

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ



Πτυχιακή διατριβή

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ιορδάνια Κωνσταντίνου

Λεμεσός 2011

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Πτυχιακή διατριβή

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ιορδάνια Κωνσταντίνου

Επιβλέπων καθηγητής Στέλιος Χούλης

Λεμεσός 2011

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Κωνσταντίνου Ιορδάνια, 2011

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέπων καθηγητή μου κο. Στέλιο Χούλη για την ανάθεση της εργασίας, τη συνεχή καθοδήγηση του και τις υποδείξεις του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτωρ Μάριο Νεοφύτου και το μεταδιδακτορικό συνεργάτη Χρίστο Χώχο για τη βοήθεια τους κατά το πειραματικό μέρος της εργασίας μου και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσαν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά έχουν προσελκύσει τεράστια προσοχή από την ακαδημαϊκή κοινότητα λόγω της δυνατότητας τους να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με χαμηλό κόστος χωρίς να επιβαρύνουν με οποιοδήποτε τρόπο το περιβάλλον. Ανάμεσα στις ιδιότητες που τα κάνουν να ξεχωρίζουν είναι επίσης το μικρό τους βάρος, η ελαστικότητα τους και η δυνατότητα εύκολης μαζικής παραγωγής τους. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία αναλύονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των Bulk Heterojunction (BHJ) Οργανικών Φωτοβολταϊκών (OPV's) καθώς και διάφοροι μέθοδοι με τους οποίους αυτά μπορούν να κατασκευαστούν σε εργαστηριακό περιβάλλον. Επίσης, αναφορά γίνεται στις βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους, και στο πως οι ιδιότητες αυτών των υλικών καθορίζουν την λειτουργία των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Σαν ενεργή περιοχή χρησιμοποιήθηκε το μίγμα P3HT:PCBM και σαν ενδιάμεσο στρώμα το PEDOT:PSS. Ακολούθως, στο πειραματικό μέρος της εργασίας, γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς των ενεργών περιοχών των συσκευών ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία της ενεργής περιοχής των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Την παρούσα διατριβή απασχόλησε η επίδραση των πιο ευρέως διαδεδομένων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, διαλυτών οι οποίοι είναι το χλωροβενζόλιο(CB), το όρθο-διχλωροβενζόλιο (ODCB) και το όρθο-ξυλόλιο (OX) στην ενεργή περιοχή των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Παράμετροι όπως το πάχος του υμενίου, καθώς και η ποιότητα του εναποτιθέμενου υμενίου μελετήθηκαν σε βάθος. Τα υμένια δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο εναπόθεσης Doctor Blading. Διαφορετικοί παράμετροι εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκαν ώστε να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για τον κάθε διαλύτη. Τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται αφορούν βέλτιστες συνθήκες κατασκευής υμενίων με σκοπό την επίτευξη βέλτιστου πάχους υμενίου και βέλτιστης ποιότητας υμενίου.

ABSTRACT

Plastic solar cells have attracted enormous attention due to their potential in attributing to the energy production, being light weighted, flexible and produced in a cheap and environmentally friendly way. In this thesis the major working principles of bulk heterojunction solar cells are analyzed, as well as, fabrication techniques used in research laboratories and mass production. Materials used in the fabrication process of OPV's and how their properties determine the efficiency of the cells, are also mentioned in this thesis. P3HT:PCBM blend was used as active layer. PEDOT:PSS was used as the interfacial layer between the anode and the photoactive blend. In the experimental part of the dissertation, the behavior of active layers has been studied concerning the solvent used in the fabrication of the active layer blend. Orthodichlorobenzene (ODCB), chlorobenzene (CB) and ortho-xylene (OX) were used for the dilution of the active layer blend. Moreover, the active layer's quality and thickness were observed and calculated respectively. Doctor blading was used for the layers` deposition. Various blading parameters were used in order to determine the optimum deposition conditions resulting to optimum thickness and layer quality for each of the solvents used. Blading parameters for the interfacial layer were also studied. As a conclusion, optimum blading parameters were determined, leading to optimum layer quality and thickness.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ABSTRACT	vii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xi
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xiii
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xv
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	xvi
1 Εισαγωγή στα Φωτοβολταϊκά Συστήματα.....	1
1.1 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	1
1.2 Ιστορική Αναδρομή Φωτοβολταϊκών Στοιχείων.....	3
2 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών	5
2.1 Οργανικά Υλικά και Φωτοβολταϊκά	5
2.2 Single layer Οργανικά Φωτοβολταϊκά	6
2.3 Bilayer Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	7
2.4 Bulk Heterojunction Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	8
2.5 Αρχή Λειτουργίας των Οργανικών Bulk Heterojunction Φωτοβολταϊκών Κελιών .	9
3 Οργανικά Ηλεκτρονικά Υλικά	11
3.1 Δέκτης Ηλεκτρονίων	11
3.2 Δότης Ηλεκτρονίων	12
3.3 Μίγμα Δότη/Δέκτη Ηλεκτρονίων.....	13
3.4 Τεχνικές Εναπόθεσης	14
3.4.1 Spin Coating	14
3.4.2 Doctor Blading	15

3.4.3	Roll – to – Roll Processing.....	17
3.5	Επίδραση Διαλυτών.....	17
3.6	P3HT:PCBM state of the art.....	18
3.7	Υπόστρωμα και Ηλεκτρόδια	19
3.7.1	Ηλεκτρόδιο Ψηλού Έργου Εξαγωγής	19
3.7.2	Ενδιάμεσο Στρώμα	19
3.7.3	Ηλεκτρόδιο Χαμηλού Έργου Εξαγωγής	20
4	Πειραματικό Μέρος	21
4.1	Προετοιμασία Υποστρώματος.....	21
4.2	Δημιουργία διαλύματος και εναπόθεση PEDOT:PSS.....	21
4.3	Δημιουργία Διαλύματος και Εναπόθεση P3HT:PCBM	27
4.3.1	Διάλυση σε χλωροβενζόλιο	27
4.3.2	Διάλυση σε όρθο-διχλωροβενζόλιο.....	29
4.3.3	Διάλυση σε όρθο-ξυλόλιο	31
4.4	Είδη ατελειών υμενίων κατά την εναπόθεση	33
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ/ ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	34
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	37

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Διαλύτες και οι Ιδιότητες τους.....	18
Πίνακας 2: Εναπόθεση PEDOT:PSS με σταθερή θερμοκρασία 50 °C και όγκο 50 μ L	22
Πίνακας 3: Εναπόθεση PEDOT:PSS με σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης 15 mm/s και όγκο διαλύματος 50 μ L.....	23
Πίνακας 4: Εναπόθεση PEDOT:PSS με σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης 15 mm/s και θερμοκρασία υποστρώματος 50 °C	24
Πίνακας 5: Ποσότητες υλικών στο διάλυμα P3HT:PCBM/CB	28
Πίνακας 6: Συνθήκες εναπόθεσης διαλύματος P3HT:PCBM/CB και πάχος υμενίου.....	28
Πίνακας 7: Συνθήκες εναπόθεσης διαλύματος P3HT:PCBM/ODCB και πάχος υμενίου	30
Πίνακας 8: Συνθήκες εναπόθεσης διαλύματος P3HT:PCBM/ο-ξυλόλιο και πάχος υμενίου .	31
Πίνακας 9: Βέλτιστες Συνθήκες Εναπόθεσης για CB σαν διαλύτη	34
Πίνακας 10: Βέλτιστες Συνθήκες Εναπόθεσης για ODCB σαν διαλύτη	35
Πίνακας 11: Βέλτιστες Συνθήκες Εναπόθεσης για OX σαν διαλύτη.....	35

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Το ηλιακό φάσμα	1
Εικόνα 2: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο	2
Εικόνα 3: (α) Συζυγιακοί δεσμοί οργανικών πολυμερών (β) Ενεργειακές ζώνες.....	6
Εικόνα 4: (α) Single Layer OPV (β) Bilayer OPV (γ) BHJ OPV	6
Εικόνα 5: Bi-layer δομή οργανικών φωτοβολταϊκών	8
Εικόνα 6: Bulk heterojunction μίγμα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων. Τα πράσινα βέλη αντιπροσωπεύουν την κίνηση ηλεκτρονίων ενώ τα κόκκινα βέλη δείχνουν την κίνηση οπών.9	
Εικόνα 7: Αρχή λειτουργίας ενός bulk heterojunction.....	10
Εικόνα 8: Δομή bulk heterojunction OPV.....	11
Εικόνα 9: Χημική δομή και ενεργειακό διάγραμμα PCBM.....	11
Εικόνα 10: Πάνω: Χημική δομή P3HT. Κάτω: Ενεργειακό διάγραμμα P3HT	12
Εικόνα 11: Ενεργειακό διάγραμμα ενός BHJ φωτοβολταϊκού	13
Εικόνα 12: Συσκευή εναπόθεσης Spin Coating.....	15
Εικόνα 13: Διαδικασία εναπόθεσης με Spin Coating (α) Εναπόθεση διαλύματος και περιστροφή (β) Εναποτιθέμενο υμένιο.....	15
Εικόνα 14: Συσκευή εναπόθεσης DoctorBlading.....	16
Εικόνα 15: Διαδικασία εναπόθεσης με Doctor Blading.....	16
Εικόνα 16: Roll-to-Roll Processing.....	17
Εικόνα 17: Χημική δομή οργανικών διαλυτών. Αρχίζοντας από αριστερά CB, OX, ODCB	18
Εικόνα 18: Θεωρητικό μοντέλο υπολογισμού αποδόσεων βασισμένο στις ενεργειακές στάθμες του δότη και δέκτη καθώς και στο ενεργειακό χάσμα του δότη.....	19
Εικόνα 19: Η χημική δομή των PEDOT και PSS.....	20
Εικόνα 20: Προφίλομετρία.....	22
Εικόνα 21: Πάχος υμενίου σε συνάρτηση με τη ταχύτητα εναπόθεσης	23

Εικόνα 22: Πάχος υμενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος.....	24
Εικόνα 23: Πάχος υμενίου συναρτήσει του όγκου διαλύματος.....	25
Εικόνα 24: Συσσωμάτωμα υλικού και ακαθαρσίες κατά την εναπόθεση PEDOT:PSS.....	26
Εικόνα 25: Ανομοιομορφία εναποτιθέμενου υμενίου PEDOT:PSS.....	26
Εικόνα 26: Αριστερά: Καθαρισμένο υπόστρωμα πριν την εναπόθεση, Δεξιά: Υμένιο PEDOT:PSS.....	27
Εικόνα 27: Πάνω δεξιά και αριστερά: 25mm/s, 50°C – ανομοιομορφίες στην εναπόθεση. Κάτω αριστερά: 25 mm/s, 75 °C. Κάτω δεξιά: υμένιο βέλτιστου πάχους και απαλλαγμένο από ατέλειες: 20mm/s, 65 °C.....	29
Εικόνα 28: Αριστερά: Βέλτιστη εναπόθεση P3HT:PCBM/ODCB, 15mm/s, 85 °C. Δεξιά: Εναπόθεση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.....	30
Εικόνα 29: Πάνω: Βέλτιστο υμένιο. Κάτω: Ανομοιομορφία στην εναπόθεση.....	32
Εικόνα 30: (α) Συσσωμάτωμα μη διαλυμένου υλικού, (β) Ανομοιόμορφη εξάτμιση διαλύτη, (γ) Ανομοιομορφία εναπόθεσης, (δ) Σωματίδιο από την ατμόσφαιρα.....	33

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

BHJ	Bulk Heterojunction
D/A	Donor/Acceptor – Δότης/Δέκτης
OPV's	Organic Photovoltaics - Οργανικά Φωτοβολταϊκά
CB	Χλωροβενζόλιο
ODCB	Όρθο-διχλωροβενζόλιο
OX	Όρθο-ξυλόλιο
KWh	Kilo Watt ανά ώρα
UV	Υπεριώδης ακτινοβολία
PCE	Power Conversion Efficiency – Απόδοση Μετατροπής Ισχύος
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Χαμηλότερο κενό μοριακό τροχιακό
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – Υψηλότερο καταλυμένο μοριακό τροχιακό
eV	Ελεκτονιοβόλτ
PCBM	Phenyl C61 - butyric acid methyl ester – Φουλερένιο (6,6)
P3HT	Hexyl (poly3 hexyl thiophene)
CdS	Cadmium sulphide - Σουλφίδιο καδμίου
GaAs	Gallium arsenide
CdTe	Cadmium telluride - Τελλουριούχο κάδμιο
InP	Indium phosphide – Φωσφίδιο ίνδιου
IPA	Ισοπροπανόλη
PEDOT	Poly(ethylene dioxythiophene)
Si	Πυρίτιο
PSS	Polystyrene sulphonic acid

Φ/B	Φωτοβολταϊκά
n-type	Negative-type – Αρνητικού τύπου
p-type	Positive-type – Θετικού τύπου
ITO	Indium Tin Oxide – Οξείδιο Ινδίου Κασσιτέρου
Ag	Ασήμι
LiF	Φθοριούχο Λίθιο
Al	Αλουμίνιο
PV	Perylene tetracarboxylic
CuPc	Copper phthalocyanine
nm	Νανόμετρα
mm	Μιλίμετρα
C60	Buckminsterfullerene
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
NREL	National Renewable Energy Laboratory

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

Petawatts	10^{15} Watts
Bulk Heterojunction	Ετεροεπαφή όγκων
Doctor Blading	Συσκευή εναπόθεσης υμενίων με χρήση λεπίδας
Spin Coating	Συσκευή εναπόθεσης υμενίων με περιστροφή
Single Layer	Ενεργή περιοχή ενός στρώματος
Bilayer	Ενεργή περιοχή δύο στρωμάτων
p-n junction	Επαφή θετικά – αρνητικά εμπλουτισμένης περιοχών
Roll –to- Roll	Διαδικασία εκτύπωσης σε φύλλα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

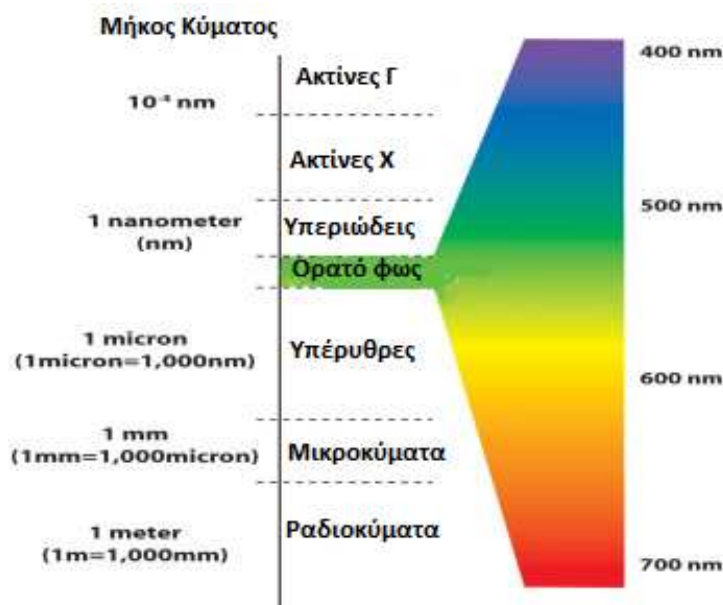
Μετά τη βιομηχανική επανάσταση του 19ου αιώνα και τη ραγδαία ανάπτυξη που ακολούθησε έρχεται να πάρει σειρά μια «ενεργειακή επανάσταση» η οποία, μέσω εναλλακτικών πηγών ενέργειας, στόχο έχει να μειώσει τη χρήση ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας με τρόπους φιλικούς προς το περιβάλλον. Σύμφωνα με το Αμερικάνικο εργαστήριο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (NREL), το 2010 η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας έφτασε τις 21 τρισεκατομμύρια KWh ενώ ο αριθμός αυτός υπολογίζεται να αυξηθεί κατά 45% μέχρι το 2035. Η συνολική ισχύς της ενέργειας που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα της γης από τον ήλιο υπολογίζεται στα 174 petawatts. Η εκμετάλλευση αυτής της τεράστιας ποσότητας ενέργειας από τον ήλιο για την παραγωγή ηλεκτρισμού έδωσε το έναυσμα για την δημιουργία και ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συστημάτων, δημιουργώντας ταυτόχρονα και μεγάλες προσδοκίες για «πράσινη», ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον ενέργεια. Σήμερα, η πιο κοινή μορφή φωτοβολταϊκών συστημάτων διαθέσιμων στο εμπόριο είναι φτιαγμένη από κρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο των οποίων οι αποδόσεις φτάνουν το 24% (Green et al. 2005a). Η λειτουργία των συμβατικών p-n junction Φ/Β πυριτίου είναι βασισμένη σε μια διεπιφάνεια θετικά (p-type) και αρνητικά (n-type) ντοπαρισμένου πυριτίου. Το ντοπαρίσμα αυτό γίνεται με προσθήκη προσμίξεων ατόμων από την III και V ομάδα του περιοδικού πίνακα στο πυρίτιο (Si). Ωστόσο, η χρήση των διατάξεων αυτών περιορίζεται λόγω του υψηλού κόστους, τόσο των πρώτων υλών όσο και της διαδικασίας παραγωγής τους, αλλά και της μειωμένης διάρκειας ζωής τους η οποία τα καθιστά ασύμφορα στην εφαρμογή. Η ανάγκη αυτή για μείωση του κόστους οδήγησε στην αναζήτηση εναλλακτικών πρώτων υλών και διαδικασιών παραγωγής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Θέμα της παρούσας διπλωματική μελέτης είναι η δημιουργία φωτοβολταϊκών συστημάτων βασισμένων σε διαλύματα οργανικών ηλεκτρονικών υλικών, και πιο συγκεκριμένα συζυγιακών πολυμερών. Εν αντιθέσει με τα συμβατικά, τα οργανικά φωτοβολταϊκά λειτουργούν βασισμένα σε μια ενεργή περιοχή, η οποία αποτελείται από ένα μίγμα ενός δέκτη και ενός δότη ηλεκτρονίων. Στις διεπιφάνειες μεταξύ δέκτη και δότη ηλεκτρονίων γίνεται διάσπαση των εξιτονίων, τα οποία δημιουργούνται από τα προσπίπτοντα φωτόνια, και διαχωρισμός τους σε ηλεκτρικά φορτία. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα προσφέρουν φτηνή ενέργεια, συμβατή με το περιβάλλον, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από πρωτοποριακές, για την αγορά φωτοβολταϊκών

συστημάτων, ιδιότητες όπως μικρό βάρος, ελαστικότητα, εύκολη επεξεργασία σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία συνεισφέρει αισθητά και στη μείωση του κόστους, και ευκολία στην μαζική παραγωγή.

