

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν οι ιδιότητες λεπτών υμενίων ανόργανων και υβριδικών υλικών φραγμού, δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων και μιγμάτων αυτών. Οι οπτικές τους ιδιότητες, ο μηχανισμός ανάπτυξης τους, η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης των υβριδικών πολυμερών και η νανομορφολογία των μιγμάτων δότη-δεκτη μελετήθηκαν με την τεχνική της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας (ΦΕ). Η μελέτη των επιφανειακών χαρακτηριστικών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων και της μέτρησης της γωνίας επαφής και της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας, ενώ οι μετρήσεις της διαπερατότητας του νερού πραγματοποιήθηκαν με το τεστ ασβεστίου και οι μετρήσεις διαπερατότητας του οξυγόνου πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή MOCON. Τα κύρια αποτελέσματα της διατριβής μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

Αρχικά, για την περίπτωση των ανόργανων υμενίων φραγμού τη χρήση της in-situ και real-time ΦΕ, έγινε μελέτη του μηχανισμού ανάπτυξης ανόργανων υμενίων φραγμού (SiO_x , AlO_x) σε διαφορετικά εύκαμπτα υποστρώματα. Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι ιδιότητες φραγμού τους και συγκρίθηκαν με τις θεωρητικά προβλεπόμενες, προκειμένου να αποτιμηθεί η ποιότητα των αναπτυσσόμενων υμενίων και να διερευνηθούν οι παράγοντες που επιδρούν στις ιδιότητες φραγμού του τελικού υλικού. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης του υμενίου εξαρτάται από τη χημική δομή και τη νανοτοπογραφία του υποστρώματος. Επίσης, οι ιδιότητες φραγμού επηρεάζονται ισχυρά από το μηχανισμό ανάπτυξης και από την επιλογή του υποστρώματος. Συμπερασματικά ως ανόργανα υμένια φραγμού επιλέγονται το SiO_x στοιχειομετρίας $x=1.7$ και το AlO_x , ενώ προτείνεται η χρήση υποστρωμάτων χαμηλής επιφανειακής τραχύτητας.

Σχετικά με τα υβριδικά υμένια φραγμού (ORMOCER[®]s) μελετήθηκε η επίδραση της χημικής σύστασης, της προσθήκης νανοσωματιδίων, του ανόργανου υμενίου φραγμού και των συνθηκών ανάπτυξης στις οπτικές ιδιότητες και στις ιδιότητες φραγμού τους. Αρχικά, μελετήθηκε και η δράση του υβριδικού πολυμερούς το οποίο κατά την ανάπτυξη του από την υγρή φάση πάνω σε ανόργανο υμένιο φραγμού καλύπτει τις ατέλειες του ανόργανου υμενίου φραγμού ελαττώνοντας τις διόδους εισχώρησης των αερίων ενώ επιπλέον αναπτύσσονται δεσμοί μεταξύ του ανόργανου υμενίου και του υβριδικού υλικού, δημιουργώντας μία επιπλέον πυκνή διεπιφάνεια φραγμού που οδηγεί στην ενίσχυση των ιδιοτήτων φραγμού. Όσον αφορά στη σύσταση των υβριδικών υλικών φραγμού διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό της στερεάς φάσης επιδρούν στις ιδιότητες τους. Πιο ειδικά, για την ανάπτυξη του συστήματος φραγμού υβριδικό πολυμερές-οξειδίο μετάλλου επιλέγονται ως ανόργανο υμένιο φραγμού το SiO_x και ως υβριδικό υλικό φραγμού τα υβριδικά πολυμερή που περιέχουν χαμηλότερο ποσοστό στερεάς φάσης (F33, F38). Επιπλέον, από τη μελέτη της προσθήκης

νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2 -NPs) στο υβριδικό πολυμερές ότι οι ιδιότητες φραγμού εξαρτώνται τόσο από τη σύσταση του υβριδικού πολυμερούς όσο και από το ποσοστό των SiO_2 -NPs. Προτείνεται η προσθήκη χαμηλού ποσοστού SiO_2 -NPs (1-5%) στο υβριδικό πολυμερές F38 καθώς έχει θετική επίδραση στις ιδιότητες φραγμού. Μέσω των ιδιοτήτων φραγμού συστημάτων υβριδικού πολυμερούς που εκτυπώθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες σε εύκαμπτο ρολό SiO_x/PET προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι συνθήκες εκτύπωσης και συγκεκριμένα η ταχύτητα, και συνεπώς ο χρόνος του curing, καθώς και η θερμοκρασία ξήρανσης/curing επιδρούν σημαντικά στις ιδιότητες φραγμού. Από τα αποτελέσματα προέκυψε επίσης ότι ο δείκτης διάθλασης του υβριδικού υλικού, που σχετίζεται με την πυκνότητα του, αποτελεί έναν δείκτη αποτίμησης των ιδιοτήτων φραγμού καθώς σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι οι υψηλότερες τιμές του δείκτη διάθλασης οδηγούν σε βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού. Τέλος, η in-situ και real-time ΦΕ αναδείχθηκε ως μία κατάλληλη τεχνική για τη μελέτη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των πολυμερικών υλικών καθώς μέσω της τεχνικής προσδιορίστηκε η T_g του υβριδικού πολυμερούς F38 και βρέθηκε ίση με 122°C .

