



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ**

**ΤΜΗΜΑ: ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΚΩΝ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Μικροηλεκτρονικές και Νανοηλεκτρονικές Διατάξεις Ημιαγωγών  
για Σύγχρονα Υπολογιστικά Συστήματα**

**Ιωάννης Παντ. Κωστής**  
Υποψήφιος Διδάκτορας

**ΑΘΗΝΑ**

**ΜΑΡΤΙΟΣ 2013**



## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Μικροηλεκτρονικές και Νανοηλεκτρονικές Διατάξεις Ημιαγωγών  
για Σύγχρονα Υπολογιστικά Συστήματα**

**Ιωάννης Παντ. Κωστής**  
Υποψήφιος Διδάκτορας

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**Χαράλαμπος Σκιάνης, Επίκουρος Καθηγητής Πανεπιστημίου Αιγαίου**

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ**

**Χαράλαμπος Σκιάνης, Επίκουρος Καθηγητής Πανεπιστημίου Αιγαίου**

**Νικόλαος Κονοφάος, Αναπληρωτής Καθηγητής Α.Π.Θ.**

**Δημήτριος Δαβάζογλου, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Χαράλαμπος Σκιάνης**  
Επίκουρος Καθ. Πανεπιστημίου Αιγαίου

**Νικόλαος Κονοφάος**  
Αναπλ. Καθηγητής ΑΠΘ

**Δημήτριος Δαβάζογλου**  
Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Παναγιώτης Αργεΐτης**

Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Δημήτριος Τσουκαλάς**  
Καθηγητής ΕΜΠ

**Δημήτριος Τσαμάκης**  
Καθηγητής ΕΜΠ

**Ευάγγελος Ευαγγέλου**  
Επίκουρος Καθ. Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Ημερομηνία Εξέτασης: 01/03/2013**





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την έλευση της νανοτεχνολογίας η σύνθεση νανοδομημένων υλικών και η τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής απέκτησαν μεγάλη σημασία κυρίως λόγω των χρήσιμων εφαρμογών τους σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και οι εξαιρετικά χρήσιμες εφαρμογές τους έχουν αρχίσει να γίνονται ιδιαίτερα σημαντικές. Η νανοδόμηση μπορεί να ενισχύσει την απόδοση των χαρακτηριστικών του υλικού προσδίδοντάς τους μοναδικές ιδιότητες. Μεταξύ των υλικών που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι και τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης, όπως τα οξειδία του μολυβδαινίου, που είναι γνωστά για δεκαετίες ως ημιαγωγοί ευρέως ενεργειακού χάσματος (~3eV). Από την άλλη πλευρά η ανάπτυξη οπτικοηλεκτρονικών συσκευών που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς (δηλαδή πλαστικές οπτικοηλεκτρονικές συσκευές), όπως οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED) και τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV), έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας που έχουν για εφαρμογές σε πάνελ φωτισμού στερεάς κατάστασης, σε ηλιακά στοιχεία, σε φθηνές οθόνες, κλπ. Λόγω της αστάθειας των οργανικών υλικών όμως σε έκθεση περιβαλλοντικών συνθηκών συνδυασμός των οργανικών με ανόργανους ημιαγωγούς αναμένεται να παράγει πιο σταθερές υβριδικές-οργανικές συσκευές υψηλής απόδοσης που μπορούν να συνδυάζουν επωφελώς την δυνατότητα επεξεργασίας από διάλυμα, την υψηλή κινητικότητα οπών και την υψηλή απόδοση κβαντικής φωτεινότητας των οργανικών υλικών με την υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και τη σταθερότητα των ανόργανων υλικών.

Από την άποψη αυτή, διερευνούμε εδώ το ρόλο των νανοδομημένων οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου στις πλήρως οξειδωμένες και υποστοιχειομετρικές μορφές τους ( $\text{WO}_3$  και  $\text{MoO}_3$ ,  $x < 3$ ) ως αποδοτικά υμένα έγχυσης και μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού με τα ηλεκτρόδια. Τα υμένα οξειδίου του μετάλλου που χρησιμοποιούνται σ' αυτή τη μελέτη παρασκευάστηκαν με μια τεχνική εναπόθεσης με τη χρήση ενός νήματος που θερμαίνεται σε κενό, μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα μεταλλικά οξειδία με υψηλότερη πίεση ατμών απ' αυτή του αντίστοιχου μετάλλου. Τα διαφορετικής στοιχειομετρίας υμένα των οξειδίων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν κατόπιν θέρμανσης του αντίστοιχου μεταλλικού νήματος σε ένα θάλαμο κενού κάτω από διαφορετικές κάθε φορά συνθήκες εναπόθεσης. Η βελτίωση της απόδοσης της συσκευής μελετήθηκε αναφορικά με τις ιδιότητες των υμενίων, ως εκ τούτου έγινε απόπειρα συστηματικής εξέτασης των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υμενίων οξειδίου του μετάλλου. Μετά το δομικό και ηλεκτρονικό χαρακτηρισμό, τα υμένα χρησιμοποιήθηκαν ως διεπιφανειακά υμένα στις συσκευές, και πιο συγκεκριμένα σε OLEDs και OPVs. Οι συσκευές εξετάστηκαν ως προς τις ηλεκτρο-οπτικές τους ιδιότητες πριν και μετά την εισαγωγή των

στρωμάτων μεταλλικών οξειδίων και διαπιστώθηκε βελτίωση στην απόδοση και τη σταθερότητα κατά την λειτουργία των συσκευών που περιείχαν μεταλλικά οξείδια.

## ABSTRACT

With the advent of nanotechnology the synthesis of nanostructured materials and their useful applications have become increasingly prominent. Nanostructuring can enhance the performance of functional materials and provides them with unique properties. Among others, transition metal oxide are well know as wide bandgap semiconductors ( $E_g \sim 3\text{eV}$ ). On the other hand, the development of efficient and stable organic semiconductor based optoelectronic devices (namely plastic optoelectronics), such as light-emitting diodes (OLEDs) and photovoltaics (OPVs), has attracted tremendous interest due to their potential applications in flexible, lightweight, low cost displays, solid-state lighting panels and solar cells respectively. Combination with inorganic semiconductors is expected to produce more stable, high performance hybrid-organic devices that could combine advantageously the solution processability, the high hole mobility and the high luminescence quantum efficiency of the organic materials with the high electron mobility of the inorganic ones, allowing at the same time the fundamental processes of exciton formation and charge carrier transport to be separated and tuned individually.

In this regard, we investigate here the role of nanostructured tungsten and molybdenum oxides in their fully oxidized ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) and their substoichiometric forms ( $\text{WO}_x$  and  $\text{MoO}_x$ ,  $x < 3$ ) as efficient charge injection and transport layers at the anode/organic semiconductor interface with metal electrodes. The metal oxide films used in this study were fabricated by a deposition technique using a filament heated in vacuum, a method that can be applied for all metallic oxides having higher vapor pressure than the corresponding metal. In this study, tungsten and molybdenum oxide films with different stoichiometry were deposited by heating the corresponding metallic filament in a rough vacuum chamber under certain deposition conditions. The improvement of the device performance was studied with respect to the films properties, hence a full scale examination of the structural and electrical properties of the metal oxide films was attempted. After the structural and electrical characterization, the films were used as interfacial layers in devices, and in particular at hybrid OLEDs and OPVs. The devices were characterized for electrical and optical properties before and after the insertion of the reduced metal oxide layers. Improved efficiencies and operational stabilities were achieved with the presence of the metal oxides layer. These results are associated with the improved charge injection and transport at the interfaces with Al.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....</b>	<b>16</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b>	
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	
<b>1.1 Γενικά .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2 Λεπτά υμένια .....</b>	<b>20</b>
<b>1.3 Εφαρμογές λεπτών υμενίων.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4 Λεπτά υμένια στη μικροηλεκτρονική.....</b>	<b>24</b>
<b>1.5 Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών εναπόθεσης.....</b>	<b>27</b>
<b>1.6 Αναφορά διαφόρων τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων.....</b>	<b>28</b>
<b>1.6.1 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό.....</b>	<b>28</b>
<b>1.6.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό.....</b>	<b>29</b>
<b>1.7 Εναποθέσεις ατομικών στρωμάτων (atomic layer deposition, ALD).....</b>	<b>31</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b>	
<b>ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΤΟ</b>	
<b>ΑΝΑΦΕΡΟΜΕΝΟ ΕΝΕΡΓΟ ΥΜΕΝΙΟ (ΕΚΠΟΜΠΗΣ/ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΦΩΤΟΣ)</b>	
<b>ΒΑΣΙΖΕΤΑΙ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΗΜΙΑΓΩΓΟ</b>	
<b>2.1. Αγώγιμα πολυμερή/Οργανικοί ημιαγωγοί .....</b>	<b>34</b>
<b>2.1.1 Εισαγωγή.....</b>	<b>34</b>
<b>2.1.2 Είδη αγώγιμων πολυμερών.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1.3 . Επισκόπηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1.4 Φωταύγεια οργανικών υλικών.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2 Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs).....</b>	<b>39</b>
<b>2.2.1 Εισαγωγή.....</b>	<b>39</b>

2.2.2	Η σύνθεση και η λειτουργία των OLEDs.....	40
2.2.3	Δομή των OLEDs.....	42
2.2.4	Οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των OLEDs.....	45
2.2.5	Κατασκευή των OLEDs .....	48
2.3.	Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaics, OPVs).....	50
2.3.1	Εισαγωγή .....	50
2.3.2.	Αρχή λειτουργίας οργανικών φωτοβολταϊκών .....	53
2.3.3	Είδη οργανικών φωτοβολταϊκών.....	55
2.3.4.	Φωτοβολταϊκά ετεροεπαφής κυρίου όγκου πολυμερούς-φουλερενίου.....	59
2.3.4.1	Ηλεκτρονική αλληλεπίδραση δότη – αποδέκτη.....	59
2.3.4.2	Μορφολογία μείγματος δότη-αποδέκτη.....	61
2.3.5	Παράμετροι χαρακτηρισμού οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών.....	64

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

3.1	Φασματοσκοπική ελλεισομετρία.....	68
3.1.1	Βασική Θεωρία.....	69
3.1.2	Τεχνικά χαρακτηριστικά οργάνου.....	69
3.1.3	Πρότυπα μέτρησης.....	69
3.1.4	Διαδικασία ανάλυσης πρωτογενών ελλεισομετρικών δεδομένων.....	70
3.1.5	Όρια δυνατοτήτων ελλεισομετρίας .....	72
3.2	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) και υπεριώδων ακτίνων (Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy UPS).....	73
3.3..	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	76
3.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	79
3.5	Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM).....	80
3..6	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	81
3.7	Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....	83
3.8	Φασματοφωτομετρία υπερώδου.ακτινοβολίας FTIR, Manga IR Spectrometer 550 Nicolet.....	83
3.9	Προφιλόμετρο .....	84
3.10	Μέτρηση ειδικής αντίστασης με ακίδα τεσσάρων σημείων (Four-Point Probe).....	85

<b>3.11. Φάσματα micro-Raman</b> .....	86
--	----

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΤΥΠΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΗΜΑ-ΠΡΩΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

<b>4.1</b> Το σύστημα εναπόθεσης λεπτών υμενίων (ΘN-ALD) που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο μας.....	87
<b>4.2.</b> Αντιδραστήρας (reactor) ενός συστήματος ΘN-ALD.....	88
<b>4.3</b> Σύστημα μεταφοράς (Delivery system) .....	91
<b>4.4</b> Σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων.....	93
<b>4.5</b> Το σύστημα εξόδου αερίων.....	93
<b>4.6</b> Σύστημα ελέγχου .....	94
<b>4.6.1</b> Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας.....	94
<b>4.6 2</b> Σύστημα ελέγχου πίεσης.....	94
<b>4.7</b> Διαδικασία εναπόθεσης.....	95
<b>4.8</b> Χαρακτηρισμός συστήματος, πρώτα αποτελέσματα.....	97
<b>4.8.1</b> Μεταβολή του πάχους ανάπτυξης των υμενίων.....	97.
<b>4.8.2</b> Διαπερατότητες των υμενίων.....	99
<b>4.8.3</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στη δομή των υμενίων βολφραμίου .....	100
<b>4.8.4</b> Μορφολογία των υμενίων βολφραμίου ή μολυβδαινίου.....	101
<b>4.8 5</b> Ομοιομορφία εναποτιθέμενων υμενίων.....	104

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΗΜΑ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ**

<b>5.1.</b> Εισαγωγή.....	106
---------------------------	-----

<b>5.2.</b> Υμένια στοιχειομετρικά $\Theta\text{N}-\text{WO}_3$ εναποτεθειμένα σε περιβάλλον $\text{N}_2$ και με έγχυση παλμών $\text{O}_2$ .....	108
<b>5.3.</b> Υπο-στοιχειομετρικά υμένια $\Theta\text{N}-\text{WO}_x$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον F.G. με έγχυση παλμών $\text{O}_2$ .....	114
<b>5.4</b> Υμένια $\text{WO}_x$ θερμαινόμενου νήματος με πρόσμιξη υδρογόνου που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $\text{N}_2$ και F.G. με έγχυση παλμών $\text{H}_2$ .....	120
<b>5.5.</b> Περίληψη και συμπεράσματα .....	129

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΥΠΟ ΚΕΝΟ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΗΜΑ

<b>6.1</b> Σύνθεση στοιχειομετρικών, υπο-στοιχειομετρικών και νοθευμένων με υδρογόνο λεπτών υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου με άμεση έγχυση $\text{O}_2$ και $\text{H}_2$ στο θάλαμο εναπόθεσης .....	130
<b>6.1.1.</b> Εισαγωγή.....	130
<b>6.2.</b> Σύνθεση στοιχειομετρικών υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου.....	131
<b>6.2.1</b> Ρυθμός ανάπτυξης στοιχειομετρικού υμενίων $\Theta\text{N}-\text{MoO}_3$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $\text{O}_2$ .....	131
<b>6.2.2</b> Δομή των υμενίων με χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων X και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης.....	132
<b>6.2.3</b> Χαρακτηρισμός οξειδίων μολυβδαινίου που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $\text{O}_2$ με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM).....	134
<b>6.2.4</b> Στοιχειομετρικά υμένια $\Theta\text{N}-\text{MoO}_3$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $\text{N}_2$ χωρίς έγχυση παλμών $\text{O}_2$ .....	137
<b>6.2.5</b> Ρυθμός ανάπτυξης στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta\text{N}-\text{MoO}_3$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $\text{N}_2$ χωρίς έγχυση $\text{O}_2$ .....	138



<b>6.2.6</b>	Μελέτη της δομής των υμενίων με χρήση των ακτίνων X και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης .....	140
<b>6.2.7</b>	Χαρακτηρισμός με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM) των οξειδίων μολυβδαινίου.....	141
<b>6.3</b>	Υποστοιχειομετρικά υμένια $\text{MoO}_x$ παραγόμενα σε περιβάλλον υδρογόνου ( $\Theta\text{N-MoO}_x$ ).....	144
<b>6.3.1</b>	Μοντέλο φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας των $\Theta\text{N-MoO}_x$ υποστοιχειομετρικών υμενίων που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $\text{H}_2$ .....	144
<b>6.3.2</b>	Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$ .....	145
<b>6.3.3</b>	Ρυθμός ανάπτυξης υπο-στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $\text{H}_2$ .....	146
<b>6.3.4</b>	Δομή των υπο-στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$ με χρήση μεθόδων περίθλασης ακτίνων X και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $\text{H}_2$ .....	147
<b>6.3.5</b>	Χαρακτηρισμός των υπο-στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $\text{H}_2$ με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM).....	149
<b>6.4</b>	Υμένια $\text{MoO}_x$ παραγόμενα σε περιβάλλον καθαρού υδρογόνου ( $\Theta\text{N-WO}_x$ ).....	152
<b>6.4.1</b>	Ρυθμός ανάπτυξης των $\Theta\text{N-MoO}_x$ .....	152
<b>6.4.2</b>	Χαρακτηρισμός δομής και μορφολογίας των υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$ .....	153
<b>6.5</b>	Υποστοιχειομετρικά και υδρογονωμένα (νοθευμένα με H) υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου: Ηλεκτρονική δομή και ιδιότητες.....	155
<b>6.5.1</b>	Προετοιμασία και εκτίμηση ηλεκτρονικής δομής οξειδίων Mo με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman.....	155
<b>6.5.2</b>	Αλλαγές αγωγιμότητας και μετρήσεις μετάδοσης σε υμένια οξειδίου Mo.....	158

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΓΙΑ ΕΓΧΥΣΗ/ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

<b>7.1</b>	Υμένια οξειδίου του βολφραμίου για έγχυση φορτίου σε οργανικά LEDs.....	161
<b>7.1.1</b>	Εισαγωγή.....	161
<b>7.1.2</b>	Υμένια στοιχειομετρικών οξειδίων του βολφραμίου ( $WO_3$ ) για έγχυση οπών στη διεπιφάνεια της ανόδου των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs).....	162
<b>7.1.3</b>	Ανοιγμένα (υποστοιχειομετρικά) υμένα οξειδίου του βολφραμίου ως υμένα έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια της καθόδου.....	164
<b>7.1.3.1</b>	Οπτική Απορρόφηση και Φάσματα Μετασχηματισμού Fourier στο Υπέρυθρο (FTIR).....	165
<b>7.1.3.2</b>	Χαρακτηρισμός της ηλεκτρονικής δομής με χρήση XPS και UPS.....	167
<b>7.1.3.3</b>	Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με AFM και TEM.....	171
<b>7.1.3.4</b>	Hy-PLED που χρησιμοποιούν μερικώς ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου ως υμένα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων.....	172
<b>7.1.3.5</b>	Hy-PLED που χρησιμοποιούν στοιχειομετρικό οξείδιο $WO_3$ και μερικώς ανηγμένο $WO_{2.5}$ ως υμένα έγχυσης οπών και ηλεκτρονίων αντίστοιχα.....	175
<b>7.1.4</b>	Οργανικά φωτοβολταϊκά με οξείδιο βολφραμίου ( $WO_3$ , $WO_{3-x}$ ) και υμένα εξαγωγής οπών.....	176

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΧΡΗΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΓΙΑ ΕΓΧΥΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

<b>8.1</b>	Βελτιωμένη έγχυση οπών μέσα από υποστοιχειομετρικά υμένα $MoO_{3-x}$ σε Οργανικές Διόδους Εκπομπής Φωτός (OLEDs).....	184
<b>8.1.1</b>	Εισαγωγή.....	184
<b>8.2</b>	Ανοιγμένα Οξείδια Μολυβδαινίου ως Υμένα Έγχυσης Ηλεκτρονίων σε Οργανικές Διόδους Εκπομπής Φωτός (OLEDs).....	193

<b>8.2.1</b> Εισαγωγή.....	193
<b>8.3.</b> Οργανικά φωτοβολταϊκά με οξείδιο Μο ως υμένιο εξαγωγής οπών.....	202
<b>8.4.</b> Συμπεράσματα–Προοπτικές.....	210
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>214</b>
<b>ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ.....</b>	<b>224</b>

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος σε συνεργασία με το τμήμα Μηχανικών Πληροφοριακών και Επικοινωνιακών Συστημάτων του Πανεπιστημίου Αιγαίου. Εδώ θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν στην επιτυχή εκπόνηση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής. Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Δρ. Δημήτρη Δαβάζογλου και την Δρ. Μαρία Βασιλοπούλου. Τους ευχαριστώ θερμά για την άριστη επιστημονική καθοδήγηση και την συμπαράσταση που μου παρείχαν όλο αυτό το χρονικό διάστημα που διήρκεσε το ταξίδι προς την έρευνα και τη γνώση. Τους ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν, το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν, το αληθινό ενδιαφέρον τους και την ηθική συμπαράσταση που μου παρείχαν για να στεφθεί με επιτυχία αυτή η έρευνα.

Ευχαριστώ τον Δρ. Νικόλαο Κονοφάο Αν. Καθηγητή του τμήματος Πληροφορικής του Α.Π.Θ. για την άριστη συνεργασία και καθοδήγηση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια για την επιτυχή ολοκλήρωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Ευχαριστώ τον Δρ. Αγησίλαο Ηλιάδη, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Πληροφοριακών και Επικοινωνιακών Συστημάτων του Πανεπιστημίου Αιγαίου και τον Δρ. Χ. Σκιάνη Μόνιμο Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Πληροφοριακών και Επικοινωνιακών Συστημάτων του Πανεπιστημίου Αιγαίου που αντικατέστησε τον κ. Ηλιάδη στην τριμελή επιτροπή για την συνεργασία και την υποστήριξη που μου παρείχαν.

Ευχαριστώ επίσης τους: Δρ. Γ. Παπαδημητρόπουλο και Δρ. Ν. Βούρδα για το αληθινό ενδιαφέρον που έδειξαν για μένα όλο αυτό το χρονικό διάστημα, για την βοήθεια τους και την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Ακόμη ευχαριστώ και τους: Μ. Ραγκούση, Αντώνη Δουβά, Αθ. Σπηλιώτη, Κ. Γιαννακόπουλο, Χρ. Σκουλικίδου και όλο το δυναμικό του Ινστιτούτο όπως ερευνητές, τεχνικούς, διοικητικούς, και μεταδιδάκτορες για την βοήθειά τους

Τέλος οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην σύζυγό μου Μαρία και τα παιδιά μου Ηλιάνα και Παντελή για την ηθική συμπαράσταση και την βοήθεια που μου παρείχε ο κάθε ένας με τον δικό του τρόπο όλα αυτά τα χρόνια στηρίζοντας τις επιλογές μου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### 1.1 Γενικά

Η Μικρο-ηλεκτρονική είναι ο κλάδος της ηλεκτρονικής που γνώρισε τη μεγαλύτερη άνθηση κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες του εικοστού αιώνα. Όπως δείχνει και ο όρος, η μικροηλεκτρονική σχετίζεται με τη μελέτη και την κατασκευή (ή μικρο-κατασκευή) πολύ μικρών ηλεκτρονικών στοιχείων και διατάξεων που αποτελούνται από πολλά στοιχεία με διαστάσεις συνήθως, αν και όχι πάντοτε, της τάξεως του ενός μικρο-μέτρου. Τα μικροηλεκτρονικά κυκλώματα (αναφέρονται και σαν ολοκληρωμένα κυκλώματα επειδή είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε το καθένα να εκτελεί κάποια ορισμένη λειτουργία, π.χ. ενίσχυση, σύγκριση, κλπ) κατασκευάζονται από ημιαγωγούς και στον σχεδιασμό τους εκτός από τρανζίστορ επίσης περιλαμβάνουν διόδους, αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία, κλπ. Η κατασκευή βασίζεται στη λεγόμενη επίπεδη τεχνολογία (planar technology) [1] που συνίσταται στην σχηματοποίηση (patterning) διαδοχικών λεπτών υμενίων (thin films) που δημιουργούνται πάνω σ' ένα υπόστρωμα.

Η έλευση της μικροηλεκτρονικής προώθησε θεαματικά την κατασκευή υπολογιστικών συστημάτων. Πριν την εμφάνιση των μικροκυκλωμάτων οι υπολογιστές βασίζονταν σε λυχνίες κενού, ήταν ογκωδέστατοι, μη αξιόπιστοι και επικοινωνούσαν με τον χρήστη μέσω διάτρητων καρτών. Μετά την εισαγωγή των ολοκληρωμένων μικροκυκλωμάτων οι υπολογιστές άρχισαν να γίνονται πιο εύχρηστοι και αξιόπιστοι. Σήμερα εκτός από τα κύρια κυκλώματα ενός υπολογιστή (επεξεργαστές, μνήμες, κλπ) ακόμα και τα περισσότερα περιφερειακά συστήματα (οθόνη, οπτικοί δίσκοι, κλπ) είναι προϊόντα της μικροηλεκτρονικής τεχνολογίας. Ειδικά η οθόνη, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η διαδραστική (interactive) επικοινωνία του υπολογιστικού συστήματος με τον χρήστη είναι και αυτή ένα ολοκληρωμένο μικρο-ηλεκτρονικό στοιχείο (device).

Το 1965 ο Gordon Moore παρατήρησε ότι τα μικροκυκλώματα πυριτίου υφίσταντο διαρκή σμίκρυνση στις διαστάσεις τους ώστε τα ηλεκτρόνια που περνάνε μέσα απ' αυτά να διανύουν μικρότερες αποστάσεις και συνεπώς τα κυκλώματα να καθίστανται ταχύτερα. Η μικρότερη διάσταση υποδιπλασιάζεται κάθε περίπου τρία χρόνια και αυτός ονομάστηκε νόμος του Moore.

Από τον καιρό που έγινε αυτή η παρατήρηση η ελάχιστη διάσταση στα τρανζίστορ πέρασε από τα 10μm στα 28-22nm (2011). Πέρασαμε λοιπόν στην εποχή της λεγόμενης νανο-ηλεκτρονικής Σχήμα 1-1.

Γρήγορα όμως φάνηκε ότι η κατασκευή νανο-κυκλωμάτων δεν είναι απλά ένα θέμα λιθογραφίας. Για να εκμεταλλευτούμε κατά το δυνατόν περισσότερο τις δυνατότητες που παρουσιάζονται στη νανο-κλίμακα πολλά πρέπει να γίνουν τόσο σε θεωρητικό επίπεδο αφού το πρόβλημα της λεγόμενης κβαντικής μέτρησης δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητό, όσο και σε επίπεδο τεχνολογίας αφού πρέπει να μάθουμε να χειριζόμαστε τους δομικούς λίθους (building blocks) των νανο-στοιχείων με ακρίβεια της τάξεως του νανο-μέτρου. Οι δομικοί λίθοι είναι τώρα συσσωματώματα ατόμων ή μορίων ή μόνο ενός μορίου. Επιπλέον, οι αρχικές μελέτες έδειξαν ότι η ταχύτητα των γνωστών τρανζίστορ τύπου MOSFET που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τώρα στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, παρουσιάζει ένα πάνω όριο περίπου στα 12nm. Επομένως, νέα στοιχεία που να μην παρουσιάζουν τέτοια όρια ταχύτητας πρέπει να ανακαλυφθούν. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η νανο-ηλεκτρονική δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί ξεχωριστά αλλά σαν ένα μέρος ενός ευρύτερου πεδίου, αυτού της νανο-τεχνολογίας. Η μελέτη σ' αυτό το επίπεδο εκτός από νέα τρανζίστορ θα δώσει και νέες διατάξεις, όπως είναι οι οθόνες, οι αισθητήρες, κλπ καθώς και τεχνικές διαφόρων ειδών που θα ολοκληρωθούν στη συνέχεια μαζί με άλλα ηλεκτρονικά στοιχεία ώστε να κατασκευασθούν συστήματα που θα μπορούν εκτός από υπολογισμούς να εκτελούν και άλλες λειτουργίες που σχετίζονται με την υγεία, το περιβάλλον, την ενέργεια και θα διευκολύνουν με τον τρόπο αυτό την ανθρώπινη ζωή.

Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στην εναπόθεση υμενίων διαφόρων οξειδίων μετάλλων με μια παραλλαγή της μεθόδου της εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων (atomic layer deposition, ALD) και τη χρήση των υμενίων αυτών σε διάφορες εφαρμογές που σχετίζονται με υπολογιστικά συστήματα όπως είναι οι οθόνες και οι αισθητήρες αερίων. Πιο συγκεκριμένα, υμένα  $WO_x$  και  $MoO_x$  εναποτέθηκαν από ατμούς οξειδίων που παράχθηκαν με την γρήγορη οξείδωση αντίστοιχων μεταλλικών νημάτων. Η μέθοδος είναι νέα καθώς δεν έχει ποτέ αναφερθεί στη βιβλιογραφία και επιτρέπει, ρυθμίζοντας τις συνθήκες εναπόθεσης, την εναπόθεση μιας πληθώρας υμενίων με διάφορες χημικές συστάσεις που να μεταβάλλονται από την απόλυτη στοιχειομετρία (π.χ. στην περίπτωση του  $WO_x$ , το  $x=3$ ) μέχρι τη στοιχειομετρία όπου το οξείδιο να γίνεται πιο μεταλλικό (π.χ., πάντα για το  $WO_x$ , το  $x=2.5$ ). Η στοιχειομετρία

δεν είναι μόνο θέμα χημείας αλλά και νανο-δομής. Τα υμένια αποτελούνται από δομικούς λίθους (σφαίρες, νήματα, κολώνες) με χαρακτηριστικές διαστάσεις της τάξεως των μερικών νανομέτρων. Το εξωτερικό των δομικών αυτών λίθων έχει στοιχειομετρία διαφορετική απ' αυτή του αντίστοιχου μακροσκοπικού (bulk) υλικού, επομένως ρυθμίζοντας την νανο-δομή επίσης ρυθμίζουμε την χημική σύσταση του υμενίου. Εκτός από τον έλεγχο της νανο-δομής και της χημικής σύστασης, η μέθοδος μας επιτρέπει την εναπόθεση πάνω σε ευαίσθητα υποστρώματα αφού γίνεται πρακτικά σε θερμοκρασία δωματίου άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για οργανικά (πλαστικά και εύκαμπτα) ηλεκτρονικά.

Η αλλαγή στη στοιχειομετρία ενός οξειδίου συνεπάγεται και αλλαγές στην ηλεκτρονική του δομή. Έτσι, ενώ τα πλήρως στοιχειομετρικά μεταλλικά οξείδια είναι ημιαγωγοί με χάσμα γύρω στα 2.5-3.5eV, στα αντίστοιχα υποστοιχειομετρικά ηλεκτρονικές καταστάσεις εμφανίζονται μέσα στο χάσμα που υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να σχηματίσουν ενδιάμεσες στο χάσμα ζώνες. Οι ενδιάμεσες αυτές ζώνες εξαρτώνται από τη χημική σύσταση δηλαδή τη νανο-δομή του υμενίου, που εξαρτάται από τις συνθήκες εναπόθεσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ημιαγωγοί με ενδιάμεσες ζώνες μέσα στο χάσμα είναι υπό ενδελεχή έρευνα σήμερα καθώς νέα ηλεκτρονικά στοιχεία μπορούν να κατασκευασθούν με βάση αυτά τα υλικά. Για παράδειγμα, θεωρητικά προβλέπονται ηλιακές κυψέλες βασισμένες σε ημιαγωγούς ενδιάμεσης ζώνης με αποδόσεις της τάξεως του 70%. Στα πλαίσια αυτής της διατριβής τα οξείδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) που αποτελούν τα συστατικά στοιχεία των οθονών. Οι δίοδοι αυτές κατασκευάζονται σαν «σάντουιτς» οργανικών ημιαγωγών μέσα στο οποίο εγχέονται ηλεκτρόνια και θετικές οπές από δυο ηλεκτρόδια. Προκειμένου η έγχυση αυτών των φορέων να γίνει εύκολα ώστε να μην χάνονται μέσω μηχανισμών δι-επιφανειακής επανασύνδεσης ώστε τελικά να έχουμε έντονη εκπομπή φωτός, τα ενεργειακά επίπεδα των οργανικών ημιαγωγών θα πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένα με αυτά των ηλεκτροδίων. Επειδή αυτό δεν συμβαίνει συνήθως, διευκολύναμε την έγχυση παρεμβάλλοντας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τους ημιαγωγούς τα νανο-δομημένα υμένια της μελέτης μας ώστε να χρησιμοποιηθούν οι ενδιάμεσες ζώνες για την έγχυση. Με τον τρόπο αυτό πετύχαμε θεαματικά αποτελέσματα σε ότι αφορά τη απόδοση των διόδων εκπομπής που αυτή τη στιγμή παρουσιάζουν την καλύτερη επίδοση σε παγκόσμιο επίπεδο. Μελλοντικά υπολογιστικά συστήματα, όπως ο λεγόμενος «πάπυρος», στα οποία η οθόνη θα εμφανίζεται στη μορφή ενός ρολού θα φτιάχνονται χρησιμοποιώντας τεχνικές νανο-τεχνολογίας σαν αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Τα μελλοντικά «προσωπικά» υπολογιστικά συστήματα, εκτός από υπολογισμούς και επικοινωνία επίσης θα παρέχουν και άλλες υπηρεσίες που θα σχετίζονται με την κατάσταση της υγείας του ιδιοκτήτη, το περιβάλλον εργασίας του, την ασφάλειά του κλπ. Απαραίτητα λοιπόν θα περιλαμβάνουν και αισθητήρες αερίων. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής δοκιμαστήκαν και οι ιδιότητες αίσθησης των νανο-δομημένων υμενίων μεταλλικών οξειδίων που εναποτέθηκαν με την νέα μέθοδο που εισαγάγαμε. Λόγω του μεγάλου πορώδους των υμενίων που αυξάνει την επιφάνεια του υλικού που έρχεται σε επαφή με την υπό μελέτη αέρια φάση, αλλά και άλλων κβαντικών φαινομένων (όπως είναι ο κβαντικός εγκλεισμός, quantum confinement, των ηλεκτρονικών συναρτήσεων) επετεύχθησαν σημαντικά αποτελέσματα σε ότι αφορά την ευαισθησία στην αίσθηση και την απαιτούμενη ισχύ λειτουργίας.

## 1.2 Λεπτά υμένια

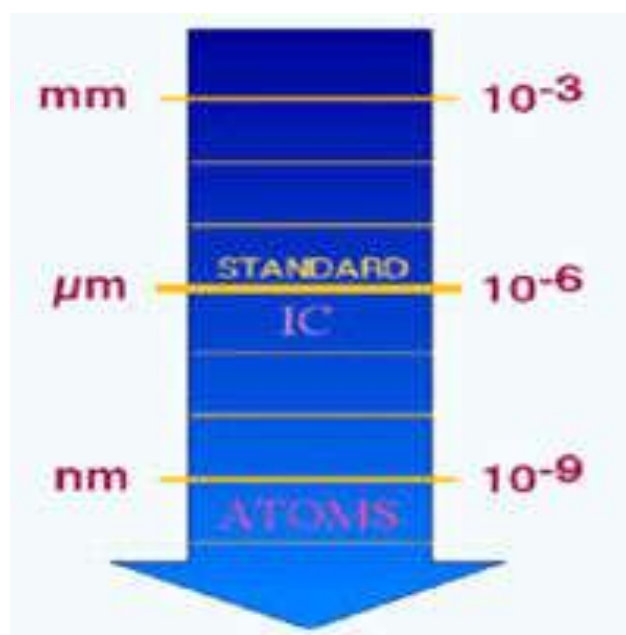
Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε προς τη Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology). Ως βάση της τεχνολογίας αυτής θεωρείται η διαδικασία και οι μηχανισμοί της εναπόθεσης των ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού (Σχήμα 1-2).

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια, με πάχη που κυμαίνονται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους. απευθείας σε στερεά φάση.

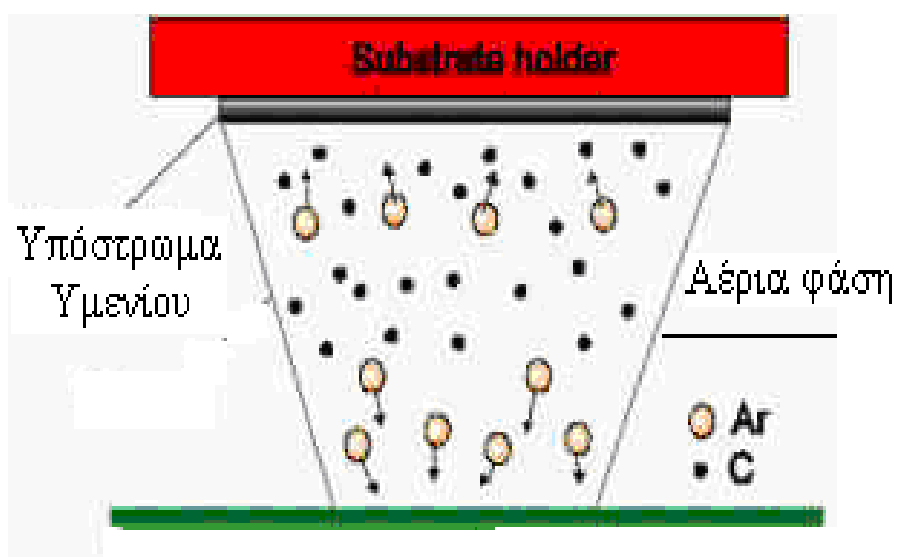
Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου bulk υλικού ενώ η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών



υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων, θα προσδώσει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές,



**Σχήμα 1-1:** Η πορεία στρέψης του επιστημονικού ενδιαφέροντος προς τις ολοένα και πιο μικρές κλίμακες της ύλης [2]



**Σχήμα 1-2:** Εναπόθεση λεπτού υμενίου πάνω σε επίπεδο υπόστρωμα

χημικές) που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση του αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών του και τη διάρκεια ζωής του.

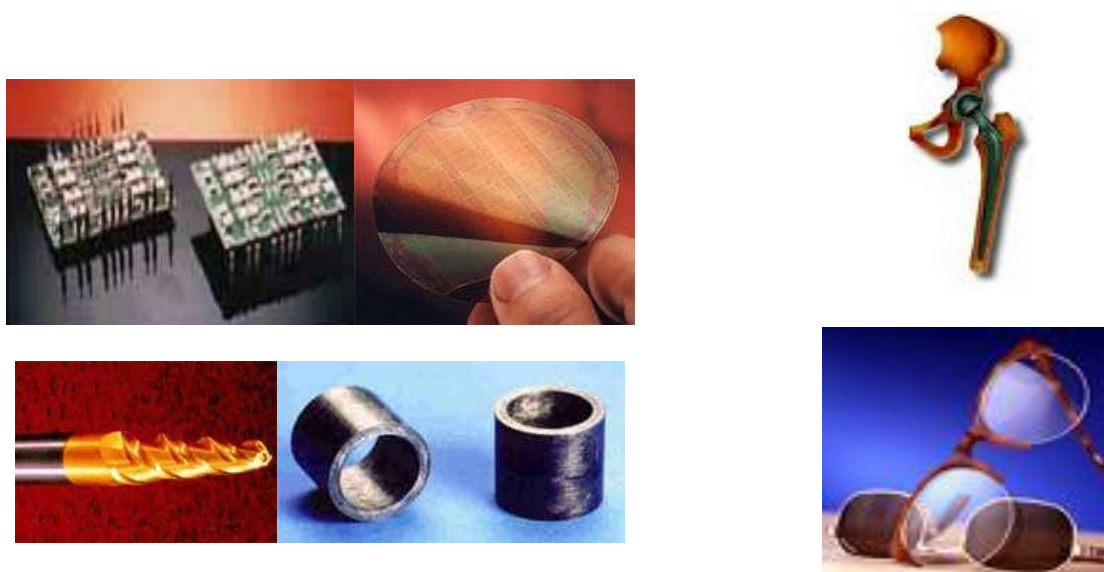
### 1.3 Εφαρμογές λεπτών υμενίων

Η Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων έχει γίνει το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για τη παραγωγή νέων προηγμένων υλικών και συστημάτων που παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορά, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με τη σειρά τους, καθιστούν τα Λεπτά Υμένια ιδανικά για ένα πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα Λεπτά Υμένια είναι οι εξής [3]:

- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- Επιστρώσεις Σκληρής Επιφάνειας (Hard Surface Coatings).
- Τηλεπικοινωνίες
- Αισθητήρες (sensors)
- Αντιστατικές επιστρώσεις (Antistatic Coatings).
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
- Οπτοηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικά Στοιχεία (Electronic Devices)
- Οπτική (ανακλαστικές, οπτικές επιστρώσεις αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ).
- Ηλεκτρονικές οθόνες (Electronic Displays).
- Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών (surface engineering-materials protection)
- Μαγνητικά υμένια για αποθήκευση πληροφοριών (Magnetic Films for Data Storage).
- Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, corrosion resistant coatings, κτλ.)

**Ενδεικτικά θα αναπτύξουμε μερικές από τις εφαρμογές όπως:**

- ❖ Ηλεκτρονικά Στοιχεία (Electronic Devices): Για την κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων, ειδικά διατάξεων στερεάς κατάστασης και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, απαιτείται η εφαρμογή λεπτών υμενίων. Αυτά τα υμένια αποτελούνται από υλικά ημιαγωγών, από διηλεκτρικά και μονωτικά υλικά, μέταλλα ή αγωγούς.



**Σχήμα 1-3:** Μερικές από τις εφαρμογές της Τεχνολογίας των Λεπτών Υμενίων στη Μικροηλεκτρονική και στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές (πάνω αριστερά), στην επιφανειακή κατεργασία για τη προστασία υλικών και συστημάτων (κάτω αριστερά), στα βιοϋλικά (πάνω δεξιά) και στην οπτική (κάτω δεξιά).

- ❖ Ηλεκτρονικές οθόνες (Electronic Displays): Οι ηλεκτρονικές οθόνες χρησιμοποιούνται για ανταλλαγή πληροφοριών των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων με τους χρήστες. Διάφορα συστατικά και δομές διατάξεων υπάρχουν σήμερα όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων (Liquid-crystal displays), δίοδοι εκπομπής φωτός (Light-emitting diodes, LEDs), οθόνες ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminescent displays), οθόνες πλάσματος και φθορισμού (Plasma and fluorescent displays) και ηλεκτροχρωμικές οθόνες (Electrochromic displays). Η κατασκευή αυτών των οθονών περιλαμβάνει εναποθέσεις διάφανων και αγώγιμων υμενίων, φθοριζόντων ή φωτοβόλων στρωμάτων καθώς επίσης και διηλεκτρικών και μονωτικών στρωμάτων.
- ❖ Οπτικές Επιστρώσεις (Optical Coatings): Οι οπτικές επιστρώσεις εφαρμόζονται για αντανάκλαστικούς σκοπούς ως ενδιάμεσα φίλτρα των ηλιακών συστοιχιών, ως γυάλινους ηλιακούς ανακλαστήρες υπερύθρου και για οπτική λέιζερ. Στην κατασκευή των οπτικών φίλτρων, λεπτά υμένια, συνήθως δύο, με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης εναποτίθενται διαδοχικά ώστε να επιτυγχάνεται μηδενική ανάκλαση σε κάποια φασματική περιοχή. Η οπτική των λέιζερ απαιτεί μεταλλικές ανακλαστικές επιστρώσεις οι οποίες μπορούν να αντέξουν υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας χωρίς υποβάθμιση των χαρακτηριστικών τους.

Ανακλαστικά επιστρώματα υπερύθρου εφαρμόζονται σε λαμπτήρες πυρακτώσεως για να αυξήσουν την ένταση της φωτεινής ροής.

- ❖ Μαγνητικά υμένα για αποθήκευση πληροφοριών (Magnetic Films for Data Storage): Λεπτά υμένα μαγνητικών υλικών έχουν βρει ευρείες εμπορικές εφαρμογές για αποθήκευση πληροφοριών σε υπολογιστές και συστήματα ελέγχου. Τα υποστρώματα μπορεί να είναι μέταλλα, γυάλινα ή πλαστικά πολυμερικά υλικά. Απαιτούνται διαδικασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων για μαγνητικά υλικά και για υλικά με υψηλό βαθμό σκληρότητας.
- ❖ Διατάξεις Αποθήκευσης Οπτικών δεδομένων (Optical Data Storage Devices): Τα λεπτά υμένα βρίσκουν αυξανόμενη εμπορική χρήση για διατάξεις αποθήκευσης οπτικών δεδομένων σε ψηφιακούς δίσκους και εφαρμογές σε μνήμες υπολογιστών. Για αυτή την τεχνολογία απαιτούνται διαδικασίες για την εναπόθεση πάνω σε οργανικά πολυμερικά υποστρώματα (δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες).
- ❖ Αντιστατικές επιστρώσεις (Antistatic Coatings): Λεπτά υμένα από αγώγιμα ή ημιαγώγιμα υλικά εναποτίθενται για να παράγουν προστασία από ηλεκτροστατικές εκκενώσεις.
- ❖ Επιστρώσεις Σκληρής Επιφάνειας (Hard Surface Coatings): Επιστρώσεις λεπτών υμενίων καρβιδίων, πυριτιδίων και νιτριδίων βρίσκουν αυξημένες χρήσεις στη βελτίωση της ανθεκτικότητας των μεταλλικών επιφανειών για εργαλεία, επιστρώσεις και μηχανικά μέρη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υμένα του άνθρακα δομής διαμαντιού εξαιτίας των ιδιοτήτων έκλυσης θερμότητας αυτού του υλικού, της ηλεκτρικής μόνωσης, της σκληρότητας και της αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ακτινοβολία υψηλής ενέργειας.

#### 1.4 Λεπτά υμένα στη μικροηλεκτρονική

Στη διαδικασία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (Ο.Κ) χρησιμοποιούνται ευρύτατα λεπτά υμένα. Η χρήση των λεπτών υμενίων στην τεχνολογία κατασκευής Ο.Κ. οφείλεται στο γεγονός ότι εξυπηρετούν:

1. Κατασκευαστικούς και
2. Λειτουργικούς σκοπούς [4].

Ανάμεσα στους κατασκευαστικούς ρόλους που εξυπηρετούν τα υμένα είναι ως μάσκες ιοντικής εμφύτευσης, μάσκες οξείδωσης, μάσκες διάχυσης ( $\text{SiO}_2$ ), πηγές διάχυσης για αβαθείς

επαφές (εμπλουτισμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο) και για καλύμματα για προεναποτιθέμενα εμπλουτισμένα στρώματα. Τα παραπάνω λεπτά υμένια μετά την ολοκλήρωση του ρόλου τους απομακρύνονται από την επιφάνεια εναπόθεσης με χημικές ή μηχανικές διαδικασίες.

Μερικούς από τους λειτουργικούς ρόλους των λεπτών υμενίων είναι η χρήση τους για κατασκευή αντιστάσεων ακριβείας, για την δημιουργία ηλεκτροδίων πύλης MOS ( $\text{SiO}_2$ , poly-Si), για την μόνωση μεταξύ αγώγιμων ή και ημιαγώγιμων περιοχών, για ηλεκτρικές συνδέσεις πάνω στο ολοκληρωμένο κύκλωμα (Ο.Κ.), για την αδρανοποίηση του όλου κυκλώματος ( $\text{SiO}_2$ -P,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ως στοιχεία αίσθησης σε αισθητήρες και για αντιανακλαστικά στρώματα σε φωτοβολταϊκά στοιχεία. Τα υμένια που έχουν λειτουργικό ρόλο στην κατασκευή Ο.Κ. παραμένουν και μετά την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια, σε αντίθεση με τα άλλα που έχουν κατασκευαστικό ρόλο, μετά βέβαια από κατάλληλη μορφοποίηση (patterning) της γεωμετρίας τους.

Η χρήση λεπτών υμενίων στη Μικροηλεκτρονική είναι μεγάλης σημασίας αφού παρέχουν αγώγιμες περιοχές μέσα στο κύκλωμα, ηλεκτρική απομόνωση μεταξύ των μετάλλων και προστασία από το περιβάλλον.

Η ανάπτυξη ενός υμενίου σε μια επιφάνεια είναι αρκετά δύσκολη και πολύπλοκη και με πολλές απαιτήσεις για να υπάρξει σωστό αποτέλεσμα. Δίνεται ιδιαίτερη σημασία ώστε:

- ❖ το πάχος του υμενίου να είναι ομοιόμορφο σε όλα τα δισκία που γίνεται η εναπόθεση κάθε φορά,
- ❖ η δομή και η σύνθεση του υμενίου να είναι ελεγχόμενη και επαναλήψιμη,
- ❖ να είναι ήδη γνωστές οι φυσικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες καθώς και η σταθερότητά του και ο χρόνος ζωής του.

Για την επίτευξη των προαναφερθέντων σημαντικό ρόλο έχουν στα συστήματα εναπόθεσης των λεπτών υμενίων, οι λεγόμενοι αντιδραστήρες εναπόθεσης, αναφορά των οποίων γίνεται στο κεφάλαιο 4.

Μεγάλη ποικιλία εξοπλισμού είναι διαθέσιμη για την εναπόθεση λεπτών υμενίων. Κάθε τύπος εξοπλισμού έχει αναπτυχθεί επειδή έχει τα δικά του μοναδικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων. Ωστόσο, καθένας έχει και τους περιορισμούς του. Για να βελτιστοποιήσουμε τα χαρακτηριστικά του επιθυμητού υμενίου, είναι απαραίτητη η κατανόηση τόσο των:

- ❖ πλεονεκτημάτων όσο και
- ❖ των μειονεκτημάτων που διέπουν το κάθε τύπο εξοπλισμού.

Η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα των διαδικασιών είναι μεγάλης σημασίας ειδικά στην κατασκευή διατάξεων ημιαγωγών [5]. Πολλοί διαφορετικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία εναπόθεσης και είναι σημαντική η κατανόηση και ο έλεγχος αυτών των παραμέτρων. Για να γίνει ένας τύπος εξοπλισμού εναπόθεσης υμενίων αποδεκτός για κατασκευή διατάξεων απαιτείται ένας εκτεταμένος και προσεκτικός χαρακτηρισμός του. Οποιοσδήποτε ασταθείς και μη ελεγχόμενες παράμετροι της εναπόθεσης πρέπει να βρεθούν και να διορθωθούν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Η ομοιομορφία των εναποτιθέμενων υμενίων, τόσο σε πάχος όσο και σε σύνθεση, είναι υψηλής σημασίας για τις περισσότερες διαδικασίες εναπόθεσης. Στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, μικρές μεταβολές στην ομοιομορφία του υμενίου μπορούν να έχουν μεγάλη επιρροή στην ολική απόδοση (yield) κατασκευής. Στα ολοκληρωμένα κυκλώματα απαιτούνται μεταβολές της ομοιομορφίας του υμενίου μικρότερες από 5%. Αναμένεται ότι οι απαιτήσεις ομοιομορφίας θα γίνουν ακόμα περισσότερο αυστηρές, μειώνοντας το ποσοστό ανομοιομορφίας στο 1 με 2%. Αυτές οι απαιτήσεις θέτουν αυστηρούς κανόνες στο σχεδιασμό των αντιδραστήρων εναπόθεσης, της μεταφοράς των προδρόμων αερίων και τον έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας.

Επίσης, είναι σημαντικό τα εναποτιθέμενα υμένια να μην επηρεάζουν τις δομές που ήδη έχουν σχηματιστεί στη διάταξη μέχρι το στάδιο αυτό (π.χ. να μην προκαλούν stress). Για την ομαλή και επιτυχημένη εναπόθεση ενός υμενίου, πρέπει να ληφθούν υπόψη θερμικά φαινόμενα, χημική και μεταλλουργική συμβατότητα καθώς επίσης και μηχανική σταθερότητα.

Σε μια ακολουθία διαδικασιών κατασκευής διάταξης, συχνά κανείς πρέπει να εναποθέσει υμένια σε μη επίπεδες επιφάνειες. Για παράδειγμα, στις δομές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, οι οπές επαφής με διαστάσεις  $\mu\text{m}$  ή και μικρότερες πρέπει να γεμίζουν με μεταλλικά υμένια χωρίς να σχηματίζονται κοιλότητες (voids). Επίσης πρέπει να καλύπτονται ομοιόμορφα δομές με μεγάλο λόγο βάρους προς εύρος (aspect ratio). Αυτό αναφέρεται ως βήμα επικάλυψης (step coverage) ή ομοιομορφία (conformality) [5]. Οι διάφορες διαδικασίες εναπόθεσης παρουσιάζουν αρκετές διαφορές όσον αφορά στο βήμα επικάλυψης. Για το λόγο αυτό κυρίως στην τεχνολογία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων απαιτούνται μέθοδοι εναπόθεσης ικανές να δώσουν καλή βηματική επικάλυψη σε δομές με μεγάλο λόγο βάρους προς εύρος. Επειδή οι μέθοδοι ΦΕΑ

συνήθως δεν έχουν αυτήν την ικανότητα, έχουν εξ ολοκλήρου εκτοπιστεί από την σημερινή τεχνολογία από μεθόδους ΧΕΑ. Μια σημαντική απαίτηση στις διατάξεις ολοκληρωμένων κυκλωμάτων υψηλής πυκνότητας είναι η επιπεδοποίηση (planarization) της τοπογραφίας του υποστρώματος μετά την εναπόθεση του υμενίου. Αυτό είναι απαραίτητο στις διαδικασίες κατασκευής διατάξεων πολλών επιπέδων όπου απαιτούνται πάρα πολύ μικρές γεωμετρικές διαδοχικών φωτολιθογραφικών σχεδίων ή όπου το εναποτιθέμενο υλικό για βήμα επικάλυψης είναι ουσιαστικής σημασίας. Η απεικόνιση του σχεδίου κατά μήκος ολόκληρου του οπτικού πεδίου απαιτεί κατά το δυνατόν επίπεδη τοπογραφία επιφάνειας.

Να σημειωθεί τέλος, ότι μεγάλος αριθμός των παραμέτρων της διαδικασίας που μπορούν να επηρεάσουν την ομοιομορφία και τη σύνθεση των εναποτιθέμενων υμενίων δημιουργεί έντονο ενδιαφέρον για την παρακολούθηση των παραμέτρων εναπόθεσης τη στιγμή που γίνεται η διαδικασία και είναι:

- ❖ η πίεση του αντιδραστήρα,
- ❖ η θερμοκρασία του υποστρώματος,
- ❖ η σύνθεση του αντιδρώντος αερίου και
- ❖ οι ρυθμοί εναπόθεσης

Αυτές οι παράμετροι μπορούν να ελεγχτούν σε πραγματικό χρόνο. Ωστόσο, σημαντικές βελτιώσεις στην παρακολούθηση των διαδικασιών, στα αναλυτικά όργανα πραγματικού χρόνου και την προσομοίωση της διαδικασίας αναμένεται να γίνουν στα επόμενα χρόνια μεγαλώνοντας με αυτό τον τρόπο την απόδοση παραγωγής για την κατασκευή διατάξεων με εναποθέσεις λεπτών υμενίων.

### **1.5 Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών εναπόθεσης**

Υπάρχουν πολλές τεχνικές εναπόθεσης παχίων (thick) και λεπτών (thin) υμενίων [6]-[9]. Όμως στην μικρο-και νανο-τεχνολογία χρησιμοποιούνται μόνο λεπτά υμένια με πάχος από μερικά Άνγκστρομ μέχρι κάποια μικρόμετρα. Έτσι ο αριθμός των τεχνολογιών εναπόθεσης περιορίζεται αρκετά και είναι:

1. Οι φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης όπου λαμβάνουν χώρα μόνο μετατροπές φάσης και
2. Οι χημικές μέθοδοι εναπόθεσης όπου λαμβάνει χώρα κάποιας μορφής χημική αντίδραση, όπως π.χ η χημική αντίδραση από ατμό.

Εάν το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στο υπόστρωμα, τότε αναφερόμαστε στη Φυσική Εναπόθεση από Ατμό, τη ΦΕΑ (physical vapor deposition, PVD). Αντιθέτως, εάν το πρόδρομο υλικό (precursor) που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι διαφορετικό από το τελικά εναποτιθέμενο υλικό, δηλαδή έγινε χημική αντίδραση, τότε αναφερόμαστε στη Χημική Εναπόθεση από Ατμό, τη ΧΕΑ (chemical vapor deposition, CVD) [10]. Στην κατηγορία των χημικών εναποθέσεων ανήκει και η χημική εναπόθεση από υγρή φάση, που χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα.

## 1.6 Αναφορά διαφόρων τεχνολογιών εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Θα ακολουθήσει μία σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών και των εφαρμογών τεχνολογιών εναπόθεσης και σχηματισμού λεπτών υμενίων

### 1.6.1 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό

Ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται μπορούμε να τη χωρίσουμε σε δύο υποκατηγορίες:

Εξάχνωση υπό κενό (vacuum evaporation): Είναι η πιο κοινή μέθοδος επιμετάλλωσης κατά την οποία θερμαίνουμε το υλικό υπό συνθήκες υψηλού κενού [9], [11-12]. Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό, δημιουργούν μεγάλη κινητικότητα στα μόρια και έτσι δημιουργείται ένας ατμός από το υπό εναπόθεση υλικό. Ο ατμός έχει την τάση να κατευθύνεται προς ψυχρότερες περιοχές. Ψύχοντας έτσι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση πετυχαίνουμε την ανάπτυξη του υμενίου. Για την εναπόθεση υμενίου με καλές ιδιότητες απαιτείται η χρήση υψηλού κενού ( $>10^{-6}$  mTorr) για την αποφυγή της μόλυνσης (contamination) του εξαχνώμενου υλικού. Η εξάχνωση πραγματοποιείται είτε με θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού με διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, είτε με τον βομβαρδισμό του υλικού με ηλεκτρόνια, από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun). Τα αγωγικά υλικά εναποτίθενται εύκολα με εξάχνωση υπό κενό σε αντίθεση με τα κράματα λόγω των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους.

Θρυμματισμός (Sputtering): Η τεχνική αυτή συνίσταται και πάλι στην δημιουργία ενός ατμού από το υπό εναπόθεση υλικό και την ακόλουθη εναπόθεσή του σε ένα σχετικά ψυχρό υπόστρωμα [11-13]. Στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ ανόδου (υπόστρωμα) και στόχου (υλικό προς εναπόθεση) δημιουργείται πλάσμα αδρανούς αερίου (συνήθως αργό), το οποίο μέσω των



κρούσεων του με το στόχο αποκολλά τα άτομα ή τα μόρια του στόχου και τα οποία με τη σειρά τους κατευθύνονται προς το υπόστρωμα. Στο DC-sputtering χρησιμοποιούμε dc τροφοδοσία υψηλής τάσης για τη δημιουργία της εκκένωσης και χρησιμοποιείται κυρίως για την εναπόθεση μετάλλων. Στο RF-sputtering γίνεται χρήση εναλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Το RF-sputtering χρησιμοποιείται για την εναπόθεση κυρίως διηλεκτρικών. Τέλος, στο Magnetron-sputtering χρησιμοποιούνται μαγνητικά πεδία από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό τον περιορισμό του πλάσματος σε συγκεκριμένο χώρο για αύξηση της ομοιομορφίας του και συνεπώς, αυτήν του υμενίου [14].

### 1.6.2 Χημική Εναπόθεση από Ατμό

Οι μέθοδοι δημιουργίας υμενίων με καθαρά χημικές διαδικασίες σε αέρια φάση περιλαμβάνουν τη χημική εναπόθεση από ατμό. Η χημική εναπόθεση από ατμό (ΧΕΑ) [6], [8], [15-17] είναι μια διαδικασία χημικής σύνθεσης υλικών στην οποία τα συστατικά της αέριας φάσης αντιδρούν χημικά κοντά ή πάνω σε μια επιφάνεια υποστρώματος σχηματίζοντας ένα στερεό προϊόν.

Η τεχνολογική διαδικασία της ΧΕΑ έχει γίνει πολύ σημαντική σε διάφορα βιομηχανικά πεδία. Οι εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική είναι μεγάλης σημασίας όπως:

- ❖ Στα λεπτά υμένια ΧΕΑ μονωτών,
- ❖ Των διηλεκτρικών (οξειδία, νιτρίδια κλπ),
- ❖ Των ημιαγωγών (πυρίτιο, αρσενικό γάλλιο κλπ) και
- ❖ Των αγωγών (βολφράμιο, μολυβδαίνιο, αλουμίνιο, χαλκός κλπ)

που χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή στοιχείων στερεάς κατάστασης. Σκληρά και ανθεκτικά επιστρώματα υλικών όπως νιτρίδιο του βορίου, άνθρακας δομής διαμαντιού, καρβίδια και νιτρίδια μετάλλων έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές στην τεχνολογία εργαλείων. Επιστρώματα ανθεκτικά στη διάβρωση, ειδικά οξειδία και νιτρίδια, χρησιμοποιούνται για την προστασία μετάλλων σε μεταλλουργικές εφαρμογές. Αρκετοί άλλοι τύποι υλικών, συμπεριλαμβανομένου του στιλπνού γραφίτη και των δύστηκτων μετάλλων, έχουν εναποτεθεί κυρίως ως μεγάλου όγκου υλικά (bulk) ή ως παχιά επιστρώματα.

Με τη ΧΕΑ που μπορούν να παρασκευαστούν υλικά λεπτών υμενίων που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος στοιχείων και ενώσεων. Ως πρόδρομα αέρια χρησιμοποιούνται ανόργανα, οργανομεταλλικά και οργανικά μόρια. Ενώσεις που είναι στην αέρια φάση σε θερμοκρασία

δωματίου προτιμούνται στις διαδικασίες ΧΕΑ επειδή ελέγχονται και κατανέμονται στον αντιδραστήρα πιο εύκολα. Οι υγροί και στερεοί πρόδρομοι πρέπει να εξατμιστούν σε κατάλληλες θερμοκρασίες χωρίς να αποσυντεθούν και να μεταφερθούν με ένα φέρον αέριο διαμέσου θερμαινόμενων σωλήνων στον αντιδραστήρα, γεγονός που περιπλέκει τη διαδικασία.

Ιστορικά, οι πρώτες διαδικασίες ΧΕΑ που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων χρησιμοποιούσαν ως προδρόμους απλά ανόργανα μόρια [7]. Πολύ διαδεδομένη ήταν, και είναι, η χρήση σιλάνης και χλωριδίου του πυριτίου για εναπόθεση πυριτίου, καθώς και διάφορες αλογονούχες ενώσεις (βασικά χλωρίδια και φθορίδια) για εναποθέσεις μετάλλων, οξειδίων και νιτρίδιων μετάλλων κλπ.

Τα υλικά που εναποτίθενται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. κάτω από 520°C για το πυρίτιο) είναι γενικά άμορφα. Υψηλότερες θερμοκρασίες τείνουν στο να οδηγήσουν σε πολυκρυσταλλικές φάσεις. Πολύ υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά 900°C ως 1100°C για την περίπτωση του πυριτίου) είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη μονοκρυσταλλικών υμενίων. Αυτά τα υμένια προσανατολίζονται σύμφωνα με τη δομή του υποστρώματος (επιταξία), γεγονός που είναι ζωτικής σημασίας για την τεχνολογία διατάξεων στερεάς κατάστασης.

Μεταλλο Οργανική Χημική Εναπόθεση από Ατόμο (Metallo-Organic CVD, MOCVD): Το MOCVD [18-23] είναι μια ειδική περιοχή της ΧΕΑ που έχει πρωτοαναφερθεί στα τέλη της δεκαετίας του 1960 για την εναπόθεση φωσφοριδίου του ινδίου και αντιμονιδίου του ινδίου χρησιμοποιώντας ως προδρόμους σύνθετα οργανομεταλλικά μόρια. Αυτά τα πρώτα πειράματα δείχνανε ότι μπορεί να γίνει εναπόθεση κρίσιμων ημιαγωγικών υλικών σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από ότι με τη χρήση ανόργανων πρόδρομων πράγμα που διευκολύνει την επιταξιακή ανάπτυξη υμενίων. Η ποικιλία και καθαρότητα των προδρόμων, καθώς και η ποιότητα και η πολυπλοκότητα των συστημάτων εναπόθεσης έχουν σταθερά βελτιωθεί από τότε και το MOCVD πλέον χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα, ιδίως στην τεχνολογία των ημιαγωγών και των οπτικοηλεκτρονικών [24], [25]. Τα μεταλλο-οργανικά μόρια είναι ενώσεις στις οποίες το άτομο κάποιου στοιχείου είναι ενωμένο με ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα μιας οργανικής ομάδας υδρογονανθράκων. Τα περισσότερα από τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στο MOCVD είναι μέταλλα των ομάδων IIa, IIb, IIIb, IVb, Vb, και VIb. Μεταλλο-οργανικές ουσίες έχουμε και με αλογονίδια και καρβονύλια, τα οποία αποτελούν τους προδρόμους για την εναπόθεση των μετάλλων μετάπτωσης (ομάδες IVa, Va, και VIa) και των ενώσεων τους. Ο όρος *μεταλλο-οργανικά* χρησιμοποιείται κάπως αόριστα, δεδομένου ότι

περιλαμβάνει και ενώσεις στοιχείων, όπως το πυρίτιο, φώσφορος, αρσενικό, σελήνιο, και τελλούριο, τα οποία δεν είναι μέταλλα. Εμφανίζεται όμως να είναι μια καθιερωμένη παράδοση τέτοιες ενώσεις αμέταλλων να αναφέρονται επίσης ως μεταλλο-οργανικές.

Χημική Εναπόθεση από Ατμό υποβοηθούμενη από θερμαινόμενο νήμα (Catalytic Chemical Vapor Deposition, Cat-CVD): Η χημική εναπόθεση από ατμό υποβοηθούμενη από Θερμαινόμενο Νήμα (ΧΕΑ, ΘΝ-ΧΕΑ HW-CVD), που ονομάζεται και καταλυτική (Cat-CVD) είναι μια νέα τεχνολογία για την εναπόθεση λεπτών υμενίων σε χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος διεγείροντας την αέρια φάση θερμαίνοντάς την ξεχωριστά από το υπόστρωμα με ένα νήμα. Τα προς εναπόθεση υμένια εξαρτώνται τόσο από το υλικό που είναι φτιαγμένο το νήμα όσο και από τα αέρια που εισέρχονται στο θάλαμο αντίδρασης. Αυτή η τεχνική αποτελεί επίσης μια μέθοδο για εναπόθεση σε μεγάλες επιφάνειες (large area deposition), αφού η προς εναπόθεση περιοχή μπορεί να επεκταθεί διαμορφώνοντας κατάλληλα το νήμα του καταλύτη. Η ιδέα της χρησιμοποίησης καταλυτικών αντιδράσεων για την εναπόθεση λεπτών υμενίων δεν είναι τόσο καινούργια. Το 1968 η ερευνητική ομάδα Yamazaki et al. έδωσε το έναυσμα για την εισαγωγή αυτής της τεχνικής [26], και το 1970 ανέφερε ότι η εναπόθεση νιτριδίου του πυριτίου, που γίνεται πάνω από τους 800°C, μπορεί να επιτευχθεί σε 100°C λιγότερο προσθέτοντας καταλύτες [27]. Αργότερα κι άλλες ομάδες ανέφεραν παρόμοια αποτελέσματα [28], [29], [30] ωστόσο η δουλειά τους εκείνη την εποχή δεν είχε τραβήξει πολύ προσοχή. Περνώντας τα χρόνια η τεχνική βελτιωνόταν και όλο και περισσότερες ερευνητικές ομάδες άρχισαν να ασχολούνται. Αρχές τις δεκαετίας του 1990 η ομάδα Mahan et al. έδειξε την ανωτερότητα των υμενίων υδρογονομένου πυριτίου από καταλυτική ΧΕΑ συγκρίνοντας τις ιδιότητες αυτών των υμενίων με αυτές των υμενίων που προερχόντουσαν από ΧΕΑ με πλάσμα [31], και ονόμασε την μέθοδο ΧΕΑ θερμαινόμενου νήματος, ΘΝ-ΧΕΑ HW-CVD).

### **1.7 Εναποθέσεις ατομικών στρωμάτων (atomic layer deposition, ALD)**

Η εναπόθεση ατομικών στρωμάτων (atomic layer deposition, ALD) είναι μια χημική μέθοδος εναπόθεσης ικανή να παράγει υψηλής ποιότητας υμένια πάνω σε υποστρώματα διάφορων τύπων (π.χ., πυρίτιο γυαλί, κλπ) είτε επίπεδα ή πάνω στα οποία να έχουν δημιουργηθεί πολύπλοκα ανάγλυφα. Η μέθοδος συνίσταται στην διαδοχική εναπόθεση πάνω στο υπόστρωμα μονο-μοριακών στρωμάτων αντιδρώντων ενώσεων (precursors) που στη συνέχεια αντιδρούν χημικά μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα επίσης μονο-μοριακό στρώμα της προς

εναπόθεση ένωσης. Με την έννοια αυτή η μέθοδος είναι αυτό-περιοριζόμενη δηλαδή σε κάθε κύκλο εναποτίθεται ένα μονό-στρώμα (mono-layer) του εναποτιθέμενου υμενίου. Από την παραπάνω περιγραφή είναι φανερό ότι η μέθοδος προσφέρει έλεγχο πάχους του εναποτιθέμενου υμενίου στο επίπεδο του ενός ατόμου δηλαδή περίπου 0,1-0,2nm οπότε η μέθοδος είναι ένα από τα ισχυρότερα «εργαλεία» της νανο-τεχνολογίας.

Η εναπόθεση υμενίων με ALD συνίσταται συνήθως στην επαναλαμβανόμενη ακολουθία τεσσάρων χαρακτηριστικών βημάτων:

1. Έκθεση της επιφάνειας του υποστρώματος στο πρώτο αντιδρών (precursor).
2. Καθαρισμός (εκκένωση με τη βοήθεια αντλιών κενού) του αντιδραστήρα ώστε να παραμείνει μόνο ένα μοριακό στρώμα του αντιδρώντος πάνω στο υπόστρωμα και να απομακρυνθούν τα υπόλοιπα μόρια.
3. Έκθεση στο δεύτερο αντιδρών και πάλι εκκένωση του αντιδραστήρα ώστε να αντιδράσουν τα δύο μόνο-μοριακά στρώματα μόνο και να δώσουν ένα μονό-στρώμα του υπό εναπόθεση υμενίου. Εναλλακτικά, μπορεί να ενεργοποιηθούν χημικές αντιδράσεις ώστε να διασπαστεί το πρώτο μονό-στρώμα και να δώσει το προς εναπόθεση υμένιο με άλλους τρόπους (π.χ., με πλάσμα) χωρίς την έκθεση σε δεύτερο αντιδρών.
4. Καθαρισμός του αντιδραστήρα ώστε να απομακρυνθούν τα υπο-προϊόντα των αντιδράσεων.

Κάθε ένας από τους παραπάνω κύκλους προσθέτει μια ορισμένη ποσότητα υλικού που αναφέρεται σαν ανάπτυξη ανά κύκλο (growth per cycle). Εννοείται ότι για να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υμενίου θα πρέπει να γίνουν όσοι από τους παραπάνω κύκλους είναι αναγκαίοι.

Η εισαγωγή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα γίνεται μέσω ειδικών βανών που ανοίγουν και κλείνουν σε χρόνο 50ms. Με τον τρόπο αυτό πολύ μικρές ποσότητες αντιδρώντων εισάγονται στον αντιδραστήρα, το ποσοστό κατανάλωσης τους είναι πολύ μεγάλο (αντίθετα με τη χημική εναπόθεση από ατμό, chemical vapor deposition, CVD) καθιστώντας την μέθοδο πολύ ελκυστική για τη βιομηχανία.

Κάθε κύκλος εναπόθεσης ALD μπορεί να διαρκέσει από 0.5s έως και μερικά δευτερόλεπτα και να εναποθέσει από 0,01 έως 0,3nm υμενίου. Λόγω του αυτό-περιορισμένου χαρακτήρα της μεθόδου ALD επιτυγχάνεται σχεδόν απόλυτος έλεγχος τόσο του πάχους όσο και της βηματικής κάλυψης (step coverage) της επιφάνειας.

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου ALD είναι ότι είναι αργή. Αφού ένα μόνο μονόστρωμα εναποτίθεται σε κάθε κύκλο. Επειδή όμως στη σύγχρονη νανο-ηλεκτρονική και γενικότερα –τεχνολογία απαιτούνται λεπτά υμένια (της τάξεως των nm) το μειονέκτημα αυτό δεν είναι πολύ σημαντικό. Επίσης πρόσφατα αναπτύχθηκαν και συσκευές ALD ικανές να διαχειριστούν πολλαπλά υποστρώματα. Άλλα μειονεκτήματα είναι το γεγονός ότι απαιτείται μαζί με την θέρμανση του υποστρώματος και αυτή του αντιδραστήρα στην ίδια περίπου θερμοκρασία αλλιώς τα αντιδρώντα δεν θα μείνουν πάνω στο υπόστρωμα αλλά θα οδεύσουν προς τα ψυχρά τοιχώματα. Έτσι οι εναποθέσεις περιορίζονται σε υλικά που εναποτίθενται σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (τυπικά 300°C). Υλικά όπως το Si, Ge, διάφορα νιτρίδια, πολύπλοκα οξειδία και μερικά μέταλλα δεν μπορούν ακόμα να εναποτεθούν με ALD.

Η εργασία αυτή είναι η πρώτη που γίνεται σ' ένα καινούριο σύστημα ALD που αναπτύχθηκε στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» που είναι εφοδιασμένο με ένα θερμαινόμενο νήμα (hot-wire ALD) που επιτρέπει τη διέγερση των αντιδρώντων είτε θερμικά ή και καταλυτικά. Θερμικά ζεσταίνοντας απλά τα αντιδρώντα κατά την εισαγωγή τους στον αντιδραστήρα και καταλυτικά ώστε να διεγείρει χημικές αντιδράσεις τόσο στην αέρια φάση όσο και πάνω στο υπόστρωμα (π.χ., αντί για το πλάσμα που αναφέρθηκε πιο πάνω). Δοκιμάστηκαν στην αρχή νήματα βολφραμίου που είναι το πιο δύστηκτο μέταλλο. Ωστόσο, επειδή παρατηρήθηκε ότι και μόνο «ανάβοντας» το νήμα εναποτίθεται ένα υμένιο οξειδίων του βολφραμίου, αποφασίσαμε να εμβαθύνουμε σ' αυτές τις εναποθέσεις. Έτσι έγιναν και χαρακτηρίστηκαν υμένια οξειδίων του βολφραμίου σε περιβάλλον O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, forming gas (FG, μίγμα N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 10% H<sub>2</sub>) και καθαρού H<sub>2</sub>. Επίσης δοκιμάστηκε η εισαγωγή μέσω των βανών ALD του συστήματος μικρών ποσοτήτων O<sub>2</sub> ώστε να επανοξειδωθεί το νήμα γρήγορα και να επιτευχθούν παχιά στρώματα οξειδίων. Η γρήγορη έγχυση H<sub>2</sub> (με τη βοήθεια μιας βάνας ALD) κοντά στο αναμμένο νήμα βοήθησε να παραχθεί ατομικό υδρογόνο και μελετήθηκε η επίδρασή του στις ιδιότητες των εναποτιθέμενων υμενίων οξειδίων του βολφραμίου. Παρόμοιες μελέτες έγιναν και για υμένια οξειδίων του Μολυβδαίνιου. Το συμπέρασμα που βγήκε από τον χαρακτηρισμό των υμενίων αυτών είναι ότι η ηλεκτρονική τους δομή μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης. Έτσι, ενώ τα υλικά αυτά είναι ημιαγωγοί μεγάλου χάσματος (3eV) μπορέσαμε να δημιουργήσουμε ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα που κατόπιν χρησιμοποιήθηκαν για την έγχυση φορέων μέσα σε οργανικούς ημιαγωγούς και με τον τρόπο αυτό επιτύχαμε μεγάλες αποδώσεις σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (organic-light emitting diodes, OLEDs) και οργανικές φωτοβολταϊκές κυψέλες.

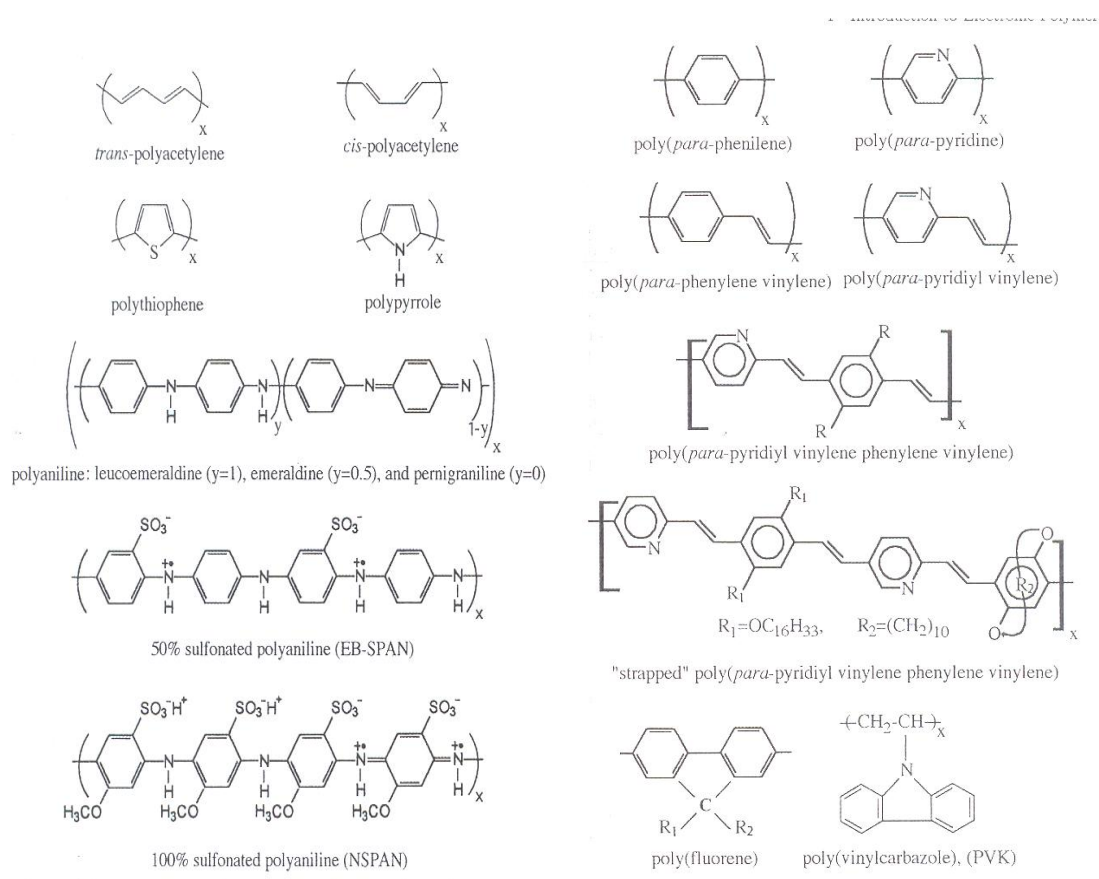
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΤΟ ΑΝΑΦΕΡΟΜΕΝΟ ΕΝΕΡΓΟ ΥΜΕΝΙΟ (ΕΚΠΟΜΠΗΣ/ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΦΩΤΟΣ) ΒΑΣΙΖΕΤΑΙ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΗΜΙΑΓΩΓΟ

#### 2.1. Αγωγή πολυμερή/Οργανικοί ημιαγωγοί

##### 2.1.1 Εισαγωγή

Η γενική εντύπωση που υπάρχει για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών είναι ότι τα υλικά αυτά είναι κατ' εξοχήν μονωτικά [32]. Πράγματι τα περισσότερα κοινά πολυμερή είναι μονωτές και συχνά χρησιμοποιούνται γι' αυτόν ακριβώς το λόγο. Η ιδιότητα αυτή όμως δεν χαρακτηρίζει όλα τα πολυμερή και υπάρχουν σημαντικές κατηγορίες πολυμερών που παρουσιάζουν ιοντική ή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων πολυμερών φαίνονται στο Σχήμα 2-1



Σχήμα 2-1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα αγωγικών/ημιαγωγικών πολυμερών

## 2.1 2 Είδη αγώγιμων πολυμερών

**Οι βασικές κατηγορίες ημιαγώγιμων πολυμερών είναι [33]:**

**(i) Τα πολυμερή ως αγωγοί ιόντων (Ionically Conducting Polymers)**

Στα πολυμερή αυτά, που επίσης ονομάζονται *ιονομερή* ή *πολυμερικοί ηλεκτρολύτες*, η αγωγιμότητα προκαλείται λόγω μεταφοράς ιόντων. Έχουν το πλεονέκτημα να είναι ιδιαίτερα επεξεργάσιμα και διαθέσιμα. Εντούτοις, η αγωγιμότητά τους είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην υγρασία. Παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εμπορικών ηλεκτρονικών εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων και των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, των κελιών καυσίμων και των πολυμερικών συσκευών που εκπέμπουν φως.