1 Εισαγωγή στα Φωτοβολταϊκά Συστήματα

1.1 Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

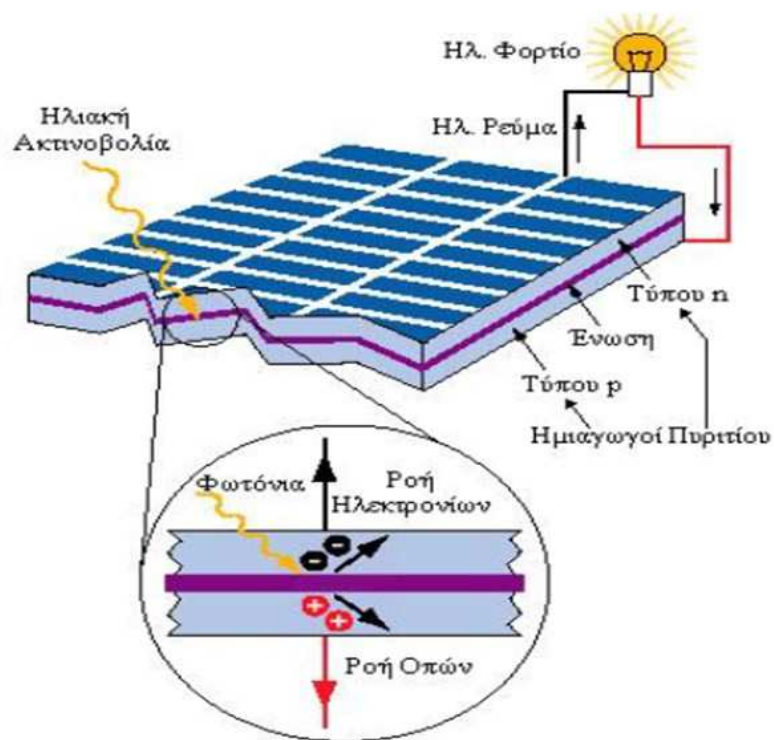
Τα φωτοβολταϊκά συστήματα παράγουν χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια μέσω πολλαπλών βημάτων μετατροπής της ηλιακής ενέργειας που απορροφούν από τον ήλιο. Το προσπίπτον ηλιακό φως αποτελείται από πακέτα ενέργειας τα οποία αποκαλούνται φωτόνια και των οποίων η ενέργεια εξαρτάται από τη συχνότητα εκπομπής του φωτός ή πιο απλά από το χρώμα του. Το ηλιακό φάσμα αποτελείται από τρεις περιοχές, την υπεριώδη ακτινοβολία, το ορατό φως και την υπέρυθη ακτινοβολία. Μόνο το 30% της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην ορατή περιοχή ενώ πάνω από 50% της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην υπέρυθη περιοχή. Τα φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους φωτός καθώς και του ορατού φάσματος έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να αντλήσουν ηλεκτρόνια σε ημιαγώγιμα υλικά και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε επαρκή παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων.



Εικόνα 1: Το ηλιακό φάσμα

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Edmund Becquerel, ένα Γάλλο πειραματικό φυσικό ο οποίος διενεργούσε πειράματα με ένα ηλεκτρολυτικό κελί το οποίο αποτελείτο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ο Edmund Becquerel ανακάλυψε ότι συγκεκριμένα μέταλλα παρήγαγαν μικρές ποσότητες ηλεκτρικού ρεύματος όταν εκτίθονταν

στο φως. Το 1905 ο Einstein εξήγησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, γεγονός που έθεσε τις βάσεις για τη θεωρητική κατανόηση του φαινομένου. Σύμφωνα με τη θεωρία του Einstein, όταν φωτόνια στη UV περιοχή εκπέμπονται σε μια μεταλλική επιφάνεια, ελεύθερα ηλεκτρόνια δραπετεύουν από την επιφάνεια προς την ατμόσφαιρα λόγω διεγερτικής ενέργειας που παίρνουν από το προσπίπτον φως. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Στις φωτοβολταϊκές συσκευές, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και η παραγόμενες οπές συλλέγονται ξεχωριστά και δημιουργούν διαφορά δυναμικού.



Εικόνα 2: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Η φωτοβολταϊκή διαδικασία αποτελείται από τέσσερα στάδια: Απορρόφηση φωτός, δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων, μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων και συλλογή ηλεκτρικών φορτίων (Forrest 2005). Βασική προϋπόθεση ώστε να υπάρξει απορρόφηση φωτός είναι η παρουσία ημιαγωγικών ιδιοτήτων στο υλικό. Τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης εξαρτώνται μεταξύ άλλων από τα «μονοπάτια» μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων και από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγικού υλικού.

Όταν ένα προσπίπτον φωτόνιο κτυπά ένα ηλεκτρόνιο στη θεμελιώδη κατάσταση οι ανόργανοι ημιαγωγοί δημιουργούν ελεύθερα φορτία. Ωστόσο, στους οργανικούς ημιαγωγούς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια δημιουργούν εξιτόνια, ένα ζεύγος ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής. Για να γίνει ένα φωτοβολταϊκό κελί αποδοτικό, στοιχείο κλειδί αποτελεί η διάσπαση του εξιτονίου αφού η ενέργεια του δεσμού που συγκρατεί το διεγερμένο ηλεκτρόνιο με την οπή είναι μεγάλη στους οργανικούς ημιαγωγούς (Knupfer 2003). Μόλις το εξιτόνιο διασπαστεί, σειρά παίρνει η διαδικασία μεταφοράς των ηλεκτρικών φορτίων στα ηλεκτρόδια και η διαδικασία συλλογής τους σε αυτά.

1.2 Ιστορική Αναδρομή Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Το 1879 οι William Adams και Richard Day παρατήρησαν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε ένα δείγμα σεληνίου τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Αυτή αποτέλεσε την πρώτη φωτοβολταϊκή συσκευή. Είκοσι χρόνια αργότερα, ο Charles Fritts ανέπτυξε το πρώτο φωτοβολταϊκό μεγάλου εμβαδού. Καθεμία από αυτές τις πρώιμες συσκευές αποτελείτο από μια δομή μεταλλικού ηλεκτροδίου/ ημιαγωγού/ ημιδιάφανου λεπτού μεταλλικού ηλεκτροδίου, αλλά η απόδοση των συσκευών αυτών δεν ξεπερνούσε το 1%. Χρειάστηκε να περάσει σχεδόν μισός αιώνας ώστε οι φωτοβολταϊκές συσκευές να γίνουν πιο αποδοτικές και να βρουν τις πρώτες τους πρακτικές εφαρμογές. Το 1954, τα Bell Labs κατασκεύασαν το πρώτο φωτοβολταϊκό κελί πυριτίου το οποίο λειτουργούσε βασισμένο σε μια διεπιφάνεια θετικού και αρνητικού ντοπαρισμένου πυριτίου και το οποίο σημείωσε απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) 6% (Lorenzo 1994). Ενθουσιασμένοι από το καταπληκτικό αυτό επίτευγμα, η εφημερίδα *New York Times* προέβλεψε ότι τα φωτοβολταϊκά θα καταφέρουν να εκμεταλλευτούν την «απεριόριστη ενέργεια του ήλιου». Γύρω στο 1958 έκαναν την εμφάνιση τους τα πρώτα φωτοβολταϊκά κελιά φτιαγμένα από cadmium sulphide (CdS), gallium arsenide (GaAs), cadmium telluride (CdTe), και indium phosphide (InP). Κάθε μια από αυτές τις τεχνολογίες έχει φυσικά και τα δικά της μειονεκτήματα μεταξύ των οποίων είναι το ψηλό κόστος παραγωγής, οι μειωμένες ποσότητες πρώτων υλών και η τοξικότητα τους. Έτσι, τα φωτοβολταϊκά κελιά πυριτίου αποτελούσαν αναμφισβήτητα την καλύτερη επιλογή (Anderson 2001).

Κατά τη δεκαετία του '70, μια κρίση στα πετρελαιοειδή προέτρεψε την ανάπτυξη της έρευνας γύρω από τη φωτοβολταϊκή τεχνολογία, η οποία τελικά κατάφερε να βελτιώσει την απόδοση των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Η έρευνα αυτή κινήθηκε γύρω από την φυσική των συσκευών και στις διαδικασίες επεξεργασίας και παραγωγής τους. Παρόλα αυτά, τη

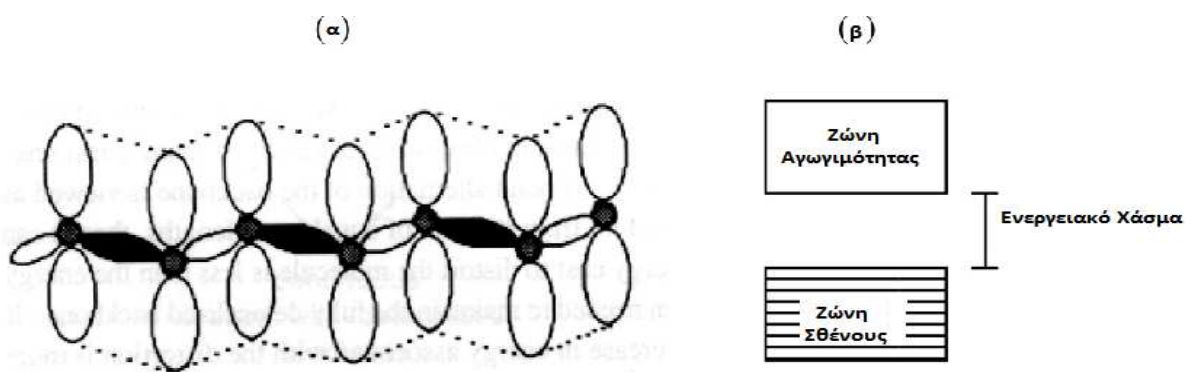
δεδομένη χρονική στιγμή, τα κόστη παραγωγής των συστημάτων αυτών ήταν τόσο ψηλά όσο η τιμή των πετρελαιοειδών πράγμα που τα καθιστούσε οικονομικά ασύμφορα (Green 1990). Κατά τις δεκαετίες '90 και 2000, το ενδιαφέρον γύρω από το θέμα των φωτοβολταϊκών επεκτάθηκε ακόμα περισσότερο. Σήμερα, η πιο κοινή μορφή φωτοβολταϊκών συστημάτων διαθέσιμων στο εμπόριο είναι φτιαγμένη από μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, των οποίων οι αποδόσεις φτάνουν μέχρι το 24% (Green et al. 2005b).

Βάση για την ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσε η ανακάλυψη του φαινομένου αγωγιμότητας σε οργανικές ουσίες εμπλουτισμένες με αλογόνα το 1954 (Bryce 1991). Στα χρόνια που ακολούθησαν πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη γύρω από ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων σε μικρά οργανικά μόρια. Κατά το τέλος της δεκαετίας του '70 και τις αρχές της δεκαετίας του '80 εδραιώθηκαν οι πρώτες ερευνητικές δραστηριότητες στο πεδίο των οργανικών ημιαγωγών. Την περίοδο εκείνη, ανακαλύφθηκε η αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου, ενός πολυμερούς εμπλουτισμένου με αλογόνα και χάρισε στους δημιουργούς του Shirakawa, Heeger και MacDiarmid το Νόμπελ Χημείας το 2000 (Shirakawa et al. 1977). Το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό που κατασκευάστηκε είχε σαν βάση μια ενεργή περιοχή η οποία αποτελείτο από ένα μόνο υλικό εναποθετημένο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια με διαφορετικό έργο εξαγωγής. Η εισαγωγή ενός δεύτερου οργανικού ημιαγωγίμου στρώματος έγινε στα μέσα περίπου της δεκαετίας του '80 από τον Tang φτάνοντας σε απόδοση 1%, παρόλο που λέγεται ότι τέτοιες συσκευές είχαν ήδη δημιουργηθεί από τα τέλη της δεκαετίας του '70 (Shaheen et al. 2001). Στην αρχή της δεκαετίας του '90, μια καινούρια δομή συσκευής συστήθηκε στον τομέα αυτόν, η οποία στόχο είχε να απαλείψει προβλήματα τα οποία αφορούσαν το μικρό μήκος διάχυσης των εξιτονίων, πριν την επανασύνδεση του με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ή θερμότητα, καθώς και το απαιτούμενο πάχος των στρωμάτων ώστε να απορροφούν μεγαλύτερο αριθμό φωτονίων. Αυτή η δομή συσκευής ονομάστηκε “bulk heterojunction” (BHJ) (Yu et al. 1995). Περισσότερες λεπτομέρειες για τη δομή αυτή βρίσκονται στην παράγραφο 2.4. Λίγο αργότερα, το 1995, έγινε η πρώτη εμφάνιση των BHJ φωτοβολταϊκών συστημάτων με αποδόσεις κάτω από 1%. Η έρευνα στον τομέα των bulk-heterojunction οργανικών φωτοβολταϊκών συνεχίζεται μέχρι και σήμερα με το παγκόσμιο ρεκόρ απόδοσης να φτάνει το 8,3% από την Konarka power plastic ®.

2 Αρχή Λειτουργίας Οργανικών Φωτοβολταϊκών

2.1 Οργανικά Υλικά και Φωτοβολταϊκά

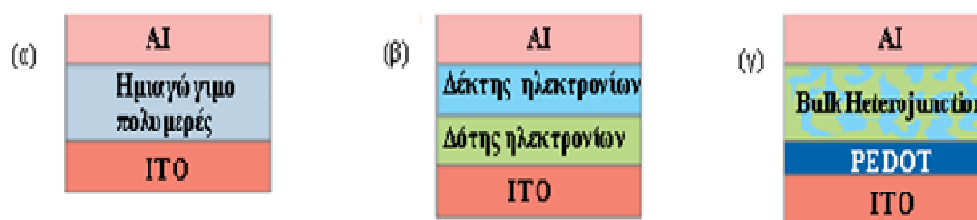
Τα οργανικά υλικά έχουν την δυνατότητα να δημιουργήσουν μια μακροπρόθεσμη τεχνολογία η οποία είναι οικονομικά συμφέρουσα για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας βασισμένη σε περιβαλλοντική ασφάλεια και ανεξάντλητες πρώτες ύλες. Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν χαμηλότερο κόστος από τους συμβατικούς ανόργανους και μπορούν να έχουν πολύ μεγάλους συντελεστές οπτικής απορρόφησης πράγμα που δηλώνει τη δυνατότητα παραγωγής πολύ λεπτών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ανάμεσα στα άλλα χαρακτηριστικά που καθιστούν τα οργανικά υλικά ελκυστικά είναι και η δυνατότητα δημιουργίας ελαστικών συσκευών, σε χαμηλές θερμοκρασίες με roll-to-roll διαδικασίες εκτύπωσης (Goetzberger, Hebling & Schock 2003). Η δυνατότητα χρήσης ελαστικών υποστρωμάτων σε διαδικασίες εκτύπωσης υψηλών ταχυτήτων μπορεί εύκολα να μειώσει το κόστος ισοζυγίου των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων πράγμα που οδηγεί σε πολύ μικρούς χρόνους απόσβεσης τόσο της ενέργειας παραγωγής όσο και του κόστους παραγωγής. Η ηλεκτρονιακή δομή όλων των οργανικών ημιαγωγών είναι βασισμένη σε συζυγιακά π-ηλεκτρόνια. Μια συζυγιακή οργανική δομή είναι βασισμένη σε μια εναλλαγή μεταξύ απλού και διπλού δεσμού μεταξύ ανθράκων. Οι απλοί δεσμοί είναι γνωστοί σαν σ-δεσμοί και οι διπλοί δεσμοί περιέχουν τόσο σ-δεσμούς όσο και π-δεσμούς. Τα π-ηλεκτρόνια είναι πολύ πιο ευκίνητα από τα σ-ηλεκτρόνια και μπορούν να πηδούν ανάμεσα στα άτομα άνθρακα χάρη στην αμοιβαία επικάλυψη των π-τροχιακών κατά μήκος της συζυγιακής οδού. Τα π-τροχιακά είναι είτε κενά και ονομάζονται LUMO ή αλλιώς ζώνη αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς, είτε είναι πλήρεις με ηλεκτρόνια και ονομάζονται HOMO ή αλλιώς ζώνη σθένους. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ του HOMO και του LUMO κυμαίνεται μεταξύ 1 με 4 eV. Τα συστήματα των π-ηλεκτρονίων έχουν όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά και ιδιότητες για φωτοβολταϊκές εφαρμογές όπως απορρόφηση φωτός, δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων και μεταφορά τους. Ένα τυπικό οργανικό φωτοβολταϊκό κελί περιλαμβάνει ένα φωτοενεργό στρώμα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων διαφορετικού δυναμικού. Το φωτοενεργό υλικό είναι βασισμένο σε single layer, bi-layer ή σε BHJ δομές. Κατά την απορρόφηση φωτός δημιουργούνται ηλεκτρικά φορτία μέσα στο φωτοενεργό στρώμα και λόγω παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται λόγω των διαφορετικών δυναμικών των ηλεκτροδίων, τα φορτία αυτά μεταφέρονται και συλλέγονται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.



