρούνται σαν μία βιώσιμη λύση συγκρινόμενα με τα πιο παραδοσιακά και περισσότερο χρησιμοποιούμενα τρανζίστορ (FET), τα οποία στηρίζονται στα ανόργανα υλικά. Υπάρχουν δυο κύριες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ λεπτού φιλμ (thin-film transistors, OTFT): αυτή των μικρομορίων και αυτή των πολυμερών. Τα πολυμερή λόγω των χαρακτηριστικών τους έχουν την δυνατότητα σαν ηλεκτρονικά κυκλώματα να τυπώνονται σε διάφορες επιφάνειες χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ink jet ή άλλες μεθόδους τυπώματος. Τα transistors που βασίζονται σε μικρομόρια έχουν υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, αλλά για την εναπόθεσή τους πάνω σε άλλα υλικά απαιτούν συνθήκες διαφορετικές από αυτές του δωματίου (σε αντίθεση με τα πολυμερή υλικά). Όποιο τρόπο και να διαλέξει κάποιος ακόμη και σε αυτό το στάδιο της τεχνολογίας είναι πιο φθηνός από την τεχνολογία πυριτίου.



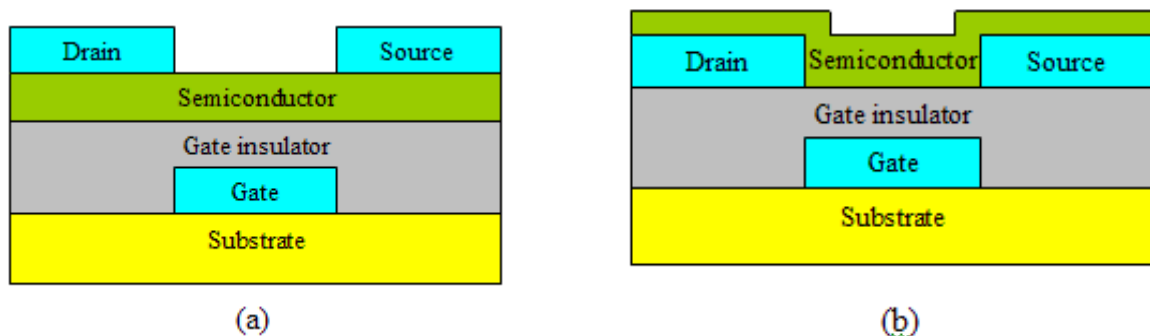
Εικόνα: Διαδικασία κατασκευής OTFT



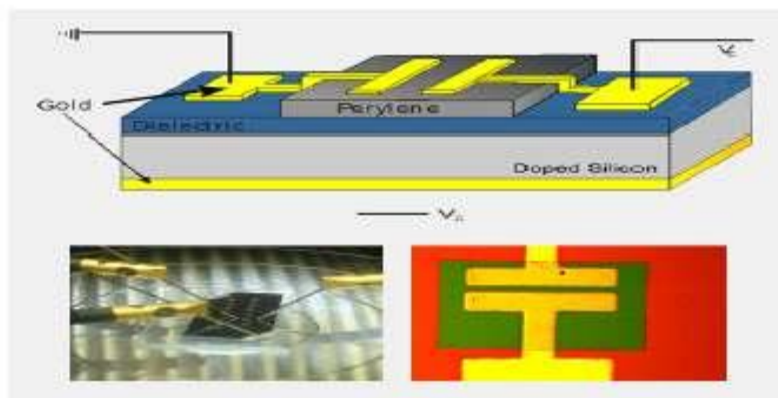
Εικόνα : Διάφοροι τύποι OTFTs

Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ OTFT

Τα οργανικά τρανζίστορ μπορούν να περιλαμβάνουν ένα μοριακό ή πολυμερικό κανάλι που συνδέεται με τις επαφές απαγωγού και πηγής, ενώ ο μονωτής της πύλης μπορεί να είναι οργανικός ή ανόργανος. Αρχικά η πύλη τοποθετείται πάνω σε ένα μονωτικό υπόστρωμα όπως γυαλί ή πλαστικό και στη συνέχεια ακολουθείται η εναπόθεση του μονωτή των πυλών, ο οποίος αποτελείται είτε από μια οργανική είτε από μια ανόργανη διηλεκτρική ταινία (film). Τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού τοποθετούνται πάνω στη διηλεκτρική πύλη και το βήμα αυτό ακολουθείται από την εναπόθεση του λεπτού στρώματος καναλιών (thin film layer). Εναλλακτικά το λεπτό στρώμα καναλιών μπορεί να τοποθετηθεί πριν από τα ηλεκτρόδια πηγής – απαγωγού. Εν τούτοις αυτό δεν προτιμάται λόγω του ότι το οργανικό στρώμα είναι ευαίσθητο στη φθορά που υπάρχει κατά την διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής (σχήμα).