**(ii) Τα συζευγμένα πολυμερή (Conjugated Polymers)**

Αυτά τα πολυμερή είναι οργανικά μακρομόρια τα οποία αποτελούνται από μία το λιγότερο ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών. Το πιο απλό συζευγμένο πολυμερές είναι το πολυακετυλένιο, το οποίο αποτελείται από μία αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών. Μπορούμε με τη χρήση της διαδικασίας νόθευσης (doping) να αυξήσουμε την αγωγιμότητα τους σε υψηλά επίπεδα. Η πολυανιλίνη και η τροποποιημένη πολυανιλίνη χρησιμοποιούνται συνήθως ως αγώγιμα συμπληρώματα. Οι εφαρμογές τους εντοπίζονται στα πλαστικά ηλεκτρονικά.

**(iii) Τα πολυμερή ως μεταφορείς φορτίου (Charge transport polymers)**

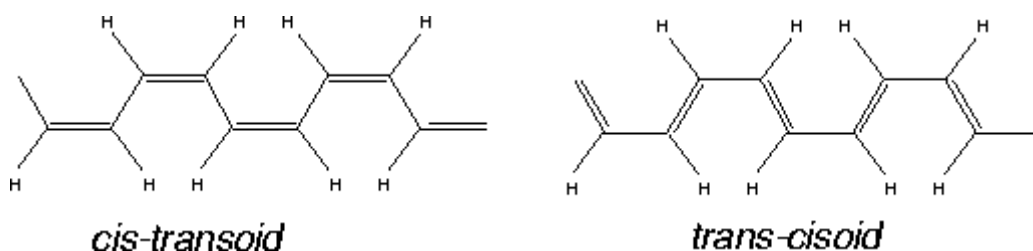
Σε αυτά τα πολυμερή η αγωγιμότητα δημιουργείται με τη μεταφορά φορτίων. Τα περισσότερα πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι ημιαγωγοί τύπου-p. Έχουν καθιερωθεί περισσότερο από όλα τα άλλα λόγω της χρήσης τους σε ξηρογραφικούς φωτοδέκτες. Η πρώτη τέτοια συσκευή εμφανίστηκε από την IBM το 1972.

### 2.1.3 . Επισκόπηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών

Για να γίνει ηλεκτρικά αγώγιμο ένα πολυμερές θα πρέπει να μιμηθεί ένα μέταλλο, δηλαδή, τα ηλεκτρόνιά του χρειάζεται να είναι ελεύθερα για να μετακινούνται και όχι να είναι δεσμευμένα στα άτομα. Προϋπόθεση για αυτό είναι να αποτελείται από εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς, που ονομάζονται συζυγιακοί διπλοί δεσμοί.

Δεν είναι όμως αρκετή η ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών. Για να γίνει ηλεκτρικά αγωγίμο το πλαστικό απαιτείται απομάκρυνση (οξειδωση) ή πρόσληψη (αναγωγή) ηλεκτρονίων, διαδικασία γνωστή ως νόθευση (doping). Τότε η αλυσίδα γίνεται ηλεκτρικά ασταθής. Αν εφαρμόσουμε μία τάση, προκαλείται ροή ηλεκτρονίων κατά μήκος του πολυμερούς.

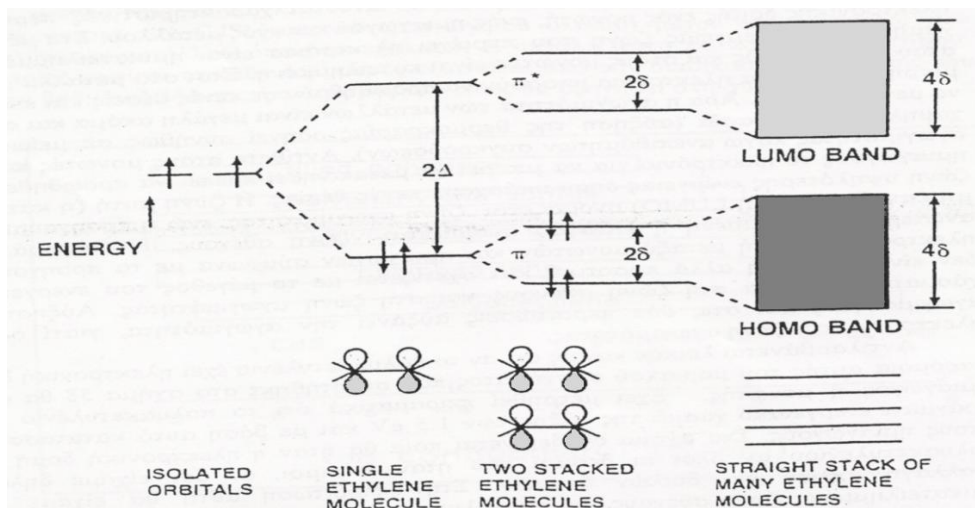
Ένα παράδειγμα αποτελεί το πολυακετυλένιο (PE), το απλούστερο από άποψη χημικής δομής αγωγίμο πολυμερές. Το πολυακετυλένιο είναι ένα εκτεταμένο πολυένιο με εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς. Από τις πιθανές μορφές του απλούστερη και σταθερότερη είναι η all trans που φαίνεται στο Σχήμα 2-2 :



**Σχήμα 2-2:** Πολυακετυλένιο cis και trans δομής

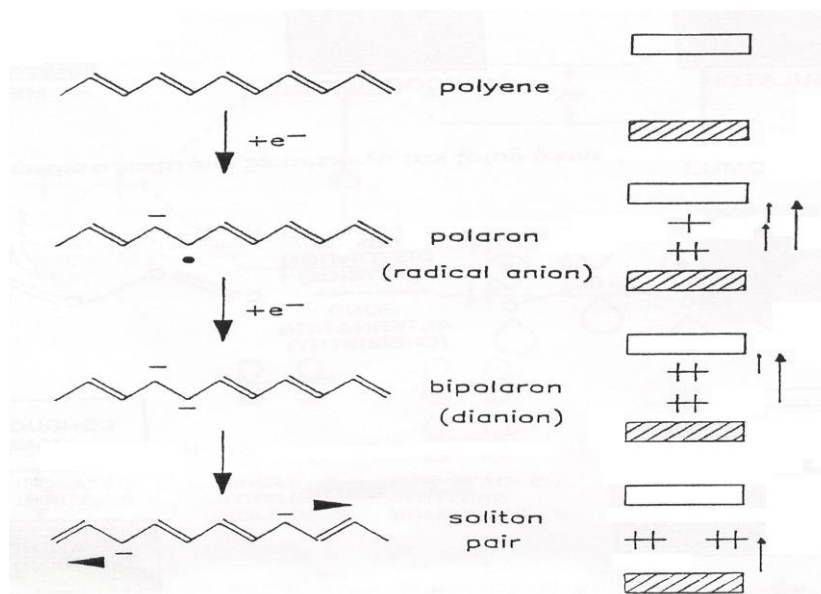
Για να αποκτήσουμε μια ποιοτική εικόνα της ηλεκτρονικής δομής του πολυακετυλενίου θα χρησιμοποιήσουμε ένα ακόμη απλούστερο παράδειγμα δηλαδή το αιθυλένιο. Στο Σχήμα 2-3 παρίσταται κατ' αρχήν η δημιουργία των δύο μοριακών τροχιακών  $\pi$  και  $\pi^*$  του αιθυλενίου, που συνιστούν και τα HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) αντίστοιχα αυτού του μορίου, από δύο ατομικά τροχιακά  $p$  με παράλληλους άξονες. Στη συνέχεια θεωρούνται δύο μόρια αιθυλενίου τοποθετημένα σε πολύ κοντινή απόσταση και δείχνεται ποιοτικά η αλληλεπίδραση των αντίστοιχων τροχιακών που οδηγεί στη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων. Αν θεωρήσει κανείς ότι τοποθετούνται πολύ περισσότερα μόρια σε μικρή απόσταση ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών τους μπορεί να φανταστεί ότι θα δημιουργηθούν ενεργειακά επίπεδα πολύ κοντά το ένα στο άλλο και θα σχηματισθούν δύο ζώνες, μία από τα τροχιακά  $\pi$  και μία από τα τροχιακά  $\pi^*$ . Το Σχήμα 2-3 δίνει έτσι μία ποιοτική εξήγηση για το πώς θα δημιουργηθούν ενεργειακές ζώνες σε ένα μοριακό σύστημα που μοιάζει με το πολυακετυλένιο.





**Σχήμα 2-3:** Δημιουργία μοριακών ζωνών σε οργανικό σύστημα

Η αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου όμως μπορεί να αυξηθεί παρά πολύ αν αναχθεί ή οξειδωθεί. Στο Σχήμα 2-4 φαίνεται πώς η σταδιακή αναγωγή του πολυακετυλενίου μεταβάλλει την ηλεκτρονική του δομή. Το προστιθέμενο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας και το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακών επιπέδων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Ο εντοπισμός του ηλεκτρονίου σε ένα σημείο της αλυσίδας οδηγεί σε σχηματισμό μιας τοπικής παραμόρφωσης που ονομάζεται **πολαρόνιο** και στην περίπτωση που συζητάμε αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός ριζικού ανιόντος.



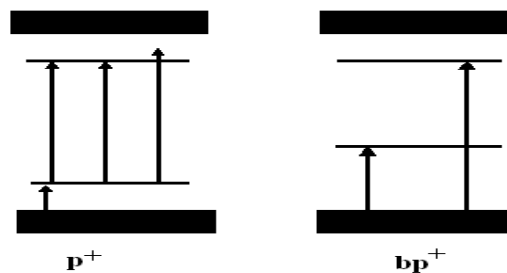
**Σχήμα 2-4:** Αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή του trans πολυακετυλενίου κατά την σταδιακή αναγωγή του

Στην ίδια περιοχή μπορεί να εντοπισθεί και δεύτερο ηλεκτρόνιο και τότε λέμε ότι σχηματίζεται διπολαρόνιο (διανιόν στην περίπτωση αυτή όπως φαίνεται στο ίδιο Σχήμα 2-4).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτήν που περιγράφηκε στο Σχήμα 2-4, δηλαδή δημιουργία πολaronίων και διπολαρονίων θα είχαμε και αν αντί αναγωγής του πολυμερούς είχαμε οξειδωση.

#### 2.1.4.. Φωταύγεια οργανικών υλικών

Η δημιουργία ενεργειακών επιπέδων εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς δίνει την δυνατότητα για μια σειρά οπτικές μεταπτώσεις [34]. Στο Σχήμα 2-5 απεικονίζονται οι δυνατές μεταπτώσεις στην περίπτωση ενός θετικού πολaronίου και ενός θετικού διπολαρονίου. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι σχετικά μικρής ενέργειας και συνήθως λαμβάνουν χώρα με απορρόφηση ορατού φωτός γι' αυτό και τα συνήθη αγώγιμα πολυμερή είναι έγχρωμα. Γίνεται επίσης εύκολα αντιληπτό ότι μικρές αλλαγές στη δομή του πολυμερούς, όπως προσθήκες πλευρικών ομάδων θα αλλάζουν τις θέσεις των ενεργειακών επιπέδων και επομένως το μήκος κύματος των απορροφήσεων αυτών.

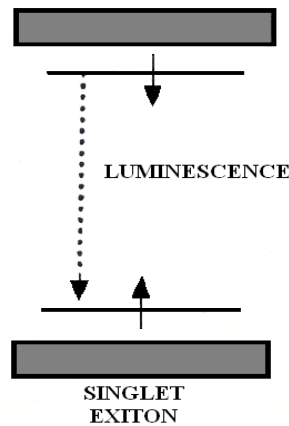


**Σχήμα 2-5:** Δυνατές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις σε θετικό πολaronίο και θετικό διπολαρόνιο

Η διέγερση ηλεκτρονίων στα εντός του ενεργειακού χάσματος επίπεδα δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις που ονομάζονται εξιτόνια όπως αυτή που φαίνεται στο σχήμα 2-6.

Η απεικονιζόμενη κατάσταση είναι απλή (singlet) και μπορεί να αποδιεγερθεί με εκπομπή φωτός. Η εκπομπή φωτός αυτή μπορεί να είναι φωτοφωταύγεια, αν η διέγερση έγινε με φως ή ηλεκτροφωταύγεια αν η διέγερση έγινε ηλεκτρικά.

Το φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας δίνει τη βάση για τη δημιουργία ηλεκτρονικών διατάξεων που ονομάζονται Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes OLEDs). Θεωρείται ότι τέτοιες διατάξεις θα βρουν σύντομα ευρεία βιομηχανική εφαρμογή κυρίως στην περιοχή των οθονών (displays) και των στερεών πηγών φωτισμού (Solid state lighting, SSL).



Σχήμα 2-6: Δημιουργία εξιτονίου σε αγώγιο πολυμερές

## 2. 2. Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)

### 2 2 1 Εισαγωγή

Οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs) που χρησιμοποιούν επαφές p-n ανόργανων ημιαγωγών βασίζονται σε καλά θεμελιωμένη τεχνολογία, αλλά το πυρίτιο στο οποίο στηρίζεται η βιομηχανία των ημιαγωγών δεν διαθέτει το άμεσο ενεργειακό χάσμα που απαιτείται για την εκπομπή φωτός. Αν και έγινε αρκετή προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί πορώδες πυρίτιο [35] στην κατασκευή τέτοιων διατάξεων η απόδοσή τους παραμένει εξαιρετικά χαμηλή. Την τελευταία δεκαετία, μετά την επιτυχημένη επίδειξη εκπομπής φωτός από πολυμερή το 1990 [36], αυξάνεται συνεχώς το ενδιαφέρον σχετικά με τη χρήση «ημιαγώγιμων» πολυμερών ως υλικών για την κατασκευή «πλαστικών ηλεκτρονικών». Εκατομμύρια δολάρια επενδύονται τα τελευταία χρόνια για έρευνα στον τομέα αυτό, ενώ το 2000 δόθηκε βραβείο Nobel για δραστηριότητα σχετική με τα αγώγιο πολυμερή [37].

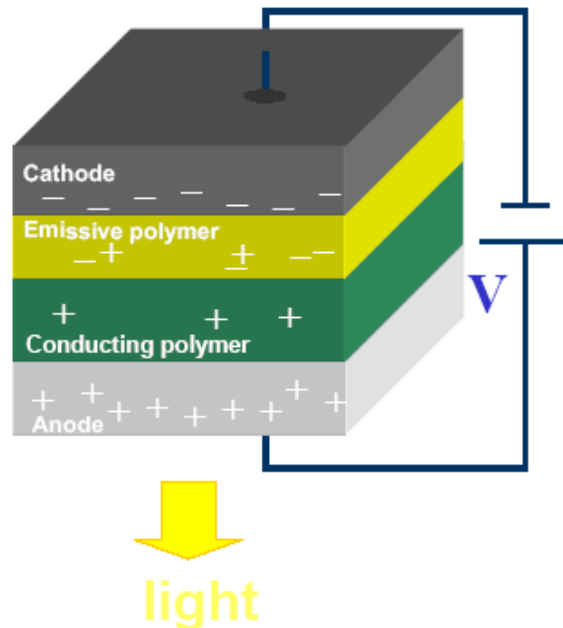
Τα αγώγιο πολυμερή βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές τόσο στην επιστημονική έρευνα όσο και στην καθημερινή ζωή. Ειδικά οι δίοδοι εκπομπής φωτός που βασίζονται σε ημιαγώγιο πολυμερή (OLEDs) συγκεντρώνουν εξαιρετικό επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, λόγω της λεπτής επίπεδης δομής τους, της αποτελεσματικής μετατροπής της ηλεκτρικής ισχύος σε εκπεμπόμενο φως, του χαμηλού κόστους των υλικών κατασκευής της εύκολης επεξεργασιμότητας, της μεγάλης απόδοσης, της δυνατότητας να αναπτυχθούν σε εύκαμπτες επιφάνειες, της μεγάλης ποικιλίας χρωμάτων που εκπέμπουν και το χαμηλό δυναμικό οδήγησης. Παράλληλα, όμως, υπάρχουν κάποια προβλήματα και δυσλειτουργίες τα οποία θα

αναλυθούν στην συνέχεια. Γίνονται, βέβαια, έρευνες σε όλο τον κόσμο για την περαιτέρω βελτίωση τους.

## 2.2.2 Η σύνθεση και η λειτουργία των OLEDs

Η ανάπτυξη φαινομένων ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminesces) σε λεπτά οργανικά φιλμ έγινε εφικτή για πρώτη φορά με τη δουλειά των Tang και Van Slyke, οι οποίοι απέδειξαν την ύπαρξη EL σε οργανικά υλικά [38]. Οι Tang και V. Slyke, κατασκεύασαν ένα πλήρως λειτουργικό OLED οδηγούμενο από μια σχετικά μικρή τάση. Η τεχνική την οποία χρησιμοποίησαν για να καταφέρουν εκπομπή φωτός, ήταν η υπό συνθήκες κενού εναπόθεση μικρομορίων ώστε να κατασκευάσουν διάταξη με οργανικά υμένια τα οποία τοποθετήθηκαν μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Τα λεπτά οργανικά στρώματα (<1μm) επέτρεψαν τη δημιουργία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου εφαρμόζοντας σε αυτά χαμηλή τάση.

Το OLED συνήθως αποτελείται από 6-8 λειτουργικά στρώματα, με πάχος που κυμαίνεται από λιγότερο από 1nm έως αρκετές δεκάδες nm, προσφέροντας μεγάλες δυνατότητες παραμετροποίησης.



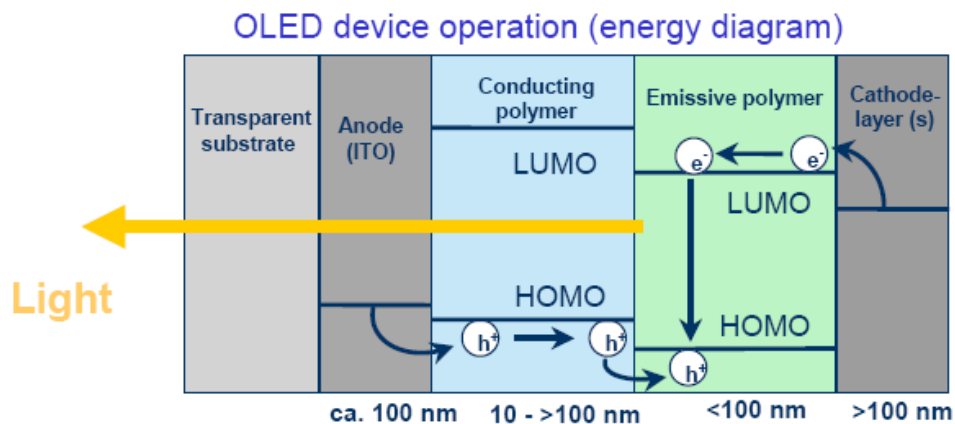
Σχήμα 2-7: Τυπική δομή OLED

Το 1990 μία από τις ερευνητικές ομάδες των Cavendish Laboratories του πανεπιστημίου του Cambridge παρουσίασε το πρώτο LED που χρησιμοποιούσε συζευγμένα

πολυμερή ως ενεργό υλικό [39,40]. Σε αντίθεση με το πρώτο LED ημιαγωγού, η νέα ανακάλυψη φάνηκε να είναι πολύ πιο αποτελεσματική μιας και στη φύση τα οργανικά υλικά είναι δυνατόν, σε κάποιες περιπτώσεις, να αποδώσουν, ακολουθώντας χημικές διαδικασίες, το 100% της ενεργειακής κατανάλωσης σε φως [41], όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των πυγολαμπίδων. Παρόλα αυτά, τέτοια αποδοτικότητα θα ήταν ουτοπικό να αναμένεται από διατάξεις σαν αυτές που περιγράφουμε εδώ.

Έτσι διαμορφώθηκαν δυο μεγάλες κατηγορίες OLEDs. Αυτές που βασίζονται σε μικρομόρια (small molecules) και αυτές που βασίζονται σε συζευγμένα πολυμερή (conjugated polymers). Παρά το γεγονός ότι και οι δύο προσεγγίσεις, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διατάξεων με δυνατότητα εκπομπής ελάχιστου φωτός για μικρή μόνο χρονική διάρκεια, προκάλεσαν τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον στην ακαδημαϊκή κοινότητα αλλά και τη βιομηχανία. Όχι άδικα μιας και η νέα τεχνολογία οργανικών οθονών μπορούσε εύκολα να ξεπεράσει προβλήματα που από τις άλλες τεχνολογίες θεωρούνταν σημαντικά, όπως για παράδειγμα η χαμηλή κατανάλωση ισχύος και η μεγάλη γωνία θέασης.

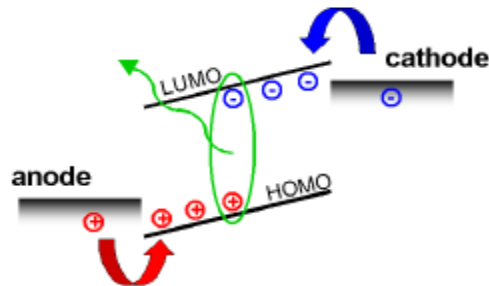
Και οι δύο μέθοδοι κατασκευής OLEDs, προϋποθέτουν την ύπαρξη ιδιοτήτων φωταύγειας και αγωγιμότητας, ενώ και στα πολυμερικά αλλά και στα «μικρομοριακά» συστήματα η λειτουργία τους βασίζεται στο ότι δέχονται φορτία αντίθετης πολικότητας, ηλεκτρόνια και οπές από την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα. Το αγώγιμο πολυμερές βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, το ένα από τα οποία δίνει ηλεκτρόνια στο πολυμερές ενώ το άλλο του αφαιρεί ηλεκτρόνια (ή του δίνει θετικές οπές).



**Σχήμα 2-8:** Ενεργειακό διάγραμμα λειτουργίας του OLED

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου, που δίνει τα ηλεκτρόνια έχει μικρό έργο εξαγωγής και κάποια ηλεκτρόνια του μπορούν να προστεθούν στο LUMO του πολυμερούς υπερπηδώντας το ενεργειακό φράγμα. Αντίστοιχα το ηλεκτρόδιο ITO (Indium Tin Oxide), που αφαιρεί ηλεκτρόνια, έχει μεγάλο έργο εξαγωγής και επομένως ηλεκτρόνια από το HOMO του πολυμερούς μπορούν να μεταπηδήσουν σε αυτό (Σχήμα 2-8).

Με τις μετακινήσεις αυτές ένα ηλεκτρόνιο έχει προστεθεί στο LUMO του πολυμερούς και μια θετική οπή έχει δημιουργηθεί στο HOMO του. Συνάντηση των δύο αυτών φορέων δημιουργεί ένα εξιτόνιο όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-9.

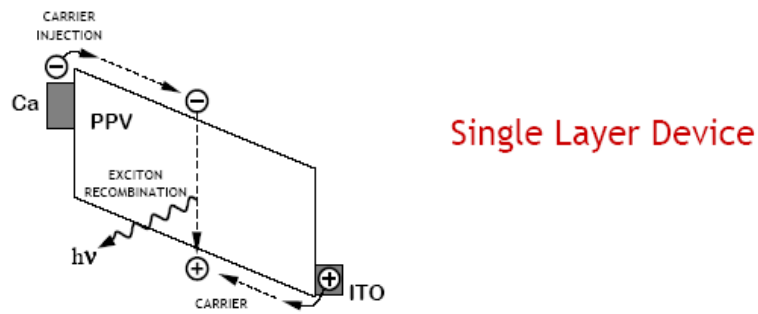


**Σχήμα 2-9:** Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροφωταύγειας σε ένα οργανικό LED με έγχυση φορτίων, μεταφορά, ανασύνδεση, διάχυση εξιτονίων και αποσύνθεση.

### 2.2.3 Δομή των OLEDs

#### (i) OLEDs μόνης διαστρωμάτωσης (Mono-Layered-Device)

Η απλούστερη διάταξη OLED, είναι αυτή που αποτελείται μόνο από ένα λεπτό οργανικό στρώμα που τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (Σχήμα 2-10).

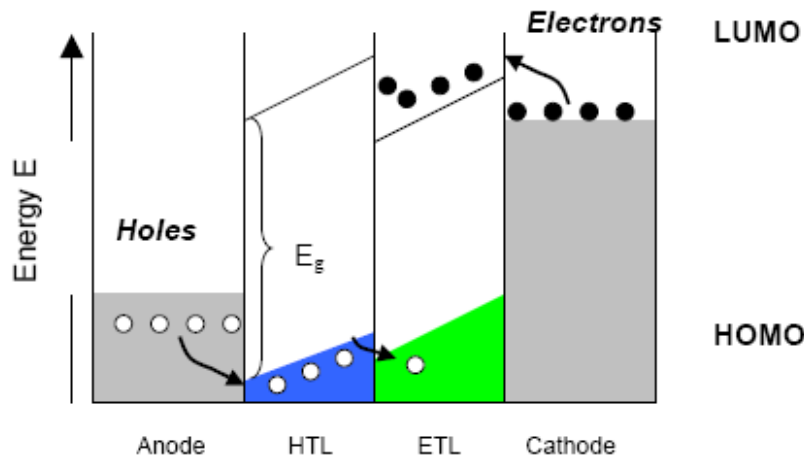


**Σχήμα 2-10:** OLED μονού στρώματος

Η λειτουργία της ανόδου, έχει να κάνει με την παροχή θετικά φορτισμένων φορέων (οπών), ενώ συνήθως ως άνοδο χρησιμοποιείται το ITO εξαιτίας της διαφάνειάς του. Η κάθοδος παρέχει ηλεκτρόνια στα οργανικά στρώματα. Τα ηλεκτρόνια πέρα από την παραπάνω χρήση τους, χρησιμοποιούνται και για τον έλεγχο συγκεκριμένων pixel (pixel addressing). Παρατηρείται έγχυση των φορτισμένων φορέων στο λεπτό στρώμα εκπομπής, όπου δημιουργείται ένα εξιτόνιο. Η μονή και τριπλή κατάσταση των εξιτονίων περιορίζει την κβαντική απόδοση της διάταξης.

## (ii) OLEDs διπλού στρώματος (Double-Layered-Device)

Λόγω της διαταραχής στην δομή των οργανικών υλικών, είναι δύσκολο να καθοδηγήσουμε τα φορτισμένα φέροντα στην ζώνη εκπομπής, όπου δημιουργούνται τα εξιτόνια. Ένα άλλο πρόβλημα των διατάξεων μονού στρώματος είναι ότι τείνουν να παραμείνουν σε ένα από τα



**Σχήμα 2-11:** Η οργανική ένωση p-n δίοδος μέσα σε μια διάταξη με διπλή διαστρωμάτωση, όπου η επανασύνδεση των αντίθετα φορτισμένων φορέων στο ETL συντελεί στην εκπομπή φωτός.

ηλεκτρόδια και δημιουργούν διαστήματα φορτίου, τα οποία εμποδίζουν την αύξηση των οπών και την έγχυση ηλεκτρονίων. Επιπλέον αν το φορτίο δημιουργήσει εξιτόνιο κοντά σε μέταλλο, τότε το εξιτόνιο μπορεί να καταστραφεί.

Αυξάνοντας τα οργανικά στρώματα που αποτελούν τη διάταξη, καταφέρνουμε να ελαχιστοποιήσουμε τον ενεργειακό φραγμό που πριν υπήρχε μεταξύ των ηλεκτροδίων και του μονού οργανικού στρώματος αφού πλέον μέσω της διπλής διαστρωμάτωσης (hole layer και electron layer) καταφέρνουμε την ενδυνάμωση της έγχυσης των φορέων (Σχήμα 2-11). Η επιλογή των ιδιοτήτων του υλικού (κινητικότητα των φορέων μέσα του, ενεργειακό

χάσμα κλπ.) οι διάφοροι φορείς θα μπορούν να κινούνται πιο εύκολα μέσα στην περιοχή όπου συντελείται η εκπομπή του φωτός [42].

Επιπλέον μέσω της διπλής διαστρωμάτωσης μπορούμε να επιτύχουμε ισορροπία στις συγκεντρώσεις των οπών και των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια μείωση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στη διάταξη με αποτέλεσμα την αύξηση της αποδοτικότητας καθώς και του χρόνου ζωής της διάταξης [43].

Η διαφορά των ενεργειακών σταθμών μεταξύ των δύο οργανικών στρωμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φραγμού δυναμικού στην επιφάνεια. Ο φραγμός αυτός περιορίζει τις οπές και τα ηλεκτρόνια και συμβάλει στην αύξηση του ρυθμού (και της πιθανότητας) επανασύνδεσης (hole electron recombination) [44].

### (iii) OLEDs πολλαπλών διαστρωματώσεων (Multi-Layered-Device)

Με βάση τη διαφορά στην απόδοση που παρατηρήθηκε με την προσθήκη δεύτερου στρώματος σε mono-layered-device θα μπορούσαμε να επεκταθούμε κατασκευάζοντας πολλαπλά στρώματα με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των φραγμών δυναμικού που αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα μιας multi-layered διάταξης συγκριτικά με μια double-layered, είναι ότι πλέον μπορούμε να διαχωρίσουμε τα στρώματα που αναλαμβάνουν τη μεταγωγή των φορέων από εκείνο που αναλαμβάνει την εκπομπή του φωτός.

Τέτοιες διατάξεις πετυχαίνουν καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη γκάμα χρωμάτων. Επιπλέον με κατάλληλη ρύθμιση της τάσης που εφαρμόζουμε στη διάταξη μπορούμε να επιτύχουμε ακριβή ρύθμιση της ζώνης εκπομπής φωτός, πράγμα που είναι δυνατόν να βελτιώσει την αποδοτικότητα της διάταξης σε πολλές περιπτώσεις.

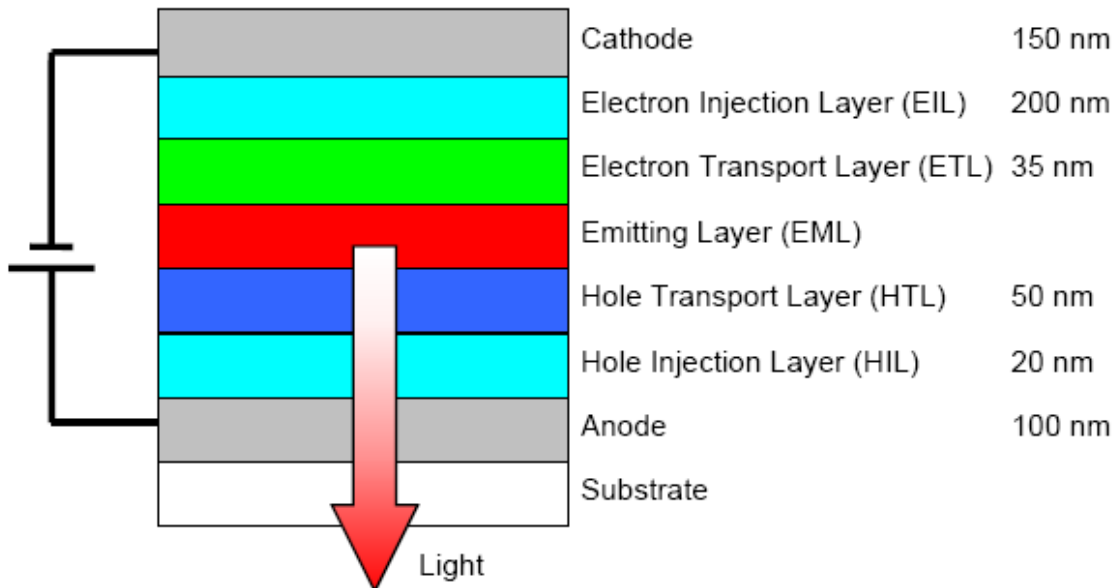
Το υποστρώμα πάνω στο οποίο κατασκευάζεται το OLED αποτελείται από υλικό με άκαμπτη ή εύκαμπτη δομή, όπως γυαλί ή πλαστικό. Η εναπόθεση του υποστρώματος γίνεται στην κορυφή της κατασκευής για να ενεργοποιηθεί η εκπομπή φωτός της διάταξης. Τα άκαμπτα υλικά, συγκρινόμενα με τα εύκαμπτα, έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα, λόγω της ικανότητας τους να προστατεύουν την διάταξη από την υγρασία και τον αέρα. Η εξωτερική έκθεση στην υγρασία και στον αέρα χωρίς προστασία μειώνει σημαντικά την απόδοση και τον χρόνο ζωής της διάταξης.

Για να αυξήσουμε την έγχυση στην άνοδο (σχήμα 2-12), εισάγουμε το Hole Injection Layer (HIL) μέσα στο Hole Transport Layer (HTL). Ένα ενεργό HTL τύπου-p μεταφέρει αποτελεσματικά τις οπές στην ζώνη εκπομπής. Τα εξιτόνια περιμένουμε να δημιουργηθούν μέσα



στο Emitting layer (EML) και τελικά να εκπέμψουν φως. Είναι δύσκολο να επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στα φέροντα σωματίδια και για να περιορίσουμε τα φορτισμένα φέροντα χρησιμοποιούμε ένα επιπλέον στρώμα ώστε τελικά να πραγματοποιηθεί μέγιστη ανασύνδεση.

Το Electron Transport Layer (ETL) είναι τύπου-n και μεταφέρει τα ηλεκτρόνια στο EML και έτσι έχουμε αύξηση της κινητικότητας των φορτισμένων φερόντων. Το στρώμα έχει επίσης μία λειτουργία μπλοκαρίσματος των οπών και είναι κατάλληλο για τον έλεγχο συγκεκριμένων φορτισμένων φερόντων. Το ETL μπορεί, όπως το HTL, να χρησιμοποιηθεί ως στρώμα εκπομπής. Όπως και οι οπές, έτσι και το Electron Injection Layer (EIL) χρησιμοποιείται για να βοηθήσει τα ηλεκτρόνια να διασχίσουν την περιοχή μεταξύ της καθόδου και του ETL.



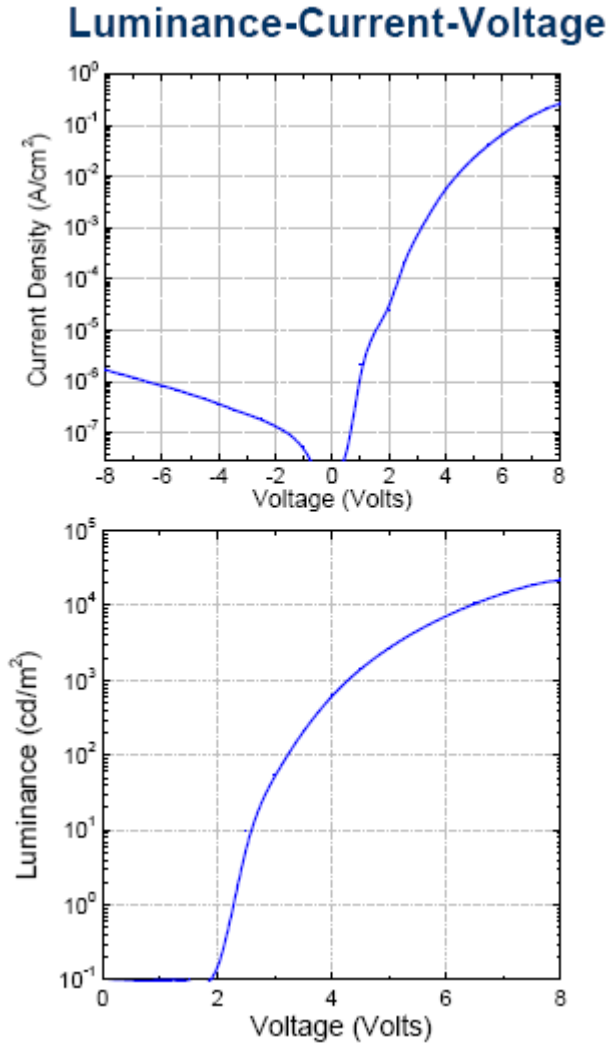
**Σχήμα 2-12:** Σχηματική δομή ενός OLED πολλαπλών διαστρωματώσεων, που εκπέμπει φως μέσω της καθόδου του.

Λόγω της καλύτερης μεταφοράς των ηλεκτρονίων, (που είναι κρίσιμης σημασίας), η διάταξη πολλαπλών στρωμάτων απαιτεί ένα χαμηλότερο ηλεκτρικό πεδίο και οδηγεί σε OLED μεγαλύτερης απόδοσης ισχύος. Είναι επιπλέον πιθανό, να χρησιμοποιήσουμε το ίδιο υλικό και για τα δύο ηλεκτρόδια, με κόστος, όμως, την μειωμένη απόδοση.

#### 2.2.4 Οπτοηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των OLEDs

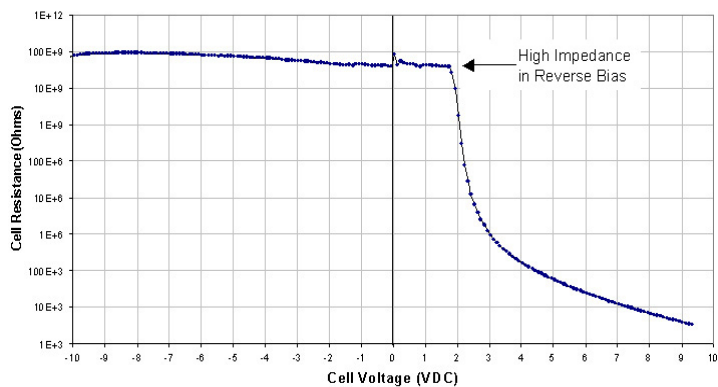
Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός έχουν παρόμοια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά με τις ανόργανες διόδους. Άγουν όταν πολωθούν με τάση ορθής πόλωσης και δεν άγουν για τάση

αναστροφής πόλωσης. Έτσι δεν υπάρχει απώλεια ισχύος στην κατάσταση αδράνειας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και φωταύγειας-τάσης (Σχήμα 2-13) [45].



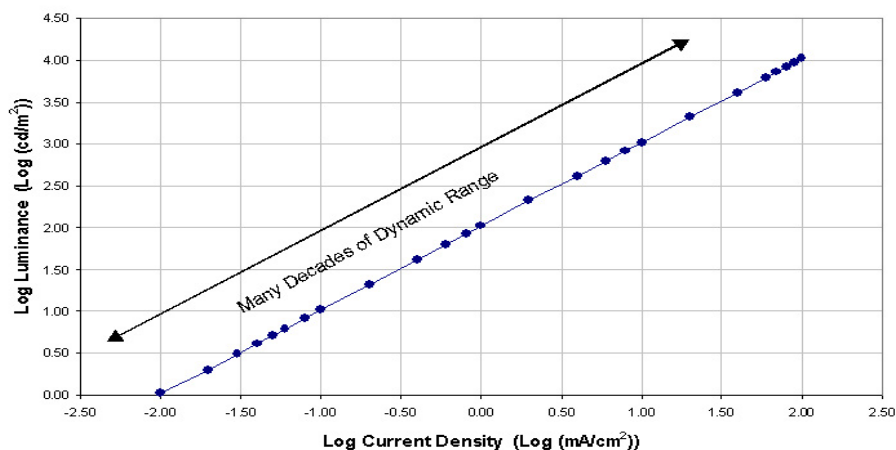
**Σχήμα 2-13:** Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και φωταύγειας-τάσης

Η σύνθετη αντίσταση των OLEDs πέφτει εκθετικά με αύξηση της ορθής τάσης και η έξοδος φωτός είναι ανάλογη της ροής ρεύματος. Έτσι, κατά την μείωση της σύνθετης αντίστασης, η έξοδος φωτός αυξάνει πολύ γρήγορα (Σχήμα 2-14). Δεν υπάρχει ουσιαστικά, καμιά καθυστέρηση μεταξύ της δημιουργίας της ροής ρεύματος και της δημιουργίας του φωτός στην έξοδο. Επιπλέον, τα OLEDs είναι πολύ γρήγορα και μπορούν εύκολα να ανταποκριθούν σε εφαρμογές βίντεο.

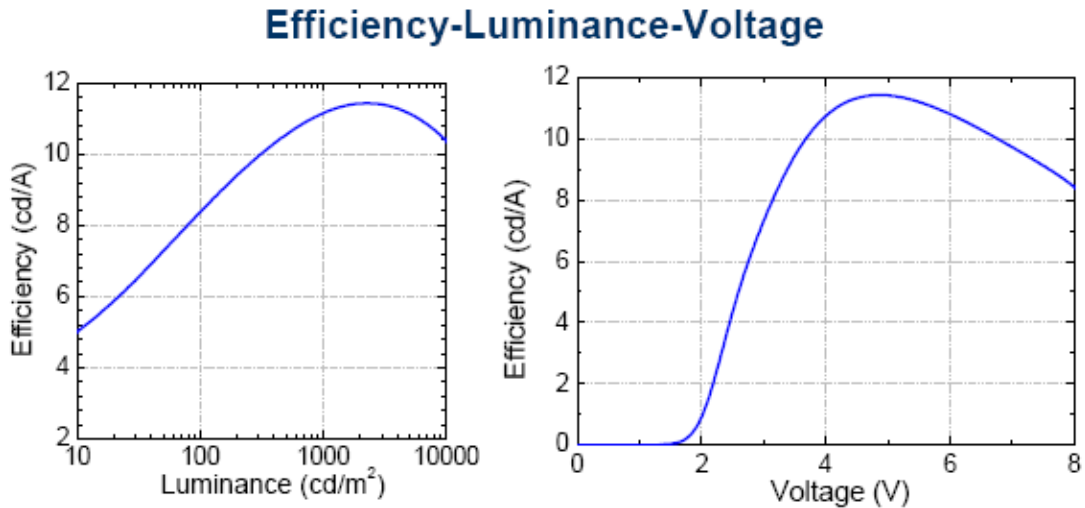


**Σχήμα 2-14:** Αντίσταση κελιού OLED

Από  $0.01 \text{ cd/m}^2$  έως πάνω από  $100,000 \text{ cd/m}^2$  η έξοδος φωτός του OLED είναι ανάλογη της ροής ρεύματος (Σχήμα 2-15). Αυτό το φαινόμενο παράγει εξαιρετική αντίθεση κάτω από πολλές διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας (σκοτεινούς και φωτεινούς χώρους λειτουργίας)



**Σχήμα 2-15:** Λογαριθμική καμπύλη φωταύγειας-πυκνότητας ρεύματος

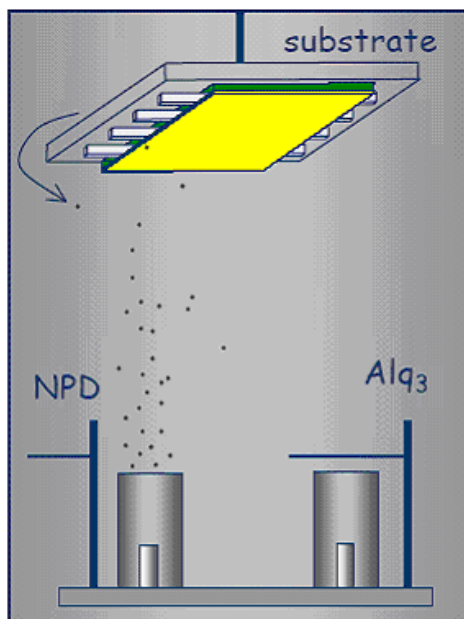


Σχήμα 2-16: Χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης-φωταύγειας και απόδοσης τάσης

## 2.2 5 Κατασκευή των OLEDs

### (i) OLEDs βασισμένες σε μικρομόρια

Οι διαστρωματώσεις των μικρομορίων κατακάθονται μέσω μίας διαδικασίας εξάχνωσης υπό κενό για να απλωθούν στο υπόστρωμα και να δημιουργήσουν λεπτά υμένια (Σχήμα 2-17). Δημιουργούνται έτσι, παράλληλα στρώματα, τα οποία είναι σημαντικά για το χρόνο ζωής της διάταξης. Ένα μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι δεν μπορεί να γίνει μαζική παραγωγή.



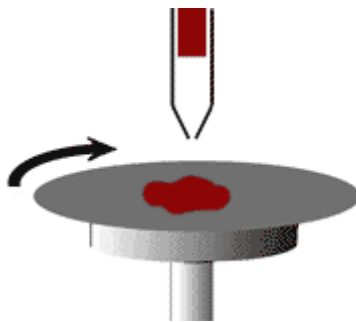
Σχήμα 2-17: Κατασκευή ενός OLED που βασίζεται σε μικρομόρια

Μια άλλη τεχνική υπό κενό είναι η επιμετάλλωση, όπου έχουμε καλή ομοιομορφία και καθαρότητα. Σε ένα κενό θάλαμο το οργανικό υλικό ψεκάζεται στο υπόστρωμα με βομβαρδισμό ιόντων, τα οποία εκτινάσσουν τα άτομα και τα μόρια του οργανικού διαλύματος. Αυτά τα άτομα και τα μόρια θα διαμορφώσουν, κατόπιν, ένα λεπτό υμένιο πάνω στο υπόστρωμα.

### (ii) OLEDs βασισμένα σε αγώγιμα πολυμερή

Τα συζευγμένα πολυμερή μπορούν να τοποθετηθούν το κάθε ένα σε μία επιφάνεια μέσω επίστρωσης με εμβάπτιση (Dip-coating) ή επίστρωσης με περιστροφή (Spin-coating) (Σχήμα 2-18). Η Dip-coating είναι μια μέθοδος, όπου το υπόστρωμα βυθίζεται αργά στο πολυμερές και έτσι έχουμε επικάλυψη των πολυμερών και στις δύο πλευρές. Η Spin-coating πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με το διάλυμα του πολυμερούς να πέφτει σε μια περιστρεφόμενη πλάκα όπου δημιουργεί μία ομοιόμορφη λεπτή ταινία. Το πάχος των στρωμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση του πολυμερούς και τη συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς. Κατά την πτώση του πολυμερούς υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθούν μη λείες και παράλληλες επιφάνειες και έτσι θα υπάρξει αποσύνθεση της διάταξης, λόγω των διαφορετικών αποστάσεων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αυτή η μέθοδος είναι σαφώς πιο απλή από την μέθοδο στο κενό αέρος, αλλά είναι παράλληλα μια πολύ χρονοβόρα διαδικασία, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν κατασκευάζουμε μεγάλες ποσότητες.

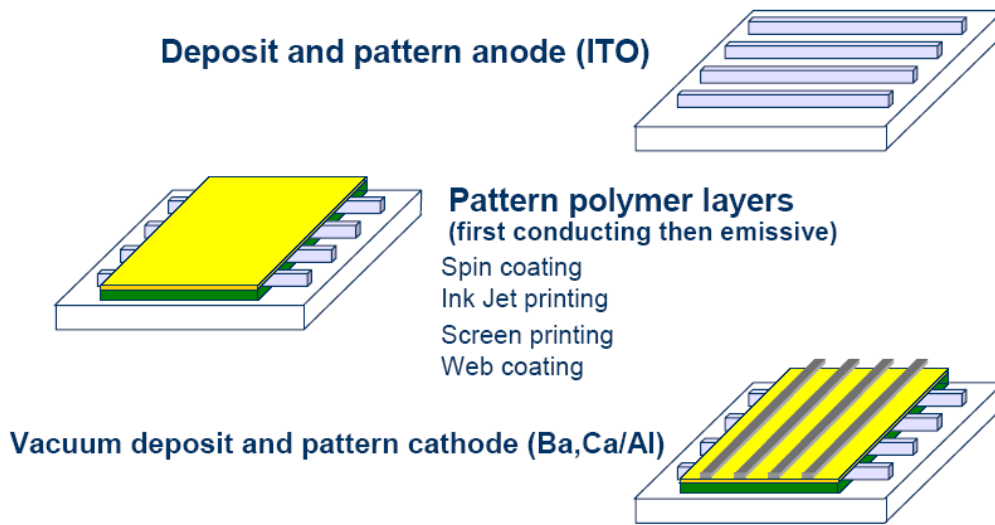
Ένα μειονέκτημα της μεθόδου Spin-coating είναι ότι πρέπει να αφαιρούμε το νερό και το οξυγόνο πριν από την απόθεση των μετάλλων [46]. Επίσης δεν μπορεί να γίνει κατακάλυψη στη χαμηλής λειτουργίας μεταλλική κάθοδο μέσω του Spin-coating και έτσι η απόθεση πρέπει να πραγματοποιηθεί υπό κενό.



**Σχήμα 2-18:** Επίστρωση υμενίων πολυμερών (Spin-Coating)

Η σχηματοποίηση των pixels μπορεί να γίνει μέσω φωτολιθογραφίας (Σχήμα 2-19), αλλά η διαδικασία αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα πολυμερή λόγω της αποσύνθεσης των πολυμερών από την ακτινοβολία UV [47]. Η εκτύπωση μέσω ψεκασμού είναι η καλύτερη

τεχνική για αυτό το σκοπό, αλλά όχι και η κατάλληλη, αφού το pixel pitch στα 28  $\mu\text{m}$  θεωρείται πολύ μεγάλο για μικροθόνες [48][49][50].



**Σχήμα 2-19:** Βήματα κατασκευής OLED

Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί στο μέλλον, αν αναλογιστούμε την εξέλιξη των εκτυπωτών. Επίσης προτείνεται η Soft-lithography [51] και η χρήση μάσκας σκιάς (shadow mask), όταν κατακάθονται pixel διαφορετικού χρώματος, η οποία θα οδηγήσει σε μια απλούστευση και αύξηση της ακρίβειας κατά την διαδικασία εναπόθεσης [47].

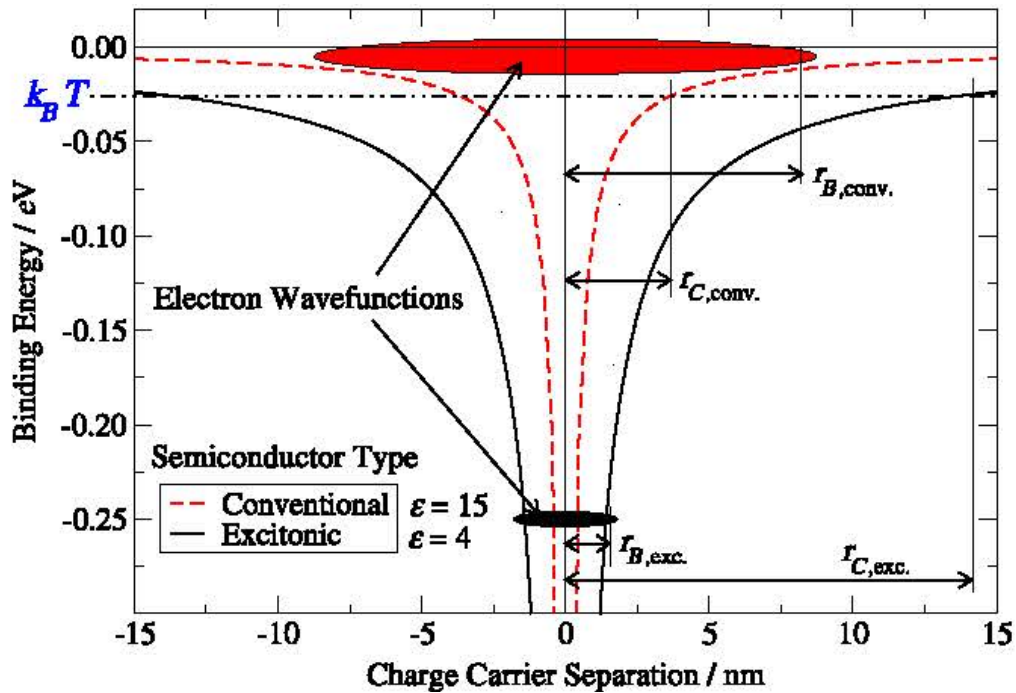
## 2.3. Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaics, OPVs)

### 2.3.1 Εισαγωγή

Οι περιορισμένες φυσικές πηγές ενέργειας και οι κλιματικές αλλαγές καθιστούν απαραίτητη την έρευνα και χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Παγκοσμίως, επιχειρείται να αυξηθεί η συμμετοχή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρισμού και κυρίως εστιάζεται η χρήση των ηλιακών κελιών. Παρόλα αυτά για να εδραιωθεί η χρήση των φωτοβολταϊκών είναι απαραίτητο να μειωθεί το τεράστιο κόστος τους. Επί του παρόντος, η κύρια τεχνολογία φωτοβολταϊκών στηρίζεται στο κρυσταλλικό πυρίτιο (crystalline silicon). Τα τελευταία χρόνια δίνεται έμφαση στα ηλιακά κελιά που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς (Organic Photovoltaics, OPVs), αφού θα μπορούσαν να έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής σε εύκαμπτα υποστρώματα [52].

Η μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας από οργανικά φωτοβολταϊκά που έχει παρατηρηθεί είναι περίπου 10% και ο χρόνος ζωής τους είναι πάνω από 1000 ώρες υπό

συνεχή φωτισμό [53]. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά σε αυτές που απαιτούνται ώστε να εισαχθούν στην αγορά και να γίνουν τα οργανικά ηλιακά κελιά εμπορικά διαθέσιμα.



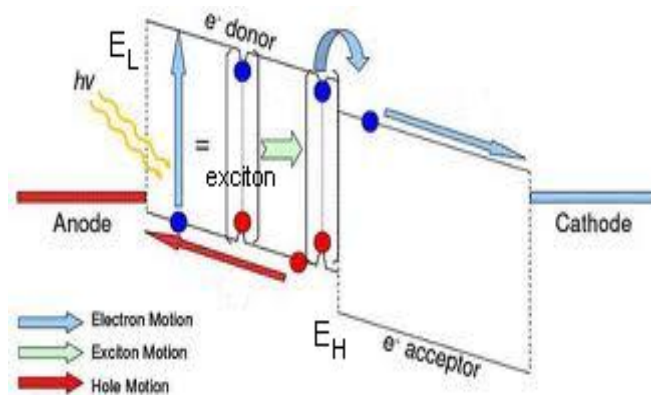
**Σχήμα 2-20:** Διάγραμμα δυναμικού Coulomb ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής με διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon=4$  (οργανικός ημιαγωγός) και  $\epsilon=15$  (ανόργανος ημιαγωγός) και κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίου [54].

Η κύρια διαφορά μεταξύ κελιών πυριτίου και οργανικών ηλιακών κελιών είναι πως η απορρόφηση ενός φωτονίου από τον Ήλιο στα οργανικά υλικά δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς, αλλά ένα ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής, που ονομάζεται εξιτόνιο (exciton), Σχήμα 2-20 [54]. Στους συμβατικούς-κυρίως ανόργανους-ημιαγωγούς παράγονται ελεύθεροι φορείς λόγω φωτοδιέγερσης, γιατί η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου που προσεγγίζεται από την ακτίνα του Bohr  $r_B$  του ζεύγους ηλεκτρονίου–οπής εκτείνεται πέρα από την  $r_C$ , που είναι η ακτίνα του δυναμικού πηγαδιού Coulomb για  $k_B T$ , όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία και  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann. Στους οργανικούς ημιαγωγούς το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου–οπής είναι ηλεκτροστατικά δεσμευμένο με ενέργεια σύνδεσης μεγαλύτερη από  $k_B T$  σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά είχαν ήδη κατασκευαστεί και μελετηθεί πριν από το 1986, όμως το μεγάλο βήμα έγινε από τον Tang δημοσιεύοντας τα αποτελέσματά του εκείνη τη χρονιά [55]. Ο Tang παρουσίασε μια νέα προσέγγιση οργανικών φωτοβολταϊκών χρησιμοποιώντας δύο



οργανικά υλικά με ανόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες, παρατηρώντας πως η ετεροεπιφάνεια μεταξύ των οργανικών υλικών επιτρέπει έναν εύκολο διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου εξιτονίου και συνεπώς μια βελτίωση των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων. Οι αποδόσεις των ηλιακών κελιών του έφτασαν το 1% (AM2,  $75\text{mWcm}^{-2}$ ).



**Σχήμα 2-21:** Αρχή λειτουργίας ετεροεπαφής. Η απορρόφηση φωτονίου οδηγεί σε δημιουργία εξιτονίου. Το εξιτόνιο διαχωρίζεται όταν φτάσει στην ετεροεπαφή.

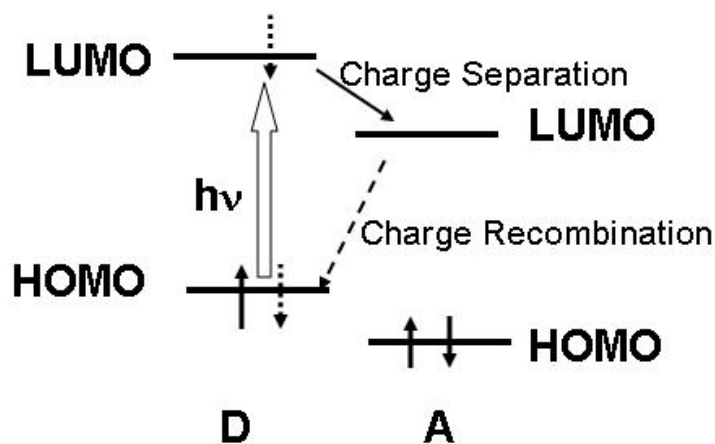
Τον ίδιο καιρό, ο Tang και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν την πρώτη αποδοτική οργανική δίοδο εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED) και από τότε οι OLEDs έχουν παρουσιάσει μεγάλη πρόοδο και έχουν γίνει εμπορικά διαθέσιμες. Τα οργανικά ηλιακά κελιά έχουν αναπτυχθεί αρκετά από το 1986, αλλά βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο συγκρινόμενα με τις OLEDs.

Η ετεροεπαφή δότη–αποδέκτη (donor–acceptor heterojunction, D-A HJ) που περιγράφηκε από τον Tang αποτελεί το κεντρικό μέρος όλων των αποδοτικών οργανικών φωτοβολταϊκών. Στο Σχήμα 2-21 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας της.

Τα ενεργειακά επίπεδα των οργανικών μορίων δίνονται από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) με ενέργεια  $E_H$  και από το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) με ενέργεια  $E_L$ . Αν ένα εξιτόνιο φτάσει στην ετεροεπαφή (heterojunction, HJ), μπορεί να διαχωριστεί σε ένα ηλεκτρόνιο στον αποδέκτη και μία οπή στον δότη. Αναγκαία προϋπόθεση είναι η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων να είναι τουλάχιστον όσο η ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου. Υπάρχουν διάφορες απόψεις όσον αφορά το πόσο μεγάλη πρέπει να είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του εξιτονίου και η διαφορά μεταξύ του LUMO (HOMO) του δότη και του LUMO (HOMO) του αποδέκτη ώστε να επιτευχθεί ένας πλήρης διαχωρισμός. Τελευταίες



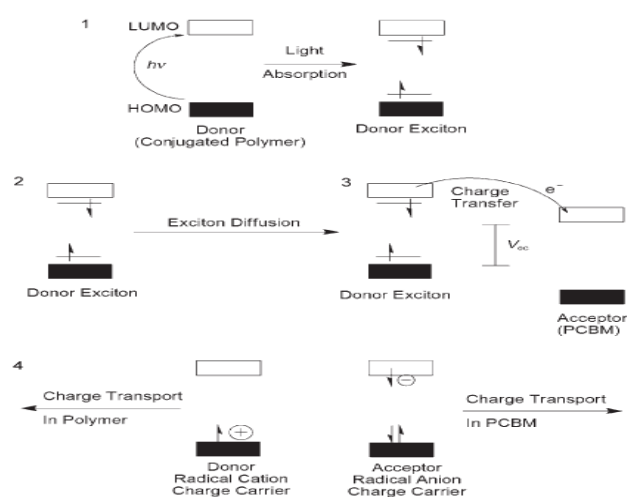
μελέτες έδειξαν πως ο διαχωρισμός του εξιτονίου είναι μια διαδικασία με πολλά βήματα που εξαρτάται από την ενέργεια, την θερμοκρασία και άλλους παράγοντες. Η πιο σημαντική παράμετρος είναι η αναλογία μεταξύ των φορέων διαχωρισμού και επανασύνδεσης (Σχήμα 2-22). Η υψηλότερη αποδεδειγμένη απόδοση ηλιακών κελιών ετεροεπαφής βασισμένων σε πολυμερή είναι 5% [56].



Σχήμα 2-22: Ενεργειακό διάγραμμα που απεικονίζει την αρχή λειτουργίας των OPVs επαφής

### 2.3.2. Αρχή λειτουργίας οργανικών φωτοβολταϊκών

Η βάση των προσπαθειών βελτιστοποίησης της απόδοσης των οργανικών ηλιακών κελιών πρέπει να είναι ο μηχανισμός λειτουργίας τους.

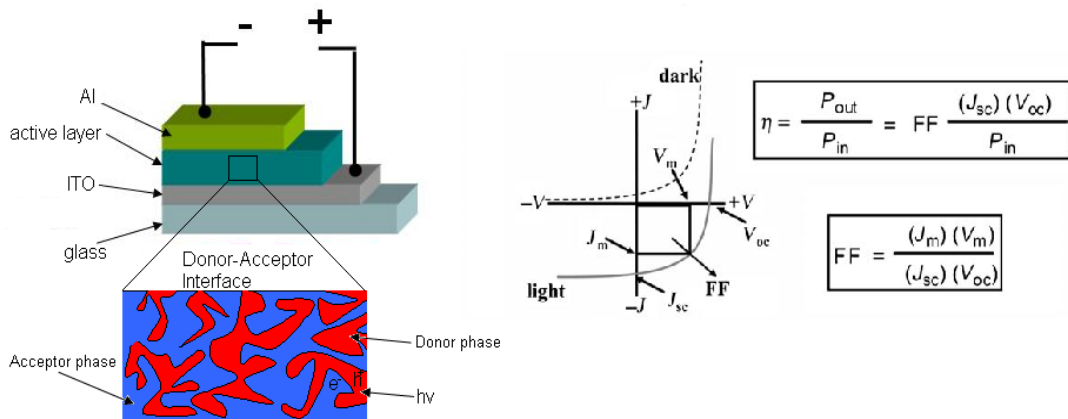


Σχήμα 2-23: Μηχανισμός μετατροπής ενέργειας οργανικών ηλιακών κελιών.

Στο Σχήμα 2-23 παρουσιάζεται ο μηχανισμός των διατάξεων μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η διαδικασία μετατροπής ενέργειας αποτελείται από τέσσερα θεμελιώδη βήματα [57]:

1. Απορρόφηση του φωτός και παραγωγή εξιτονίων
2. Διάχυση εξιτονίων
3. Διαχωρισμός εξιτονίων και παραγωγή φορέων
4. Μεταφορά και συλλογή φορέων

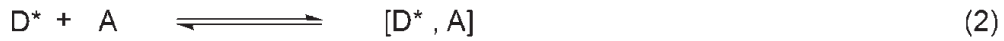
Στο Σχήμα 2-24 παρουσιάζεται η κατασκευή ενός τυπικού οργανικού κελιού όπου αναπαρίστανται τα συστατικά που περιλαμβάνονται στα βήματα του μηχανισμού όπως και η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης και οι παράμετροι χαρακτηρισμού των κελιών, τα οποία αναλύονται παρακάτω.



**Σχήμα 2-24:** Σχηματική αναπαράσταση ηλιακών κελιών ετεροεπαφής και χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης [57].

Τα στοιχειώδη βήματα που περιλαμβάνονται μεταξύ φωτοδιέγερσης και παραγωγής ελεύθερων φορέων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2-25 [58]. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων δεν είναι τόσο απλή όσο αναπαριστάται στο Σχήμα 2-20.

Η διαδικασία πρέπει να είναι ενεργειακά ευνοϊκή για να σχηματιστεί το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής όπως φαίνεται στο βήμα 3 του Σχήματος 2-25. Επίσης πρέπει να υπάρχει μια ενεργητική δύναμη οδήγησης έτσι ώστε να διαχωρίζεται ο δεσμός Coulomb του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.



**Σχήμα 2-25:** Θεμελιώδη βήματα της διαδικασίας φωτοεπαγόμενου διαχωρισμού φορέων δότη (donor, D) και αποδέκτη (acceptor, A). (1) Φωτοδιέγερση δότη, (2) Διάχυση εξιτονίων, (3) Δημιουργία ζεύγους φορέων, (4) Διαχωρισμός φορέων [58].

Προφανώς, το ενεργό στρώμα δότη – αποδέκτη ελέγχει όλα τα βήματα του μηχανισμού με εξαίρεση τη συλλογή φορέων, η οποία βασίζεται στην διεπιφάνεια μεταξύ του ενεργού στρώματος και του αντίστοιχου ηλεκτροδίου.

Επομένως η επιλογή των συστατικών του ενεργού στρώματος όπως και η μορφολογία του, που ελέγχουν την φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ του δότη και του αποδέκτη, είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των διατάξεων [59].

### 2.3.3 Είδη οργανικών φωτοβολταϊκών

Τα είδη των οργανικών φωτοβολταϊκών διαχωρίζονται με βάση τον τύπο των υλικών και των διεργασιών κατασκευής που αυτά απαιτούν. Οι κυριότερες κατηγορίες δομών ετεροεπαφών που παρεμβάλλονται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου των οργανικών ηλιακών κελιών είναι [60]:

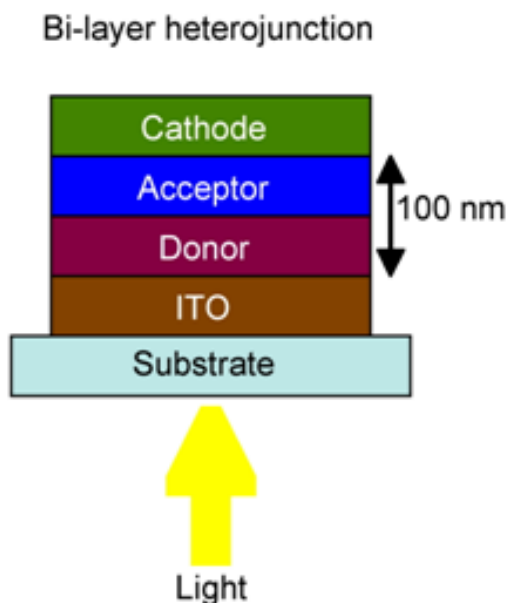
1. Επίπεδες ή διπλοστρωματικές ετεροεπαφές (planar or bilayer heterojunction)
2. Μεικτές ετεροεπαφές ή ετεροεπαφές κυρίου όγκου (mixed or bulk heterojunction)

#### (i) Επίπεδες ή διπλοστρωματικές ετεροεπαφές (planar or bilayer heterojunction)

Η διαδοχική εναπόθεση των υλικών δότη και αποδέκτη έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία της bilayer HJ (Σχήμα 2-26).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-27, στη διεπιφάνεια μεταξύ των στρωμάτων δότη και αποδέκτη λαμβάνει χώρα αποτελεσματικά ο διαχωρισμός των εξιτονίων. Έτσι οι οπές οδηγούνται στο HOMO των μορίων του δότη και τα ηλεκτρόνια στο LUMO του αποδέκτη. Απαραίτητα προϋπόθεση είναι η επαρκώς μεγάλη διαφορά μεταξύ του LUMO (HOMO) του

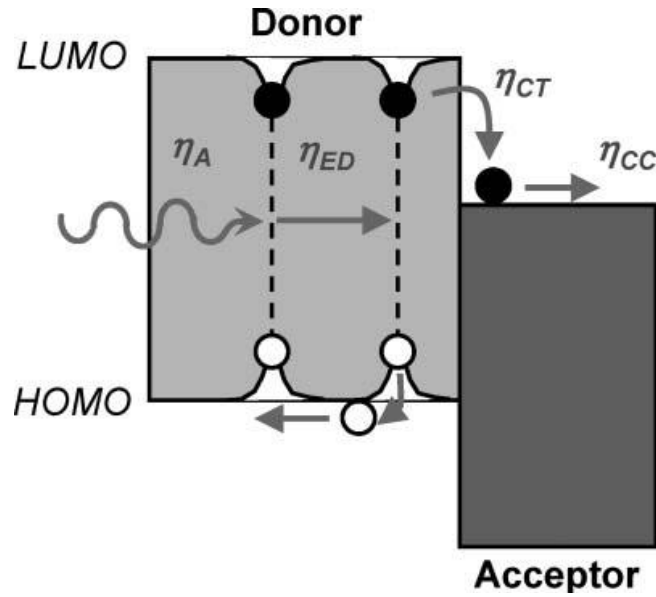
δότη και του LUMO (HOMO) του αποδέκτη έτσι ώστε να υπερβαίνει την ενέργεια δέσμευσης του εξιτονίου, η οποία είναι περίπου 0,3eV [61].



**Σχήμα 2-26:** Σχηματική δομή διπλοστρωματικής ετεροεπαφής.

Οι διαχωρισμένοι φορείς μεταφέρονται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια όπου συλλέγονται και παράγουν το φωτόρρευμα (photocurrent) ή φωτοτάση (photovoltage). Λόγω της μη ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια του δότη και του αποδέκτη, οι οπές περιορίζονται και μετακινούνται στο υλικό του δότη και τα ηλεκτρόνια στο υλικό του αποδέκτη.

Ο κυριότερος περιοριστικός παράγοντας των planar HJ είναι το μικρό μήκος διάχυσης των εξιτονίων στα οργανικά υλικά,  $L_{ED}$ , δηλαδή η μέση απόσταση που μπορούν τα εξιτόνια να διαχυθούν στα υλικά πριν επανασυνδεθούν. Το μήκος διάχυσης των εξιτονίων είναι μικρό, της τάξης των μερικών νανομέτρων (10nm) [62] λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ των οργανικών μορίων. Συγκριτικά, το μήκος απορρόφησης του φωτός,  $L_A$ , των οργανικών υλικών είναι 50–100nm. Γι' αυτό το λόγο, μόνο τα εξιτόνια που παράγονται πολύ κοντά στην διεπιφάνεια δότη–αποδέκτη, δηλαδή εντός ενός μήκους διάχυσης εξιτονίου, μπορούν να διαχέονται στη διεπιφάνεια με μεγάλη πιθανότητα και να συνεισφέρουν στην παραγωγή ελεύθερων φορέων. Εξιτόνια που παράγονται μακριά από την διεπιφάνεια έχουν μεγάλη πιθανότητα να επανασυνδεθούν με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν στην φωτοβολταϊκή διαδικασία.



**Σχήμα 2-27:** Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μιας ετεροεπαφής δότη – αποδέκτη [72].

Για να αυξηθεί η απόδοση απορρόφησης φωτός,  $\eta_A$ , είναι απαραίτητα λεπτά οργανικά υμένια με πάχος τουλάχιστον ίσο με το μήκος απορρόφησης φωτός,  $L_A$ . Ωστόσο, για να αυξηθεί η εσωτερική κβαντική απόδοση (internal quantum efficiency,  $\eta_{IQE}$ ) προτιμούνται λεπτά υμένια πάχους της τάξης του μήκους διάχυσης εξιτονίων,  $L_{ED}$ , έτσι ώστε τα περισσότερα από τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια να μπορούν να διαχυθούν στη διεπιφάνεια και να συνεισφέρουν στο φωτόρευμα. Η εξωτερική κβαντική απόδοση (external quantum efficiency,  $\eta_{EQE}$ ) δίνεται από τη σχέση:

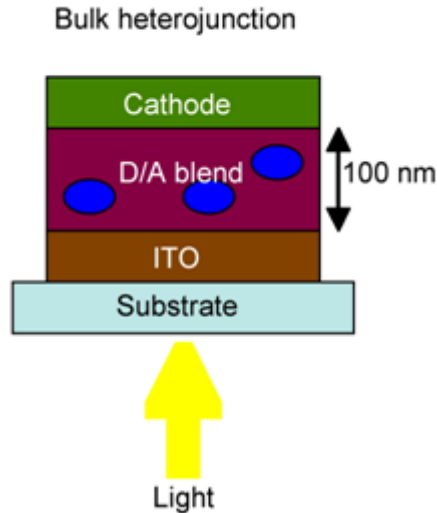
$$\eta_{EQE} = \eta_A \times \eta_{IQE} \quad (3.1)$$

Ο Reumans τροποποίησε την διλοστρωματική δομή εισάγοντας ένα διαφανές στρώμα περιορισμού εξιτονίων (exciton blocking layer, EBL) ανάμεσα στο στρώμα του αποδέκτη και της καθόδου [63]. Η δομή αυτή ονομάστηκε διπλή ετεροεπαφή (double heterojunction, DHJ) και πλεονεκτεί για λεπτά ενεργά στρώματα. Το διαφανές EBL στρώμα χρησιμεύει στο να εμποδίζει την καταπόνηση του υποκείμενου οργανικού υμενίου κατά τη διάρκεια εναπόθεσης της μεταλλικής καθόδου και σαν οπτικό διάστημα (optical spacer) έτσι ώστε να βελτιώνεται το οπτικό πεδίο κοντά στην ετεροεπαφή δότη-αποδέκτη. Το EBL στρώμα έχει μεγάλο χάσμα, επομένως μειώνεται η απόσβεση εξιτονίων στη μεταλλική κάθοδο.

### (ii) Μεικτές ετεροεπαφές ή ετεροεπαφές κυρίου όγκου (mixed or bulk heterojunction)

Μία bulk HJ σχηματίζεται αναμειγνύοντας τα υλικά δότη και αποδέκτη χρησιμοποιώντας διεργασίες διαλυμάτων (Σχήμα 2-28). Ελέγχοντας το διαχωρισμό φάσεων των δύο υλικών σε

μερικά nm, δηλαδή ίδιας κλίμακας με το μήκος διάχυσης των εξιτονίων, περιμένει κανείς περισσότερα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια να έχουν την πιθανότητα να διαχυθούν κοντά στην διεπιφάνεια δότη – αποδέκτη και να παραχθούν ελεύθεροι φορείς.



**Σχήμα 2-28:** Σχηματική δομή ετεροεπαφής κυρίου όγκου.

Επιπλέον, είναι απαραίτητο να σχηματιστούν στη bulk HJ διεισδυτικά μονοπάτια και στα δύο υλικά έτσι ώστε η συλλογή των ελεύθερων φορέων να είναι αποδοτική. Οποιοσδήποτε μορφολογικές νησίδες και στενώσεις στην ετεροεπαφή θα επηρεάσει αρνητικά τη μεταφορά των φορέων και ίσως οδηγήσει σε παγίδευση και τελικά σε επανασύνδεση των φορέων.

Ο σχηματισμός μιας καλής bulk HJ, ωστόσο δεν είναι συνηθισμένη, αφού η μορφολογία της εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών δότη και αποδέκτη και από τις συνθήκες επεξεργασίας του διαλύματος. Μια ελάχιστη τροποποίηση στη δομή του πολυμερούς ή μια φαινομενικά ασήμαντη αλλαγή στον διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αλλαγή της μορφολογίας της ετεροεπαφής και τελικά στην απόδοση στο αντίστοιχο φωτοβολταϊκό κελί.

Είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν δομές bulk HJ με εναποτιθέμενα μικρά μόρια, εξατμίζοντας στο κενό ταυτόχρονα τα μόρια του δότη και του αποδέκτη έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα ανάμεικτο λεπτό υμένιο. Ομοίως με τις ετεροεπαφές κυρίου όγκου βασιζόμενες σε πολυμερή, η μορφολογία των ετεροεπαφών κυρίου όγκου με μικρά μόρια επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των φωτοβολταϊκών κελιών. Πιο συγκεκριμένα, ο ευνοϊκότερος βαθμός διαχωρισμού φάσεων μεταξύ των μορίων δότη και αποδέκτη θα πρέπει να οδηγήσει στη δημιουργία περιοχών μεγέθους όμοιου με το μήκος διάχυσης εξιτονίων, ενώ την ίδια στιγμή θα πρέπει να επιτυγχάνεται ένα διεισδυτικό δίκτυο για κάθε είδος μορίων [60].

### 2.3.4 Φωτοβολταϊκά ετεροεπαφής κυρίου όγκου πολυμερούς–φουλερενίου

#### 2.3.4.1 Ηλεκτρονική αλληλεπίδραση δότη – αποδέκτη

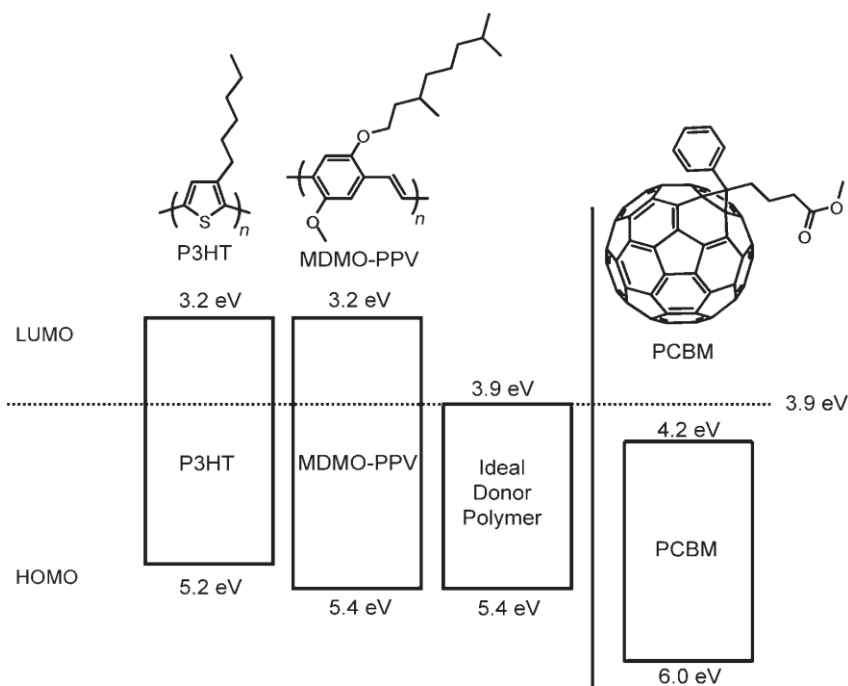
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μια ετεροεπαφή κυρίου όγκου βασίζεται στην ανάμειξη των υλικών δότη και αποδέκτη, δημιουργώντας το ενεργό στρώμα του φωτοβολταϊκού κελιού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Τα ηλιακά κελιά BHJ πολυμερούς–φουλερενίου έχουν σαν υλικό δότη ένα πολυμερές και σαν υλικό αποδέκτη ένα παράγωγο φουλερενίου.

Η βελτιστοποίηση ηλιακών κελιών πολυμερούς – φουλερενίου (fullerene) βασίζεται στον πολύ καλό συντονισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων των υλικών δότη και αποδέκτη, έτσι ώστε να απορροφάτε όσο το δυνατόν περισσότερο φως, να παράγονται περισσότεροι ελεύθεροι φορείς, ελαχιστοποιώντας τις απώλειες ενέργειας, και να μεταφέρονται οι φορείς με μέγιστο ρυθμό και μειωμένη πιθανότητα επανασύνδεσης στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Μια τέτοια προσέγγιση, που εστιάζει μόνο στα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των υλικών όπως ο συντελεστής απορρόφησης και η ευκινησία των φορέων, αγνοεί ζητήματα μορφολογίας, τα οποία είναι εξίσου σημαντικά και θα περιγραφούν παρακάτω. Παρόλα αυτά, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τα ιδανικά ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά κάθε υλικού για τον σχεδιασμό φωτοβολταϊκών κελιών υψηλής απόδοσης.