Εικόνα 3: (α) Συζυγιστικοί δεσμοί οργανικών πολυμερών (β) Ενεργειακές ζώνες

2.2 Single Layer Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, τα πρώτα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά που κατασκευάστηκαν αποτελούνταν από ένα και μόνο στρώμα ενός φωτοενεργού υλικού ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια διαφορετικού δυναμικού, ένα εκ των οποίων ήταν διάφανο ώστε να μπορεί να περνά η ηλιακή ακτινοβολία και να φτάνει στο φωτοευαίσθητο στρώμα. Αυτού του είδους η δομή ονομάστηκε single layer δομή και δημιουργήθηκε από τον N. Marks *et al* το 1994. Η πρόσπτωση φωτός στο φωτοενεργό υλικό οδηγεί στη δημιουργία ενός εξιτονίου, ενός ισχυρά συνδεδεμένου, με δυνάμεις Coulomb, ζεύγους μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου (Knyrfer 2003). Χάρη στη μεγάλη ενέργεια σύζευξης των εξιτονίων, η διάσπαση τους σε ηλεκτρικά φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, δεν γίνεται αυθόρμητα. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το σημαντικότερο μειονέκτημα της δομής αφού η ελάχιστη διάσπαση στην διεπιφάνεια πολυμερούς (οργανικό) /καθόδου (μέταλλο) δεν ήταν αρκετή. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι αυτές οι δομές επεδείκνυαν χαμηλή ταχύτητα κίνησης των ηλεκτρικών φορτίων μέσα στην ενεργή περιοχή, πράγμα που οδηγούσε σε επανασύνδεση των εξιτονίων με αποτέλεσμα μεγάλες απώλειες άρα και πολύ χαμηλές αποδόσεις μέχρι 0,1% (Marks *et al.* 1994)

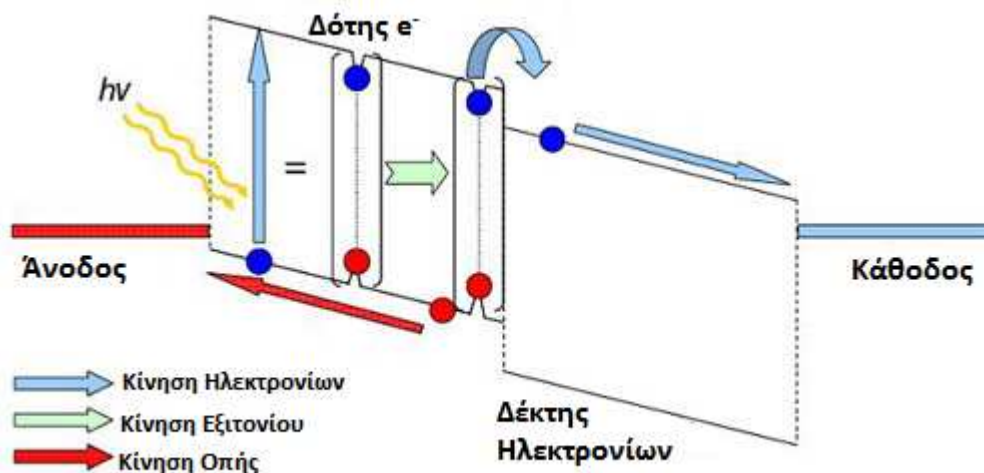


Εικόνα 4: (α) Single Layer OPV (β) Bilayer OPV (γ) BHJ OPV
(McGehee, Topinka 2006)

2.3 Bilayer Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Η bilayer δομή οργανικών φωτοβολταϊκών περιλαμβάνει ένα επιπλέον στρώμα οργανικού υλικού με ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων. Δημιουργός της δομής αυτής ήταν ο C. W. Tang το 1985 και τα πρώτα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διάταξη ήταν indium tin oxide (ITO) / copper phthalocyanine (CuPc) / perylene tetracarboxylic παράγωγο (PV) / ασήμι (Ag) (Tang 1986). Η πρώτη απόδοση η οποία μετρήθηκε έφτασε το 1% πράγμα που σημαίνει δέκα φορές μεγαλύτερη απόδοση από τα single layer OPV's. Η τεράστια αυτή αύξηση στην απόδοση προέκυψε λόγω της βελτίωσης της διάσπασης των εξιτονίων μέσω του καινούργιου στρώματος το οποίο προστέθηκε και λειτουργούσε σαν δέκτης ηλεκτρονίων.

Οι ενεργειακές ζώνες των δύο οργανικών στρωμάτων δημιουργούν ένα «ενεργειακό σκαλί», βοηθώντας τη διάσπαση του εξιτονίου και τη μεταφορά των φορτίων όπως φαίνεται και στην εικόνα 5. Ωστόσο, οι αποδόσεις παρέμειναν σημαντικά μικρότερες από αυτές των ανόργανων φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ένας σημαντικός λόγος που οδηγεί στη χαμηλή απόδοση είναι το μικρό μήκος διάχυσης των εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 nm (Pettersson, Roman & Inganäs 1999). Αυτό σημαίνει ότι μετά τη διάσπαση του εξιτονίου σε ηλεκτρικά φορτία, τα φορτία αυτά πρέπει να συλλεχθούν στα ηλεκτρόδια σε απόσταση μικρότερη του μήκους διάχυσης των εξιτονίων αλλιώς αυτά θα επανασυνδεθούν προκαλώντας απώλειες. Με σκοπό να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό οι ερευνητές χρησιμοποίησαν σαν δέκτη ηλεκτρονίων το buckminsterfullerene, C60 του οποίου το μήκος διάχυσης εξιτονίου φτάνει τα 20 nm. Ο P. Peumans *et al.* κατάφερε, χρησιμοποιώντας το C60 σαν δέκτη ηλεκτρονίων στη bilayer δομή, να φτάσει την απόδοση στο 3.5% (Peumans, Yakimov & Forrest 2003). Ωστόσο, λόγω του μικρού μήκους διάχυσης των εξιτονίων, τα οργανικά στρώματα του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων σε bilayer συσκευές δεν μπορούσαν να ξεπεράσουν τα 40-60 nm σε σύνολο, γεγονός που καθιστούσε την απορρόφηση μεγάλης ποσότητας φωτονίων ανέφικτη. Σημαντική παρατήρηση για την περεταίρω πορεία των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσε το γεγονός ότι τα εξιτόνια τείνουν να διασπώνται στη διεπιφάνεια του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, πράγμα που προέτρεψε τους ερευνητές στην αναζήτηση μια διαφορετικής δομής της ενεργής περιοχής.

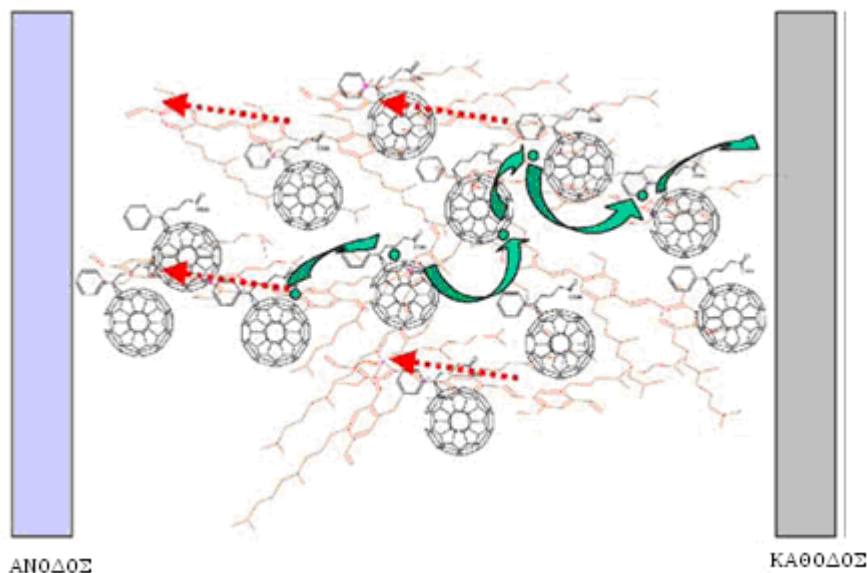


Εικόνα 5: Bi-layer δομή οργανικών φωτοβολταϊκών

2.4 Bulk Heterojunction Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Οι περισσότερες εξελίξεις στον τομέα των οργανικών φωτοβολταϊκών έχουν να κάνουν με bulk heterojunction δομές. Η ιδέα πίσω από ένα heterojunction είναι η χρήση δύο υλικών με διαφορετικές ηλεκτροσυγγένειες και δυναμικά ιονισμού. Η έννοια των bulk heterojunction οργανικών φωτοβολταϊκών πρωτοεμφανίστηκε το 1995 από τον Yu et al. και στόχο έχει να περιγράψει ένα μίγμα δότη/δέκτη ηλεκτρονίων. Ένα υλικό ονομάζεται bulk heterojunction αν από οποιοδήποτε σημείο μέσα στο υλικό και σε απόσταση μερικών νανομέτρων συναντούμε διεπιφάνεια δότη/δέκτη ηλεκτρονίων (D/A), αν αυτά δηλαδή εμφανίζονται σαν μίγμα (Sariciftci et al. 1992, Sariciftci et al. 1992). Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο bulk heterojunction, το οποίο δημιούργησαν ο Yu *et al.*, ήταν ένα μίγμα poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene], MEH-PPV, σαν δότη ηλεκτρονίων και cyano-PPV σαν δέκτης ηλεκτρονίων (Yu, Heeger 1995). Μια bulk heterojunction δομή φαίνεται στην εικόνα 6. Σημαντική βελτίωση της σχετικά μικρής συλλογής φορτίων σημειώθηκε με τη χρήση της συγκεκριμένης δομής. Ενώ τα bi-layer OPV's συλλέγουν μια πολύ μικρή ποσότητα φωτονίων λόγω του περιορισμένου πάχους της ενεργής περιοχής, τα bulk heterojunction OPV's λόγω της ανάμιξης του δότη/δέκτη ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα έχουν μεγαλύτερες διεπιφάνειες διάσπασης εξιτονίων πράγμα που συνεπάγεται τη δυνατότητα μεγαλύτερου πάχους της φωτοενεργής περιοχής και κατ' επέκταση μεγαλύτερη απορρόφηση φωτονίων. Στην D/A διεπιφάνεια, τα δυναμικά που προκύπτουν είναι ισχυρά και ευνοούν τη

διάσπαση των εξιτονίων. Το ηλεκτρόνιο τότε, συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια και η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Προϋπόθεση ώστε να γίνει αυτό είναι η διαφορά στα δυναμικά των δύο υλικών του bulk heterojunction να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης του εξιτονίου ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί.



Εικόνα 6: Bulk heterojunction μίγμα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων. Τα πράσινα βέλη αντιπροσωπεύουν την κίνηση ηλεκτρονίων ενώ τα κόκκινα βέλη δείχνουν την κίνηση οπών.

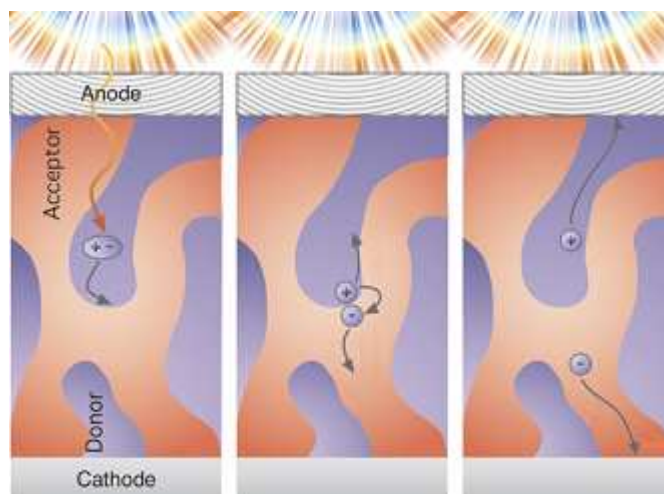
(Brabec 2004)

2.5 Αρχή Λειτουργίας των Οργανικών Bulk Heterojunction Φωτοβολταϊκών Κελιών

Κατά τη διαδικασία δημιουργίας ηλεκτρισμού από την ηλιακή ενέργεια σε ένα bulk heterojunction οργανικό φωτοβολταϊκό ακολουθείται μια σειρά βημάτων τα οποία πραγματοποιούνται διαδοχικά και σε πολύ μικρούς χρόνους. Τα βήματα αυτά όπως αναφέρονται πιο κάτω φαίνονται στην εικόνα 7. Αρχικά, προσπίπτοντα φωτόνια απορροφούνται από το φωτοευαίσθητο στρώμα το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται από δύο υλικά σε μίγμα τα οποία έχουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης του φωτός. Τα φωτόνια απορροφούνται από το ανάλογο υλικό του οποίου το φάσμα απορρόφησης συμπίπτει με το φάσμα εκπομπής του φωτός. Με την απορρόφηση των φωτονίων, και σαν προϋπόθεση για το σχηματισμό εξιτονίου, το φωτόνιο χρειάζεται να έχει ενέργεια

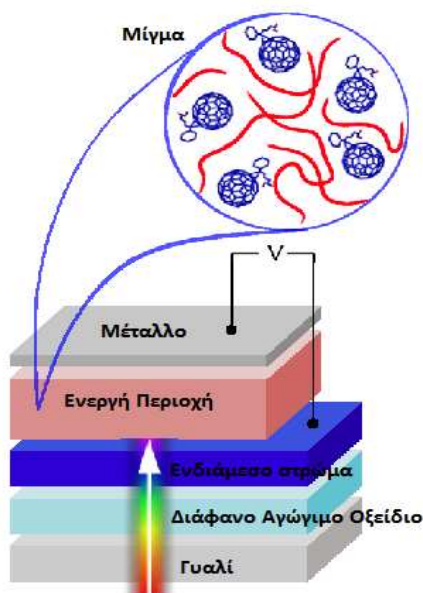
μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος μεταξύ του HOMO και του LUMO του υλικού που απορροφά. Όταν συμβαίνει αυτό ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους διεγείρεται προς τη ζώνη αγωγιμότητας σχηματίζοντας το εξιτόνιο. Φωτόνια με ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού χάσματος δεν απορροφούνται και δεν οδηγούν σε δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων. Στις διεπιφάνειες των BHJ τα εξιτόνια διασπώνται και τα ηλεκτρόνια περνούν από το πολυμερές δότη, στο δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτός ο διαχωρισμός των φορτίων γίνεται λόγω της ενεργειακής διαφοράς των LUMO του πολυμερούς δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Το εξιτόνιο τότε χωρίζεται σε μια οπή στο δότη και ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στον δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτά τα ελεύθερα πλέον φορτία έχουν τώρα μια σχετικά μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ώστε να μπορέσουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια όπου θα συλλέγονται και η πιθανότητα επανασύνδεσης είναι μικρότερη αλλά όχι μηδενική (Montanari et al. 2002).

Απαιτούμενο χαρακτηριστικό για ένα αποδοτικό ηλεκτρόδιο είναι η επιλεκτική συλλογή φορτίων, η δημιουργία δηλαδή μιας Ωμικής επαφής για το ένα φορτίο και ο ταυτόχρονος αποκλεισμός του άλλου.