Σχήμα: Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ: (a) με τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού τοποθετημένα επάνω στο οργανικό ημιαγωγικό στρώμα (b) το λεπτό στρώμα καναλιών τοποθετημένο πριν από τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού.



Εικόνα: Τυπική δομή OTFT.

Αρχή Λειτουργίας των OFET

Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ευκινησίας των ημιαγωγίμων οργανικών στρωμάτων, τα OFET δεν μπορούν να συναγωνιστούν την απόδοση των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου που βασίζονται σε μονοκρυσταλλικούς ανόργανους ημιαγωγούς, όπως τα Si και Ge, τα οποία έχουν ευκινησίες φορέων φορτίων (μ) περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες. **Οι σημαντικότερες παράμετροι χαρακτηρισμού ενός FET είναι η ευκινησία του και ο λόγος ρεύματος ON/OFF.**

Η ευκινησία εκφράζει τη μέση ταχύτητα των φορτίων λόγω επιβολής εξωτερικής τάσης και ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$u_d = \mu \cdot E$$

όπου:

u_d : η μέση ταχύτητα ολίσθησης των φορέων (σταθερή για μικρά πεδία).

μ : ευκινησία φορέωνφορτίου.

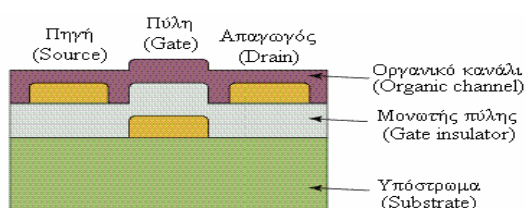
E: το ηλεκτρικό πεδίο.

Η συχνότητα ON/OFF είναι ο ρυθμός μεταξύ πηγής και απαγωγού του FET μεταξύ των ON και OFF καταστάσεων. Αμφότερες οι παράμετροι εξαρτώνται ισχυρά από την τάση που εφαρμόζεται στην πύλη. Στις διατάξεις υγρών κρυστάλλων, για παράδειγμα, χρειάζεται ευκινησία μεγαλύτερη του 0,1 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και συχνότητα ON/OFF μεγαλύτερη του $10^6:1$.

Οι περιορισμοί στην απόδοση των OFET, τίθενται κυρίως από τις χαμηλές ευκινησίες των ηλεκτρονίων ή των οπών στα υλικά του καναλιού. Εξαιτίας μοριακών ταλαντώσεων και μεγάλων ενδομοριακών αποστάσεων (περίπου 0,35nm), η αγωγιμότητα στα οργανικά φιλμ μικρών μορίων καθορίζεται από το ρυθμό μεταπήδησης των ηλεκτρονίων ή οπών μεταξύ των οργανικών μορίων στο κανάλι. Επίσης, η ευκινησία φορέων στα οργανικά φιλμ ημιαγωγών περιορίζεται από την αγωγιμότητα με άλματα φορτίου από ένα

κέντρο φορτίου σε άλλο (hopping) σε περιοχές του υλικού με μεγάλη αταξία, όπως τα περατωτικά όρια των κρυστάλλων.

Σημαντικό ρόλο στη λειτουργία τους παίζουν ακόμη οι ιδιότητες δύο ειδών διεπαφής: οι διεπαφές μεταξύ των ημιαγωγών και των ηλεκτροδίων, όπου η έγχυση φορέων γίνεται από τα ηλεκτρόδια στους ημιαγωγούς και οι διεπαφές μεταξύ των ημιαγωγών και των μονωτών, όπου η μεταφορά φορέων πραγματοποιείται στο στρώμα των ημιαγωγών. Οι ιδιότητες των διεπαφών αυτών καθορίζουν την απόδοση των διατάξεων. Ειδικότερα, ο έλεγχος της μοριακής δομής και η μορφολογία του οργανικού ημιαγωγού στη διεπαφή ημιαγωγού-μονωτή, δηλαδή της περιοχής όπου πραγματοποιείται η μεταφορά φορέων, είναι κρίσιμη για την ενίσχυση της απόδοσης OFETs, αφού η απόδοση των διατάξεων είναι ευαίσθητη στα χαρακτηριστικά των μονωτικών επιφανειών.