Στη συνέχεια αναπτύχθηκαν λεπτά υμένα οργανικών ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων και μελετήθηκαν οι ιδιότητες τους προκειμένου να επιλεγούν τα καταλληλότερα υλικά για την ανάπτυξη OPVs. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής κατεργασίας υμενίων P3HT καθώς το υλικό αυτό αποτελεί τον πιο κοινό δότη ηλεκτρονίων. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η θερμική κατεργασία λεπτών υμενίων P3HT οδηγεί στην ελάττωση της τιμής του θεμελιώδους ενεργειακού χάσματος και στην αύξηση της οπτικής απορρόφησης. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αύξηση της κρυσταλλικότητας των λεπτών υμενίων και στην αύξηση του π-συζυγιακού μήκους καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συμμετέχουν σε αυτό. Στη συνέχεια, προκειμένου να αποτιμηθούν και υλικά που εμφανίζουν χαμηλότερη τιμή ενεργειακού χάσματος έναντι του P3HT, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγών C-PCPDTBT και Si-PCPDTBT. Από τη σύγκριση των δύο υλικών έγινε εμφανές ότι μικρές διαφοροποιήσεις στη δομή ενός πολυμερούς μπορούν να οδηγήσουν σε υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες, καθώς η αντικατάσταση του ατόμου του άνθρακα (C-PCPDTBT) από άτομο πυριτίου στη θέση 5 του κυκλοπενταδιθειοφαινίου οδηγεί σε ένα υλικό (Si-PCPDTBT) που εμφανίζει ισχυρότερη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού, υψηλότερη κρυσταλλικότητα και βελτιωμένη τιμή κινητικότητας. Επίσης η σύνθεση συμπολυμερών του C-PCPDTBT με F8BT οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αύξηση του ποσοστού του F8BT σε δομή στατιστικού συμπολυμερούς οδηγεί σε αύξηση της τιμής του ω_g και σε ελάττωση της τιμής της κινητικότητας, καθιστώντας το υλικό μη κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως δότης ηλεκτρονίων για την ανάπτυξη OPV. Επιπλέον η γνώση της τιμής του θεμελιώδους ενεργειακού χάσματος και της τιμής του LUMO του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να εκτιμηθεί η απόδοση του OPV. Από τη συνολική μελέτη προέκυψε ότι τα

υλικά που επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν ως δότες ηλεκτρονίων για την ανάπτυξη OPVs είναι το P3HT λόγω της υψηλής τιμής κινητικότητας ($\mu_h = 5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$) και τα C-PCPDTBT και Si-PCPDTBT λόγω της χαμηλής τιμής του ω_g (1.37eV) και των ικανοποιητικών τιμών κινητικότητας ($\mu_h = 5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ και $1 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ αντίστοιχα).

Στο τελευταίο κομμάτι της διατριβής, μελετήθηκαν και προσδιορίστηκαν οι παράγοντες που επιδρούν στην οπτική απόκριση και στη νανομορφολογία μιγμάτων δότη:δέκτη ηλεκτρονίων. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η μελέτη αναπτύχθηκε το κατάλληλο ελλειψομετρικό μοντέλο για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων και της μορφολογίας και πιο συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό της κατανομής του δότη και του δέκτη στην κάθετη διεύθυνση του φωτοενεργού υμενίου. Το ελλειψομετρικό μοντέλο είναι κατάλληλο να εφαρμοστεί και να χρησιμοποιηθεί ανεξάρτητα από τα υλικά που επιλέγονται και τις συνθήκες ανάπτυξης ή κατεργασίας των λεπτών υμενίων. Επίσης τα αποτελέσματα που προκύπτουν μπορούν να συσχετιστούν με την τελική απόδοση του OPV καθώς αυτή εξαρτάται ισχυρά από τη νανομορφολογία και την οπτική του απόκριση του φωτοενεργού στρώματος. Από την εφαρμογή του ελλειψομετρικού μοντέλου σε μίγματα P3HT:PCBM και PCPDTBT:PCBM διαπιστώθηκε ότι πλήθος παραγόντων επιδρά στην οπτική τους απόκριση και στη νανομορφολογία τους. Ένας από τους παράγοντες είναι η θερμική κατεργασία καθώς τόσο η χρονική της διάρκεια όσο και η θερμοκρασία επιδρούν σημαντικά στην οπτική απόκριση και στη νανομορφολογία του μίγματος. Η αύξηση του χρόνου και της θερμοκρασίας της θερμικής κατεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορρόφησης του μίγματος και την προώθηση του διαχωρισμού των συστατικών του μίγματος στην κάθετη διεύθυνση του υμενίου. Επίδραση στην μορφολογία του φωτοενεργού μίγματος εμφανίζει και η επιλογή του υποστρώματος καθώς η τιμή της επιφανειακής ενέργειας του υποστρώματος αλλά και της άνω επιφάνειας του υμενίου αποτελεί τη οδηγό δύναμη για την προκύπτουσα μορφολογία. Προέκυψε ότι η χρήση υποστρωμάτων χαμηλής επιφανειακής ενέργειας οδηγεί στην ομοιόμορφη κατανομή των συστατικών του μίγματος και για το λόγο αυτό προτείνεται η χρήση υδρόφοβων υποστρωμάτων προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή μορφολογία για την ανάπτυξη OPV με υψηλές αποδόσεις. Επίσης ισχυρή επίδραση εμφανίζει και η διαφοροποίηση της χημικής δομής του δότη ηλεκτρονίων αλλά και του πάχους του φωτοενεργού μίγματος. Πιο συγκεκριμένα η ελάττωση του πάχους του υμενίου οδήγησε στη διαμόρφωση ενός υμενίου που εμφανίζει συσσώρευση του δότη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων στην κάτω επιφάνεια του υμενίου. Η ανομοιόμορφη κατανομή των συστατικών του μίγματος επηρέασε και την απόδοση του εύκαμπτου OPV (PET/ITO/PEDOT:PSS/Si-PCPDTBT:PCBM/LiF/Ag), καθώς καταγράφηκε αύξηση της απόδοσης με την αύξηση του πάχους του φωτοενεργού μίγματος.