Εικόνα 7: Αρχή λειτουργίας ενός bulk heterojunction

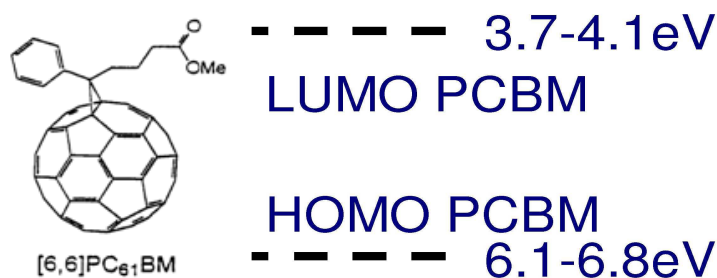
3 Οργανικά Ηλεκτρονικά Υλικά



Εικόνα 8: Δομή bulk heterojunction OPV

3.1 Δέκτης Ηλεκτρονίων

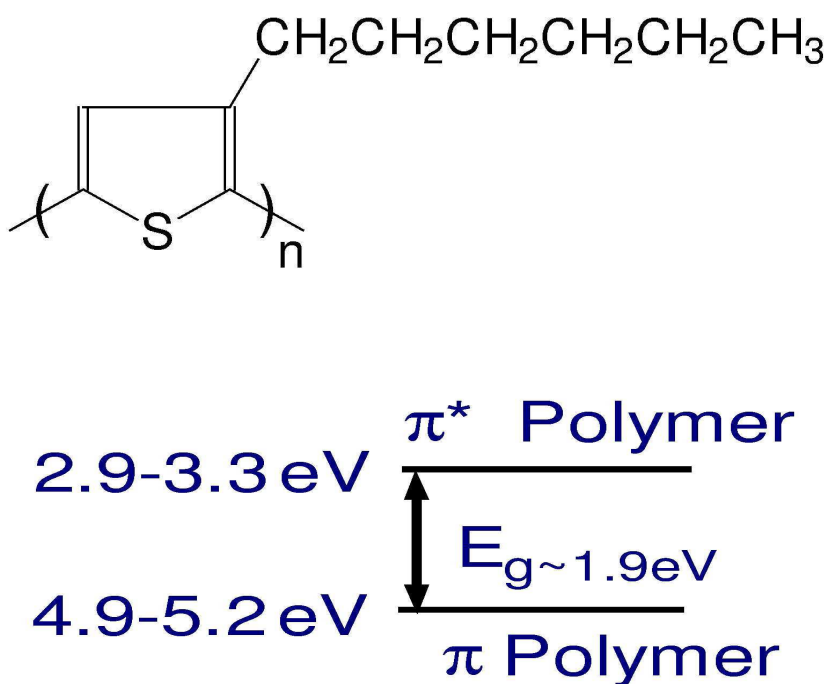
Στην παρούσα διπλωματική εργασία σαν δέκτης ηλεκτρονίων πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το φουλερένιο [6,6] - phenyl C₆₁ - butyric acid methyl ester (PCBM). Η χημική δομή του PCBM και το ενεργειακό του διάγραμμα φαίνεται στην εικόνα 9. Το HOMO του PCBM κυμαίνεται κάπου στα 6.1 - 6.8 eV κάτω από το επίπεδο κενού και το LUMO είναι περίπου 3.7 - 4.1 eV επίσης κάτω από το επίπεδο κενού (Kim et al. 2004). Οι διαφορές στη βιβλιογραφία για τις τιμές των HOMO και LUMO προκύπτουν από τις διαφορετικές μεθόδους μέτρησης. Για φιλμ «καθαρού» PCBM η τιμή για την ηλεκτρική ευκινησία φορτίων μετρήθηκε να είναι $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Mihailetchi et al. 2003a).



Εικόνα 9: Χημική δομή και ενεργειακό διάγραμμα PCBM

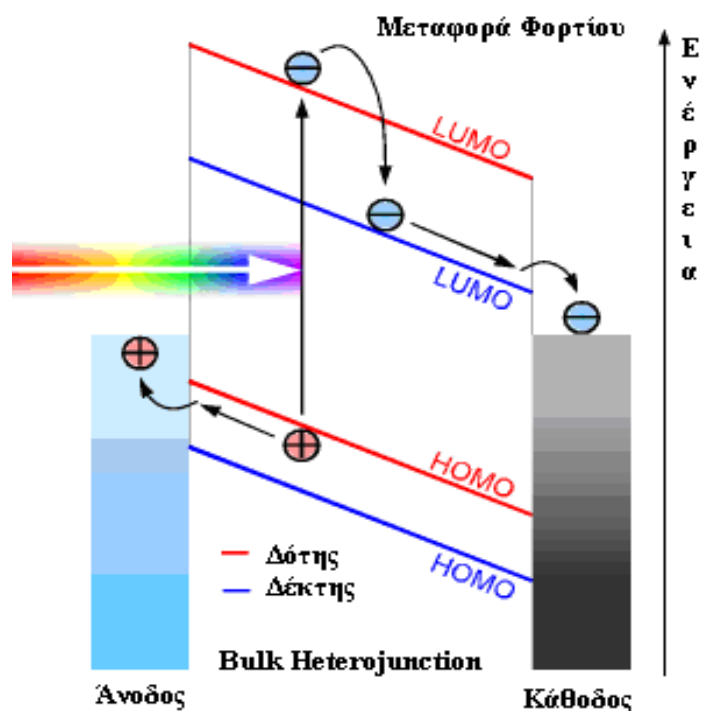
3.2 Δότης Ηλεκτρονίων

Οι πολυμερικοί ημιαγωγοί είναι συνήθως αγωγοί οπών ή αλλιώς δότες ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία ο πολυμερικός δότης ηλεκτρονίων που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί είναι το hexyl (poly3 hexyl thiophene) ή αλλιώς P3HT. Για φιλμ «καθαρού» P3HT η τιμή για την ευκινησία οπών μετρήθηκε να κυμαίνεται μεταξύ $0.2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Ullmann et al. 2002). Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται στο 1.9 eV και το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο του χάσματος (Koster, Mihailetschi & Blom 2006). Το τέλος του HOMO βρίσκεται μεταξύ 4.9 και 5.2 eV κάτω από το επίπεδο του κενού και του LUMO βρίσκεται μεταξύ 2.9 και 3.3 eV επίσης κάτω από το επίπεδο κενού (Kim et al.). Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, το ιδανικό ενεργειακό χάσμα βρίσκεται κάπου μεταξύ 1.3-1.5 eV για BHJ οργανικά φωτοβολταϊκά πολυμερούς - φουλερενίου πράγμα που καθιστά το συγκεκριμένο υλικό ακατάλληλο για μεγάλες αποδόσεις (Mühlbacher et al. 2006). Η χημική δομή του P3HT καθώς και το ενεργειακό του διάγραμμα φαίνονται στην εικόνα 10. Η απορρόφηση φωτονίων από το συγκεκριμένο υλικό γίνεται για μήκη κύματος μικρότερα των 675 nm.



Εικόνα 10: Πάνω: Χημική δομή P3HT. Κάτω: Ενεργειακό διάγραμμα P3HT

3.3 Μίγμα Δότη/Δέκτη Ηλεκτρονίων



Εικόνα 11: Ενεργειακό διάγραμμα ενός BHJ φωτοβολταϊκού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μίγμα αποτελούμενο από P3HT και PCBM σε ένα bulk heterojunction πρόκειται να μελετηθεί. Ένα μίγμα παράγεται με εναπόθεση ενός διαλύματος αποτελούμενο από τα δύο υλικά σε ένα υπόστρωμα. Οι διαλύτες είναι συνήθως αρωματικοί (χλωροβενζόλιο, ξυλόλιο, τολουόλιο) ή μη αρωματικοί (χλωροφόρμιο). Η μίξη των δύο υλικών επηρεάζει την ευκινησία των οπών και των ηλεκτρονίων στην ενεργή περιοχή. Για συγκρίσιμες συγκεντρώσεις δότη και δέκτη ηλεκτρονίων οι τιμές για την ευκινησία οπών και ηλεκτρονίων δίνονται αποκλειστικά από τις ευκινησίες του δότη και του δέκτη αντίστοιχα. Η ανισορροπία στις ευκινησίες των δύο υλικών για τις οπές και τα ηλεκτρόνια μπορεί να οδηγήσει σε απώλειες λόγω επανασύνδεσης φορτίων αφού οπές και ηλεκτρόνια δεν φτάνουν στα ηλεκτρόδια ταυτόχρονα. Σημαντική λοιπόν προϋπόθεση για τη μίξη ενός δότη και ενός δέκτη είναι οι παραπλήσιες ευκινησίες φορτίων ώστε να αποφεύγονται απώλειες από επανασύνδεση φορτίων (Mihailitchi et al. 2003a). Η διαφορά δυναμικού, η οποία δημιουργείται από την κίνηση των ηλεκτρικών φορτίων, μπορεί να επηρεαστεί από τη διαφορά στο LUMO του δέκτη ηλεκτρονίων με το HOMO του δότη ηλεκτρονίων,

παράγοντας που πρέπει να υπολογιστεί κατά την επιλογή των δύο υλικών του μίγματος (Mihailtchi et al. 2003b). Με απλά λόγια, η διαφορά μεταξύ της ενέργειας ηλεκτρονίου του δότη ηλεκτρονίων και η αντίστοιχη ενέργεια του δέκτη πρέπει να είναι μεγαλύτερη της ενέργειας σύζευξης του εξιτονίου ώστε να επιτευχθεί μεταφορά φορτίου από το δότη στο δέκτη (Deibel, Dyakonov 2010). Στην εικόνα 11 φαίνεται η διαδικασία δημιουργίας και συλλογής ελεύθερων φορτίων από την απορρόφηση φωτός σε ένα ενεργειακό διάγραμμα.

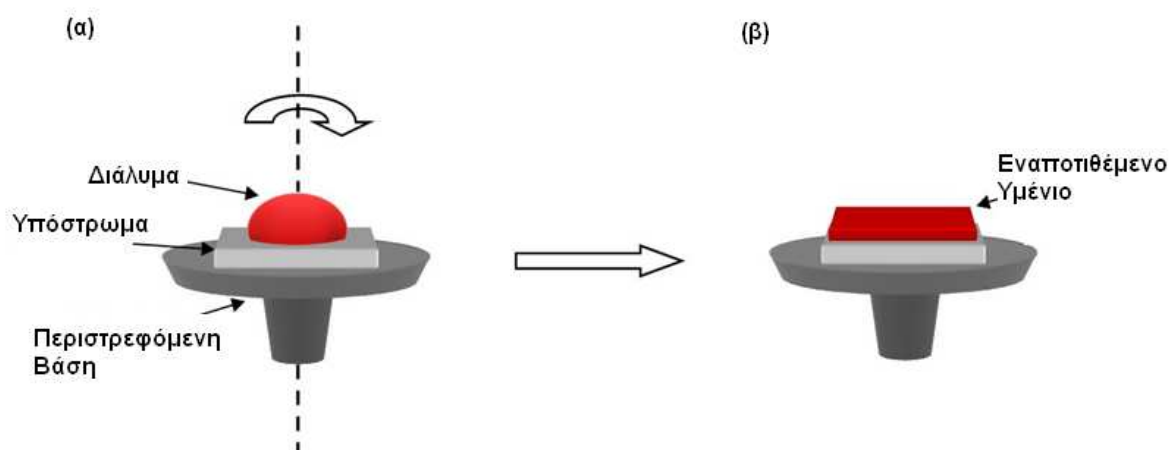
3.4 Τεχνικές Εναπόθεσης

3.4.1 Spin Coating

Τα πρώτα δείγματα οργανικών φωτοβολταϊκών συσκευών παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο εναπόθεσης spin coating (Yu et al. 1995). Η εναπόθεση με spin coating μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή δειγμάτων στο εργαστήριο αφού είναι ακατάλληλη για μαζική παραγωγή. Κατά την τεχνική εναπόθεσης spin coating, το διάλυμα απλώνεται στο υπόστρωμα με περιστροφή του ίδιου του υποστρώματος. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής φαίνεται στην εικόνα 13. Κατά την εναπόθεση, μια συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος αφήνεται πάνω στο υπόστρωμα, αυτό αρχίζει να περιστρέφεται και λόγω της κεντρομόλου επιτάχυνσης το διάλυμα απλώνεται και σχηματίζει ένα ομογενές φιλμ πάνω στην επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, αλλά και μετά, ο διαλύτης εξατμίζεται και το διάλυμα στερεοποιείται. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την εναπόθεση είναι η περιστροφική ταχύτητα και επιτάχυνση καθώς και η διάρκεια της περιστροφής. Το πάχος του, προς δημιουργία υμενίου, και η ποιότητα του επηρεάζονται επίσης και από τη φύση του διαλύματος όσο αφορά το ιξώδες, το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τις επιφανειακές τάσεις (Krebs 2009). Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η απώλεια του 90% της πρώτης ύλης καθώς και η μη συμβατότητα με τη roll – to – roll παραγωγή.



Εικόνα 12: Συσκευή εναπόθεσης Spin Coating

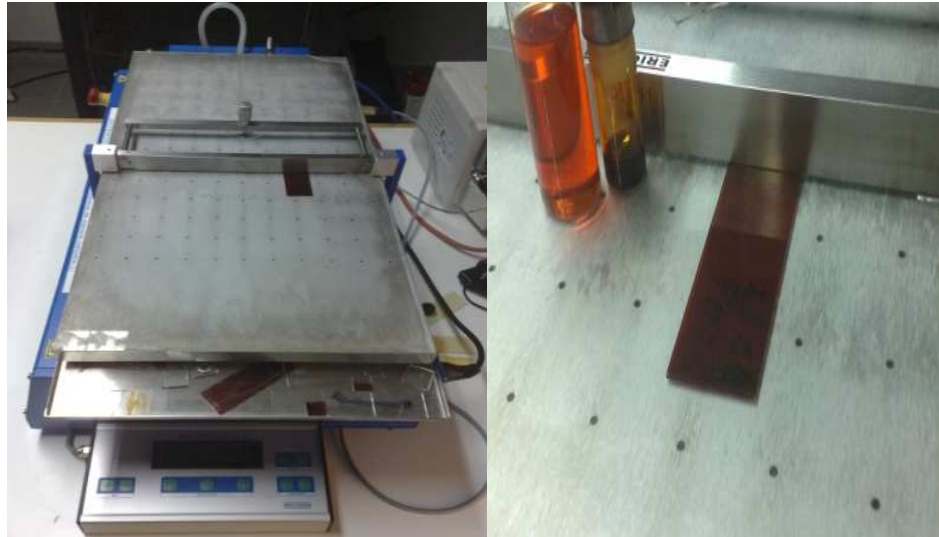


Εικόνα 13: Διαδικασία εναπόθεσης με Spin Coating (α) Εναπόθεση διαλύματος και περιστροφή (β) Εναποτιθέμενο υμένιο

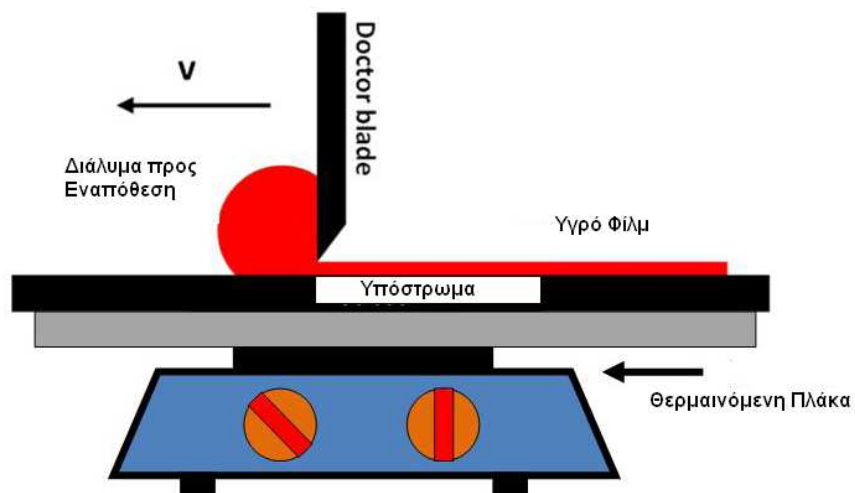
3.4.2 Doctor Blading

Η διαδικασία εναπόθεσης με doctor blading είναι περισσότερο συμβατή με τις κοινές διαδικασίες τυπώματος για μια roll-to-roll παραγωγή. Με την τεχνική αυτή, το διάλυμα απλώνεται σε ένα υπόστρωμα με τη χρήση μια λεπίδας η οποία λόγω της ομοιότητας της με την ιατρική λεπίδα ονομάζεται doctor blade. Μια τέτοια συσκευή φαίνεται στην εικόνα 14. Η λεπίδα τοποθετείται σε απόσταση μερικών δεκάδων μικρομέτρων πάνω από το υπόστρωμα, το διάλυμα τοποθετείται μπροστά από τη λεπίδα και η εναπόθεση γίνεται με την μετακίνηση της λεπίδας κατά μήκος του υποστρώματος. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται τόσο από τη φύση του διαλύματος όσο και από τις παραμέτρους του blading. Μερικές τέτοιες παράμετροι

είναι η συγκέντρωση και το ιξώδες του διαλύματος, η ταχύτητα της λεπίδας, η απόσταση της από το υπόστρωμα και η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας. Μια διαδικασία εναπόθεσης υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading φαίνεται στο σχήμα 15.