Εικόνα: Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ.

Υπολογίζεται, λοιπόν, πως η ευκινησία δεν θα ξεπεράσει κατά πολύ την τιμή του άμορφου πυριτίου. Τα πολυμερή είναι ακόμη πιο αραιά διατεταγμένα, οπότε το όριο στην ευκινησία είναι ακόμη μικρότερο, κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου. Συνεπώς, τα OFET δεν ενδείκνυνται για εφαρμογές που απαιτούν πολύ υψηλές ταχύτητες μεταγωγής (switching speeds). Πάντως, ο τρόπος και οι επιδόσεις των OFET δείχνουν πως μπορούν να φανούν ανταγωνιστικά για τις ήδη υπάρχουσες ή και νέες εφαρμογές των τρανζίστορ πυριτίου που απαιτούν μεγάλη επιφάνεια κάλυψης, ευκαμψία, κατασκευή σε χαμηλές θερμοκρασίες και, κυρίως, χαμηλό κόστος. Η επεξεργασία των υλικών αυτών μπορεί να γίνει σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος (κάτω των 120°C) με λίγο ή καθόλου κενό, ενώ τα ανόργανα ημιαγώγιμα υλικά προϋποθέτουν υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 900°C) και υψηλό κενό.

Εφαρμογές OFET

Οι εφαρμογές των τρανζίστορ πυριτίου που απαιτούν μεγάλη επιφάνεια περιλαμβάνουν διατάξεις μεταγωγής (switching devices) για επίπεδες οθόνες (flat-panel displays, FPD) βασισμένων είτε σε εικονοστοιχεία (pixels) υγρών κρυστάλλων (liquid crystal displays, LCD) ή σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (organic light-emitting diodes, OLED). Προς το παρόν, το υδρογονωμένο άμορφο πυρίτιο (a-Si:H) είναι το σε πιο ευρεία κλίμακα χρησιμοποιούμενο στρώμα στα TFT υποστρώματα (backplanes) των LCD. Για OLED καλύτερων επιδόσεων χρειάζεται η υψηλότερη απόδοση των TFT πολυκρυσταλλικού πυριτίου, αλλά το πεδίο αυτό βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της ανάπτυξης. Τα OFET μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υποστρώματα για επίπεδες οθόνες “ηλεκτρονικού χαρτιού” που βασίζονται σε εικονοστοιχεία που συγκεντρώνουν ηλεκτροφορητικές μικροκάψουλες μελάνης. Άλλες χρήσεις των OFET είναι είτε έξυπνες κάρτες ή ετικέτες ηλεκτρονικής αναγνώρισης, δηλαδή εφαρμογές που δεν απαιτούν υψηλές ταχύτητες μεταγωγής.

Πλεονεκτήματα

Οι λόγοι που μία νέα, σε ερευνητικό ακόμα στάδιο, τεχνολογία, όπως τα OFET, μπορεί να συναγωνιστεί ή και να αντικαταστήσει την ήδη υπάρχουσα, διαδεδομένη τεχνολογία πυριτίου είναι οι εξής :

- Υπερβαίνει τις επιδόσεις της κατεστημένης τεχνολογίας.
- Είναι συμβατά με πλαστικές ουσίες, έτσι ώστε να μπορούν να τυπωθούν πάνω τους.
- Κατασκευάζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (60-120⁰C).
- Μπορούν να κατασκευαστούν με διαδικασίες εναπόθεσης - χωρίς να μειώνονται οι επιδόσεις τους εφόσον παράγονται από οργανικά υλικά - όπως με spin-coating, printing, evaporation διαδικασίες που είναι χαμηλότερου κόστους.
- Έχουν απλούστερη επεξεργασία λόγω της φύσεως των δεσμών μεταξύ των μορίων.
- Παρουσιάζουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών.
- Αν και η διάρκεια ζωής των διατάξεων είναι μικρότερη και ίσως μερικά χαρακτηριστικά είναι υποδεέστερα, μπορεί να προτιμηθούν επειδή είναι πιο αναλώσιμες και αντικαθίστανται πιο εύκολα.