Τα δύο συστατικά που απαιτούνται για την ηλεκτρονική βελτιστοποίηση αυτών των διατάξεων είναι ένα ευδιάλυτο φουλερένιο, γενικώς παράγωγα του  $C_{60}$ , σαν υλικό αποδέκτη και ένα πολυμερικό υλικό δότη. Τα φουλερένια θεωρούνται επί του παρόντος ιδανικοί αποδέκτες για οργανικά ηλιακά κελιά για πολλούς λόγους. Πρώτον, έχουν ένα ενεργειακά βαθύ LUMO, με αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά πολύ υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια συγκριτικά με τα δυναμικά των οργανικών υλικών δότη. Το τριπλά εκφυλισμένο LUMO του  $C_{60}$  επιτρέπει επίσης στο μόριο να αναχθεί αντιστρεπτά με έξι το πολύ ηλεκτρόνια, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να σταθεροποιηθεί αρνητικό φορτίο [59]. Επίσης, ένας αριθμός μειγμάτων συζευγμένων πολυμερών – φουλερενίων παρουσιάζουν πολύ γρήγορη, φωτοευαίσθητη μεταφορά φορέων, με μια μεταφορά φορέων προς τα πίσω που είναι τάξεις μεγέθους πιο αργή. Τέλος ο  $C_{60}$  έχει δείξει πως έχει υψηλή ευκινησία ηλεκτρονίων έως  $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  σε εφαρμογές σε τρανζίστορ ενεργού πεδίου (FET) [64].

Ο συνδυασμός αυτών των θεμελιωδών ιδιοτήτων και της ικανότητας των παραγώγων φουλερενίου να φτιάχνουν αποτελεσματικά κρυσταλλικές δομές που ευνοούν τη μεταφορά φορέων, καθιστούν τα φουλερένια τα πιο σημαντικά υλικά αποδέκτη για BHJ ηλιακά κελιά. Η ηλεκτρονική δομή των φουλερενίων μπορεί να θεωρηθεί σταθερή ανεξάρτητα από τη χημική

διαδικασία διάλυσης. Συνεπώς, οι περιορισμοί και οι απαιτήσεις για την ηλεκτρονική δομή των ζωνών ενός ιδανικού πολυμερικού δότη έχουν γίνει σαφείς. Στο Σχήμα 2-29 παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες του ιδανικού πολυμερικού δότη και των MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene]-alt-(vinylene)) και P3HT (poly(3-hexylthiophene)), που αποτελούν τα δύο πιο κοινά υλικά δότη, καθώς και του αποδέκτη PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester).



**Σχήμα 2-29:** Ενεργειακά διαγράμματα ιδανικού δότη, P3HT και MDMO-PPV συγκριτικά με του αποδέκτη PCBM.

Όπως περιγράφηκε στο Σχήμα 2-23, ο πρώτος περιορισμός του ενεργειακού διαγράμματος, είναι πως ο δότης πρέπει να είναι ικανός στο να μεταφέρει φορείς στο φουλερένιο μέσω διέγερσης. Για αυτή τη διαδικασία είναι απαραίτητη μια δύναμη η οποία πρέπει να υπερβαίνει την ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου (binding energy). Αυτή η ενέργεια δέσμευσης είναι η έλξη Coulomb του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής του δότη, με τυπικές τιμές 0,4–0,5eV [65]. Η δύναμη αυτή επηρεάζει το διαχωρισμό του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής και την παραγωγή ελεύθερων φορέων. Εμπειρικά, η δύναμη για την μεταφορά ηλεκτρονίου από το δότη στον αποδέκτη αντιπροσωπεύεται από τη διαφορά ενέργειας (offset) μεταξύ του LUMO του δότη και του LUMO του αποδέκτη. Η ελάχιστη ενεργειακή διαφορά που απαιτείται για τον διαχωρισμό του



εξιτονίου είναι 0,3eV. Επιπλέον μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά των LUMOs δεν είναι επωφελής και οδηγεί σε απώλεια ενέργειας που δεν συνεισφέρει στην απόδοση των διατάξεων. Το ιδανικό πολυμερές λοιπόν πρέπει να έχει την ελάχιστη ενεργειακή διαφορά των LUMOs, έτσι ώστε να μην υπάρχουν απώλειες ενέργειας κατά τον διαχωρισμό του εξιτονίου και το ενεργειακό του χάσμα να είναι όσο το δυνατόν ελάχιστο έτσι ώστε να αυξάνεται η απορρόφηση φωτός. Συνεπώς, το LUMO του ιδανικού πολυμερούς βρίσκεται στα 3,9eV περίπου, αφού το LUMO του αποδέκτη PCBM, που είναι το πιο κοινό και αποτελεσματικό παράγωγο διαλυτού φουλερενίου, είναι περίπου 4,2eV.

Η ενέργεια HOMO του ιδανικού πολυμερούς προσδιορίζεται λαμβάνοντας υπόψη το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς, και ως εκ τούτου την απορρόφηση του φωτός και την επίδραση στην τάση ανοιχτού κυκλώματος,  $V_{oc}$ . Όσο πιο χαμηλά βρίσκεται η ενέργεια HOMO, τόσο πιο μεγάλη είναι η θεωρητική αναμενόμενη τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, όμως τόσο πιο μεγάλο είναι το ενεργειακό χάσμα και κατ' επέκταση είναι ασθενέστερη η φασματική επικάλυψη με την ροή φωτονίων από τον Ήλιο, η οποία έχει μέγιστη τιμή στα 1,8eV. Μια συμβιβαστική λύση είναι να θεωρήσουμε πως το ενεργειακό χάσμα της τάξης των 1,5eV είναι μια βέλτιστη τιμή για ένα πολυμερές. Επομένως προκύπτει πως η ενέργεια HOMO είναι περίπου 5,4eV, που αντιστοιχεί σε μια μέγιστη τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος ίση με 1,2Volts.

Ένα ευρύ φάσμα απορρόφησης του πολυμερούς μεταξύ 4,1 και 1,5eV και ένας υψηλός συντελεστής απορρόφησης, τουλάχιστον  $10^5 \text{cm}^{-1}$ , αποτελούν δύο σημαντικά κριτήρια για ένα ιδανικό σύστημα. Επίσης σημαντικό κριτήριο αποτελεί η υψηλή ευκινησία φορέων του πολυμερούς αναλογικά με την ευκινησία των ηλεκτρονίων του PCBM [59].

#### 2.3.4.2 Μορφολογία μείγματος δότη–αποδέκτη

Ακόμα και αν τα υλικά δότη και αποδέκτη παρουσιάζουν μια ιδανική ηλεκτρονική σχέση, η απόδοση των BHJ ηλιακών κελιών εξαρτάται και από τη φυσική αλληλεπίδραση τους. Ένα ιδανικό BHJ ηλιακό κελί προσδιορίζεται σαν μια ενιαία σύνθεση δότη και αποδέκτη με μέγιστη περιοχή διεπιφάνειας για τον διαχωρισμό των εξιτονίων και μια μέση περιοχή φάσης ανάλογη του μήκους διάχυσης των εξιτονίων (5–10nm). Τα δύο συστατικά πρέπει να έχουν διαχωρισμό φάσεων με μήκος κατάλληλης κλίμακας ώστε να επιτρέπεται η μέγιστη τάξη μέσα σε κάθε φάση και ως εκ τούτου η αποτελεσματική μεταφορά φορέων στα ηλεκτρόδια μέσω αμφι-συνεχών μονοπατιών έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα επανασύνδεσης των ελεύθερων φορέων. Επίσης η σύνθεση του δότη και του αποδέκτη πρέπει να σχηματιστεί μέσω του

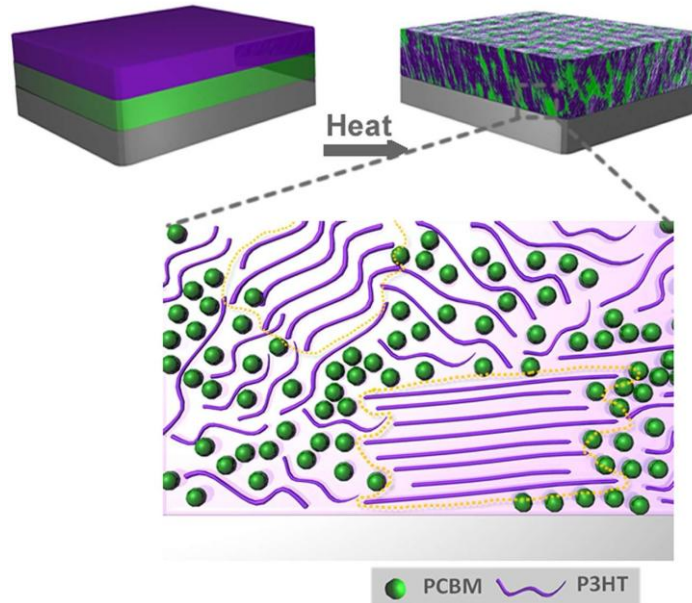
διαλύματος και της αυτό – συναρμολόγησης (self-assemble) στην πιο ευνοϊκή μορφολογία με τις ελάχιστες εξωτερικές διεργασίες, όπως επίσης πρέπει να έχει μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Αυτές οι απαιτήσεις απαιτούν την επίτευξη σωστής ισορροπίας της αναμειξιμότητας των δύο συστατικών.

Η μορφολογία του ενεργού στρώματος των φωτοβολταϊκών εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των εγγενών και εξωγενών μεταβλητών. Οι εγγενείς ιδιότητες είναι οι έμφυτες ιδιότητες του πολυμερούς και του φουλερενίου, όπως επίσης και οι θεμελιώδεις παράμετροι αλληλεπίδρασης των δύο υλικών. Σε αυτές περιλαμβάνονται η κρυσταλλικότητα των δύο υλικών και η αντίστοιχη αναμειξιμότητά τους. Οι εξωγενείς παράγοντες περιλαμβάνουν όλες τις εξωτερικές επιρροές που σχετίζονται με την κατασκευή των διατάξεων, όπως η επιλογή του διαλύτη, η συνολική συγκέντρωση του μείγματος, η τεχνική εναπόθεσης (spin-coating, roller casting), ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη, και η θερμική ανόπτηση (annealing) του διαλύτη.

Η επιλογή του διαλύτη είναι σημαντική για την παραγωγή ομοιογενών διαλυμάτων. Το πιο κρίσιμο σημείο είναι η επίδραση του διαλύτη στη μορφολογία του ενεργού στρώματος του φωτοβολταϊκού κελιού καθώς και στην απόδοση της διάταξης. Έχει παρατηρηθεί πως η χρήση χλωροβενζολίου (chlorobenzene) αυξάνει σημαντικά την απόδοση της διάταξης (2,5%) σε σχέση με άλλους διαλύτες όπως το τολουένιο (toluene) (0,9%) [66]. Η βελτίωση της απόδοσης χρησιμοποιώντας χλωροβενζόλιο οφείλεται σε δύο παράγοντες: 1) η κλίμακα μήκους του διαχωρισμού φάσεων είναι ίδια με του μήκους διάχυσης των εξιτονίων, και 2) η πιο εύκολη μεταφορά φορέων λόγω της αμφι-συνεχούς (bicontinuous) φύσης των υμενίων. Η αιτία των διαφορών στη μορφολογία των υμενίων αποδίδεται στη μεγάλη διαλυτότητα του PCBM στο χλωροβενζόλιο από ότι στο τολουένιο.

Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει την μορφολογία του υμενίου είναι η έμφυτη αναμειξιμότητα των δύο υλικών. Αυτό έχει σαν συνέπεια το γεγονός πως η μορφολογία εξαρτάται από την σύνθεση του διαλύματος, οπότε υπάρχει η βέλτιστη σύνθεση που επιφέρει την μέγιστη απόδοση της διάταξης. Η έμφυτη αναμειξιμότητα είναι η θερμοδυναμική όψη της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς και του φουλερενίου, που εξαρτάται επίσης από την επιλογή του διαλύτη. Η έλλειψη αναμειξιμότητας μπορεί να αυξηθεί με θερμική ανόπτηση, που οδηγεί σε εκτεταμένο διαχωρισμό φάσεων ακόμη και σε σύντομο χρόνο ανόπτησης κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς [67]. Έπειτα από αρκετές προσπάθειες βελτιστοποίησης της σύνθεσης του μείγματος πολυμερούς-φουλερενίου, η αναλογία βάρους 1:1 ή 1:0,8 θεωρείται η βέλτιστη σύνθεσή τους.

Η πιο κοινή μέθοδος βελτιστοποίησης του ενεργού στρώματος του ηλιακού κελιού που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της διάταξης είναι η θερμική ανόπτηση. Η θέρμανση του ενεργού στρώματος της διάταξης σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , του P3HT (η οποία θεωρείται πως είναι  $110^{\circ}\text{C}$ ) [68], οδηγεί σε αναδιοργάνωση της πολυμερικής αλυσίδας και στην ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου στη σύνθεση και την αναδιάταξή τους σε μια θερμοδυναμική ευνοϊκή μορφή (Σχήμα 2-29).



**Σχήμα 2-29:** Θερμική ανόπτηση μείγματος P3HT και PCBM.

Μια μορφολογική συνέπεια της θερμικής ανόπτησης είναι η ανάπτυξη λεπτών ινών P3HT. Οι ίνες αναπτύσσονται κατά τον π άξονα της αλυσίδας του πολυμερούς. Το P3HT κρυσταλλώνεται πολύ πιο γρήγορα και εύκολα από το PCBM, οπότε η ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών P3HT μέσω θερμικής διεργασίας συνοδεύεται από την ελεύθερη διάχυση των μορίων του φουλερενίου μέσα στο υμένιο, που οδηγεί σε συσσώρευση του PCBM σε περιοχές που κρυσταλλώνονται πολύ πιο αργά. Έτσι λαμβάνεται ένα αμφι-συνεχές δίκτυο με διαχωρισμό φάσεων της τάξης των νανομέτρων, όπου η θερμοκρασία και ο χρόνος ανόπτησης ελέγχονται προσεκτικά.

Η ικανότητα να ελέγχεται το μέγεθος της περιοχής κάθε φάσης σε μικρό χρόνο ανόπτησης αποδίδεται στη απαγόρευση της γρήγορης διάχυσης των μορίων PCBM από το γρήγορο σχηματισμό του δικτύου ινών P3HT που λειτουργεί ως περιοριστικό όριο και ενισχύει τον έλεγχο του βαθμού διαχωρισμού φάσεων. Ο σχηματισμός ενός υψηλής τάξης αμφι-συνεχούς

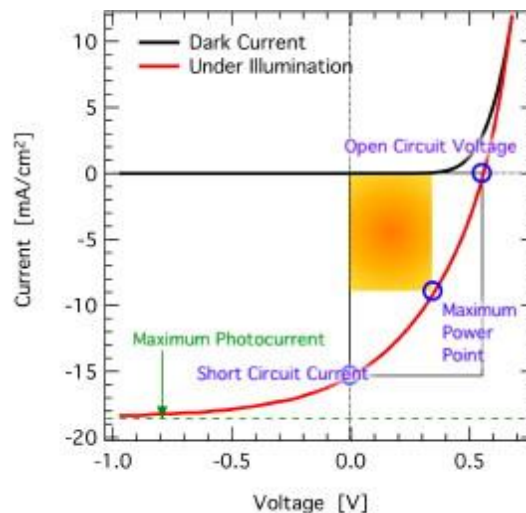
δικτύου P3HT και PCBM, που προκλήθηκε από θερμική ανόπτηση, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης των διατάξεων σε 4–5%. Η ανόπτηση οδηγεί σε σημαντικές βελτιώσεις στη μετατροπή των συλλεγόμενων φωτονίων σε φορείς σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος απορρόφησης του μείγματος.

Συμπερασματικά, η θερμική ανόπτηση, αναδιοργανώνοντας την πολυμερική αλυσίδα, οδηγεί σε μέγιστη ευκινησία φορέων και σε αύξηση της απορρόφησης των φωτονίων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

Τέλος, παρόμοια βελτίωση στην απόδοση των διατάξεων μπορεί να επιφέρουν άλλες τεχνικές όπως η ανόπτηση του διαλύτη ή η ελεγχόμενη εξάτμιση του διαλύτη από το υμένιο. Η παρουσία και ο χρόνος παραμονής των μορίων του διαλύτη στο υμένιο συνεισφέρει στην αναδιοργάνωση των φάσεων και οδηγεί σε συμπεράσματα όμοια με την θερμική ανόπτηση [59].

### 2.3.5 Παράμετροι χαρακτηρισμού οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών

Οι διατάξεις των οργανικών ηλιακών κελιών συμπεριφέρονται ηλεκτρικά σαν διοδικές διατάξεις. Όταν λειτουργούν απουσία φωτός η χαρακτηριστική καμπύλη J–V είναι της μορφής διόδου, ενώ παρουσία φωτός μεταβάλλεται εξαιτίας της γένεσης φορέων. Στο Σχήμα 2-30 φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J–V παρουσία και απουσία φωτός.

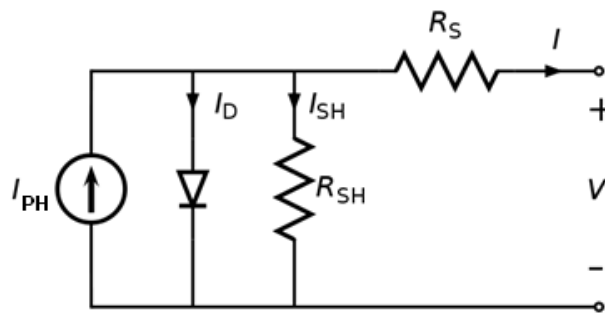


**Σχήμα 2-30:** Χαρακτηριστική καμπύλη J–V φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός.

Η απόδοση του φωτοβολταϊκού κελιού χαρακτηρίζεται από το ρεύμα βραχυκυκλώσεως (short-circuit current,  $I_{sc}$ ), από την τάση ανοιχτού κυκλώματος (open-circuit voltage,  $V_{oc}$ ) και από τον συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF). Οι παράμετροι αυτές αντλούνται από το τέταρτο τεταρτημόριο του διαγράμματος J–V.

Βασιζόμενοι στο ισοδύναμο κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού κελιού, Σχήμα 2-31, η χαρακτηριστική ρεύματος–τάσης, I–V, περιγράφεται από τη σχέση [69]:

$$I = I_o \cdot \left[ \exp\left( e \frac{U - IR_s}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} - I_{PH} \quad 3.3$$

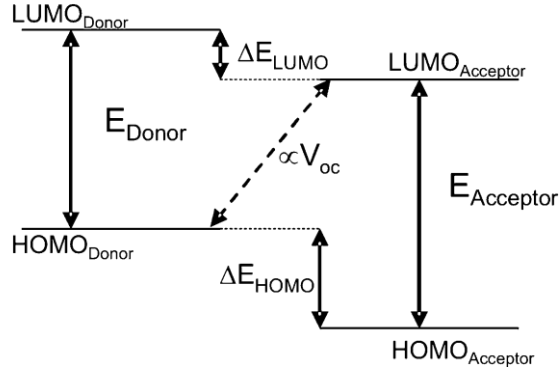


**Σχήμα 2-31:** Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού κελιού.

Όπου το  $I_o$  είναι το ρεύμα απουσία φωτός,  $e$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $n$  είναι ο ιδεατός παράγοντας της διόδου με τιμή  $\geq 1-2$  (για ιδανική δίοδο  $n=1$ ),  $U$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση,  $R_s$  είναι η σειριακή αντίσταση του κυκλώματος,  $R_{sh}$  είναι η παράλληλη αντίσταση και  $I_{PH}$  είναι το φωτόρευμα. Έτσι, για την απόκτηση υψηλού  $I_{sc}$  ( $U=0$ Volts) οι διατάξεις φωτοβολταϊκών πρέπει να έχουν μικρή  $R_s$  και μεγάλη  $R_{sh}$  [70].

Η τάση ανοιχτού κυκλώματος αντιστοιχεί στην τάση για  $I=0$ . Η  $V_{oc}$  των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων HOMO του υλικού – δότη και του LUMO του υλικού – αποδέκτη, Σχήμα 2-32. Επίσης, η διαφορά μεταξύ των έργων εξόδου των ηλεκτροδίων μπορεί να επηρεάσει την  $V_{oc}$ , ιδιαίτερα όταν είναι μικρότερη από την διαφορά των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών ημιαγωγών. Θα μπορούσαμε ιδανικά να θεωρήσουμε πως η  $V_{oc}$  εξαρτάται από την επιλογή των οργανικών ημιαγωγών και από τα μέταλλα των ηλεκτροδίων. Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τάση ανοιχτού κυκλώματος, όπως η παρουσία ανομοιογένειας της σύνθεσης κατά μήκος του ενεργού στρώματος της διάταξης, τα διεπιφανειακά δίπολα

μεταξύ του ενεργού στρώματος και των ηλεκτροδίων και η μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών ημιαγωγών λόγω της αύξησης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της θερμικής ανόπτησης [71].



**Σχήμα 2-32:** Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων δότη και αποδέκτη .

Ο συντελεστής πλήρωσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης ορίζεται με τον λόγο της μέγιστης ισχύος,  $P_{max}$ , (Σχήμα 2-30) που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς το γινόμενο

$$I_{sc} \cdot V_{oc}: \quad FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3.4)$$

Η τιμή του FF δεν μπορεί να ξεπεράσει τη μονάδα ( $FF \leq 1$ ) και όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο καλύτερη επίδοση παρουσιάζει η διάταξη. Σχηματικά είναι ο λόγος των ορθογωνίων παραλληλογράμμων του Σχήματος 2-30. Μια μεγάλη τιμή του FF προϋποθέτει ότι το φωτόρευμα αυξάνεται απότομα καθώς η εφαρμοζόμενη τάση  $U$  προσεγγίζει την  $V_{oc}$ . Αυτή η βέλτιστη συνθήκη παρατηρείται μόνο όταν οι φωτοπαραγόμενοι φορείς εξάγονται χωρίς να υπάρχει απώλεια φορέων λόγω επανασύνδεσης. Γι' αυτό και ο FF περιορίζεται από το μήκος μετατόπισης των φορέων,  $L_d$ :

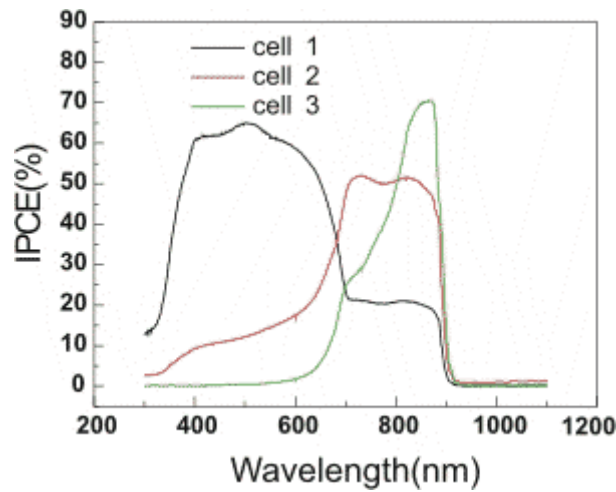
$$L_d = \mu\tau E \quad (3.5)$$

Όπου  $\mu$  είναι η ευκινησία των φορέων,  $\tau$  είναι ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων πριν επανασυνδεθούν και  $E$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Το μήκος  $L_d$  πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το πάχος του ενεργού στρώματος, έτσι ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση των φορέων. Επομένως η υψηλή ευκινησία φορέων ή ένα λεπτό ενεργό στρώμα είναι απαραίτητα για την αποτελεσματική συλλογή φορέων [70].

Η απόδοση μετατροπής φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια,  $\eta_e$ , ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ισχύος,  $P_{\max}$ , που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας,  $P_o$ , που την διέγειρε κατά τη διάρκεια της μέτρησης:

$$\eta_e = \frac{P_{\max}}{P_o} = \frac{I_{\max} V_{\max}}{P_o} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_o} \quad (3.6)$$

Η απόδοση της διάταξης αυξάνεται αν αυξηθούν οι παράμετροι  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  και  $FF$ . Συνεπώς η απόδοση μετατροπής ενέργειας μπορεί να βελτιωθεί μέσω διαδικασιών κατασκευής διατάξεων που επηρεάζουν το ρεύμα  $I_{sc}$  και τον παράγοντα  $FF$ .



**Σχήμα 2-33:** Διάγραμμα IPCE συναρτήσει του μήκους κύματος ακτινοβολίας

Μια άλλη παράμετρος που είναι σημαντική στη βελτιστοποίηση της διάταξης είναι η φασματική απόκριση. Η διάταξη φωτίζεται από μια μονοχρωματική πηγή φωτός και το φωτόρρευμα μετράται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, που στη συνέχεια συγκρίνεται με την ένταση της ακτινοβολίας.

Τέλος η κβαντική απόδοση, EQE (External Quantum Efficiency), ή αλλιώς IPCE (Incident Photon Conversion Efficiency) ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν ανά προσπίπτον φωτόνιο (Σχήμα 2-33):

$$IPCE = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{I_{sc}}{P_o} \frac{hc}{\lambda e} \quad (3.7)$$

Όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck,  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και  $e$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου.

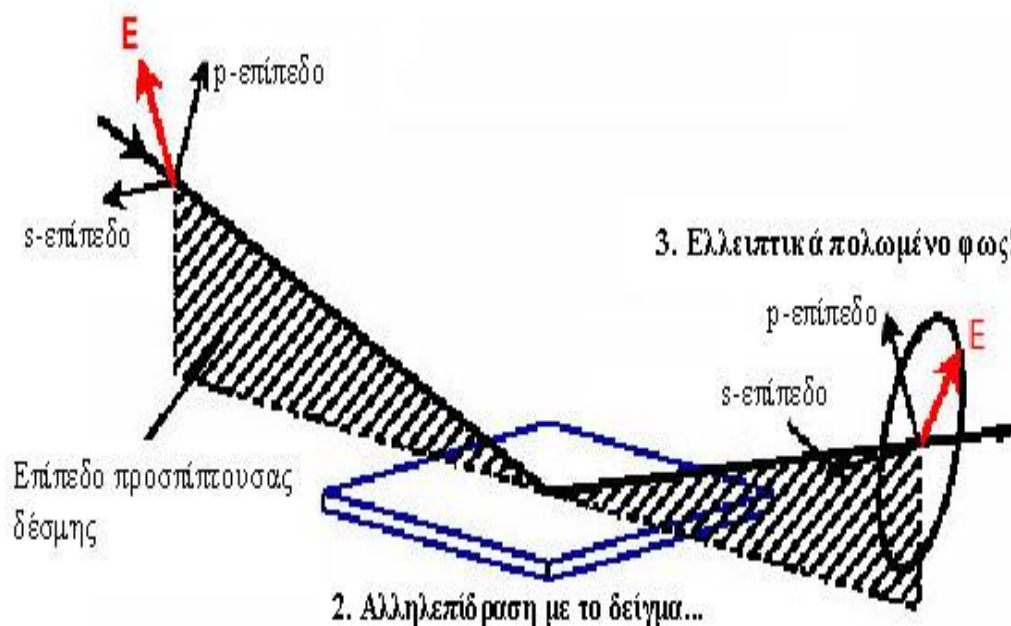
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

#### 3.1 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία

Η φασματοσκοπική ελλειψομετρία (spectroscopic ellipsometry, SE) [72-75] αποτελεί μια αναλυτική, μη καταστροφική, οπτική μεθοδολογία για τη μελέτη λεπτών υμενίων. Βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής της κατάστασης πόλωσης μιας δέσμης φωτός η οποία αλληλεπιδρά με το προς ανάλυση υλικό και σε κάθε μήκος κύματος μετρά δυο μεγέθη: το  $\Psi$  και το  $\Delta$ . Με εφαρμογή των εξισώσεων Fresnel και κατάλληλη μαθηματική ανάλυση των μεγεθών  $\Psi$  και  $\Delta$  προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για το πάχος, τις οπτικές ιδιότητες και άλλα χαρακτηριστικά ενός μονοστρωματικού ή πολυστρωματικού δείγματος Σχήμα 3-1.

#### 1. Γραμμικά πολωμένο φως...



**Σχ. 3-1:** Αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με μια μονοστρωματική ή πολυστρωματική επιφάνεια. Το αρχικά γραμμικά πολωμένο φως αλληλεπιδρά με το δείγμα και μετατρέπεται σε ελλειπτικά πολωμένο φως. Η αλλαγή της κατάστασης πόλωσης αναλύεται και από αυτήν εξάγονται τα αποτελέσματα.



### 3.1.1 Βασική Θεωρία

Η ελλειψομετρική ανάλυση βασίζεται στις εξισώσεις Fresnel, που περιγράφουν την ανάκλαση και διάθλαση μιας δέσμης πολωμένου φωτός σε ένα επίπεδο πολυστρωματικό υλικό. Αυτές οι εξισώσεις προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων Maxwell. Η ελλειψομετρική μέτρηση εκφράζεται μέσω δυο παραμέτρων, του  $\Psi$  και του  $\Delta$ , οι οποίες καλούνται ελλειψομετρικές γωνίες. Συγκεκριμένα, το  $\Delta$  ονομάζεται *σχετική καθυστέρηση* (relative retardation) και το  $\Psi$  ονομάζεται *εξαρτώμενη από την πόλωση γωνία απωλειών* (polarization dependent loss angle). Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από τις οπτικές ιδιότητες και το πάχος του δείγματος μέσω της σχέσης:

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Εξ. 3-1}$$

όπου τα  $r_p$  και  $r_s$  είναι οι μιγαδικοί συντελεστές Fresnel για την  $p$ - και  $s$ - συνιστώσα του πολωμένου φωτός, όπως δείχνεται και στο Σχήμα 3-1.

### 3.1.2 Τεχνικά χαρακτηριστικά οργάνου

Οι SE μετρήσεις που παρουσιάζονται σε αυτήν τη Διδακτορική Διατριβή, πραγματοποιήθηκαν με το SE M2000 (EC400) του οίκου J.A. Woollam. Πρόκειται για ένα ελλειψόμετρο με περιστρεφόμενο αντισταθμιστή φάσης (Rotating Compensator Ellipsometer-RCE), στο οποίο τόσο ο πολωτής όσο και ο αναλυτής παραμένουν σταθερά, ενώ ο αντισταθμιστής φάσης περιστρέφεται συνεχώς. Με το συγκεκριμένο μοντέλο είναι δυνατόν να καταγραφούν και να αναλυθούν 479 μήκη κύματος, από 245,18nm έως και 998,86nm, με ανάλυση 1.57nm. Χρησιμοποιείται λυχνία Xe (Hamamatsu Photonics K.K., L-2194-01).

### 3.1.3 Πρότυπα μέτρησης

Το NIST (National Institute of Standards Technology) προσφέρει μια σειρά από πρότυπα δοκίμια (δοκίμια αναφοράς, standard reference materials-SRMs) για τη διασφάλιση ποιότητας των SE μετρήσεων. Τα δοκίμια αυτά, τα οποία ως επί τω πλείστον είναι θερμικά οξειδία του Si, έχουν πάχη από 200nm έως και 12.5nm. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι η τιμή η οποία πιστοποιείται από το NIST, δεν είναι το πάχος του οξειδίου, αλλά η τιμή του  $\Psi$  και  $\Delta$  και μάλιστα μόνο στα 632.8nm.

Εδώ κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί και η ύπαρξη προτύπου από την ASTM (American Society for Testing and Materials). Το εν λόγω πρότυπο F576-01 αναφέρεται σε μετρήσεις πάχους και δείκτη διάθλασης μονωτικών υλικών πάνω σε πυρίτιο (Standard test method for measurement of insulator thickness and refractive index on silicon substrates by ellipsometry).

### 3.1.4 Διαδικασία ανάλυσης πρωτογενών ελλειψομετρικών δεδομένων

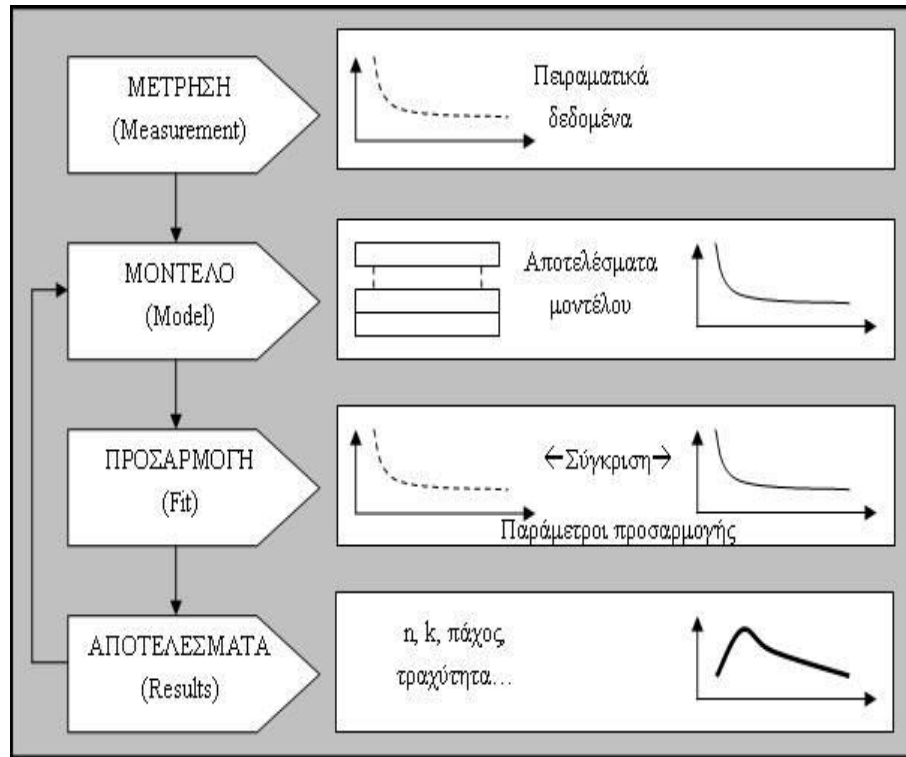
Με την SE η μέτρηση του πάχους και των οπτικών ιδιοτήτων ενός υμενίου δεν είναι άμεση. Με την ελλειψομετρική μέθοδο εξάγονται τιμές για το  $\Psi$  και το  $\Delta$ , οι οποίες κατόπιν πρέπει να αναλυθούν ούτως, ώστε να προσδιορισθούν οι τιμές παραμέτρων που ζητούνται.

Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής: Αρχικά, τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του SE έτσι, ώστε η δέσμη φωτός να προσπίπτει μόνο στο δείγμα, του οποίου επιθυμείται η ανάλυση και πραγματοποιείται ευθυγράμμιση και μεγιστοποίηση σήματος που φθάνει στον ανιχνευτή. Ακολούθως πραγματοποιείται η μέτρηση (λαμβάνονται τα δεδομένα  $\Psi$  και  $\Delta$ ), η οποία δεν διαρκεί περισσότερο από 2sec. Ο χρόνος αυτός αυξάνει αν επιλεγεί να γίνουν περισσότερες επαναλήψεις (λήψεις  $\Psi$  και  $\Delta$ ) για τη μείωση του θορύβου. Κατόπιν επιλέγεται το μοντέλο για την προσομοίωση του δείγματος και πραγματοποιείται η διαδικασία προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ελέγχονται και εάν δεν συγκρίνονται επαρκώς με τα πειραματικά ( $\Psi$  και  $\Delta$ ), επαναλαμβάνεται η ανάλυση με νέες αρχικές τιμές ή επιλέγεται νέο μοντέλο.

Στη διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου απαιτείται να οριστούν τα υμένια του δείγματος (stacking sequence) καθώς και οι οπτικές τους ιδιότητες. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση δεδομένων από π.χ. τη βιβλιογραφία (tabulated), είτε με τη χρήση κατάλληλη συναρτήσεων για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων του κάθε υμενίου (dispersion functions, relationships), οι παράμετροι των οποίων μπορούν κατόπιν να προσαρμοστούν στα πειραματικά δεδομένα.

Ο δείκτης διάθλασης είναι μια μιγαδική συνάρτηση που γράφεται:  $\tilde{N} = n - ik$  όπου  $\tilde{N}$  ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης, το  $n$  το πραγματικό και  $k$  το μιγαδικό του μέρος.  $\tilde{N}$ ,  $n$ , και  $k$  εξαρτώνται από το μήκος κύματος του φωτός που συνδέεται με την ενέργεια των φωτονίων με

τη σχέση 
$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$$
 **Εξ. 3-2**



Σχ. 3-2: Διάγραμμα ροής για την ανάλυση των ελλειψομετρικών δεδομένων

Η πιο απλή συνάρτηση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολυμερή να προσομοιωθεί το πραγματικό είναι αυτή του Cauchy:  $n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$  Εξ. 3-3

όπου το  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος (εδώ σε  $\mu\text{m}$ ) και οι  $A_n$ ,  $B_n$  και  $C_n$  οι λεγόμενες παράμετροι της διασποράς. Προφανώς η τιμή του  $n$  καθορίζεται κυρίως από το  $A_n$ .

Ο συντελεστής  $k$  (extinction coefficient), ο οποίος συνδέεται με τον συντελεστή απορρόφησης  $a$  (absorption coefficient) μέσω της σχέσης  $a = 4 \cdot \pi \cdot k / \lambda$ , δίνεται από τη σχέση του Urbach:

$$k(E) = A_k \cdot e^{B_k \cdot (E - E_g)} \quad \text{Εξ. 3-4}$$

όπου  $A_k$  και  $B_k$  οι παράμετροι διασποράς  $k$  και το  $E_g$  είναι το απαγορευμένο 'χάσμα'. Ο συνδυασμός αυτών των σχέσεων είναι αυτός που κυρίως χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή για την περιγραφή της διασποράς του μιγαδικού δείκτη διάθλασης ημιαγωγών υμενίων. Για να περιγραφεί η διασπορά του δείκτη διάθλασης μεταλλικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε το Μοντέλο Drude.

Το μιγαδικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \frac{A}{E_n^2 - i\Gamma E_n} \quad \text{Εξ. 3-5} \quad \text{Όπου:}$$

$$A = \varepsilon_{\infty} E_p^2 \quad E_p = \hbar \omega_p = \left( \frac{\hbar^2 e^2 N_f}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^*} \right)^{1/2} \quad \Gamma = \hbar \gamma = \frac{\hbar e}{m^* \mu}$$

Εδώ το  $E_p$  και το  $\gamma$  εκφράζουν την ενέργεια πλάσματος και την παράμετρο διεύρυνσης.

Όπου:  $N_f$ =το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων

$m^*$ =η ενεργή μάζα των ηλεκτρονίων

$e$ =το φορτίο του ηλεκτρονίου

$\mu$ =κινητικότητα των ηλεκτρονίων

$\hbar$ =σταθερά του plank

$\varepsilon_0$ =διηλεκτρική σταθερά του κενού

$\varepsilon_{\infty}$ =η στατική διηλεκτρική σταθερά του μετάλλου

### 3.1.5 Όρια δυνατοτήτων ελλειψομετρίας.

Η SE αποτελεί μια από τις πιο αξιόπιστες και γρήγορες μεθοδολογίες για τη μέτρηση πάχους, των οπτικών ιδιοτήτων και της ηλεκτρονικής δομής λεπτών υμενίων. Βασικός περιορισμός για την εφαρμογή της μεθόδου είναι το πάχος του υπό εξέταση υμενίου να μην είναι πολύ μικρότερο ή μεγαλύτερο από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται. Πράγματι, είναι σχετικά δύσκολο να χαρακτηριστεί υμένιο πάχους π.χ. 0.5nm ή και 10000nm με δέσμη φωτός μήκους κύματος 500nm. Με δέσμη φωτός αυτού του μήκους κύματος είναι ευκολότερο να χαρακτηρισθούν υμένια πάχους 5-1000nm. Ως εκ τούτου, η υπέρυθη SE ενδείκνυται για παχιά υμένια (1000nm-50μm), ενώ η SE ορατού-υπεριώδους ενδείκνυται για τον χαρακτηρισμό πιο λεπτών υμενίων (1nm-1μm).

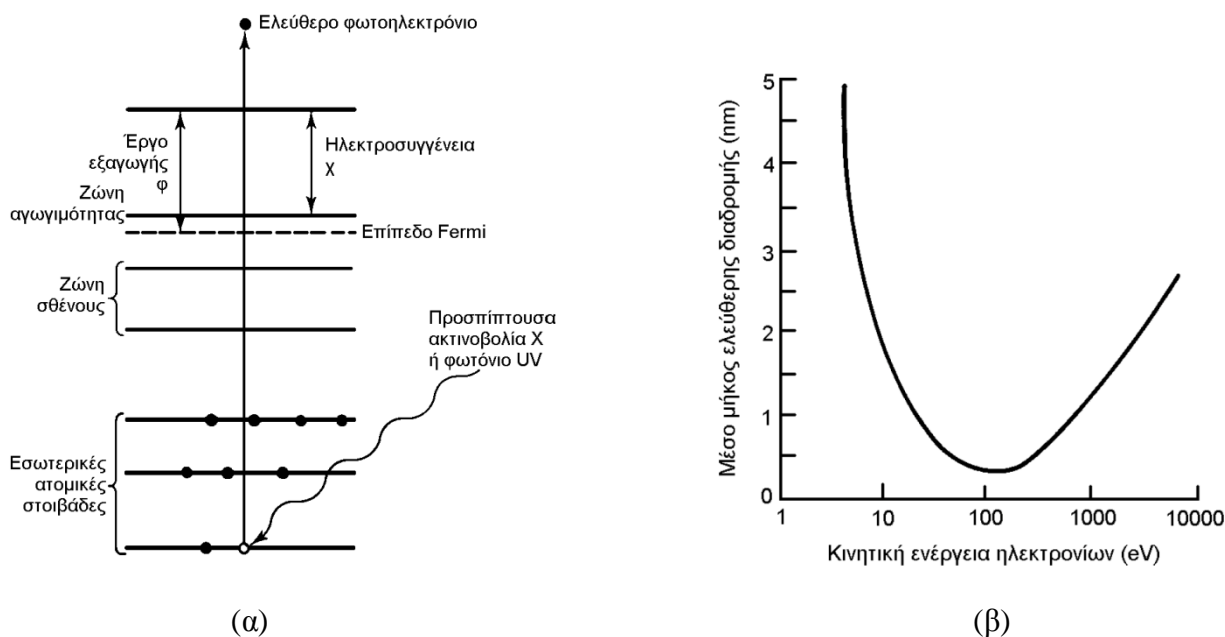
Εκτός από τον περιορισμό του πάχους, σημαντικό ρόλο για τη λήψη αξιόπιστων δεδομένων παίζει η τραχύτητα και αυτό της ανομοιομορφίας στο πάχος του υμενίου. Απόκλιση του πάχους (εντός της περιοχής που προσπίπτει η δέσμη), η οποία είναι μεγαλύτερη του 10%, καθιστά λανθασμένη την υπόθεση των παράλληλων διεπιφανειών στην επιφάνεια του δείγματος

### 3.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) και υπεριώδων ακτίνων (Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy UPS)

Όταν φωτόνια με κατάλληλη ενέργεια απορροφηθούν από ένα στερεό, είναι πιθανό ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη στοιβάδα σθένους ή σε εσωτερική στοιβάδα, να απορροφήσει αρκετή ενέργεια για να εκπεμφθεί από το άτομο (Σχήμα 3-3(α)). Τα ηλεκτρόνια που παράγονται με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται *φωτοηλεκτρόνια*. Η εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου, μπορεί να περιγραφεί από τα εξής στάδια [76, 77]:

1. Απορρόφηση ενός φωτονίου από άτομο και εξαγωγή ενός φωτοηλεκτρονίου
2. Πορεία του φωτοηλεκτρονίου προς την επιφάνεια του στερεού.
3. Διαφυγή του φωτοηλεκτρονίου από το στερεό.

Οι διαδικασίες αυτές περιγράφονται από τη σχέση του Einstein:  $h\nu = E_T + E_K$ , όπου  $h\nu$  είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου (ακτίνων X ή UV),  $E_T$  η ενέργεια της εσωτερικής στοιβάδας (τροχιακού) και  $E_K$  η κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου. Το  $h\nu$  είναι γνωστό οπότε μετρώντας το  $E_K$ , προσδιορίζουμε το  $E_T$ .



**Σχήμα 3-3(α)** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εξαγωγής ενός φωτοηλεκτρονίου και **(β)** Μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής ανελαστικής σκέδασης ηλεκτρονίου σε ένα στερεό [92].

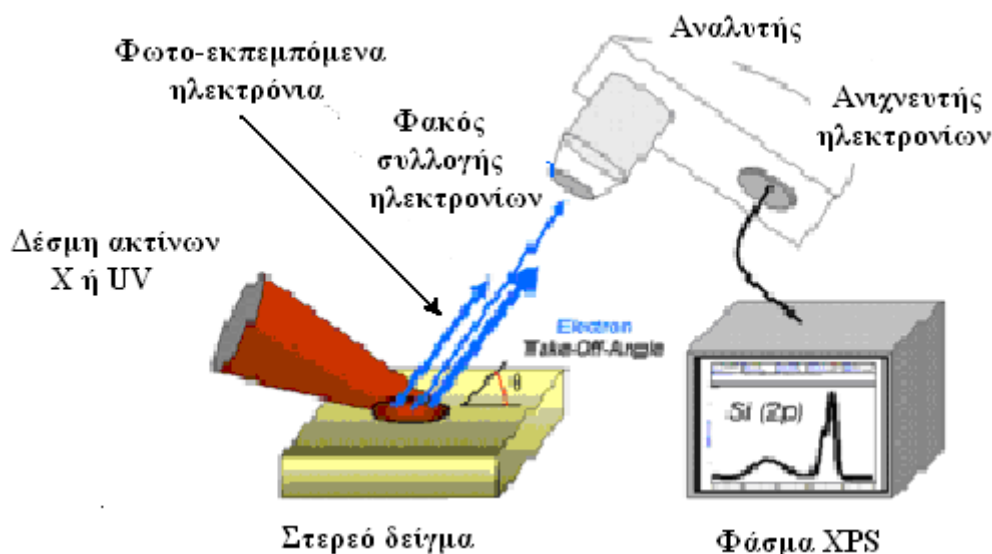
Συνήθως χρησιμοποιούμε φωτόνια με ενέργειες στην περιοχή των ακτίνων X για να διεγείρουμε ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων, ενώ φωτόνια στην περιοχή του υπεριώδους χρησιμοποιούνται για να διεγείρουμε φωτόνια της στοιβάδας σθένους.

Το βάθος διείσδυσης των ακτίνων X είναι αρκετά μεγάλο (της τάξης των μικρών).

Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια που τελικά εξέρχονται από την επιφάνεια και τελικά ανιχνεύονται, προέρχονται από μια πολύ μικρή περιοχή κοντά στην επιφάνεια. Τα φωτοηλεκτρόνια που διεγείρονται από μεγαλύτερα βάθη, σκεδάζονται ανελαστικά και τελικά χάνουν την ενέργειά τους χωρίς να καταφέρουν να διαφύγουν από το στερεό.

Στο Σχήμα 3-3(β) βλέπουμε τη μεταβολή του μέσου μήκους ελεύθερης διαδρομής για ανελαστική σκέδαση ως προς την αρχική κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων. Τέτοια διαγράμματα χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν την τεχνική μετρήσεων XPS, εκλέγοντας την κατάλληλη ενέργεια φωτονίων προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το μήκος ελεύθερης διαδρομής ανελαστικής σκέδασης.

Η συσκευή που επιτρέπει τη συνεχή ρύθμιση της ενέργειας των φωτονίων από το υπεριώδες έως την περιοχή των ακτίνων X και χρησιμοποιείται στην τεχνική XPS, είναι το σύγχροτρον (Σχήμα 3-4), ενώ αν δεν υπάρχει σύγχροτρον χρησιμοποιούνται πηγές ακτίνων X που δίνουν τις γραμμές K $\alpha$  του Mg (περίπου 1245eV) και του Al (περίπου 1487eV). Επίσης, χρησιμοποιούνται λάμπες εκκένωσης αερίου He I και He II που δίνουν ενέργειες στα 21eV και 41eV στην περιοχή του υπεριώδους



Σχήμα 3-4: Πειραματική διάταξη μετρήσεων XPS.

Το φάσμα των φωτοηλεκτρονίων σε γενικές γραμμές περιέχει πληροφορίες από την επιφάνεια καθώς και από μια περιοχή μικρού βάθους ( $\approx 100\text{\AA}$ ) κοντά στην επιφάνεια. Επειδή η μέθοδος XPS είναι ικανή να ανιχνεύσει στοιχεία με πολύ μικρή συγκέντρωση (από 0,1% έως 1%), είναι δυνατόν να ανιχνεύσουμε προσμίξεις οι οποίες απορροφήθηκαν στην επιφάνεια του

στερεού από την ατμόσφαιρα. Για να αποφύγουμε κάτι τέτοιο, υπάρχουν διάφορες τεχνικές, μερικές από τις οποίες στηρίζονται στη διαφοροποίηση της επιφάνειας από την περιοχή που μελετάμε (για παράδειγμα καθαρισμός με βομβαρδισμό ιόντων).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις XPS και UPS αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- ❖ **Πηγή UV:** Χρησιμοποιούνται λάμπες εκκένωσης αερίου He I και He II που δίνουν ενέργειες στα 21eV και 41eV στην περιοχή του υπεριώδους
- ❖ **Πηγή ακτίνων X:** Η πηγή ακτίνων X μπορεί να είναι (όπως προαναφέραμε) άνοδος αλουμινίου ή μαγνησίου. Επίσης η πηγή μπορεί να είναι επιταχυντής σύγχροτρον που παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ρύθμισης με συνεχή τρόπο της συχνότητας της ακτινοβολίας. Οποιαδήποτε κι αν είναι η πηγή, χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας που επιτρέπει τον αυστηρό καθορισμό της ενέργειας των ακτίνων X.
- ❖ **Αναλυτής ηλεκτρονίων:** Πρόκειται για επιταχυντή ηλεκτρονίων καθώς και σύστημα εστίασης ηλεκτρονικών φακών.
- ❖ **Ανιχνευτής:** Συσκευή με την οποία ανιχνεύουμε τα φωτοηλεκτρόνια και ενισχύουμε το πρωτογενές σήμα.
- ❖ **Σύστημα δημιουργίας κενού:** Το κενό είναι απολύτως απαραίτητο για την ανίχνευση των φωτοηλεκτρονίων. Χρησιμοποιούνται συστήματα δημιουργίας υπέρ υψηλού κενού (ultra high vacuum) που αποτελούνται από αντλίες διάχυσης, μοριακές (turbo), ιοντικές και κρουγενικές, κατάλληλα συνδυασμένες.
- ❖ **Βοηθητικά περιφερειακά:** Αυτά μπορεί να είναι συστήματα ελέγχου της θερμοκρασίας του δείγματος, πυροβόλο ιόντων για καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος ή για μετρήσεις κατανομής κατά βάθος. Σε γενικές γραμμές, ο βοηθητικός εξοπλισμός εξαρτάται από τη φύση των μετρήσεων. Για παράδειγμα, μετρήσεις σε μονωτές, όπως οξείδια του πυριτίου, έχουν σαν συνέπεια την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών φορτίων που εμποδίζουν τα φωτοηλεκτρόνια να φτάσουν στον αναλυτή. Επομένως χρειάζεται κάποιος τρόπος αποφόρτισης του δείγματος, ώστε να μην επιρρεάζεται η ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων.

Το φάσμα φωτοηλεκτρονίων ενός δείγματος δεν είναι άμεσα χρήσιμο για άντληση πληροφοριών, αλλά πρέπει να το επεξεργαστούμε. Τα κυριότερα στάδια επεξεργασίας είναι τα εξής:

1. Αρχικά το σήμα περνάει από φίλτρα που αυξάνουν το λόγο σήματος προς θόρυβο και ομαλοποιούν την καμπύλη (smoothing). Η τεχνική της ομαλοποίησης στηρίζεται σε αριθμητικές μεθόδους που προσεγγίζουν τμήματα της καμπύλης με πολυώνυμα. Ο χειριστής μπορεί να καθορίσει το εύρος αυτών των τμημάτων καθώς και το βαθμό των πολυωνύμων.
2. Το πρωτογενές σήμα βρίσκεται πάνω σε υπόβαθρο (background) που συνηθέστερα οφείλεται σε θόρυβο και ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Επίσης μπορεί να υπάρχουν κορυφές δορυφόροι δίπλα στις κύριες κορυφές του φάσματος, οι οποίες εμφανίζονται όταν οι ακτίνες X δεν είναι μονοχρωματικές. Όλα αυτά τα στοιχεία αφαιρούνται από το φάσμα με τη βοήθεια πολλών τεχνικών (πιο συχνά χρησιμοποιούμενη είναι η τεχνική Shirley).
3. Μετά την αφαίρεση όλων των παρασιτικών στοιχείων γίνεται αποσυνέλιξη (deconvolution) του φάσματος. Η αποσυνέλιξη είναι μαθηματική τεχνική που εφαρμόζεται αν γνωρίζουμε τα δεδομένα και τη συνάρτηση απόκρισης που έδωσε αυτά τα δεδομένα. Συνηθέστερα για την αποσυνέλιξη χρησιμοποιείται ο ταχύς μετασχηματισμός Fourier (Fast Fourier Transform).
4. Το σημαντικότερο στάδιο στην επεξεργασία των δεδομένων είναι η προσέγγισή τους από θεωρητική καμπύλη με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό παραμέτρων όπως το εύρος και η ενέργεια μιας κορυφής. Η πειραματική καμπύλη προσεγγίζεται από την υπέρθεση ανεξάρτητων κορυφών συνελιγμένων με Γκαουσιανή καμπύλη.

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση είναι δυνατή εάν η σχετική συγκέντρωση του στοιχείου που ανιχνεύουμε είναι μεγαλύτερη από 1%.

### 3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Σε αναλογία με το οπτικό μικροσκόπιο, με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να σχηματιστεί είδωλο μεγαλύτερο του αντικειμένου αλλά αντί για δέσμη φωτός χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων και οι «φακοί», που ονομάζονται ηλεκτρομαγνητικοί, είναι πηνία [78]. Όπως και στα οπτικά μικροσκόπια ορίζονται τα μεγέθη: μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα, βάθος πεδίου και σφαιρική εκτροπή.

- ❖ **Διακριτική ικανότητα:** είναι η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο σημείων ώστε να διακρίνονται ως διαφορετικά σημεία.



- ❖ **Μεγέθυνση:** είναι ο λόγος των μεγεθών ειδώλου προς αντικείμενο.
- ❖ **Βάθος πεδίου:** ονομάζεται το εύρος θέσεων του αντικειμένου γύρω από τη θέση ακριβούς εστίασης για τις οποίες δεν διακρίνεται μεταβολή της οξύτητας του ειδώλου.
- ❖ **Σφαιρική εκτροπή:** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δημιουργείται ένας δίσκος ελάχιστης θόλωσης ως αποτέλεσμα της διαφοράς των σημείων εστίασης για σημεία του αντικειμένου που βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον οπτικό άξονα του φακού. Οι φακοί των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων παρουσιάζουν μεγαλύτερη σφαιρική εκτροπή από τους οπτικούς φακούς.

Γενικά, αυξάνοντας την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων, δηλαδή μειώνοντας το μήκος κύματος,  $E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$  αυξάνεται η διακριτική ικανότητα και το βάθος πεδίου. Η διακριτική ικανότητα αυξάνεται και όταν μεγαλώνει το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού αλλά ταυτόχρονα μειώνεται το βάθος πεδίου.

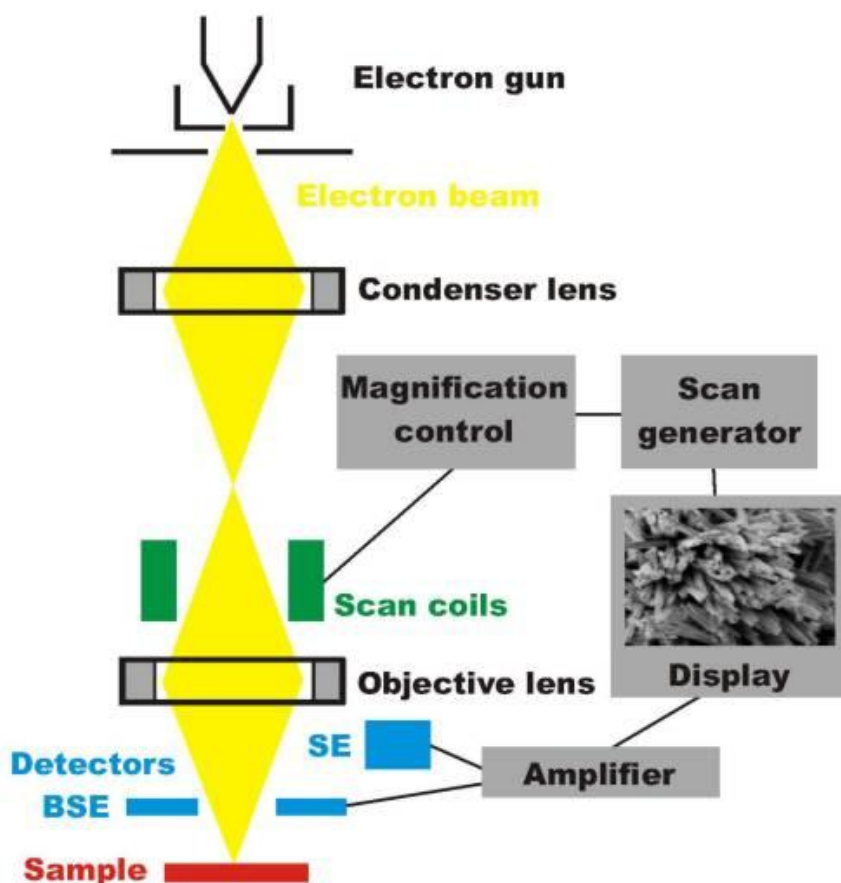
Η δέσμη ηλεκτρονίων συνήθως παράγεται από το ηλεκτρονικό κανόνι που βασίζεται στη θερμιονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος βολφραμίου. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί είναι πηνία τυλιγμένα γύρω από πυρήνα μαλακού σιδήρου και σε ένα μικρό διάκενο που υπάρχει παράγεται το μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης που εισέρχονται στο δείγμα ονομάζονται πρωτογενή και μπορούν να σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά μέσα στο δείγμα. Στην πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τον πυρήνα ή τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb και αλλάζουν κατεύθυνση αλλά όχι ενέργεια.

Η ελαστική σκέδαση κατά Bragg των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση σε συγκεκριμένες διευθύνσεις δίνοντας πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και διεγείρει φωνόνια (ταλαντώσεις του πλέγματος) ή πλασμόνια (ταλαντώσεις φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγώγιμα υλικά) ή ιονίζει άτομα του υλικού με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X από τις οποίες, με κατάλληλο ανιχνευτή, γίνεται ταυτοποίηση των στοιχείων από τα οποία προήλθαν (EDAX).

Επίσης, υπάρχουν και τα λεγόμενα δευτερογενή φαινόμενα που σχετίζονται με ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (Secondary Electrons, SE) (<50eV) προερχόμενα από το δείγμα μετά από ανελαστική σκέδαση κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος στο SEM.

Τέλος, τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια είναι αυτά που προέρχονται από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια, επομένως προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (Rutherford). Επειδή στη σκέδαση Rutherford η ενεργός διατομή σκέδασης είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης του ατομικού αριθμού ( $Z^4$ ), τα πιο βαριά άτομα σκεδάζουν εντονότερα δίνοντας μια εκτίμηση της σύστασης του δείγματος.

Στο Σχήμα 3-4 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM). Διακρίνονται το κανόνι ηλεκτρονίων, οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί και οι ανιχνευτές δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE). Τυπικές ενέργειες της δέσμης ηλεκτρονίων είναι μεταξύ 1 και 40keV και διακριτική ικανότητα 3-5nm.

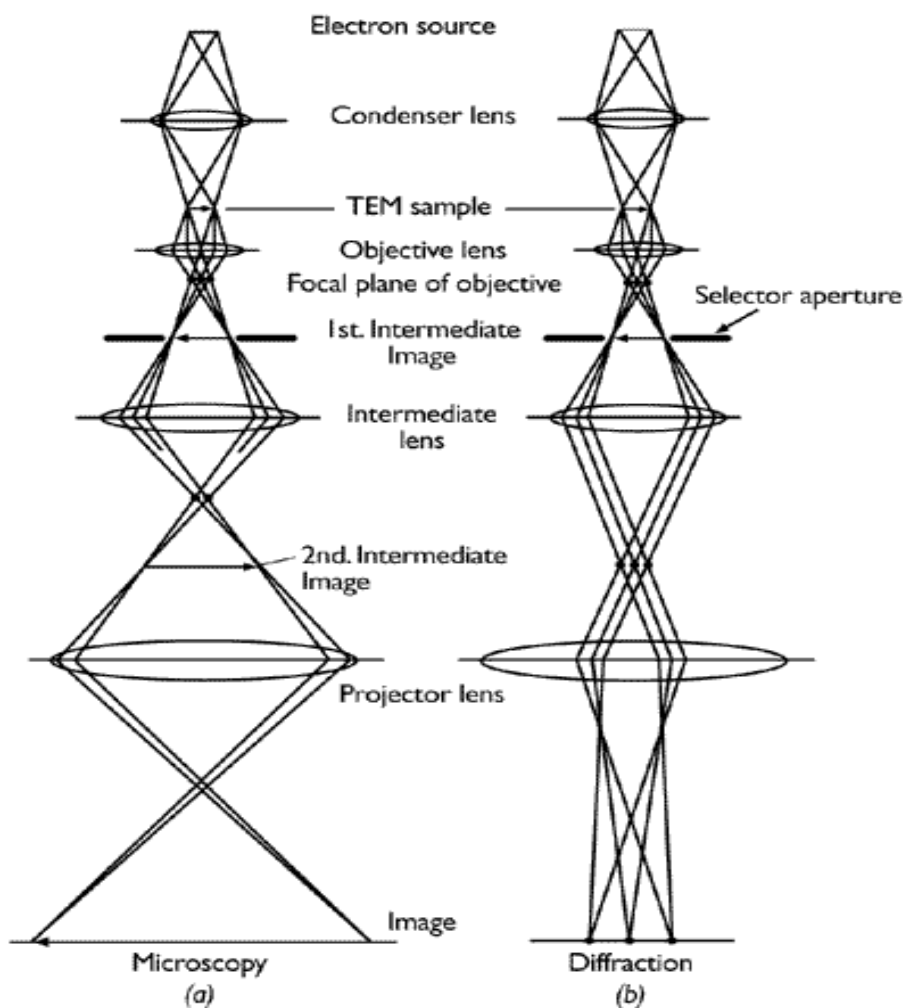


Σχήμα 3-4: Σχηματικό διάγραμμα SEM.

### 3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) [78] παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-5, όπου φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα τόσο για εικόνα περίθλασης όσο και για εικόνα φωτεινού πεδίου.

Η διακριτική ικανότητα των σύγχρονων TEM είναι 0.15-0.35nm. Αν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτραπεί η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα μπορούν να σχηματιστούν εικόνες στις οποίες το κόντράστ οφείλεται στη διαφορετική φάση των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM). Από τις εικόνες αυτές με τη βοήθεια προσομοιώσεων μπορεί να γίνει ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων και κατά συνέπεια απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο των κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.

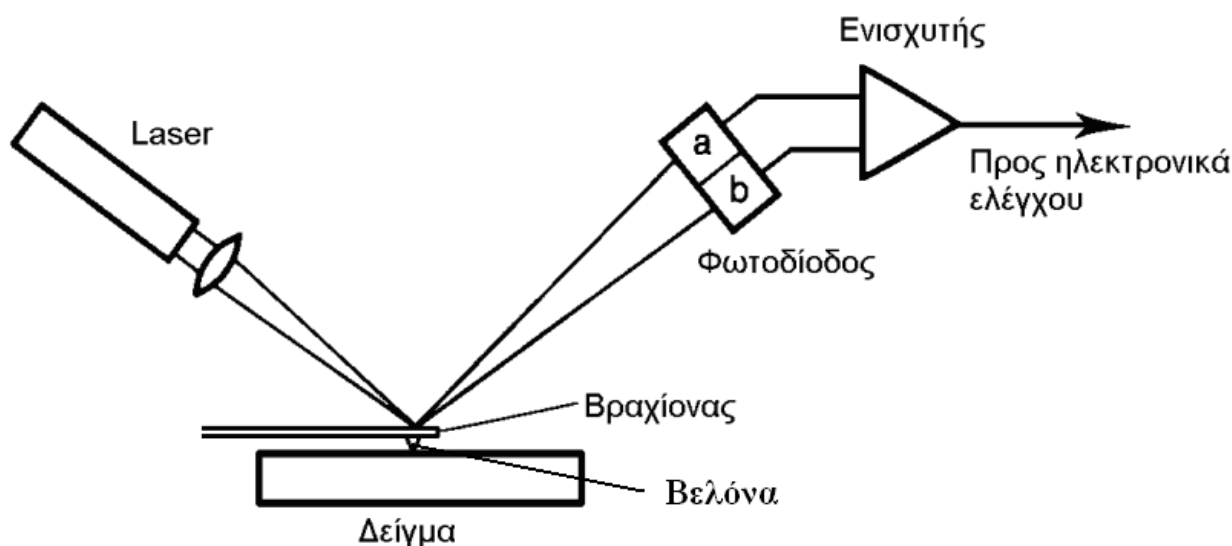


Σχήμα 3-5: Σχηματικό διάγραμμα TEM

### 3.5 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων είναι μια απλή ως προς την ιδέα τεχνική [76, 79]. Στο Σχήμα 3-6 βλέπουμε το σχηματικό διάγραμμα ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων. Μια βελόνα (tip) λειασμένη σε ατομικό επίπεδο η οποία είναι τοποθετημένη επάνω σε ένα πολύ ελαστικό βραχίονα (cantilever) σαρώνει την επιφάνεια. Η μορφολογία της επιφάνειας προκαλεί τη μετατόπιση του βραχίονα μέσω ατομικών δυνάμεων, η οποία ανιχνεύεται από την ανάκλαση μιας ακτίνας laser.

Πιο συγκεκριμένα, το άνω μέρος του βραχίονα είναι οπτικά γυαλισμένο, με αποτέλεσμα η ακτίνα laser που προσπίπτει στο βραχίονα να ανακλάται και να ανιχνεύεται από μία φωτοδίοδο.



Σχήμα 3-6: Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων.

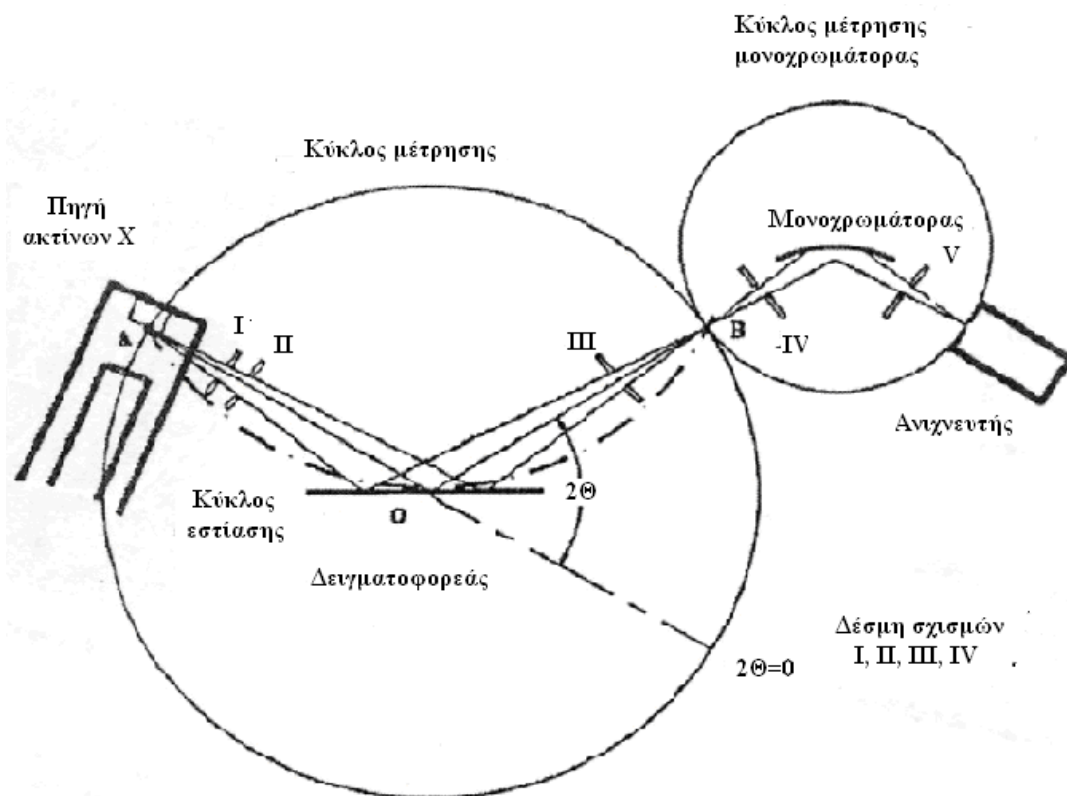
Όταν ο βραχίονας μετατοπιστεί επάνω ή κάτω, ανάλογα με τη μορφολογία της επιφάνειας, δεν ανιχνεύεται το laser από τη φωτοδίοδο. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής που ελέγχει τη διαδικασία σάρωσης, αναλαμβάνει τη μετατόπιση του δείγματος μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού συστήματος, μέχρι ο βραχίονας να έρθει σε οριζόντια θέση και επομένως η ακτίνα laser να ανιχνεύεται και πάλι από τη φωτοδίοδο. Η τάση που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί αυτή η μετατόπιση είναι μέτρο της τοπικής τοπογραφίας. Ένα μικροσκόπιο AFM είναι ικανό να μετρήσει μετατοπίσεις της βελόνας έως και 0,01 nm [76].

### 3.6 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Για την μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X, χρησιμοποιήθηκε ένα πλήρως αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο του οποίου η βασική γεωμετρική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 3-7 [80]. Συγκεκριμένα, τα κύρια μέρη του περιθλασίμετρου είναι:

- ❖ η πηγή ακτίνων-X,
- ❖ ο δειγματοφορέας,
- ❖ ο μονοχρωμάτορας και
- ❖ ο ανιχνευτής.

Το κάθε δείγμα τοποθετείται σε επίπεδο δειγματοφορέα. Μία αποκλίνουσα δέσμη ακτινοβολίας-X από την πηγή, αφού περάσει μέσα από κατάλληλα διαφράγματα B-I και B-II (Σχήμα 3-7), περιθλάται από το δείγμα.



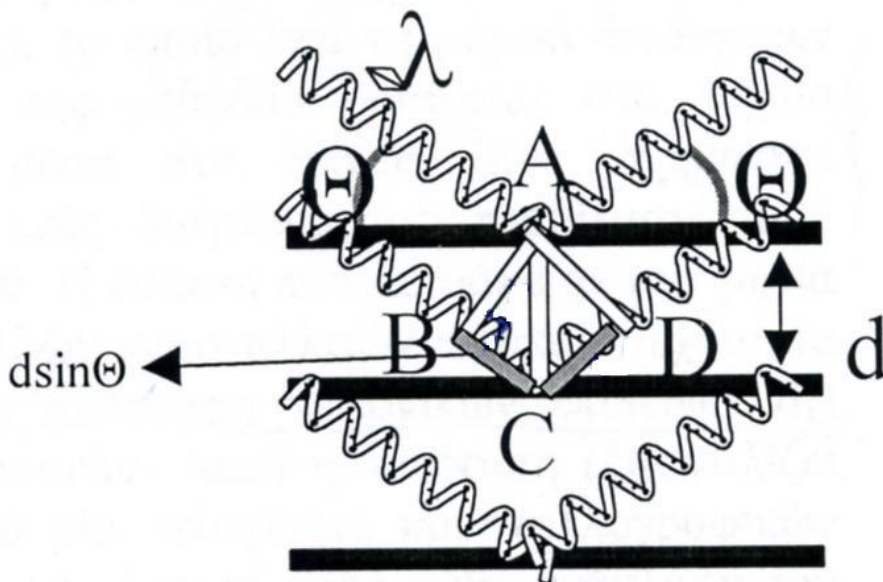
Σχήμα 3-7: Διαθλασόμετρο ακτίνων X.

Στη συνέχεια συγκλίνει και περνά από το διάφραγμα B-III, ευθυγραμμίζεται περνώντας από κατάλληλες διατάξεις (Soler slits), προσπίπτει στο μονοχρωμάτορα (από κρύσταλλο γραφίτη), όπου αφαιρείται η συνεισφορά της ακτινοβολίας  $K_{\beta}$  και στη συνέχεια ανιχνεύεται από τον απαριθμητή (σχισμή B-IV).

Η σχισμή του απαριθμητή (και φυσικά και ο απαριθμητής) κινείται πάνω στον κύκλο

μέτρησης  $M$  (σημείο  $O$  πάνω στο Σχήμα 3-7), έτσι ώστε να σαρώνει το επιθυμητό εύρος γωνιών  $2\theta$ . Η σάρωση είναι τύπου  $\theta/2\theta$  δηλαδή αν η επιφάνεια του δειγματοφορέα σχηματίζει γωνία  $\theta$  με την διεύθυνση διάδοσης της αρχικής δέσμης ο ανιχνευτής βρίσκεται πάνω στον κύκλο μέτρησης σε γωνία  $2\theta$  ως προς την αρχική δέσμη. Για να έχουν η επιφάνεια του δείγματος και ο ανιχνευτής σε κάθε χρονική στιγμή αυτή τη γωνιακή σχέση θα πρέπει ο ανιχνευτής να στρέφεται με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα από τον δειγματοφορέα. Επομένως με τον τύπο σάρωσης  $\theta/2\theta$  η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα σαν κάτοπτρο. Η αναγκαία για αυτή τη σχετική κίνηση προέρχεται από το νόμο του Bragg, πάνω στον οποίο βασίζεται η παρούσα τεχνική.

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg δύο δέσμες ακτίνων- $X$  θα σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά επίπεδα αν η συνολική διαφορά διαδρομής αυτών των δύο κυμάτων ισούται με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα (Σχήμα 3-8): επειδή  $AC=d$ ,  $BC+CD=d\sin\theta+d\sin\theta=n\lambda \rightarrow 2d\sin\theta=n\lambda$ , εδώ  $n=1$ . Επειδή το  $\lambda$  είναι γνωστό (Χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία  $Cu, K\alpha$  με μήκος κύματος  $1,54184 \text{ \AA}$ ) μετρώντας τη γωνία  $\theta$  βρίσκουμε την απόσταση  $d$  ανάμεσα στα πλεγματικά επίπεδα. Τα διάφορα  $d$  που προσδιορίζονται στο ακτινογράφημα κάποιου δείγματος συγκρίνονται με τα αντίστοιχα που έχουν προσδιορισθεί σε μονοκρυστάλλους και έτσι βρίσκουμε την σύσταση και την κρυσταλλική δομή του δείγματος.

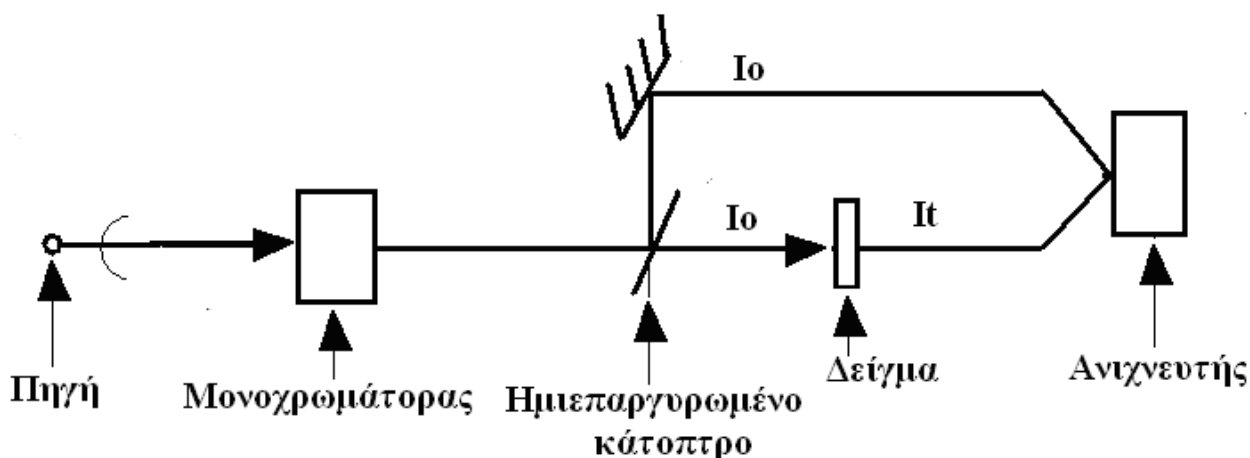


Σχήμα 3-8: Νόμος του Bragg,  $2d\sin\theta=\lambda$ .

### 3.7 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού διπλής δέσμης λειτουργεί στη φασματική περιοχή 190-1100nm ενώ διαθέτει και ένα οπτικό σύστημα, που λειτουργεί αποκλειστικά με τη χρήση κατόπτρων (χωρίς φακούς) [81]. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από λυχνία δευτερίου (που καλύπτει την περιοχή του υπεριώδους) και λυχνία αλογόνου (η οποία εκπέμπει στην περιοχή του ορατού). Με κατάλληλο σύστημα από κάτοπτρα επιτρέπεται κάθε φορά να φτάνει στο μονοχρωμάτορα, και συνεπώς στο δείγμα, μόνο το ένα μήκος κύματος. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ολογραφικό κοίλο πλέγμα, το κέντρο του οποίου καλύπτεται από 1053 γραμμές ανά χιλιοστόμετρο.

Στο Σχήμα 3-9 φαίνεται η πορεία της δέσμης της ακτινοβολίας μετά από το πέρασμά της από το μονοχρωμάτορα, όπου παράγεται μία μονοχρωματική δέσμη που διαιρείται ώστε 50% να περάσει μέσα από το δείγμα και μετά τον ανιχνευτή ενώ το άλλο 50% πηγαίνει κατευθείαν στον ανιχνευτή. Τελικά, το όργανο δίνει το λόγο  $T = I_t/I_0$  δηλαδή την διαπερατότητα του δείγματος.



Σχήμα 3-9: Οπτική διαδρομή για το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (Vis-UV).

### 3.8 Φασματοφωτομετρία υπερύθρου ακτινοβολίας FTIR, Manga IR Spectrometer 550 Nicolet

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (φασματοσκοπία IR) χρησιμοποιείται στη χημεία για τον προσδιορισμό της σύστασης διαφόρων διαλυμάτων και γενικότερα ουσιών. Στην τεχνολογία των ημιαγωγών για την ανίχνευση κυρίως ηλεκτρικά ανενεργών προσμίξεων [82, 83] το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου, όπως άλλωστε και όλων των οπτικών μεθόδων, είναι ότι η εφαρμογή της δεν είναι καταστροφική για το δείγμα. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου πηγάζει από το γεγονός ότι η ενέργεια της υπερύθρου ακτινοβολίας είναι αρκετά

χαμηλότερη από το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου. Επομένως ο ημιαγωγός είναι διαπερατός για τα συγκεκριμένα μήκη κύματος, κάτι που σημαίνει ότι μπορούμε να κάνουμε μετρήσεις διαπερατότητας (transmittance). Επίσης στα παραπάνω πλεονεκτήματα προσθέτουμε και το ότι η φασματοσκοπία IR δεν είναι χρονοβόρα και το κόστος του εξοπλισμού που είναι απαραίτητος δεν είναι πολύ υψηλό.

Οι φασματογράφοι στηρίζονται στο μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Spectrometers) είναι όργανα μονής δέσμης και συνοδεύονται από υπολογιστή εφοδιασμένο με το κατάλληλο πρόγραμμα και τα κατάλληλα φάσματα αναφοράς που χρησιμοποιούνται για σύγκριση με τα φάσματα που μας δίνουν τα εξεταζόμενα δείγματα.

Γενικά ένας τυπικός φασματογράφος υπερύθρου ακτινοβολίας καταγράφει την περιοχή από  $4000\text{cm}^{-1}$  έως  $400\text{cm}^{-1}$  ή αντίστοιχα σε μήκη κύματος από  $2,5\mu\text{m}$  έως  $25\mu\text{m}$ . Επιτρέπουν την καταγραφή φασμάτων διέλευσης, ανάκλασης και απορρόφησης.