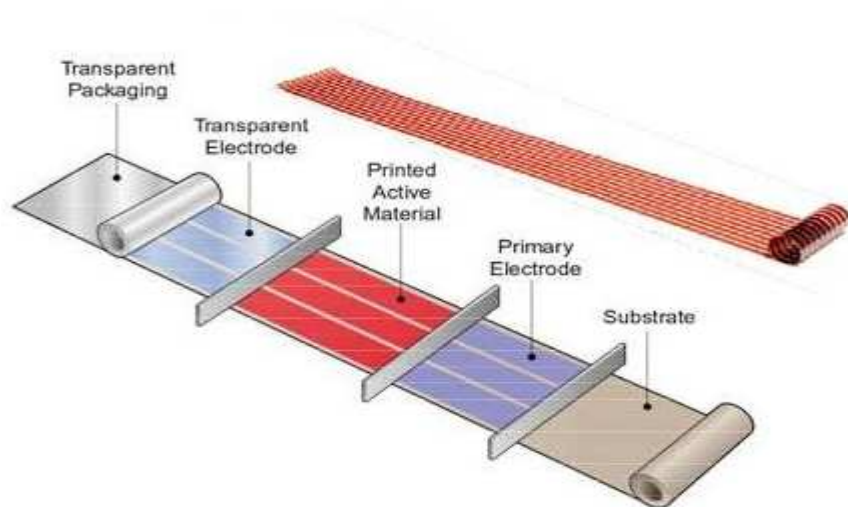


Εικόνα 14: Συσκευή εναπόθεσης Doctor Blading



Εικόνα 15: Διαδικασία εναπόθεσης με Doctor Blading

3.4.3 Roll – to – Roll Processing



Εικόνα 16: Roll-to-Roll Processing

Πηγή: Konarka Power Plastic ®

Η Roll-to-Roll παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών χρησιμοποιείται για μαζική, βιομηχανική παραγωγή, για κελιά μεγάλου μεγέθους. Με τη χρήση της μεθόδου αυτής δίνεται η δυνατότητα εναπόθεσης οργανικών φωτοβολταϊκών πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα με μικρό βάρος. Η μέθοδος αυτή προσφέρει επίσης στους κατασκευαστές τη δυνατότητα για συνεχή και με γρήγορους ρυθμούς παραγωγή σε μεγάλους όγκους με χαμηλό κόστος (Gregg, York & Strnad 2005).

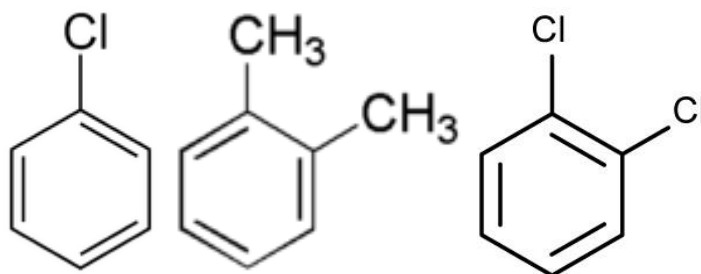
3.5 Επίδραση Διαλυτών

Διαφορετικές μορφολογίες και πάχη υμενίων μπορούν να προκύψουν ακόμα και σε σταθερές συνθήκες εναπόθεσης χάρη στη διαλυτοποίηση των πολυμερών Δότη/Δέκτη σε διαφορετικούς διαλύτες. Αυτό γίνεται λόγω της επίδρασης της τάσης ατμών και του ρυθμού εξάτμισης του κάθε διαλύτη. Όπως έχει αποδειχτεί, η μορφολογία του φωτοευαίσθητου υμενίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με την αποδοτικότητα της συσκευής καθιστώντας την επιλογή του διαλύτη καίρια (Chen et al. 2009). Η καλή απορρόφηση απαιτεί οργανικούς διαλύτες με υψηλή τάση ατμών για τη δημιουργία πυκνών υμενίων (Zhang et al. 2006). Στην παρούσα διπλωματική εργασία πρόκειται να γίνει χρήση των τριών κυριότερων, κατά τη βιβλιογραφία, οργανικών διαλυτών για τη δημιουργία των διαλυμάτων της ενεργής περιοχής. Οι διαλύτες και οι ιδιότητες τους φαίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Διαλύτες και οι Ιδιότητες τους

Διαλύτης	Σημείο Βρασμού	Χημικός Τύπος
Χλωροβενζόλιο - Chlorobenzene (CB)	132 °C	C_6H_5Cl
Όρθο- διχλωροβενζόλιο - Orthodichlorobenzene (ODCB)	180 °C	$C_6H_4Cl_2$
Όρθο- ξυλόλιο - OX	144,43 °C	$C_6H_4(CH_3)_2$

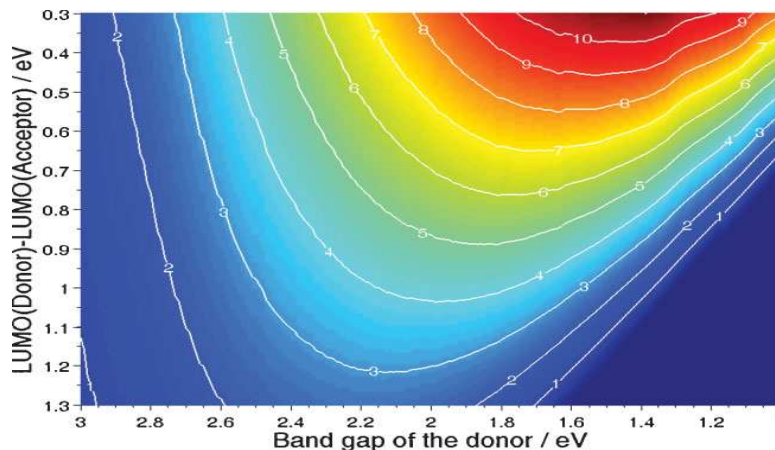
Πηγή: ALDRICH Handbook of Fine Chemicals 2007-2008 edition



Εικόνα 17: Χημική δομή οργανικών διαλυτών. Αρχίζοντας από αριστερά CB, OX, ODCB

3.6 P3HT:PCBM state of the art

Τα τελευταία έξι χρόνια η έρευνα γύρω από τα οργανικά φωτοβολταϊκά αφορά κυρίως το μίγμα P3HT:PCBM σαν ενεργή περιοχή. Μια ενεργή περιοχή αποτελούμενη από ένα μίγμα P3HT:PCBM μπορεί να απορροφήσει, κάτω από ιδανικές συνθήκες, 27% των διαθέσιμων φωτονίων και 44.3% της διαθέσιμης ενέργειας (Dennler, Scharber & Brabec 2009). Μέχρι το 2009 η μέγιστη απόδοση η οποία είχε δημοσιευτεί για φωτοβολταϊκό στοιχείο βασισμένο στο μίγμα P3HT:PCBM ήταν 5.2% (Irwin et al. 2008). Η απόδοση αυτή επιτεύχθηκε με τη χρήση των δύο υλικών σε αναλογία 1:1, διχλωροβενζόλιο σαν διαλύτη και ανόπτηση για δέκα λεπτά με σκοπό τη βελτίωση της μορφολογίας και της κρυσταλλικότητας του υμενίου. Όπως φαίνεται από το θεωρητικό μοντέλο στην εικόνα 18 η μέγιστη θεωρητική απόδοση προσεγγίζει το 8% και γίνονται προσπάθειες ώστε αυτό να επιτευχθεί (Irwin et al. 2008).



Εικόνα 18: Θεωρητικό μοντέλο υπολογισμού αποδόσεων βασισμένο στις ενεργειακές στάθμες του δότη και δέκτη καθώς και στο ενεργειακό χάσμα του δότη.

(Deibel, Dyakonov 2010)

3.7 Υπόστρωμα και Ηλεκτρόδια

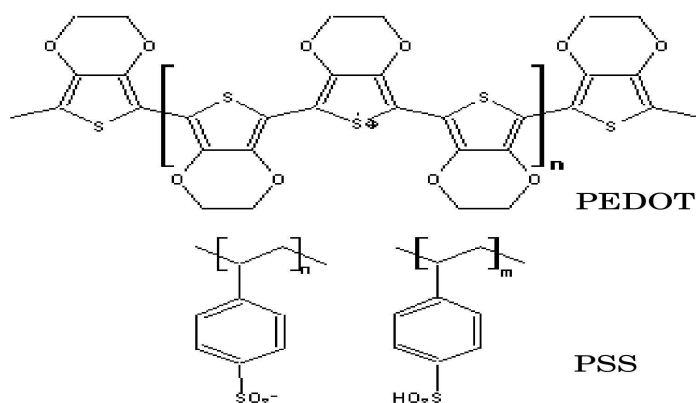
3.7.1 Ηλεκτρόδιο Ψηλού Έργου Εξαγωγής

Το κάτω ηλεκτρόδιο στις κλασικές εφαρμογές φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελείται από ένα αγώγιμο οξειδίο το indium tin oxide (ITO) και λειτουργεί σαν άνοδος για τη συλλογή οπών. Το ITO τοποθετείται με μεθόδους έκχυση πάνω σε ένα γυάλινο υπόστρωμα διαστάσεων 15 mm x 15 mm. Είναι ένας υψηλά αρνητικά ντοπαρισμένος ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα 3.8 eV και αποτελείται από ένα μίγμα In_2O_3 (90%) και SnO_2 (10%). Το υπόστρωμα είναι ημιδιάφανο ώστε να επιτρέπει στο ορατό φως να το διαπερνά (Milliron et al. 2000).

3.7.2 Ενδιάμεσο Στρώμα

Ένα ενδιάμεσο στρώμα μπαίνει ανάμεσα στο ITO και την bulk heterojunction ενεργή περιοχή ώστε να αντισταθμίσει κάποιες παραμέτρους του ITO όπως το έργο εξαγωγής και την τραχύτητα του. Για το ενδιάμεσο στρώμα χρησιμοποιείται ένα ηλεκτροχημικά σταθερό συζυγιακό πολυμερές poly(ethylene dioxythiophene) (PEDOT), ντοπαρισμένο με polystyrene sulphonic acid (PSS), ένα επίσης ντοπαρισμένο οργανικό ημιαγωγό. Το πολυμερές αυτό προσφέρει ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ ταυτόχρονα είναι και οπτικά διαπερατό (Frohne et al. 2002). Η αγωγιμότητα του υποστρώματος του PEDOT:PSS είναι πολύ σημαντική αφού διασφαλίζει την καλή διασύνδεση του φτιαγμένου σε στρώματα κελιού.

Η χημική δομή του φαίνεται στην εικόνα 19. Τα δύο αυτά υλικά μαζί με το ITO αποτελούν το κάτω ηλεκτρόδιο. Έχει αποδειχτεί ότι το PEDOT:PSS έχει ψηλότερο έργο εξαγωγής από το ITO, πράγμα που το κάνει πιο ταιριαστό με το HOMO του δότη ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, το «σκαλί» στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με την ενεργή περιοχή μειώνεται διευκολύνοντας τη συλλογή οπών (Huang et al. 2005).



Εικόνα 19: Η χημική δομή των PEDOT και PSS

3.7.3 Ηλεκτρόδιο Χαμηλού Έργου Εξαγωγής

Το πάνω ηλεκτρόδιο αποτελείται από ένα μεταλλικό υμένιο το οποίο τοποθετείται με εξάχνωση του μετάλλου. Το πιο κοινό ηλεκτρόδιο σε οργανικά φωτοβολταϊκά είναι το αλουμίνιο (Al) το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Με σκοπό τη μείωση του έργου εξαγωγής της καθόδου, και την αποτροπή οποιασδήποτε αντίδρασης μεταξύ αλουμινίου και PCBM, ένα λεπτό στρώμα φθοριούχου λιθίου εναποτίθεται συνήθως μεταξύ του αλουμινίου και της ενεργής περιοχής (Brabec et al. 2002).

4 Πειραματικό Μέρος

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία φτιάχτηκαν δείγματα φωτοβολταϊκών στοιχείων με τη χρήση υποστρωμάτων ITO διαστάσεων 15 mm x 15 mm. PEDOT:PSS χρησιμοποιήθηκε σαν ενδιάμεσο στρώμα και μίγμα P3HT:PCBM σαν ενεργή περιοχή. Η μέθοδος εναπόθεσης η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν το Doctor Blading. Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης τόσο του PEDOT:PSS όσο και της ενεργής περιοχής με στόχο το βέλτιστο πάχος υμενίων σε συνδυασμό με τη βέλτιστη μορφολογία. Επιπλέον, σημαντικός παράγοντας θεωρήθηκε και η επίτευξη επαναληψιμότητας των βέλτιστων αυτών συνθηκών.

Το P3HT το οποίο χρησιμοποιήθηκε κατά το πειραματικό μέρος είχε μέσο μοριακό βάρος $50K \text{ g mol}^{-1}$ και αγοράστηκε από την Rieke materials ενώ το PCBM αγοράστηκε από τη Sollene. Για τον προσδιορισμό του πάχους των εναποτιθέμενων υμενίων μετρήσεις έγιναν με ένα Veeco Dektak 150 προφιλόμετρο. Τα υποστρώματα αγοράστηκαν από την εταιρεία Ikerlan και το PEDOT:PSS από την εταιρεία CLEVIOS™.

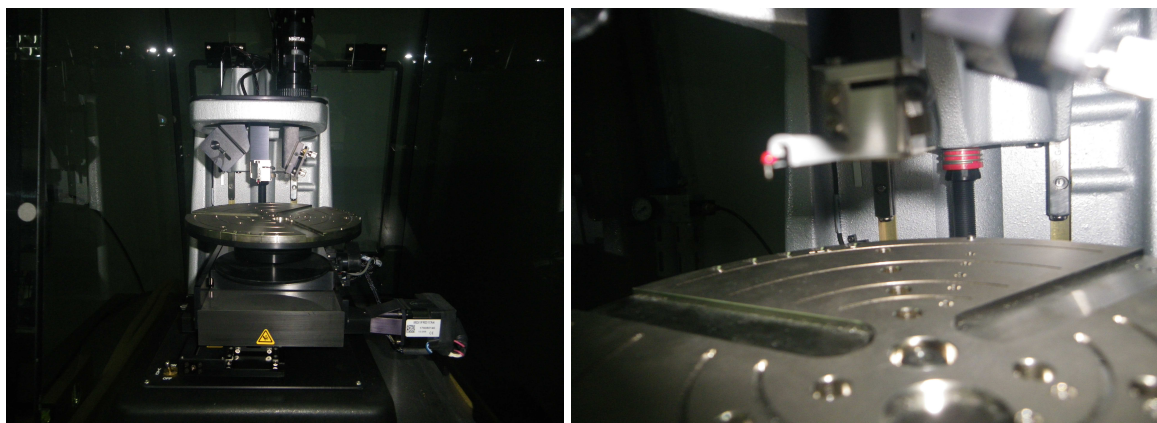
4.1 Προετοιμασία Υποστρώματος

Τα υποστρώματα πριν από κάθε εναπόθεση καθαρίστηκαν με ακετόνη ώστε να αφαιρεθεί το προστατευτικό στρώμα φωτορητίνης το οποίο τοποθετείται από τους παρασκευαστές των υποστρωμάτων. Ο περαιτέρω καθαρισμός αποτελείται από τρία βήματα: καθαρισμός υποστρωμάτων με αποσταγμένο νερό, καθαρισμός με ακετόνη και τέλος καθαρισμός με ισοπροπανόλη (IPA). Αφού το υπόστρωμα αφεθεί να στεγνώσει για μερικά λεπτά ακολουθεί η εναπόθεση του PEDOT:PSS. Σκοπός του καθαρισμού είναι η αφαίρεση οποιονδήποτε ουσιών και σωματιδίων τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν ατέλειες στη μορφολογία των υμενίων.

4.2 Δημιουργία διαλύματος και εναπόθεση PEDOT:PSS

Για τη δημιουργία διαλυμάτων πρώτη ύλη αποτέλεσε το PEDOT – PSS Al 4083 και σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ισοπροπανόλη. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε αναλογία 1:3 (Pingree, MacLeod & Ginger 2008). Οι μεταβλητοί παράγοντες όσο αφορά τη δημιουργία υμενίων είναι: ταχύτητα εναπόθεσης, θερμοκρασία υποστρώματος και όγκος

διαλύματος. Το ύψος της λεπίδας στην προκειμένη περίπτωση διατηρείται σταθερό στα 2 mm. Για τη μέτρηση του πάχους των υμενίων χρησιμοποιήθηκε προφίλομετρία και οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση της ποιότητας του υμενίου.