Για να καταστεί η απόδοση των οργανικών ημιαγωγών αποδεκτή, θα πρέπει να ικανοποιούν ορισμένα γενικά κριτήρια που αφορούν στην νέγχυση και τα χαρακτηριστικά των φορέων. Ειδικότερα:

- Τα υψηλότερα κατειλημμένα, καθώς και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (HOMO/LUMO) των μεμονωμένων μορίων (που διαταράσσονται κατά την τοποθέτησή τους σε ένα κρυσταλλικό στερεό) πρέπει να είναι σε επίπεδα όπου οι οπές ή τα ηλεκτρόνια να μπορούν να μεταβούν σε προσिता εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία.
- Η κρυσταλλική δομή του υλικού πρέπει να παρέχει ικανοποιητική επικάλυψη των συνοριακών τροχιακών, ώστε να επιτρέπει αποδοτική μεταπήδηση φορτίων μεταξύ γειτονικών μορίων.
- Το στερεό πρέπει να είναι όσο το δυνατό καθαρότερο,

δεδομένου ότι οι ακαθαρσίες ενεργούν ως παγίδες φορτίων.

- Τα μόρια είναι ευκαταίω να προσανατολίζονται με τους μακρείς άξονες περίπου παράλληλα στο υπόστρωμα FET, δεδομένου ότι η αποδοτικότερη μεταφορά φορέων εμφανίζεται κατά μήκος της κατεύθυνσης της διαμοριακής συσσώρευσης π-π.
- Οι κρυσταλλικές περιοχές του ημιαγωγού πρέπει να καλύπτουν την περιοχή μεταξύ των επαφών της πηγής και της απαγωγού ομοιόμορφα, ως εκ τούτου το υμένιο πρέπει να κατέχει μια μορφολογία όμοια με μονοκρυστάλλου.

Μειονεκτήματα

Τα μειονεκτήματα των οργανικών transistors είναι :

- Παρουσιάζουν μικρότερη απόδοση από ότι τα transistors που βασίζονται στην τεχνολογία πυριτίου.
- Συνήθως δεν λειτουργούν σε κατάσταση αντιστροφής.
- Ιδιαίτερη ευαισθησία στην υγρασία.

Σημαντικές βελτιώσεις μπορούν να συμβούν αν οι οργανικοί ημιαγωγοί προέρχονται από εμβάπτιση σε διαλύματα, μια και οι τιμές της ευκινησίας που προκύπτουν είναι σχετικά συγκρίσιμες με τα OFET που εναποτέθηκαν με κενό (για το πεντακένιο μόνο μία τάξη μεγέθους μικρότερη). Γενικά, έχει αναπτυχθεί τον τελευταίο καιρό ένα πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα κατασκευής ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και οθονών με διάφορες μεθόδους εκτύπωσης, όπως εκτύπωση επί της οθόνης (screen-printing), εκτύπωση ψεκασμού (ink-jet printing) και εκτύπωση μικροεπαφών (microcontact printing). Για τις μεθόδους αυτές, τα οργανικά ημιαγωγιμα υλικά προσφέρουν πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι της συμβατικής τεχνολογίας. Αυτός είναι ένας ακόμη λόγος που ωθεί στην έρευνά τους. Τα οργανικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με εύκολες μεθόδους, όπως επικάλυψη με περιστροφή (spin-

coating), εκτύπωση, εξάχνωση κ.ά.

Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στις επιδόσεις των OFET κατά την τελευταία δεκαετία είναι τεράστια. Έχει φτάσει, μάλιστα, η στιγμή που μία πρώτη εφαρμογή είναι κοντά. Από τους οργανικούς ημιαγωγούς, το πεντακένιο που έχει εναποτεθεί με εξάχνωση σε κενό αποτελεί την οργανική ένωση που υπόσχεται τα περισσότερα, εξαιτίας της πολύ καλά οργανωμένης δομής του, όπως αυτή προκύπτει χάρη στον πλήρη έλεγχο της μεθόδου εναπόθεσης. Καθώς, μάλιστα, αυξάνεται η ανάγκη για πολύ χαμηλού κόστους (αλλά όχι πάντα υψηλής απόδοσης) κυκλώματα, είναι πιθανό μεσοπρόθεσμα η επιφάνεια που θα καλύπτουν τα οργανικά κυκλώματα να ξεπερνά αυτή των κυκλωμάτων πυριτίου, αν και τα τρανζίστορ πυριτίου θα ξεπερνούν σε εξαιρετικό βαθμό τον αριθμό και την απόδοση των οργανικών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία αναλύθηκαν οι ηλεκτρονικές διατάξεις που αναπτύχθηκαν και εξελίχθηκαν τα τελευταία χρόνια παράλληλα με τους ημιαγωγούς. Βασικό πλεονέκτημα των ημιαγωγών αυτών όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα είναι ότι σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά διαθέτουν δύο δρόμους στους οποίους μπορούν να κινηθούν τα ηλεκτρικά φορτία.

