

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν λεπτά υμένια από οργανικά υλικά με τα οποία στη συνέχεια κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaics, OPVs). Η μελέτη επικεντρώθηκε στο φωτοενεργό στρώμα των OPVs, το οποίο είναι ένα μίγμα δύο οργανικών ημιαγωγών. Το σύστημα αυτό απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία τη μετατρέπει σε ηλεκτρική ενέργεια. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στη μελέτη της μορφολογίας του φωτοενεργού στρώματος, η οποία καθορίζει τη δημιουργία, μεταφορά και συλλογή των φορτίων από τα ηλεκτρόδια παράμετροι που καθορίζουν και την απόδοση των OPVs.

Ως φωτοενεργό στρώμα χρησιμοποιήθηκε κυρίως το μίγμα πολυθειοφαινίου – φουλερενίων (P3HT:PCBM). Αρχικά μελετήθηκε ο ρόλος του διαλύτη, στον οποίο διαλύονται τα δύο συστατικά του μίγματος αυτού, στη μορφολογία λεπτών υμενίων τους. Στην περίπτωση διαλυτών υψηλού σημείου ζέσεως, όπως είναι το χλωροβενζόλιο, βρέθηκε ότι κατά την αργή απομάκρυνσή του διαλύτη τα μόρια του μίγματος έχουν το χρόνο να διαταχθούν σε μία πιο θερμοδυναμικά ευνοϊκή ημικρυσταλλική κατάσταση. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται με επακόλουθη θερμική ανόπτηση κατά την οποία λαμβάνει χώρα κατακόρυφος διαχωρισμός φάσεων των συστατικών του μίγματος. Το ποσοστό του συστατικού με τη μικρότερη ελεύθερη ενέργεια (P3HT) αυξάνεται στην επιφάνεια του υμενίου, ενώ το υλικό με τη μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια (PCBM) συσσωρεύεται κοντά στο κάτω ηλεκτρόδιο. Ο διαχωρισμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα μία μορφολογία η οποία είναι ακατάλληλη για τη μεταφορά και συλλογή των παραγόμενων φορτίων από τα ηλεκτρόδια σε OPVs με συμβατική δομή.

Στη συνέχεια μελετήθηκε ο μικροφασικός διαχωρισμός που μπορεί να πραγματοποιηθεί στα υμένια P3HT:PCBM με κρυστάλλωση του PCBM, όταν δημιουργηθούν κέντρα πυρηνοποίησης. Η μελέτη των δομικών και νανομηχανικών ιδιοτήτων των υμενίων έδειξε ότι η θερμική ανόπτηση μπορεί να αυξήσει το μέγεθος των κρυστάλλων του PCBM σε διάσταση αρκετών μικρομέτρων ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Εξετάστηκε επίσης η ανάπτυξη υμενίων P3HT:PCBM από διαλύτη χαμηλού σημείου ζέσεως (χλωροφόρμιο). Στην περίπτωση αυτή κατά τη διεργασία ανάπτυξης (spin coating) το πολυμερικό μίγμα "παγώνει" σε μία κατάσταση αταξίας παρόμοια με αυτή του διαλύματος. Η άμορφη και καλά αναμεμιγμένη αυτή δομή που προκύπτει είναι ακατάλληλη για την παραγωγή και μεταφορά φορτίων λόγω ανεπαρκούς διαχωρισμού των δύο συστατικών. Ωστόσο η αρχική αυτή κατάσταση καλής ανάμειξης επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο της

μορφολογίας των υμενίων κατά την επακόλουθη θερμική ανόπτηση, η οποία προκαλεί την κρυστάλλωση του πολυμερούς ελεγχόμενα και ταυτόχρονα το διαχωρισμό του από το PCBM. Μετρήσεις ελλειψομετρίας σε μίγματα στα οποία εναποτέθηκε λεπτό στρώμα αλουμινίου (5 nm) έδειξαν ότι ο κατακόρυφος διαχωρισμός φάσης μπορεί να αναστραφεί εάν η θερμική κατεργασία εφαρμοστεί μετά την ανάπτυξη της καθόδου. Μετά από βελτιστοποίηση των συνθηκών ανόπτησης (χρόνος και θερμοκρασία) οι διατάξεις παρουσίασαν άριστα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά με υψηλά ρεύματα βραχυκύκλωσης (10-11 mA/cm²), υψηλούς συντελεστές πλήρωσης (~58%) και αποδόσεις μέχρι 3,75 %.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση των φυσικών ιδιοτήτων του ρυθμιστικού στρώματος μεταφοράς οπών PEDOT:PSS στη μορφολογία του ενεργού στρώματος και την απόκριση των διατάξεων. Διαπιστώθηκε ότι ο κατακόρυφος διαχωρισμός των φάσεων του ενεργού στρώματος είναι πιο έντονος όταν το ενεργό μίγμα αναπτύσσεται επάνω σε πιο υδρόφιλα υποστρώματα. Η μείωση της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας του στρώματος μεταφοράς οπών είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση του PCBM στη διεπιφάνεια ενεργού μίγματος/υποστρώματος. Επιπλέον η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του PEDOT:PSS μειώνει σημαντικά την αντίσταση σειράς, βελτιώνοντας τον συντελεστή πλήρωσης και αυξάνοντας την απόδοση των OPVs.

Εξετάστηκαν επίσης συστήματα νέων δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων. Το σύστημα P3HT:ICBA έδωσε υψηλότερες αποδόσεις (μέχρι ~4,3%) εξαιτίας της υψηλότερης στάθμης των αδεσμικών τροχιακών LUMO του ICBA. Επίσης εξετάστηκαν οι δότες ηλεκτρονίων PCDTBT και Si-PCPDTBT σε συνδυασμό με το δέκτη PC70BM. Τα συστήματα αυτά παρουσίασαν αποδόσεις μέχρι ~3,1% χωρίς θερμική κατεργασία, η οποία όταν εφαρμόστηκε υποβάθμισε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των OPVs.

Τέλος εξετάστηκε η πιθανότητα αντικατάστασης του ανόργανου ηλεκτροδίου ανόδου ITO από το αγωγίμο πολυμερές PEDOT:PSS. Για το σκοπό αυτό, διάλυμα PEDOT:PSS PH1000 τροποποιήθηκε με την προσθήκη διαλύτη DMSO αυξάνοντας την αγωγιμότητά των υμενίων μέχρι 862 S/cm. Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν με τα λεπτά αυτά υμένια παρουσίασαν πολύ καλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά συγκριτικά με τη διάταξη αναφοράς (με ITO) με κύρια μειονεκτήματα την αυξημένη αντίσταση σειράς και το χαμηλότερο ρεύμα βραχυκύκλωσης.

Συμπερασματικά στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδραση πειραματικών παραμέτρων, όπως ο διαλύτης και η θερμική ανόπτηση στη μορφολογία και δομή διαφόρων συστημάτων πολυμερών-φουλερενίων. Παράλληλα κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν λειτουργικές διατάξεις OPVs. Η συσχέτιση της μορφολογίας των λεπτών υμενίων με την ηλεκτρική απόκριση των διατάξεων οδήγησε στην κατασκευή OPVs με υψηλή απόδοση.