Εικόνα 20: Προφίλομετρία

Με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης, πραγματοποιήθηκαν επανειλημμένες δοκιμές με δύο τουλάχιστον παραμέτρους να παραμένουν σταθερές ώστε να εξεταστεί η επίδραση των υπολοίπων παραμέτρων στην επίτευξη βέλτιστης ποιότητας υμενίων και βέλτιστου πάχους.

Σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος και όγκος διαλύματος

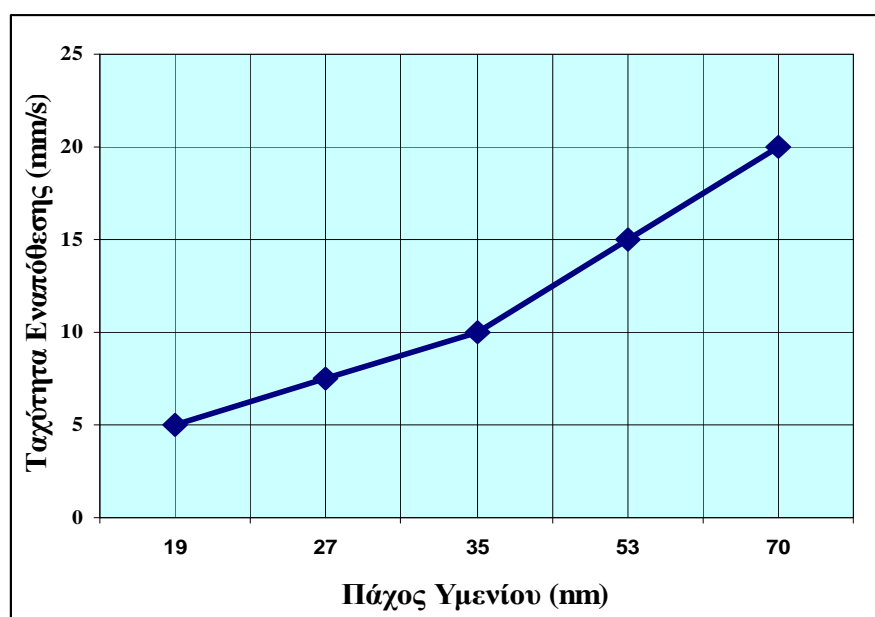
Τα αποτελέσματα για εναπόθεση σε σταθερή θερμοκρασία 50°C και όγκο διαλύματος 50 μ L φαίνονται στο πίνακα 2. Η αλλαγή στο πάχος υμενίου σε συνάρτηση με την ταχύτητα εναπόθεσης φαίνεται στην εικόνα 21.

Πίνακας 2: Εναπόθεση PEDOT:PSS με σταθερή θερμοκρασία 50 °C και όγκο 50 μ L

Ταχύτητα εναπόθεσης (mm/s)	Πάχος υμενίου (nm)
5	19
7.5	27
10	35
15	53
20	70

Από τον πιο πάνω πίνακα εξάγεται το συμπέρασμα ότι για σταθερή θερμοκρασία και όγκο διαλύματος οι βέλτιστη ταχύτητα εναπόθεσης είναι 15mm/s.

Επιπλέον, από την πιο κάτω γραφική παράσταση φαίνεται ότι για σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος και όγκο διαλύματος το πάχος του υμενίου αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της ταχύτητας εναπόθεσης.



Εικόνα 21: Πάχος υμενίου σε συνάρτηση με τη ταχύτητα εναπόθεσης

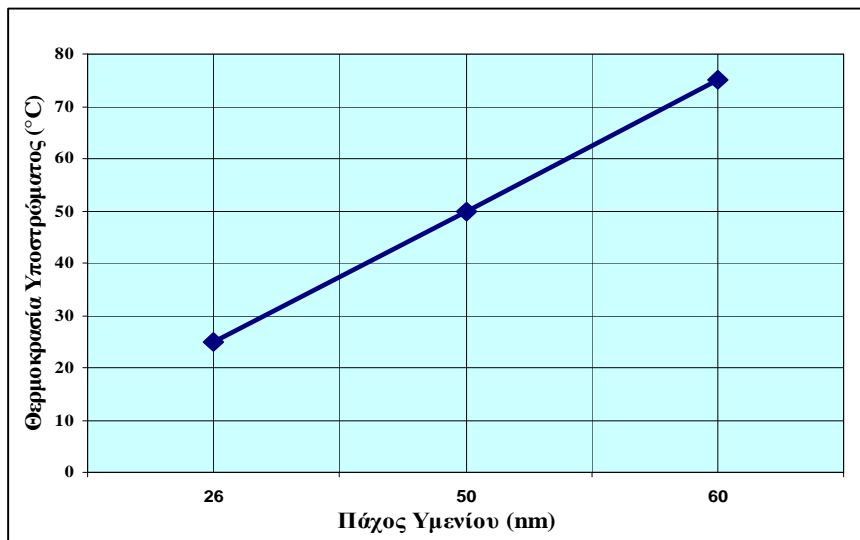
Σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης και όγκος διαλύματος

Τα αποτελέσματα για εναπόθεση σε σταθερή ταχύτητα 15 mm/s και όγκο διαλύματος 50 μ L φαίνονται στο πίνακα 3. Η αλλαγή στο πάχος υμενίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του υποστρώματος φαίνεται στην εικόνα 21.

Πίνακας 3: Εναπόθεση PEDOT:PSS με σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης 15 mm/s και όγκο διαλύματος 50 μ L

Θερμοκρασία Υποστρώματος ($^{\circ}$ C)	Πάχος υμενίου (nm)
25	26
50	50
75	60

Από τον πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι για σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης και όγκο η βέλτιστη θερμοκρασία υποστρώματος είναι 50°C. Ακόμα, από την εικόνα 22 φαίνεται ότι το πάχος του υμενίου αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση στη θερμοκρασία του υποστρώματος. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω της γρηγορότερης εξάτμισης του διαλύτη σε πιο ψηλές θερμοκρασίες πράγμα που προκαλεί πιο παχιά υμένια.



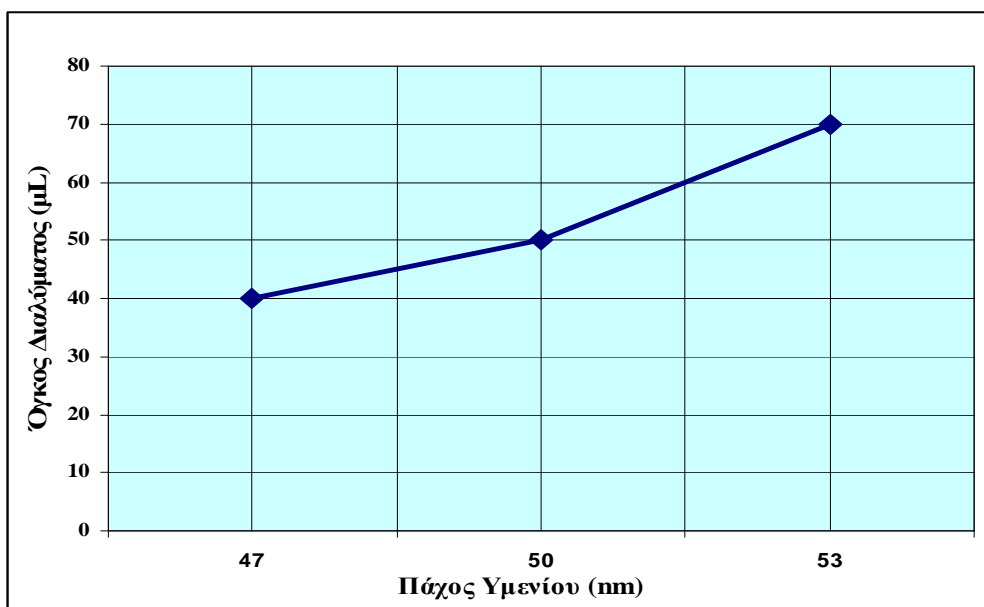
Εικόνα 22: Πάχος υμενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος

Σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης και όγκος διαλύματος

Αφού έχουν προσδιοριστεί οι κατάλληλες συνθήκες εναπόθεσης όσον αφορά την ταχύτητα και τη θερμοκρασία σειρά έχει η εξέταση της επίδρασης του όγκου του διαλύματος στην ποιότητα του υμενίου. Τα αποτελέσματα για εναπόθεση σε σταθερή ταχύτητα 15mm/s και σταθερή θερμοκρασία υποστρώματος 50 °C φαίνονται στο πίνακα 4. Η αλλαγή στο πάχος υμενίου σε συνάρτηση με τον όγκο διαλύματος φαίνεται στην εικόνα 23.

Πίνακας 4: Εναπόθεση PEDOT:PSS με σταθερή ταχύτητα εναπόθεσης 15 mm/s και θερμοκρασία υποστρώματος 50 °C

Όγκος διαλύματος (μL)	Πάχος υμενίου (nm)
40	47
50	50
70	53



Εικόνα 23: Πάχος υμενίου συναρτήσει του όγκου διαλύματος

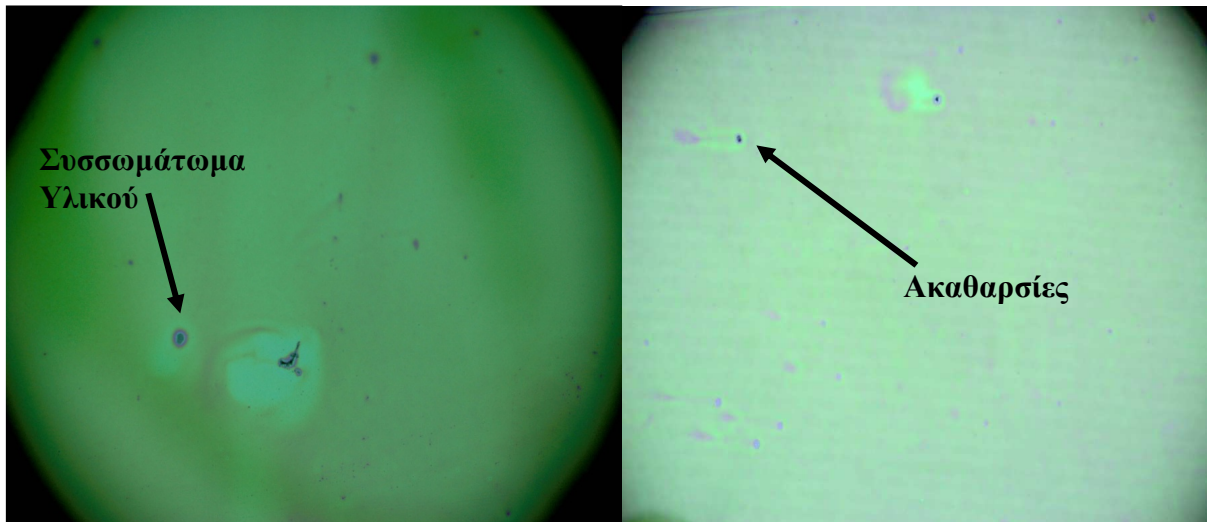
Όπως φαίνεται στην εικόνα 23 η επίδραση του όγκου του διαλύματος στο πάχος του υμενίου είναι πολύ μικρή. Σημαντικές διαφορές για τους όγκους αυτούς παρουσιάζονται ωστόσο στην ποιότητα των υμενίων. Τα 70 μL θεωρήθηκαν υπερβολικός όγκος αφού μεγάλο μέρος του όγκου αυτού σπαταλήθηκε κατά την εναπόθεση. Για όγκο διαλύματος 40 μL η ποιότητα του υμενίου ήταν κακή λόγω ανομοιομορφίας στο πάχος των υμενίων. Βέλτιστος όγκος διαλύματος θεωρήθηκαν τα 50 μL .

Αξίζει να σημειωθεί, ότι το βέλτιστο πάχος υμενίου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία κυμαίνεται στα 50 – 60 nm (Pingree, MacLeod & Ginger 2008).

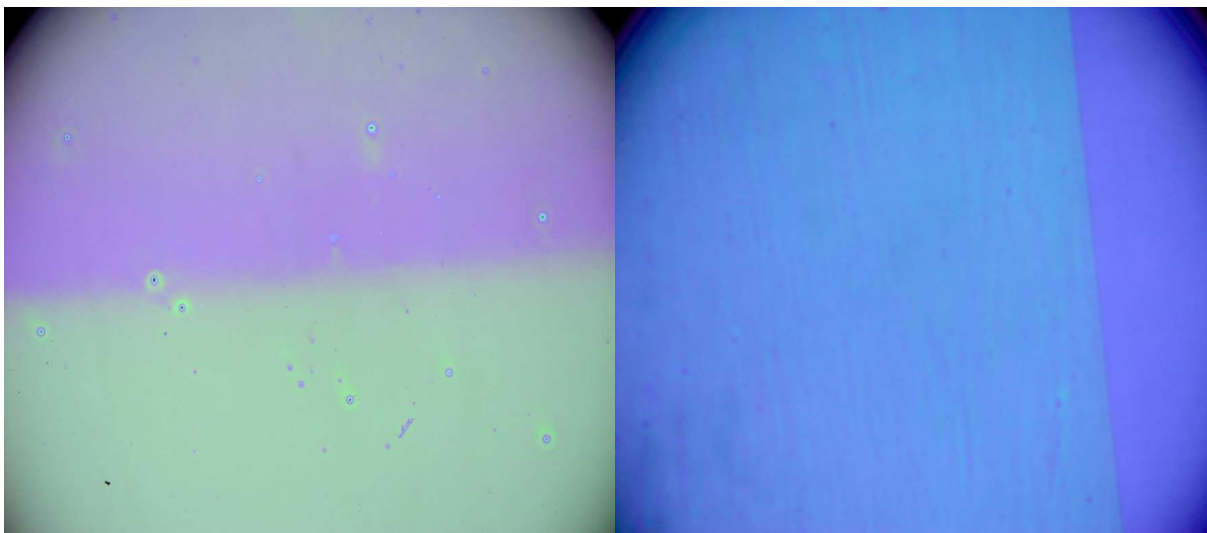
Οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης του ενδιάμεσου υμενίου PEDOT:PSS για βέλτιστη μορφολογία και πάχος 50 περίπου nm προσδιορίζονται τελικά να είναι:

- Ταχύτητα εναπόθεσης: 15 mm/s
- Θερμοκρασία υποστρώματος: 50 °C
- Όγκος διαλύματος: 50 μL
- Ύψος λεπίδας: 2mm

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών παρουσιάστηκαν πολλά προβλήματα όπως συσσωματώματα αδιάλυτου υλικού και ακαθαρσίες (εικόνα 24) καθώς και ανομοιομορφία του υμενίου όσο αφορά το πάχος σε διάφορα σημεία (εικόνα 25).

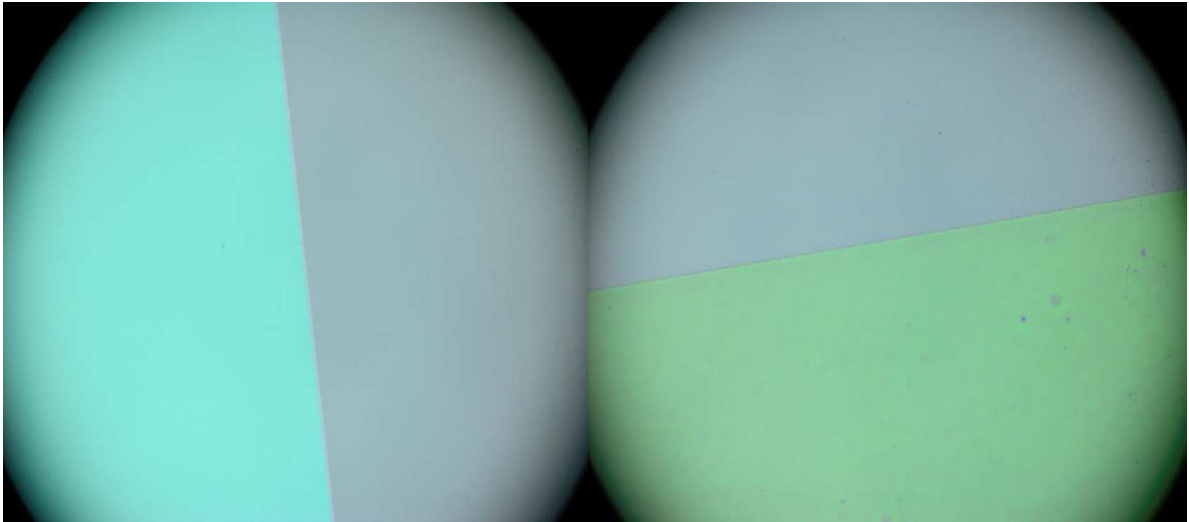


Εικόνα 24: Συσσωματώματα υλικού και ακαθαρσίες κατά την εναπόθεση PEDOT:PSS



Εικόνα 25: Ανομοιομορφία εναποτιθέμενου υμενίου PEDOT:PSS

Μετά από πολλές επαναλήψεις εναπόθεσης, και αφού προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες και παράμετροι, τα πιο πάνω προβλήματα ξεπεράστηκαν. Τα υμένια τα οποία ακολούθησαν ήταν σχεδόν απαλλαγμένα από ακαθαρσίες, συσσωματώματα και ανομοιομορφίες όπως φαίνονται στην εικόνα 26.