Συγκεκριμένα παρουσιάστηκαν ηλεκτρονικές διατάξεις όπως είναι οι δίοδοι, οι οποίοι αποτελούν τη ραχοκοκαλιά του σύγχρονου κόσμου της ηλεκτρονικής, τα τρανζίστορ τα οποία οδήγησαν σε πολλές σχετικές ανακαλύψεις, όπως τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και οι μικροϋπολογιστές. Μπορούμε να σημειώσουμε ότι το τρανζίστορ δεν αναμόρφωσε τη βιομηχανία των υπολογιστών, αλλά τη δημιούργησε και τέλος τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Η τεχνολογία του πυριτίου έχει υπόστρωμα το ίδιο το πυρίτιο που είναι πανάκριβο και επιπλέον είναι άκαμπτο. Τα οργανικά υλικά όμως, υλικά τα οποία έχουν ενώσεις άνθρακα υδρογόνου, μπορούν να έχουν την ιδιότητα του ημιαγωγού επομένως μπορούν να κάνουν ηλεκτρονικά παρόμοια με αυτά που έκανε η τεχνολογία πυριτίου αλλά μπορούν να δώσουν και συμπληρωματικές εφαρμογές εκεί που δεν μπορούσε να δώσει το πυρίτιο, εφόσον ένα πολυμερικό, οργανικό υλικό μπορεί να ολοκληρωθεί με άλλα πολυμερικά υλικά και κυρίως με υποστρώματα πολυμερικά, μπορεί να χτίσει κανείς ολόκληρη την τεχνολογία των ηλεκτρονικών από την αρχή με βάση τις οργανικές ενώσεις όπως έκαναν με το πυρίτιο τις προηγούμενες δεκαετίες και το οποίο είναι μια τεχνολογία πολύ δαπανηρή. Έτσι θα εμφανιστούν ευρύτερα εφαρμογές όπως το ηλεκτρονικό χαρτί, τα φωτοβολταϊκά (σε στέγες, ρούχα, δορυφόρους), οι οθόνες, τα LED κ.τ.λ.

Πλεονεκτήματα των οργανικών ενώσεων που αξίζει να επισημανθούν εκτός από το χαμηλό κόστος είναι η απλή διαδικασία παρασκευής τους, η ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διατάξεις, ακόμα και σε ευκαμπτα υποστρώματα, αλλά και η δυνατότητα επιλογής βασικών χαρακτηριστικών τους, όπως για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης. Για αυτό τον λόγο η μαζική παραγωγή του έχει προοπτικές που το πυρίτιο δεν μπορεί ίσως ποτέ να προσφέρει στην αγορά που τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και πιο απαιτητική.

Σημαντικός παράγοντας κατά τη δημιουργία των εύκαμπτων οργανικών διατάξεων είναι να δημιουργηθούν υλικά φραγμού τα οποία θα προστατεύσουν αυτές τις διατάξεις έτσι ώστε κατά τη χρήση τους να μην υποφέρουν από το νερό, την υγρασία, τον αέρα, το οξυγόνο και να έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Τέλος, θα πρέπει να βρεθεί η τεχνική η οποία θα κάνει μαζική παραγωγή ώστε να παράγουμε χιλιόμετρα εύκαμπτων πολυμερικών υλικών με στόχο την μείωση του κόστους.

Το σημαντικότερο είναι όμως η έρευνα και η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής να μην σταματήσει να αναπτύσσεται στο άμεσο μέλλον αφού μπορεί να επιτευχθεί μια σειρά ανακαλύψεων και εφαρμογών που σίγουρα θα έχουν σαφείς εμπορικούς σκοπούς αλλά θα δώσουν και μια τόνωση στο ήδη βαριά τραυματισμένο περιβάλλον, μιας και ο τομέας που ενάγεται αυτή η τεχνολογία ανήκει στις πράσινες εφαρμογές που είναι πάντα ευπρόσδεκτες στον επιστημονικό κόσμο και δίνουν μια ανάσα ζωής στο περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ
ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Άγις Μ. Παπαδόπουλος, "Οικονομική Ανάλυση Ενεργειακών Συστημάτων", Θεσσαλονίκη.