Τα IR φάσματα καταγράφηκαν σε φασματογράφο μονής δέσμης τύπου Magna IR Nicolet και η ανάλυση σε όλες τις περιπτώσεις ήταν  $4\text{cm}^{-1}$  ενώ το τελικό φάσμα ήταν ο μέσος όρος συνολικά 512 καταγραφών (scans) για να βελτιστοποιηθεί ο λόγος σήματος προς θόρυβο.

Για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου χρησιμοποιούνται δισκία πυριτίου 4 ιντσών, πάνω στα οποία επιστρώνονται τα υμένα των οξειδίων. Τα δισκία τοποθετούνται κάθετα στη φωτεινή δέσμη. Ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται με καθαρά δισκία πυριτίου, επίσης 4 ιντσών, τα οποία χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Πριν από κάθε φάσμα λαμβάνεται το φάσμα ενός καθαρού δισκίου πυριτίου μαζί με τα συστατικά του αέρα (φάσμα υποβάθρου, background) και αφαιρείται κάθε φορά. Σε ένα τέτοιο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των συστατικών του αέρα (στα  $2350$  και στα  $700-600\text{cm}^{-1}$ , λόγω της ασύμμετρης δόνησης τάσης), καθώς και η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δεσμού Si-O-Si στα  $1115-1065\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας των δονήσεων τάσης του δεσμού), που υπάρχει στο επιφανειακό στρώμα οξειδίου του πυριτίου, το οποίο σχηματίζεται αυτόματα σε κάθε δισκίο μόλις αυτό έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

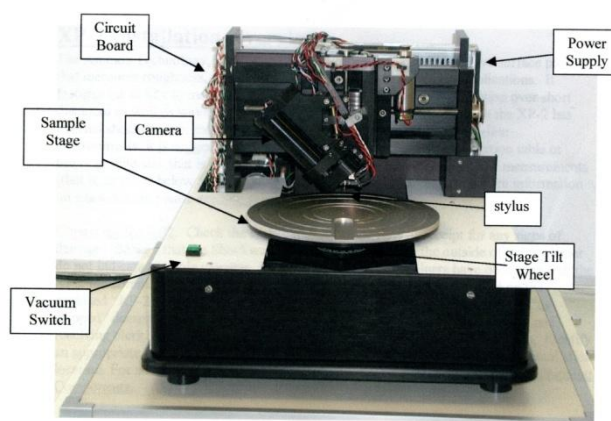
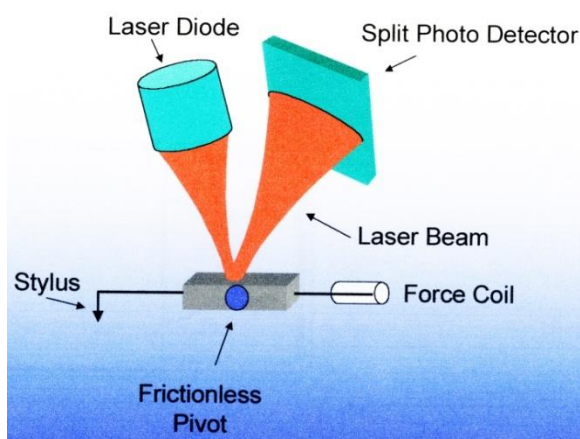
### 3.9 Προφιλόμετρο

Το προφιλόμετρο επιφανείας τύπου ακίδας (Σχήμα 3-10) προορίζεται για τοπογραφία επιφάνειας πολύ υψηλής ευκρίνειας σε μια ευρεία ποικιλία δειγμάτων. Το όργανο αυτό χρησιμοποιεί μια ακίδα διαμαντιού για εύκολη επαφή με την επιφάνεια [84].



Η βάση που τοποθετούνται τα δείγματα κινείται κάτω από την ακίδα επαφής ενώ η μετατόπιση ύψους μετριέται χρησιμοποιώντας μια μέθοδο αναπήδησης ακτίνων λέιζερ, όπως παρουσιάζεται παρακάτω. Η δύναμη που τίθεται καθορίζεται με τη ρύθμιση του ρεύματος στο πηνίο που ορίζει τη δύναμη που ασκείται από την ακίδα στο δείγμα. Μετά από τη μέτρηση του σχεδιάγραμματος, διάφοροι υπολογισμοί μπορούν να εκτελεστούν στο σχεδιάγραμμα, τα δεδομένα μπορούν να σωθούν ή να εξαχθούν, και προηγούμενα δεδομένα μπορούν να αναλυθούν.

Με τη μέθοδο αυτή μετριέται συνήθως το πάχος υμενίων. Για μια μέτρηση πάχους δημιουργείται ένα «σκολοπάτι» με λιθογραφία και εγχάραξη του δείγματος ώστε το ύψος του σκαλοπατιού να ισούται με το πάχος του υμενίου.



**Σχήμα 3-10:** Απεικόνιση μεθόδου αναπήδησης λέιζερ και των εσωτερικών μερών του προφιλόμετρου.

### 3.10 Μέτρηση ειδικής αντίστασης με ακίδα τεσσάρων σημείων (Four-Point Probe)

Η τεχνική της ακίδας τεσσάρων σημείων είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την μέτρηση ειδικής αντίστασης λεπτών υμενίων αλλά και μεγάλου πάχους υλικών [85, 86]. Η κλασική διάταξη αποτελείται από τέσσερα ηλεκτρόδια σαν βελόνες γραμμικά διευθετημένα. Το ρεύμα εισέρχεται στο δείγμα από τα δύο εξωτερικά και μετριέται η διαφορά δυναμικού από τα δύο εσωτερικά ηλεκτρόδια (Σχήμα 3-11).

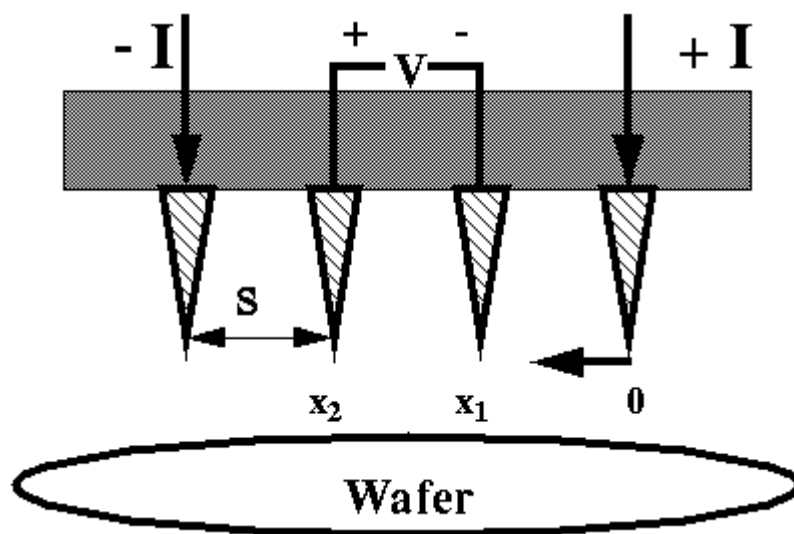
Με την τεχνική αυτή όπως είπαμε μπορούμε να μετρήσουμε ειδικές αντιστάσεις υλικών μεγάλου πάχους αλλά και λεπτών υμενίων. Για τα πρώτα, που το πάχος του δείγματος είναι πολύ μεγαλύτερο από τη απόσταση μεταξύ των ακίδων ( $s$ ), θεωρούμε σφαιρική κατανομή του ρεύματος και ισχύει ο ακόλουθος τύπος:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I}\right)$$

ενώ για τα λεπτά υμένια όπου το  $t \ll s$  έχουμε κατανομή ρεύματος σε μορφή δακτυλιδιού αντί σφαίρας και καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I}\right)$$

Παρατηρούμε ότι η παραπάνω έκφραση της ειδικής αντίστασης είναι ανεξάρτητη από την απόσταση  $s$  μεταξύ των ακίδων.



Σχήμα 3-11: Σχηματικό της συσκευής ακίδας τεσσάρων σημείων.

### 3.11. Φάσματα micro-Raman

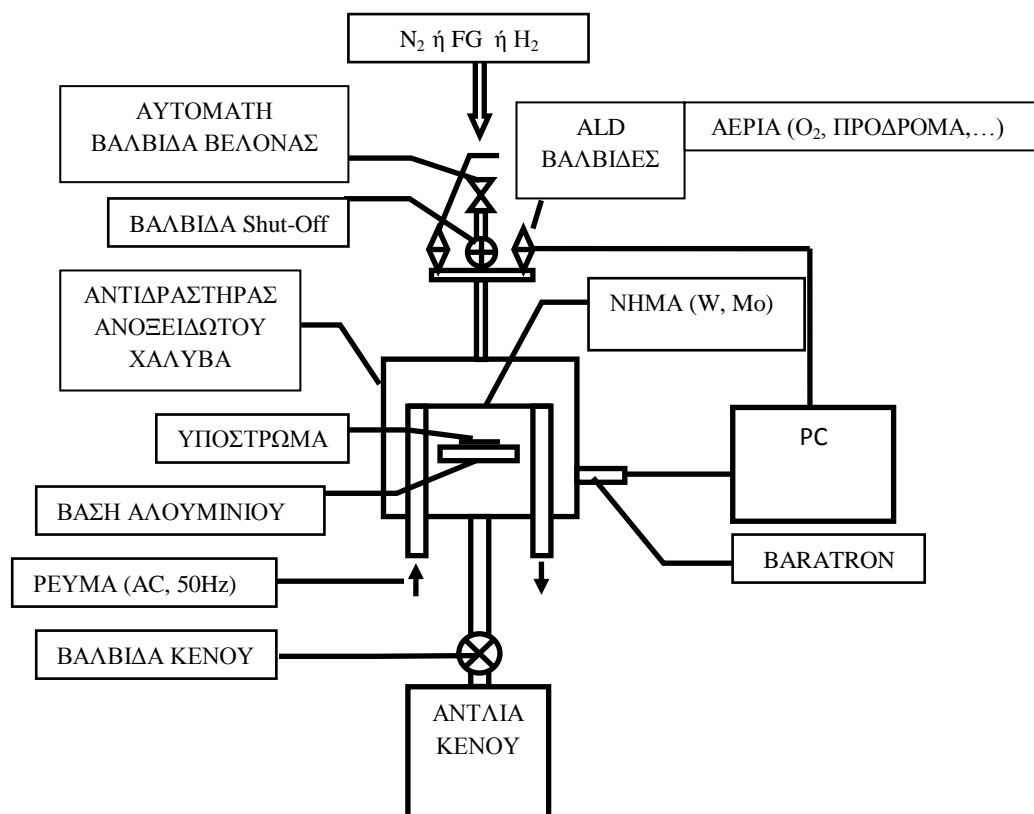
Τα φάσματα micro-Raman αποτυπώθηκαν με ένα μικροσκόπιο Renishaw inVia Reflex με τη χρήση ενός ιονικού λέιζερ  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514,5\text{nm}$ ) ως πηγή διέγερσης. Η δέσμη του λέιζερ εστίασε πάνω στα δείγματα με τη χρήση ενός στόχου 50x (50x objective) και η πυκνότητα ισχύος του λέιζερ ήταν  $0,4\text{mW}/\mu\text{m}^2$ . Όλα τα φάσματα Raman των δειγμάτων αποτυπώθηκαν πάνω σε δισκίδια πυριτίου. Για την απομάκρυνση του σήματος υποβάθρου, αφαιρέθηκε το φάσμα ενός καθαρού δισκιδίου πυριτίου από όλα τα φάσματα Raman των υμενίων. Επίσης αφαιρέθηκαν από τα φάσματα σειρές κοσμικών ακτινών. Ζώνες επικάλυψης σε συγκεκριμένες περιοχές των φασμάτων Raman διαχωρίστηκαν με τη χρήση Γκαουσιανών λειτουργιών (Gaussian functions) που ταίριαζαν στα στοιχεία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΤΥΠΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΗΜΑ-ΠΡΩΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 4.1 Το σύστημα εναπόθεσης λεπτών υμενίων (ΘN-ALD) που αναπτύχθηκε στο εργαστήριό μας.

Στο κεφάλαιο αυτό θα κάνουμε την περιγραφή και την παράθεση των λεπτομερειών του συστήματος εναπόθεσης που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής για την εναπόθεση λεπτών υμενίων (ΕΛΥ) πάνω στο οποίο στηρίχτηκε η παρούσα Διδακτορική Διατριβή.



**Σχήμα 4-1:** Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ΘN-ALD που χρησιμοποιήθηκε σ' αυτή τη μελέτη.

Το πρωτότυπο αυτό σύστημα εναπόθεσης ολοκληρώθηκε κατά το πρώτο έτος αυτού του διδακτορικού και σε αυτό στηρίχτηκε η ολοκλήρωσή αυτής διατριβής. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος βλέπουμε στο παρακάτω Σχήμα 4-1 και αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Τον αντιδραστήρα (reactor) εντός του οποίου γίνεται η εναπόθεση.
2. Το σύστημα μεταφοράς των διαφόρων αερίων μέσω των γραμμών μεταφοράς και τις βαλβίδες ALD
3. Το σύστημα εξόδου των αερίων και την αντλία κενού
4. Το σύστημα ελέγχου (ροών, πίεσης, θερμοκρασίας, κλπ) του συστήματος εναπόθεσης.
5. Επικοινωνία και άμεση συνεργασία των 2 και 4 με τον Υπολογιστή

#### 4.2. Αντιδραστήρας (reactor) ενός συστήματος ΘN-ALD

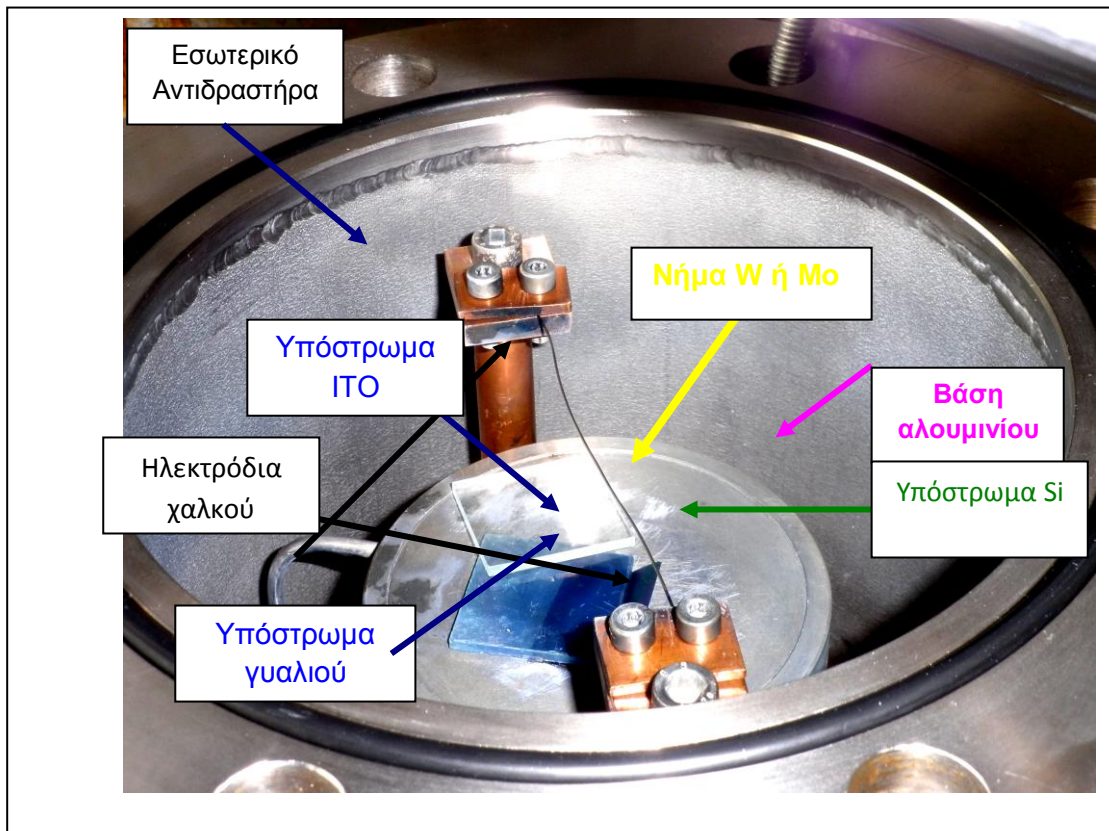


Σχήμα 4-2: Αντιδραστήρας κατακόρυφου τύπου

Με τον όρο αντιδραστήρα χαρακτηρίζουμε το μέρος του συστήματος εντός του οποίου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις που οδηγούν στις εναποθέσεις των λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υποστρώματα. Στο σύστημά μας ο αντιδραστήρας είναι κατακόρυφου τύπου ψυχρών τοιχωμάτων (προβλέπεται και η θέρμανση των τελευταίων) και το υλικό κατασκευής του θαλάμου είναι από ανοξείδωτο ατσάλι Σχήμα 4-2.

Το ανοξείδωτο ατσάλι παρουσιάζει υψηλή θερμική αντοχή οπότε κατά τη διαδικασία θέρμανσης του εσωτερικού του θαλάμου και των υποστρωμάτων δεν εκπέμπει ιόντα που θα μόλυναν το αναπτυσσόμενο υμένιο. Ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη χρήση των χαμηλών πιέσεων που εφαρμόζουμε.

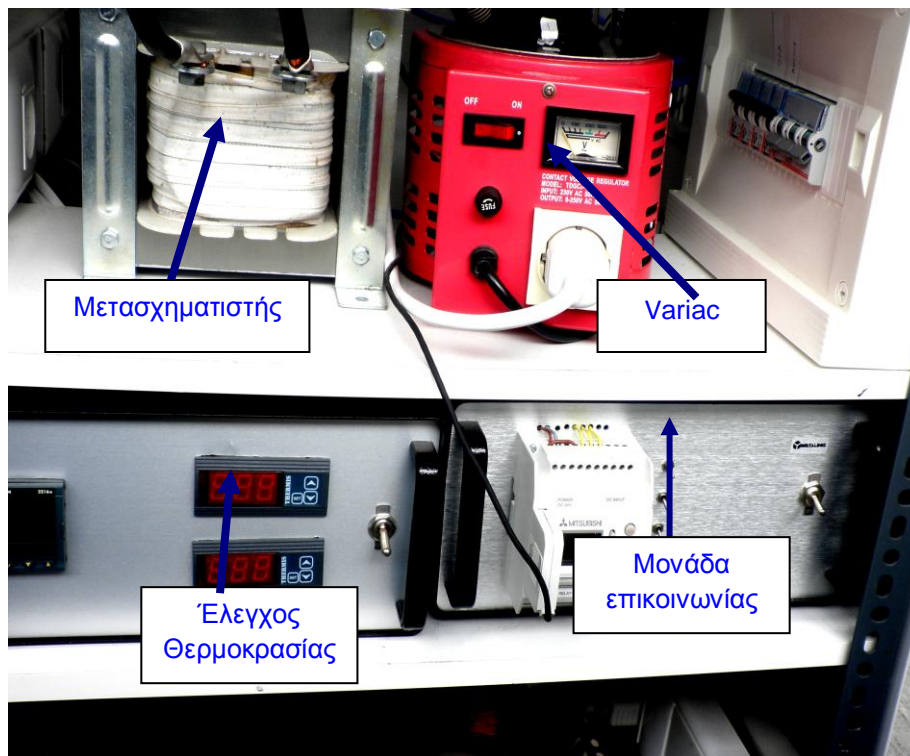
Στο Σχήμα 4-3 μπορούμε να δούμε το εσωτερικό μέρος του αντιδραστήρα μας. Όπως παρατηρούμε υπάρχει η θερμαινόμενη βάση από αλουμίνιο στην οποία τοποθετούμε τα δείγματα μας στο κέντρο κάτω από την είσοδο των αερίων μέσω του οποίου γίνεται η έγχυση των ατμών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4-3: Εσωτερικό του κατακόρυφου τύπου αντιδραστήρα

Τα υποστρώματα πάνω στα οποία αναπτύχθηκαν τα υμένα, ήταν συνήθως δισκία πυριτίου, γυαλί και γυαλί καλυμμένο με ITO (Indium-Tin Oxide, ITO). Το ITO είναι ένα μίγμα οξειδίων του κασσίτερου και του ινδίου που είναι και ταυτόχρονα αγωγίμα. Οι ατμοί των αερίων αφού εγχυθούν στο θάλαμο, καταλαμβάνουν τον εσωτερικό του χώρο και βρίσκονται πλέον πάνω από τα προς εναπόθεση δείγματά μας.

Το σύστημά μας είναι εξοπλισμένο με ένα νήμα από το υλικό προς εναπόθεση όπως π.χ. Βολφραμίου ή Μολυβδαινίου το οποίο είναι τοποθετημένο όπως βλέπουμε δύο εκατοστά πάνω από το κέντρο της βάσης που είναι τοποθετημένα τα δείγματά μας (Σχήμα 4-3). Η επιλογή των συγκεκριμένων νημάτων έγινε με βάση των ιδιοτήτων τους και κυρίως το υψηλό σημείο τήξεως που έχουν ώστε να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες (βιβλιογραφία [87-90]). Η τροφοδοσία του νήματος γίνεται μέσω δύο ηλεκτροδίων χαλκού που είναι μονωμένα με ένα λεπτό φύλλο τεφλόν και στα οποία εφαρμόζεται τάση ανάλογα με τη θερμοκρασία που θέλουμε να αναπτυχθεί στο νήμα μέσω ενός μετασχηματιστή που είναι συνδεδεμένος με ένα μεταβλητό μετασχηματιστή (variac) Σχήμα 4-4.



**Σχήμα 4-4:**Μετασχηματιστής , Variac, Μονάδες Επικοινωνίας και ελέγχου θερμοκρασίας



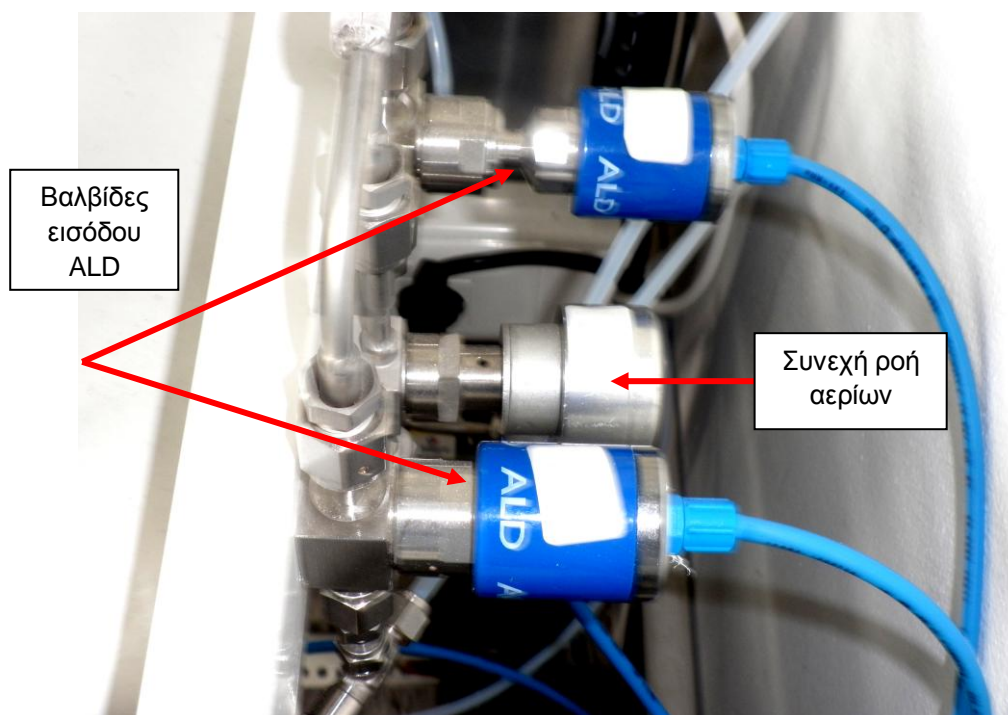
### 4.3 Σύστημα μεταφοράς (Delivery system)

Το σύστημα μεταφοράς των αερίων αποτελεί ένα από τα βασικά τμήματα ενός συστήματος εναπόθεσης. Η επαναληψιμότητα της όλης διαδικασίας καθώς επίσης το περιβάλλον, η χρονική διάρκειά της και η ποιότητα των εναποτιθέμενων υμενίων εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την επιλογή και την σωστή μελέτη εγκατάστασης του συγκεκριμένου τμήματος του αντιδραστήρα.

Όσον αφορά το σύστημα γραμμών των αερίων, αυτό αποτελείται συνολικά από τρεις κύριες γραμμές, που έχουν ως αρχή τις εκάστοτε απαιτούμενες φιάλες αερίων στον αντιδραστήρα Σχήμα 4-5.

Με την έναρξη της διαδικασίας του πειράματος ανοίγουμε την αντλία η οποία μας δημιουργεί ένα κενό εντός του θαλάμου –μια κατώτατη πίεση-της τάξης των 30mT.

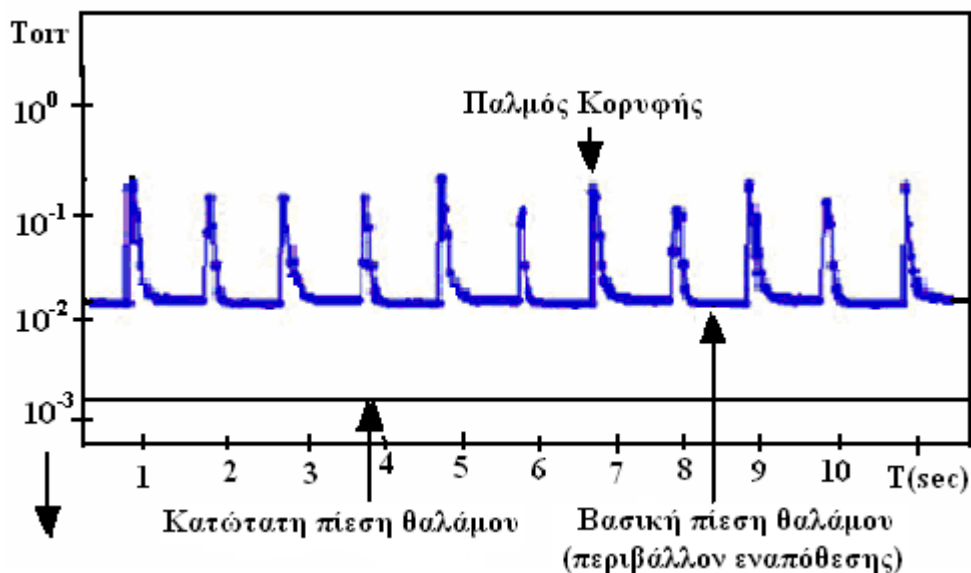
Από την πρώτη γραμμή έχουμε συνεχή ροή αερίων όπως π.χ. άζωτο πολύ υψηλής καθαρότητας (99,99999%) που χρησιμεύει στον καθαρισμό του θαλάμου και την πλήρωσή του με το εν λόγω αέριο ( $N_2$  αέριο καθαρισμού, purge gas). Με την αυτόματη βαλβίδα βελόνας (Σχήμα 4-1) ρυθμίζουμε εντός του θαλάμου τη βασική πίεση που πραγματοποιούνται οι εναποθέσεις που κυμαίνεται από τα 50 έως 80mT.



Σχήμα 4-5: Βαλβίδες ALD εισόδου των αερίων στον αντιδραστήρα

Ακόμη η πρώτη γραμμή μπορεί να συνδεθεί και με τις φιάλες  $O_2$  ή  $H_2$  ή FG ανάλογα με το περιβάλλον που θέλουμε να δημιουργήσουμε εντός του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Αφού δημιουργήσουμε τις επιθυμητές συνθήκες εναπόθεσης όπως περιβάλλον (δηλαδή είδος αερίου) και πίεσης θαλάμου (βασική πίεση), θερμαίνουμε το νήμα στους  $660^{\circ}C$  για επιλεγμένο χρονικό διάστημα εναποθέτοντας έτσι ένα λεπτό υμένιο ανάλογα βεβαίως με το υλικό του νήματος που έχουμε συνδέσει στον αντιδραστήρα μας (οξειδίο βολφραμίου με νήμα βολφραμίου, οξειδίο μολυβδαινίου με νήμα μολυβδαινίου).

Η δεύτερη γραμμή αφορά το αέριο του οξυγόνου μία βάνα ALD που ανοίγει και κλείνει για 50msec και στέλνει παλμούς  $O_2$  (Σχήμα 4-6) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και επιτρέπει την γρήγορη οξείδωση του μεταλλικού νήματος ώστε να επιτυγχάνονται παχιά υμένια. Ο χρόνος έναρξης των παλμών εντός του αντιδραστήρα το ύψος και ο αριθμός των παλμών είναι προγραμματιζόμενα μέσω του υπολογιστή και υλοποιείται με τη μονάδα επικοινωνίας «σύστημα-υπολογιστής». Η εκκίνηση εναπόθεσης γίνεται χειροκίνητα για πιο καλό έλεγχο. Το περιβάλλον που δημιουργούμε εντός του αντιδραστήρα με το αέριο που εισαγάγαμε από την πρώτη γραμμή η πίεση του θαλάμου που εκφράζεται σαν βασική πίεση ο αριθμός των παλμών αλλά και η χρονική διάρκεια παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των υμενίων όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια.



Σχήμα 4-6: Παλμοί αερίων και πιέσεις εντός του αντιδραστήρα.

Η τρίτη γραμμή μεταφοράς του συστήματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα περιλαμβάνει επίσης μια βάνα ALD και με την βοήθειά της ελέγχονται οι παλμοί  $H_2$  ώστε να

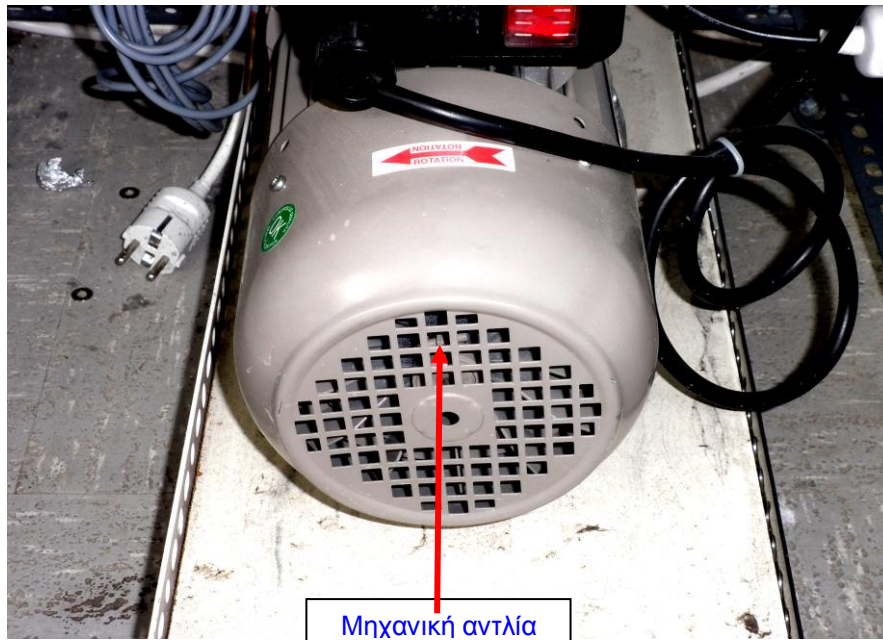


εμπλουτισθεί το εναποτιθέμενο υμένιο με ιόντα υδρογόνου. Και εδώ ο χρόνος έναρξης των παλμών εντός του αντιδραστήρα και ο αριθμός των παλμών είναι προγραμματιζόμενος μέσω του υπολογιστή, η δε εκκίνηση γίνεται χειροκίνητα για πιο καλό έλεγχο. Το περιβάλλον που δημιουργούμε εντός του αντιδραστήρα με το αέριο που εισαγάγαμε από την πρώτη γραμμή και ο αριθμός των παλμών αλλά και η χρονική διάρκεια παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των υμενίων ανάλογα με το υλικό του νήματος που είναι εξοπλισμένο το σύστημα μας.

#### 4.4 Σύστημα φόρτωσης-εκφόρτωσης των δειγμάτων

Ο αντιδραστήρας όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε μας δίνει την δυνατότητα εσωτερικού καθαρισμού του χώρου μέσω ροής αζώτου και εκροής του μέσω ενός αγωγού που βρίσκεται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Τα δείγματα τοποθετούνται χειροκίνητα και με την χρήση των απαραίτητων γαντιών μέσα στον αντιδραστήρα πάνω στην αλουμινένια βάση. Μεταξύ του ανοξειδωτού καπακιού φόρτωσης και του αντιδραστήρα παρεμβάλλεται και ένας ελαστικός δακτύλιος φραγής (o-ring) για την στεγανοποίηση του θαλάμου. Η διαδικασία εκφόρτωσης είναι η αντίστροφη.

#### 4.5 Το σύστημα εξόδου αερίων



**Σχήμα 4-7:** Η μηχανική αντλία του συστήματος (ΘN-ALD) για την επίτευξη χαμηλών πιέσεων

Η απαίτηση σταθερών χαμηλών πιέσεων (<10Torr) καθώς και η ανάγκη πρόσκαιρης και

ελεγχόμενης εκκένωσης ανεπιθύμητων αερίων σε ένα σύστημα ΕΛΥ-ΘΝ, μας οδηγεί σε χρήση αντλιών Σχήμα 4-7 ή και συνδυασμό αυτών. Όσον αφορά τον δικό μας αντιδραστήρα, το σύστημα κενού αποτελείται από μια μηχανική αντλία, (Σχήμα 4-7) που οδηγεί σε κενά της τάξης των  $10^{-2}$  Torr.

## **4.6 Συστήματα ελέγχου**

### **4.6.1 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας**

Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό τμήμα. Η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω μιας επίπεδης αντίστασης 200Ω, 300W που είναι τοποθετημένη μέσα στην αλουμινένια βάση πάνω στην οποία τοποθετούνται τα δείγματά μας. Η θέρμανση πρέπει να είναι ομοιόμορφη γι αυτό το σκοπό είναι απαραίτητη η σωστή κατασκευή της αντίστασης που πρέπει να έχει και το απαιτούμενο σχήμα. Ένα θερμοζεύγος μετράει τη θερμοκρασία που έχουμε πάνω στη βάση ακριβώς κάτω από τα δείγματα. Αναμένεται λοιπόν μία απόκλιση ανάμεσα στη πραγματική θερμοκρασία πάνω στο υπόστρωμα και της ένδειξης του θερμοζεύγους που δεν είναι μεγάλη δεδομένης της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας του πυριτίου, που συνήθως χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα. Ο έλεγχος και η επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας γίνεται με τη βοήθεια ενός αυτόματου ελεγκτή θερμοκρασίας EURO THERM (Σχήμα 4-4) ο οποίος μέσω της ανάδρασης που παίρνει από το θερμοζεύγος στη βάση ελέγχει το ρεύμα που θα δώσει στην αντίσταση.

### **4.6.2 Σύστημα ελέγχου πίεσης**

Η βασική πίεση μέσα στον αντιδραστήρα επιτυγχάνεται μέσω μιας αυτόματης βάνας βελόνας (Σχήμα 4-1) που επιτρέπει την είσοδο στον αντιδραστήρα μιας ροής είτε  $N_2$  ή FG ή  $H_2$  ή και σε σπάνιες περιπτώσεις  $O_2$ . Η βασική πίεση (Σχήμα 4-6) καθορίζει και το περιβάλλον της εναπόθεσης (αν είναι δηλαδή οξειδωτικό ή αναγωγικό).



**Σχήμα 4-8:** Απεικόνιση ολόκληρου του πρωτότυπου συστήματος (ΘN-ALD)

#### **4.7 Διαδικασία εναπόθεσης**

Πριν την εισαγωγή του δισκιδίου στον αντιδραστήρα προηγείται, όπου είναι εφικτό, ο καθαρισμός του. Σκοπός του καθαρισμού είναι η απομάκρυνση των προσμίξεων από την επιφάνεια του δισκιδίου, οι οποίες προέρχονται από το περιβάλλον ή από άλλες διαδικασίες που έχουν προηγηθεί. Οι επιφανειακές προσμίξεις διακρίνονται στις ακόλουθες [91]:

- ❖ Σε σωματίδια, που προέρχονται κυρίως από τον αέρα του εργαστηρίου.
- ❖ Σε οργανικές προσμίξεις, κυριότερη πηγή των οποίων είναι ο άνθρωπος.

- ❖ Σε μεταλλικές προσμίξεις που προέρχονται κυρίως από τον εξοπλισμό του εργαστηρίου, π.χ. μεταλλικές λαβίδες.

Υπάρχουν αρκετοί μέθοδοι καθαρισμού στην Μικροηλεκτρονική. Οι κυριότερες είναι ο καθαρισμός piranha και ο καθαρισμός RCA [92]. Τόσο ο καθαρισμός piranha όσο και ο καθαρισμός RCA χρησιμοποιούν επικίνδυνα χημικά για την ανθρώπινη υγεία, γι' αυτό ο χειριστής πρέπει να λαμβάνει όλα τα μέτρα ασφαλείας που προβλέπει ο κανονισμός του εργαστηρίου. Οι διαδικασίες αυτές καθαρισμού χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται υψηλή καθαρότητα (κυρίως τότε γίνεται χρήση της RCA). Όπου οι απαιτήσεις καθαρότητας δεν είναι τόσο υψηλές μπορούν να χρησιμοποιηθούν πιο απλοϊκοί τρόποι όπως η εμβάπτιση του δείγματος σε διάλυμα ακετόνης και χρήση υπερήχων για κάποια λεπτά. Αμέσως μετά ακολουθεί πλύσιμό του με προπανόλη και απιονισμένο νερό.

Το δείγμα έπειτα από αυτήν την διαδικασία καθαρισμού μεταφέρεται και φορτώνεται στον αντιδραστήρα. Ακολουθεί η διαδικασία του κενού που έχει ως σκοπό την απομάκρυνση από τον αντιδραστήρα των σωματιδίων που εκροφούνται από την επιφάνεια των δισκιδίων λόγω της χαμηλής πίεσης. Η κατώτατη τιμή πίεσης (Σχήμα 4-6) εντός του αντιδραστήρα, πριν την έναρξη της διαδικασίας εναπόθεσης, αποτελεί σημαντική παράμετρο όσον αφορά το ζήτημα καθαρότητας και της ποιότητας του υμενίου. Η κατώτατη αυτή τιμή πίεσης είναι περίπου 20-30mTorr με βάση τις δυνατότητες της μηχανικής μας αντλίας. Αν δεν επιτευχθεί αυτή η τιμή πίεσης πριν την έναρξη της εναπόθεσης τότε μέσω των γραμμών μεταφοράς περνάμε άζωτο στο σύστημά μας για κάποια λεπτά (10-15min). Έπειτα διακόπτουμε την παροχή αζώτου στον αντιδραστήρα και ξανά ελέγχουμε την αρχική τιμή πίεσης στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή κατώτατης πίεσης.

Όταν γίνει αυτό τότε ακολουθεί το βήμα ελέγχου για τυχόν διαρροές. Σε λειτουργία κατώτατης πίεσης όπου βρισκόμαστε απομονώνουμε το σύστημά μας από την αντλία κλείνοντας τη βάνα τύπου πεταλούδας. Αν η πίεση μέσα σε ένα λεπτό ανέβει ελάχιστα (μερικά mTorr) είμαστε έτοιμοι να συνεχίσουμε αλλιώς η διαδικασία αρχίζει από την αρχή. Όταν επιτευχθεί η κατώτατη πίεση διοχετεύουμε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα από την πρώτη γραμμή το αέριο για τη δημιουργία του περιβάλλοντος που επιθυμούμε για την εναπόθεση. Έτσι η πίεση ανεβαίνει από την κατώτατη τιμή (20-30mT) στην βασική πίεση θαλάμου (50-80mT) Σχήμα 4-6) και σταθεροποιείται αυτόματα. Στη συνέχεια ανάβουμε το νήμα για ορισμένο χρόνο, ανάλογα με το πάχος του υμενίου που επιθυμούμε. Στο τέλος της διαδικασίας σταματάμε τη ροή του ρεύματος στο νήμα και διοχετεύουμε από την πρώτη γραμμή άζωτο μέσα στον αντιδραστήρα

ώστε να εξισορροπηθεί η πίεση του αντιδραστήρα με την ατμοσφαιρική ώστε να μπορούμε να εκφορτώσουμε το δείγμα.

#### 4.8 Χαρακτηρισμός συστήματος, πρώτα αποτελέσματα

Πιο πάνω έγινε η περιγραφή του πρωτότυπου συστήματος (ΘN-ALD) το οποίο κατασκευάσαμε στο εργαστήριο λεπτών υμενίων του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής. Μετά το πέρας της κατασκευής και κυρίως της συναρμολόγησης του συστήματος έπρεπε να λάβει χώρα ο χαρακτηρισμός του. Σε πρώτη φάση έγινε η βαθμονόμηση του συστήματος σε σχέση με την πίεση και τη θερμοκρασία του νήματος. Στη συνέχεια έγιναν πάρα πολλές προσπάθειες και δοκιμές για την εύρεση των συνθηκών κάτω από τις οποίες η εκτέλεση των εναποθέσεων θα ήταν εφικτή και επαναλαμβανόμενη. Σχεδιάστηκαν λοιπόν πειράματα λαμβάνοντας υπόψη:

- ❖ Τη θερμοκρασία του νήματος
- ❖ Το περιβάλλον στο οποίο θα πραγματοποιηθούν οι εναποθέσεις
- ❖ Ο χρόνος εναπόθεσης
- ❖ Την κατώτατη και την βασική πίεση (πίεση εναπόθεσης) του αντιδραστήρα
- ❖ Τον αριθμό των παλμών, το ύψος και το είδος των αερίων ( $O_2$ ,  $H_2$ , FG)
- ❖ Τον χρόνο μετά το πέρας των παλμών και
- ❖ Την θερμοκρασία υποστρώματος.

Όταν λοιπόν αυτές οι παράμετροι προσδιορίστηκαν έγινε ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, αναλύσεις και γενικά προχωρήσαμε στο χαρακτηρισμό των υμενίων.

Οι δοκιμές για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών για την επίτευξη αλλά και την βελτιστοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης ήταν παρά πολλές, εδώ όμως αλλά και στα επόμενα κεφάλαια παραθέτουμε τα πιο σημαντικά και αξιόλογα αποτελέσματα.

##### 4.8.1 Μεταβολή του πάχους ανάπτυξης των υμενίων

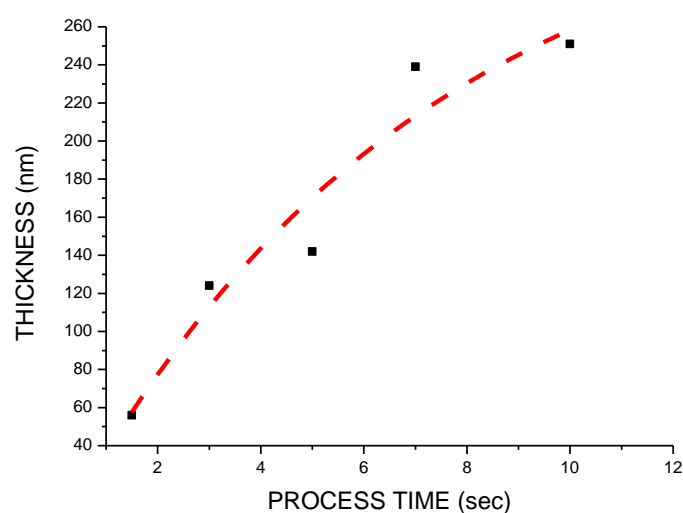
Για τη ανάπτυξη των υμενίων χρησιμοποιήθηκε πυρίτιο τύπου  $P^+$  1-2  $\Omega\text{cm}$  στο οποίο έγινε καθαρισμός piranha. Ακολούθησε ο τεμαχισμός και η τοποθέτηση στο εσωτερικό του

αντιδραστήρα ακολουθώντας τους κανόνες εναπόθεσης και του σχεδιασμού του πειράματος. Ο σχεδιασμός περιελάμβανε μία σειρά δειγμάτων με τις εξής συνθήκες. Τοποθετήσαμε εντός του αντιδραστήρα ένα νήμα βολφραμίου ή μολυβδαινίου με τη θερμοκρασία υποστρώματος να παραμένει στους 25 βαθμούς κελσίου, η θερμοκρασία του νήματος στους 660 βαθμούς κελσίου, η πίεση στα 50-80mT, σε περιβάλλον O<sub>2</sub> χωρίς παλμούς, με μεταβολή του χρόνου εναπόθεσης όπως φαίνεται στον πίνακα 4-1 και παρακολουθούμε την αύξηση του πάχους των υμενίων.

Πίνακας δειγμάτων MoO<sub>3</sub> που παρήχθησαν με εναπόθεση από νήμα μολυβδαινίου (Mo) σε περιβάλλον O<sub>2</sub> χωρίς παλμούς αερίων με μεταβολή του χρόνου εναπόθεσης.

M-210	MoO <sub>3</sub> /1,5sec, O <sub>2</sub> , P=80mT, T <sub>N</sub> =660 <sup>0</sup> C 56nm, T <sub>Y</sub> =25 <sup>0</sup> C
M-211	MoO <sub>3</sub> /3sec, O <sub>2</sub> , P=80mT, T <sub>N</sub> =660 <sup>0</sup> C 124nm, T <sub>Y</sub> =25 <sup>0</sup> C
M-212	MoO <sub>3</sub> /5sec, O <sub>2</sub> , P=80mT, T <sub>N</sub> =660 <sup>0</sup> C 124nm, T <sub>Y</sub> =25 <sup>0</sup> C
M-213	MoO <sub>3</sub> /7sec, O <sub>2</sub> , P=80mT, T <sub>N</sub> =660 <sup>0</sup> C, 239nm, T <sub>Y</sub> =25 <sup>0</sup> C
M-214	MoO <sub>3</sub> /10sec, O <sub>2</sub> , P=80mT, T <sub>N</sub> =660 <sup>0</sup> C 251nm, T <sub>Y</sub> =25 <sup>0</sup> C

Πίνακας 4-1



**Σχήμα 4-10:** Μεταβολή του πάχους ανάπτυξης των υμενίων σε σχέση με το χρόνο

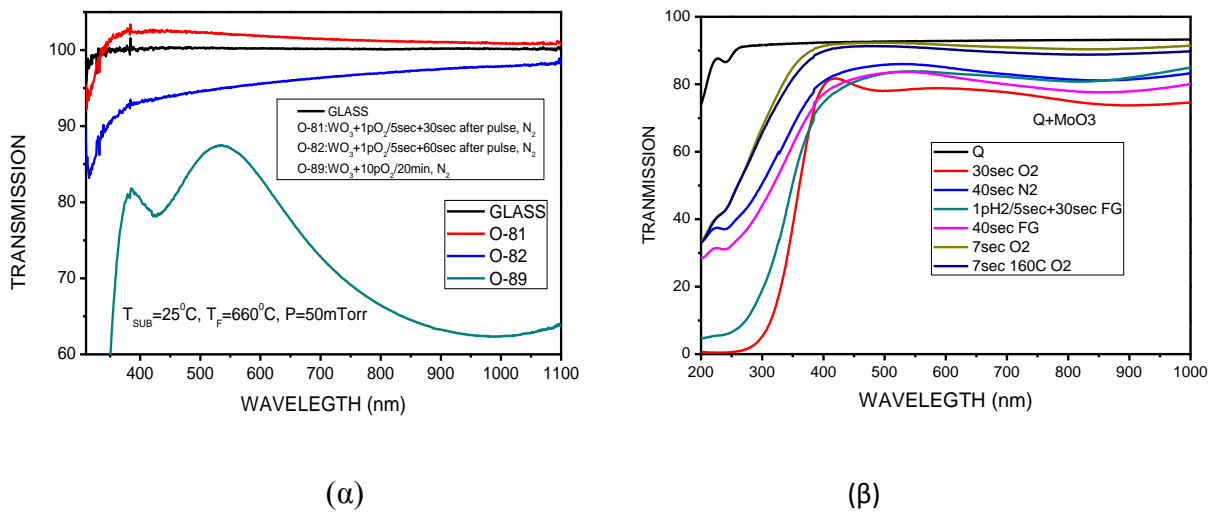
Στο Σχήμα 4-10 δίνεται η μεταβολή του πάχους των υμενίων. Παρακολουθούμε πως



επιρεάζεται η ανάπτυξη του πάχους των υμενίων σε σχέση με τον χρόνο εναπόθεσης επιβεβαιώνοντας πλήρως τον σχεδιασμό μας. Τα πάχη αυτά επαληθεύτηκαν και με μετρήσεις από ελλεισομετρία.

#### 4.8.2 Διαπερατότητες των υμενίων

Στο Σχήμα 4-11(α) φαίνονται οι διαπερατότητες υμενίων που παρασκευάστηκαν με παλμούς  $O_2$  σε περιβάλλον  $N_2$ .



**Σχήμα 4-11:**(α) Καταγεγραμμένες διαπερατότητες υμενίων  $WN-WO_3$  και (β)  $WN-MoO_3$  που εναποτέθηκαν σε διαφορετικά πάχη σε υποστρώματα γυαλιού.

Παρατηρείται-Σχήμα 4-11(α)-ότι το υμένιο  $WN-WO_x$  με κωδικό O-81 είναι πιο διαφανές από εκείνο του υποστρώματος. Επιπλέον, όπως βλέπουμε στο διάγραμμα, τα φάσματα των υμενίων  $WN-WO_x$  με κωδικό O-81 και O-82 δεν παρουσιάζουν κροσσούς συμβολής γεγονός που δείχνουν ότι ο δείκτης διάθλασης των υμενίων είναι κοντά σε αυτόν του υποστρώματος. Μάλιστα το δείγμα O-81 έχει μεγαλύτερη διαπερατότητα από το σκέτο γυαλί που δείχνει ότι ο δείκτης διάθλασης του δείγματος αυτού είναι χαμηλότερος από αυτόν του γυαλιού.

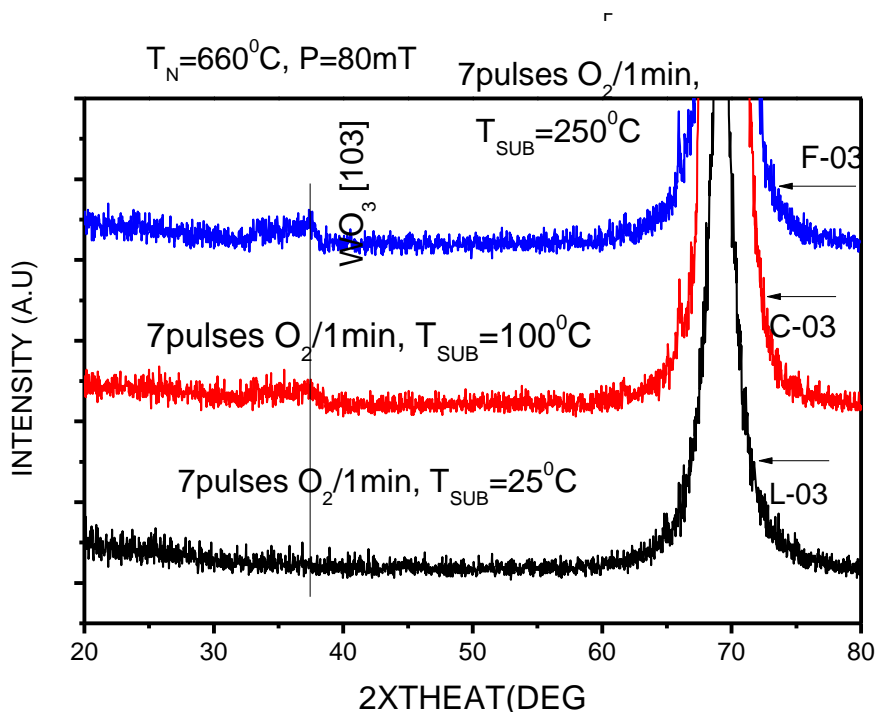
Το παχύτερο από τα δείγματα (O-89) με πάχος περίπου  $5\mu m$  παρουσιάζει λίγους κροσσούς συμβολής. Τα παραπάνω αποδίδονται στον μικρό δείκτη διάθλασης (περίπου 1,35) και στην υψηλή οπτική του ποιότητα χωρίς απώλειες φωτός λόγω διάχυσης. Έτσι για τα κρυσταλλικά

κυρίως υμένα  $WO_x$  που έχουν μορφή νανοκολώνων, συμπεραίνεται ότι η υψηλή οπτική διαπερατότητα οφείλεται στην παρουσία κενών χώρων (voids) μέσα στον όγκο τους, που σχετίζεται βέβαια με την μικροδομή στους.

Παρόμοια αποτελέσματα με τα υμένα του  $WO_3$  έχουμε και με τα υμένα του  $MoO_3$  Σχήμα 4-11(β). Παρατηρούμε ότι ο δείκτης διάθλασης του υμενίου των 7sec είναι πολύ κοντά σε αυτόν του υποστρώματος που δείχνει υψηλής ποιότητας υμένο.

#### 4.8.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στη δομή των υμενίων βολφραμίου

Στα αρχικά δείγματα έγινε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X για τον καθορισμό της δομής τους τα δε αποτελέσματά δείχνονται στο Σχήμα 4-12. Εδώ έχουμε τρία υμένα που πραγματοποιήθηκαν με τις ίδιες συνθήκες αλλά με διαφορετική θερμοκρασία υποστρώματος. Παρατηρούμε ότι στο πρώτο δείγμα που παρασκευάστηκε με θερμοκρασία υποστρώματος στους 25 βαθμούς κελσίου είναι εντελώς άμορφο. Το δεύτερο υμένο που παρασκευάστηκε στους 100 βαθμούς κελσίου αρχίζει να κρυσταλλώνει παρουσιάζοντας κορυφή που αντιστοιχεί σε οξείδιο του βολφραμίου και είναι  $WO_3$  [1 0 3].



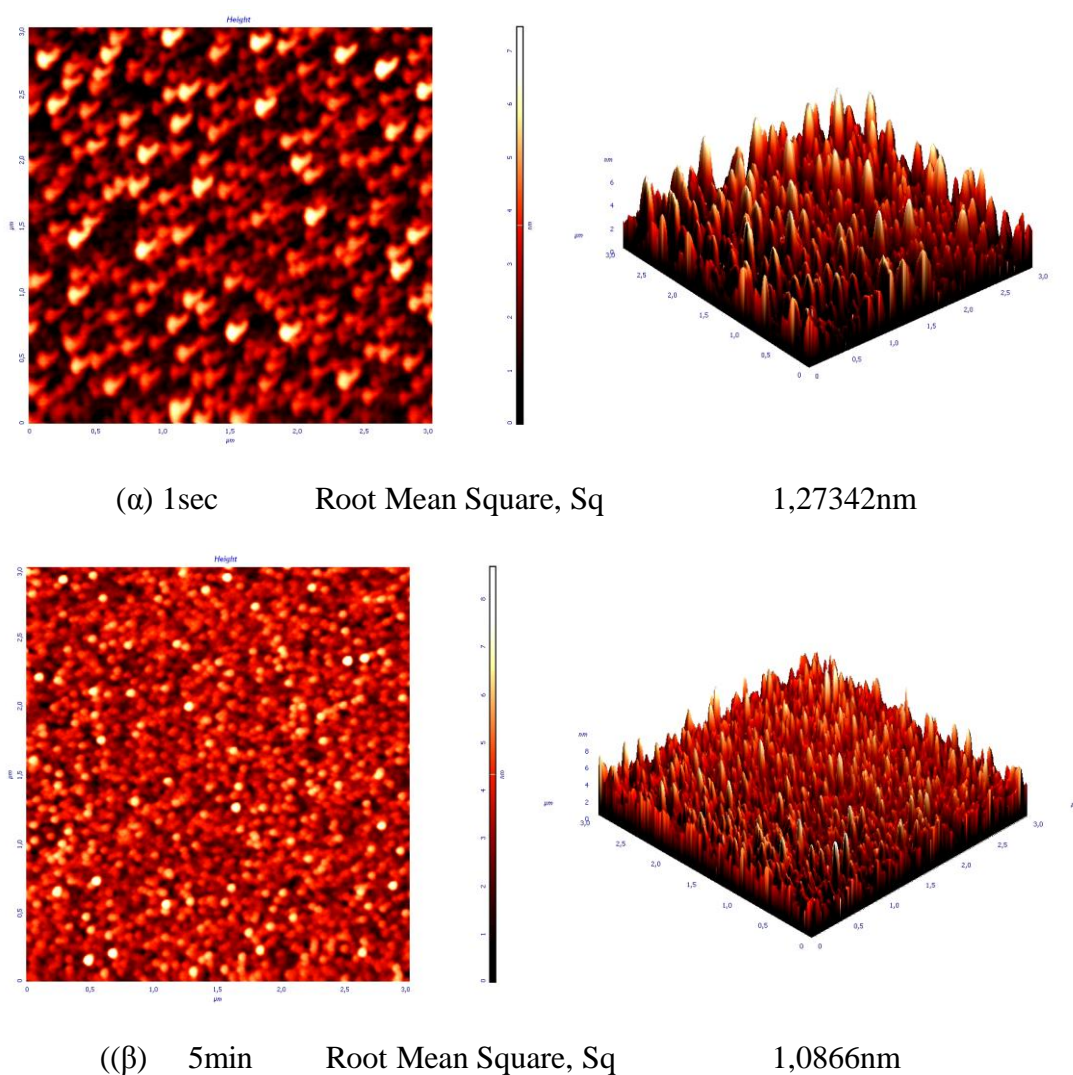
Σχήμα 4-12: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X



Το τρίτο υμένιο που παρασκευάστηκε με θερμοκρασία υποστρώματος 250 βαθμούς κελσίου παρατηρούμε πιο ενισχυμένη την κορυφή  $WO_3 [1 0 3]$ . Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία νήματος στους 660 βαθμούς κελσίου με πίεση 80mT σε περιβάλλον αζώτου με επτά παλμούς  $O_2$  ανά 1 λεπτό. Στη συνέχεια, έγινε προσπάθεια ελέγχου του πάχους των υμενίων με διαφορετικούς σχεδιασμούς πειραμάτων.

#### 4.8.4 Μορφολογία των υμενίων βολφραμίου ή μολυβδαινίου

Τα πρώτα υμένια Μολυβδαινίου είχαν την παρακάτω μορφολογία όπως φαίνεται από την μικροσκοπία ατομικής δύναμης στο Σχήμα 4-13 (α) και (β).

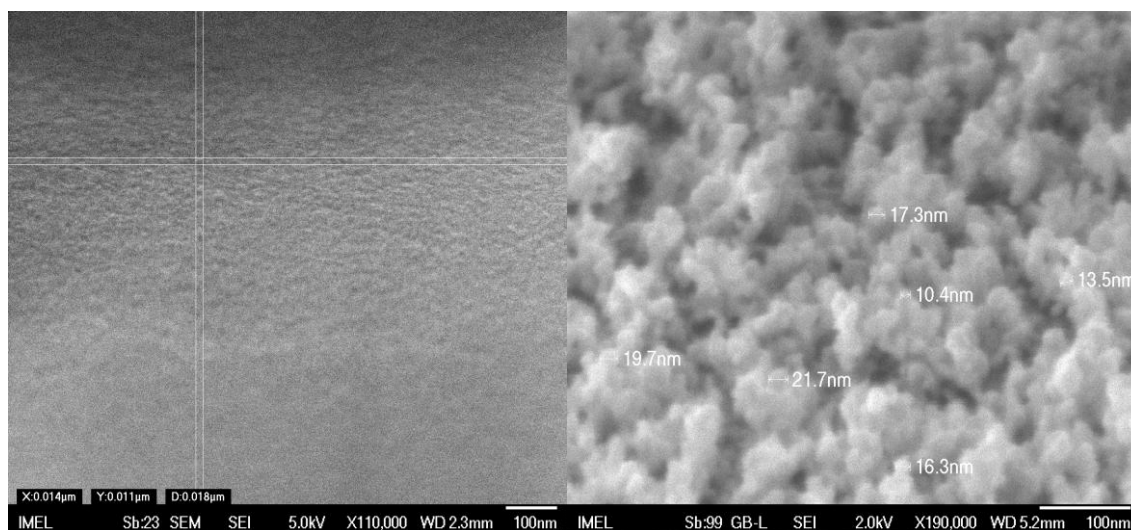


**Σχήμα 4-13:** (α) και (β) Μικρογραφίες ατομικής δύναμης .

Τα υμένια του σχήματος 4-13(α) παρασκευάστηκαν σε περιβάλλον forming gas, με

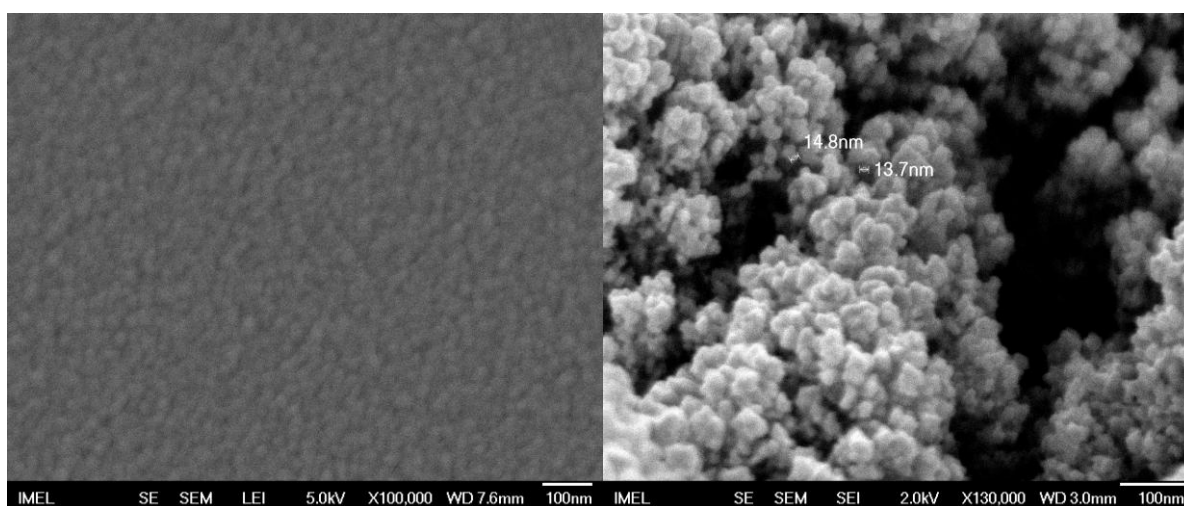
θερμοκρασία νήματος στους 660 βαθμούς κελσίου, θερμοκρασία υποστρώματος στους 25 βαθμούς κελσίου, με βασική πίεση αντιδραστήρα στα 50mT και χρόνο εναπόθεσης για το Σχήμα 4-12(α) στο 1sec και για το Σχήμα 4-13(β) στα 5min. Από την ανάλυση των πληροφοριών που προέκυψαν από τις παραπάνω μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι η τραχύτητα RMS μειώνονται με το χρόνο εναπόθεσης.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν υμένα τόσο βολφραμίου Σχήμα 4-14, όσο και μολυβδαινίου Σχήμα 4-15 με διάφορες συνθήκες εναπόθεσης όπως το περιβάλλον εναπόθεσης



$WO_3/30\text{sec}$ ,  $P=50\text{mT}$ ,  $T_N=660^{\circ}\text{C}$ ,  $N_2$

$WO_3+1pO_2/5\text{sec}+30\text{sec}$ ,  $N_2$

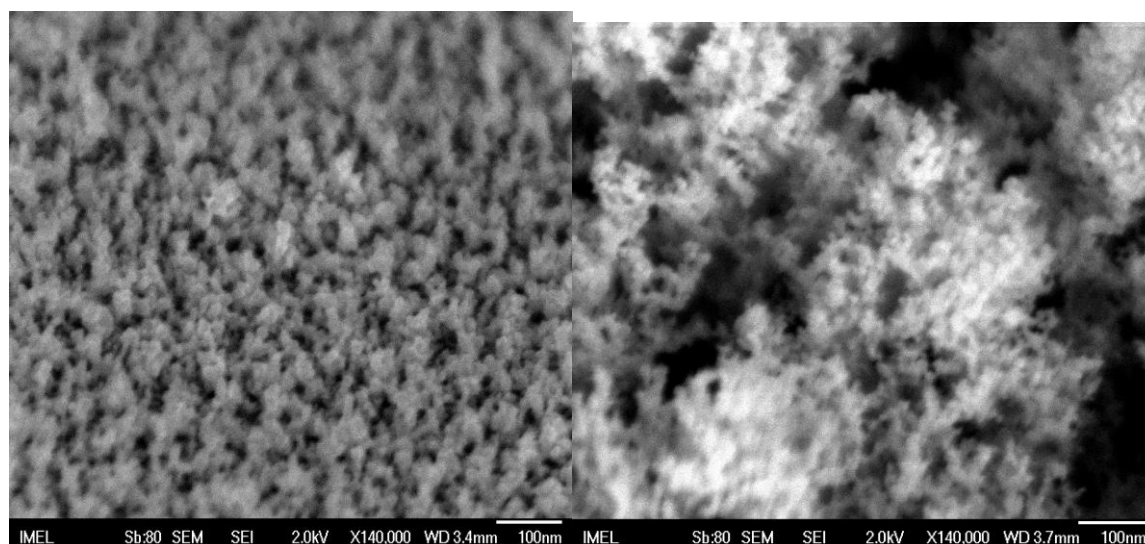


$WO_3+5pH_2/12\text{min}$ ,  $N_2$

$WO_3+2pO_2/5\text{sec}+60\text{sec}$ , FG

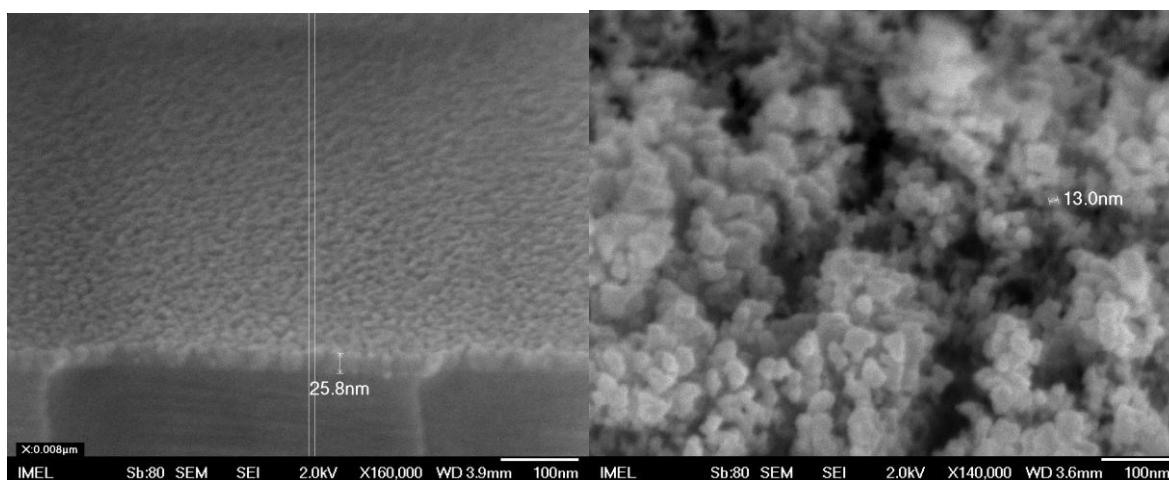
**Σχήμα 4-14:** Μικρογραφίες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης για υμένα βολφραμίου παρασκευασμένα σε διάφορες συνθήκες.

ο χρόνος εναπόθεσης ή ο αριθμός των παλμών και τα παραπάνω υμένια χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης και παρατηρήσαμε πως μπορούμε να κατασκευάσουμε υμένια από μερικά νανόμετρα (nm) έως και μερικά μικρομέτρα ( $\mu\text{m}$ ).



$\text{MoOx}+1\text{pH}_2/5\text{sec}+5\text{sec}, \text{N}_2, 18\text{nm}$

$\text{MoOx}+1\text{pO}_2/5\text{sec}+5\text{sec}, \text{N}_2, 848\text{nm}$



$\text{MoOx}+1\text{pH}_2/5\text{sec}+30\text{sec}, \text{N}_2, 13\text{nm}$

$\text{MoOx}+1\text{pO}_2/5\text{sec}+30\text{sec}, \text{N}_2, 1139\text{nm}$

**Σχήμα 4-15:** Μικρογραφίες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης για υμένια Μολυβδαινίου παρασκευασμένα σε διάφορες συνθήκες.

Επίσης παρατηρούμε υμένια με πολύ λεπτούς κόκκους και άλλα να σχηματίζουν συσσωματώματα δίνοντας άλλους μεγαλύτερους. Συγκεκριμένα το πιο λεπτόκοκκο υμένιο ήταν

αυτό που δημιουργήθηκε με χρόνο εναπόθεσης στο 1sec και περιβάλλον καθαρού H<sub>2</sub> και το πιο παχύ αυτό που δημιουργήθηκε με χρόνο εναπόθεσης 5min και σε περιβάλλον O<sub>2</sub>.

#### 4.8.5 Ομοιομορφία εναποτιθέμενων υμενίων

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που έπρεπε να μελετηθεί ήταν η ομοιομορφία πάχους των παραγόμενων υμενίων. Έτσι σχεδιάστηκε το εξής πείραμα. Πήραμε ένα δισκίο πυριτίου τριών ιντσών και αφού του κάναμε καθαρισμό piranha το κόψαμε ακριβώς στη μέση και το τοποθετήσαμε στη βάση του αντιδραστήρα κάτω από το νήμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-16.

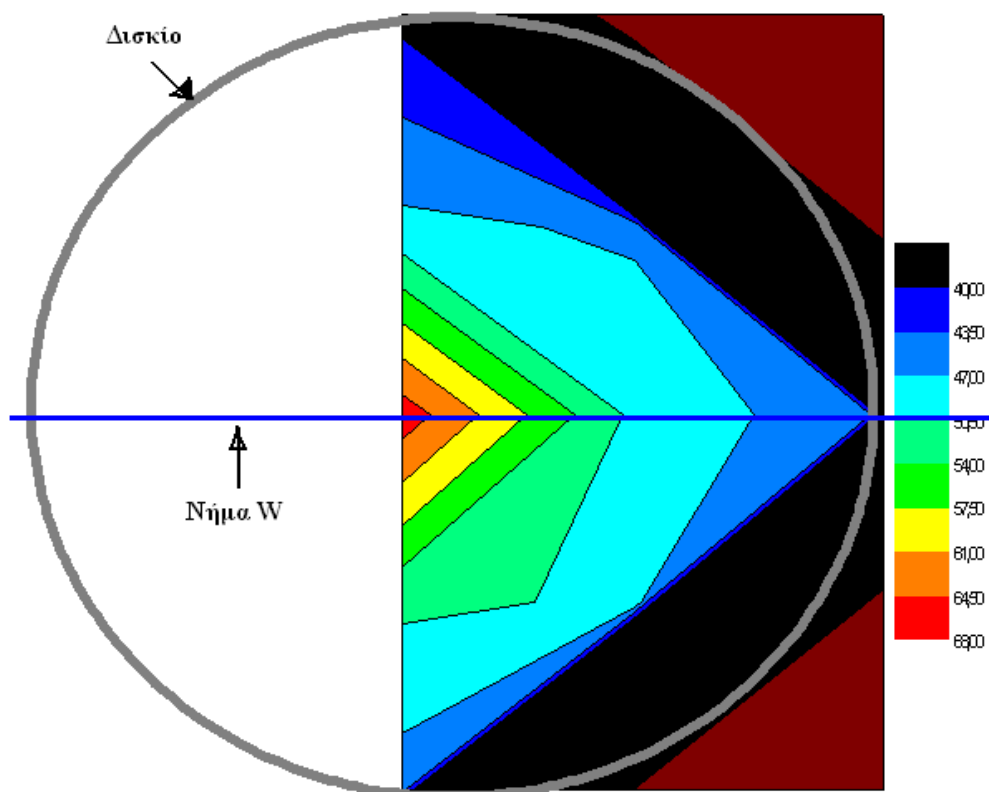
Μία σημαντική παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι το WO<sub>3</sub> έχει εναποτεθεί σε όλη την έκταση του μισού δισκιδίου τριών ιντσών που τοποθετήσαμε στη βάση του αντιδραστήρα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό και δείχνει το σωστό τρόπο λειτουργίας του συστήματος και τις συνθήκες εναπόθεσης. Δεν είναι και το πιο εύκολο ή αυτονόητο πράγμα να εναποτεθεί ένα υμένιο βολφραμίου σε τόση μεγάλη επιφάνεια από ένα πρωτότυπο εργαστηριακό σύστημα εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Συνήθως στα περισσότερα πρωτότυπα συστήματα εργαστηρίου για εναπόθεση λεπτών υμενίων από θερμαινόμενο νήμα σε χαμηλή πίεση τα δείγματα που χρησιμοποιούνται είναι πολύ μικρότερου μεγέθους. Βέβαια αυτό που έπρεπε να ελεγχθεί ήταν και η ομοιομορφία στο πάχος που είχαν τα παραπάνω δείγματα. Χωρίσαμε λοιπόν το δισκίο σε εννέα ζώνες σύμφωνα με τα χρώματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-16 και μετρήσαμε με το ελλειψόμετρο τα πάχη. Τα αποτελέσματα τα παραθέτουμε στον πίνακα 4-2.

Ζώνη	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Πάχος (nm)	68	64,5	61	57,5	54	50	47	43,5	40
Απόκλιση %	0	5,89	10,3	16	20,59	26,48	30,89	36,68	41,18

Πίνακας 4-2

Παρατηρούμε πως η τελευταία ζώνη έχει απόκλιση από την πρώτη 41,18% στο πάχος του υμενίου το οποίο θεωρείται για εργαστηριακά υμένια πάρα πολύ μεγάλο. Στη δεύτερη και την

τρίτη ζώνη η απόκλιση θεωρείται ανεκτή και μέσα στα πλαίσια του στατιστικού λάθους. Τα πειράματά μας τα πραγματοποιήσαμε στην πρώτη ζώνη.



Σχήμα 4-16: Διακύμανση του πάχους του υμενίου WO<sub>3</sub> πάνω στο δισκίο Si.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΗΜΑ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ

#### 5.1. Εισαγωγή

Από την απαρχή της ανάπτυξης των οργάνων με δέσμη ηλεκτρονίων, παρατηρήθηκε ότι με τη θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου σε κενό, ένα λεπτό αγωγίμο στρώμα εναποτίθεται στα εσωτερικά τοιχώματα παρέχοντας μια πολύ καλή βαθμιαία επικάλυψη και αγωγιμότητα που εξαρτώνται από την πίεση του θαλάμου και μειώνονται σε σχέση με αυτήν [93]. Αυτό το στρώμα σχηματίζεται από την εξάχνωση του αυτοφυούς (native) οξειδίου του βολφραμίου που έχει σχηματιστεί στο νήμα του οποίου η τάση ατμών είναι υψηλότερη από αυτή του μετάλλου σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών [94]. Επίσης, υμένα οξειδίων και άλλων μετάλλων, όπως αυτή του Mo και του Ta, έχουν εναποτεθεί με αυτή τη μέθοδο [95-97]. Τα τελευταία χρόνια τα υμένα οξειδίων μετάλλων θερμαινόμενου νήματος (ΘN-MO) W και Mo, που έχουν εναποτεθεί σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1100°C, έχουν προσελκύσει πολύ μεγάλη προσοχή γιατί βρέθηκαν σ' αυτές δομικά χαρακτηριστικά όπως στήλες, σωλήνες, βελόνες, κλπ σε διαστάσεις νανοκλίμακας [98-106]. Έχει αποδειχθεί [94], πως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες νήματος, έως και 900°C, και με πίεση 0,1 Torr σε περιβάλλον N<sub>2</sub>, εναποτέθηκαν εξαιρετικά πορώδη και υψηλής διαφάνειας υμένα στοιχειομετρικού τύπου ΘN-WO<sub>3</sub> με χαμηλό δείκτη διάθλασης, της τάξεως του 1,2 μέσα στο ορατό φάσμα. Σε παρόμοιες θερμοκρασίες νήματος και πίεση 0,01 Torr σε περιβάλλον H<sub>2</sub> εναποτέθηκαν υπο-στοιχειομετρικά υμένα (με έλλειψη οξυγόνου που περιγράφηκαν σαν: ΘN-WO<sub>x</sub> με x<3). Τα υμένα αυτά παρουσίασαν ημι-μεταλλικές ιδιότητες, όπως φάνηκε από τη μελέτη των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους [107].

Τα υμένα οξειδίου του βολφραμίου θερμαινόμενου νήματος με στοιχειομετρία που εξαρτάται από το περιβάλλον εναπόθεσης, εναποτίθενται από τη συμπύκνωση στο υπόστρωμα

του ατμού που σχηματίζεται από την εξάχνωση του επιφανειακού αυτοφυούς οξειδίου που υπάρχει στο μεταλλικό νήμα [94, 107]. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός εναπόθεσης μειώνεται με τον χρόνο και πρακτικά εξαφανίζεται όταν εξαχνώνεται όλο το επιφανειακό αυτοφύες οξείδιο από τα μεταλλικά νήματα, οπότε αυτή η μέθοδος εναπόθεσης περιορίζεται μόνο σε πολύ λεπτά υμένια. Στην περίπτωση υμενίων στοιχειομετρικού  $\Theta\text{N-WO}_3$ , η εισαγωγή  $\text{O}_2$  μέσα στο θάλαμο κατά την εναπόθεση, για την επανοξείδωση του νήματος και την απόκτηση παχύτερων υμενίων, προκαλεί την παραγωγή σκόνης που πέφτει πάνω στο υπόστρωμα οπότε τα παραγόμενα στρώματα παρουσιάζουν σχετικά μικρή προσκόλληση και ομογένεια (εκτός κι αν χρησιμοποιηθούν πολύ σύντομοι χρόνοι απόθεσης της τάξεως των 1-2 δευτερολέπτων). Για υποστοιχειομετρικά υμένια ( $\Theta\text{N-WO}_x$ ) η εισαγωγή του  $\text{O}_2$  επίσης οδήγησε σε πλήρως οξειδωμένα δείγματα μη αποδεκτής ποιότητας. Προκειμένου να ξεπεραστούν τα παραπάνω μειονεκτήματα, σχεδιάσαμε ένα νέο σύστημα εναπόθεσης που παρουσιάζεται στη συνέχεια, στο οποίο μικρές ποσότητες  $\text{O}_2$  εγχέονται στον αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας βάνες με χρόνο απόκρισης 50msec που χρησιμοποιούνται σε σύστημα εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων (Atomic Layer Deposition, ALD). Μ' αυτό τον τρόπο το θερμαινόμενο νήμα W οξειδώνεται ταχύτατα και παράγονται ατμοί οξειδίου του βολφραμίου ακολουθώντας την έγχυση  $\text{O}_2$  (αυτή η αστραπιαία έγχυση προκαλεί μια αιφνίδια αύξηση, “παλμό”, στην πίεση του θαλάμου και γι' αυτό στη συνέχεια χρησιμοποιείται αυτός ο όρος). Έτσι η εναπόθεση συνεχίζεται και δημιουργούνται παχύτερα υμένια οξειδίου του βολφραμίου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η έγχυση παλμών  $\text{H}_2$  πάνω στο θερμαινόμενο νήμα προκαλεί την παραγωγή ατομικού υδρογόνου που διαχέεται στα εναποτιθέμενα υμένια παράγοντας μια νέα οικογένεια υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  εμπλουτισμένων (ντοπαρισμένων) με πρωτόνια (περιγράφονται σαν  $\Theta\text{N-WO}_x\text{:H}$ ,  $x \leq 3$ ). Οι μορφολογικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες αυτών των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  με ή χωρίς την πρόσμιξη πρωτονίων, περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο.