Εικόνα 26: Αριστερά: Καθαρισμένο υπόστρωμα πριν την εναπόθεση, Δεξιά: Υμένιο PEDOT:PSS

4.3 Δημιουργία Διαλύματος και Εναπόθεση P3HT:PCBM

4.3.1 Διάλυση σε χλωροβενζόλιο

Τα διαλύματα P3HT/CB και PCBM/CB προετοιμάστηκαν σε διαφορετικά φιαλίδια και αφέθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα για αρκετές ώρες. Αυτή η διαδικασία ανόπτησης βελτιώνει τη διαλυτότητα τόσο του υλικού στο διαλύτη, όσο και των δύο υλικών μεταξύ τους. Μετά την ανόπτηση τα δύο διαλυμένα υλικά αναμιγνύονται και αφήνονται για κάποιο ακόμα χρονικό διάστημα σε θερμαινόμενη πλάκα πριν τη χρήση. Η αναλογία P3HT προς PCBM η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία (1:0.8) αναφέρεται σαν βέλτιστη στη βιβλιογραφία (Dennler, Scharber & Brabec 2009). Οι ποσότητες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον πίνακα 5. Οι συνθήκες εναπόθεσης οι οποίες δοκιμάστηκαν προκειμένου να εντοπιστεί το βέλτιστο πάχος υμενίου ταυτόχρονα με τη βέλτιστη μορφολογία φαίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 5: Ποσότητες υλικών στο διάλυμα P3HT:PCBM/CB

Υλικό	Ποσότητα στο διάλυμα
P3HT	15mg
PCBM	12mg
CB	1 ml (0,5ml στο καθένα)

Πίνακας 6: Συνθήκες εναπόθεσης διαλύματος P3HT:PCBM/CB και πάχος υμενίου

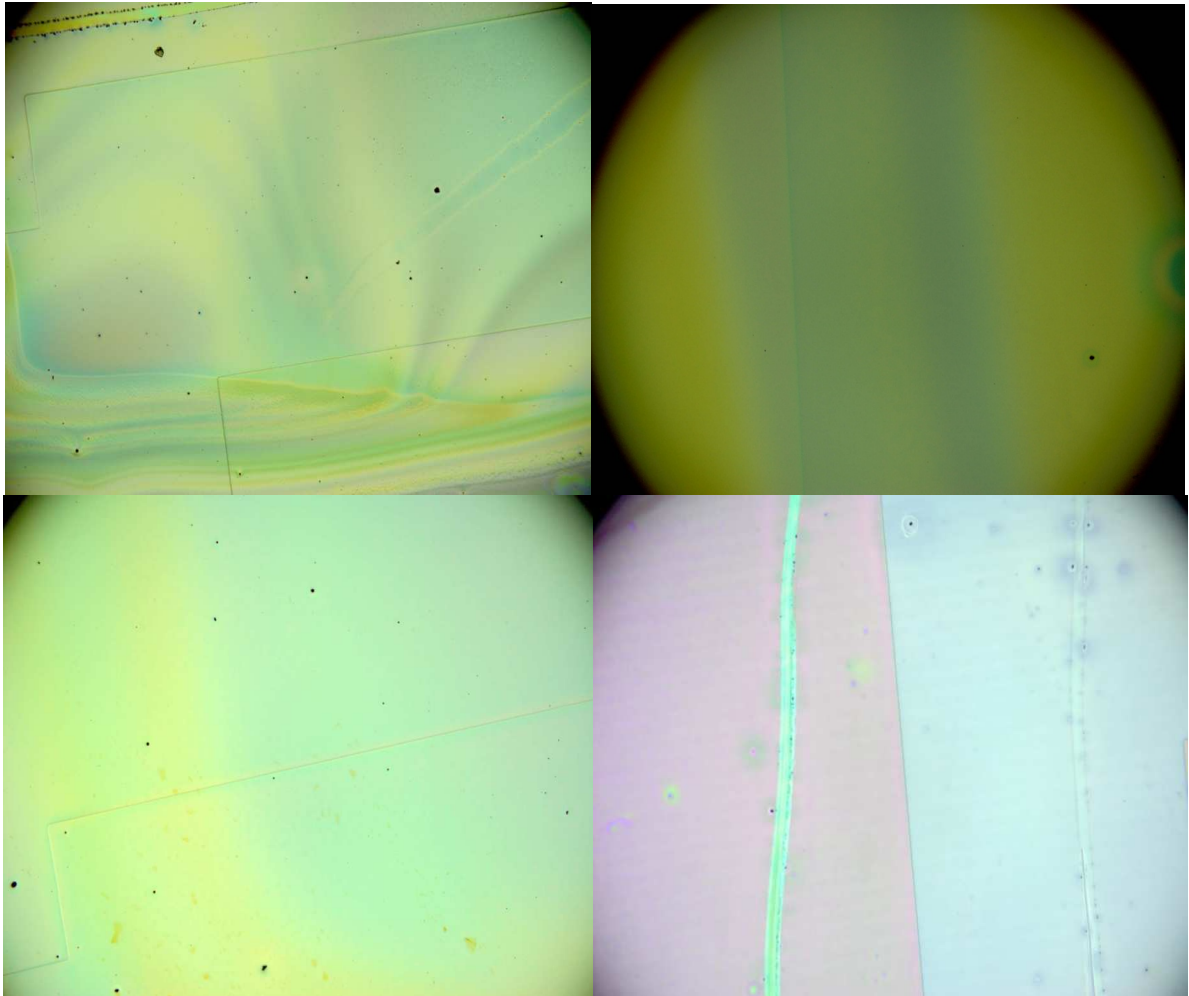
Δοκιμή	Ταχύτητα Εναπόθεσης (mm/s)	Θερμοκρασία Υποστρώματος (°C)	Όγκος Διαλύματος (μL)	Ύψος Λεπίδας (mm)	Πάχος υμενίου (nm)
1	15	50	35	2	120
2	20	65	35	2	190
3	20	75	35	2	228
4	25	50	35	2	240
5	25	75	35	2	330

Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, για σταθερό όγκο διαλύματος και θερμοκρασία υποστρώματος, το πάχος των υμενίων αυξάνεται. Επιπλέον, για σταθερή θερμοκρασία και όγκο, παρατηρούμε ότι η αύξηση της ταχύτητας προκαλεί πιο παχιά υμένια.

Οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για βέλτιστη μορφολογία και πάχος 220 περίπου nm προσδιορίζονται τελικά να είναι:

- Ταχύτητα εναπόθεσης: 20 mm/s
- Θερμοκρασία υποστρώματος: 65 °C
- Όγκος διαλύματος: 35 μL
- Ύψος λεπίδας: 2 nm

Η επίδραση κάποιων από των συνθηκών εναπόθεσης του πίνακα 6 στην ποιότητα των υμενίων φαίνεται στην εικόνα 27 πιο κάτω.



Εικόνα 27: Πάνω δεξιά και αριστερά: 25mm/s, 50°C – ανομοιομορφίες στην εναπόθεση. Κάτω αριστερά: 25 mm/s, 75°C. Κάτω δεξιά: υμένιο βέλτιστου πάχους και απαλλαγμένο από ατέλειες: 20mm/s, 65 °C

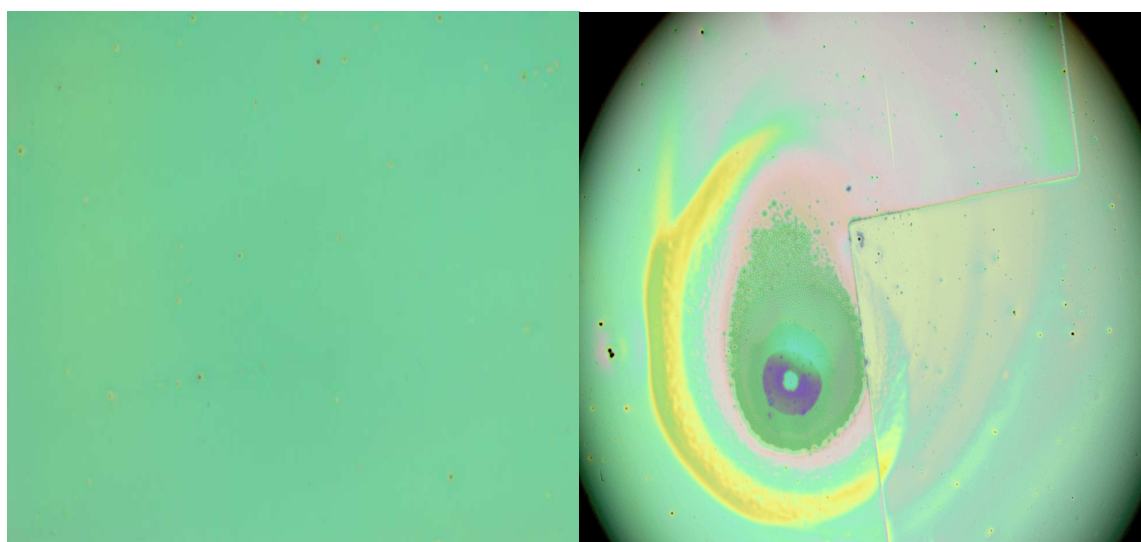
4.3.2 Διάλυση σε όρθο-διγλωροβενζόλιο

Κατά τη διάλυση σε ODCB οι ίδιες ποσότητες υλικών και διαλύτη χρησιμοποιήθηκαν καθώς και ίδιες συνθήκες ανόπτησης κατά τη διάλυση. Οι συνθήκες εναπόθεσης οι οποίες δοκιμάστηκαν προκειμένου να εντοπιστεί το βέλτιστο πάχος υμενίου ταυτόχρονα με τη βέλτιστη ποιότητα υμενίου φαίνονται στον πίνακα 7. Λόγω του υψηλού σημείου βρασμού του ODCB οι θερμοκρασίες εναπόθεσης οι οποίες δοκιμάστηκαν ήταν υψηλότερες από αυτές του CB αφού απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία υμενίων είναι η εξάτμιση του διαλύτη.

Πίνακας 7: Συνθήκες εναπόθεσης διαλύματος P3HT:PCBM/ODCB και πάχος υμενίου

Δοκιμή	Θερμοκρασία Υποστρώματος (°C)	Ταχύτητα Εναπόθεσης (mm/s)	Όγκος Διαλύματος (μL)	Πάχος Υμενίου (nm)
1	65	20	35	450
2	75	30	35	500
3	85	15	35	225

Στην εικόνα 28 φαίνονται δύο από τις πιο πάνω δοκιμές και πως οι συνθήκες εναπόθεσης επηρεάζουν τη ποιότητα του υμενίου.



Εικόνα 28: Αριστερά: Βέλτιστη εναπόθεση P3HT:PCBM/ODCB, 15mm/s, 85 °C. Δεξιά: Εναπόθεση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες

Οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για βέλτιστη ποιότητα υμενίου και πάχος 220 περίπου nm προσδιορίζονται τελικά να είναι:

- Ταχύτητα εναπόθεσης: 15 mm/s
- Θερμοκρασία υποστρώματος: 85 °C
- Όγκος διαλύματος: 35 μL
- Ύψος λεπίδας: 2 nm

4.3.3 Διάλυση σε όρθο-ξυλόλιο

Η διάλυση σε όρθο-ξυλόλιο είναι λίγο πιο περίπλοκη από τις προηγούμενες λόγω της δυσδιαλυτότητας του PCBM σε αυτό. Για το λόγο αυτό όλη η ποσότητα διαλύτη προστίθεται στο PCBM και αφήνεται να ανοιτηθεί πριν προστεθεί το P3HT. Οι ποσότητες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ίδιες για τις προηγούμενες εναποθέσεις. Το σημείο βρασμού του όρθο-ξυλολίου βρίσκεται κάπου ανάμεσα στα σημεία βρασμού των προηγούμενων δύο διαλυτών και γι' αυτό οι θερμοκρασίες υποστρώματος οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν κατά την εναπόθεση βρίσκονται κάπου ανάμεσα στις προηγούμενες θερμοκρασίες εναπόθεσης. Οι συνθήκες εναπόθεσης φαίνονται στον πίνακα 8.

Οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης για βέλτιστη ποιότητα υμενίου και πάχος 230 περίπου nm προσδιορίζονται τελικά να είναι:

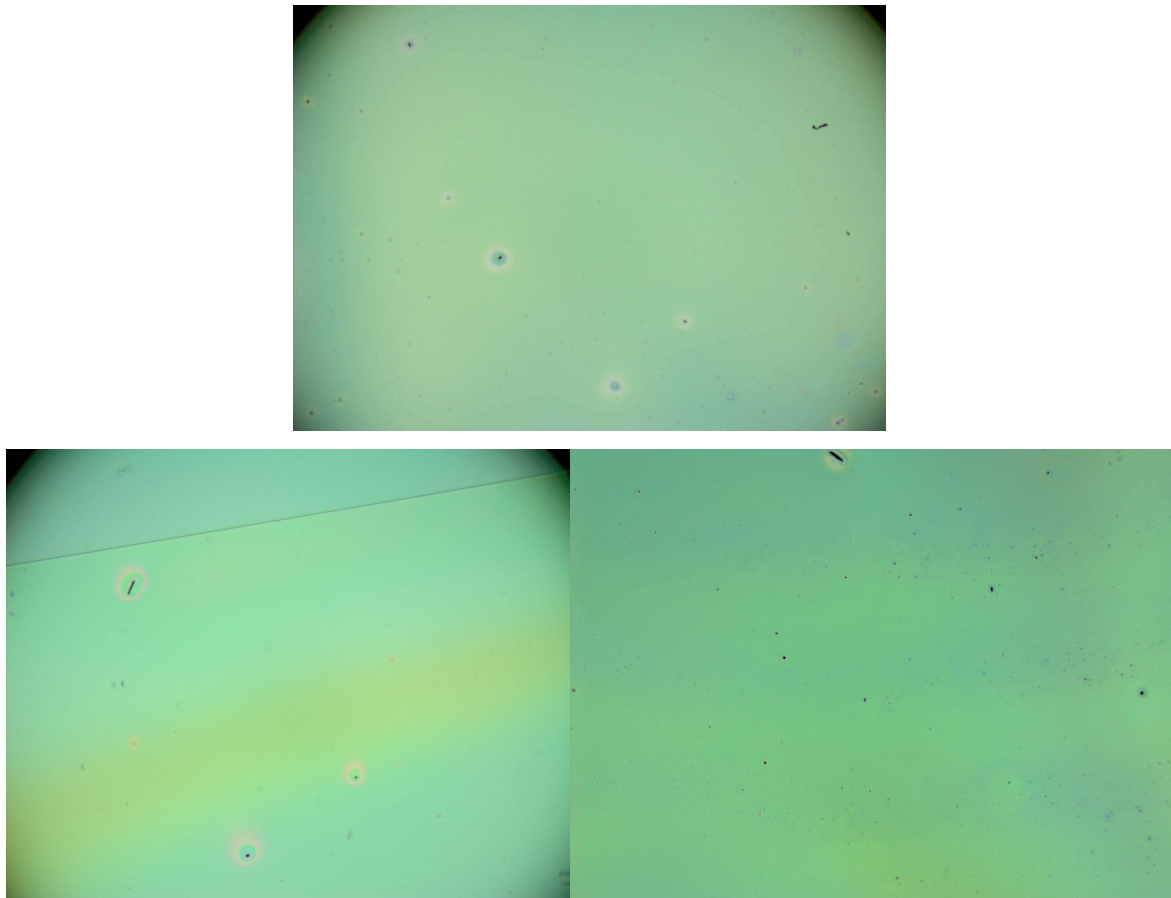
- Ταχύτητα εναπόθεσης: 20 mm/s
- Θερμοκρασία υποστρώματος: 70 °C
- Όγκος διαλύματος: 35 μ L
- Ύψος λεπίδας: 2 nm

Πίνακας 8: Συνθήκες εναπόθεσης διαλύματος P3HT:PCBM/ο-ξυλόλιο και πάχος υμενίου

Δοκιμή	Ταχύτητα Εναπόθεσης (mm/s)	Θερμοκρασία Υποστρώματος (°C)	Όγκος Διαλύματος (μ L)	Πάχος Υμενίου (nm)
1	15	60	35	160
2	15	65	35	181
3	15	70	35	195
4	20	70	35	230
5	20	75	35	258

Παρόλη την προσπάθεια πλήρους διάλυσης του PCBM στο διαλύτη, κάποια συσσωματώματα εξακολουθούν να υπάρχουν και μετά την εναπόθεση του υμενίου.