Α.Τζιόλα / Albert Paul Malvino *Βασική Ηλεκτρονική* / 4η Έκδοση / Εκδόσεις

Α. Τζιόλα / Malvino *Ηλεκτρονική* / 6η Έκδοση / Εκδόσεις

Α. Τζιόλα / Schuler *Εφαρμοσμένα Ηλεκτρονικά* / 3η Έκδοση / Εκδόσεις

Β.Α. Σωτηρόπουλος, "Τεχνική Φυσικών Διεργασιών II Ατμοπαραγωγικές Εγκαταστάσεις (Λέβητες)", Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη 1997

Γκαγτζή Χ. Α., Κατριάδακη Κ. Ι., "Μέτρηση βαθμού απόδοσης φωτοβολταϊκών στοιχείων και μελέτη της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία", διπλωματική εργασία, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Α.Π.Θ., 2008

Γ. Χατζηγιάννου, Ι. Καλλιτίσης, *Χημικά Χρονικά* 5 (1998) 136

Γ. Καρανικολόπουλος, *Χημικά Χρονικά* 3 (2002) 79

Δ. Λαμπρίδης, Π. Ντοκόπουλος, Γ. Παπαγιάννης, "Συστήματα Ηλεκτρικής Ενέργειας", Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2006.

Δ. Μενδρινός, Κ. Καρύτσας, "Γεωθερμία, γεωθερμικές αντλίες θερμότητας, εμπειρία Κ.Α.Π.Ε.", Αθήνα.

Δρ. Κ.Ε.Σαββάκης *Τεχνολογία Υλικών* / 3η Έκδοση / Εκδόσεις ΙΩΝ /

Δρ. Φραγκιαδάκης Ιωάννης / *ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ*.

Δρ. Σαββάκης Κωσταντίνος *Έκδοση II ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ*.

.Ε. Χανιωτάκης, "Modeling and analysis of Water Cooled Photovoltaics", μεταπτυχιακή εργασία, University of Strathclyde, 2005

Ι.Ε.Φραγκιαδάκης, "Φωτοβολταϊκά Συστήματα", Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2007.

Ι.Τρυπαναγνωστόπουλος, Σ.Τσελεπής, Μ. Σουλιώτης, J.K. Tonui, "Σχεδίαση και οικονομικά στοιχεία για υβριδικά φωτοβολταϊκά/θερμικά ηλιακά συστήματα", 3ο Εθνικό Συνέδριο, "Η εφαρμογή των ανανεωσιμων πηγων ενεργειας", Προοπτικές και Προτεραιότητες προς το Στόχο του 2010, 23-25 Φεβρουαρίου 2005, Αθήνα.

Καραγκάκης Κ., "Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία", Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1992.

Κυμάκη Εμμανουήλ Cambridge University, "Organic photovoltaic devices based on conjugated polymers and carbon nanotubes".

Κ. Κωσταντινίδης, Φ. Παπαδημητρακόπουλος M. Galvin, R. L. Opila, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5642.

Σ. Σακκόπουλος, 'Αγωγή-φωτονικά πολυμερή' Πάτρα 1999.

Στεφανος Ν. Μανιας *Ηλεκτρονικά Ισχύος / 3η Έκδοση / Εκδόσεις ΣΥΜΕΩΝ /*

Μελέτη πολυμερικών και υβριδικών υποστρωμάτων και ανάπτυξη λεπτών υμενίων οξειδίου του πυριτίου (Διπλωματική Εργασία)

Κατασκευή και χαρακτηρισμός νανοδιατάξεων ετεροεπαφών με μοριακά και ημιαγωγικά υλικά (Μεταπτυχιακή Εργασία)

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aasmundtveit, K.E. et al., “*Structural aspects of electrochemical doping and dedoping of poly*”(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals* 113 (1), 93-97 (2000).
- Admassie, S., Ingnas, O., Mammo, W., Perzon, E., & Andersson, M.R., “*Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers*”. *Synthetic Metals* 156 (7-8), 614-623 (2006).
- Alvarado, S. F., Seidler, P. F., Lidzey, D. G., and Bradley, D. D. C. (1998). “*Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope*”. *Physical Review Letters*.
- A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 781
- Archer, M. D. and Hill, R. (2001). “*Clean Electricity From Photovoltaics*”. Imperial College Press.
- Adachi, C., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. “*Architectures for efficient electrophosphorescent organic light emitting devices*”. *IEEE, J Selected Topics Quan. Elec.* Vol 8 Apr 2002.
- Aviram, A. & Ratner, M.A., “*Molecular rectifiers*”. *Chemical Physics Letters* 29 (2), 277-283 (1974).
- Antonio Facchetti, “ *π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*”. *Chemistry of Materials* 2011 23 (3),
- A. L. Holt, J. M. Leger, and S. A. Cartera. “*Solid-state electrochromic devices based on poly (phenylene vinylene) polymers*”. (Department of Physics, University of California, Santa Cruz, California)
- A.R. Brown, A. Pomp, C.M. Hart, D.M.d. Leeuw, *Science* 270 (1995) 972
- A. M. Ibrahim, “*New Approach for Photovoltaic Cells Cooling and Its Utilization*”, Ms. Thesis, Cairo University, 1995.
- Bernede, J.C. *Organic photovoltaic cells: History, principle, and techniques*
- Bergene T., Lovvik O.M., “*Model calculations on a flat plate solar heat collectors with integrated solar cells*”, *Solar Energy*, Vol 55, 1995.
- Boman, M. (1995). “*Electronic Structure Calculations of Conjugated Polymers, Metal/Polymer Interfaces, and Fulleride Polymers*”.