Οι εναποθέσεις έγιναν πάνω σε κομμάτια Si με διαστάσεις  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  κομμένα από δισκία Si και σε ορισμένες περιπτώσεις σε υπόστρωμα από γυαλί ή quartz. Πριν την εναπόθεση τα δείγματα είχαν καθαρισθεί με την μέθοδο Piranha.

## **5.2. Υμένια στοιχειομετρικά $\Theta\text{N-WO}_3$ εναποτιθέμενα σε περιβάλλον $\text{N}_2$ και με έγχυση παλμών $\text{O}_2$ .**

Στο Σχήμα 5-1 απεικονίζεται η μεταβολή του πάχους του υμενίου σε σχέση με το συνολικό χρόνο εναπόθεσης, για υμένια που αναπτύχθηκαν σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  :

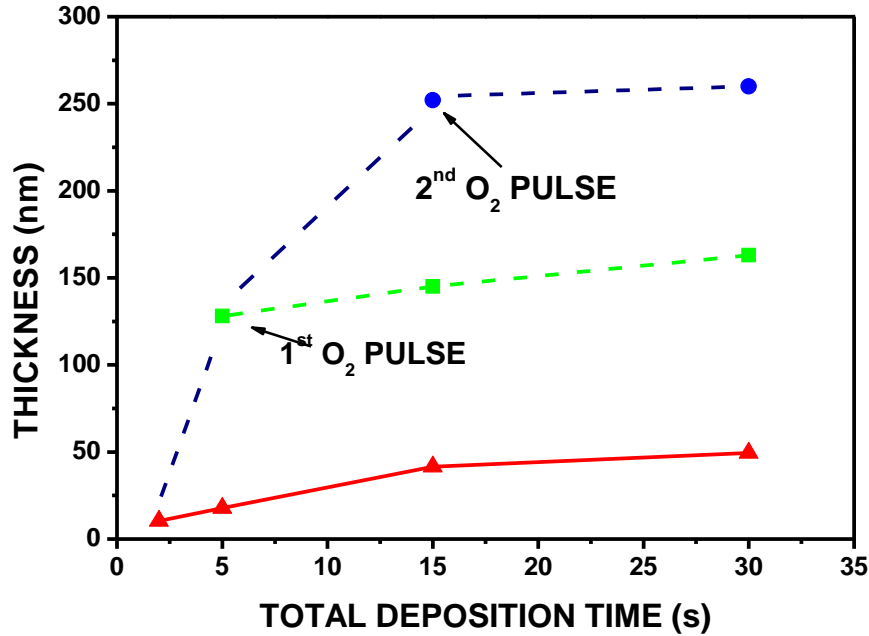
α) χωρίς έγχυση  $\text{O}_2$  [94]

β) με έγχυση ενός παλμού  $\text{O}_2$  μετά από 5 δευτερόλεπτα από το άναμμα του νήματος και

γ) με έγχυση δύο παλμών  $\text{O}_2$  σε 5 και σε 15 δευτερόλεπτα μετά το άναμμα του νήματος.

Σε προηγούμενη εργασία είχε αποδειχθεί ότι σε περιβάλλον  $\text{N}_2$ , σχηματίζονται υμένια στοιχειομετρικού  $\Theta\text{N-WO}_3$ . Ο χρόνος εναπόθεσης ορίζεται ως ο συνολικός χρόνος που φαίνεται στο σχήμα μείον τον χρόνο έγχυσης του τελευταίου παλμού  $\text{O}_2$  στο θάλαμο. Για παράδειγμα, ο χρόνος εναπόθεσης του δείγματος στην άνω δεξιά γωνία του Σχήματος 5-1 είναι 15 δευτερόλεπτα (ήτοι, 30sec, ο συνολικός χρόνος εναπόθεσης που διαβάζεται στον άξονα X, μείον 15sec που είναι η στιγμή που εγχύθηκε ο δεύτερος παλμός  $\text{O}_2$ ). Μπορεί να παρατηρηθεί ότι κάθε παλμός  $\text{O}_2$  προκαλεί ένα άλμα στην καμπύλη μεταβολής του πάχους σε σχέση με το συνολικό χρόνο εναπόθεσης κατά 100nm περίπου. Παρατηρείται, επίσης, ότι και ο χρόνος εναπόθεσης επηρεάζει το ρυθμό εναπόθεσης, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από ότι η έγχυση του  $\text{O}_2$ . Αυτό σχετίζεται με την ταχεία οξειδωση του νήματος W και την επακόλουθη εξάχνωση του οξειδίου του βολφραμίου που έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια, που συμπυκνώνεται στο υπόστρωμα σχηματίζοντας το υμένιο  $\Theta\text{N-WO}_3$ .

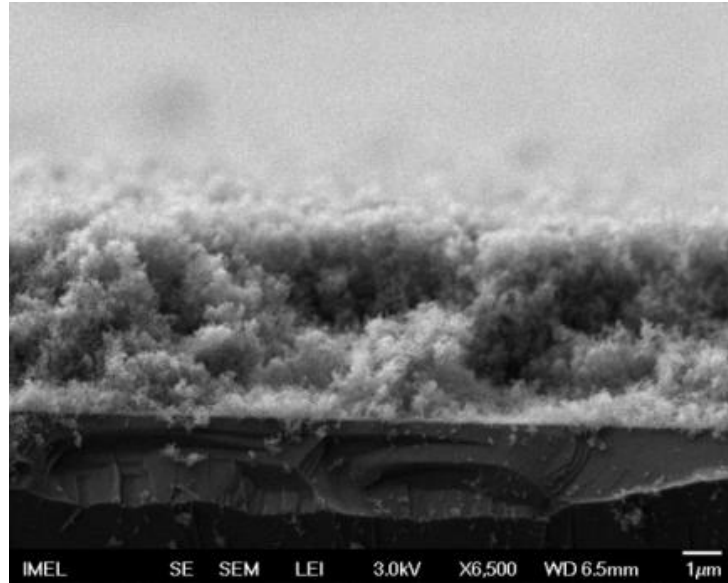




**Σχήμα 5-1:** Καμπύλη μεταβολής του πάχους των υμενίων  $\text{TiN-WO}_3$  με την έγχυση  $\text{O}_2$  ως προς το συνολικό χρόνο εναπόθεσης. Τα στοιχεία χωρίς έγχυση  $\text{O}_2$  έχουν ληφθεί από την αναφορά [94].

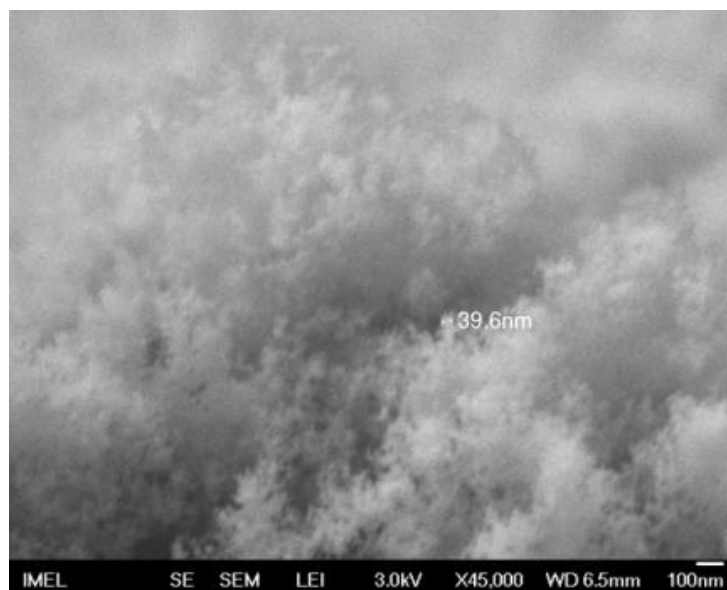
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-1, η εξάχνωση του επιφανειακού οξειδίου του βολφραμίου από το νήμα και κατά συνέπεια το πάχος του υμενίου  $\text{TiN-WO}_3$ , συνεχίζει με τον ίδιο ρυθμό όπως και στην περίπτωση της μη έγχυσης  $\text{O}_2$ .

Στο σχήμα 5-2(α) παρουσιάζεται μια εικόνα SEM που είναι η διατομή του υμενίου  $\text{TiN-WO}_3$  που εναποτέθηκε με έγχυση 10 παλμών  $\text{O}_2$  στον αντιδραστήρα. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι το πάχος του δείγματος είναι γύρω στα  $7\mu\text{m}$  και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι ο συνολικός χρόνος εναπόθεσης ήταν της τάξεων των 7 λεπτών, αυτό οδηγεί σε ρυθμό εναπόθεσης  $1\mu\text{m}/\text{min}$ . Στο Σχήμα 5-2(β) φαίνεται η πορώδης φύση του δείγματος όπου παρατηρείται ότι αποτελείται από δομές με διαστάσεις της τάξεως των  $5\text{-}10\text{nm}$ , παρόμοια με αποτελέσματα που έχουν ήδη αναφερθεί για λεπτότερα υμένια [94].



(α)

**Σχήμα 5-2(α):** Εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από δείγμα  $\text{TiN-WO}_3$  πάχους  $7\mu\text{m}$  που εναποτέθηκε με 15 παλμούς  $\text{O}_2$  σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  όπου φαίνεται η τομή του υμενίου.

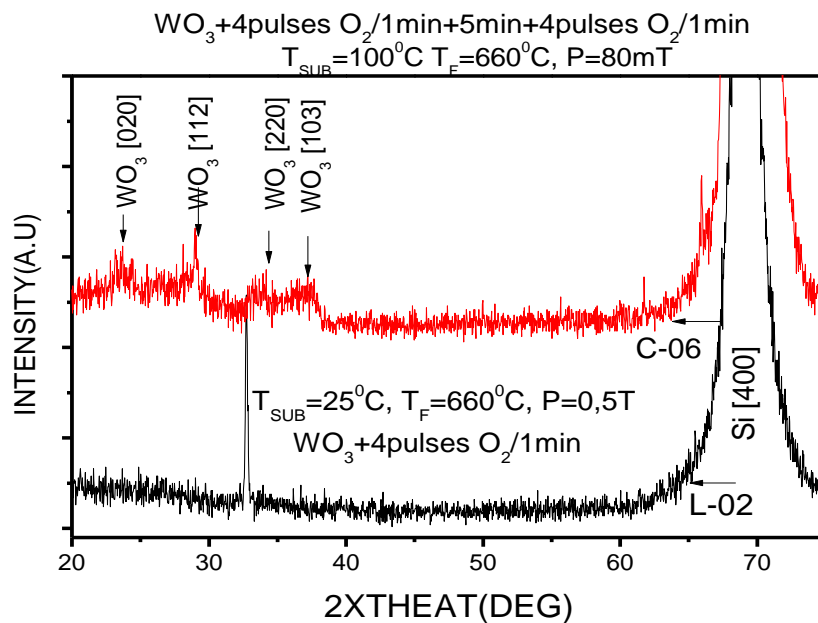


(β)

**Σχήμα 5-2(β):** Εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από δείγμα  $\text{TiN-WO}_3$  πάχους  $7\mu\text{m}$  που εναποτέθηκε με 15 παλμούς  $\text{O}_2$  σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  όπου φαίνεται η νανο-πορώδης φύση του δείγματος.

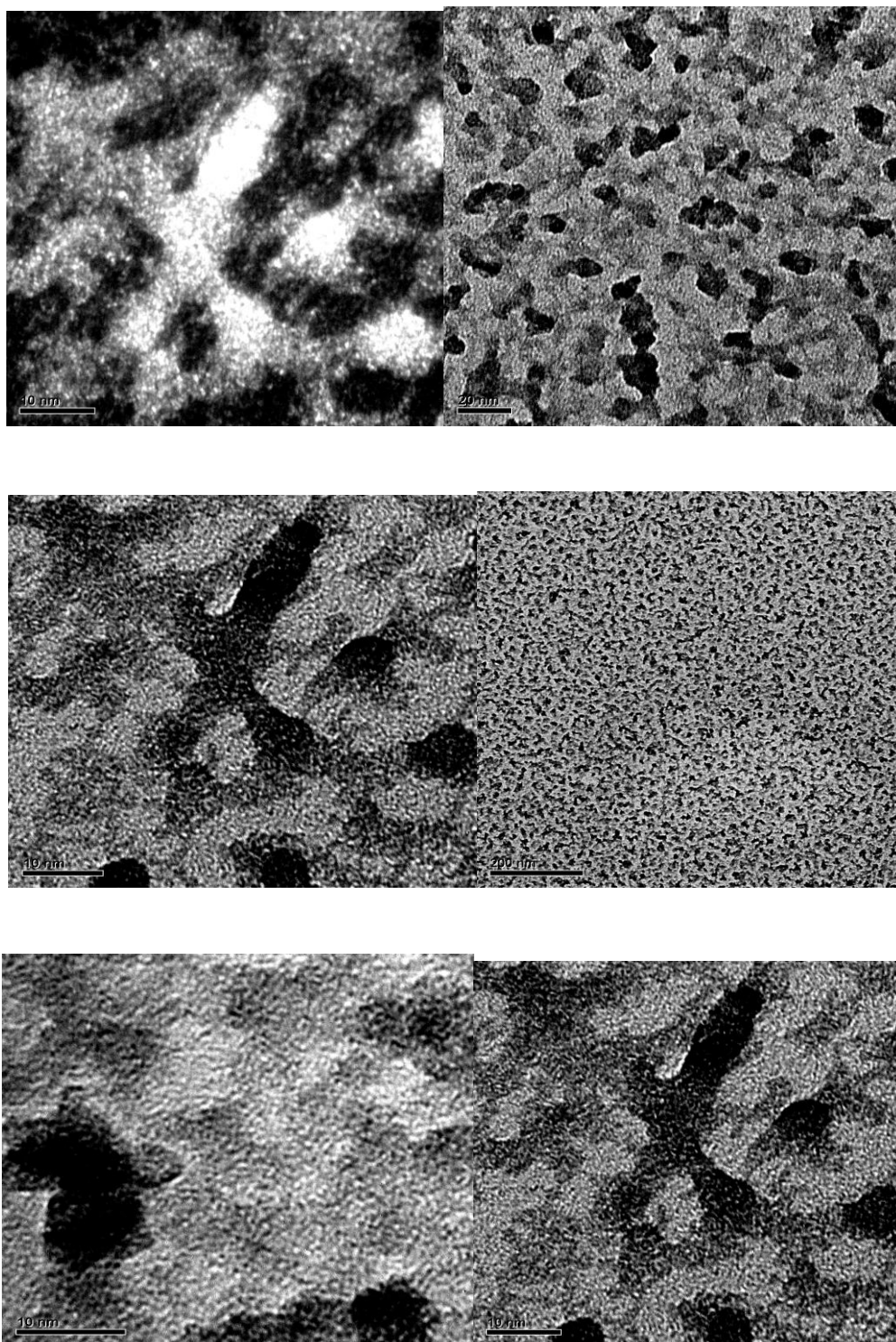
Η ιδιαίτερα πορώδης υφή των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_3$  επιβεβαιώθηκε επίσης από μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, η οποία, όπως και σε λεπτότερα υμένια που εναποτέθηκαν χωρίς έγχυση  $\text{O}_2$  [94], απέδωσε κενά τμήματα της τάξεως του 60%.

Στο Σχήμα 5-3 έχουμε την παρασκευή δύο δειγμάτων. Το δείγμα με κωδικό L-02 παρασκευάστηκε με θερμοκρασία νήματος στους 660 βαθμούς κελσίου και θερμοκρασία υποστρώματος στους 25 βαθμούς κελσίου, πίεση στα 80mT και με τέσσερις παλμούς  $\text{O}_2$  ανά ένα λεπτό και είναι εντελώς άμορφο. Το δεύτερο δείγμα παρασκευάστηκε ως εξής: Σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  και θερμοκρασία υποστρώματος στους 100 βαθμούς κελσίου έγινε έγχυση 4 παλμών  $\text{O}_2$  σε 1 λεπτό. Παραμένοντας το νήμα αναμμένο για 5 λεπτά έγινε ξανά έγχυση 4 παλμών  $\text{O}_2$  για 1 λεπτό. Παρατηρούμε ότι το ενώ το πρώτο δείγμα είναι άμορφο το δεύτερο δείγμα κρυσταλλώθηκε λόγω της θερμοκρασίας παρουσιάζοντας κορυφές που αντιστοιχούν σε οξείδια του βολφραμίου και είναι τα:  $\text{WO}_3$  [020],  $\text{WO}_3$  [112],  $\text{WO}_3$  [220],  $\text{WO}_3$  [103].



**Σχήμα 5-3:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των  $\Theta\text{N-WO}_3$  σε διάφορους χρόνους εναπόθεσης και θερμοκρασίες υποστρώματος.

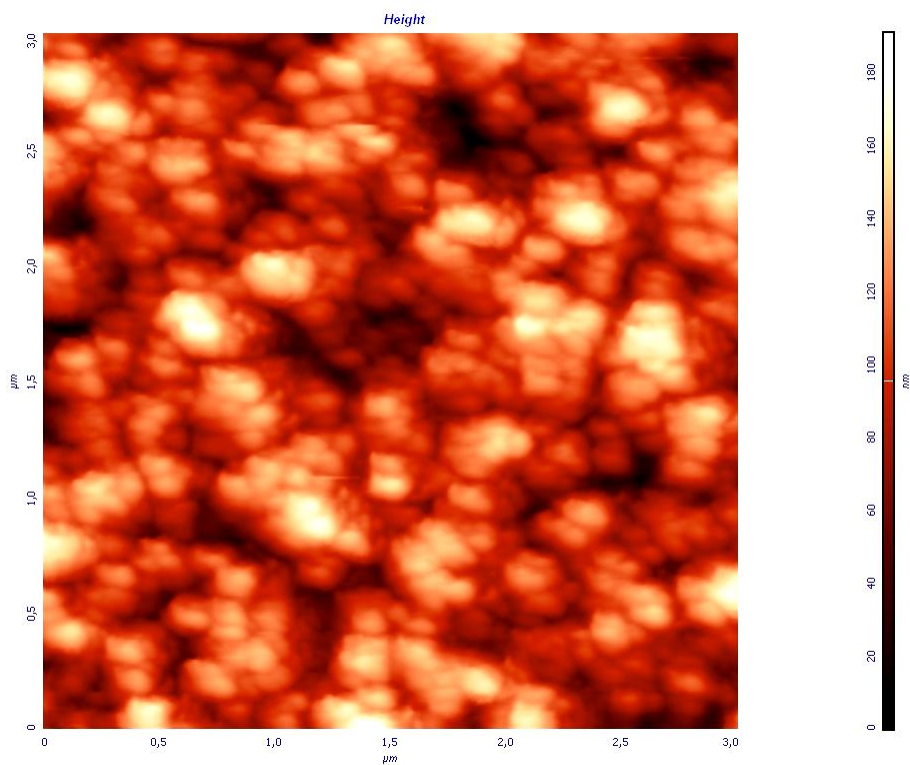
Ένας άλλος παράγοντας που ήρθε να επιβεβαιώσει την άμορφη φύση των δειγμάτων ήταν οι μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM).



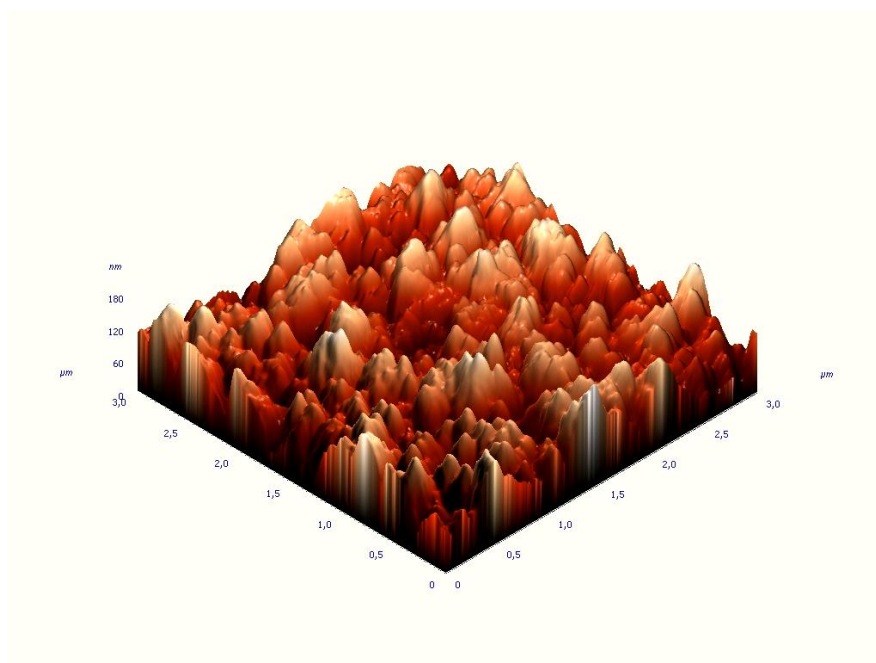
**Σχήμα 5-4:** Μικρογραφίες TEM υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_3$  με χρόνο εναπόθεσης 2sec σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  με  $T_N=660^\circ\text{C}$ ,  $T_Y=25^\circ\text{C}$ , και  $P=5 \times 10^{-2}$  T.

Αυτό που μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς είναι η μεγάλη περιεκτικότητα των  $\Theta\text{N-WO}_3$  υμενίων σε κενό χώρο. Οι κρυσταλλωμένες περιοχές που φαίνονται στις εικόνες σκοτεινού

πεδίου Σχήμα 5-4 (αριστερά της εικόνας λευκές περιοχές) είναι της τάξης των 3nm οπότε οι αντίστοιχες ανακλάσεις Bragg δεν φαίνονται στα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ.



(α)



(β)

**Σχήμα 5-5:** Εικόνες AFM  $\text{WO}_3$  (α) Δύο διαστάσεων και (β) τριών διαστάσεων για υμένια που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  με έγχυση 8 παλμών  $\text{O}_2$  σε χρόνο 1 min.

Η ιδιαίτερα πορώδης υφή των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_3$  επιβεβαιώθηκε επίσης από μετρήσεις AFM Σχήμα 5-5 στο οποίο φαίνεται η μεγάλη τραχύτητα που φθάνει τα 27,5499nm.

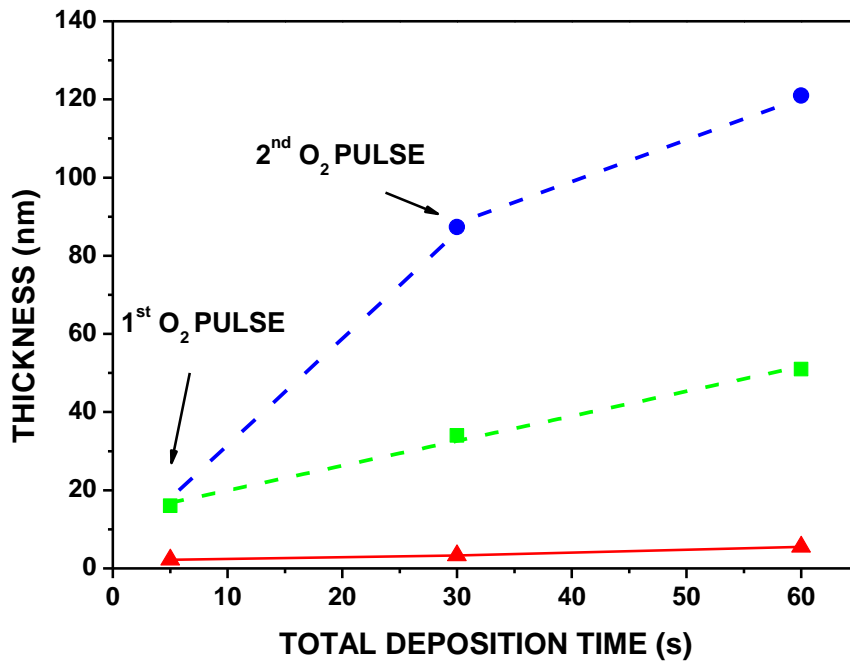
### **5.3. Υπο-στοιχειομετρικά υμένα $\Theta\text{N-WO}_x$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον F.G. με έγχυση παλμών $\text{O}_2$ .**

Τα υμένα οξειδίου του βολφραμίου θερμαινόμενου νήματος που εναποτέθηκαν σε αναγωγικό περιβάλλον αποδείχθηκε στο παρελθόν ότι έχουν έλλειμμα οξυγόνου (υπο-στοιχειομετρικά) [107, 108] και η σύνθεσή τους περιγράφηκε ως  $\Theta\text{N-WO}_x$  με  $x < 3$ . Η τιμή του  $x$  ποικίλει με το πάχος του υμενίου και για δείγματα πάχους 1-2nm οι μετρήσεις φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) έδωσαν  $x=2,5$  [108]. Για παχύτερα υμένα η τιμή του  $x$  αυξάνεται όπως έδειξαν οπτικές μετρήσεις (φασματοσκοπική ελλειψομετρία) και μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης [107]. Οι μετρήσεις XPS έδειξαν, επίσης, ότι τα υμένα  $\Theta\text{N-WO}_x$  περιλαμβάνουν υδρογόνο στη μορφή OH [108].

Ο ρυθμός εναπόθεσης για υμένα  $\Theta\text{N-WO}_x$  ήταν σημαντικά χαμηλότερος από τον αντίστοιχο για τα στοιχειομετρικά υμένα (με  $x=3$ ) [94, 107]. Αυτό αποδόθηκε στην αναγωγή του επιφανειακού οξειδίου του νήματος από το  $\text{H}_2$  στο περιβάλλον της εναπόθεσης, η οποία παρήγαγε τα είδη που περιγράφηκαν από τη φόρμουλα  $\text{WO}_x$  ( $x < 3$ ). Αυτά τα είδη έχουν χαμηλότερη τάση ατμών από τα στοιχειομετρικά [109] οδηγώντας σε μια αντίστοιχη μείωση του ρυθμού εναπόθεσης των υπο-στοιχειομετρικών δειγμάτων. Αυτή η μείωση στο ρυθμό εναπόθεσης σε αναγωγικό περιβάλλον φαίνεται, επίσης, στο Σχήμα 5-6, όπου η μεταβολή του πάχους του υμενίου ως προς το συνολικό χρόνο εναπόθεσης καταγράφεται για υμένα υποστοιχειομετρικά  $\Theta\text{N-WO}_x$  που αναπτύχθηκαν σε περιβάλλον F.G. Παρατηρείται ότι η μεταβολή του πάχους με τον χρόνο μετακινείται προς χαμηλότερες τιμές, όπως είναι αναμενόμενο εξαιτίας της χαμηλότερης πτητικότητας των ειδών  $\text{WO}_x$  σε σύγκριση με τα αντίστοιχα στοιχειομετρικά. Παρατηρείται επίσης, ότι κάθε παλμός προκαλεί ένα μικρότερο άλμα πάχους σε σχέση με αυτό που παρατηρήθηκε στο Σχήμα 5-1 και ότι ο ρυθμός ανάπτυξης

παρουσιάζει τώρα μια ισχυρότερη εξάρτηση από το χρόνο εναπόθεσης (όπως ορίστηκε προηγουμένως).

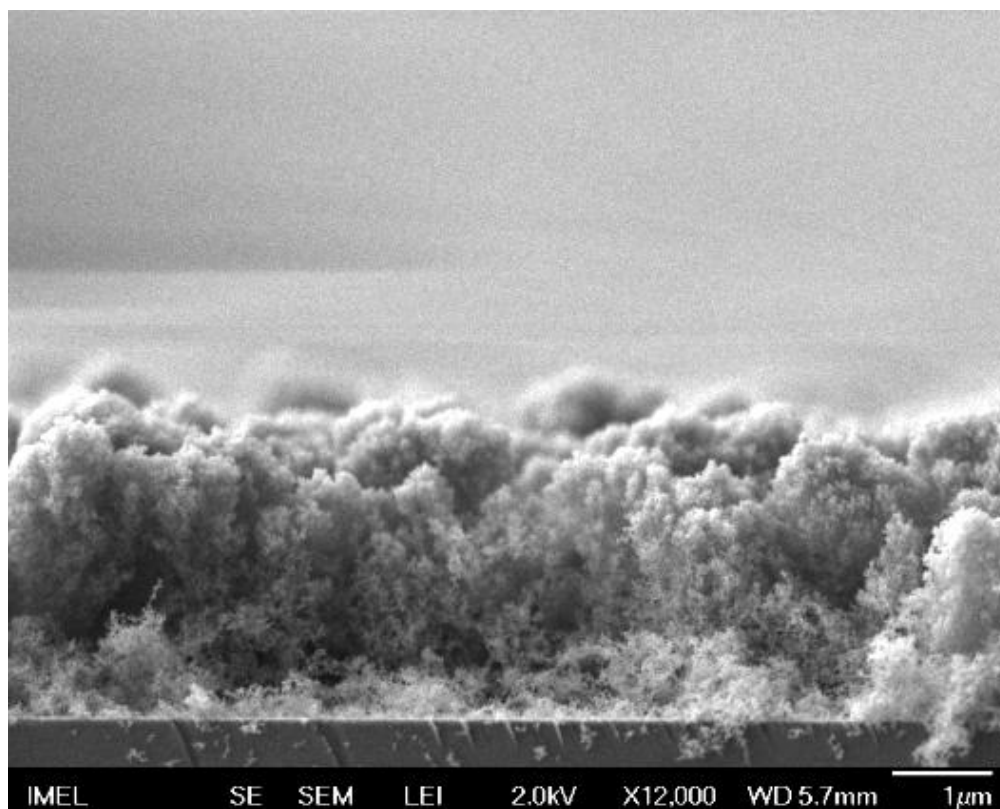
Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορούν να επεξηγηθούν ως εξής: Με την έγχυση του πρώτου παλμού  $O_2$  το νήμα βολφραμίου οξειδώνεται ταχύτατα και το σχηματισμένο οξείδιο αντιδρά με το  $H_2$  στο περιβάλλον για να σχηματίσει τα είδη  $WO_x$  που συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα για να σχηματίσουν το υμένιο  $\Theta N-WO_x$ . Πιθανότατα η αντίδραση του οξειδίου με το  $H_2$  συμβαίνει πάνω στο νήμα και όχι στο υπόστρωμα γιατί το τελευταίο βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου πολύ χαμηλότερη απ' αυτή του πρώτου.



**Σχήμα 5-6:** Καμπύλη μεταβολής του πάχους υμενίων  $\Theta N-WO_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG με έγχυση  $O_2$  ως προς το συνολικό χρόνο εναπόθεσης. Τα στοιχεία χωρίς έγχυση  $O_2$  έχουν ληφθεί από την Παραπομπή [107].



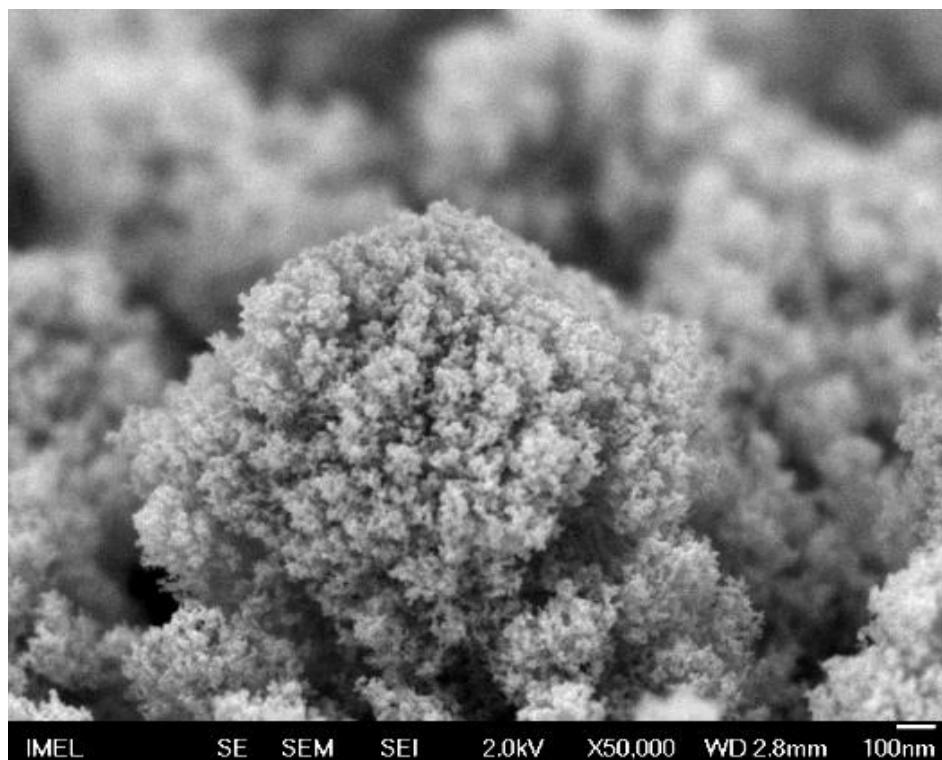
Επιπλέον τα εξωτερικά στρώματα του οξειδίου που σχηματίζονται στο νήμα αναμένεται να αντιδράσουν πολύ πιο ισχυρά με το  $H_2$  στο περιβάλλον, σχηματίζοντας έτσι μια «κρούστα» ανηγμένου οξειδίου  $WO_x$ . Λόγω της χαμηλότερης τάσης ατμών των ειδών  $WO_x$  σε σύγκριση με αυτή των πλήρως οξειδωμένων, η εξάχνωση του πρώτου συνεχίζει με χαμηλότερο ρυθμό εφόσον η ανηγμένη «κρούστα» αποτρέπει την ταχεία εξάχνωση των εσωτερικών στρωμάτων οξειδίου. Αυτό εξηγεί τη σημαντική εξάρτηση της ανάπτυξης του υμενίου από το χρόνο εναπόθεσης και την αύξηση της αναλογίας του οξυγόνου στά υμένα με το χρόνο εναπόθεσης (δείτε στα επόμενα). Η έγχυση των επόμενων παλμών  $O_2$  παράγει επιπλέον οξείδωση του νήματος και αντίστοιχα αύξηση των ρυθμών εναπόθεσης.



(α)

**Σχήμα 5-7(α):** Εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από ένα δείγμα  $\Theta N-WO_3$  πάχους  $3\mu m$  που εναποτέθηκε με δύο παλμούς  $O_2$  σε περιβάλλον FG όπου φαίνεται η τομή του υμενίου.



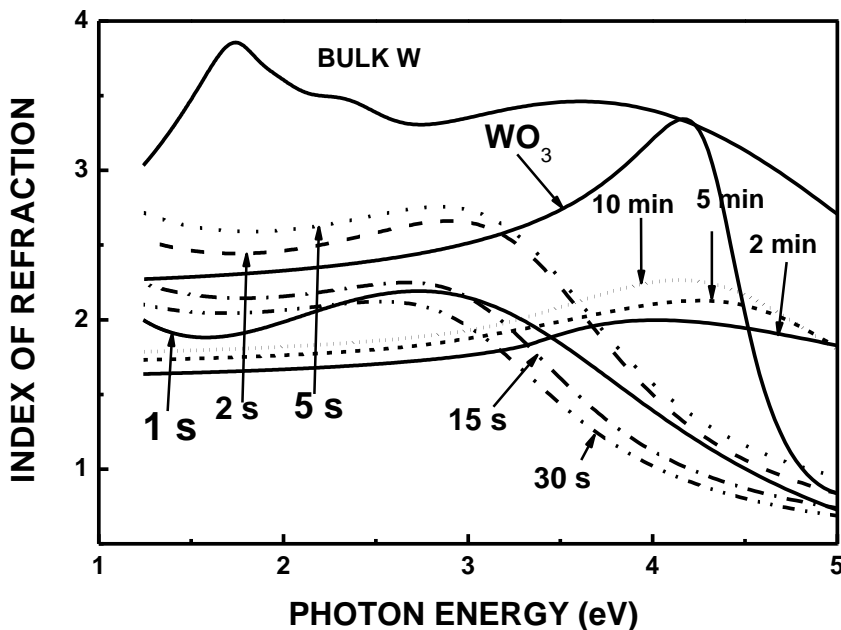


(β)

**Σχήμα 5-7(β):** Εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από ένα δείγμα  $\Theta\text{N-WO}_3$  πάχους  $3\mu\text{m}$  που εναποτέθηκε με δύο παλμούς  $\text{O}_2$  σε περιβάλλον FG όπου φαίνεται η νανο-πορώδης φύση του δείγματος.

Στο Σχήμα 5-8 αναφέρεται η ενεργειακή διασπορά του πραγματικού (Σχήμα 5-8α) και του φανταστικού (Σχήμα 5-8β) μέρους του δείκτη διάθλασης των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε διάφορους χρόνους. Για σύγκριση, παρουσιάζονται, επίσης, οι αντίστοιχες διασπορές για βολφράμιο (bulk) [110] και για ένα υμένιο  $\text{WO}_3$  από χημική εναπόθεση ατμού (CVD) [111]. Παρατηρείται ότι οι διασπορές του  $n$  και  $k$  των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  σε μικρούς χρόνους εναπόθεσης παρουσιάζουν κάποιες ομοιότητες με αυτές του μαζικού υλικού (bulk W) και προοδευτικά, προσεγγίζουν αυτές του  $\text{WO}_3$ . Πιο συγκεκριμένα, για χρόνους έως και 30sec όταν μόνο ένας παλμός  $\text{O}_2$  εγχύθηκε μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης (σε 5sec, δείτε Σχήμα 5-6) οι συνολικές μεταβολές είναι χαρακτηριστικές ενός μετάλλου και δεν παρουσιάζεται ενεργειακό χάσμα δηλαδή περιοχή όπου η απορρόφηση ( $\kappa$ ) μηδενίζεται. Για μεγαλύτερους χρόνους

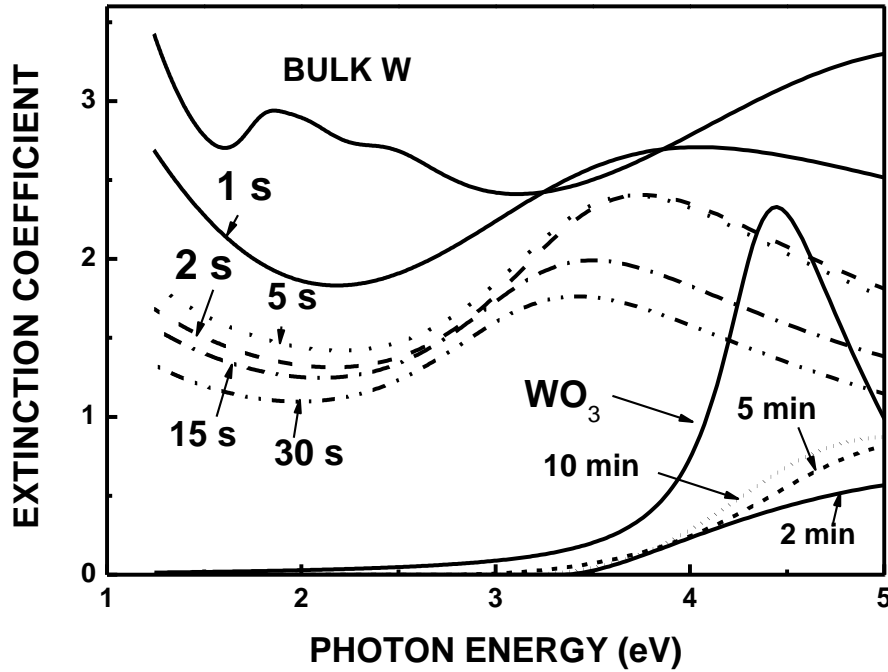
εναπόθεσης και μετά την έγχυση του δεύτερου παλμού οξυγόνου (στα 30sec) σχηματίζεται ένα χάσμα κάτω από 3eV και η συνολική μεταβολή του δείκτη διάθλασης είναι τώρα χαρακτηριστική ενός μονωτή. Γνωρίζουμε ότι με την εναπόθεση υμενίων υπο-στοιχειομετρικού  $\Theta\text{N-WO}_x$  χωρίς την έγχυση παλμών  $\text{O}_2$  [107], παρατηρήθηκε παρόμοιο φαινόμενο. Η διασπορά του δείκτη διάθλασης για μικρούς χρόνους προσέγγιζε αυτή του μεταλλικού W και για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης προσέγγιζε αυτή του  $\text{WO}_3$  χωρίς ωστόσο, να υποστεί τη μετάβαση από μέταλλο σε μονωτή.



(α)

**Σχήμα 5-8(α):** Ενεργειακή διασπορά του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  και με διάφορους ρυθμούς εναπόθεσης. Παρουσιάζονται, επίσης, οι αντίστοιχες διασπορές για το μαζικό υλικό W [110] και ενός υμενίου  $\text{WO}_3$  από CVD [111].

Η αυξημένη περιεκτικότητα των υμενίων σε οξυγόνο οφείλεται στην παραγωγή  $H_2O$  [112] κατά την αντίδραση των οξειδίων βολφραμίου πάνω στο νήμα με το υδρογόνο του περιβάλλοντος εναπόθεσης, που προάγει την οξείδωση του πρώτου. Απουσία παλμών  $O_2$  ο

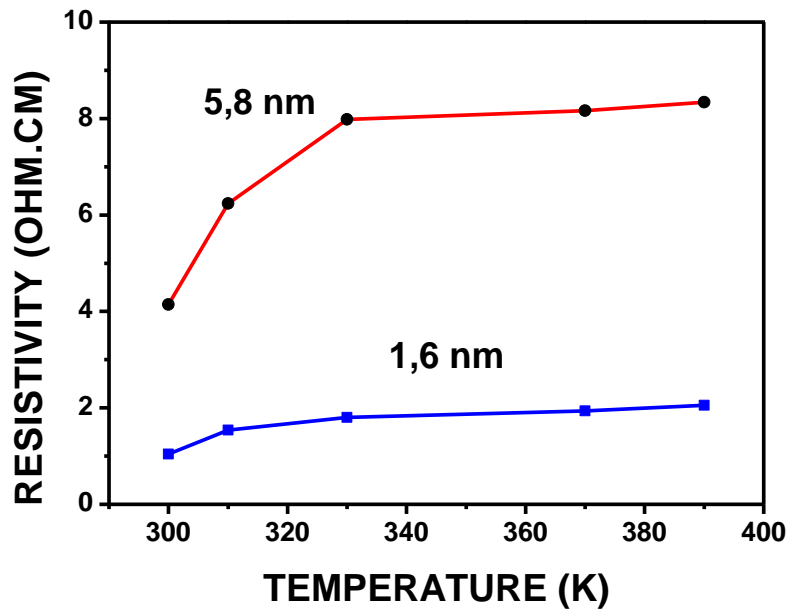


(β)

**Σχήμα 5-8(β):** Ενεργειακή διασπορά του φανταστικού μέρους του δείκτη διάθλασης υμενίων  $WO_x$  που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία νήματος  $660^\circ C$  και με διάφορους ρυθμούς εναπόθεσης. Παρουσιάζονται, επίσης, οι αντίστοιχες διασπορές για το μαζικό υλικό W [110] και ενός υμενίου  $WO_3$  από CVD [111].

ρυθμός εναπόθεσης φθίνει ταχύτατα [107] και σχεδόν μηδενίζεται μετά από 10sec λόγω της αραίωσης του ατμού  $WO_x$ . Η έγχυση παλμών  $O_2$  αίρει αυτόν τον περιορισμό, οπότε η εναπόθεση συνεχίζεται σε ένα περιβάλλον που γίνεται διαρκώς πλουσιότερο σε οξειδωτικά μέσα ( $O_2$  και  $H_2O$ ) με το χρόνο εναπόθεσης. Είναι αναμενόμενο, λοιπόν, ότι μετά από κάποιο χρόνο πλήρως στοιχειομετρικού  $WO_3$  θα εναποτεθεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-6.

Ο ημι-μεταλλικός χαρακτήρας των υμενίων  $\text{TiN-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε σχετικά μικρούς χρόνους (μέχρι και 30sec) και με ένα μόνο παλμό  $\text{O}_2$  επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις ειδικής αντίστασης σε διάφορες θερμοκρασίες που βρέθηκαν να αυξάνουν μ' αυτήν παρόμοια με ήδη καταγεγραμμένες μεταβολές [107] που μετρήθηκαν σε υμένια χωρίς παλμούς  $\text{O}_2$ . Η αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία δεν ήταν μονότονη Σχήμα 5-9.



Σχήμα 5-9: Μεταβολή της αντίστασης με την θερμοκρασία

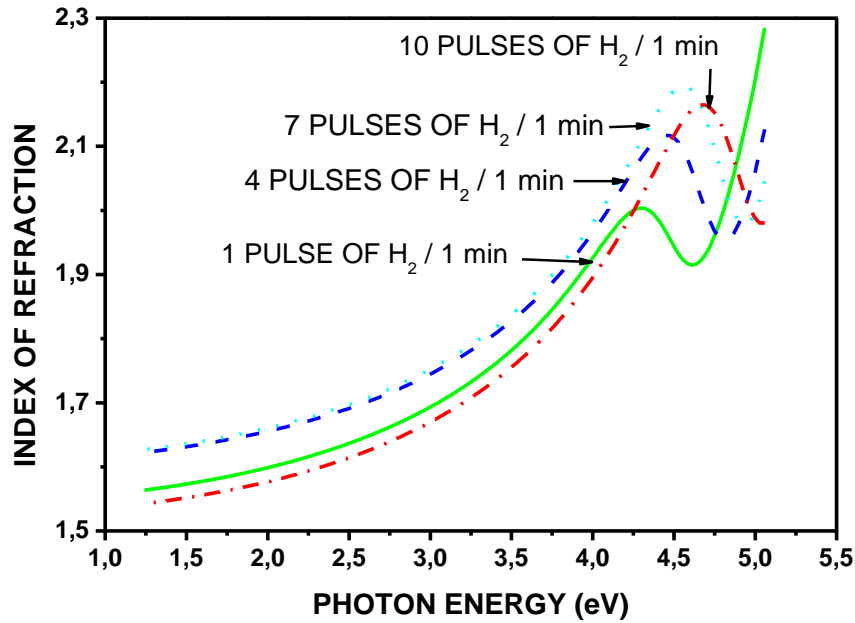
Η υπο-στοιχειομετρία  $\text{O}_2$  προκαλεί την ολίσθηση της στάθμης Fermi βαθιά μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου η πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων παρουσιάζει μέγιστα και ελάχιστα, μέσα σε στενό ενεργειακό εύρος [113]. Κατά συνέπεια, η αντίσταση των υμενίων δεν αυξάνεται με τη θερμοκρασία όπως στα κοινά μέταλλα αλλά εμφανίζει περιοχές όπου αυξάνεται, περιοχές που παραμένει σταθερή και άλλες που μειώνεται, παρόμοια με τους μονωτές. Μόνο για πλήρως οξειδωμένα υμένια  $\text{TiN-WO}_x$  με μεγάλο χρόνο εναπόθεσης (δείτε Σχήμα 5-8), παρατηρήθηκε μια καθαρή μείωση της ειδικής αντίστασης με τη θερμοκρασία (όπως αναμένεται για τους καθαρούς μονωτές).

#### 5.4 Υμένια $WO_x$ θερμαινόμενου νήματος με πρόσμιξη υδρογόνου που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $N_2$ και F.G. με έγχυση παλμών $H_2$

Υμένια  $WO_x$  θερμαινόμενου νήματος εναποτέθηκαν επίσης σε περιβάλλοντα  $N_2$  και F.G. με έγχυση παλμών  $H_2$  κατά την εναπόθεση. Η έγχυση πραγματοποιήθηκε από ένα στόμιο που βρίσκεται ακριβώς πάνω από το θερμαινόμενο νήμα, παράγοντας έτσι ατομικό υδρογόνο, το οποίο ενσωματώνεται στο υπό ανάπτυξη υμένιο επηρεάζοντας σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες του τελευταίου, όπως φαίνεται στη συνέχεια.

Στο Σχήμα 5-10(α) καταγράφεται η διασπορά του δείκτη διάθλασης των υμενίων  $\Theta N-WO_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον  $N_2$  σε 1 λεπτό μέσα στο οποίο εγχύθηκαν 1, 4, 7 και 10 παλμοί  $H_2$ . Παρατηρείται ότι για ενέργειες φωτονίων μέχρι και 4eV η συνολική διασπορά είναι παρόμοια με αυτή των στοιχειομετρικών δειγμάτων ( $\Theta N-WO_3$ ) που εναποτέθηκαν σε μεγάλους χρόνους όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-8. Σε υψηλότερες ενέργειες, επιπρόσθετη απορρόφηση εμφανίζεται κάτω από το όριο θεμελιώδους απορρόφησης (Σχήμα 5-10α και β) και η τελευταία μετακινείται ανάλογα με τον αριθμό παλμών προς υψηλότερες ενέργειες (Σχήμα 5-10β). Ένα παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν για υμένια  $WO_3$  με ηλεκτροχημική πρόσμιξη Na για το σχηματισμό υμενίων  $Na_xWO_3$  [114]. Για τιμές x έως και 0,05 μια επιπρόσθετη ζώνη απορρόφησης παρατηρήθηκε σε ενέργειες κοντά στο 1,3-1,4eV ακολουθούμενη από μετακίνηση του ορίου απορρόφησης προς υψηλότερες ενέργειες [114]. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Na, η απορρόφηση κάτω από το εύρος ζώνης άρχισε να αυξάνεται λόγω αλλαγών κρυσταλλογραφικής φάσης [114].

Μια πιθανή εξήγηση των αποτελεσμάτων που καταγράφηκαν στο Σχήμα 5-10 είναι ότι οφείλονται στη διάχυση του ατομικού υδρογόνου που σχηματίστηκε με την έγχυση  $H_2$  μέσα στο υμένιο οξειδίου του βολφραμίου, ομοίως με τη διασπορά ιόντων  $Na^+$  σε υμένια  $WO_3$  σύμφωνα με την αναφορά [114]. Επίσης αναφέρθηκε στην [114] ότι η διασπορά  $Na^+$  προκαλεί το σχηματισμό υπο-ζώνης μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου του βολφραμίου.



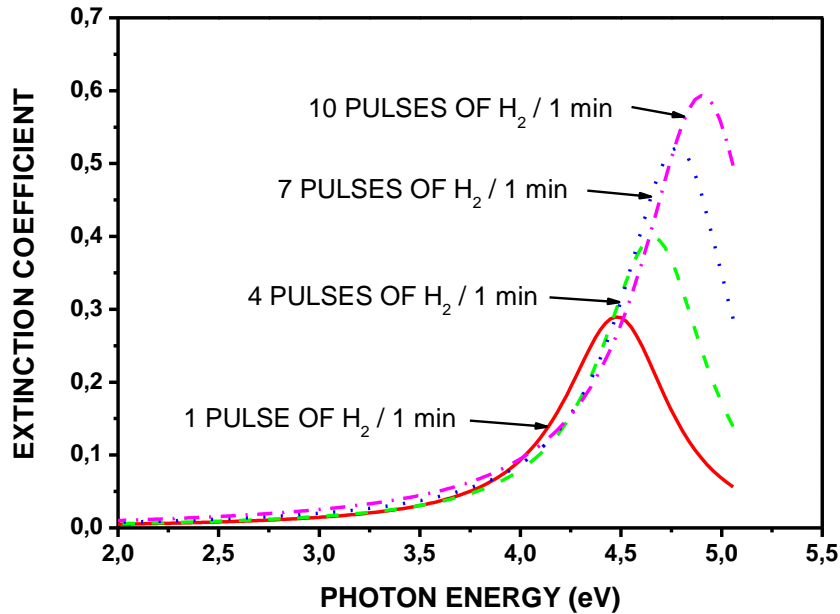
(α)

**Σχήμα 5-10(α):** Ενεργειακή διασπορά του δείκτη διάθλασης των υμενίων  $\text{TiN-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  με έγχυση παλμών  $\text{H}_2$  με διάφορους ρυθμούς.

Εφόσον η ζώνη αγωγιμότητας σχηματίζεται από την αλληλοεπικάλυψη των ηλεκτρονίων  $\text{W5d [115]}$  αυτή η υπό-ζώνη σχηματίζεται από την ζώνη αλληλοεπικάλυψης των τροχιακών  $3s$  του  $\text{Na}$  με το  $\text{W5d}$ . Μια παρόμοια εξήγηση μπορεί να επικαλεσθεί κανείς στην παρούσα περίπτωση θεωρώντας πρωτόνια αντί για ιόντα  $\text{Na}^+$ .

Λόγω του μικρότερου μεγέθους των πρωτονίων και της υψηλότερης ηλεκτροαρνητικότητας σε σχέση με τα ιόντα  $\text{Na}^+$ , τα ηλεκτρόνια που έλκονται από τα πρώτα περιορίζονται σε μικρότερες περιοχές (κοντά στα πρωτόνια) προξενώντας έτσι απορρόφηση φωτός σε υψηλές ενέργειες (σε συμφωνία με την αρχή αβεβαιότητας) όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-9. Η μετακίνηση του βασικού ορίου απορρόφησης προς υψηλότερες ενέργειες μπορεί να αποδοθεί στη μερική πλήρωση του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδίου του βολφραμίου με ελεύθερα ηλεκτρόνια, σε αναλογία με την πρόταση που έγινε για υμένια  $\text{WO}_3$  με

πρόσμιξη Na [114]. Σημειώνεται, επίσης, ότι λόγω της ομοιότητας των ιδιοτήτων των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_3$  με έγχυση υδρογόνου με τα υμένια  $\text{WO}_3$  με πρόσμιξη  $\text{Na}^+$ , τα ονομάσαμε υμένια εμπλουτισμένα (doped) με H.



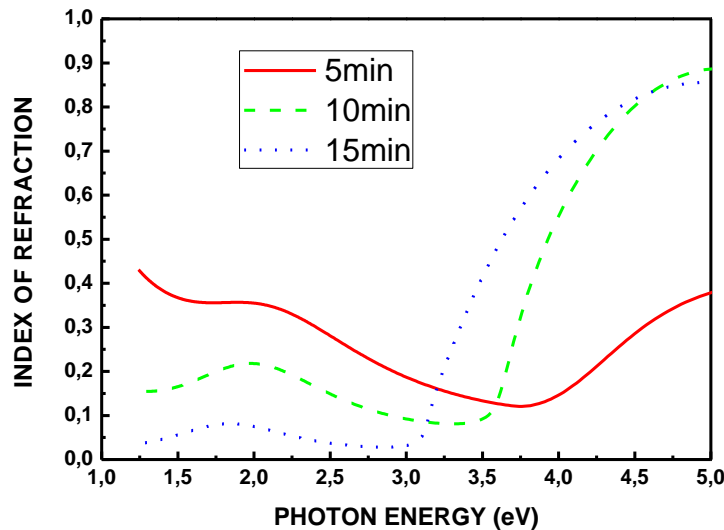
(β)

**Σχήμα 5-10(β):** Ενεργειακή διασπορά και ο συντελεστής απορρόφησης των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  με έγχυση παλμών  $\text{H}_2$  με διάφορους ρυθμούς.

Η διασπορά του δείκτη διάθλασης των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον F.G. με διάφορους χρόνους με την έγχυση 5 παλμών  $\text{H}_2$  (υμένια  $\Theta\text{N-WO}_x$  με προσμίξεις H) σε ισαπέχοντα χρονικά σημεία κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, φαίνονται στο Σχήμα 5-10(β). Μπορεί να δει κανείς ότι η συνολική διασπορά είναι χαρακτηριστική μετάλλου αλλά είναι εντελώς διαφορετική απ' αυτή του καθαρού βολφραμίου και των υποστοιχειομετρικών υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εμφανίζονται στο Σχήμα 5-8. Τα χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν στη διασπορά του δείκτη διάθλασης του μεταλλικού βολφραμίου οφείλονται κυρίως σε δια-ζωνικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις μεταξύ των διαφόρων τροχιακών 5d [116, 117].

Σε υπο-στοιχειομετρικά υμένια  $\Theta\text{N-WO}_x$ , η έλλειψη ιόντων  $\text{O}$  φέρνει τα ιόντα  $\text{W}$  πιο κοντά, οπότε η αλληλο-επικάλυψη αυτών των τροχιακών διατηρεί κάπως τα χαρακτηριστικά του μεταλλικού  $\text{W}$  όπως φαίνονται στο Σχήμα 5-8, ενώ το  $\text{H}$  δεσμεύεται από τα άτομα  $\text{O}$  για να σχηματίσει το  $\text{OH}$  [108]. Αντιθέτως, στο Σχήμα 5-11 παρατηρείται η απόλυτη «εξαφάνιση» αυτών των χαρακτηριστικών, οπότε είναι λογικό να υποτεθεί ότι το ατομικό υδρογόνο που παράχθηκε κατά την έγχυση  $\text{H}_2$  αλληλεπιδρά κυρίως με τα ιόντα βολφραμίου, αντί με τα ιόντα  $\text{O}$  όπως στα υμένια  $\Theta\text{N-WO}_x$  [108], ανταλλάσσοντας ηλεκτρόνια με τα τροχιακά  $5d$  του  $\text{W}$ . Έτσι η ηλεκτρονική δομή των υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  με πρόσμιξη  $\text{H}$ , άμεσα αντανακλώμενη στην οπτική διασπορά που δίνεται στο Σχήμα 5-11, διαφέρει σημαντικά από εκείνη του καθαρού  $\text{W}$  ή των (χωρίς εμπλουτισμό) υπο-στοιχειομετρικών υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  που δίνονται στο Σχήμα 5-8.

Στο Σχήμα 5-12 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR σε δείγματα  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλοντα  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , F.G.,  $\text{H}_2$  και σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  και F.G. με έγχυση 10 παλμών  $\text{H}_2$  κατά την εναπόθεση.

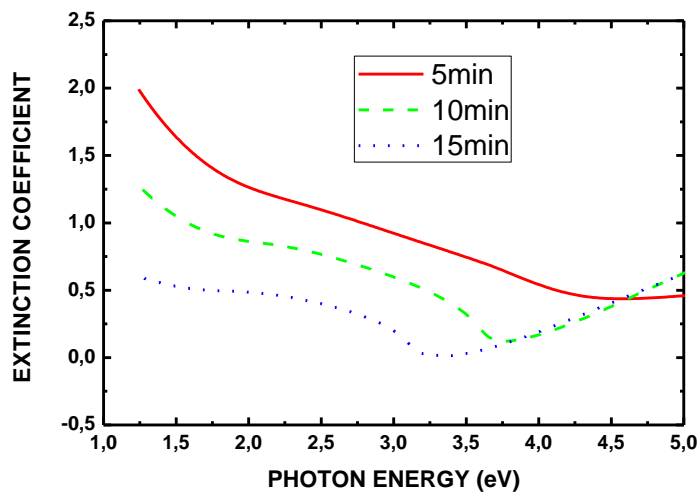


(α)

**Σχήμα 5-11(α):** Ενεργειακή διασπορά του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης υμενίων  $\Theta\text{N-WO}_x$  με πρόσμιξη  $\text{H}$  που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  σε περιβάλλον F.G. με έγχυση 5 παλμών  $\text{H}_2$  σε διάφορες στιγμές.



Τα φάσματα FTIR που λαμβάνονται από στρώματα  $WO_x$  στο εύρος των  $400-4000\text{cm}^{-1}$  μπορεί να χωριστούν χωρίς αυστηρά πλαίσια σε τέσσερις περιοχές:  $400-500\text{cm}^{-1}$  όπου εκδηλώνονται οι τρόποι δόνησης του δεσμού W-O [117],  $500-1100\text{cm}^{-1}$  σχετιζόμενα με τη δόνηση των αλυσίδων W-O-W και O-W-O,  $1300-1800\text{cm}^{-1}$  σχετιζόμενα με τις δονήσεις των H-O-H και OH και  $3000-3600\text{cm}^{-1}$  όπου εμφανίζονται δονήσεις λόγω της παρουσίας W-OH και  $H_2O$  [117]. Υπάρχει αμφιμονοσήμαντη αντιστοιχία ανάμεσα στις κορυφές των φασμάτων που λαμβάνονται από υμένα  $\Theta N-WO_3$  που αναπτύσσονται σε  $O_2$  και σε  $N_2$  επιβεβαιώνοντας το προηγούμενο συμπέρασμά μας ότι τα υμένα που εναποτίθενται σε περιβάλλον  $N_2$  είναι στοιχειομετρικά [106]. Οι αδύναμες κορυφές που παρατηρούνται κοντά στα  $3500\text{cm}^{-1}$  και  $1628\text{cm}^{-1}$  οφείλονται πιθανότατα σε υδατμούς που απορροφήθηκαν από το περιβάλλον μετά την εναπόθεση.

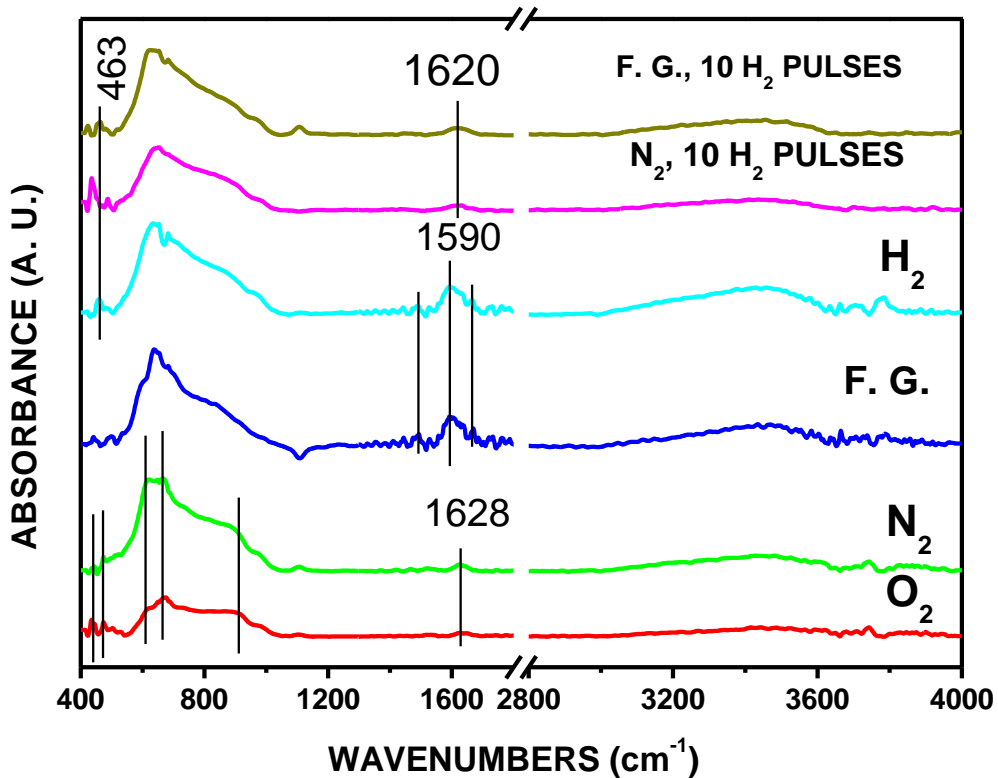


(β)

**Σχήμα 5-11(β):** Ενεργειακή διασπορά του φανταστικού μέρους του δείκτη διάθλασης υμενίων  $\Theta N-WO_x$  με πρόσμιξη H που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  σε περιβάλλον F.G. με έγχυση 5 παλμών  $H_2$  σε διάφορες στιγμές.

Τα υμένα που αναπτύσσονται σε περιβάλλοντα F.G. και  $H_2$  παρουσιάζουν πολλαπλές ζώνες στην περιοχή περί τα  $1590\text{cm}^{-1}$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-12, οι οποίες, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σχετίζονται με δονήσεις αλυσίδων H-O-H και OH. Η ύπαρξη OH μέσα σε

υμένα έχει δειχθεί στο παρελθόν για υπο-στοιχειομετρικά υμένα  $\Theta\text{N-WO}_x$  αναπτυσσόμενα σε περιβάλλον F.G. μέσω μετρήσεων XPS [108] οπότε πιθανότατα παρόμοια είδη υπάρχουν επίσης σε υμένα που αναπτύσσονται σε περιβάλλον καθαρού  $\text{H}_2$ . Αυτό επιβεβαιώνεται από τις σχετικά ισχυρές κορυφές, περί τα  $3500\text{cm}^{-1}$ , που βλέπουμε και στα δύο φάσματα. Είναι αναμενόμενο, ωστόσο, ότι σε περιβάλλον καθαρού  $\text{H}_2$  και με το νήμα βολφραμίου αναμμένο, σχηματίζεται και ατομικό υδρογόνο επίσης. Συγκρίνοντας το φάσμα FTIR του υμενίου που αναπτύσσεται σε  $\text{H}_2$  με εκείνο το υμένιο που αναπτύσσεται σε F.G. με 10 παλμούς  $\text{H}_2$ , διαπιστώνεται ότι παρουσιάζουν την ίδια κορυφή στα  $463\text{cm}^{-1}$ .

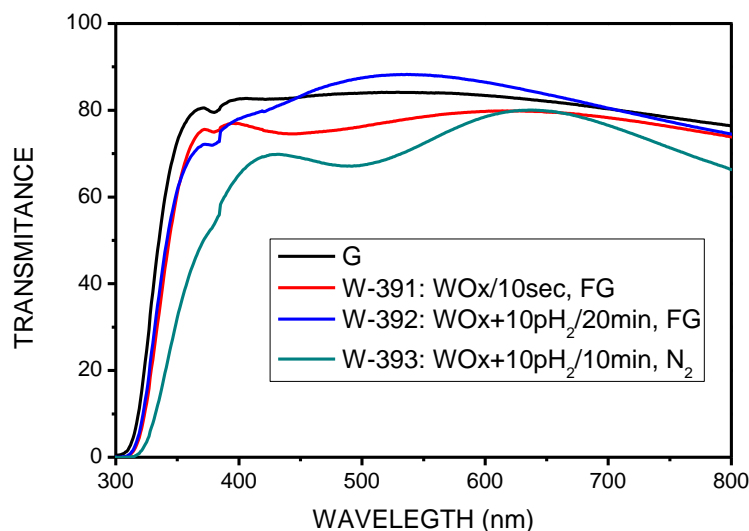


**Σχήμα 5-12:** Φάσματα FTIR από υμένα  $\Theta\text{N-WO}_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλοντα  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , F.G. και σε περιβάλλοντα  $\text{N}_2$  και F.G. με έγχυση 10 παλμών  $\text{H}_2$  κατά την ανάπτυξη.

Ωστόσο, το δεύτερο φάσμα δεν παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε  $\text{OH}$  και αλυσίδες  $\text{H-O-H}$  ενώ η κορυφή κοντά στα  $3600\text{cm}^{-1}$  είναι αδύναμη υποδηλώνοντας ότι

τώρα τα ιόντα H δεν ενσωματώνονται σε υμένια μέσω δεσμών O-H αλλά πιθανότατα μέσω δεσμών W-H, σε συμφωνία με το συμπέρασμα που προέκυψε νωρίτερα. Τέλος, ξεχωρίζει το φάσμα που λήφθηκε από υμένιο ΘN-WO<sub>3</sub> με πρόσμιξη H (που αναπτύσσεται σε περιβάλλον N<sub>2</sub> με παλμούς H<sub>2</sub>). Μια προσεκτική μελέτη του υποδηλώνει ότι το φάσμα FTIR με εύρος 500-1000cm<sup>-1</sup> είναι παρόμοιο με εκείνα των δειγμάτων που αναπτύσσονται σε περιβάλλον N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, και είναι σχεδόν στοιχειομετρικό. Η σύμπτωση των κορυφών στα 1620cm<sup>-1</sup> γι' αυτό το δείγμα και για εκείνο που αναπτύχθηκε σε περιβάλλον F.G. με παλμούς H<sub>2</sub> και η αδύνατη κορυφή κοντά στα 3500cm<sup>-1</sup> υποδηλώνουν ότι και σ' αυτό το δείγμα επίσης το H δεν έχει ενσωματωθεί μέσω δεσμών O-H αλλά μάλλον μέσω δεσμών W-H, σε συμφωνία με τη συζήτηση των αποτελεσμάτων στο Σχήμα 5-12.

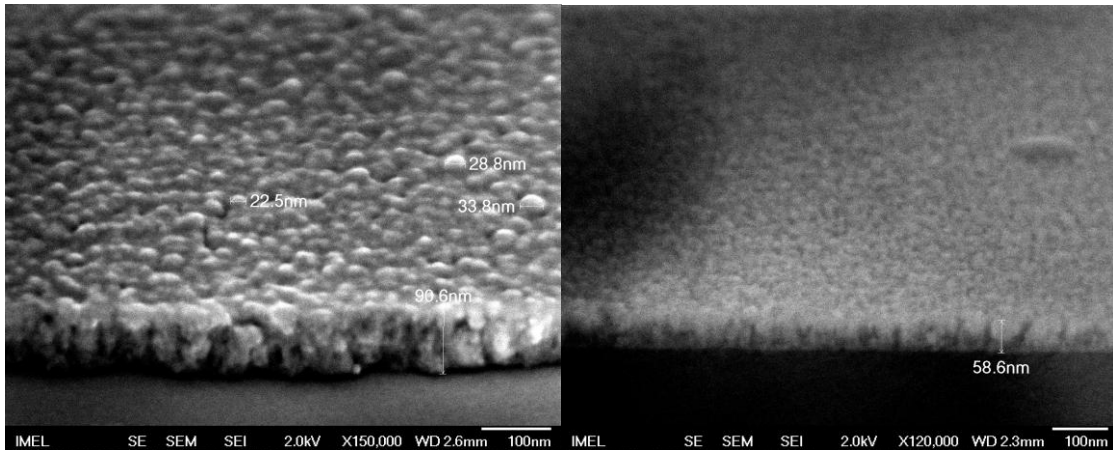
Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι στην προηγούμενη συζήτηση των φασμάτων FTIR, δεν αποτιμήθηκε η κορυφή κοντά στα 1100 cm<sup>-1</sup> παρόλο που είναι γνωστό ότι ανταποκρίνεται σε δόνηση δεσμών W-OH. Ο λόγος είναι ότι το υπόστρωμα πυριτίου, επίσης, παρουσιάζει μια



**Σχήμα 13:** Καταγεγραμμένες οπτικές διαπερατότητες των υμενίων ΘN-WO<sub>x</sub> που εναποτέθηκαν για το πρώτο με χρόνο 10sec για δε τὰ άλλα δύο με έγχυση παλμών H<sub>2</sub> και σε περιβάλλον N<sub>2</sub> και FG.

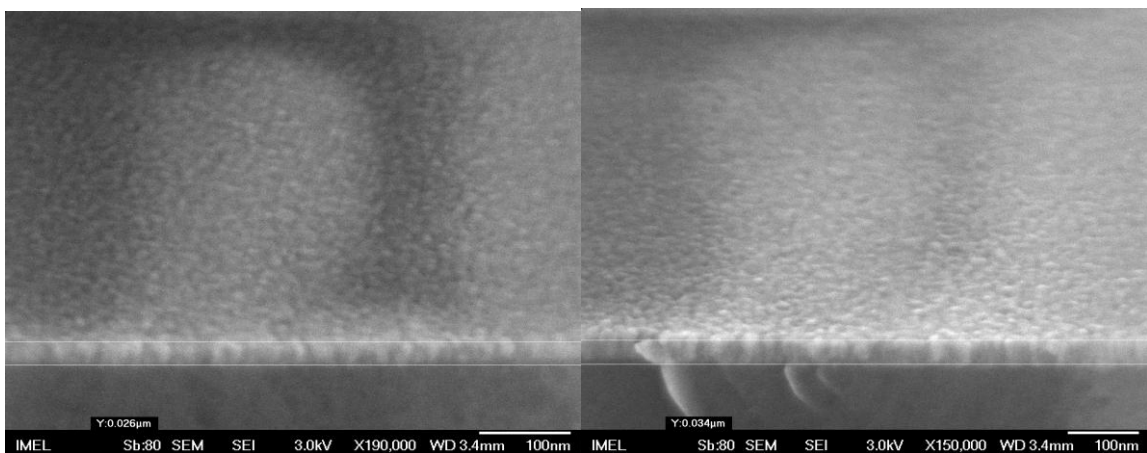
ισχυρή κορυφή σ' αυτό το μήκος κύματος οπότε όταν αφαιρείται το υπόστρωμα από το καταγεγραμμένο φάσμα, μερικές φορές το αποτέλεσμα ήταν μια αρνητική κορυφή.

Στο Σχήμα 5-13 φαίνονται οι διαπερατότητες διαφόρων υμενίων που παρασκευάστηκαν σε περιβάλλον  $N_2$  και FG με χρόνο 10 sec για το πρώτο δείγμα και έγχυση 10 παλμών υδρογόνου για τα επόμενα δύο δείγματα. Παρατηρείται ότι το υμένιο  $\Theta N-WO_x$  με κωδικό W-392 είναι το πιο διαφανές από εκείνο του υποστρώματος. παρουσιάζει δε τους λιγότερους κροσσούς.



$WO_x+10pH_2/20min, N_2$

$WO_x+7pH_2/14min, N_2$



$WO_x+5pH_2/5min, FG, P=80mT$

$WO_x+5pH_2/10min, FG, P=80mT$

**Στο Σχήμα 5-14:** Εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από υμένια  $\Theta N-WO_x$  με πάχη που κυμαίνονται από 26nm έως 90,6nm εναποτιθέμενα σε διάφορους χρόνους, παλμούς και περιβάλλοντα εναπόθεσης.

Το δείγμα παρασκευάστηκε με έγχυση 10 παλμών  $H_2$  σε 20 λεπτά και σε περιβάλλον εναπόθεσης F.G.. Άρα ο δείκτης διάθλασης του υμενίου είναι κοντά σε αυτόν του

υποστρώματος και δεν παρουσιάζει απώλειες με υψηλή οπτική διαπερατότητα που οφείλεται στην παρουσία κενών χώρων (voids) μέσα στον όγκο τους.

Στο Σχήμα 5-14 φαίνεται η επιφάνεια των δειγμάτων σε μικρογραφίες SEM για διάφορους χρόνους. Η επιφάνεια των υμενίων αποτελείται από κόκκους με διαστάσεις και μορφολογία που εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης. Γι αυτό, σε χρόνους εναπόθεσης μέχρι 5sec η επιφάνεια του υμενίου έχει μία κοκκώδη μορφολογία με μεγέθη κόκκων 20-40nm. Αυτό που μπορεί να παρατηρήσει κανείς είναι η λεία επιφάνεια χωρίς ραγίσματα.

### 5.5. Περίληψη και συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκε μια νέα μέθοδος εναπόθεσης υμενίων οξειδίου του βολφραμίου με τη θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος σε περιβάλλον κενού που δημιουργήθηκε είτε από ροή  $N_2$  (και περιστασιακά  $O_2$ ) ή από ροή F.G. (και περιστασιακά  $H_2$ ). Η έγχυση «παλμών»  $O_2$  στο θάλαμο κατά την εναπόθεση σε περιβάλλον  $N_2$ , χρησιμοποιώντας βάνες ALD, προκαλεί την ταχεία οξείδωση του νήματος και την δημιουργία με εναπόθεση παχύτερων υμενίων στοιχειομετρικού τύπου  $\Theta N-WO_3$ . Σε περιβάλλον αναγωγικό (F.G. ή  $H_2$ ) και περιορίζοντας σε 1-2 τους παλμούς  $O_2$ , μπορεί να επιτευχθούν παχιά υπο-στοιχειομετρικά υμένια ενώ η έγχυση περισσότερων παλμών  $O_2$  προκαλεί την παραγωγή υμενίων στοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου. Το υδρογόνο ενσωματώνεται στα παραπάνω υμένια μέσω δεσμών O-H όπως φαίνεται από μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, FTIR και XPS. Η έγχυση παλμών  $H_2$  ή η εναπόθεση σε περιβάλλον καθαρού  $H_2$  προκαλεί τη δημιουργία ατομικού υδρογόνου που ενσωματώνεται σε υμένια  $\Theta N-WO_x$  κατά πάσα πιθανότητα μέσω της αλληλεπίδρασης πρωτονίων με ιόντα W. Όπως είναι αναμενόμενο, ο τρόπος με τον οποίο το H ενσωματώνεται σε ένα δίκτυο σχηματισμένο από άτομα W και O και φυσικά η στοιχειομετρία, επηρεάζουν την ηλεκτρονική δομή του υμενίου που αναπτύσσεται. Κατά συνέπεια, με τη χρήση της παρούσας μεθόδου μπορούν να σχηματιστούν ημιαγωγία (καθαρά ή με πρόσμιξη υδρογόνου) και ημι-μεταλλικά υμένια με ποικίλες ιδιότητες (τουλάχιστον ως προς την ηλεκτρική αντίσταση και την οπτικές ιδιότητες).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΥΠΟ ΚΕΝΟ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΗΜΑ

#### 6.1 Σύνθεση στοιχειομετρικών, υπο-στοιχειομετρικών και νοθευμένων με υδρογόνο λεπτών υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου με άμεση έγχυση $O_2$ και $H_2$ στο θάλαμο εναπόθεσης

##### 6.1.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται ανάλυση και μελέτη των υμενίων οξειδίων μολυβδαινίου που εναποτίθενται με χρήση του συστήματος που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4. Το σύστημα μας (όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο 4) είναι εξοπλισμένο με ένα νήμα μολυβδαινίου στην επιφάνεια του οποίου σχηματίζεται κάθε φορά λόγω της έκθεσης του στην ατμόσφαιρα ένα λεπτό στρώμα οξειδίου. Το νήμα αυτό αν θερμανθεί υπό κενό εκπέμπονται μόρια αυτών των οξειδίων που σε συνδυασμό με το υπάρχον περιβάλλον του θαλάμου οδηγούν στο σχηματισμό υμενίων  $MoO_x$  ( $x \leq 3$ ). Ο ημιαγωγίμος ή μεταλλικός χαρακτήρας των υμενίων αυτών ρυθμίζεται από το εκάστοτε περιβάλλον του θαλάμου ή την έγχυση παλμών είτε  $O_2$  είτε  $H_2$  την ώρα της εναπόθεσης [118-126]

Τα οξειδία του μολυβδαινίου ( $MoO_x$  με  $x \leq 3$ ) είναι μεγάλου ενδιαφέροντος και έχουν μελετηθεί λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων. Τα οξειδία του μολυβδαινίου έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή επίπεδων οθονών, φωτοηλεκτροχρωμικών «έξυπνων» παραθύρων, για οπτικές διατάξεις εγγραφής και διαγραφής, για αισθητήρες αερίων, υγρασίας, θερμοκρασίας κ.α.

Όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο 5 τα τελευταία χρόνια τα υμένα οξειδίων μετάλλων θερμού νήματος ( $\Theta N-MO_x$ ) των W και Mo, που έχουν εναποτεθεί σε θερμοκρασίες ανώτερες [127-129] των  $1100^\circ C$ , έχουν προσελκύσει πολύ μεγάλη προσοχή γιατί βρέθηκαν σε αυτές δομικά χαρακτηριστικά όπως σωλήνες, βελόνες, κλπ σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Έχει αποδειχθεί πως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες νήματος, έως και  $900^\circ C$ , και με πίεση 0,01 Torr σε περιβάλλον  $N_2$ , εναποτέθηκαν εξαιρετικά πορώδη και υψηλής διαφάνειας υμένα στοιχειομετρικού τύπου  $\Theta N-MoO_3$  με χαμηλό δείκτη διάθλασης, της τάξεως του 1,2 μέσα στο

ορατό φάσμα [130]. Σε παρόμοιες θερμοκρασίες νήματος και πίεση 0,01 Torr του  $H_2$ , στρώματα με έλλειψη οξυγόνου (υπο-στοιχειομετρικά)  $\Theta N-MoO_x$  ( $x < 3$ ) παρουσίασαν ημι-μεταλλικές ιδιότητες, όπως φάνηκε από τη μελέτη των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους [131].