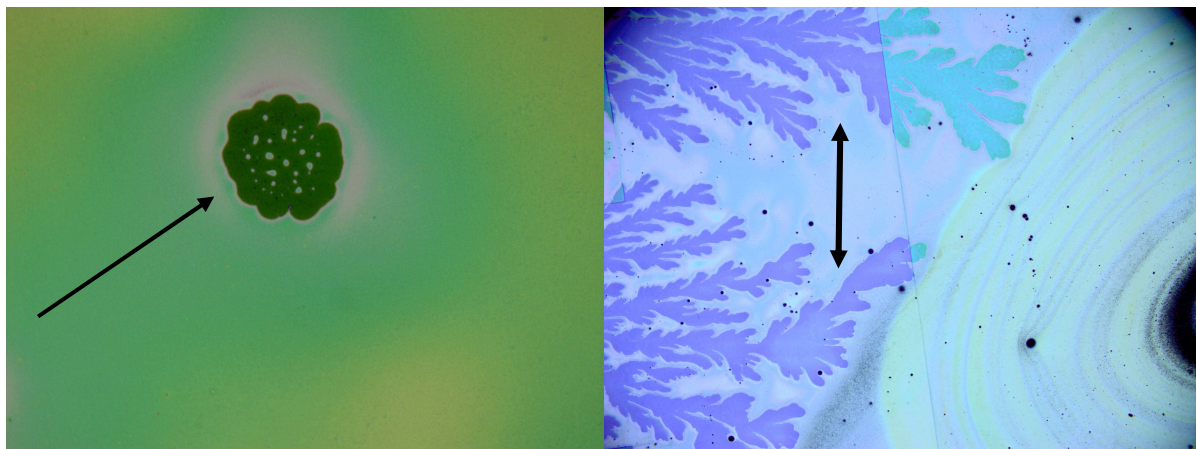
Παραδείγματα υμενίων για κάποιες από τις συνθήκες του πίνακα 8 φαίνονται στην εικόνα 29.



Εικόνα 29: Πάνω: Βέλτιστο υμένιο. Κάτω: Ανομοιομορφία στην εναπόθεση

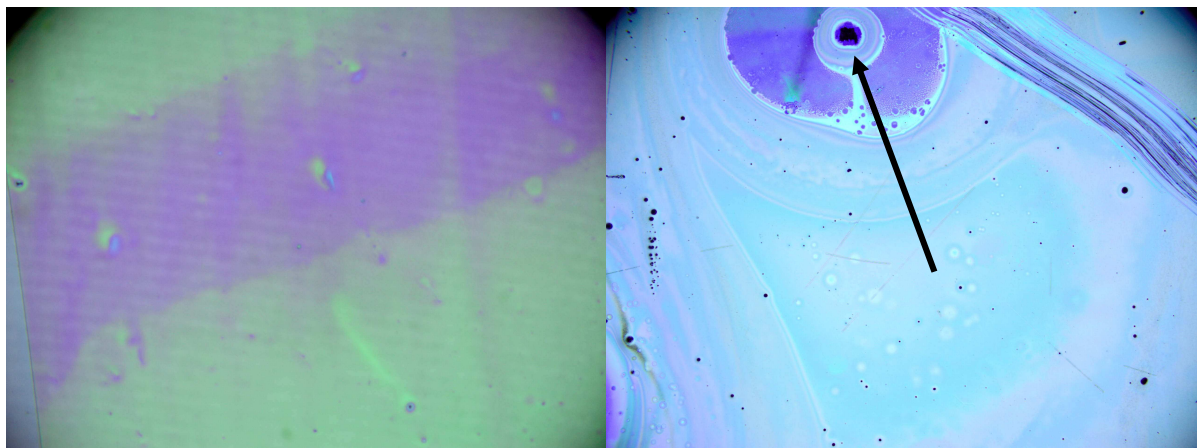
4.4 Είδη ατελειών υμενίων κατά την εναπόθεση

Κατά την εναπόθεση υμενίων μπορούν να παρουσιαστούν πολλά είδη ατελειών τα οποία αφορούν ανομοιομορφίες στο πάχος των υμενίων λόγω εναπόθεσης, σκόνη και άλλα σωματίδια από την ατμόσφαιρα, συσσωματώματα αδιάλυτων υλικών, επιλεκτική εξάτμιση διαλύτη ακόμα και μηχανικά γδαρσίματα τα οποία προκαλούνται από τους ίδιους τους χειριστές κατά την επεξεργασία. Τέτοια προβλήματα παρουσιάστηκαν κατά την εναπόθεση υμενίων στην παρούσα διπλωματική εργασία και κάποια από αυτά παρουσιάζονται στην εικόνα 30.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Εικόνα 30: (α) Συσσωμάτωμα μη διαλυμένου υλικού, (β) Ανομοιόμορφη εξάτμιση διαλύτη, (γ) Ανομοιομορφία εναπόθεσης, (δ) Σωματίδιο από την ατμόσφαιρα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ/ ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης υμενίων με τη χρήση της μεθόδου εναπόθεσης Doctor Blading. Κρίσιμες παράμετροι όσο αφορά την εναπόθεση με Doctor Blading είναι η ταχύτητα εναπόθεσης, η θερμοκρασία του υποστρώματος, ο όγκος του διαλύματος και το ύψος της λεπίδας. Τα υμένια προς παρασκευή αφορούσαν τόσο την ενεργή περιοχή πολυμερούς: φουλερενίου, το μίγμα δηλαδή P3HT:PCBM διαλυμένο σε τρεις οργανικούς διαλύτες, όσο και το ενδιάμεσο στρώμα PEDOT:PSS σε ισοπροπανόλη. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρουσιάστηκαν αρκετά προβλήματα τα οποία αφορούσαν την προετοιμασία των υποστρωμάτων πριν την εναπόθεση, και κυρίως τον καθαρισμό τους λόγω σωματιδίων σκόνης, την ποιότητα των εναποτιθέμενων υμενίων αλλά και το πάχος τους σε σχέση με το επιθυμητό. Επιπλέον, προβλήματα παρουσιάστηκαν και κατά τη δημιουργία διαλυμάτων αφού συσσωματώματα και σκόνες αποτέλεσαν σε πολλές περιπτώσεις εμπόδιο στη δημιουργία υμενίων καλής ποιότητας.

Με βάση την πιο πάνω πειραματική εργασία τελικά προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης όσο αφορά το ενδιάμεσο στρώμα PEDOT:PSS/IPA αλλά και τα στρώματα των ενεργών περιοχών P3HT:PCBM με CB, ODCB και OX σαν διαλύτες. Από τις βέλτιστες αυτές συνθήκες προκύπτουν στρώματα με βέλτιστη ποιότητα και ιδανικό πάχος (220-230nm) για αποτελεσματική απορρόφηση φωτός. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στους πίνακες 9, 10 και 11. Από την πειραματική εργασία εξάγονται επίσης συμπεράσματα τα οποία αφορούν την εξάρτηση του πάχους των υμενίων από τις συνθήκες εναπόθεσης. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η αύξηση στο πάχος των υμενίων είναι ανάλογη με την αύξηση στη θερμοκρασία του υποστρώματος, την αύξηση της ταχύτητας εναπόθεσης και του όγκου του διαλύματος.

Πίνακας 9: Βέλτιστες Συνθήκες Εναπόθεσης για CB σαν διαλύτη

<u>CB</u>	<u>Συνθήκες</u>
Ταχύτητα Εναπόθεσης	20 mm/s
Ύψος Λεπίδας	2mm
Θερμοκρασία Υποστρώματος	65 °C
Όγκος Διαλύματος	35μL

Πίνακας 10: Βέλτιστες Συνθήκες Εναπόθεσης για ODCB σαν διαλύτη

<u>ODCB</u>	<u>Συνθήκες</u>
Ταχύτητα Εναπόθεσης	15 mm/s
Ύψος Λεπίδας	2mm
Θερμοκρασία Υποστρώματος	85 °C
Όγκος Διαλύματος	35μL

Πίνακας 11: Βέλτιστες Συνθήκες Εναπόθεσης για OX σαν διαλύτη

<u>OX</u>	<u>Συνθήκες</u>
Ταχύτητα Εναπόθεσης	20 mm/s
Ύψος Λεπίδας	2mm
Θερμοκρασία Υποστρώματος	70 °C
Όγκος Διαλύματος	35μL

Η διαφορετική διαλυτότητα του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων στους διαλύτες καθώς και ο ρυθμός εξάτμισης του κάθε διαλύτη αποτελούν τους κρισιμότερους παράγοντες όσο αφορά την επιλογή τους. Ο ρυθμός εξάτμισης του κάθε διαλύτη εξαρτάται από το σημείο βρασμού του και είναι καθοριστικός αφού διαλύτες με μεγάλο ρυθμό εξάτμισης δεν παρέχουν στο μίγμα αρκετό χρόνο ώστε να «τακτοποιηθεί» και να αποκτήσει κρυσταλλικότητα πράγμα που σημαίνει αναποτελεσματικά «μονοπάτια» για τα φορτία προς τα ηλεκτρόδια. Η κακή διαλυτότητα του μίγματος σε κάποιο διαλύτη περιορίζει επίσης δραστικά την απόδοση αφού συσσωματώματα υλικού παρέχουν υμένια κακής ποιότητας. Τέτοια φαινόμενα παρατηρήθηκαν και στην πιο πάνω εργασία αφού το CB είναι διαλύτης σχετικά χαμηλού σημείου βρασμού και το PCBM είναι δυσδιάλυτο στο OX. Σύμφωνα με την πιο πάνω εργασία, καταλληλότερος διαλύτης, όσο αφορά το μίγμα της ενεργής περιοχής P3HT:PCBM, κρίζεται το ODCB αφού είναι απαλλαγμένος από τα προβλήματα αυτά και με τη χρήση του δημιουργήθηκαν τα βέλτιστα υμένια όσο αφορά την ποιότητα τους.

Το γεγονός ότι ο καθορισμός των βέλτιστων παραμέτρων εναπόθεσης υμενίων αποτελεί το σπουδαιότερο, ίσως, βήμα κατά τη δημιουργία οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων

μεγάλων αποδόσεων κατέστησε την ανάθεση της πιο πάνω εργασίας μεγάλη πρόκληση και την εκπόνηση της εξαιρετικά ενδιαφέρουσα. Ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών εναπόθεσης έχει άμεση εξάρτηση με τη μορφολογία του μίγματος πολυμερούς : φουλερενίου και οδηγεί στη βελτιστοποίηση της φάσης διαχωρισμού, στην ελαχιστοποίηση της επανασύνδεσης των φορτίων και στην εξισορροπημένη μεταφοράς φορτίων στο μίγμα του P3HT:PCBM. Οι παραπάνω παράμετροι αποτελούν αναγκαία συνθήκη για την δημιουργία αποδοτικών φωτοβολταϊκών συσκευών βασισμένων σε δομές υλικών με ετεροεπαφές (bulk heterojunction δομές), όπου μίγματα συζυγιακών πολυμερών και φουλερενίων δρουν ως δότες και δέκτες αντίστοιχα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anderson, D. 2001, "Clean Electricity from Photovoltaic, eds. MD Archer and RD Hill", .
- Brabec, C.J. 2004, "Organic photovoltaics: technology and market", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 2-3, pp. 273-292.
- Brabec, C.J., Shaheen, S.E., Winder, C., Sariciftci, N.S. & Denk, P. 2002, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells", *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 1288.
- Bryce, M.R. 1991, "Recent progress on conducting organic charge-transfer salts", *Chemical Society Reviews*, vol. 20, no. 3, pp. 355-390.
- Chen, L.M., Hong, Z., Li, G. & Yang, Y. 2009, "Recent progress in polymer solar cells: manipulation of polymer: fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells", *Advanced Materials*, vol. 21, no. 14-15, pp. 1434-1449.
- Deibel, C. & Dyakonov, V. 2010, "Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells", *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, pp. 096401.
- Dennler, G., Scharber, M.C. & Brabec, C.J. 2009, "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells", *Advanced Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 1323-1338.
- Forrest, S.R. 2005, "The limits to organic photovoltaic cell efficiency", *Mrs Bull*, vol. 30, no. 1, pp. 28–32.
- Frohne, H., Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Müller, D.C., Sariciftci, N.S. & Meerholz, K. 2002, "Influence of the anodic work function on the performance of organic solar cells", *ChemPhysChem*, vol. 3, no. 9, pp. 795-799.
- Goetzberger, A., Hebling, C. & Schock, H.W. 2003, "Photovoltaic materials, history, status and outlook", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1-46.
- Green, M.A. 1990, "Photovoltaics: Coming of age", *Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEEIEEE*, , pp. 1.
- Green, M.A., Emery, K., King, D.L., Igari, S. & Warta, W. 2005a, "Short communication: Solar cell efficiency tables (version 25)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, no. 1, pp. 49-54.
- Green, M.A., Emery, K., King, D.L., Igari, S. & Warta, W. 2005b, "Short communication: Solar cell efficiency tables (version 25)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, no. 1, pp. 49-54.
- Gregg, A., York, L. & Strnad, M. 2005, "Roll-to-Roll Manufacturing of Flexible Displays", .

- Huang, J., Miller, P.F., Wilson, J.S., de Mello, A.J., de Mello, J.C. & Bradley, D.D.C. 2005, "Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/Poly (styrene sulfonate) Films", *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 290-296.
- Irwin, M.D., Buchholz, D.B., Hains, A.W., Chang, R.P.H. & Marks, T.J. 2008, "p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 8, pp. 2783.
- Kim, Y., Cook, S., Choulis, S.A., Nelson, J., Durrant, J.R. & Bradley, D.D.C. 2004, "Organic photovoltaic devices based on blends of regioregular poly (3-hexylthiophene) and poly (9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)", *Chemistry of materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4812-4818.
- Kim, Y., Cook, S., Choulis, S., Nelson, J., Durrant, J. & Bradley, D. "SCell- virtual Presentation, 2004", .
- Knupfer, M. 2003, "Exciton binding energies in organic semiconductors", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 77, no. 5, pp. 623-626.
- Koster, L., Mihailetchi, V. & Blom, P. 2006, "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells", *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 093511.
- Krebs, F.C. 2009, "Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394-412.
- Lorenzo, E. 1994, *Solar electricity: engineering of photovoltaic systems*, James & James Science Publishers.
- Marks, R., Halls, J., Bradley, D., Friend, R. & Holmes, A. 1994, "The photovoltaic response in poly (p-phenylene vinylene) thin-film devices", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, pp. 1379.
- McGehee, M.D. & Topinka, M.A. 2006, "Solar cells: Pictures from the blended zone", *Nature Materials*, vol. 5, no. 9, pp. 675-676.
- Mihailetchi, V.D., van Duren, J.K.J., Blom, P.W.M., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., Kroon, J.M., Rispen, M.T., Verhees, W.J.H. & Wienk, M.M. 2003a, "Electron transport in a methanofullerene", *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 1, pp. 43-46.
- Mihailetchi, V., Blom, P., Hummelen, J. & Rispen, M. 2003b, "Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells", *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 6849.

- Milliron, D., Hill, I., Shen, C., Kahn, A. & Schwartz, J. 2000, "Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection", *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 572.
- Montanari, I., Nogueira, A.F., Nelson, J., Durrant, J.R., Winder, C., Loi, M.A., Sariciftci, N.S. & Brabec, C. 2002, "Transient optical studies of charge recombination dynamics in a polymer/fullerene composite at room temperature", *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3001.
- Mühlbacher, D., Scharber, M., Morana, M., Zhu, Z., Waller, D., Gaudiana, R. & Brabec, C. 2006, "High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer", *Advanced Materials*, vol. 18, no. 21, pp. 2884-2889.
- Pettersson, L.A.A., Roman, L.S. & Inganäs, O. 1999, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 487.
- Peumans, P., Yakimov, A. & Forrest, S.R. 2003, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 3693.
- Pingree, L.S.C., MacLeod, B.A. & Ginger, D.S. 2008, "The Changing Face of PEDOT: PSS Films: Substrate, Bias, and Processing Effects on Vertical Charge Transport†", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 21, pp. 7922-7927.
- Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J. & Wudl, F. 1992, "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene", *Science*, vol. 258, no. 5087, pp. 1474.
- Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Padinger, F., Fromherz, T. & Hummelen, J.C. 2001, "2.5% efficient organic plastic solar cells", *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 841.
- Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A., Chiang, C. & Heeger, A. 1977, "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,(CH)_x, *JCS Chem*", *Comm*, vol. 474, pp. 578.
- Tang, C. 1986, "Two-layer organic photovoltaic cell", *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, pp. 183-185.
- Ullmann, A., Ficker, J., Fix, W. & Rost, H. 2002, "McCulloch; I., M. Giles, GE ed. Jabbour, and NS Sariciftci", *Mater. Res. Soc. Symposium Proc.*
- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J., Wudl, F. & Heeger, A. 1995, "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions", *Science*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789.
- Yu, G. & Heeger, A.J. 1995, "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions", *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 7, pp. 4510-4515.

Zhang, F., Jespersen, K.G., Björström, C., Svensson, M., Andersson, M.R., Sundström, V., Magnusson, K., Moons, E., Yartsev, A. & Inganäs, O. 2006, "Influence of solvent mixing on the morphology and performance of solar cells based on polyfluorene copolymer/fullerene blends", *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 667-674.

-