Cermak J, Rezek B, Kromka A Synthesis, “*structure, and opto-electronic properties of organic-based nanoscale heterojunctions*”. Source Institute of Physics ASCR

Chow T.T., "Performance analysis of photovoltaic-thermal collector by explicit dynamic model", Solar Energy, Vol 75,2003.

Chow T.T., He W., Ji J., "Hybrid photovoltaic thermosyphon water heating systems for residential application", Sol Energy, 2006.

Christoph J. Brabec *Organic Photovoltaics: Technology and market.*

Doan, V., Tran, V., & Schwartz, B.J., Ultrafast intensity-dependent stimulated emission in conjugated polymers: The mechanism for line-narrowing. Chemical Physics Letters 288 (2-4), 576-584 (1998).

D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1998) 121.

D. Braun, Journ. Polym. Sci.: Part B, *Polym. Phys.* 41 (2003) 2622.

E. A. Katz. “*Potential of Fullerene-Based Materials for the Utilization of Solar Energy.*

Department of Solar Energy and Environmental Physics”, J. Blaustein Institute For Desert Research, Ben-Gurion University of the Negev, Sede Boqer, 84990 Israel

E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga Engineering Department, Cambridge University, Cambridge CB2 1PZ,U.K. “*High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon- nanotube-polymer composites*”.

E.Kymakis, S. Bhattacharyy and G.A.J. Amaratunga “*Photovoltaic cells based on dye functionalized SWCNT*”s. Photovoltaic Park, Technological Institute & Centre for Technological Research of Crete, Estavromenos P.B 140,Heraklion 71500,Crete, Greece. Engineering Department, University of Cambridge, Cambridge CB2 1PZ,U.K.

E. Koudouma E. Kymakis, , I. Franghiadakis² and G. A. J. Amaratunga “*Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells*”. Siemens AG, Corporate Technology, CT MM1,Paul-Gossen-Strasse 100, D-91052 Erlangen, Germany.

Ferraris, J., Cowan, D.O., Walatka Jr, V., & Perlstein, J.H., “*Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex*”. Journal of the American Chemical Society 95 (3), 948-949 (1973).

Forrest, Stephen, Paul Burrows, Mark Thompson. “*The dawn of organic electronics*”. IEEE Spectrum vol 37. Aug 2000.

G.R. Rutten, University Utrecht “*The implementation of carbon nanotubes in solar cells*”.

H. J. Brouwer, V.V. Krasnikov, T.A. Pham, R.E. Gill, P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, *Chemical Physics* 227 (1998)

Jeroen W. G. Wildoer*, Liesbeth C. Venema*, Andrew G. Rinzler†, Richard E. Smalley† & Cees Dekker, "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes".

Josephine B. Lee and Vivek Subramanian. "Organic transistors on fibers: A first step towards electronic textiles". IEEE International Electron Device Meeting, 2003.

Kang SH, Crisp T, Kymissis I, Bulovic V. "Memory effect from charge trapping in layered organic structures". *Applied Physics Letters*. Vol 85 15 Nov 2004.

Kaltebrunner M, White MS, Glowacki ED "Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility". Department of Soft Matter Physics, Johannes Kepler University,

Kim, Myung-Su. "Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance".

K. Sugiyama, D. Yoshimura, E. Ito, T. Miyazaki, Y. Hamatani, I. Kawamoto, Y. Ouchi, K. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1996, 286, 239.