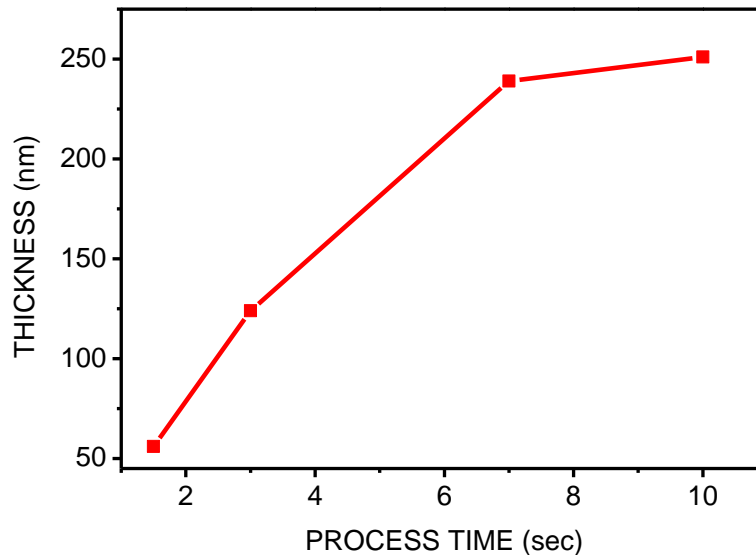
Τις μορφολογικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες αυτών των  $\Theta N-MoO_x$  υμενίων που μας προσφέρει το σύστημά μας περιγράφουμε σε αυτό το κεφάλαιο.

## 6.2. Σύνθεση στοιχειομετρικών υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου

### 6.2.1 Ρυθμός ανάπτυξης στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta N-MoO_3$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $O_2$

Στο Σχήμα 6-1 απεικονίζεται η εξέλιξη του πάχους του υμενίου σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης, για υμένια που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον  $O_2$ .

Παρατηρείται, ότι το περιβάλλον  $O_2$  του αντιδραστήρα και ο χρόνος εναπόθεσης επηρεάζει το ρυθμό εναπόθεσης. Αυτό σχετίζεται με την ταχεία επανοξείδωση του νήματος  $Mo$  και την επακόλουθη εξάτμιση του οξειδίου του μολυβδαινίου που έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια, και συμπυκνώνεται στο υπόστρωμα σχηματίζοντας το υμένιο  $\Theta N-MoO_3$ .



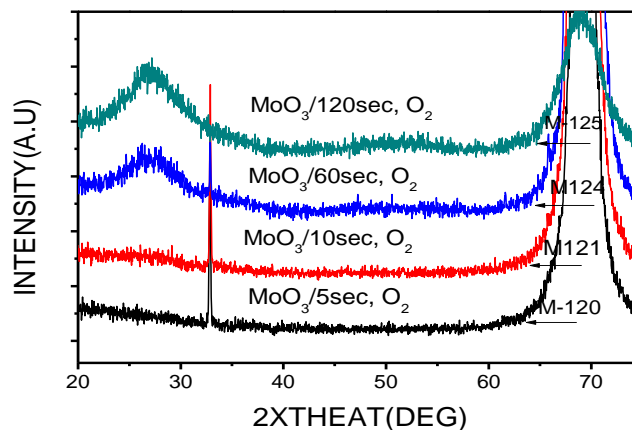
**Σχήμα 6-1:** Μεταβολή του πάχους με το χρόνο εναπόθεσης

Το πάχος των υμενίων αυξάνει με το χρόνο εναπόθεσης αλλά και ο ρυθμός ανάπτυξης όπως προήλθε από τις μετρήσεις ελλειψομετρίας και SEM επίσης Σχήμα 6-1. Τα υμένια

εναποτίθενται με θερμική εξάχνωση του οξειδίου του μολυβδαινίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του νήματος κατά την διάρκεια της έκθεσής τους στον αέρα του περιβάλλοντος όταν τα δείγματα φορτώνονται στον αντιδραστήρα αλλά και από το περιβάλλον του οξυγόνου που δημιουργήσαμε εντός του αντιδραστήρα. Το  $\text{MoO}_3$  έχει πολύ υψηλότερη τάση ατμών απ' ότι το  $\text{Mo}$  γι' αυτό, στην αρχή της εναπόθεσης μία σημαντική ποσότητα ατμού  $\text{MoO}_3$  σχηματίζεται και ο ρυθμός ανάπτυξης είναι πιο υψηλός.

### 6.2.2 Δομή των υμενίων με χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων X και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης.

Περιθλάσεις ακτίνων X (Σχήμα 6-2) των δειγμάτων έδειξαν ότι δεν υπάρχει κάποια κορυφή που να αντιστοιχεί σε κάποια κρυσταλλική φάση σε υμένια που παρήχθησαν με χρόνο εναπόθεσης 5 και 10sec γεγονός που χαρακτηρίζει τον άμορφο χαρακτήρα των παρασκευασθέντων δειγμάτων.



**Σχήμα 6-2:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των  $\text{ΘN-MoO}_3$  σε διάφορους χρόνους και σε περιβάλλον  $\text{O}_2$ .

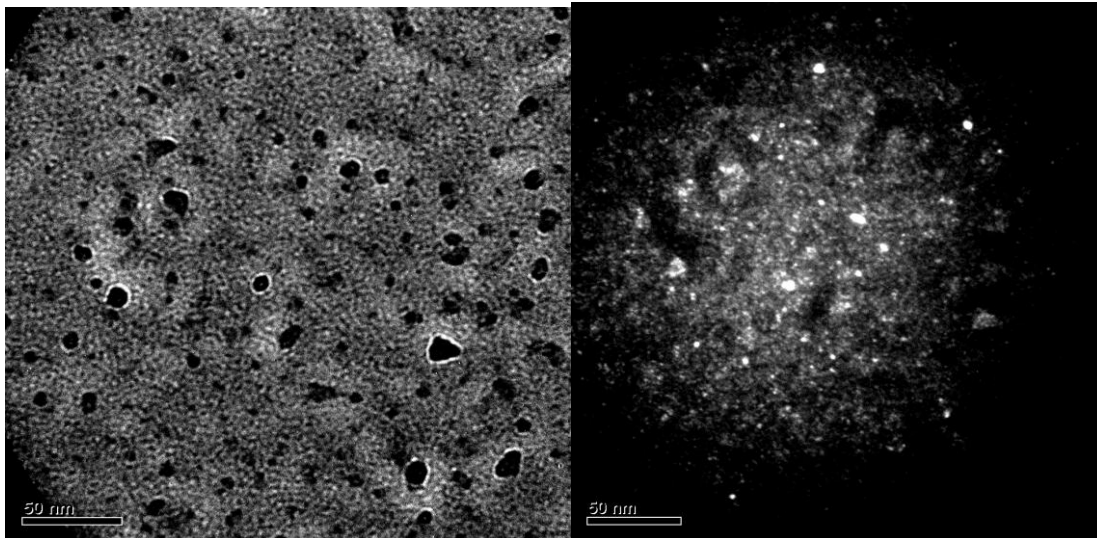
Βέβαια σε χρόνο εναπόθεσης στα 60sec αλλά πολύ περισσότερο στα 120sec παρατηρούμε το σχηματισμό κορυφής που οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Πλέον, το υμένιο από την άμορφη κατάστασή του αρχίζει να περνάει σε μία περισσότερο κρυσταλλική μορφή.

Ένας άλλος παράγοντας που ήρθε να επιβεβαιώσει την άμορφη φύση των δειγμάτων και ιδιαίτερα σε μικρούς χρόνους ήταν οι μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM).



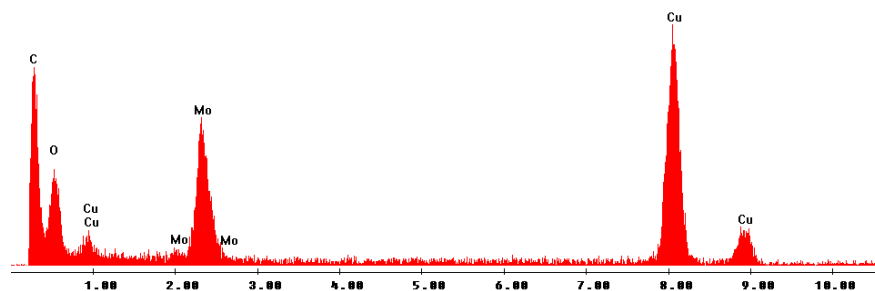
Στο Σχήμα 6-3 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εικόνες των δειγμάτων με χρόνο εναπόθεσης τα 2 sec και περιβάλλον  $O_2$ .

Αυτό που μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς είναι η μεγάλη περιεκτικότητα των  $\Theta N-MoO_3$  υμενίων σε κενό χώρο. Οι κρυσταλλωμένες περιοχές που φαίνονται στις εικόνες σκοτεινού πεδίου είναι της τάξης των 3nm οπότε δεν φαίνονται στα φάσματα περίθλασης ακτίνων X.



D:\DX4\ΜΤΗΝ\USRI\KOSTAS\IMEL\DAVAZO\T1\M90.SPC

Label A:



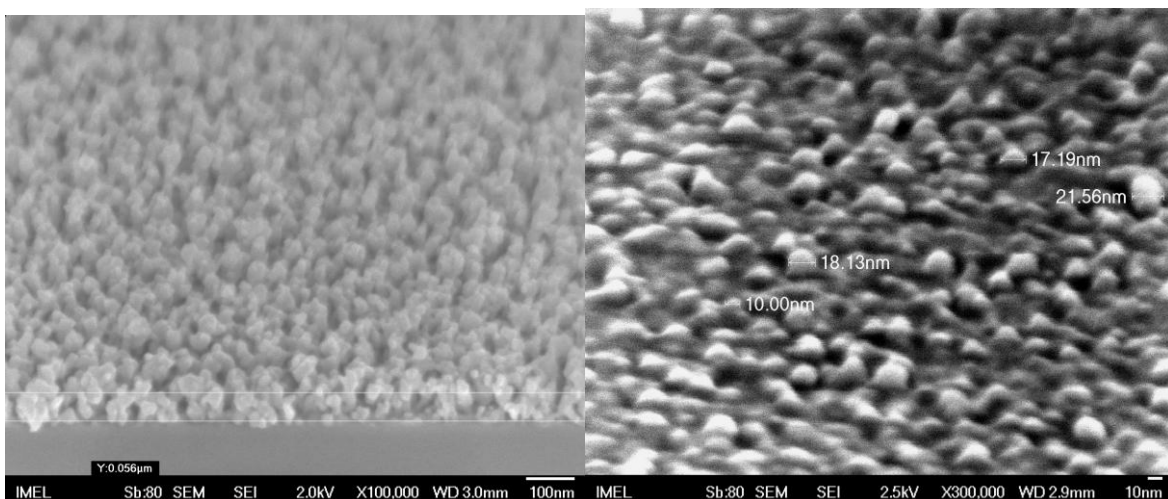
**Σχήμα 6-3:** Εικόνες και φάσμα TEM υμενίων  $\Theta N-MoO_3$  για χρόνο εναπόθεσης τα 2 sec και περιβάλλον  $O_2$ .

### 6.2.3 Χαρακτηρισμός οξειδίων μολυβδαινίου που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $O_2$ με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM).

Στο σχήμα 6-4 παρουσιάζονται εικόνες SEM των υμενίων  $\Theta N-MoO_3$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον  $O_2$  στον αντιδραστήρα με  $P=80mT$  και  $T_N=660^{\circ}C$ . Παρατηρούμε ότι το πάχος των υμενίων κυμαίνεται από 56nm σε 1,5sec έως 251nm στα 10sec. Αυτό οδηγεί σε ρυθμό εναπόθεσης που κυμαίνεται από 37,33nm έως 25,1nm. Φαίνεται επίσης η πορώδης υφή των υμενίων  $\Theta N-MoO_3$  η οποία επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, η οποία, όπως και σε λεπτότερα υμένια που εναποτέθηκαν χωρίς περιβάλλον  $O_2$ , απέδωσε κενά τμήματα της τάξεως του 60%.

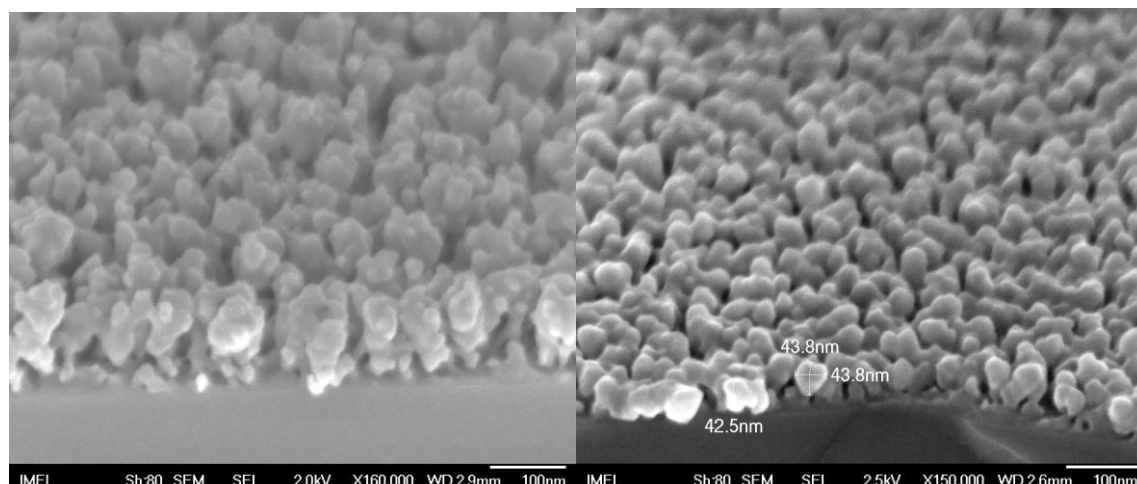
Η επιφάνεια των υμενίων αποτελείται από κόκκους με διαστάσεις και μορφολογία που εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης. Γι αυτό, σε χρόνους εναπόθεσης μέχρι 2sec η επιφάνεια του υμενίου έχει μία κοκκώδη μορφολογία με μεγέθη κόκκων 10-20nm. Στα 4sec αναπτύσσονται συσσωματώματα κόκκων, της τάξης των 40-50nm, οι οποίοι αποτελούνται από άλλους μικρότερους (10-20nm).

Μία γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι επειδή οι χρόνοι εναπόθεσης είναι μικροί η επιφάνεια των υμενίων παρουσιάζει ελάχιστες ή καθόλου ρωγμές. Αυτό δείχνει ότι τα μόρια που φθάνουν πάνω στην επιφάνεια είναι ευκίνητα και έτσι καλύπτονται τα ραγίσματα.



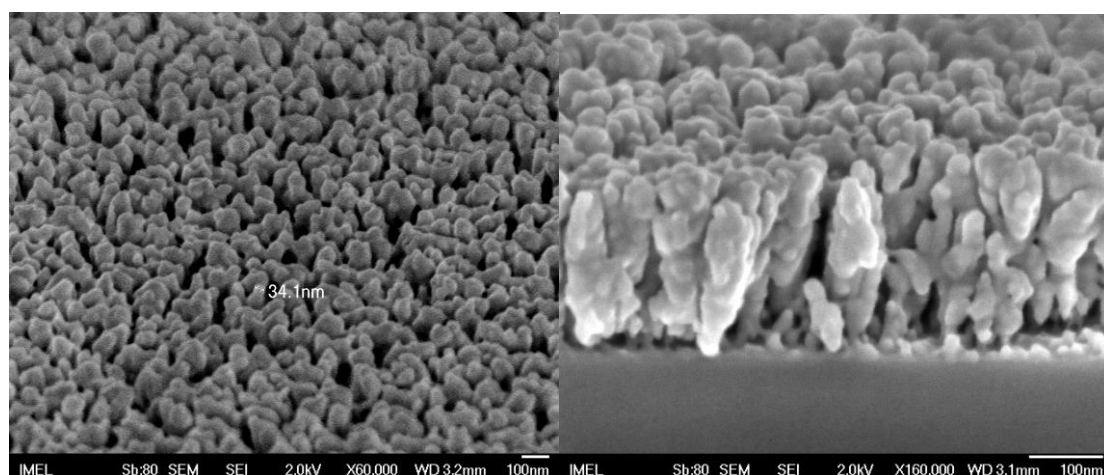
$MoO_3/1,5sec, O_2, 56nm$

$MoO_2/2sec, O_2$



MoO<sub>3</sub>/3sec, O<sub>2</sub>, 124nm

MoO<sub>3</sub>/4sec, O<sub>2</sub>

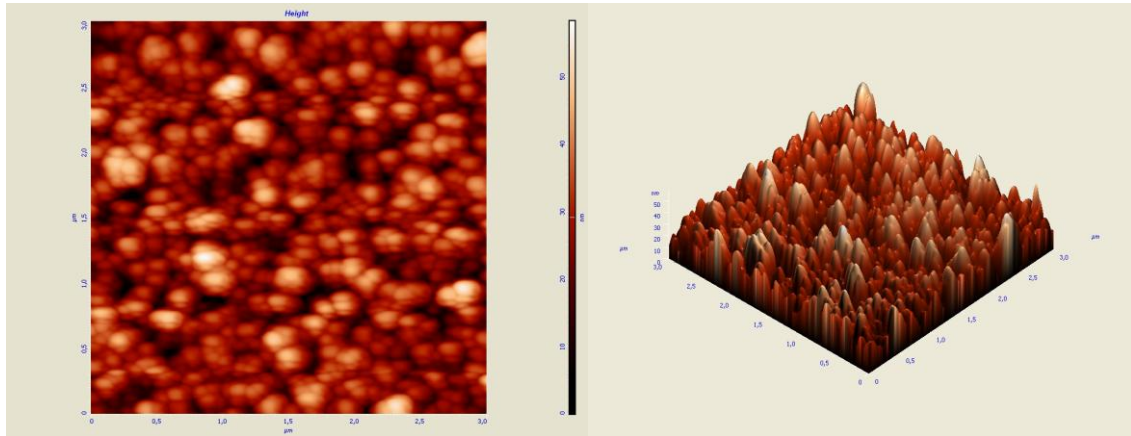


MoO<sub>3</sub>/8 sec O<sub>2</sub>, 171nm

MoO<sub>3</sub>/10sec, O<sub>2</sub>, 251nm

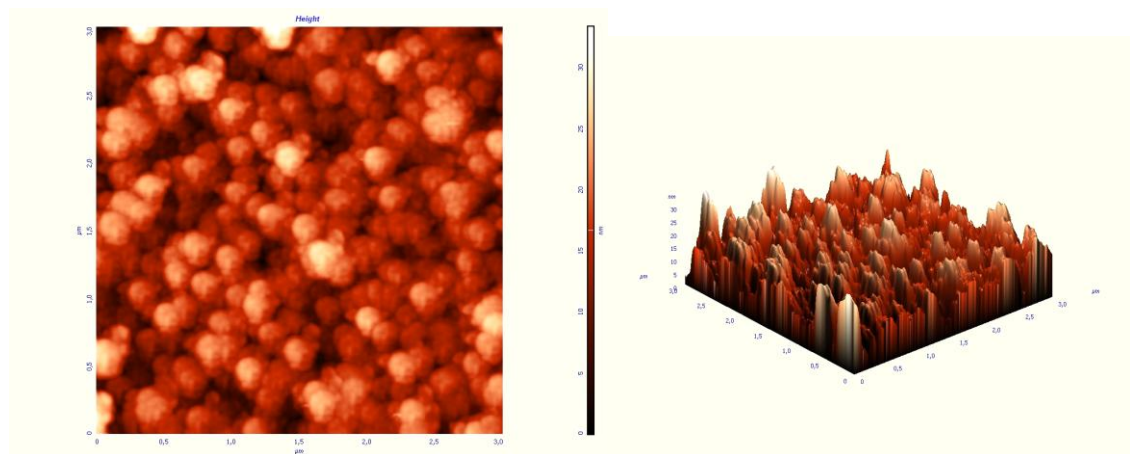
**Σχήμα 6-4:** Μικρογραφίες SEM υμενίων ΘN-MoO<sub>3</sub> για διάφορους χρόνους εναπόθεσης.

Παρόμοια αποτελέσματα με την φασματοσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης έδωσαν και οι μετρήσεις AFM Σχήμα 6-5. Η χαμηλή τραχύτητα των υμενίων MoO<sub>3</sub> και η ομοιογένεια του όγκου τους είναι σε συμφωνία με το συμπέρασμα που εξήχθη παραπάνω και αφορά την υψηλή οπτική ποιότητα των δειγμάτων. Η υψηλότερη τραχύτητα RMS βρέθηκε στα δείγματα με χρόνο εναπόθεσης 120 sec και είναι ίση με 8,37217nm και η μικρότερη τραχύτητα σε χρόνο 2sec και είναι ίση με 3,92309nm. Στο Σχήμα 6-6 παρατηρούμε την μεταβολή του RMS με τον χρόνο.



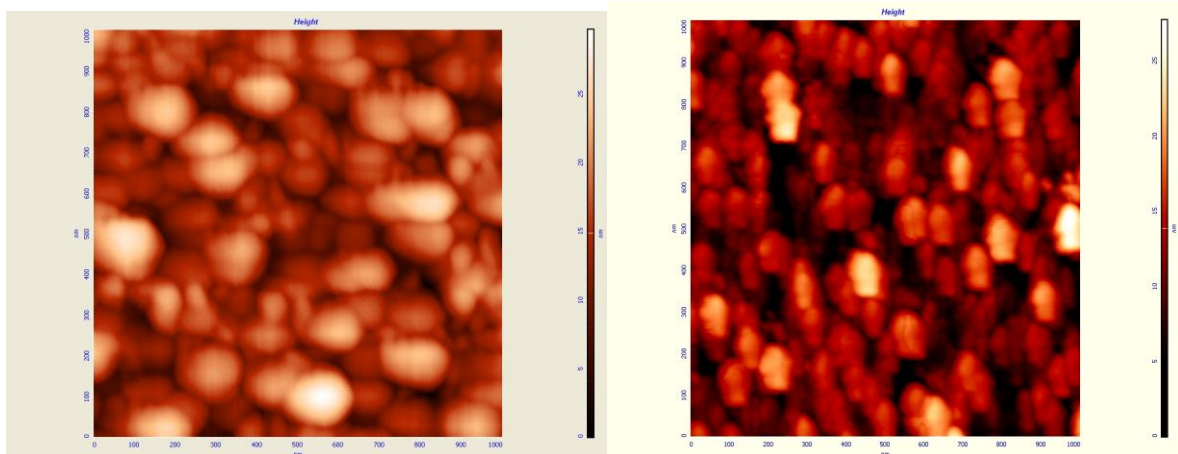
MoO<sub>3</sub>/120sec, O<sub>2</sub>,

RMS 8,37217 nm



MoO<sub>3</sub>/60sec O<sub>2</sub>

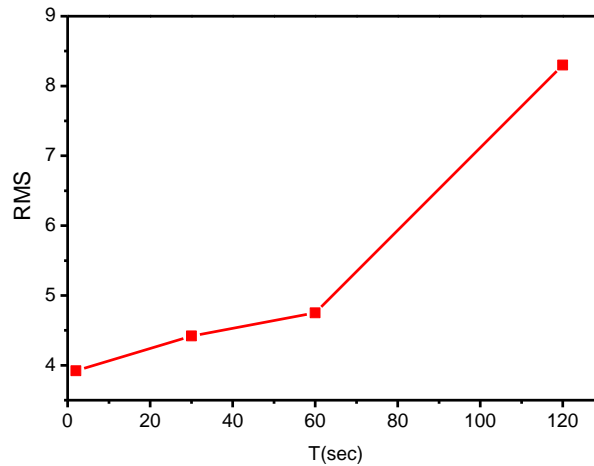
RMS 4,75503 nm



MoO<sub>3</sub>/30 sec O<sub>2</sub> RMS 4,42172 nm

MoO<sub>3</sub>/2sec, O<sub>2</sub> RMS 3,92309 nm

**Σχήμα 6-5:** Μικρογραφίες AFM υμενίων σε 2D και 3D ΘN-MoO<sub>3</sub> για διάφορους χρόνους εναπόθεσης.



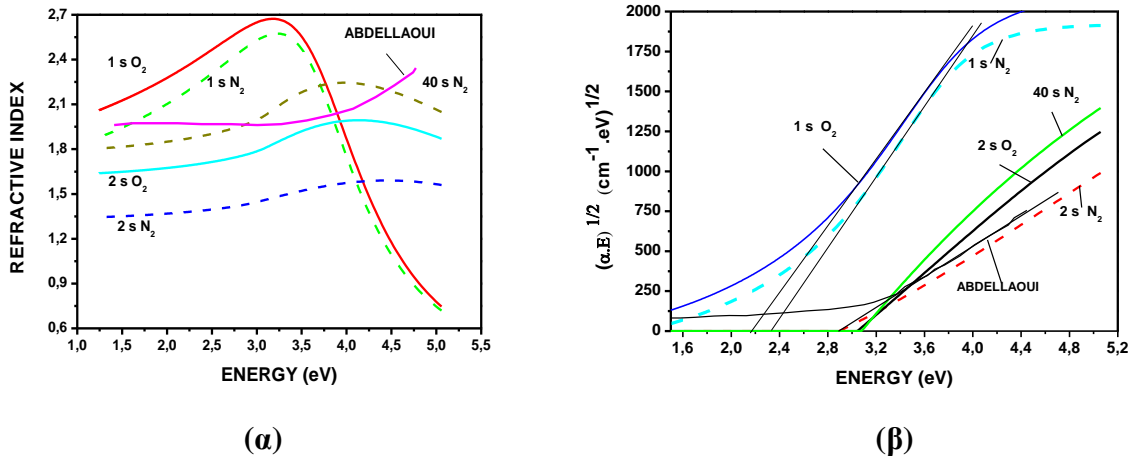
**Σχήμα 6-6:** Μεταβολή της τραχύτητας RMS σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης

#### 6.2.4 Στοιχειομετρικά υμένα $\Theta\text{N-MoO}_3$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον $\text{N}_2$ χωρίς έγχυση παλμών $\text{O}_2$

Οι οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων  $\text{MoO}_3$  μελετήθηκαν με ελλειψομετρικές μετρήσεις των  $\Psi$  και  $\Delta$ , δύο παραμέτρων που όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3 ονομάζονται ελλειψομετρικές γωνίες. Στο Σχήμα 6-7(α) φαίνεται η διασπορά του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης για υμένα  $\Theta\text{N-MoO}_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  ή  $\text{O}_2$  σε διάφορους χρόνους. Η μεταβολή της ποσότητας  $(\alpha E)^{1/2}$  με την ενέργεια φωτονίου φαίνεται στο Σχήμα 6-7(β). Η μεταβολή αυτή παρουσιάζει μια πραγματική περιοχή που όταν προεκταθεί δίνει το λεγόμενο  $T_{auc}$  gap [132] στο σημείο τομής της με τον άξονα των ενεργειών.

Παρατηρείται ότι τα υμένα που εναποτίθενται στο 1S παρουσιάζουν ξεχωριστές μεταβολές τελείως διαφορετικές από τα παχύτερα υμένα σε μεγαλύτερους χρόνους. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στον φυλόμορφο χαρακτήρα των υμενίων  $\text{MoO}_x$  παρόμοια με τα υμένα  $\text{MoS}_x$  [133]. Έτσι τα υμένα στο 1S που το πάχος τους βρέθηκε 1,8nm αποτελείται από ένα ή δύο μονο-στρώματα  $\text{MoO}_x$ . Αντίθετα τα παχύτερα υμένα (στα 2S το πάχος βρέθηκε 3nm) οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων  $\Theta\text{N-MoO}_x$  συγκλίνουν προς αυτές του κρυσταλλωμένου και παχιού δείγματος. Το περιβάλλον εναπόθεσης  $\text{N}_2$  ή  $\text{O}_2$  που χρησιμοποιήθηκε μόνο για λεπτά δείγματα μέχρι 3nm, δεν φαίνεται να επιρρεάζει σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων. Έτσι το gap για μονο-στρωματικά υμένα προσδιορίζονται στα 2,2-2,4eV ενώ για παχύτερα στα 3eV σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [134].



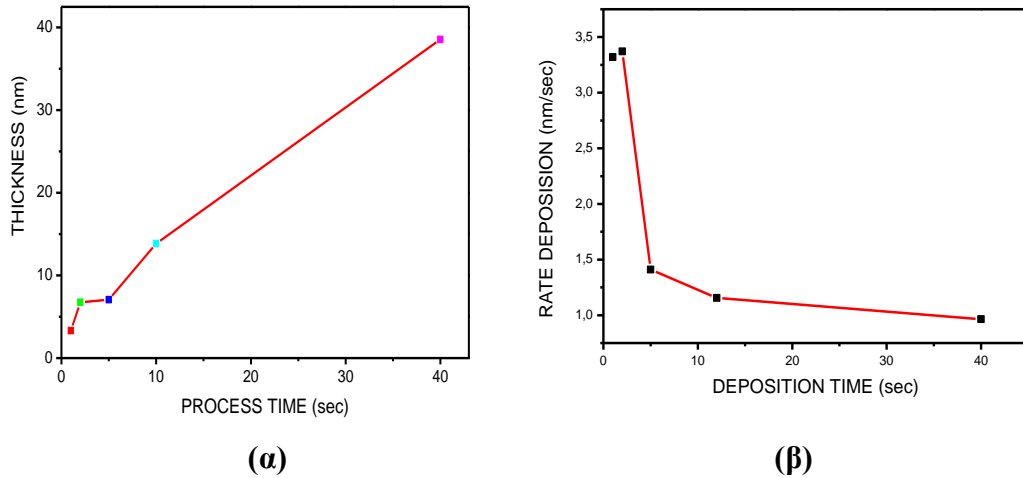


**Σχήμα 6-7:(α)** Μεταβολή του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης με την ενέργεια των υμενίων ΘN-MoO<sub>x</sub> που εναποτέθηκαν με θερμοκρασία νήματος 660<sup>0</sup>C για διάφορους χρόνους και για ένα στοιχειομετρικό και καλά κρυσταλλωμένο ενδ MoO<sub>3</sub> δείγμα (β) Διάγραμμα Tauc ‘s’ για τα ίδια υμένια.

### 6.2.5 Ρυθμός ανάπτυξης στοιχειομετρικών υμενίων ΘN-MoO<sub>3</sub> που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον N<sub>2</sub> χωρίς έγχυση O<sub>2</sub>.

Στο Σχήμα 6-8 απεικονίζεται η εξέλιξη του πάχους του υμενίου σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης, για υμένια που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον N<sub>2</sub> χωρίς έγχυση O<sub>2</sub>.

Το πάχος των υμενίων με το χρόνο εναπόθεσης αλλά και ο ρυθμός ανάπτυξης όπως προήλθε από τις μετρήσεις ελλεισομετρίας και SEM φαίνεται στο Σχήμα 6-8(β), όπου παρατηρείται ότι ο τελευταίος φθίνει με το χρόνο εναπόθεσης. Τα υμένια ΘN-MoO<sub>3</sub> εναποτίθενται με θερμική εξάχνωση του οξειδίου του μολυβδαινίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του νήματος κατά την διάρκεια της έκθεσής του στον αέρα του περιβάλλοντος όταν τα δείγματα φορτώνονται στον αντιδραστήρα και από το οξυγόνο που παραμένει εντός του αντιδραστήρα. Το MoO<sub>3</sub> έχει πολύ υψηλότερη τάση ατμών από ότι το Mo γι’ αυτό στην αρχή της εναπόθεσης μία σημαντική ποσότητα ατμού MoO<sub>3</sub> σχηματίζεται και ο ρυθμός ανάπτυξης είναι υψηλός, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-8(α). Κατά την διάρκεια αυτού του γεγονότος το υπόστρωμα παραμένει κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, γι’ αυτό η κινητικότητα των μορίων που φθάνουν πάνω στην επιφάνεια είναι χαμηλή και αυτό δικαιολογεί το μικρό μέγεθος κόκκου που παρατηρείται σε μικρούς χρόνους εναπόθεσης.



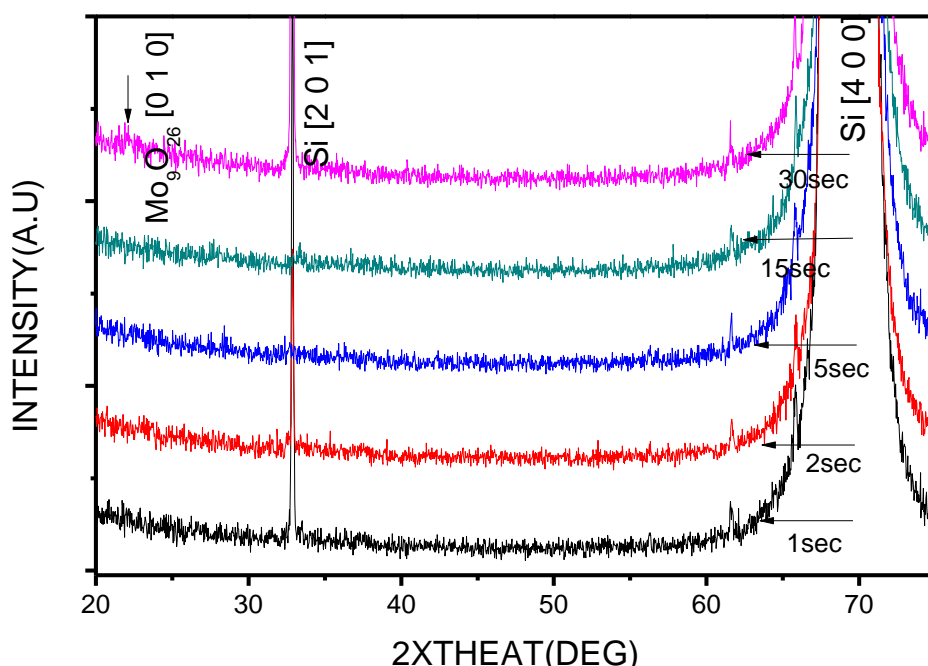
**Σχήμα 6-8:**(α) Μεταβολή του στοιχειομετρικού πάχους του υμενίου σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης και (β) Ρυθμός εναπόθεσης των υμενίων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Επίσης, λόγω της χαμηλής επιφανειακής κινητικότητας μία πορώδη δομή αναπτύσσεται επειδή τα μόρια που φθάνουν στο υπόστρωμα ενσωματώνονται στο υμένιο σε θέσεις που βρίσκονται πολύ κοντά στις θέσεις στις οποίες φτάνουν στο υπόστρωμα. Μεγαλύτεροι χρόνοι εναπόθεσης έχουν ως αποτέλεσμα την ελάττωση του στρώματος του οξειδίου πάνω στο νήμα, το οποίο οδηγεί σε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης επειδή η ποσότητα των ατμών  $\text{MoO}_3$  φθίνει. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου (για χρόνους μέχρι 15sec) το μέγεθος των κόκκων αυξάνει επειδή η εναπόθεση τώρα γίνεται πάνω στο υλικό που έχει ήδη εναποτεθεί, και επειδή η θερμοκρασία του υποστρώματος αρχίζει να αυξάνει προκαλώντας αύξηση και στην κινητικότητα της επιφάνειας. Σε ακόμη υψηλότερους χρόνους εναπόθεσης η ελάττωση των ατμών  $\text{MoO}_x$  συνεχίζει και επιπλέον το υπόστρωμα θερμαίνεται. Και οι δύο παραπάνω λόγοι οδηγούν στη παραπέρα μείωση του ρυθμού ανάπτυξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-8(β), επειδή λιγότερα μόρια  $\text{MoO}_3$  παράγονται και οι ατμοί κατά προτίμηση συμπυκνώνονται στις κρύες περιοχές του αντιδραστήρα και όχι στο υπόστρωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη αρχή δημιουργίας πλέον σιγά σιγά κρυσταλλικών υμενίων όπως θα δούμε παρακάτω και από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X.

### 6.2.6 Μελέτη της δομής των υμενίων με χρήση των ακτίνων X και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης

Περιθλάσεις ακτίνων X (Σχήμα 6-9) των δειγμάτων έδειξαν ότι δεν υπάρχει κάποια κορυφή που να αντιστοιχεί σε κάποια κρυσταλλική φάση γεγονός που χαρακτηρίζει τον άμορφο χαρακτήρα των παρασκευασθέντων δειγμάτων. Βέβαια στο υμένιο με χρόνο εναπόθεσης 30sec παρατηρούμε ότι σιγά σιγά αρχίζει πιθανόν να σχηματίζεται κάποια κρυσταλλική δομή.

MoO<sub>3</sub>/sec (ambient N<sub>2</sub> without gas), T<sub>N</sub>=660°C, T<sub>γ</sub>=25°C, P=5x10<sup>-2</sup>T



**Σχήμα 6-9:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ΘN-MoO<sub>3</sub> με χρόνους εναπόθεσης 1sec, 2sec, 5sec, 15sec και 30sec.

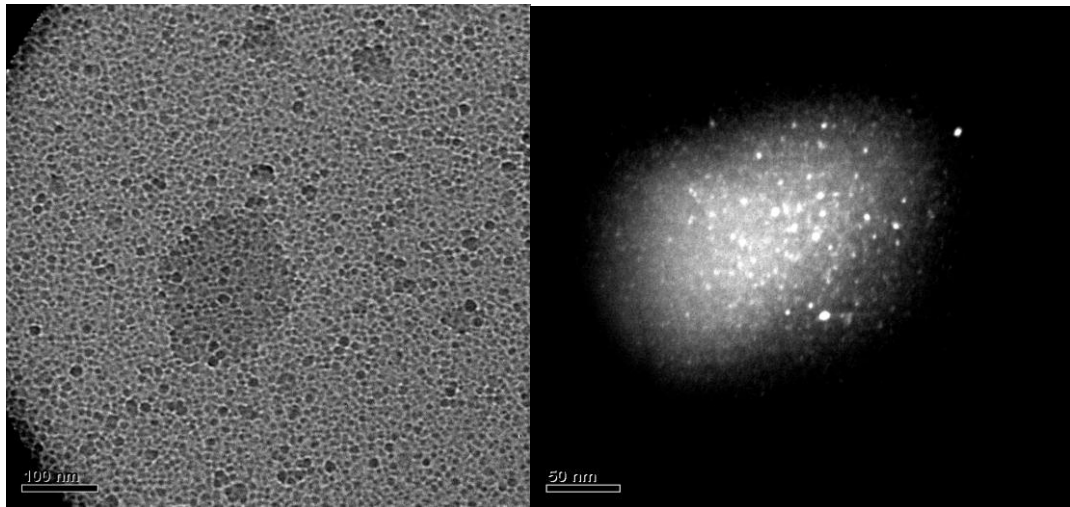
Ένας άλλος παράγοντας που ήρθε να επιβεβαιώσει την άμορφη φύση των δειγμάτων ήταν οι μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM).

Στο Σχήμα 6-10 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εικόνες και το φάσμα του υμενίου για χρόνο εναπόθεσης 20sec με θερμοκρασία νήματος 660°C σε περιβάλλον N<sub>2</sub> και πίεση 50mT.

Στη αριστερή στήλη του σχήματος οι εικόνες αντιστοιχούν σε φωτεινού πεδίου ενώ στην δεξιά σε σκοτεινού πεδίου. Αυτό που μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς είναι η μεγάλη περιεκτικότητα των ΘN-MoO<sub>x</sub> υμενίων σε κενό χώρο. Οι κρυσταλλωμένες περιοχές που φαίνονται στις εικόνες σκοτεινού πεδίου είναι της τάξης των 3nm οπότε δεν φαίνονται στα

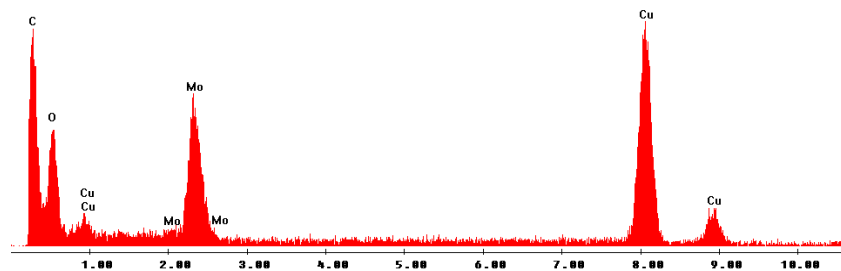


φάσματα περίθλασης ακτίνων X.



D:\D\4\MTHIN\USRF\KOSTAS\MEL\DAVAZO\T1M91.SPC

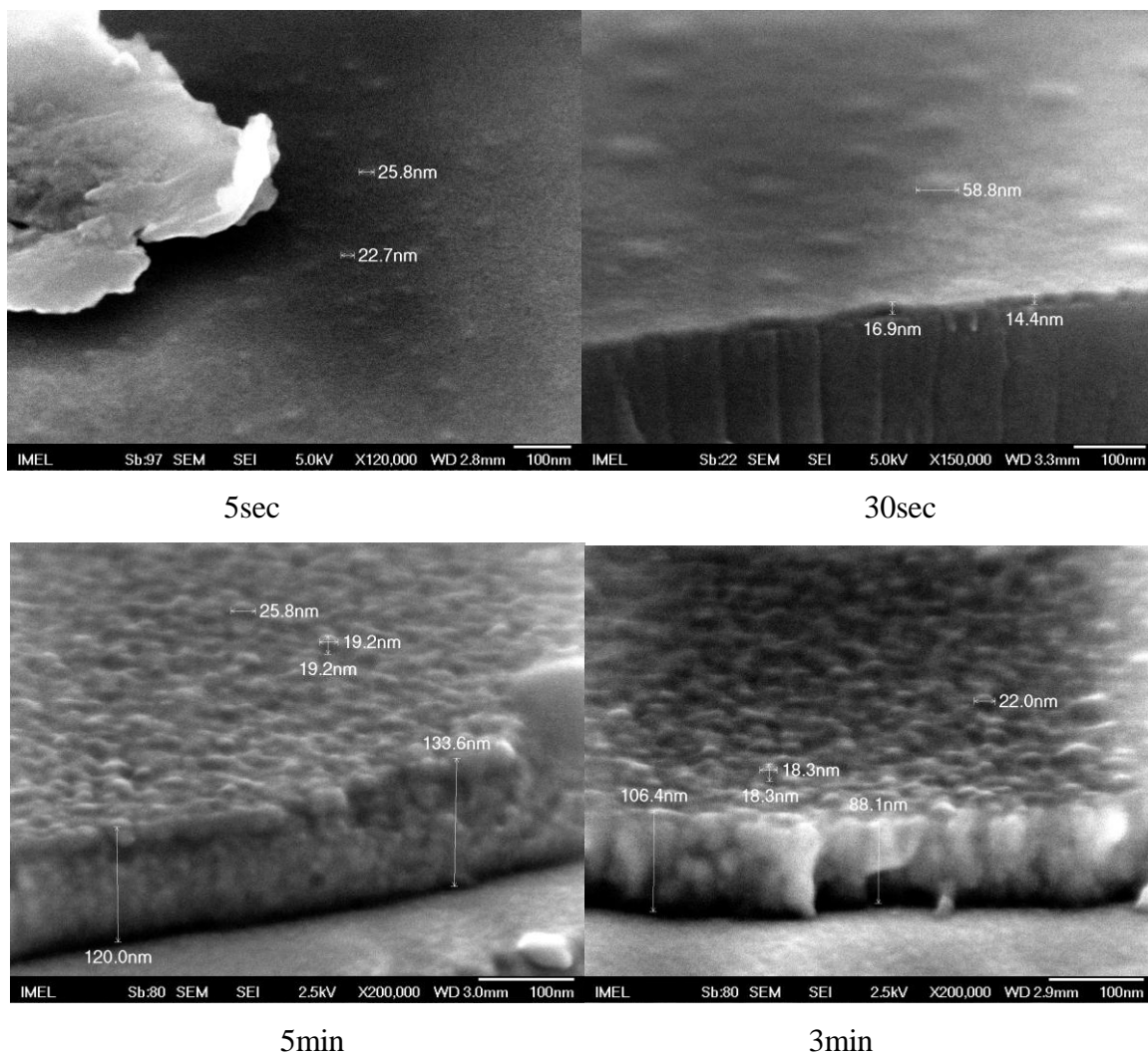
Label A:



**Σχήμα 6-10:** Εικόνες και φάσμα TEM υμενίων  $\Theta\text{N-MoO}_3$  με χρόνο εναπόθεσης 20sec σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  με  $T_N=660^\circ\text{C}$ ,  $T_Y=25^\circ\text{C}$ , και  $P=5 \times 10^{-2}$  T.

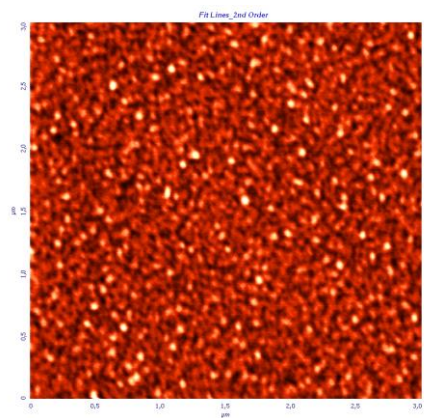
### 6.2.7 Χαρακτηρισμός με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM) των οξειδίων μολυβδαινίου

Στο Σχήμα 6-11 φαίνεται η επιφάνεια των δειγμάτων σε μικρογραφίες SEM για διάφορους χρόνους. Η επιφάνεια των υμενίων αποτελείται από κόκκους με διαστάσεις και μορφολογία που εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης. Γι αυτό, σε χρόνους εναπόθεσης μέχρι 5sec η επιφάνεια του υμενίου έχει μία κοκκώδη μορφολογία με μεγέθη κόκκων 20-25nm.

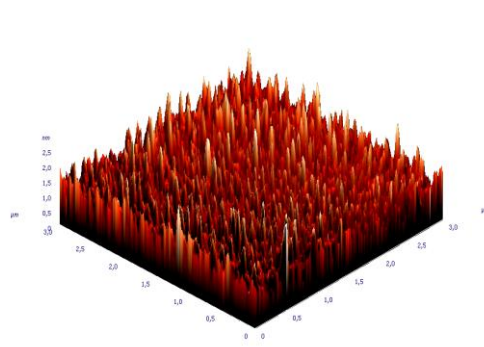


**Σχήμα 6-11:** Μικρογραφίες SEM υμενίων  $\Theta\text{N-MoO}_x$  για χρόνους εναπόθεσης 5sec, 30sec και 5min σε περιβάλλον  $\text{N}_2$  με θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$ .

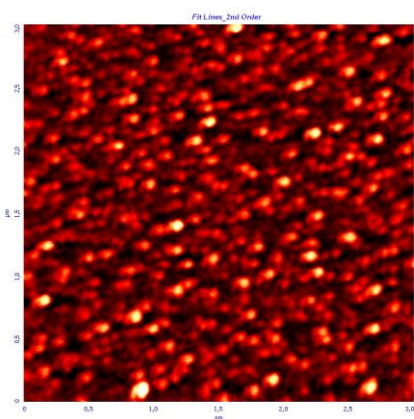
Στα 30sec αναπτύσσονται συσσωματώματα κόκκων, της τάξης των 50-60nm, οι οποίοι αποτελούνται από άλλους μικρότερους (10-30nm) και αυτή η διπλή ανάπτυξη συνεχίζεται και σε μεγαλύτερους χρόνους. Για υμένια που αναπτύσσονται σε χρόνους 5min παρατηρούμε πως το πάχος του υμενίου έχει αυξηθεί σημαντικά αλλά το μέγεθος των κόκκων παραμένει στα 20-25nm.



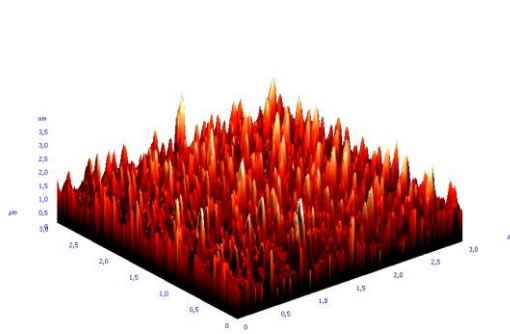
1sec



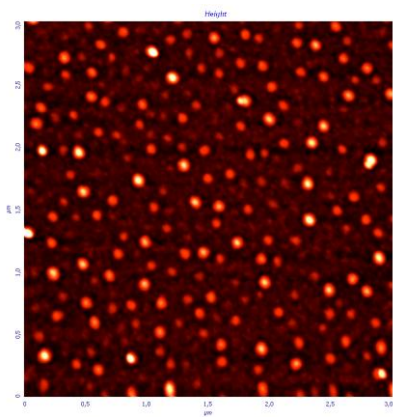
RMS 0,334313nm



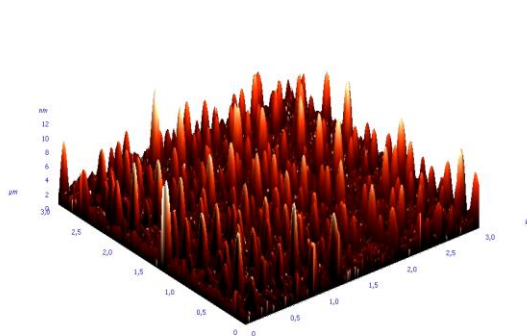
15sec



RMS 0,412524nm



30sec



RMS 1,36266nm

**Σχήμα 6-12:** Μικρογραφίες AFM υμενίων  $\Theta\text{N-MoO}_x$  για χρόνο εναπόθεσης 1, 15, και 30sec, με θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  και πίεση 50mT.

Μία γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι κυρίως σε μικρούς χρόνους εναπόθεσης αλλά και σε μεγαλύτερους η επιφάνεια των υμενίων δεν παρουσιάζει ρωγμές. Αυτό δείχνει ότι τα μόρια που φθάνουν πάνω στην επιφάνεια είναι ευκίνητα και έτσι καλύπτονται τα κενά που τυχόν δημιουργούνται.

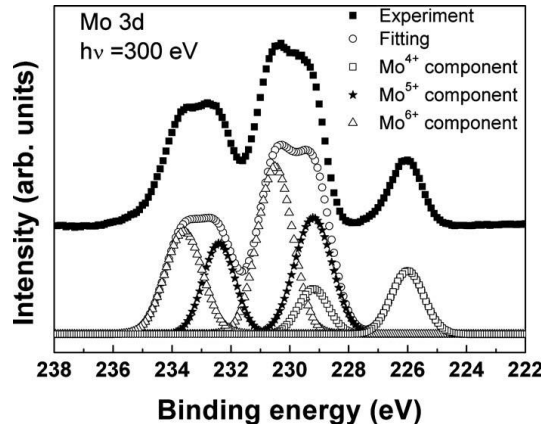
Παρόμοια με την φασματοσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης, μετρήσεις AFM Σχήμα 6-12 έδωσαν αποτελέσματα τα οποία έδειξαν ότι τα υμένια  $\text{MoO}_3$  είναι πολύ λεία, με την μέγιστη τραχύτητα να βρίσκεται στα δείγματα των 30sec ίση με 1,36266nm και η χαμηλότερη με χρόνο 1sec, ίση με 0,334313nm. Η χαμηλή τραχύτητα των υμενίων  $\text{ON-WO}_x$  και η ομοιογένεια του όγκου τους είναι σε συμφωνία με το συμπέρασμα που εξήχθη παραπάνω και αφορά την υψηλή ποιότητα των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.

### **6.3 Υποστοιχειομετρικά υμένια $\text{MoO}_x$ παραγόμενα σε περιβάλλον υδρογόνου ( $\text{ON-MoO}_x$ )**

#### **6.3.1 Μοντέλο φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας των $\text{ON-MoO}_x$ υπο-στοιχειομετρικών υμενίων που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $\text{H}_2$ .**

Σε αυτό το κομμάτι του κεφαλαίου παρουσιάζεται η ανάλυση των δειγμάτων  $\text{ON-MoO}_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG (10% $\text{H}_2$ -90% $\text{N}_2$ ). Για την ανάλυση των ελλειψομετρικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένας Tauc-Lorentz ταλαντωτής. Παράμετροι προσαρμογής ήταν όλες οι παράμετροι του ταλαντωτή καθώς επίσης και το πάχος του υμενίου. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Si/T-L. Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ήταν εξαιρετική.

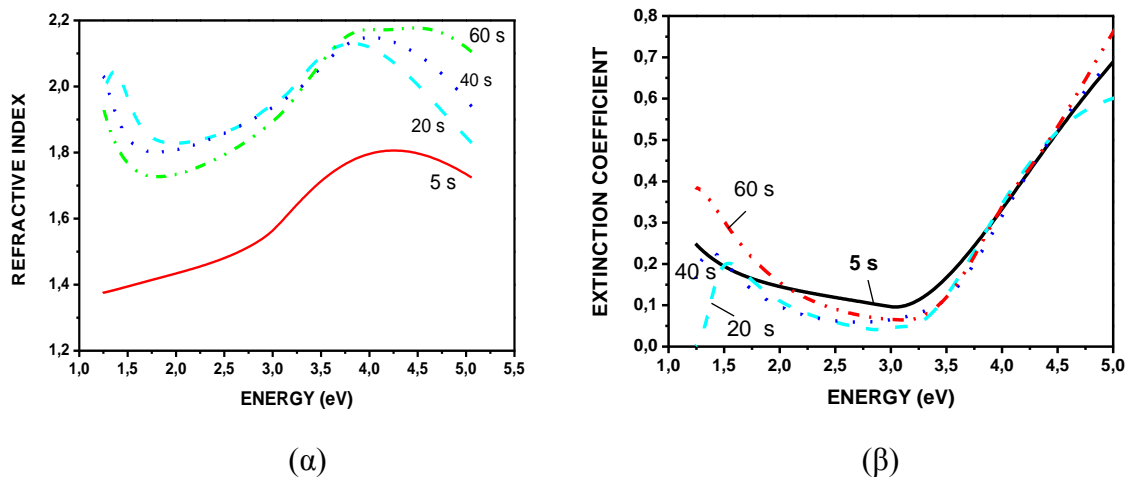
Η χρησιμοποίηση ενός υδρογονοποιημένου περιβάλλοντος είχε ως σκοπό την αναγωγή των υμενίων. Το γεγονός αυτό επηρέασε τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων σε τέτοιο βαθμό έτσι ώστε να επηρεαστούν οι ενεργειακές ζώνες τους. Πιο συγκεκριμένα μία τέτοια αναγωγική δραστηριότητα συντελεί στο να δημιουργηθούν μέσα στο ενεργειακό χάσμα των υμενίων που πριν ήταν «καθαρό» κάποιες «καταστάσεις». Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το παρακάτω Σχήμα 6-13 όπου φαίνεται ξεκάθαρα η δημιουργία πρόσθετης κορυφής στο ενεργειακό χάσμα του  $\text{MoO}_{3-x}$  ύστερα από αναγωγή του υμενίου.



**Σχήμα 6-13:** Ενεργειακές ζώνες του MoO<sub>3-x</sub> όπου φαίνεται η δημιουργία καταστάσεων μέσα στην απαγορευμένη ζώνη (gap) του MoO<sub>3-x</sub> μετά από σταδιακή αναγωγή του [135].

### 6.3.2 Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων ΘN-MoO<sub>x</sub>

Η θερμοκρασία νήματος που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των υμενίων ήταν 660 °C, η πίεση ήταν 6x10<sup>-2</sup> Torr, το περιβάλλον Forming Gas και σε διάφορους χρόνους.



**Σχήμα 6-14:** (α) Ενεργειακή διασπορά του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης και (β) του φανταστικού μέρους του δείκτη διάθλασης των υμενίων ΘN-MoO<sub>x</sub> που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG με θερμοκρασία νήματος 660°C σε διάφορους χρόνους.

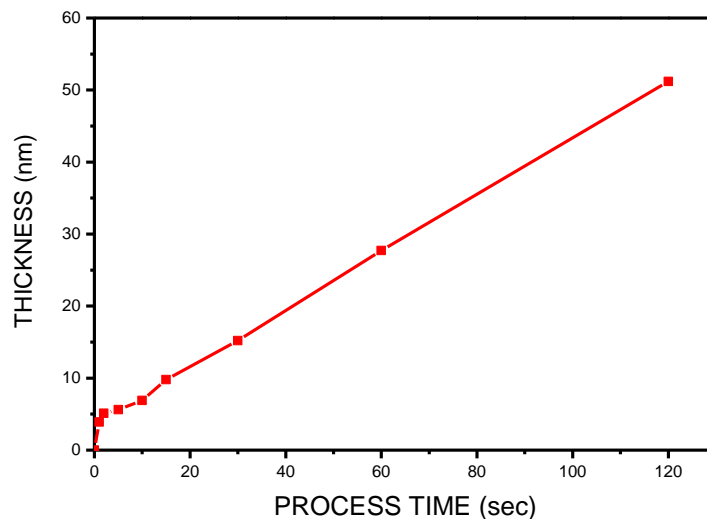
Οι οπτικές σταθερές (n και k) των υδρογονωμένων υμενίων δείχνονται στο παραπάνω Σχήμα 6-14. Μια πρώτη παρατήρηση που θα μπορούσε να κάνει κανείς είναι ότι οι τιμές των n και k πλέον μεταβάλλονται διαφορετικά σε σχέση με αυτά των πλήρως οξειδομένων ΘN-MoO<sub>3</sub>

Παρατηρούμε ότι εκτός από την βασική απορρόφηση πάνω από τα 3eV περίπου (band gap) υπάρχει ακόμα ζώνη απορρόφησης στο 1-1,5eV. Η ζώνη αυτή οφείλεται σε ηλεκτρονικές καταστάσεις που εμφανίζονται μέσα στο χάσμα. Λόγω αυτής της συμπληρωματικής απορρόφησης τα δείγματα εμφανίζονται χρωματισμένα μπλέ.

### 6.3.3 Ρυθμός ανάπτυξης υπο-στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$ που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $\text{H}_2$ .

Τα υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου θερμαινόμενου νήματος που εναποτέθηκαν σε αναγωγικό περιβάλλον (ροή FG) αποδείχθηκε στο παρελθόν ότι έχουν κενές θέσεις ατόμων οξυγόνου (υπο-στοιχειομετρικές) και η σύνθεσή τους περιγράφηκε ως  $\Theta\text{N-MoO}_x$  με  $x < 3$ . Η τιμή του  $x$  ποικίλει με το πάχος του υμενίου και για δείγματα πάχους 1-2nm οι μετρήσεις φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) έδωσαν τον αριθμό  $x=2,5$ . Για παχύτερα υμένια η τιμή του  $x$  αυξάνεται όπως έδειξαν μετρήσεις οπτικής (φασματοσκοπική ελλειψομετρία) και ηλεκτρικής αντίστασης. Οι μετρήσεις XPS έδειξαν, επίσης, ότι τα υμένια  $\Theta\text{N-MoO}_x$  περιλαμβάνουν υδρογόνο ενσωματωμένο στη μορφή Mo-OH.

Ο ρυθμός εναπόθεσης για υμένια  $\Theta\text{N-MoO}_x$  ήταν σημαντικά χαμηλότερος από τον αντίστοιχο για τα στοιχειομετρικά υμένια (με  $x=3$ ). Αυτό αποδόθηκε στη μείωση του επιφανειακού οξειδίου του νήματος λόγω της παρουσίας  $\text{H}_2$  στο περιβάλλον της εναπόθεσης.

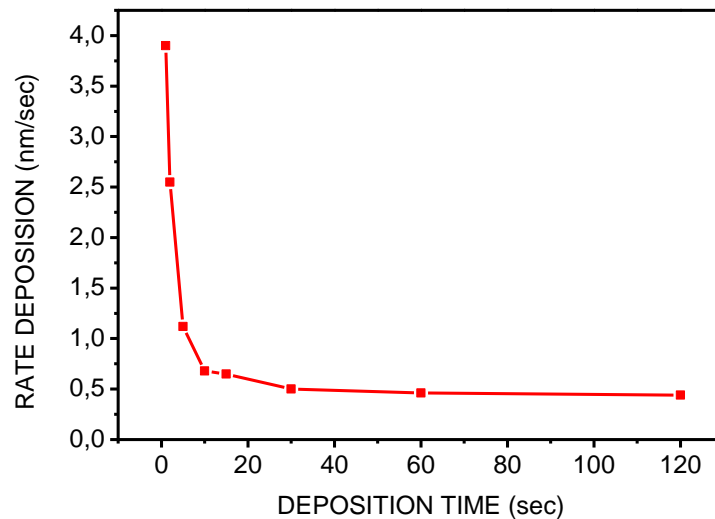


(α)

**Σχήμα 6-15:**(α) Μεταβολή του υπο-στοιχειομετρικού πάχους του υμενίου σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης



Πιο συγκεκριμένα, το  $H_2$  ανάγει το επιφανειακό οξείδιο του νήματος από  $MoO_3$  σε  $MoO_x$  (με  $x < 3$ ) που έχουν χαμηλότερη πίεση ατμών αερίων από στοιχειομετρικά οδηγώντας σε μια αντίστοιχη μείωση του ρυθμού εναπόθεσης των υπο-στοιχειομετρικών δειγμάτων. Αυτή η μείωση του ρυθμού εναπόθεσης σε αναγωγικό περιβάλλον φαίνεται στο Σχήμα 6-15(β), όπου η μεταβολή του πάχους του υμενίου ως προς το χρόνο εναπόθεσης καταγράφεται για υμένια υποστοιχειομετρικά  $\Theta N-MoO_x$  που αναπτύχθηκαν σε περιβάλλον F.G. Παρατηρείται ότι η μεταβολή του πάχους Σχήμα 6-15(α) με τον χρόνο μετακινείται προς χαμηλότερες τιμές, όπως είναι αναμενόμενο εξαιτίας της χαμηλότερης πτητικότητας των μορίων του  $MoO_x$  σε σύγκριση με τα αντίστοιχα στοιχειομετρικά.



(β)

Σχήμα 6-15(β): Ρυθμός εναπόθεσης υπο-στοιχειομετρικών υμενίων με τον χρόνο

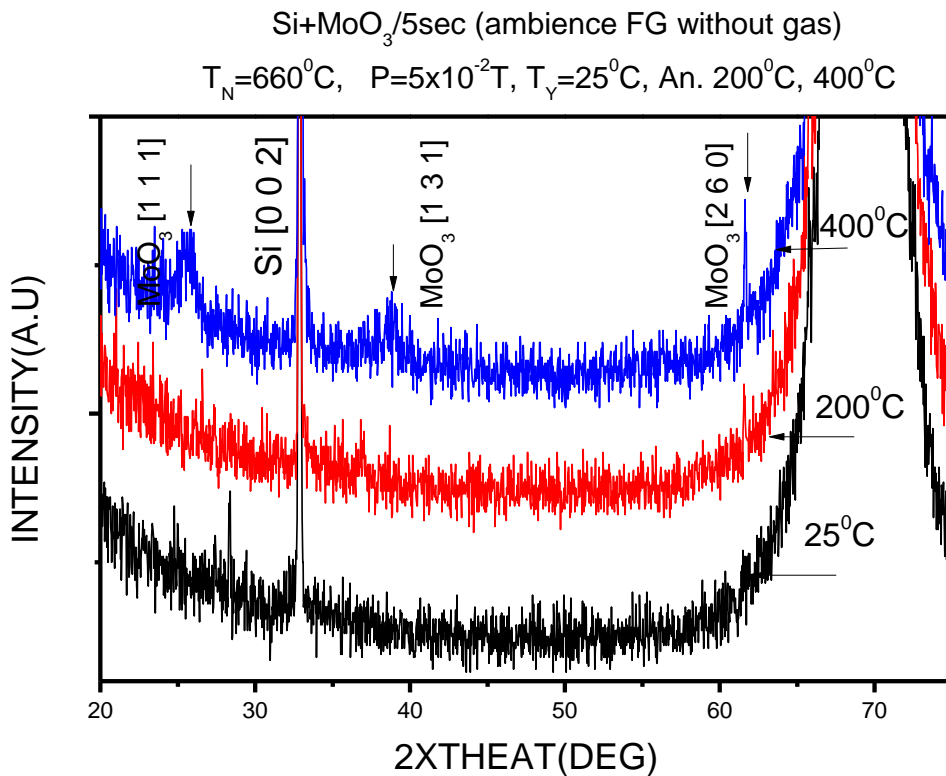
#### 6.3.4 Δομή των υπο-στοιχειομετρικών υμενίων $\Theta N-MoO_x$ με χρήση μεθόδων περίθλασης ακτίνων X και μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών $H_2$ .

Όσον αφορά την δομή των υμενίων οι περιθλάσεις ακτίνων X έδειξαν όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων με οξυγόνο ένα άμορφο χαρακτήρα όπως φαίνεται και στο δείγμα που η θερμοκρασία υποστρώματος ήταν στους 25 βαθμούς κελσίου.

Όταν ζεστάναμε το υμένιο μας στους 200 βαθμούς κελσίου άρχισε σιγά-σιγά να κρυσταλλώνεται. Όταν το υμένιο το θερμάνθηκε στους 400 βαθμούς κελσίου κρυσταλλώθηκε περισσότερο Σχήμα 6-16. Το γεγονός αυτό θα χρησιμοποιηθεί ώστε να αυξηθεί το εγχεόμενο

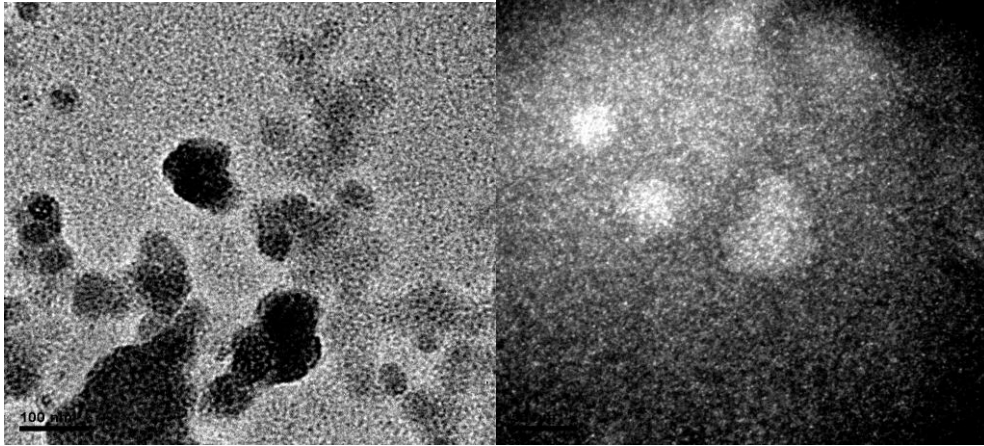
ρεύμα σε διατάξεις OLEDs.

Ένας άλλος παράγοντας που ήρθε να επιβεβαιώσει την άμορφη φύση των δειγμάτων ήταν οι μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM). Στο Σχήμα 6-17 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εικόνες του υμενίου για χρόνο εναπόθεσης 20sec με θερμοκρασία νήματος  $660^{\circ}\text{C}$  και πίεση  $50\text{mT}$ . Οι κρυσταλλωμένες περιοχές που φαίνονται στις εικόνες σκοτεινού πεδίου είναι της τάξης των  $3\text{nm}$  οπότε δεν φαίνονται στα φάσματα περίθλασης ακτίνων X.



**Σχήμα 6-16:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των ΘN-MoO<sub>3</sub> με χρόνο εναπόθεσης 5sec, και θερμοκρασία υμενίου στους 25, 200 και 400 °C.

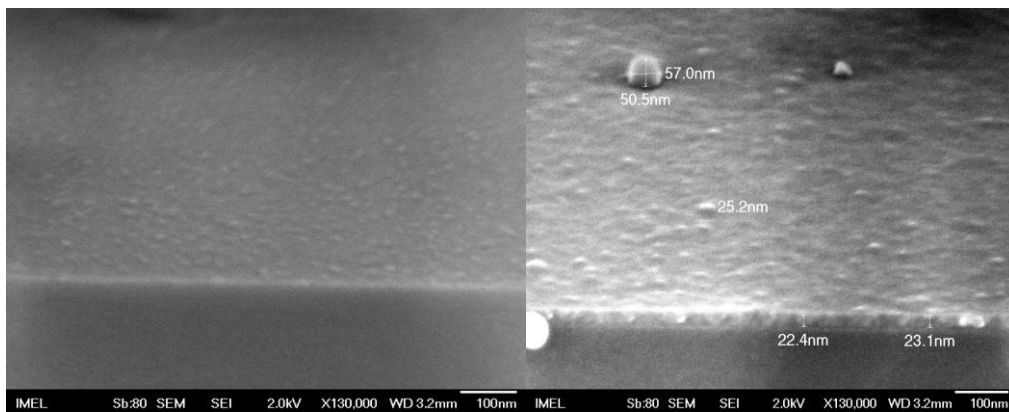




**Σχήμα 6-17:** Εικόνες TEM υμενίων  $\text{WN-WO}_x$  για χρόνο εναπόθεσης 15sec και θερμοκρασία νήματος  $660^\circ\text{C}$  σε περιβάλλον FG.

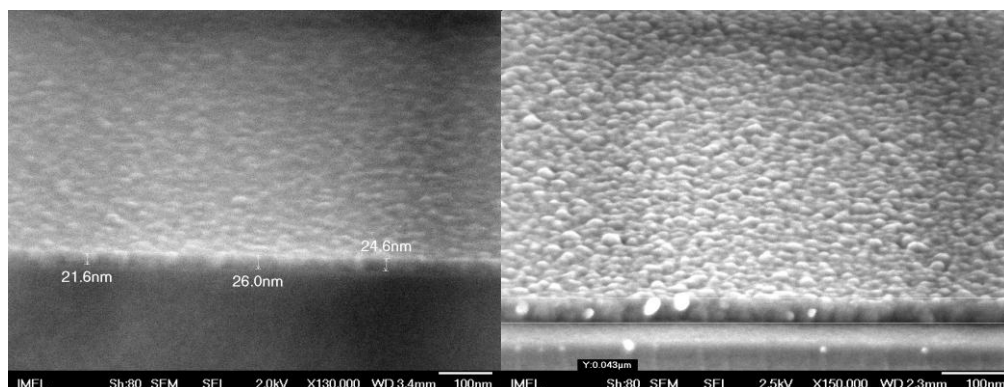
**6.3.5 Χαρακτηρισμός των υπο-στοιχειομετρικών υμενίων  $\text{WN-MoO}_x$  που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον FG χωρίς έγχυση παλμών  $\text{H}_2$  με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM).**

Στο παρακάτω Σχήμα 6-18 απεικονίζονται οι μικρογραφίες SEM των επιφανειών των παραγόμενων δειγμάτων.



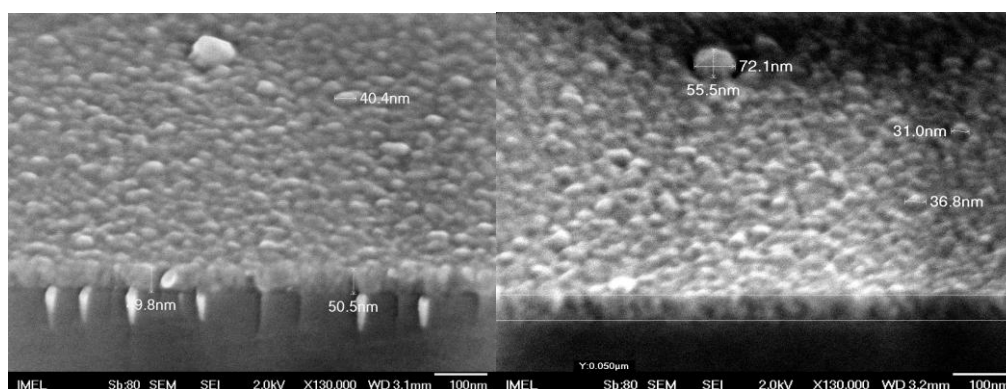
$\text{MoO}_x/5 \text{ sec,}$

$\text{MoO}_x/20 \text{ sec, } 22,4\text{nm}$



MoO<sub>x</sub>/30 sec, FG , 25nm

MoO<sub>x</sub>/40sec, FG, 43nm



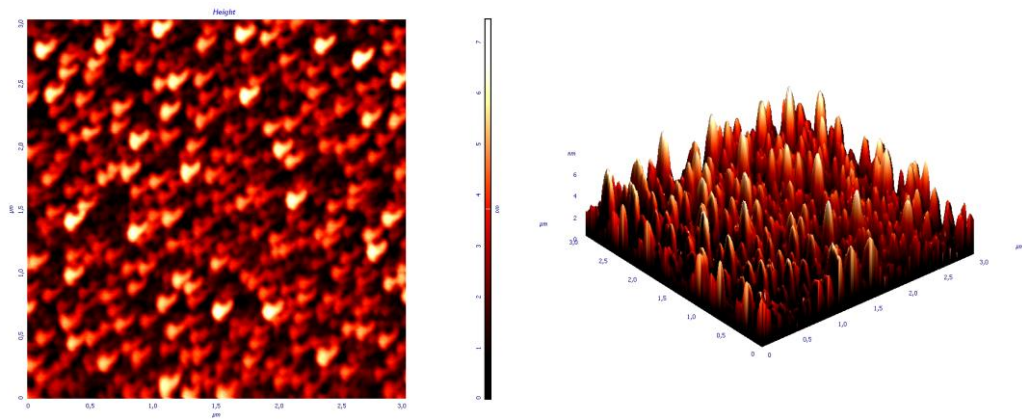
MoO<sub>x</sub>/50 sec

MoO<sub>x</sub>/60 sec, 50nm

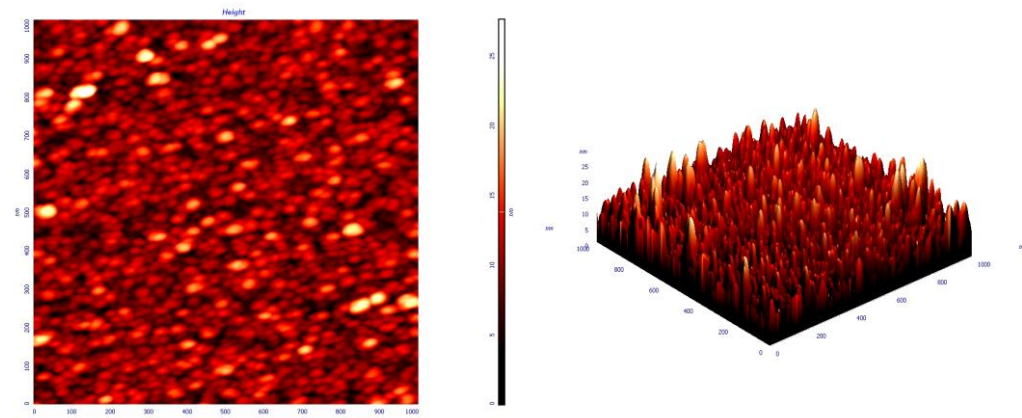
**Σχήμα 6-18:** Μικρογραφίες SEM υπο-στοιχειομετρικών υμενίων ΘN-MoO<sub>x</sub> για χρόνους εναπόθεσης 5, 20, 30, 40, 50, και 60 sec για θερμοκρασία νήματος 660°C.

Από αυτές μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όντως τα υμένια είναι πιο λεία χωρίς «ραγίσματα» και πολύ πιο λεπτά σε σχέση με αυτά που το περιβάλλον του N<sub>2</sub> ή του O<sub>2</sub>. Τα μεγέθη των κόκκων είναι και αυτά σαφώς πιο μικρά από αυτά των οξειδωμένων υμενίων.

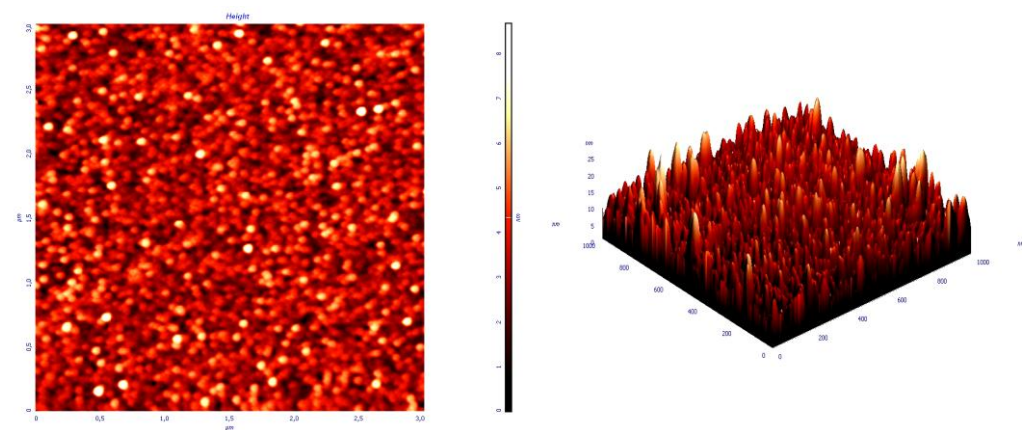
Παρόμοια αποτελέσματα με την φασματοσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης, έδωσαν και οι μετρήσεις AFM Σχήμα 6-19 τα οποία έδειξαν ότι τα υμένια MoO<sub>x</sub> είναι πολύ λεία, με την μέγιστη τραχύτητα στα δείγματα των 50sec που βρέθηκε ίση με 3,03nm και η χαμηλότερη στα δείγματα με χρόνο 1sec, ίση με 1,27nm. Η χαμηλή τραχύτητα των υμενίων ΘN-WO<sub>x</sub> και η ομοιογένεια του όγκου τους είναι σε συμφωνία με το συμπέρασμα που εξήχθη παραπάνω και αφορά την υψηλή ποιότητα των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.



MoOx/1 sec, FG  $T_Y=$ ,  $T_N=660^{\circ}\text{C}$  Root Mean Square, Sq 1,27342 nm



MoOx/50 sec, FG  $T_N=660^{\circ}\text{C}$ , 25nm Root Mean Square, Sq 3,03681 nm



MoOx/5min, FG  $T_Y=$ ,  $T_N=660^{\circ}\text{C}$  Root Mean Square, Sq 1,0866 nm

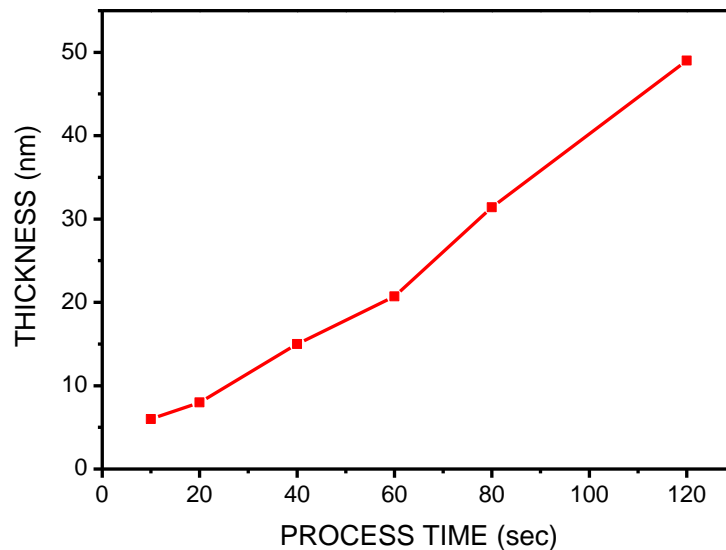
**Σχήμα 6-19:** Μικρογραφίες AFM υμενίων  $\Theta\text{N-MoO}_x$  για χρόνο εναπόθεσης 1sec, 50sec, 300sec με θερμοκρασία νήματος  $660^{\circ}\text{C}$  και πίεση 50mT.

## 6.4 Υμένια $\text{MoO}_x$ παραγόμενα σε περιβάλλον καθαρού υδρογόνου $\text{H}_2$ ( $\Theta\text{N-WO}_x$ )

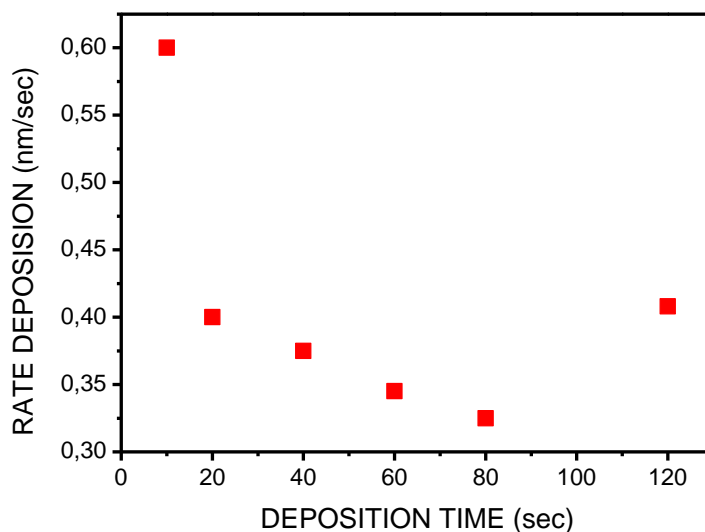
Σε αυτό το κομμάτι του κεφαλαίου παρουσιάζεται η ανάλυση των δειγμάτων που κατά την διάρκεια της εναπόθεσης το περιβάλλον του αντιδραστήρα ήταν καθαρό  $\text{H}_2$  ώστε να προκύψουν ανηγμένα ή/και νοθευμένα με  $\text{H}$   $\text{MoO}_x$ . Το γεγονός αυτό επηρέασε τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων σε τέτοιο βαθμό έτσι ώστε να επηρεαστούν σημαντικά οι ενεργειακές ζώνες των υμενίων και να έχουμε τη δημιουργία υλικών με μεταλλική συμπεριφορά.

### 6.4.1 Ρυθμός ανάπτυξης των $\Theta\text{N-MoO}_x$

Ο ρυθμός εναπόθεσης για υμένια  $\Theta\text{N-MoO}_x$  ήταν σημαντικά χαμηλότερος από τον αντίστοιχο για τα στοιχειομετρικά υμένια (με  $x=3$ ). Όπως και στην περίπτωση των  $\Theta\text{N-MoO}_x$  που εναποτέθηκαν σε FG, αυτό αποδόθηκε στη μείωση του επιφανειακού οξειδίου του νήματος από το  $\text{H}_2$  στο περιβάλλον της εναπόθεσης. Αυτή η μείωση στο ρυθμό εναπόθεσης σε μειωμένο περιβάλλον φαίνεται, στο Σχήμα 6-21, όπου η μεταβολή του πάχους του υμενίου ως προς το χρόνο εναπόθεσης καταγράφεται για υμένια υποστοιχειομετρικού  $\Theta\text{N-MoO}_x$  που αναπτύχθηκαν σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  ενώ η μεταβολή του πάχους καταγράφεται στο Σχήμα 6-20.



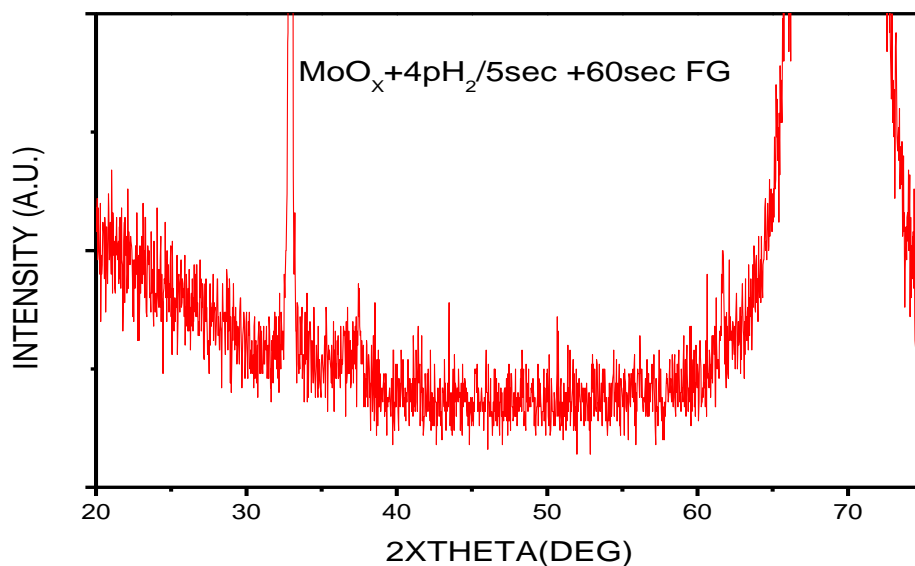
**Σχήμα 6-20:** Μεταβολή του υπο-στοιχειομετρικού πάχους του υμενίου σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης.



Σχήμα 6-21: Ρυθμός εναπόθεσης υπο-στοιχειομετρικών υμενίων

#### 6.4.2 Χαρακτηρισμός δομής και μορφολογίας των υμενίων $\Theta\text{N-MoO}_x$

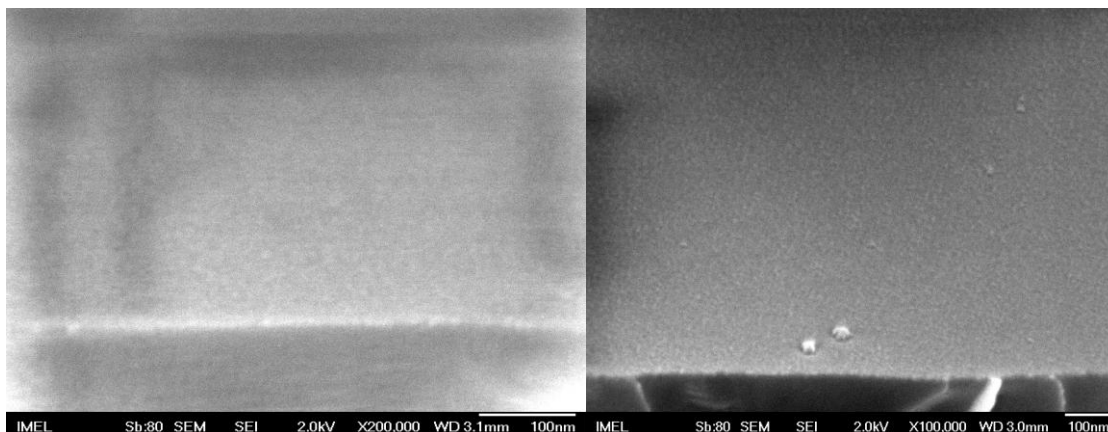
Όσον αφορά την δομή των υμενίων οι περιθλάσεις ακτίνων X Σχήμα 6-22 έδειξαν όπως και στην περίπτωση των στοιχειομετρικών δειγμάτων ένα άμορφο χαρακτήρα.



Σχήμα 6-22: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του ανηγμένων  $\Theta\text{N-MoO}_x$  στους 660°C

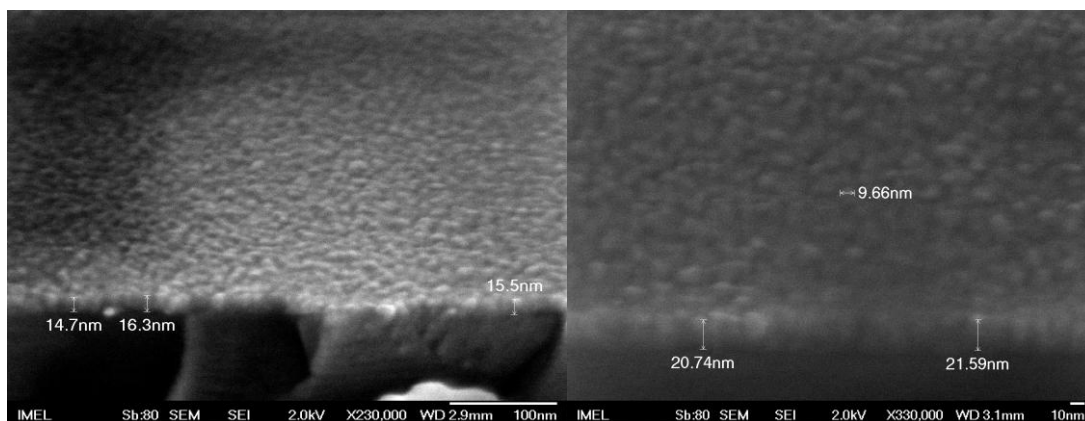
Στο παρακάτω Σχήμα 6-23 απεικονίζονται οι μικρογραφίες SEM των επιφανειών των

παραγόμενων δειγμάτων. Από αυτές μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δείγματά μας είναι αρκετά συμπαγή χωρίς «ραγίσματα» στην επιφάνειά τους. Τα μεγέθη των κόκκων φαίνονται να είναι πιο μικρά συγκρινόμενα με τα στοιχειομετρικά.



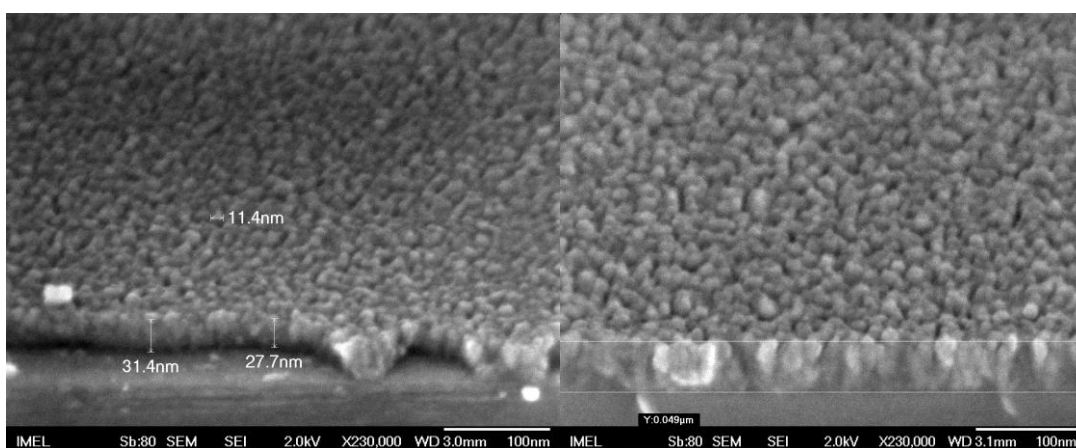
MoOx/10sec, H<sub>2</sub>, 6nm

MoOx/20sec, H<sub>2</sub>, 8nm



MoOx/40sec, H<sub>2</sub>, 15nm

MoOx/60sec, H<sub>2</sub>, 20,7nm

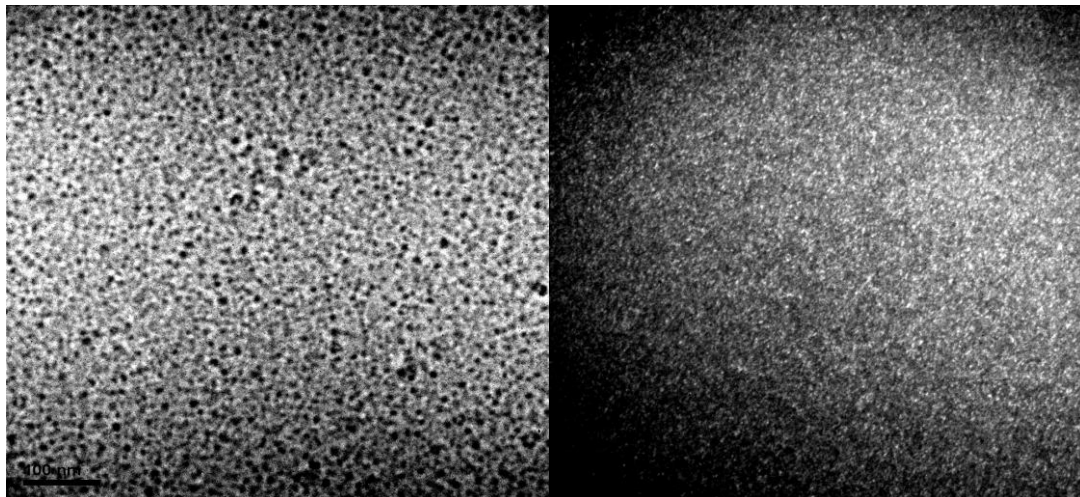


MoOx/80sec, H<sub>2</sub>, 31,4nm

MoOx/120sec, H<sub>2</sub>, 49nm

**Σχήμα 6-23:** Μικρογραφίες SEM ανηγμένων υμενίων ΘN-MoO<sub>x</sub> για χρόνους εναπόθεσης 10, 20, 40, 60, 80, και 120sec για θερμοκρασία νήματος 660°C και P=80mT.





**Σχήμα 6-24:** Μικρογραφίες TEM υμενίων ΘNY-MoO<sub>x</sub> για χρόνο εναπόθεσης 18sec και θερμοκρασία νήματος 660°C και σε περιβάλλον καθαρού H<sub>2</sub>.

Ένας άλλος παράγοντας που ήρθε να επιβεβαιώσει την άμορφη φύση των δειγμάτων ήταν οι μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM).

Στο Σχήμα 6-24 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εικόνες του υμενίου για χρόνο εναπόθεσης 18sec με θερμοκρασία νήματος 660°C και πίεση 80mT. Οι κρυσταλλωμένες περιοχές που φαίνονται στις εικόνες σκοτεινού πεδίου είναι της τάξης κάτω των 3nm οπότε δεν φαίνονται στα φάσματα περίθλασης ακτίνων X.

### **6.5. Υποστοιχειομετρικά και υδρογονωμένα (νοθευμένα με H) υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου: Ηλεκτρονική δομή και ιδιότητες.**

Φάσματα micro-Raman αποτυπώθηκαν με ένα μικροσκόπιο Renishaw inVia Reflex με τη χρήση ενός ιονικού λέιζερ Ar<sup>+</sup> ( $\lambda = 514,5\text{nm}$ ) ως πηγή διέγερσης. Η αντίσταση των υμενίων μετρήθηκε με Keithley και με τη χρήση της μεθόδου δειγματοληψίας τεσσάρων σημείων.

#### **6.5.1 Προετοιμασία και εκτίμηση ηλεκτρονικής δομής οξειδίων Mo με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman.**

Η πρώτη μεγάλη πρόκληση αυτής της έρευνας ήταν η προετοιμασία και ο χαρακτηρισμός των υμενίων οξειδίου σε διάφορες τιμές στοιχειομετρίας και περιεχομένων υδρογόνου. Για να προσδιοριστεί η δομή των οξειδίων Mo πραγματοποιήθηκαν έρευνες φασματοσκοπίες Raman σε διάφορα υλικά που σχηματίστηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα (Σχήμα 6-25). Το

στοιχειομετρικό υμένιο  $\text{MoO}_3$  που εναποτέθηκε σε περιβάλλον οξυγόνου (καμπύλη α) παρουσίασε τρεις βασικές χαρακτηριστικές κορυφές, στα  $956\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν σε ζώνες κάμψης των τερματικών οξυγόνων ( $\nu\text{O-Mo}$ ), μια ζώνη στα  $875\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε ζώνες κάμψης διπλά συνδεδεμένων οξυγόνων  $\text{Mo-O-Mo}$  ( $\nu\text{O-Mo}_2$ ), και μια ευρεία ζώνη στα  $751\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στην κατάσταση κάμψης τριπλά συνδεδεμένων οξυγόνων  $\text{Mo-O-Mo}$  ( $\nu\text{O-Mo}_3$ ).

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι κορυφές Raman που παρουσιάζονται στο φάσμα και είναι αρκετά μετατοπισμένες σε σχέση με τις κορυφές του κρυσταλλικού  $\text{MoO}_3$  υποδηλώνοντας ότι το δικό μας υμένιο οξειδίου του Mo είναι άμορφο [136].

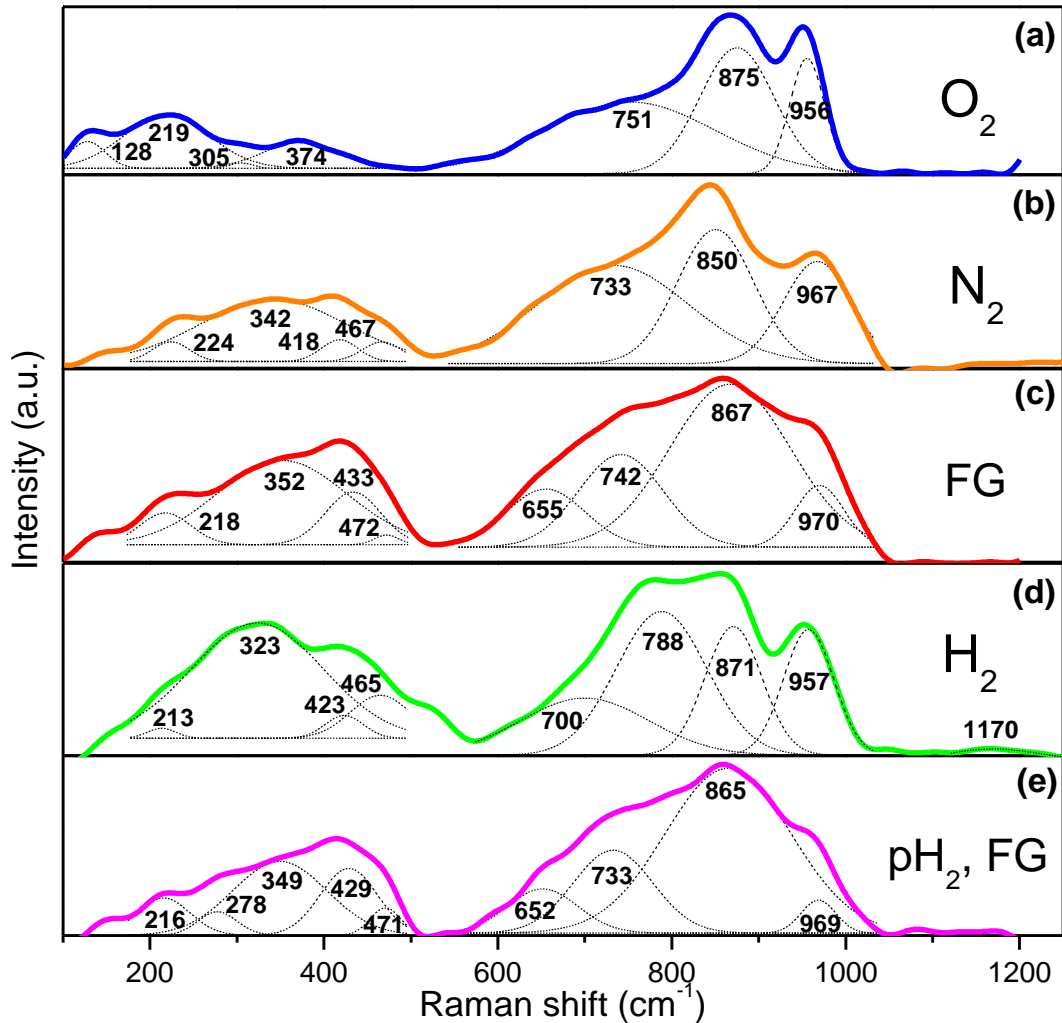
Εφαρμόζοντας αναγωγικές συνθήκες χωρίς υδρογόνο στο περιβάλλον εναπόθεσης (περιβάλλον αζώτου, καμπύλη b) η ζώνη των διπλά συνδεδεμένων οξυγόνων αλλάζει αρκετά πηγαίνοντας προς χαμηλότερα μήκη κύματος ( $875 \rightarrow 850\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu = 25\text{cm}^{-1}$ ) σε σχέση με τη μικρότερη αλλαγή που παρατηρήθηκε και στα δύο τερματικά ( $956 \rightarrow 967\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu = 11\text{cm}^{-1}$ ) και στα τριπλά συντονισμένα οξυγόνα ( $751 \rightarrow 733\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu = 18\text{cm}^{-1}$ ). Επιπλέον, εμφανίζεται μια νέα ζώνη στα  $342\text{cm}^{-1}$ . Φάσματα Raman με παρόμοιες αλλά προοδευτικά μεγαλύτερες μετακινήσεις ζώνης αποτυπώθηκαν για υμένια που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον που περιλάμβανε forming gas (καμπύλη c) και κυρίως όταν εισήχθησαν παλμοί υδρογόνου προς το νήμα σε περιβάλλον forming gas (καμπύλη e) π.χ. η αλλαγή της διπλά συνδεδεμένης ζώνης οξυγόνου είναι  $\Delta\nu = 125$  και  $132\text{cm}^{-1}$ , αντιστοίχως και των τερματικών οξυγόνων είναι  $\Delta\nu = 14$  και  $13\text{cm}^{-1}$  αντιστοίχως. Επίσης μια νέα ζώνη στην περιοχή  $340-350\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται να είναι πιο δυνατή σε ένταση.

Από την άλλη μεριά η εικόνα του φάσματος Raman είναι διαφορετική σε υμένιο οξειδίου του Mo που έχει εναποτεθεί σε καθαρό υδρογόνο (καμπύλη c). Το βασικό χαρακτηριστικό είναι σχετικά οι μικρές μετατοπίσεις των ζωνών που παρατηρήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η ζώνη των διπλά συνδεδεμένων οξυγόνων παρουσιάζει σχετικά μικρότερη μετατόπιση προς χαμηλότερα μήκη κύματος ( $871 \rightarrow 788\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 83\text{cm}^{-1}$ ), ενώ η ζώνη των τερματικών οξυγόνων μειώνεται σε ένταση χωρίς να παρουσιάζει καμία σημαντική μετακίνηση.

Επιπλέον η ζώνη σε *ca.*  $350\text{cm}^{-1}$  δεν εμφανίζεται σ' αυτή την περίπτωση ( η ζώνη στα  $323\text{cm}^{-1}$  οφείλεται πιθανότατα στις καταστάσεις κάμψης τόσο των τριπλά συνδεδεμένων οξυγόνων και των τερματικών οξυγόνων). Επίσης εμφανίζεται μια νέα ζώνη σε *ca.*  $1170\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται πιθανότατα στην κατάσταση αλλοίωσης των δεσμών  $\text{Mo-O-H}$  ( $\delta\text{Mo-O-H}$ ), που συνάδει με τη βιβλιογραφία [137-142] Η σημαντική μετακίνηση της ζώνης  $\text{Mo-O-H}$  που



παρατηρήθηκε σ' αυτή την περίπτωση σε σύγκριση με τη θέση της ζώνης που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ( $1170$  έναντι  $1267\text{cm}^{-1}$ , αντιστοίχως) μπορεί να οφείλεται στην πιο άμορφη δομή των υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου που σχηματίστηκαν στην παρούσα έρευνα.



**Σχήμα 6-25:** Φάσματα Raman: Υμένια οξειδίων του μολυβδαινίου: (a)  $\text{MoO}_3$ , που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον οξυγόνου (b)  $\text{MoO}_{3-x}$ , που εναποτέθηκαν σε άζωτο (c)  $\text{H}_{y1}\text{MoO}_{3-x}$ , που εναποτέθηκαν σε forming gas (90%  $\text{N}_2$  και 10%  $\text{H}_2$ ) (F. G.) (d)  $\text{H}_y\text{MoO}_{3-x}$ , που εναποτέθηκαν σε καθαρό υδρογόνο και (e)  $\text{H}_y\text{MoO}_{3-x}$ , που εναποτέθηκαν σε FG. με ταυτόχρονη έγχυση παλμών  $\text{H}_2$  προς το νήμα. Ο χρόνος εναπόθεσης ορίστηκε έτσι ώστε όλα τα οξείδια Mo να έχουν το ίδιο πάχος (50nm για τις μετρήσεις Raman).

Οι παραπάνω αλλαγές Raman εξηγούνται ως εξής: η ομοιότητα των αλλαγών στις κορυφές Raman στις καμπύλες c και d, με αυτές του υποστοιχειομετρικού υμενίου (καμπύλη b) υποδηλώνουν ότι στην περίπτωση περιβάλλοντος χαμηλής συγκέντρωσης υδρογόνου ( $N_2$ , forming gas) η αναγωγή σε αυτά τα υμένια πραγματοποιείται κυρίως μέσω του σχηματισμού κενών θέσεων οξυγόνου κατά βάση σε διπλά συνδεδεμένα οξυγόνα, ένας μηχανισμός που ευθύνεται για την υπο-στοιχειομετρία αυτών των υμενίων. Ο σχηματισμός της νέας ζώνης μπορεί να οφείλεται σε δεσμούς Mo–Mo, που σχηματίζονται στο αλλοιωμένο πλέγμα των υποστοιχειομετρικών. Από την άλλη μεριά, η κατάσταση που παρουσιάζεται στην καμπύλη d υποδηλώνει ότι σε περιβάλλον υδρογόνου ο μηχανισμός αναγωγής προχωράει, εκτός από τον σχηματισμό κενών θέσεων μέσω της απομάκρυνσης οξυγόνων πιθανότατα μέσω ενσωμάτωσης υδρογόνου, κυρίως στα τερματικά οξυγόνα [143]. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι το οξείδιο Mo που εναποτίθεται σε forming gas με ταυτόχρονη έγχυση παλμών  $H_2$  (καμπύλη e) είναι ιδιαίτερα ανηγμένο μέσω ενός μηχανισμού δύο βημάτων που περιλαμβάνει αρχικά την υδρογόνωση και μετά την απομάκρυνση των γειτονικών ομάδων υδροξυλίου με τη μορφή νερού και το σχηματισμό εξαιρετικά ανηγμένων ειδών (π.χ.  $MoO_2$ ), όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως στη δημοσιευμένη βιβλιογραφία [143, 144].

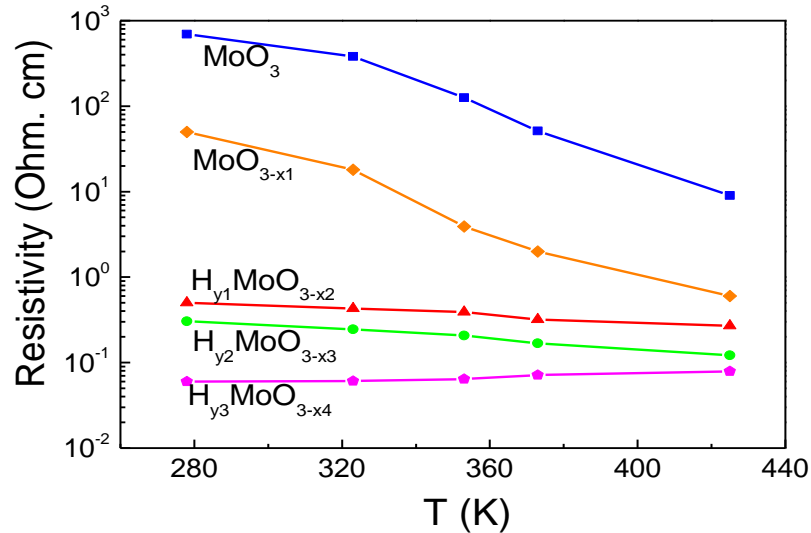
### 6.5.2 Αλλαγές αγωγιμότητας και μετρήσεις μετάδοσης σε υμένια οξειδίου Mo.

Για να μελετήσουμε τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε υδρογονωμένα και υποστοιχειομετρικά υμένια οξειδίων, διερευνήσαμε την εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία σε υμένια πάχους 10nm και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6-26. Φαίνεται ξεκάθαρα μια σταδιακή μείωση της αντίστασης ανάλογα με το βαθμό αναγωγής.

Σε θερμοκρασία δωματίου η αντίσταση πέφτει σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους στα υδρογονωμένα οξείδια Mo με το υψηλότερο περιεχόμενο υδρογόνου (κυρίως  $H_{y1}MoO_{3-x2}$  και  $H_YMoO_{3-x}$ ), με αποτέλεσμα την ενίσχυση της αγωγιμότητας και τη βελτίωση μεταφοράς φορτίου αυτών των υμενίων. Επιπλέον το υμένιο του αρκετά ανηγμένου οξειδίου  $H_YMoO_{3-x}$  φαίνεται να είναι σχεδόν μεταλλικό, με αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου πάνω από τέσσερις τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την αντίστοιχη τιμή του στοιχειομετρικού υμενίου. Επιπλέον, η αντίσταση του τελευταίου οξειδίου αυξάνεται με τη θερμοκρασία που αποτελεί στοιχείο συμπεριφοράς μεταλλικού τύπου ενώ για το  $MoO_3$  παρατηρήθηκε ημιαγωγιμότητα.

Η αυξημένη αγωγιμότητα των υποστοιχειομετρικών και υδρογονωμένων υμενίων οξειδίου

του Mo ερμηνεύεται μέσω της δημιουργίας κατηλειμμένων καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό διάκενο όπως είδαμε στο Σχήμα 6-14.

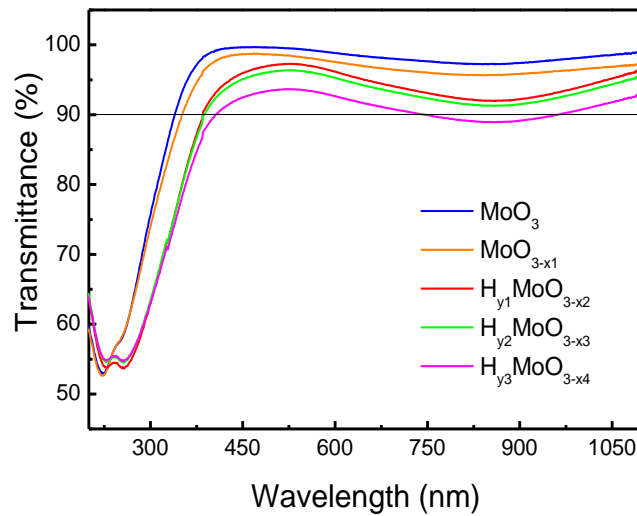


Σχήμα 6-26: Μετρήσεις αντίστασης έναντι θερμοκρασίας

Παρά τη δημιουργία καταστάσεων μέσα στο χάσμα, όλα τα υμένα οξειδίου του Mo βρέθηκαν επίσης να είναι εξαιρετικά διαφανή όταν το πάχος τους είναι των 10nm, όπως μπορεί να δει κανείς στο Σχήμα 6-27, και κατά συνέπεια, είναι κατάλληλες για χρήση ως στρώματα διεπιφάνειας ανόδου σε συσκευές όπου παρουσιάζεται εισαγωγή/εξαγωγή φωτός. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι σ' αυτή τη μελέτη το πάχος όλων των υμενίων οξειδίων Mo ήταν κανονισμένη στα 5nm προκειμένου να επιτευχθεί οπτική διαφάνεια σε ποσοστό άνω του 90% σε όλη την οπτική περιοχή του φάσματος.

Αξίζει, επίσης, να αναφερθεί ότι υδρογονωμένα υμένα παρουσιάζουν ηπιότερες μορφολογίες σε σχέση με τα στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά.

Εφόσον η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων που χρησιμοποιούνται στη διεπιφάνεια με ένα ηλεκτρόδιο και οργανικό υλικό μπορεί να επηρεάζουν τη διαδικασία μεταφοράς/έγχυσης φορτίων, αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να είναι ευεργετικό για την απόδοση των οπτοηλεκτρονικών συσκευών.



**Σχήμα 6-27:** Φάσματα μετάβασης οξειδίων Mo, υμενίων 10nm στην ορατή περιοχή UV του φάσματος..

Επιπλέον, ελέγχθηκε και η περιβαλλοντική σταθερότητα των υδρογονωμένων και των υποστοιχειομετρικών υμενίων σε μια χρονική περίοδο 900 ωρών. Βρέθηκε ότι η χρήση υδρογόνου μέσα στο πλέγμα μπορεί να παίζει σταθεροποιητικό ρόλο στη στοιχειομετρία και την ακεραιότητα της δομής του οξειδίου, εφόσον οι αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης του H<sub>y3</sub>MoO<sub>3-x3</sub> ήταν μικρότερες από 20% μέσα σε αυτή τη χρονική περίοδο, ενώ για το υμένιο MoO<sub>3-x1</sub> οι αντίστοιχες αλλαγές έφτασαν το 50%. Παρ' όλα αυτά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να εκτιμηθεί αυτή η συμπεριφορά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΓΙΑ ΕΓΧΥΣΗ/ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

#### 7.1 Υμένια οξειδίου του βολφραμίου για έγχυση φορτίου σε οργανικά LEDs

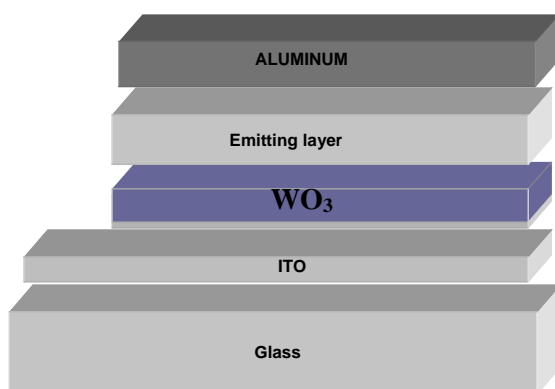
##### 7.1.1. Εισαγωγή

Όπως είναι γνωστό, μετά την ανακάλυψη της οργανικής ηλεκτροφωταύγειας, η ανάπτυξη αποδοτικών και ευσταθών ως προς τις ιδιότητές τους οργανικών διόδων εκπομπής φωτός βασισμένων σε ημιαγωγούς (OLEDs) προσέκλυσε τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των δυναμικών εφαρμογών τους σε εύκαμπτες οθόνες και εφαρμογές φωτισμού στερεάς κατάστασης [145-148]. Οι βασικές απαιτήσεις από τέτοιες διατάξεις είναι η περιβαλλοντική σταθερότητα, η οδήγηση από χαμηλή ηλεκτρική τάση και η υψηλή απόδοση ηλεκτροφωταύγειας. Για να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις χρησιμοποιούνται συνήθως διατάξεις πολλαπλών διαστρωματώσεων, αλλά η αποδοτικότητα και ο χρόνος ζωής αυτών των διατάξεων εξαρτώνται κρίσιμα από τις ιδιότητες τόσο των ενεργών υλικών όσο και των διεπαφαιών μεταξύ τους. Οι ιδιότητες των διεπιφανειών μπορούν να ελεγχθούν μέσω διαφόρων μεθόδων, που κυμαίνονται από τον έλεγχο της πρόσφυσης μεταξύ διαφορετικών υλικών έως την ευθεία τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής τους [149]. Από αυτή την άποψη είναι ιδιαίτερα ελκυστική η πρόταση να χρησιμοποιούνται μεταλλικά οξείδια ως στρώματα έγχυσης και μεταφοράς φορτίων, χάρη στη μηχανική και ηλεκτρική τους σταθερότητα, το χαμηλό κόστος, τη διαπερατότητα στο ορατό φως, την εξαιρετική περιβαλλοντική σταθερότητα, τις αποδεκτές τιμές αγωγιμότητας φορτίου και τη δυνατότητα να ελέγχεται η μορφολογία τους σε νανομετρική κλίμακα. Πρόσφατα, υμένια διαφόρων οξειδίων μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα έγχυσης οπών (Hole Injection Layers, HILs) και έγχυσης ηλεκτρονίων (Electron Injection Layers, EILs) σε υβριδικές οργανικές φωτοδιόδους (Hy-OLEDs) [150-166]. Καλύπτουν όλο το εύρος από λεπτά υμένια στην πλευρά της ανόδου έως και νονοδομημένες διαστρωματώσεις στην πλευρά της καθόδου της διάταξης. Η βελτίωση της έγχυσης φορτίου από τα ηλεκτρόδια προς τον οργανικό ημιαγωγό είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθόσον διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι ο παράγων αυτός αντιπροσωπεύει το κρίσιμο περιοριστικό βήμα στην επίτευξη καλύτερης ισορροπίας φορτίων και συνεπώς, υψηλής απόδοσης ηλεκτροφωταύγειας. Η χρήση ενός σταθερού οξειδίου μετάλλου

ως στρώματος έγχυσης φορτίου σε συνδιασμό με σταθερά στον αέρα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου μπορεί να επιτρέψει την κατασκευή υβριδικών διόδων εκπομπής φωτός που δεν απαιτούν εγκυβωτισμό (πακετάρισμα).

### 7.1.2 Υμένα στοιχειομετρικών οξειδίων του βολφραμίου ( $WO_3$ ) για έγχυση οπών στη διεπιφάνεια της ανόδου των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs).

Έως σήμερα λεπτά υμένα οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης (TMOs) όπως τα  $MoO_3$ ,  $WO_3$  και  $V_2O_5$  έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη στοιχειομετρική (πλήρως οξειδωμένη) κατάστασή τους, ως υμένα έγχυσης οπών στην άνοδο διατάξεων OLEDs και έχει βρεθεί ότι μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά το ρυθμό έγχυσης οπών από την άνοδο ITO προς το ανώτερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) του πολυμερούς [156-166]. Αιτία για την αυξημένη έγχυση φορτίου θεωρήθηκε η θέση της ζώνης σθένους των TMOs.

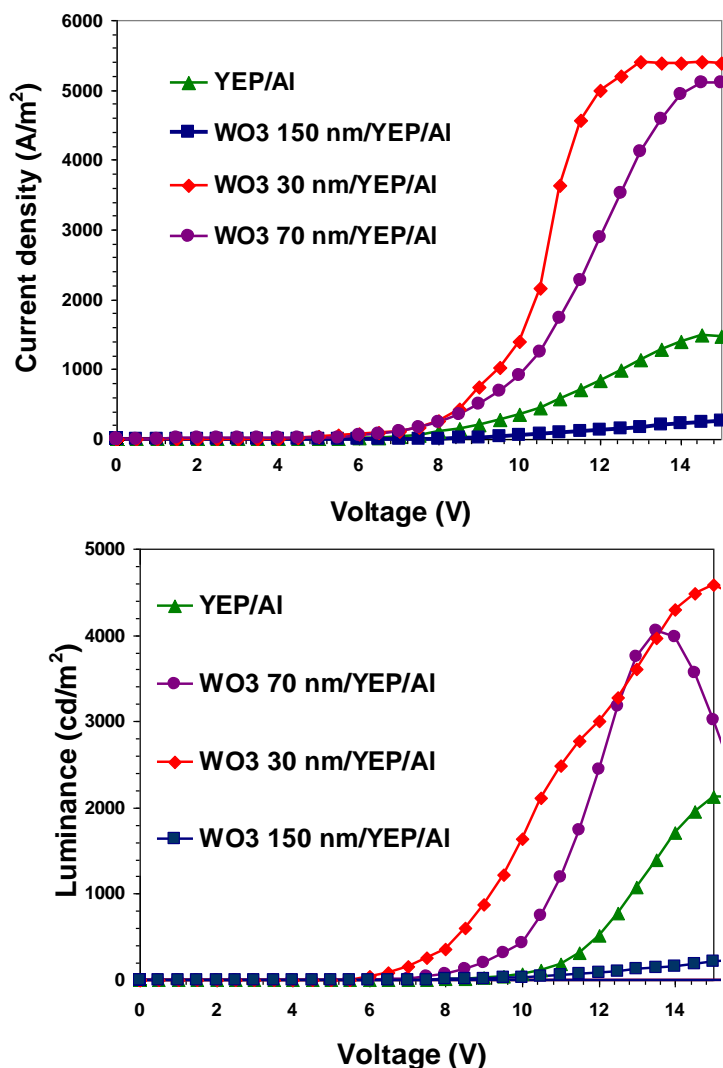


**Σχήμα 7-1:** Δομή μιας OLED με στοιχειομετρικό υμένο  $WO_3$  για έγχυση/μεταφορά οπών.

Στα πλαίσια της παρούσης έρευνας κατασκευάστηκαν υβριδικές πολυμερικές δίοδοι εκπομπής φωτός χρησιμοποιώντας πρώτη φορά ένα λεπτό υμένο στοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου (συγκεκριμένα το  $WO_3$ ) ως αποδοτικό στρώμα έγχυσης/μεταφοράς οπών σε διατάξεις που χρησιμοποιούν το poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (F8BT) ή YEP, ως υμένο εκπομπής. Τα στοιχειομετρικά υμένα  $WO_3$  αναπτύχθηκαν με βάση μεθόδους που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 4. Η δομή μιας τέτοιας διάταξης φαίνεται στο σχήμα 7-1.

Στο σχήμα 7-2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης J-V (πάνω) και φωτεινότητας-τάσης L-V (κάτω) της διάταξης για διαφορετικά πάχη υμενίου  $WO_3$

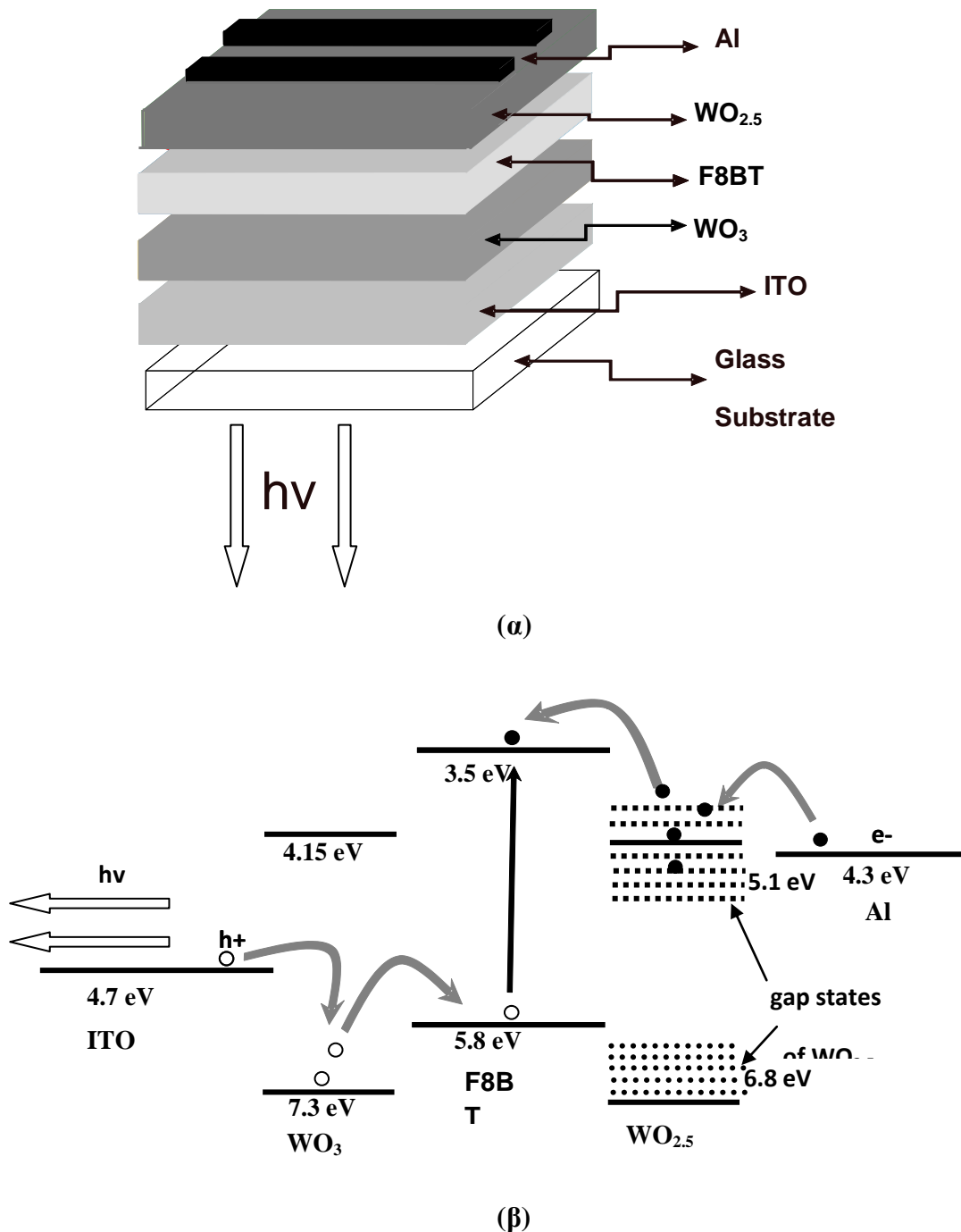
στην άνοδο (30, 70, 150nm). Παρατηρούμε ότι με την εισαγωγή στη διεπιφάνεια της ανόδου υμενίων WO<sub>3</sub> πάχους 30nm και 70nm παρατηρείται σαφής βελτίωση των χαρακτηριστικών J-K-V της διόδου με καλύτερη συμπεριφορά για την περίπτωση με 30nm. Ωστόσο, για μεγάλα πάχη WO<sub>3</sub> (π.χ. 150nm) η διάταξη παρουσιάζει κατώτερη συμπεριφορά σε σχέση με τη διάταξη αναφοράς (χωρίς το WO<sub>3</sub>), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο μονωτικό χαρακτήρα του υμενίου αφού πρόκειται για ημιαγωγό ευρέος ενεργειακού φάσματος



**Σχήμα 7-2:** Καμπύλες ρεύματος-τάσης (πάνω) και φωτεινότητας-τάσης (κάτω) της διάταξης του σχήματος 7-1 για διαφορετικά πάχη του υμενίου WO<sub>3</sub>.

### 7.1.3 Ανοιγμένα (υποστοιχειομετρικά) υμένα οξειδίου του βολφραμίου ως υμένα έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια της καθόδου.

Μέχρι σήμερα, νανο-δομημένα στρώματα ZnO, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκαν ως υμένα έγχυσης ηλεκτρονίων για να διευκολύνουν την έγχυση και μεταφορά ηλεκτρονίων στο



**Σχήμα 7-3:**(α) Αρχιτεκτονική της διάταξης Hy-PLED με ανοιγμένο οξείδιο του βολφραμίου ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων και πλήρως οξειδωμένο οξείδιο του βολφραμίου ως στρώμα έγχυσης/μεταφοράς οπών και (β) Το αντίστοιχο διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων.



χαμηλότερο μη κατηλειμμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) του πολυμερούς, μέσω μείωσης του φράγματος έγχυσης στη διεπιφάνεια οξειδίου μετάλλου /πολυμερούς, τόσο σε κανονικές όσο και σε ανεστραμμένες δομές OLEDs [150-153]. Επίσης έχουν αναπτυχθεί διαφανή OLEDs χρησιμοποιώντας ως διαπερατή κάθοδο μια θερμικά εξαχνούμενη δομή  $WO_3/Ag/WO_3$  [154].

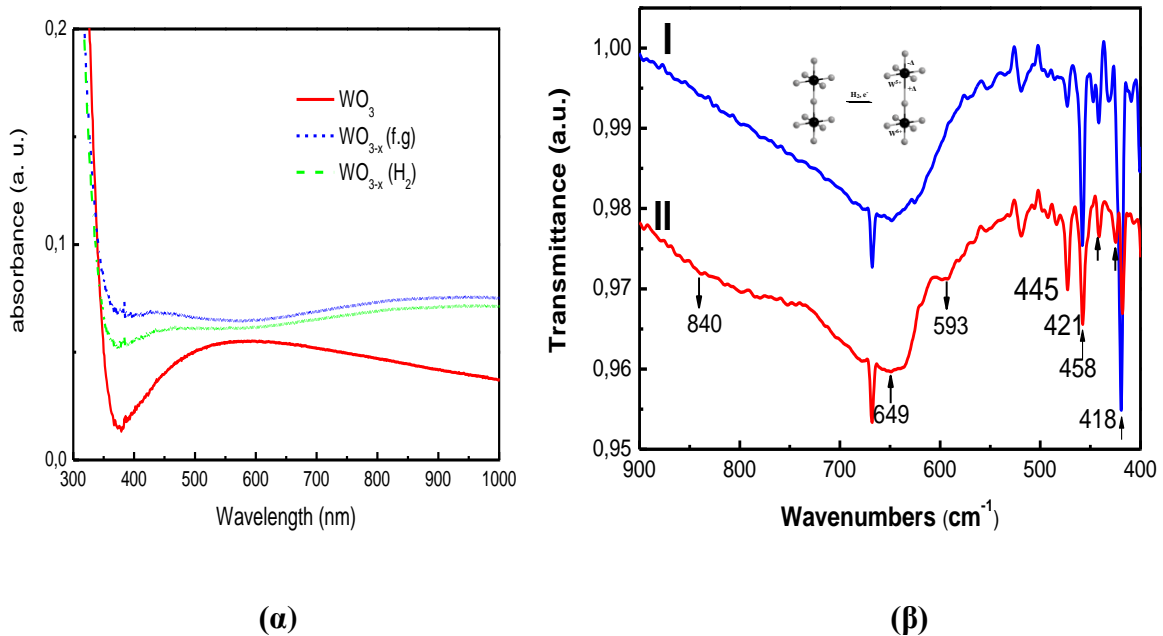
Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε υποστοιχειομετρικά μεταλλικά οξείδια τα οποία διαθέτουν κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό διάκενο, ως καινοτόμα υμένα έγχυσης ηλεκτρονίων, ώστε να επαυξηθεί η έγχυση ηλεκτρονίων από μια κάθοδο Al μέσω της μείωσης του έργου εξόδου της [155].

Η προτεινόμενη αρχιτεκτονική της διάταξης με ένα πλήρως οξειδωμένο κι ένα μερικώς ανηγμένο οξείδιο του βολφραμίου ως υμένα έγχυσης οπών και ηλεκτρονίων αντίστοιχα, καθώς και τα σχετικά ενεργειακά διαγράμματα, παρουσιάζονται στα Σχήματα 7-3(α) και 7-3(β), αντίστοιχα. Τόσο για το  $WO_3$  όσο και για το  $WO_{2.5}$  το μέγιστο της ζώνης σθένους VBM (Valence Band Maximum) μετρήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοεκπομπής (UPS), ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band Minimum, CBM) (εκτιμηθέντος από την έναρξη της απορρόφησης) υπολογίστηκε με αφαίρεση του ενεργειακού οπτικού χάσματος από το μέγιστο της ζώνης σθένους. Στη συνέχεια αναφέρονται δεδομένα λεπτομερούς φασματοσκοπικού και μορφολογικού χαρακτηρισμού για τα υμένα οξειδίου του βολφραμίου, στοιχειομετρικά και μερικώς ανηγμένα, καθώς και αποτίμηση Hy-PLEDs κατασκευασμένων χρησιμοποιώντας τα εν λόγω υμένα ως υμένα έγχυσης οπών και ηλεκτρονίων.

### **7.1.3 1. Οπτική Απορρόφηση και Φάσματα Μετασχηματισμού Fourier στο Υπέρυθρο (FTIR)**

Φάσματα οπτικής απορρόφησης από λεπτά υμένα στοιχειομετρικού ( $WO_3$ ) και υποστοιχειομετρικού ( $WO_{3-x}$ ) οξειδίου του βολφραμίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-4(α) και επιτρέπουν να παρατηρήσουμε τις διαφορές μεταξύ των οπτικών ιδιοτήτων των πλήρως οξειδωμένων και των μερικώς ανηγμένων δειγμάτων. Στην υπεριώδη περιοχή, τα φάσματα απορρόφησης τόσο των οξειδωμένων όσο και των ανηγμένων υμενίων παρουσιάζουν μία κυρίαρχη κορυφή στα  $\sim 300\text{nm}$ . Τα φάσματα απορρόφησης των ανηγμένων υμενίων παρουσιάζουν μια μακριά ουρά, σχεδόν χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, με ελαφρά αύξηση της απορρόφησης στα  $\sim 900\text{nm}$ , η οποία αποδίδεται στις μεταβάσεις μεταξύ στοιβάδων. Επιπλέον, εμφανίζεται μικρή γωνία ανάκαμψης στα φάσματα απορρόφησης των υμενίων του  $WO_{3-x}$  στα  $\sim 400\text{--}450\text{nm}$  (χαμηλότερα από την έναρξη της απορρόφησης), η οποία θα μπορούσε να

αποδοθεί σε απορρόφηση που οφείλεται σε καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό διάκενο οι οποίες καταλαμβάνονται μερικώς από ηλεκτρόνια. Ας σημειωθεί επίσης ότι τα φάσματα απορρόφησης και των δύο ανηγμένων υμενίων, όταν στον θάλαμο ρέει είτε καθαρό υδρογόνο είτε forming gas (ένα μίγμα αερίων με 90%N<sub>2</sub> και 10%H<sub>2</sub>), ουσιαστικά ταυτίζονται. Για την περίπτωση του στοιχειομετρικού υμενίου, από το διάγραμμα  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  (Tauc plot) εξάγεται το οπτικό χάσμα Eg. Εξάγεται η τιμή των 3,15eV, σε πλήρη συμφωνία με ήδη ανακοινωμένα αποτελέσματα [160] (ας σημειωθεί ότι ο συντελεστής απορρόφησης α υπολογίζεται από τη σχέση  $\alpha=4\pi k/\lambda$  όπου k είναι ο συντελεστής εξάλειψης (extinction), όπως μετράται με φασματοσκοπική ελλειψομετρία). Περαιτέρω, διερευνήσαμε την σταθερότητα των μερικώς ανηγμένων υμενίων (WO<sub>3-x</sub>) μετρώντας την εξέλιξη των φασμάτων απορρόφησης τους σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, μετά από έκθεση σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτές οι μετρήσεις αποκάλυψαν ότι τα υμένα των μερικώς ανηγμένων οξειδίων του βολφραμίου



**Σχήμα 7-4:**(α) Φάσματα απορρόφησης στοιχειομετρικού και μερικώς ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου και (β) Φάσματα FTIR υμενίων στοιχειομετρικού (I) και μερικώς ανηγμένα (II) οξειδίου του βολφραμίου. Ένθετο σχήμα: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει μια πιθανή τροποποίηση των οκταέδρων WO<sub>6</sub> κατά την αναγωγή του υμενίου WO<sub>3</sub> [165]. Οι βραχύτεροι και μακρύτεροι δεσμοί W–O υποδηλώνονται από τα σύμβολα –Δ και +Δ, αντιστοίχως.

παραμένουν σταθερά, ειδικά όταν η διαδικασία της αναγωγής συμβαίνει με ροή αερίου forming gas στο θάλαμο κατά την εναπόθεση. Καμία σημαντική αλλαγή δεν σημειώθηκε στη μορφή ή

στην κορυφή της καμπύλης απορρόφησης των υμενίων, ακόμη και μετά από έκθεση μηνών στον ατμοσφαιρικό αέρα. Προκειμένου να λάβουμε πληροφορίες για πιθανές δομικές αλλαγές μεταξύ των υμενίων στοιχειομετρικού και ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου, πραγματοποιήσαμε φασματοσκοπικές μετρήσεις Μετασχηματισμού Fourier στο υπέρυθρο (FTIR). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-4(β), μπορούν να παρατηρηθούν οι εξής αλλαγές στις ζώνες του FTIR (κατανεμημένες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία) [168, 170] του ανηγμένου υμενίου σε σύγκριση με το στοιχειομετρικό: (α) μείωση της έντασης της ζώνης στα  $649\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη δόνηση ελκυσμού των δεσμών O–W–O και (β) αύξηση της έντασης στις δύο άλλες ζώνες, επίσης αποδιδόμενη στον ελκυσμό των δεσμών O–W–O σε υψηλότερα και χαμηλότερα μήκη κύματος αντίστοιχα, ( $840$  και  $593\text{cm}^{-1}$ ). Αυτές οι αλλαγές στους δεσμούς W–O υποδεικνύουν ότι κάποιοι δεσμοί W–O κονταίνουν (ενισχύονται) ενώ άλλοι επιμηκύνονται (εξασθενούν) αντίστοιχα, προκαλώντας παραμόρφωση στα οκτάεδρα του  $\text{WO}_6$ . Τέτοιες αλλαγές είναι αναμενόμενες κατά την αναγωγή του υμενίου  $\text{WO}_3$ , που συνοδεύεται από βράχυνση και από επιμήκυνση των δεσμών W–O [171, 172]. (Για λόγους απεικόνισης, στο ένθετο σχήμα του Σχήματος 7-4(β) δίνεται ένα παράδειγμα των δυνατών τροποποιήσεων των οκταέδρων του  $\text{WO}_6$  κατά τη διαδικασία αναγωγής του  $\text{WO}_3$ ). Θα έπρεπε παρ' όλα αυτά να αναφερθεί ότι απώλεια ατόμων οξυγόνου είναι επίσης αναμενόμενη, ανάλογα με το βαθμό αναγωγής (το περιεχόμενο των μειωμένων υμενίων σε οξυγόνο εξετάστηκε με XPS (φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X) και συζητείται στη συνέχεια).

### 7.1.3.2 Χαρακτηρισμός της ηλεκτρονικής δομής με χρήση XPS και UPS

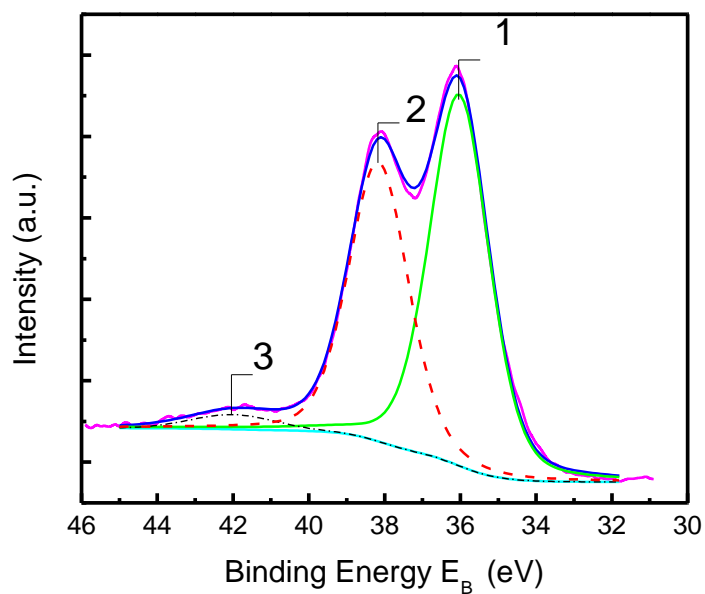
Η χημική σύσταση και η ηλεκτρονική δομή των ανηγμένων υμενίων μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας τεχνικές φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, όπως τεχνική ακτίνων X (X ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και τεχνική φωτοηλεκτρονίων υπεριόδους (Ultra Violet Photoelectron spectroscopy, UPS). Τα φάσματα της XPS ευρείας σάρωσης (δεν εμφανίζονται) δείχνουν ότι τα W, O (και ο C λόγω ατμοσφαιρικής μόλυνσης), είναι παρόντα στην επιφάνεια και των δύο υμενίων. Οι τιμές ενέργειας δεσμού των κορυφών των  $\text{W}4f$  και  $\text{O}1s$  μετρώνται σε σχέση με την κορυφή φωτοεκπομπής του  $\text{C}1s$  στα  $284,8\text{eV}$ .

Το Σχήμα 7-5 (α) και (β) παρουσιάζει τα φάσματα  $\text{W}4f$ , XPS για τα στοιχειομετρικά και ανηγμένα υμένια, αντιστοίχως. Στο Σχήμα 7-5(α) η ανάλυση της κορυφής του φάσματος φωτοεκπομπής  $\text{W}4f$  πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δύο κορυφών ίσου εύρους (1 και 2) με την ενέργεια σύνδεσης του  $\text{W}4f_{7/2}$  επικεντρωμένη στα  $36,0\pm 0,1\text{eV}$  και την ενέργεια  $\text{W}4f_{5/2}$  να

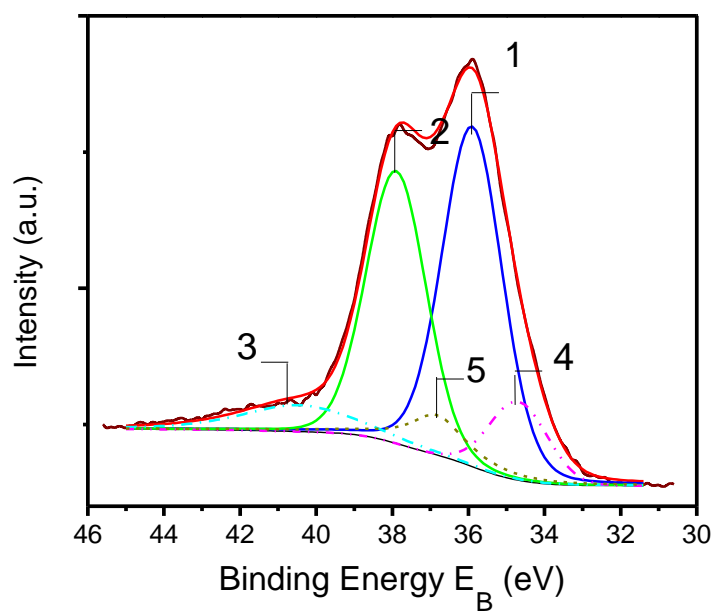
εντοπίζεται στα 42eV. Η θέση και το σχήμα αυτών των κορυφών είναι αντιπροσωπευτικά των ατόμων W με κατάσταση οξειδωσης +6, όπως είναι αναμενόμενο για το  $WO_3$  [173, 174]. Για το μερικώς ανηγμένο υμένιο, η κορυφή W4f (Σχήμα 7-5(α)) είναι ευρύτερη, υποδηλώνοντας την εμφάνιση νέων φασματικών χαρακτηριστικών. Η ανάλυση αυτού του φάσματος φαίνεται στο Σχήμα 7-5(β). Ένα νέο ζεύγος έχει προστεθεί (καμπύλες 4 και 5), με όλα τα εύρη κορυφών ισοδύναμα με εκείνα του φάσματος W4f<sub>7/2</sub> στο Σχήμα 7-5(α). Η ενέργεια σύνδεσης του W4f<sub>7/2</sub> του νέου ζεύγους είναι 34,8eV και οφείλεται στην παρουσία ατόμων W<sup>+5</sup> στο υμένιο  $WO_{3-x}$  [175, 176].

Οι σχετικές ατομικές συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν διαιρώντας τη συνολική επιφάνεια κάτω από τις κορυφές των W4f και O1s, (το φάσμα κορυφής XPS του O1s δεν φαίνεται εδώ) χρησιμοποιώντας κατάλληλα μοντέλα από τη βιβλιογραφία [177]. Επίσης υποθέτουμε ότι η μόλυνση από άνθρακα σχηματίζει μία επίστρωση με μέσο πάχος εκτιμώμενο από την επιφάνεια της κορυφής C1s και το λαμβάνουμε υπόψη κατά την εξαγωγή των ατομικών συγκεντρώσεων. Η επιφανειακή ατομική σύνθεση του πλήρως οξειδωμένου υμενίου όπως προέκυψε από τις μετρήσεις XPS είναι: W:1, O:3,1 ( $\pm 0,1$ ) και του ανηγμένου υμενίου: W:1, O:2,5 ( $\pm 0,1$ ). Πρέπει να αναφερθεί ότι παρόμοια αποτελέσματα για τη σύνθεση των ανηγμένων υμενίων ελήφθησαν όταν είτε υδρογόνο ή forming gas έρεε μέσα στο θάλαμο κατά την εναπόθεση του υμενίου. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σχηματίζεται μια χημική ένωση με σύνθεση που περιγράφεται ως  $WO_{2.5}$ .

Το Σχήμα 7-6 δείχνει την περιοχή ανάμεσα στο ενεργειακό επίπεδο Fermi της ζώνης σθένους των φασμάτων UPS του στοιχειομετρικού και του ανηγμένου υμενίου (καμπύλες I και II, αντιστοίχως). Στην καμπύλη I, η ενέργεια ορίου της ζώνης σθένους (VB) είναι στα  $-3,0 \pm 0,1$ eV σχετικά με το επίπεδο Fermi που είναι περίπου 4,3eV. Αυτό αντιστοιχεί σε ενέργεια ζώνης σθένους (VB) της τάξης του 7,3eV (υποθέτοντας ευθυγράμμιση επιπέδων Fermi σε θερμοδυναμική ισορροπία). Έτσι, με τη χρήση της ενέργειας του ενεργειακού χάσματος που έχει υπολογιστεί από τις οπτικές μετρήσεις, υπολογίζουμε την ενέργεια του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας (CB) της τάξεως των 5,05eV για το στοιχειομετρικό  $WO_3$ .

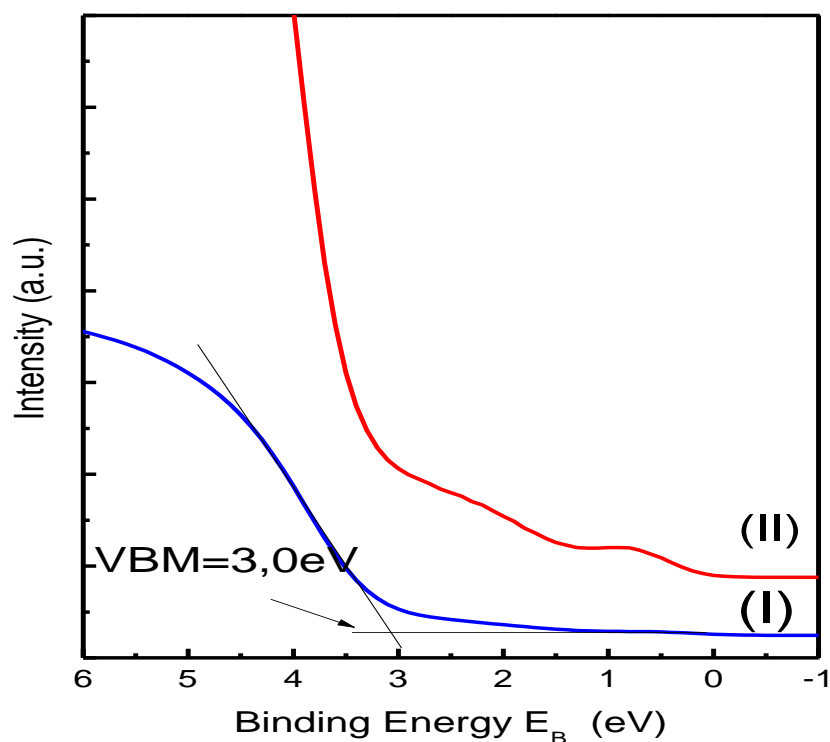


(α)



(β)

**Σχήμα 7-5:**(α) Φάσματα XPS, W4f του WO<sub>3</sub> και η ανάλυση των κορυφών τους και (β) Φάσματα XPS W4f και η ανάλυση των κορυφών του υμενίου WO<sub>2.5</sub>.



**Σχήμα 7-6:** Φάσματα HeI UP (περιοχής άκρου Fermi) υμενίων (I) στοιχειομετρικού και (II) μερικώς ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου.

Ο συνδυασμός των ενεργειακών θέσεων του ορίου CB και VB του  $\text{WO}_3$  αναφορικά με το επίπεδο Fermi υποδηλώνει ότι είναι ένα οξείδιο μετάλλου τύπου n. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ζώνη σθένους περιλαμβάνει καταστάσεις που οφείλονται σε 2p τροχιακά οξυγόνου ενώ η ζώνη αγωγιμότητας αποτελείται από καταστάσεις που οφείλονται σε ατομικά τροχιακά βολφραμίου 5d, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για υμένια  $\text{WO}_3$  [175–178].

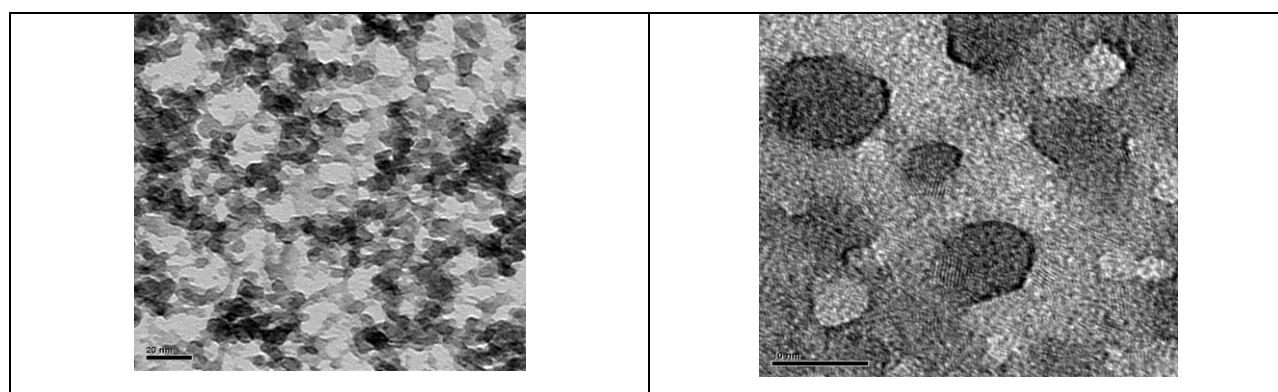
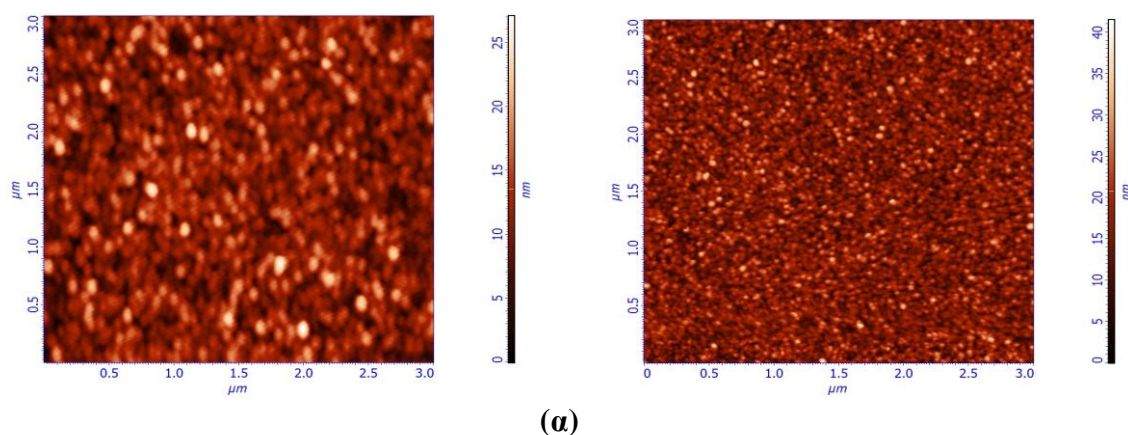
Μετά την αναγωγή εμφανίζεται μια νέο-σχηματισμένη πυκνότητα κατειλημμένων καταστάσεων στο ενεργειακό διάκενο, εφόσον η προσθήκη ηλεκτρονίων αναμένεται να οδηγήσει στην κατάληψη μερικών από τις άδειες στο στοιχειομετρικό οξείδιο καταστάσεις 5d [179]. Πράγματι, στην καμπύλη II εμφανίζεται μια νέα μικρή κορυφή που βρίσκεται στα  $\sim 0,8\text{eV}$  κάτω από το επίπεδο Fermi, υποδηλώνοντας σαφώς ότι οι μεταλλικές καταστάσεις W5d που βρίσκονται ακριβώς κάτω από το όριο CB μέσα στο κενό, είναι κατειλημμένες. Επιπλέον εμφανίζεται μια ευρεία καμπή γύρω στα  $\sim 2,5\text{eV}$  κάτω από το επίπεδο Fermi με μια πυκνότητα καταστάσεων που εκτείνεται προς τη VB, προερχόμενη από άτομα οξυγόνου που δεν είναι

συνδεδεμένα με το βολφράμιο.

Επιπλέον, εφόσον τα άτομα οξυγόνου είναι λιγότερα, τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν στο σχηματισμό των αντίστοιχων δεσμών W-O είναι ασθενώς συνδεδεμένα στα ιόντα W, που βρίσκονται σε καταστάσεις χαμηλότερες αλλά πολύ κοντά στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας μέσα στη ζώνη ενέργειας κενού (βλέπε Σχήμα 7-2) και κατά συνέπεια μπορούν εύκολα να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας από όπου μπορούν πιο εύκολα να εγχθούν στα τροχιακά LUMO του F8BT.

### 7 1 3.3 . Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με AFM και TEM

Η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων  $WO_3$  και  $WO_{2.5}$  πάχους 30nm μετρήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Το Σχήμα 7-7(α) δείχνει εικόνα σάρωσης 3μmχ3μm της επιφάνειας του  $WO_3$  (αριστερά) και του  $WO_{2.5}$  (δεξιά).



**Σχήμα 7-7:** Εικόνες (α) AFM και (β) TEM στοιχειομετρικών υμενίων (αριστερά) και μερικώς ανηγμένων υμενίων (δεξιά) πάχους 30nm.

Μια μη ομοιόμορφη και τραχύτερη επιφάνεια με μεγαλύτερους κόκκους βρέθηκε για τα

στοιχειομετρικά υμένια με μέσο μέγεθος κόκκου 75nm και τραχύτητα επιφάνειας RMS της τάξεως των 4,7nm. Για το μερικώς ανηγμένο υμένιο οι αντίστοιχες τιμές ήταν 35nm και 3,4nm, αντίστοιχα, αποκαλύπτοντας μια πιο ομαλότερη επιφάνεια που μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά φορτίων ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει την καλύτερη κάλυψη του στρώματος πολυμερούς καθώς και τη βελτιωμένη διεπαφική διεπιφάνεια με την κάθοδο Al.

Για τη λεπτομερή μελέτη της νανοδόμησης των οξειδίων του βολφραμίου χρησιμοποιήθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM). Οι εικόνες TEM των υμενίων τόσο του  $WO_3$  (αριστερά) και του  $WO_{2,5}$  (δεξιά) με πάχος 30nm παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-7(β). Το  $WO_3$  είναι εντελώς άμορφο, όπως αναμένεται από τα στοιχεία της βιβλιογραφίας [180, 181], αλλά οι εικόνες TEM αποκαλύπτουν μια πολυκρυσταλλική δομή με κόκκους διαμέτρου μεταξύ 5–10nm για το υμένιο  $WO_{2,5}$ . Η κρυσταλλικότητα αναμένεται να ενισχύσει την ηλεκτρονική αγωγιμότητα εφόσον τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα μέσα από ένα περιοδικό δυναμικό, ενώ παραμένουν περισσότερο εντοπισμένα μέσα σε ένα τυχαίας κατανομής δυναμικό και διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο LUMO του F8BT.

#### **7.1.3.4 Hy-PLED που χρησιμοποιούν μερικώς ανηγμένα οξείδια του βολφραμίου ως υμένια έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων**

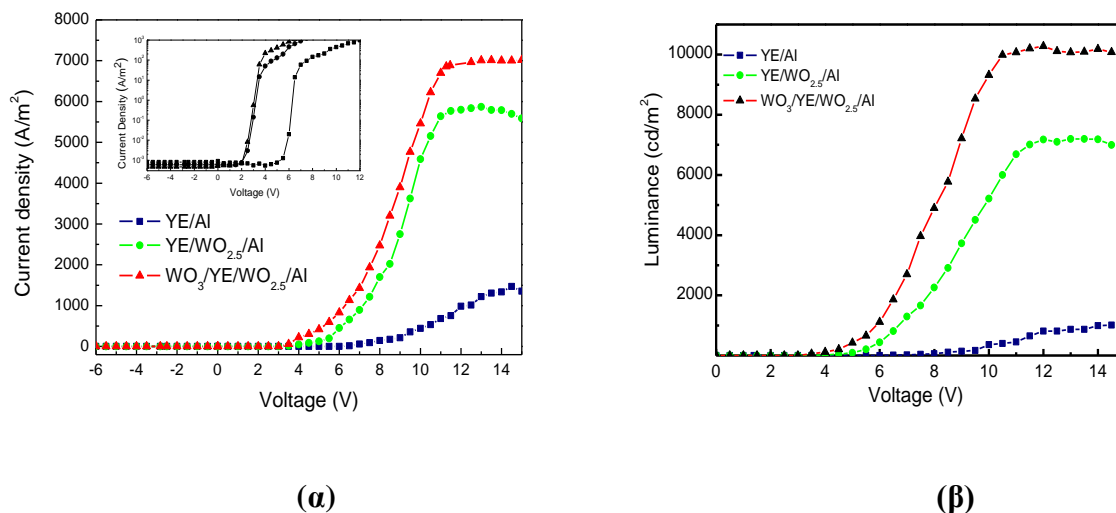
Κατασκευάστηκαν διατάξεις OLEDs με χρήση υμενίων του W ως υμένια έγχυσης φορτίου. Οι Hy-PLED προετοιμάστηκαν με τη μέθοδο εναπόθεσης δια περιστροφής ενός υμενίου πάχους περίπου 70nm του φωτοεκπέμποντος πράσινου-κίτρινου πολυ[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3'}-thiadiazole)] συμπολυμερούς (F8BT), από ένα διάλυμα χλωροφορμίου πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα ITO το οποίο είχε προηγουμένως καθαριστεί σε διαλύτες και επεξεργαστεί με πλάσμα οξυγόνου και ακολούθως επικαλυφθεί με ένα υμένιο πάχους 70nm poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) για να λειτουργήσει ως υμένιο έγχυσης οπών. Μετά την εναπόθεση, το υμένιο F8BT θερμάνθηκε στους 80°C για 10min στον αέρα. Διατάξεις F8BT χρησιμοποιήθηκαν ως διατάξεις αναφοράς ενώ ορισμένες άλλες μεταφέρθηκαν σε ένα θάλαμο κενού, όπου πολύ λεπτά στρώματα (πάχους ~5nm) ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου εναποτέθηκαν στην κορυφή του ενεργού στρώματος πολυμερούς για να λειτουργήσουν ως υμένια έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση και των δύο υμενίων, του πλήρως οξειδωμένου ( $WO_3$ ) και του μερικώς ανηγμένου ( $WO_{2,5}$ ) οξειδίου του βολφραμίου, διεξήχθη στον ίδιο θάλαμο κενού με θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος. Τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν 2,5cm κάτω από το νήμα. Και τα δύο είδη νήματος εναποτέθηκαν σε πίεση  $8 \times 10^{-2}$  Torr που προέκυψε από ροή  $N_2$ , για την



περίπτωση των υμενίων πλήρους οξειδωσης, και του «formig gas» (μίγμα  $H_2-N_2$ , 10%  $H_2$ ) για την περίπτωση των ανηγμένων υμενίων. Ο ρυθμός εναπόθεσης κυμάνθηκε, ανάλογα με τη φύση του περιβάλλοντος εναπόθεσης, μεταξύ του 0,2 και 0,5nm/s για τα πλήρως οξειδωμένα και ανηγμένα στρώματα, αντιστοίχως. Σε ορισμένες διατάξεις, το υμένο PEDOT:PSS αντικαταστάθηκε από ένα υμένιο στοιχειομετρικού  $WO_3$  πάχους 10nm για να λειτουργήσει ως υμένιο έγχυσης/μεταφοράς οπών. Τέλος μια κάθοδος αλουμινίου (Al) πάχους 150nm εξαχώθηκε προκειμένου να ολοκληρωθεί η κατασκευή της διάταξης.

Τα χαρακτηριστικά  $J-V$  μετρήθηκαν με μια μονάδα μέτρησης πηγής Keithley 2400 ενώ τα φάσματα φωτεινότητας και ηλεκτροφωταύγειας καταγράφηκαν με ένα φασματοφωτόμετρο μάρκας Ocean Optics εξοπλισμένο με οπτικές ίνες, υποθέτοντας προφίλ εκπομπής κατανομής Lambert (για τις μετρήσεις φωτεινότητας).