K. Seki, in "Optical Techniques to Characterize Polymer Systems" (Ed: H. Baessler), Elsevier, Amsterdam (1989).

Krebs, F. C., Alstrup, J., Spanggaard, H., Larsen, K., and Kold, E. (2004). "Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate". *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

Krebs, F. C., Carl'e, J. E., Cruys-Bagger, N., Andersen, M., Lilliedal, M. R., and Soren Hvidt, M. A. H. (2005). "Lifetime of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layer in ito-mehppv:pcbm-aluminium devices". *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

K. Mullen, G. Wegner (Eds.), *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim (1998).

M.A. Diaz-Garcia, F. Hide, B.J. Schwartz, M.R. Andersson, Q.B. Pei, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 84 (1997) 455

M. A. Farahat, "Improvement the thermal electric performance of a photovoltaic cell by cooling and concentration techniques", Zagazig University, Zagazig, Egypt

Mihailetchi, V. D., Blom, P. W. M., Hummelen, J. C., and Rispen, M. T. (2003). "Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells". *American Institute of Physics*.

M. Grätzel / *Journal of Photochemistry and Photobiology C*:

Photochemistry Reviews 4 (2003) 145–153

Morita Y., Fujisawa T., Tani T., "Moment performance of photovoltaic/thermal hybrid panel (numerical analysis and exergetic evaluation)", Electrical Engineering in Japan, 2000.

Neamen, C. A. (1992). "Semiconductor physics and devices".

Nelson, J. (2003). "The Physics of Solar Cells". Imperial College Press.

R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, E.G.J. Staring, R.N. Marks, C. Taliani, L. B. Smilowitz, "Conjugated Polymers: Modern Electronic Materials" Circuits and Devices (1994).

Reese, Colin, Mark Roberts, Mang-mang Ling, and Zhenan Bao. "Organic thin film transistors". Materials Today. Sept 2004

Shah, A., Tscharnner, R., Wyrsh, N., and Keppner, H. (1999). Photovoltaic technology: "The case for thin-film solar cells". Science Vol 285.

Spanggaard, H. and Krebs, F. C. (2004). "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics".

S. M. Sze, "Semiconductor devices: Physics and Technology", 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1985).

Szent-Gyorgyi, A., "Towards a new biochemistry" Science 93 (2426), 609-611 (1941).

S.V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellerman, Z.V. Vardeny, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1371.

T. M. Brown, F. Cacialli, Journ. Polym. Sci.: Part B: "Polymer Physics", 41 (2003) 2694.

W.R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Bredas, Physics Reports 319 (1999) 231-251 V. Saxena, B. D. Malhotra Current Applied Physics 3 (2003) 293.

W. R. Salaneck, S. Stafström, J. L. Bredas, Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces: "Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting Devices", Cambridge University Press, Cambridge (1996).

Y. Tripanagnostopoulos, Th. Nousia and M. Souliotis, "Hybrid PV-ICS systems". WREC, Florence, Italy, Sept 20-25-1998. Sandnes B., Rekstad J., "A photovoltaic / thermal (PV/T) collector with a polymer absorber plate. Experimental study and analytical model", Solar Energy, 2002.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

<http://www.sunblog.org>

<http://www.econews.gr/>

<http://www.materials.uoc.gr/>

www.eugenfound.edu.gr/frontoffice

<http://www.selasenergy.gr/fundamentals.php>

http://www.elke.teicrete.gr/LinkClick.aspx?fileticket=M_PN6BSc9QY%3D&tabid=670

<http://www.infogenesis.gr/modules.php?name=News&file=article&sid=130>

<http://www.physics.ntua.gr/>

<http://helios.teiath.gr/patheogk/anadromh.htm>

<http://www.lib.ntua.gr/>

http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/1137/4/chaidogiannosg_transistor.p%20df

<http://nefeli.lib.teicrete.gr/>

http://courseware.mech.ntua.gr/m100001/mathimata/D2_Hmiagogoi_2.pdf

www.inout.gr/attachment.php?attachmentid=7009&d

http://www.hep.upatras.gr/class/download/ais_mik_sis_sil_ded/sensornotes.pdf

<http://techtteam.gr/forum/topic/95964-aytomatismos/>

<http://technologein.pathfinder.gr/olatronics/>

<http://edu.demokritos.gr/ge/>

<http://www.terapad.com/>

<http://el.wikipedia.org>

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>

http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/1137/4/chaidogiannosg_transistor.p df

http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/2027.42/62335/1/myungsu_1.pdf

<http://ocw.mit.edu/index.htm>

<http://researchweb.watson.ibm.com/journal/rd45-1.html>

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.1088/full>

<http://www.leithner.de/>

<http://www.sigmaaldrich.com/european-export.html>

<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

<http://www.hbcnetbase.com/>

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/552905/solar-energy>

<http://www.adsdyes.com/>