Η επίδραση του  $WO_{2.5}$  ως υμένια μεταφοράς και έγχυσης ηλεκτρονίων στις χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος ως προς την τάση ( $-V$ ) και φωτεινότητας ως προς την τάση ( $L-V$ ) των Hy-PLED που βασίζονται στο συμπολυμερές εκπομπής F8BT παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-8(α) και (β), αντιστοίχως. Διατάξεις με EIL ένα στρώμα  $WO_{2.5}$  πάχους ~5nm παρουσιάζουν μια σημαντική αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος και στη φωτεινότητα σε σύγκριση με τις διατάξεις αναφοράς. Οι μέγιστες τιμές  $J$  και  $L$  για τη συσκευή με EIL  $WO_{2.5}$  ήταν  $5400Am^{-2}$  και  $7200cdm^{-2}$  σε τάση 12V σε σύγκριση με τα  $1500Am^{-2}$  και  $1200cdm^{-2}$  (σε τάση 18V), αντιστοίχως, για τη διάταξη αναφοράς και αντιπροσωπεύουν μια αύξηση κατά 4 φορές για την πυκνότητα ρεύματος και κατά 6 για την φωτεινότητα. Επίσης, οι διατάξεις με EIL έδειξαν μια σημαντική μείωση στην τάση κατωφλίου τους (από 6,5V σε 3V) όπου τάση κατωφλίου ορίζεται η τάση στην οποία παίρνουμε τιμές φωτεινότητας στο  $L \approx 10cdm^{-2}$  γεγονός που υποδηλώνει ότι οι Hy-PLED με το στρώμα διεπαφής  $WO_{2.5}$  έχουν ένα χαμηλότερο φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων σε σύγκριση με τις διατάξεις αναφοράς. Πράγματι, η θέση του ορίου της ζώνης αγωγιμότητας του  $WO_{2.5}$  που βρίσκεται σε  $\approx 4,15eV$ , μεταξύ του LUMO του F8BT ( $\approx 3,5eV$ ) και του επιπέδου Fermi του Al ( $\approx 4,3eV$ ), μπορεί να λειτουργεί ως ένα ενδιάμεσο βήμα για τη διευκόλυνση έγχυσης ηλεκτρονίων μειώνοντας το αρχικά μεγάλο φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η κατάληψη από ηλεκτρόνια των αρχικά κενών καταστάσεων W5d, που βρίσκονται κάτω από το όριο CB, μπορεί να λειτουργήσει ως μια αποτελεσματική δεξαμενή έγχυσης ηλεκτρονίων στις καταστάσεις μεταφοράς LUMO του F8BT (δείτε τη σχηματική αναπαράσταση στο Σχήμα 7-2).

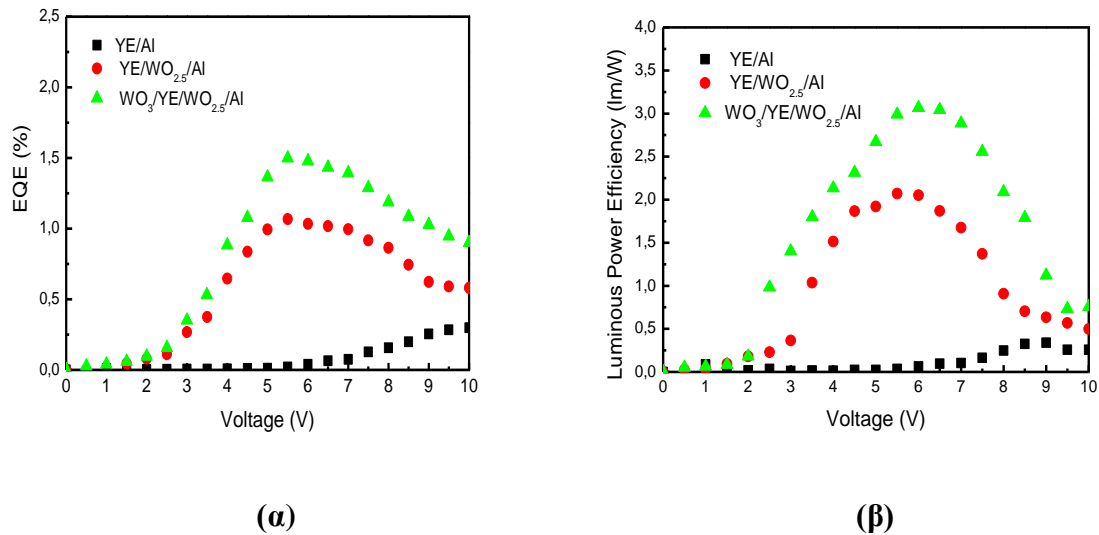


**Σχήμα 7-8:**(α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητα ρεύματος–τάσης ( $J-V$ ) και (β) φωτεινότητας–τάσης ( $L-V$ ) διατάξεων αναφοράς και Hy-PLED με EIL το  $WO_{2.5}$ .

Η υψηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων του  $WO_{2.5}$  (που οφείλεται στον ισχυρό χαρακτήρα τύπου n και στην ενισχυμένη κρυσταλλικότητά του) μπορεί επίσης να συνεισφέρει στα βελτιωμένα χαρακτηριστικά των Hy-PLED. Η ενισχυμένη έγχυση ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με την εύκολη μεταφορά ηλεκτρονίων στο LUMO του πολυμερούς οδηγεί σε μια αυξημένη ροή ρεύματος και σ' ένα ταχύτερο ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, η VB του στρώματος  $WO_{2.5}$ , που είναι γύρω στα 7,3 eV, βρίσκεται χαμηλότερα από το επίπεδο HOMO (5,8eV) του F8BT, παρέχοντας έτσι ένα αποτελεσματικό εμπόδιο στην κίνηση των οπών. Πρέπει, επίσης, να αναφερθεί ότι δε ρέει σχεδόν καθόλου ρεύμα διαρροής είτε στις διατάξεις αναφοράς είτε στις διατάξεις Hy-PLEDs, σε αντίστροφη ή σε ορθή πόλωση (κάτω από την τάση αγωγής), όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 7-8(α).

Η εξωτερική κβαντική απόδοση (External Quantum Efficiencies, EQE) και η απόδοση φωτεινής ισχύος της συσκευής φαίνονται στο Σχήμα 7-9(α) και (β). Παρατηρείται μια τεράστια αύξηση της EQE από το 0,02% στα ~5,5V για τη διάταξη αναφοράς (μέγιστη EQE 0,3% στα ~9,5V) σε 1,06% για τη διάταξη με το  $WO_{2.5}$ . Παρομοίως παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση στην απόδοση φωτεινής ισχύος από 0,036lm/W στα 5,5V για τη διάταξη αναφοράς στα 2,1lm/W για τη διάταξη με EIL/ETL  $WO_{2.5}$ . Αυτή η ενισχυμένη απόδοση της διάταξης δηλώνει σαφώς ότι επιτυγχάνεται μια βελτιωμένη έγχυση/μεταφορά ηλεκτρονίων μετά την τροποποίηση της διεπιφάνειας F8BT/Al με ένα πολύ λεπτό, αποτελεσματικό στρώμα έγχυσης/μεταφοράς

ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε βελτιωμένη ισορροπία φορτίου και αποδοτικότερη επανασύνδεση φορέων. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι κατά την εισαγωγή του στρώματος  $WO_{2.5}$  ως EIL, δεν επήλθε καμία μεταβολή στα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας (EL) της διάταξης και τα δύο φάσματα EL της διάταξης αναφοράς και της διάταξης Hy-PLED με στρώμα  $WO_{2.5}$  ως EIL παρουσιάζουν μια ευρεία κορυφή στα 540nm, χαρακτηριστική της εκπομπής από το συμπολυμερές F8BT, υποδηλώνοντας ότι επανασύνδεση φορέων και εκπομπή πραγματοποιούνται μέσα στο ενεργό στρώμα.



**Σχήμα 7-9:**(α) Εξωτερική κβαντική απόδοση και (β) Απόδοση φωτεινής ισχύος διατάξεων αναφοράς και Hy-PLED.

#### 7.1.3.5. Hy-PLED που χρησιμοποιούν στοιχειομετρικά οξειδία $WO_3$ και μερικώς ανηγμένα $WO_{2.5}$ ως υμένα έγχυσης οπών και ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Για την περαιτέρω βελτίωση της έγχυσης οπών και την ισορροπία φορτίου και κατά συνέπεια για την ενίσχυση των χαρακτηριστικών της διάταξης, εισήχθη ένα υμένιο πάχους 10nm πλήρως οξειδωμένου  $WO_3$  στην πλευρά της ανόδου, μεταξύ του ITO και του F8BT, για να λειτουργήσει ως υμένιο έγχυσης/μεταφοράς οπών (αντί για το PEDOT:PSS). Αυτή η ενσωμάτωση είχε ως αποτέλεσμα μια τεράστια αύξηση στην πυκνότητα του ρεύματος και κυρίως στη φωτεινότητα, αγγίζοντας επίπεδα έως και  $7000\text{Am}^{-2}$  και  $10000\text{cdm}^{-2}$ , αντιστοίχως στα ~10V (βλέπε αντίστοιχες χαρακτηριστικές καμπύλες στο Σχήμα 7-7(α) και (β)). Μια περαιτέρω αύξηση της EQE και της απόδοσης φωτεινής ισχύος σε 1,49% και 3lm/W, αντιστοίχως, στα 5,5V παρατηρείται επίσης για τη διάταξη με το οξείδιο του βολφραμίου τόσο

στη μορφή HIL/HTL όσο και στη μορφή EIL/ETL (στις αντίστοιχες οξειδωμένες και μερικώς ανηγμένες καταστάσεις τους), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7-9. Αυτό υποδηλώνει ότι η αντικατάσταση του στρώματος PEDOT:PSS από ένα στρώμα  $WO_3$  βελτιώνει την ενεργειακή ευθυγράμμιση στη διεπιφάνεια ITO/F8BT, αυξάνοντας, κατά συνέπεια, την έγχυση οπών και το ρυθμό επανασύνδεσης φορέων και συνεισφέροντας στην ενισχυμένη αποδοτικότητα της διάταξης.

Εν περιλήψει, παρουσιάσαμε για πρώτη φορά μια αποδοτική δομή Hy-PLED, όπου ένα λεπτό υμένιο μερικώς ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου ( $WO_{2.5}$ ) χρησιμοποιείται ως αποδοτικό υμένιο διεπαφής καθόδου για την ενίσχυση της έγχυσης και μεταφοράς ηλεκτρονίων από μια κάθοδο Al σε ένα στρώμα εκπομπής πολυφλουορενίου και, κατά συνέπεια, στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των διατάξεων Hy-PLED. Μετά την αναγωγή, οι καταστάσεις W5d καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια. Αυτές οι καταστάσεις βρίσκονται κάτω ακριβώς από τη ζώνη αγωγιμότητας (μέσα στη ζώνη κενού) και συνεισφέρουν στην αύξηση του ρυθμού έγχυσης ηλεκτρονίων από το επίπεδο Fermi του Al στη LUMO του πολυμερούς, καθώς και στην ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπαφή. Επιπλέον, συνδυάζοντας κατάλληλα τη μερικώς ανηγμένη κατάσταση του οξειδίου του βολφραμίου ως υμένιο έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων και την πλήρως οξειδωμένη κατάστασή του ( $WO_3$ ) ως ένα αποδοτικό υμένιο έγχυσης και μεταφοράς οπών, επετεύχθη επιπλέον βελτίωση στα χαρακτηριστικά των Hy-PLED.

Αυτή η έρευνα με στόχο την βελτίωση της απόδοσης της διάταξης Hy-PLED με την εισαγωγή ενός πολύ λεπτού υμενίου ανηγμένου οξειδίου ως αποτελεσματικού υμενίου έγχυσης ηλεκτρονίων δεν εστιάζει μόνο στο βολφράμιο αλλά, μπορεί να επεκταθεί και σε άλλα οξείδια μετάλλων μετάβασης, όπως το οξείδιο του μολυβδαινίου όπως θα δειχθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

#### **7.1.4 Οργανικά φωτοβολταϊκά με οξείδια βολφραμίου ( $WO_3$ , $WO_{3-x}$ ) και υμένια εξαγωγής οπών**

Σε αυτό το μέρος του κεφαλαίου παρουσιάζονται η μελέτη και η σύγκριση φωτοβολταϊκών διατάξεων, στις οποίες εναποτέθηκε πλήρως στοιχειομετρικό ( $WO_3$ ) και υποστοιχειομετρικό ( $WO_{3-x}$ ) οξείδιο του βολφραμίου, με την διάταξη αναφοράς. Τα οξείδια του βολφραμίου αντικατέστησαν το υμένιο εξαγωγής οπών PEDOT:PSS της διάταξης αναφοράς.

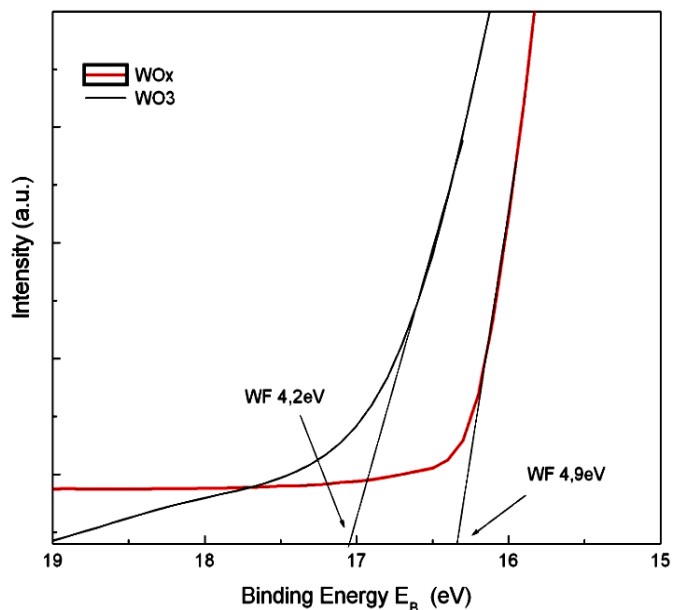
Η χημική σύνθεση των οξειδίων βολφραμίου εξετάστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο XPS, όπως αναλυτικά παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα, διαπιστώθηκε ότι τα οξείδια

Μικροηλεκτρονικές και Νανοηλεκτρονικές Διατάξεις Ημιαγωγών για Σύγχρονα Υπολογιστικά Συστήματα που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον οξυγόνου ήταν στοιχειομετρικά ( $WO_3$ ), ενώ όσα εναποτέθηκαν με αέριο forming gas ήταν υποστοιχειομετρικά.

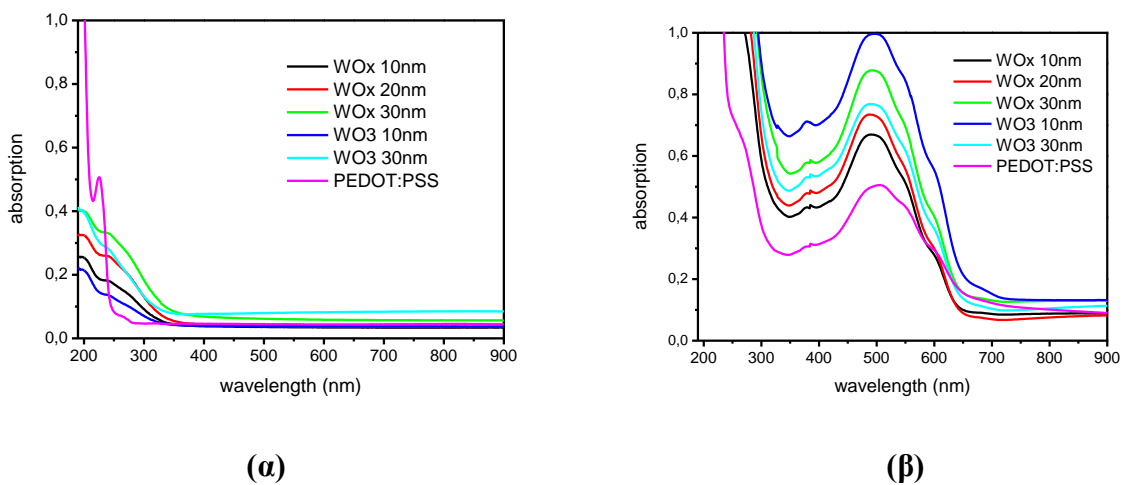
Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των οξειδίων W εξετάστηκαν με τη μέθοδο UPS, όπως προηγουμένως και βρέθηκε πάλι ότι η ζώνη σθένους του πλήρως στοιχειομετρικού οξειδίου W βρίσκεται 3eV κάτω από το επίπεδο Fermi, ενώ το υποστοιχειομετρικό οξείδιο W παρουσιάζει μεγάλη πυκνότητα κατειλημμένων υποκαταστάσεων που βρίσκονται στα 2,2eV και 1,1eV κάτω από το επίπεδο Fermi (βλέπε σχήμα 7-6).

Το έργο εξόδου των οξειδίων W καθορίζεται από τα διαγράμματα UPS του Σχήματος 7-10. Για να βρούμε το έργο εξόδου βρίσκουμε τη μέγιστη κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων από το cut-off του φάσματος UPS, την οποία αφαιρούμε από την ενέργεια της δέσμης HeI (21,22eV). Υπολογίζεται πως το έργο εξόδου του πλήρως στοιχειομετρικού οξειδίου W είναι 4,2eV και το έργο εξόδου του υποστοιχειομετρικού οξειδίου W είναι 4,9eV.

Τα υμένια των οξειδίων βολφραμίου είναι κατάλληλα ως υμένια εξαγωγής/έγχυσης οπών στην άνοδο της διάταξης, όπου λαμβάνει χώρα η εισαγωγή φωτός, αφού είναι διαφανή. Στο Σχήμα 7-11(α) παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος του υπεριώδους και ορατού φωτός (190–900nm) των υμενίων οξειδίων βολφραμίων με διαφορετικά πάχη. Από τα φάσματα αυτά γίνεται φανερό ότι τόσο τα στοιχειομετρικά όσο και τα ανηγμένα υμένια δεν παρουσιάζουν καθόλου απορρόφηση στα μήκη κύματος που απορροφά το οργανικό υμένιο, δηλαδή πάνω από 400nm. Πράγματι στο Σχήμα 7-11(β) φαίνονται τα φάσματα των υμενίων οξειδίων πάνω στα οποία έχει επιστρωθεί το ενεργό στρώμα της διάταξης (P3HT:PC<sub>71</sub>BM). Τα φάσματα αυτά συγκρίνονται με το φάσμα της διάταξης με υμένιο PEDOT:PSS. Τα φάσματα απορρόφησης των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 40 UV-Vis.



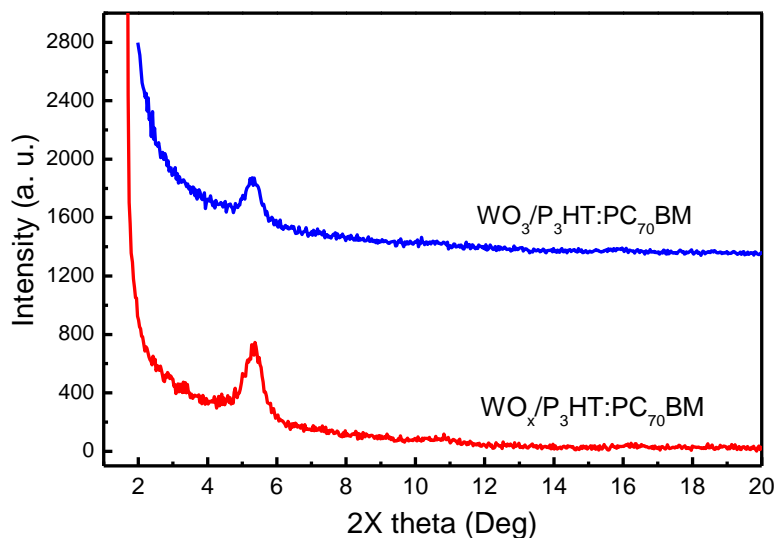
**Σχήμα 7-10:** Διαγράμματα UPS οξειδίων W για καθορισμό έργου εξόδου.



**Σχήμα 7-11:** (α) Διαγράμματα απορρόφησης συναρτήσει μήκους κύματος υμενίων οξειδίων W και (β) διατάξεων με οξείδια W/P3HT:PC<sub>71</sub>BM.

Παρατηρώντας τα φάσματα του Σχήματος 7-11(β) προκύπτει πως οι περισσότερες διατάξεις με υμένιο οξειδίου W παρουσιάζουν μεγαλύτερη απορρόφηση στα 510nm από αυτή της διάταξης με PEDOT:PSS. Επιπλέον αυτή η απορρόφηση της διάταξης είναι μια σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή της. Προκειμένου να ερμηνεύσουμε την

αυξημένη αυτή απορρόφηση πήραμε φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του μίγματος P3HT:PCBM πάνω στα δύο διαφορετικά οξειδία ( $WO_3$ ,  $WO_x$ ).



**Σχήμα 7-12:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του μίγματος P3HT:PCBM πάνω στα δύο διαφορετικά οξειδία ( $WO_3$ ,  $WO_x$ ).

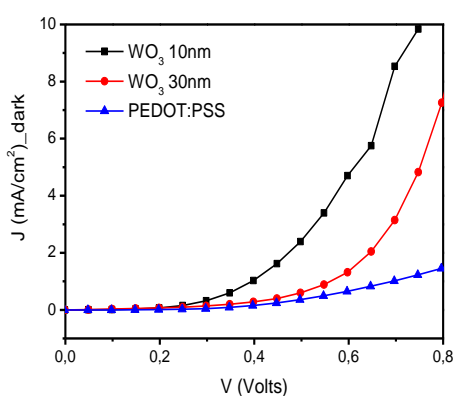
Τα φάσματα XRD παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-12. Παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις το πολυμερές P3HT εμφανίζεται κρυσταλλωμένο (κορυφή  $2\theta=5,3^\circ$ ). Ο βαθμός κρυστάλλωσής του είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση που εναποτίθεται πάνω στο υποστοιχειομετρικό  $WO_x$ . Ο καλύτερος προσανατολισμός των κρυσταλλογραφικών επιπέδων μέσω της κρυστάλλωσης του πολυμερούς αναμένεται να συμβάλει τόσο στην αύξηση της απορρόφησης των φωτονίων (όπως φάνηκε στο Σχήμα 7-11) άρα και στην αύξηση του ρεύματος βραχυκυκλώσεως των οργανικών φωτοβολταϊκών, όσο και στις ιδιότητες μεταφοράς φορτίου που οδηγούν σε βελτιωμένο παράγοντα πλήρωσης των συσκευών, όπως θα φανεί στη συνέχεια.

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν, αφού πρώτα έγινε θερμική ανόπτηση των δειγμάτων στους  $125^\circ C$ . Στον πίνακα 7-1 συνοψίζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των διατάξεων με υμένια  $WO_3$  και redot-pss για έγχυση οπών και στο Σχήμα 7-13 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές τους καμπύλες J-V.

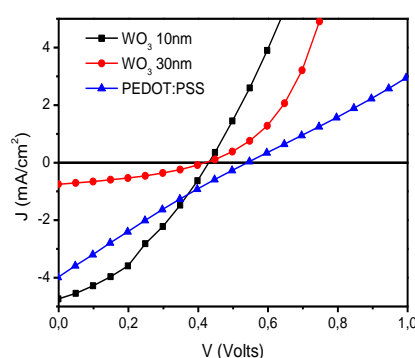
Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα και τις χαρακτηριστικές καμπύλες προκύπτει πως για λεπτά υμένια  $WO_3$  επιτυγχάνεται η καλύτερη πυκνότητα ρεύματος και απόδοσης.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)	$R_s$ (Ωcm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ (Ωcm <sup>2</sup> )	$R_{sh-dark}$ (Ωcm <sup>2</sup> )
WO <sub>3</sub> 10nm	-4,74	0,423	0,36	0,72	6	323	2,5·10 <sup>4</sup>
WO <sub>3</sub> 30nm	-0,75	0,423	0,36	0,11	21	1120	3600
PEDOT:PSS	-3,99	0,522	0,24	0,5	50	130	5·10 <sup>4</sup>

**Πίνακας 7-1:** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων με WO<sub>3</sub>.



(α)



(β)

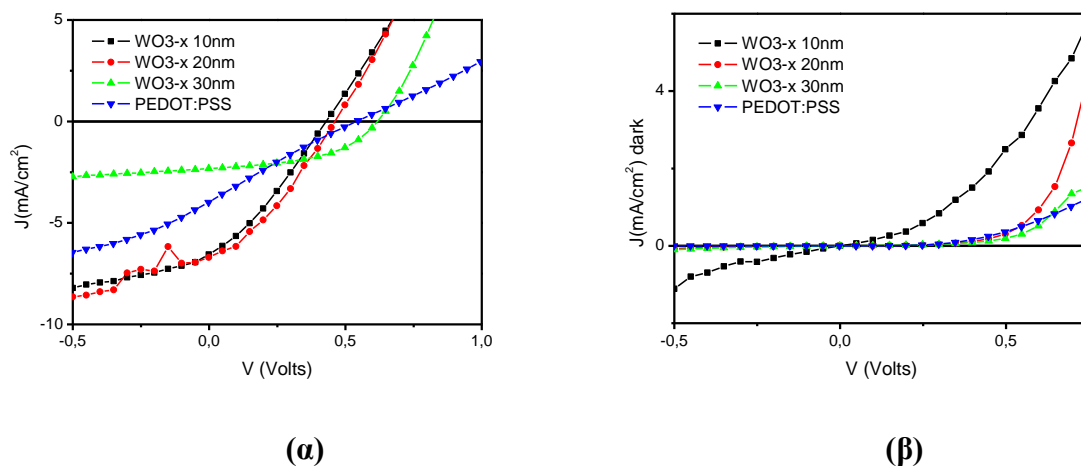
**Σχήμα 7-13:** (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V απουσία φωτός για WO<sub>3</sub> και (β) καμπύλες J–V παρουσία φωτός για WO<sub>3</sub>

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)	$R_s$ (Ωcm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ (Ωcm <sup>2</sup> )	$R_{sh-dark}$ (Ωcm <sup>2</sup> )
WO <sub>3-x</sub> 10nm	-6,55	0,422	0,32	0,88	11	136	754
WO <sub>3-x</sub> 20nm	-6,7	0,473	0,33	1,05	26	242	5411
WO <sub>3-x</sub> 30nm	-2,32	0,623	0,48	0,69	35	1200	1,4·10 <sup>4</sup>
PEDOT:PSS	-3,99	0,522	0,24	0,5	50	130	5·10 <sup>4</sup>

**Πίνακας 7-2:** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων με WO<sub>3-x</sub>.

Στον Πίνακα 7-2 συνοψίζονται οι αποδόσεις και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά διατάξεων με WO<sub>3-x</sub>, καθώς και το Σχήμα 7-14 όπου παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές τους καμπύλες J–V.





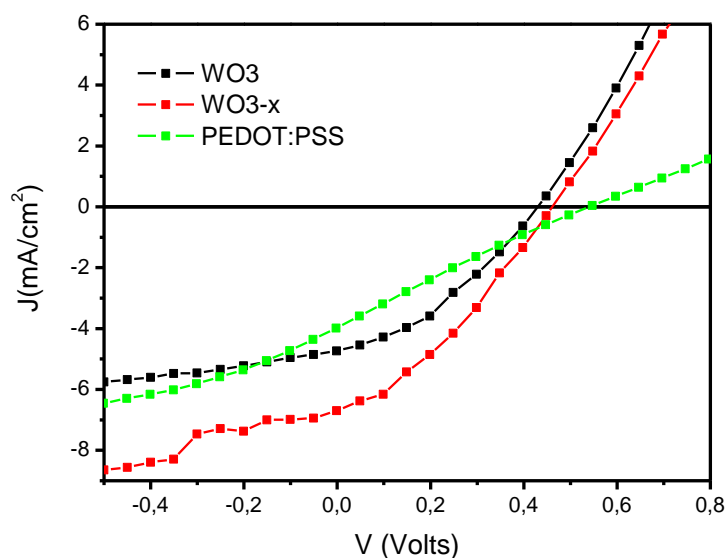
**Σχήμα 7-14:** (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V παρουσία φωτός για  $WO_{3-x}$  και (β) Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V απουσία φωτός για  $WO_{3-x}$

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών διατάξεων με  $WO_3$  και  $WO_{3-x}$  με αυτά των διατάξεων με υμένιο PEDOT:PSS, προκύπτει ότι σημαντική βελτίωση παρουσιάζεται στις διατάξεις με υμένια 20nm και 30nm  $WO_{3-x}$ . Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση της απόδοσης πάνω από 100% και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος πάνω από 65%.

Και πάλι εδώ θα περίμενε κανείς η  $V_{oc}$  να παραμένει σταθερή, αφού εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά του επιπέδου HOMO του δότη και του επιπέδου LUMO του αποδέκτη. Ωστόσο η διαφορά των ενεργειακών αυτών επιπέδων δεν είναι η μόνη παράμετρος από την οποία εξαρτάται η  $V_{oc}$ , υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που την επηρεάζουν, όπως τα διεπιφανειακά δίπολα μεταξύ του ενεργού στρώματος και των ηλεκτροδίων, η παρουσία ανομοιογένειας της σύνθεσης κατά μήκος του ενεργού στρώματος της διάταξης, και η μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών ημιαγωγών λόγω της αύξησης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της θερμικής ανόπτησης.

Επιπλέον, μια άλλη παρατήρηση είναι πως η σειριακή αντίσταση των διατάξεων με οξείδια βολφραμίου είναι αρκετά μικρότερη από αυτή των διατάξεων με PEDOT:PSS, ενώ η παράλληλη αντίσταση είναι λίγο πιο μεγάλη. Αυτό αποτελεί μια καλή ιδιότητα των διατάξεων, μιας και για τα φωτοβολταϊκά χρειαζόμαστε όσο το δυνατόν μικρότερη σειριακή αντίσταση και όσο το δυνατόν μεγάλη παράλληλη αντίσταση.

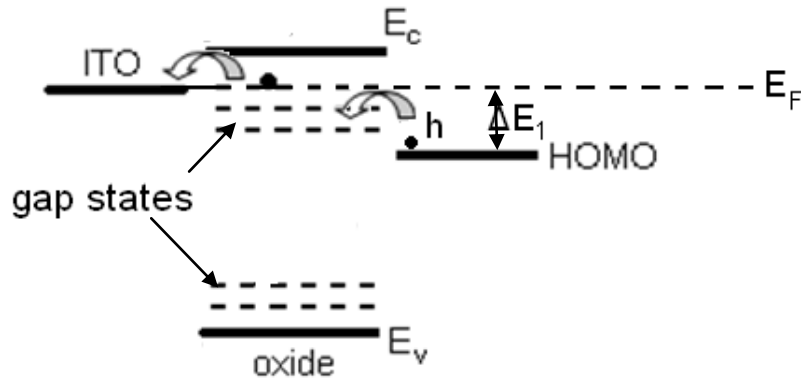
Τέλος στο Σχήμα 7-15 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J–V της βέλτιστης διάταξης με  $\text{WO}_3$  και  $\text{WO}_{3-x}$  συγκρινόμενων με την καμπύλη της πρότυπης διάταξης με PEDOT:PSS. Επομένως συμπεραίνεται πως το υποστοιχειομετρικό οξείδιο του βολφραμίου αποτελεί ένα καλό υλικό τροποποίησης της διεπιφάνειας της ανόδου, που οδηγεί σε αποτελεσματικότερη εξαγωγή/συλλογή οπών.



**Σχήμα 7-15:** Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V φωτοβολταϊκών διατάξεων με υμένιο εξαγωγής οπών  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{3-x}$  και PEDOT:PSS.

Συμπεραίνεται λοιπόν, πως η χρήση οξειδίων Mo και W, και συγκεκριμένα των υποστοιχειομετρικών οξειδίων Mo και W, σαν υμένια εξαγωγής οπών σε οργανικά ηλιακά κελιά, οδηγεί σε αποτελεσματικότερη έγχυση και κατ' επέκταση συλλογή οπών, συνεπώς βελτιώνεται σημαντικά η απόδοση της διάταξης. Η βελτίωση της έγχυσης/εξαγωγής οπών των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων οφείλεται σε έναν μηχανισμό εξαγωγής οπών που πραγματοποιείται μέσα στο ενεργειακό χάσμα των υποστοιχειομετρικών οξειδίων, που προκαλούνται από την μερική αναγωγή τους.

Οι ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο χάσμα των οξειδίων αποδίδονται στην αναγωγή των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης και στο σχηματισμό ατελειών οξυγόνου που οδηγεί στην κατάληψη των d τροχιακών τους από ηλεκτρόνια.



**Σχήμα 7-16:** Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού εξαγωγής οπών.

Με την αφαίρεση ατόμων οξυγόνου μειώνεται το χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων των οξειδίων. Οι ατέλειες οξυγόνου δρουν σαν προσμίξεις τύπου n (n-type) και ανεβάζουν το επίπεδο Fermi, μειώνοντας έτσι το έργο εξόδου.

Σύμφωνα με το Σχήμα 7-16, για να μεταπηδήσει μια οπή από ένα οργανικό μόριο σε ένα οξείδιο, πρέπει η οπή να μετακινηθεί από το επίπεδο HOMO του οργανικού ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου και ως εκ τούτου η θέση της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδίου είναι πολύ σημαντική για την ευθυγράμμιση της ενέργειας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΧΡΗΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΓΙΑ ΕΓΧΥΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

#### 8.1 Βελτιωμένη έγχυση οπών μέσα από υποστοιχειομετρικά υμένια $\text{MoO}_{3-x}$ σε Οργανικές Διόδους Εκπομπής Φωτός (OLEDs).

##### 8.1 1 Εισαγωγή

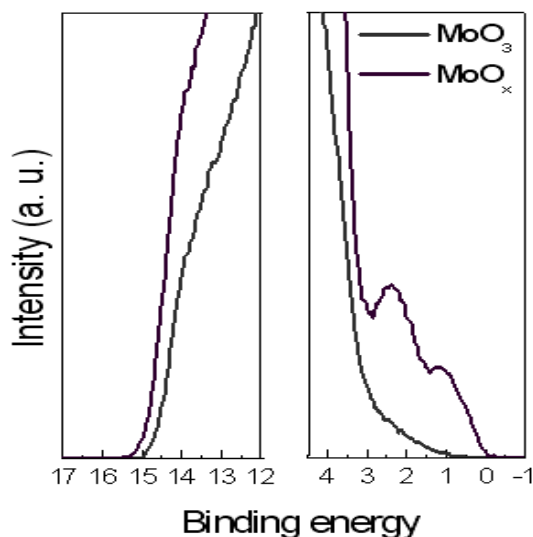
Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς (OSCs) αποτελούν θέμα εντατικής έρευνας και αυτή τη στιγμή αποτελούν, μεταξύ άλλων, τις πιο εξελιγμένες διατάξεις στο ανερχόμενο πεδίο των οργανικών ηλεκτρονικών [182]. Ωστόσο πριν από την εμπορευματοποίηση μεγάλης κλίμακας θα πρέπει να κατασκευαστούν συσκευές με σταθερότητα λειτουργίας στον ατμοσφαιρικό αέρα και με υψηλή απόδοση. Η βελτίωση έγχυσης φορτίων από τα ηλεκτρόδια έχει πολύ μεγάλη σημασία προκειμένου να επιτευχθούν οργανικές διόδους εκπομπής φωτός υψηλής αποδοτικότητας. Μια συνήθης προσέγγιση είναι η εισαγωγή αποτελεσματικών υμενίων έγχυσης φορτίου στις διεπιφάνειες μεταξύ του στρώματος εκπομπής και των ηλεκτροδίων [183,185].

Τα οξείδια μετάλλων μετάβασης έχουν προκαλέσει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στην κοινότητα των οργανικών ηλεκτρονικών λόγω του ευρήματος ότι συγκεκριμένα οξείδια μειώνουν το φραγμό έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια ανόδου/οργανικού [184, 194]. Απ' όλα τα οξείδια που χρησιμοποιούνται σε οργανικές διατάξεις, το τριοξείδιο του μολυβδαινίου ( $\text{MoO}_3$ ) έχει προσελκύσει τη μεγαλύτερη προσοχή λόγω της μεγάλης ενίσχυσης της απόδοσης που επιτυγχάνει σε οργανικές φωτοδιόδους [186-193], και πρόσφατα σε οργανικά φωτοβολταϊκά [195, 196]. Το  $\text{MoO}_3$  που εναποτίθεται μέσω θερμικής εξάχνωσης παρουσιάζει μια ζώνη αγωγιμότητας που κείται σε βάθος 6,7eV και υψηλό έργο εξόδου στα 6,9eV, και επομένως αποτελεί, έναν ημιαγωγό τύπου n με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Παρά τη μεγάλη ενέργεια ιονισμού του στα 9,68eV [188], το  $\text{MoO}_3$  μπορεί και βελτιώνει την έγχυση οπών μέσα σε οργανικά στρώματα μειώνοντας την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του υψηλότερου ενεργειακά κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) του οργανικού ημιαγωγού και του επιπέδου Fermi ( $E_F$ ) του ηλεκτροδίου ανόδου. Σύμφωνα με τελευταίες μελέτες, το υψηλό έργο εξόδου του οξειδίου επηρεάζει την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στη διεπιφάνεια ανόδου και συγκεκριμένα λόγω της χαμηλής θέσης της ζώνης αγωγιμότητάς του τα ηλεκτρόνια μπορούν να

μεταπηδήσουν από το επίπεδο ενέργειας HOMO του οργανικού υλικού στη χαμηλή ζώνη αγωγιμότητας του MoO<sub>3</sub>, και από εκεί να μεταβούν στο ηλεκτρόδιο ανόδου [188]. Οστόσο η δημιουργία νέων ηλεκτρονικών καταστάσεων στο ενεργειακό διάκενο του οξειδίου οι οποίες βρίσκονται σε επίπεδο υψηλότερο από το επίπεδο HOMO των οργανικών ημιαγωγών [186] μπορεί να είναι το κλειδί για την κατανόηση της πραγματικής φύσης της βελτίωσης στην απόδοση της διάταξης.

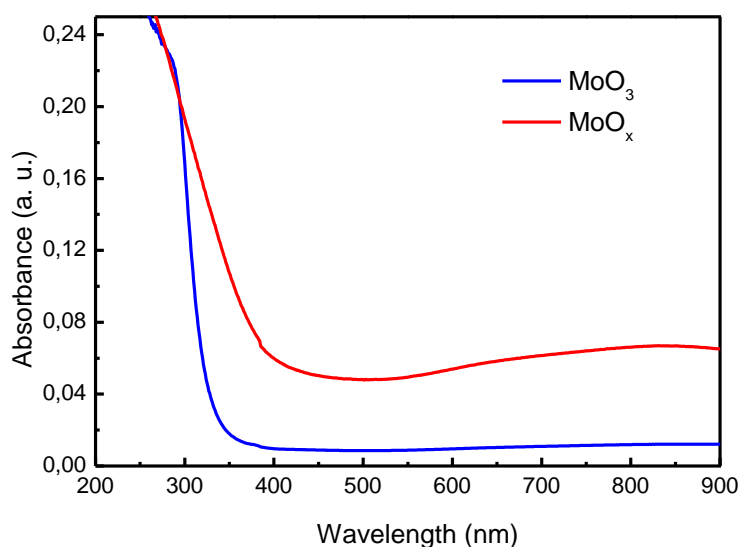
Πρόσφατα καταφέραμε να εναποθέσουμε υμένια οξειδίου του μολυβδαινίου και οξειδίου του βολφραμίου με ελεγχόμενη στοιχειομετρία και τροποποιημένη ηλεκτρονική δομή, χρησιμοποιώντας μια τεχνική εναπόθεσης μέσω της θέρμανσης μεταλλικού νήματος υπό κενό [197, 198]. Δείξαμε επίσης ότι υποστοιχειομετρικά υμένια οξειδίου του βολφραμίου και του μολυβδαινίου μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν αποτελεσματικά την έγχυση ηλεκτρονίων στις OLEDs μέσω των κατελιημένων καταστάσεων στο ενεργειακό τους διάκενο που βρίσκονται κάτω από το χαμηλότερο μη-κατελιημένο μοριακό τροχιακό (LUMO) του υμενίου εκπομπής [197]. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας και για να αποδείξουμε τις δυνατότητες των υμενίων οξειδίου του μολυβδαινίου να άγουν φορτία αρχικά χρησιμοποιήσαμε ITO τροποποιημένο με υποστοιχειομετρικό MoO<sub>x</sub> (x<3) ως άνοδο σε διατάξεις που άγουν μόνο οπές (hole only devices, HOD) χρησιμοποιώντας οργανικούς ημιαγωγούς με διαφορετικές αγωγιμότητες, ευκινησίες φορτίων και επιπέδων HOMO. Βρέθηκε ότι η πυκνότητα του ρεύματος οπών ήταν σημαντικά αυξημένη κατά σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους για ανόδους ITO τροποποιημένες με MoO<sub>x</sub> σε σύγκριση με διατάξεις που έχουν πλήρως οξειδωμένο MoO<sub>3</sub> ή PEDOT-PSS ως στρώματα έγχυσης οπών (HIL). Επιπλέον, αυτή η βελτίωση είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το πάχος του στρώματος του MoO<sub>x</sub>. Οι οργανικοί ημιαγωγοί που χρησιμοποιήθηκαν είναι το πολυ[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (F8BT) και τα τύπου p πολυ 9,9- di-(2-ethylhexyl)- fluorenyl-2,7-diyl] (PF2/6) και πολύ [2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene] (CN-PPP), που είναι κλασικά παράγωγα πολυφλουορένιου (τα δύο πρώτα, με το HOMO να βρίσκεται γύρω στα 5,9eV) και πολυφαινυλενίου (το τελευταίο, με το επίπεδο του HOMO στα 5,5eV). Η δομή της διάταξης ήταν ITO/οξείδιο Mo/OSC/Al. Η εναπόθεση των οξειδίων Mo πραγματοποιήθηκε με τη θέρμανση ενός νήματος Mo σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον αερίου, όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 4 [198]. Τα υμένια που εναποτέθηκαν σε περιβάλλον που περιλαμβάνει οξυγόνο ήταν πλήρως στοιχειομετρικά (οξειδωμένα), ενώ τα υμένια που εναποτέθηκαν σε ατμόσφαιρα που περιείχε υδρογόνο ήταν υποστοιχειομετρικά με τη στοιχειομετρία και τις ιδιότητές τους να εξαρτώνται από το περιεχόμενο του υδρογόνου.. Η πίεση θαλάμου είχε σταθεροποιηθεί στα

80mTorr κατά τη διαδικασία εναπόθεσης και τα υποστρώματα διατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι οργανικοί ημιαγωγοί εναποτέθηκαν με περιστροφή πάνω από οξείδια Mo από τα διαλύματα χλωροφορμίου τους. Η κατασκευή της διάταξης ολοκληρώθηκε με την εναπόθεση μιας καθόδου χρυσού πάχους 70nm. Η εναπόθεση των οργανικών ημιαγωγών και όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνθήκες περιβάλλοντος.



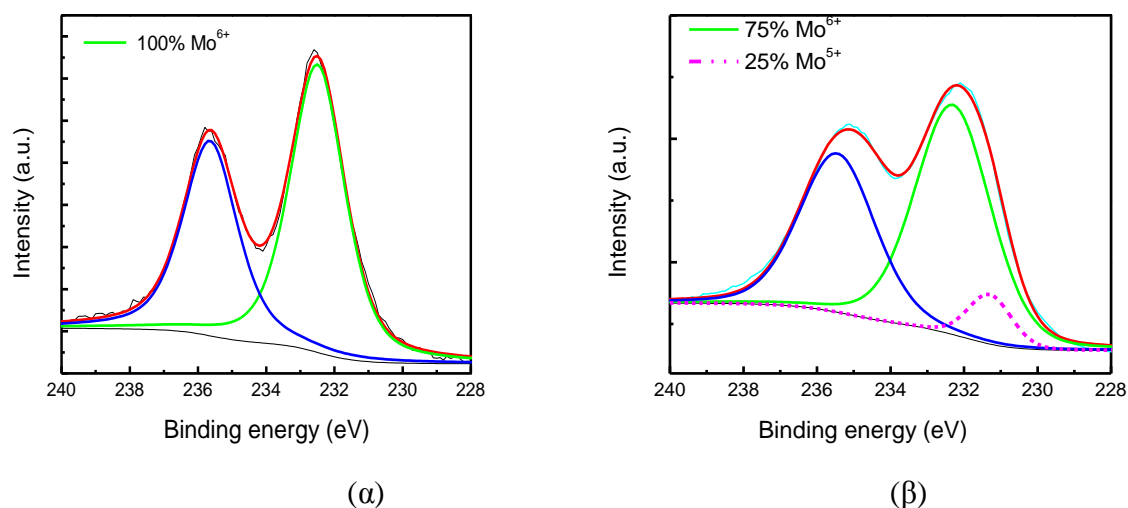
(α)

**Σχήμα 8-1(α):** Περιοχή υψηλών ενεργειών (Cut-off) (αριστερά), περιοχή ζώνης σθένους κοντά στο E<sub>F</sub> και (δεξιά) των φασμάτων UPS υμενίων MoO<sub>3</sub> και MoO<sub>x</sub> (όπου x<3) πάχους 30nm σε υποστρώματα ITO.



(β)

**Σχήμα 8-1(β):** Φάσματα απορρόφησης των παραπάνω οξειδίων Mo σε υποστρώματα χαλαζία (quartz).



**Σχήμα 8-2:** Φάσματα XPS Mo 3d οξειδίων Mo.

Αρχικά ελέγχθηκε η χημική σύνθεση και η ηλεκτρονική δομή των οξειδίων Mo που εναποτέθηκαν με τη χρήση Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X. Τα οξείδια Mo εκτέθηκαν στον αέρα (όπως στην περίπτωση της κατασκευής της διάταξης, πριν από την εναπόθεση οργανικού ημιαγωγού) πριν από τις μετρήσεις. Τα φάσματα XPS (Σχήμα 8-2) του στοιχειομετρικού  $\text{MoO}_3$  ήταν σύμφωνα με τις τιμές της βιβλιογραφίας με την αντίστοιχη κορυφή  $\text{Mo}^{+6}$  να εμφανίζεται στα 232,40eV και να ερμηνεύει το 100% των εμφανιζόμενων καταστάσεων Mo. Τα ανηγμένα οξείδια παρουσίασαν μια νέα κορυφή Mo που οφείλεται στην ενέργεια δεσμού  $3d_{5/2}$  του Mo της τάξεως των 231,40eV, που αντιστοιχεί στην κατάσταση αριθμού οξείδωσης του  $\text{Mo}^{+5}$  και αντιστοιχούν στο το 25% των συνολικών ειδών Mo. Το έργο εξόδου και η ζώνη σθένους των οξειδίων Mo καθορίστηκαν από την περιοχή υψηλών κινητικών ενεργειών ηλεκτρονίων και την περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi των φασμάτων φωτοεκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας (UPS), αντιστοίχως, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8-1 (α) (αριστερά). Το έργο εξόδου των οξειδίων είναι σημαντικά υψηλότερο σε σύγκριση με αυτό του ITO (μετρήθηκε γύρω στο ~4,4eV) με τιμές 6,2eV για το  $\text{MoO}_3$  και 5,9eV για το  $\text{MoO}_x$ , αντίστοιχα. Η μεγάλη διαφορά στα έργα εξόδου οξειδίων του Mo και του ITO υποδηλώνει το σχηματισμό ενός μεγάλου θετικού διπόλου στη διεπιφάνεια στα 1,8eV και 1,5eV στις διεπαφές ITO/ $\text{MoO}_3$  και ITO/ $\text{MoO}_x$ , αντίστοιχα (με τον αρνητικό πόλο να δείχνει προς το οξείδιο Mo και το θετικό πόλο να δείχνει προς το ITO). Τα φάσματα της ζώνης σθένους και των δύο οξειδίων Mo παρουσιάζονται στο Σχήμα 8-1(α) (δεξιά). Η ζώνη σθένους του  $\text{MoO}_3$  αποτελείται από τροχιακά  $\text{O}2p$  και το άκρο της βρίσκεται γύρω στα 3eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Σε αντίθεση με το στοιχειομετρικό  $\text{MoO}_3$ , το φάσμα σθένους των ανηγμένων οξειδίων δείχνει μια μεγάλη

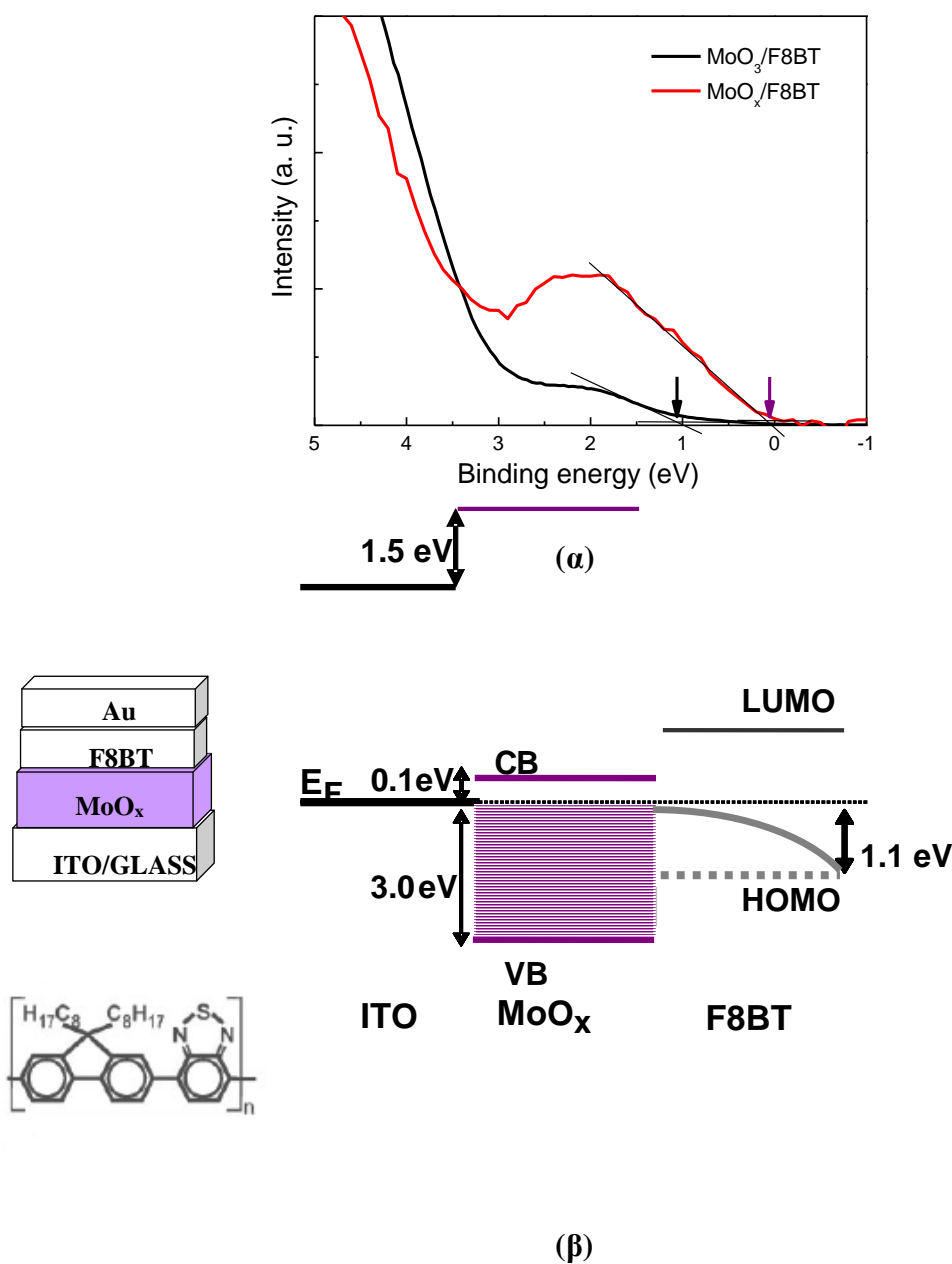
πυκνότητα κατειλημμένων καταστάσεων κάτω από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας, μέσα στο ενεργειακό χάσμα και συγκεκριμένα στα 2,2eV και 1,1eV κάτω από το επίπεδο Fermi και οι οποίες οφείλονται σε κατηλιμένες με ηλεκτρόνια καταστάσεις  $O2p$  και  $Mo4d$ , αντιστοίχως. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή που οφείλεται σε τροχιακά  $Mo4d$  εκτείνεται ως το επίπεδο Fermi (άκρο ζώνης σθένους σχεδόν στα 0eV), υποδηλώνοντας ότι αυτό το υλικό έχει σχεδόν μηδενικό χάσμα ζώνης και κατά συνέπεια δεν είναι πλέον ημιαγωγός αλλά μεταλλικό οξείδιο. Κατ' αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται η μετατροπή από το μονωτικό και ευρέως χάσματος ζώνης  $MoO_3$  στο μηδενικού χάσματος ζώνης  $MoO_x$ , μέσω ελεγχόμενης αναγωγής σε περιβάλλον υδρογόνου. Παρομοίως, μετρήθηκε μια σημαντική απορρόφηση σε υμένια  $MoO_x$  στην ορατή περιοχή του φάσματος, ενώ τα πλήρως στοιχειομετρικά υμένια είναι εντελώς διαφανή, όπως φαίνεται σαφώς στο Σχήμα 8-1(β), όπου παρουσιάζονται τα φάσματα οπτικής απορρόφησης των υμενίων και των δύο οξειδίων  $Mo$  πάχους 30nm. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την απορρόφησή του στο ορατό φάσμα που οφείλεται σε ένα σχεδόν μηδενικό χάσμα ζώνης, το υποστοιχειομετρικό  $MoO_x$  είναι επαρκώς διάφανο (άνω του 80% για υμένια πάχους έως και 30nm), πράγμα που αποτελεί μια σημαντική απαίτηση των υμενίων στη διεπιφάνεια της ανόδου προκειμένου να συμβεί εξαγωγή φωτός.

Στην περίπτωση του F8BT η τυχόν ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων στην επιφάνεια των οξειδίων  $Mo$  καθορίστηκε από τα φάσματα ζώνης σθένους ενός λεπτού υμενίου (γύρω στο 1,5nm) πάνω σε καθένα από τα δυο οξείδια  $Mo$ . Τα αντίστοιχα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους ακτινοβολίας (UPS) φαίνονται στο Σχήμα 8-3 (α). Η ενεργειακή απόσταση μεταξύ του  $E_F$  και του άκρου HOMO του F8BT σε κάθε οξείδιο είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φράγμα έγχυσης οπών. Όπως φαίνεται, η θέση του HOMO του F8BT είναι διαφορετική για κάθε οξείδιο. Το HOMO του F8BT βρίσκεται γύρω στο 1,1eV κάτω από το επίπεδο Fermi, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε ένα μεγάλο φράγμα έγχυσης οπών. Το άκρο HOMO του F8BT στο  $MoO_x$  είναι σχεδόν ευθυγραμμισμένο με το επίπεδο Fermi, με αποτέλεσμα ένα μηδενικό φράγμα έγχυσης οπών.

Το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων της διεπιφάνειας  $MoO_x$ /F8BT απεικονίζεται στο Σχήμα 8-3(β), όπου φαίνονται επίσης η αρχιτεκτονική της συσκευής και η δομή του F8BT. Η ευθυγράμμιση του HOMO του F8BT με το επίπεδο Fermi μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των κατειλημμένων καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα του  $MoO_x$  που επιτρέπει το σχηματισμό μιας ωμικής επαφής με το F8BT. Η ενισχυμένη έγχυση οπών ερμηνεύεται από δύο εξίσου πιθανούς μηχανισμούς: (α) εύκολη έγχυση οπών χωρίς φράγμα μέσω των χαμηλότερων από αυτές καταστάσεις (που οφείλονται σε τροχιακά  $O2p$ ) και (β) διαδικασία παραγωγής



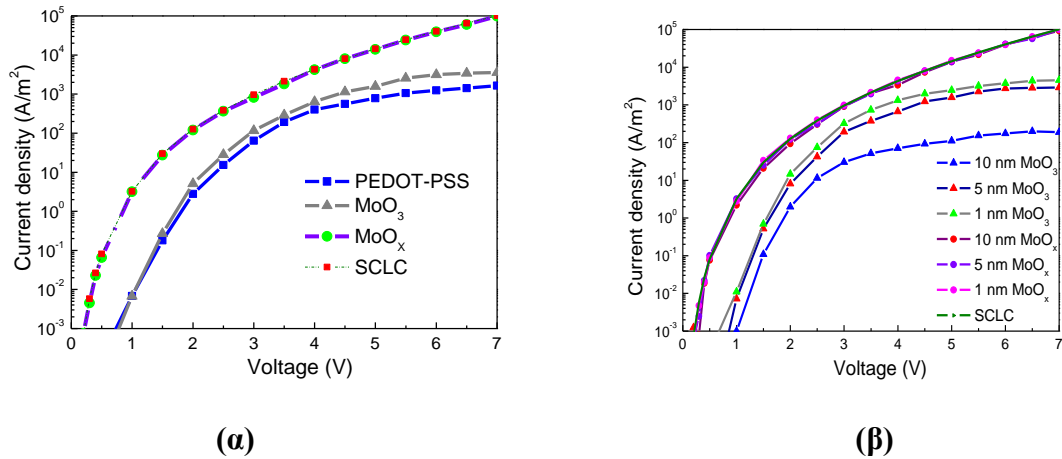
ηλεκτρικού φορτίου στη διεπιφάνεια οξειδίου του Mo/πολυμερούς και συνακόλουθη εξαγωγή ηλεκτρονίων μέσω των ανώτερων καταστάσεων (που οφείλονται σε τροχιακά  $Mo4d$ ).



**Σχήμα 8-3:** (α) Φάσματα ζώνης σθένους (περιοχή HOMO) λίγων μονοστρωμάτων F8BT (πάχος γύρω στο 1,5nm) που εναποτίθενται σε υποστρώματα MoO<sub>3</sub> και MoO<sub>x</sub>. (β) Αντιπροσωπευτική δομή διάταξης F8BT και διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που παρουσιάζει την ευθυγράμμιση του HOMO του F8BT με το επίπεδο Fermi και την έγχυση σπών χωρίς φραγμό στη διεπιφάνεια MoO<sub>x</sub>/F8BT.

Κατά συνέπεια, η ενισχυμένη έγχυση οπών μπορεί να δικαιολογηθεί και με τις δύο διαδικασίες.

Πράγματι, παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στο ρεύμα οπών που ρέει στις HOD που βασίζονται σε F8BT όταν το  $\text{MoO}_x$  ως υμένιο παραγωγής οπών (HIL). Στο Σχήμα 8-4 (α) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) των διατάξεων με δομή ITO/οξείδιο Mo (5nm)/F8BT (70nm)/Au (κάθοδος Au).

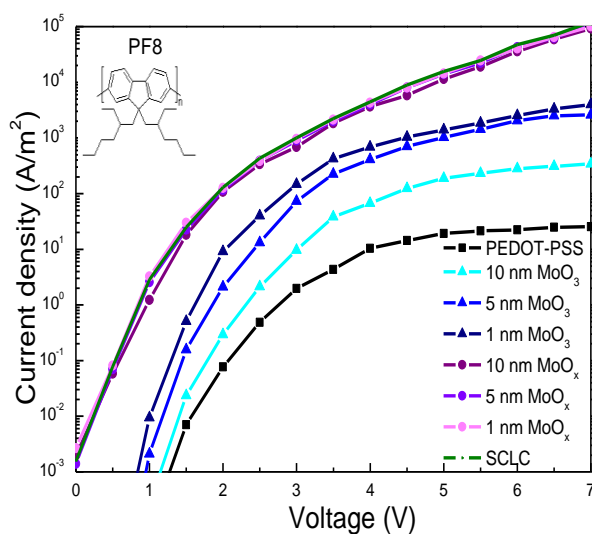


**Σχήμα 8-4:** (α) Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) διατάξεων μόνο οπών (hole only devices) ITO/PEDOT-PSS (40nm) ή  $\text{MoO}_3$  ή  $\text{MoO}_x$  (5nm)/F8BT (70nm)/Au (καθόδου Au) και (β) καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) διατάξεων μόνο οπών (hole only devices) ITO/ $\text{MoO}_3$  ή  $\text{MoO}_x$  (ynm)/F8BT/Au. Επίσης έχει απεικονισθεί και το θεωρητικά υπολογισμένο περιορισμένο από φορτία χώρου ρεύμα SCLC (Space charge Limited Currant) για ένα HOD με βάση το F8BT.

Από τις χαρακτηριστικές J-V, είναι φανερό ότι η τάση εκκίνησης του ρεύματος οπών για διατάξεις που βασίζονται σε  $\text{MoO}_x$ /F8BT βρίσκεται στην περιοχή κλασμάτων του volt, και η πυκνότητα ρεύματος είναι έως και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη απ' αυτή της διάταξης  $\text{MoO}_3$ /F8BT. Επιπλέον, διατάξεις HOD βασισμένες σε  $\text{MoO}_x$  F8BT παρουσιάζουν συμπεριφορά ρεύματος περιοριζόμενου από τα φορτία χώρου (SCLC), όπως επιβεβαιώνεται από την σύμπτωση των πειραματικών στοιχείων με τις υπολογισμένες χαρακτηριστικές J-V (με τη χρήση της εξίσωσης Mott Gurney), αποκαλύπτοντας έτσι την ύπαρξη μιας πραγματικά ωμικής επαφής έγχυσης οπών στην τροποποιημένη από ITO/ $\text{MoO}_x$ /F8BT διεπιφάνεια. Αντίθετα, για διατάξεις HOD  $\text{MoO}_3$ /F8BT παρατηρήθηκε ένα ρεύμα οπών περιοριζόμενο από την έγχυση που είναι σύμφωνο με το μεγάλο φράγμα έγχυσης που υπάρχει σ' αυτή τη διεπάνεια, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Για σύγκριση υπολογίστηκε και σχεδιάστηκε η καμπύλη αναφοράς J-V της διάταξης

με τη χρήση PEDOT-PSS ως στρώματος έγχυσης οπών, αποκαλύπτοντας επίσης μια επαφή ανόδου περιορισμένης έγχυσης. Είναι προφανές ότι οι συσκευές HOD που περιλαμβάνουν ένα υποστοιχειομετρικό οξειδίο Mo έγχυσης οπών μακράν υπερτερούν εκείνων με MoO<sub>3</sub> και PEDOT-PSS. Στο Σχήμα 8-4(β) φαίνεται η επίδραση του πάχους του οξειδίου του Mo στις χαρακτηριστικές J-V των HOD που βασίζονται σε F8BT. Το πάχος των οξειδίων του Mo κυμάνθηκε σε 1,5 και 10nm, ενώ το πάχος του F8BT διατηρήθηκε σταθερό στα 70nm. Παρατηρήθηκε μια σαφής εξάρτηση της τάσης και του ρεύματος λειτουργίας της διάταξης από το πάχος του MoO<sub>3</sub>. Ο πιο πιθανός λόγος γι' αυτό είναι ότι ο μηχανισμός έγχυσης οπών σε διατάξεις που ενσωματώνουν υμένιο MoO<sub>3</sub> πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού ενός μεγάλου δίπολου στη διεπιφάνεια. Πράγματι, ένα μεγάλο δίπολο της τάξεως του 1,8eV βρέθηκε στη διεπαφή ITO/MoO<sub>3</sub>. Αντίθετα, η πυκνότητα ρεύματος έγχυσης οπών βρέθηκε ότι κατά ένα μεγάλο βαθμό δεν εξαρτάται από το πάχος του οξειδίου σε διατάξεις που έχουν στρώματα έγχυσης οπών στοιχειομετρικού MoO<sub>x</sub> παρά τη μείωση κατά ~0,3eV του διόλου διεπαφής στη διεπαφή ITO/MoO<sub>x</sub> σε σύγκριση με τη διεπαφή ITO/MoO<sub>3</sub>. Συνεπώς η έγχυση οπών υψηλής απόδοσης μπορεί να αποδοθεί μόνο στην τέλεια ευθυγράμμιση ζωνών μέσω των κατειλημμένων καταστάσεων στη διεπιφάνεια ITO/MoO<sub>x</sub>/F8BT.

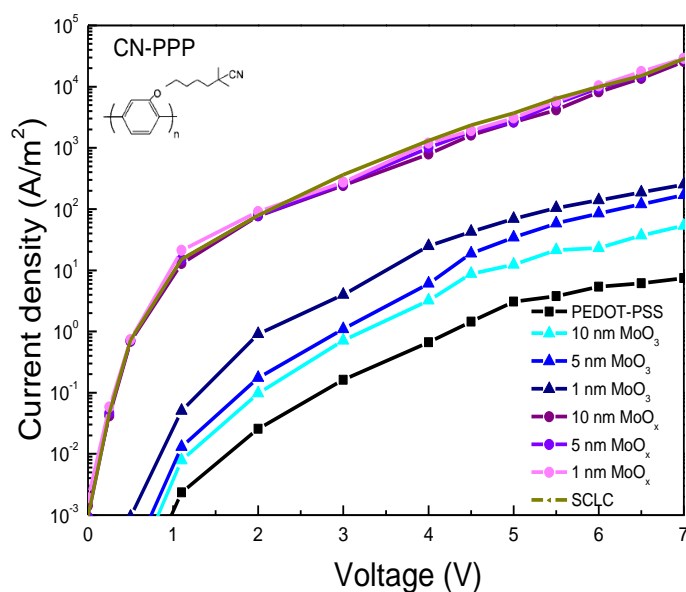
Παρόμοια αποτελέσματα σε HOD με βάση το F8BT παρατηρήθηκαν όταν πλήρως στοιχειομετρικά και υποστοιχειομετρικά υμένια οξειδίου του Mo χρησιμοποιήθηκαν ως υμένια έγχυσης οπών σε διατάξεις που έχουν πολύ [2-(6-cyano-6-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene] (CN-PPP) και πολύ [9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl] (PF2/6). Οι χαρακτηριστικές J-V σε HOD βασισμένες είτε σε PF2/6 ή CN-PPP (με έγχυση οπών από το ITO), καθώς και οι χημικές δομές του πολυμερούς, φαίνονται στο Σχήμα 8-5(α) και (β) αντιστοίχως. Διατάξεις με διαφορετικά πάχη οξειδίου του Mo παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με αυτές που βασίζονται σε F8BT. Η τάση κατωφλίου των διατάξεων είναι στην περιοχή κλασμάτων του volt και η πυκνότητα ρεύματος είναι, παρομοίως με την περίπτωση του F8BT, σχεδόν δύο με τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη απ' αυτή των διατάξεων που διαθέτουν είτε MoO<sub>3</sub> είτε PEDOT-PSS ως υμένιο έγχυσης οπών. Αυτά τα αποτελέσματα παρέχουν σαφή απόδειξη ότι η χρησιμοποίηση ενός υποστοιχειομετρικού υμενίου MoO<sub>x</sub> στη διεπιφάνεια της ανόδου διευκολύνει σημαντικά την έγχυση οπών και την ακόλουθη μεταφορά μέσα στο HOMO των OSC και κατά συνέπεια, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αποδοτικότητα της διάταξης καθώς και να μειώσει την τάση λειτουργίας. Προτείνουμε ότι αυτή η ευνοϊκή ενεργητική ευθυγράμμιση για την έγχυση οπών, που συμβαίνει υπό την παρουσία κατειλημμένων υπο-χασματικών καταστάσεων, όπως φαίνεται στην περίπτωση του F8BT, μπορεί να συμβεί επίσης στη διεπιφάνεια ITO/MoO<sub>x</sub>/OSC για OSC με επίπεδα HOMO μακριά από το επίπεδο Fermi.



(α)

**Σχήμα 8-5(α):** Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) διατάξεων μόνο οπών (hole only devices) ITO/PEDOT-PSS (40nm) ή MoO<sub>3</sub> ή MoO<sub>x</sub> (ynm, όπου y=1,5 και 10nm)/OSC (70nm)/Au όπου το OSC είναι PF2/6. Επίσης παρουσιάζονται ένθετα και οι δομές του οργανικού ημιαγωγού.

Παρουσιάστηκαν λοιπόν διατάξεις οπών μόνο (hole only devices) που βασίζονται σε οργανικό ημιαγωγό, με διαφορετικά επίπεδα HOMO και ιδιότητες μεταφοράς, που όλες παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά μετά την εισαγωγή ενός στρώματος υποστοιχειομετρικού MoO<sub>x</sub> (που περιλαμβάνει 75% Mo<sup>+6</sup> και 25% Mo<sup>+5</sup>) στη διεπιφάνεια ITO οργανικών ημιαγωγών. Το ρεύμα σ' αυτές τις συσκευές βρέθηκε ότι ήταν περιορισμένο από χωρικά φορτία, ενεργοποιούμενο από τη βελτιωμένη έγχυση οπών που επιτυγχάνεται λόγω του σχηματισμού ωμικής επαφής μέσω της ευθυγράμμισης των ενεργειακών επιπέδων στην τροποποιημένη διεπιφάνεια ITO/MoO<sub>x</sub>/OSC. Είναι αξιοσημείωτο ότι η αποδοτικότητα της έγχυσης οπών βρέθηκε ότι δεν εξαρτάται σχεδόν καθόλου από το πάχος του MoO<sub>x</sub>, γεγονός που υποδηλώνει επίσης την τέλεια ευθυγράμμιση ζώνης στη διεπιφάνεια ανόδου καθώς και την υψηλή αγωγιμότητά της.



(β)

**Σχήμα 8-5(β):** Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) διατάξεων μόνο οπών (hole only devices) ITO/PEDOT-PSS (40nm) ή MoO<sub>3</sub> ή MoO<sub>x</sub> (y nm, όπου y=1,5 και 10nm)/OSC (70nm)/Au όπου το OSC είναι CN-PPP. Επίσης παρουσιάζονται ένθετα και οι δομές του οργανικού ημιαγωγού.

## 8.2 Ανοιγμένα Οξείδια Μολυβδαινίου ως Υμένια Έγχυσης Ηλεκτρονίων σε Οργανικές Διόδους Εκπομπής Φωτός (OLEDs)

### 8.2.1 Εισαγωγή

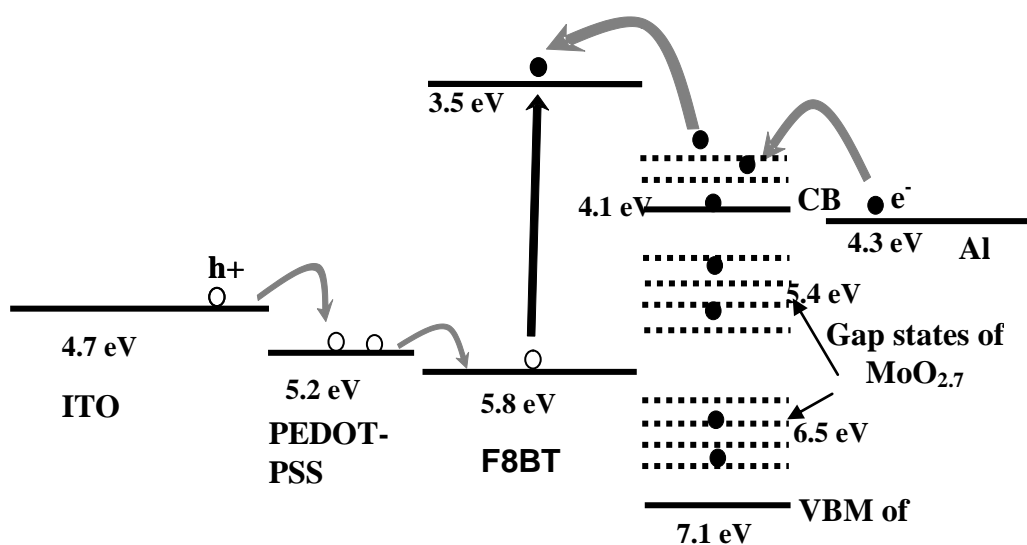
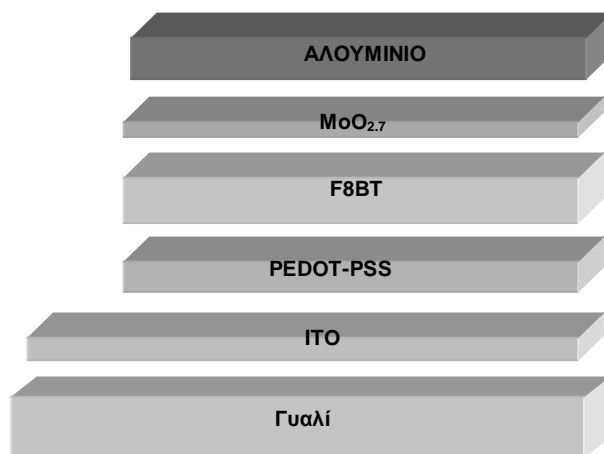
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα που δείχνουν μεγάλη βελτίωση στην απόδοση οργανικών διόδων εκπομπής φωτός μονής διαστρωμάτωσης, που βασίζονται σε συμπολυμερές πολυ [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1,3}-thiadiazole)] (F8BT) πράσινης εκπομπής, μετά την εισαγωγή ενός πολύ λεπτού υμενίου μερικώς ανηγμένου οξειδίου του μολυβδαινίου (MoO<sub>x</sub>, όπου x=2.7) στη διεπιφάνεια καθόδου Al/πολυμερούς. Λεπτά υμένια πλήρως οξειδωμένου (x=3) και μερικώς ανηγμένου (x=2.7) οξειδίου του μολυβδαινίου διερευνήθηκαν ως στρώματα έγχυσης ηλεκτρονίων και εξετάστηκε ο ρόλος τους στη βελτίωση της απόδοσης της συσκευής. Μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος, φωτεινότητας και απόδοσης επιτεύχθηκαν ιδιαίτερα στην περίπτωση που υμένια MoO<sub>2.7</sub> εισήχθησαν στη διεπιφάνεια της καθόδου ως αποτέλεσμα της εύκολης μεταφοράς τους από το ηλεκτρόδιο Al στο LUMO του πολυμερούς.

Καθώς τα περισσότερα οργανικά υλικά παρουσιάζουν χαμηλές και ακόμα χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας φορτίου η βελτίωση της μεταφοράς ηλεκτρονίων και η αύξηση, στην έγχυσή της από το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι απαραίτητες για την ενίσχυση της απόδοσης της φωτεινότητας και για τη μείωση της τάσης λειτουργίας των OLEDs. Διάφορες προσεγγίσεις έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και ειδικότερα για την ενίσχυση της έγχυσης ηλεκτρονίων σε OLEDs, μέσω της χρήσης πολύ λεπτών στρωμάτων λιθίου (LiF), μαγνησίου ( $MgF_2$ ) ή φθοριδίου καισίου (CsF), μεταλλικών οξειδίων (για παράδειγμα MgO και ZnO) ως ενδιάμεσων στρωμάτων μεταξύ καθόδου και του οργανικού ημιαγωγού εκπομπής Al (που είναι σταθερή στον ατμοσφαιρικό αέρα [183-187]) ή η χρήση φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών (polyelectrolytes) και ανιονικών πολυοξομεταλλικών ενώσεων (polyoxometalates) σε μορφή διαλύματος, που μειώνουν σημαντικά το έργο εξόδου της καθόδου και κατά συνέπεια μειώνουν το φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων [188, 189].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήσαμε λεπτά υμένα μερικώς ανηγμένα οξειδίου του βολφραμίου (συγκεκριμένα σε κατάσταση  $WO_{2.5}$ ) για την ενίσχυση της έγχυσης ηλεκτρονίων και τη διευκόλυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίων σε πολυμερικές OLEDs που είχαν συμπολυμερές πολυφλουορένιο πράσινης εκπομπής ως ενεργό στρώμα. Η βελτίωση στην έγχυση ηλεκτρονίων δόθηκε πρωτίστως στην παρουσία κατελιημένων ενεργειακών καταστάσεων που εμφανίζονται στο ενεργειακό διάκενο του στρώματος  $WO_3$  ακριβώς κάτω από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band) μετά την αναγωγή του και οι οποίες φαίνεται να λειτούργησαν ως ένα ενεργητικό βήμα για τη διευκόλυνση της έγχυσης ηλεκτρονίων από το Al προς το τροχιακό LUMO του πολυμερούς. Προκειμένου να επιδειχθεί η γενικότητα αυτής της μεθόδου για υβριδικές PLED ενισχυμένης απόδοσης (Hy-PLED), δοκιμάσαμε ένα ακόμη οξείδιο μετάλλου μετάπτωσης υψηλού έργου εξόδου και πιο συγκεκριμένα το οξείδιο του μολυβδαινίου στην μερικώς ανηγμένη κατάστασή του ( $MoO_x$ ,  $x=2.7$ ).

Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάσαμε Hy-PLEDs χρησιμοποιώντας ένα λεπτό υμένο της ανηγμένης κατάστασης  $MoO_{2.7}$ , όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X για τη διευκόλυνση της μεταφοράς και έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια/Al. Οι Hy-PLEDs προετοιμάστηκαν με την εναπόθεση από διάλυμα μεσω περιστροφής (spin-coating) ενός στρώματος πάχους περίπου 70nm του φωτοεκπέμποντος συμπολυμερούς πολύ [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3} -thiadiazole)] (F8BT) από ένα διάλυμα χλωροφορμίου 0,8wt% πάνω σε γυάλινα υποστρώματα ITO τα υποστρώματα είχαν επικαλυφθεί με ένα στρώμα PEDOT-PSS πάχους 50nm για

αποτελεσματικότερη έγχυση οπών. Μετά την εναπόθεση, το υμένιο πολυμερούς θερμάνθηκε στους 80°C για 10min στον αέρα.



**Σχήμα 8-6:**(α) Αρχιτεκτονική διάταξης μιας Hy-PLED με  $\text{MoO}_{2.7}$  ως υμένια μεταφοράς/έγχυσης ηλεκτρονίων και (β) αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα.

Στη συνέχεια ένας αριθμός διατάξεων μεταφέρθηκαν σε ένα θάλαμο κενού όπου πολύ λεπτά υμένια (πάχους <5nm) πλήρως οξειδωμένου ( $\text{MoO}_3$ ) ή μερικώς ανηγμένο ( $\text{MoO}_{2.7}$ ) οξειδίου του μολυβδαινίου εναποτέθηκαν πάνω στο υμένιο πολυμερούς για να λειτουργήσουν ως υμένια μεταφοράς/έγχυσης ηλεκτρονίων (EIL/ETL). Η εναπόθεση και των δύο υμενίων,

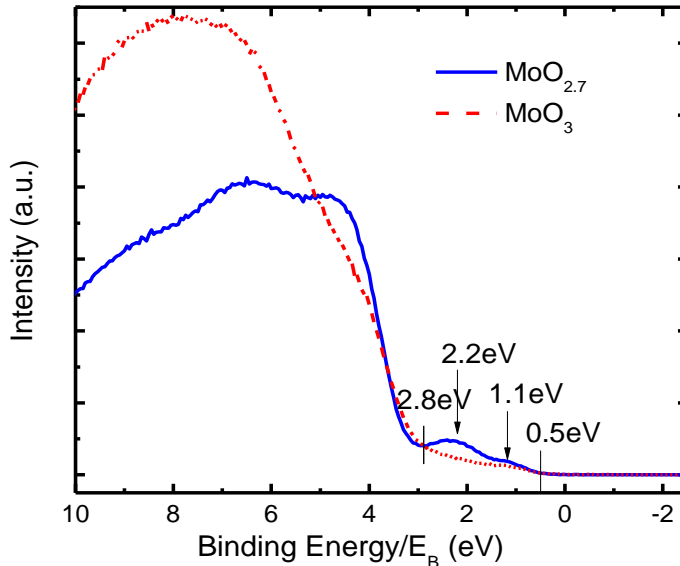
$\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2,7}$ , πραγματοποιήθηκε στον ίδιο θάλαμο κενού με τη θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος σε περιβάλλον οξυγόνου τα πρώτα και σε περιβάλλον υδρογόνου τα τελευταία.

Πιο συγκεκριμένα και τα δύο υμένια εναποτέθηκαν σε πίεση 80mTorr με ροή  $\text{O}_2$ , για τα πλήρως οξειδωμένα υμένια, και “Forming gas” ( $\text{H}_2:\text{N}_2$  μίγμα 10% σε  $\text{H}_2$ ), για τα ανοιγμένα υμένια. Ο ρυθμός απόθεσης ήταν 0,5 και 0,2nm/sec για τα στρώματα  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2,7}$ , αντιστοίχως. Τέλος μέσω θερμικής εξάχνωσης μιας καθόδου αλουμινίου (Al) πάχους 150nm ολοκληρώθηκε η κατασκευή της διάταξης. Μια αντιπροσωπευτική δομή Hy-PLED με στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων (EIL/ETL) από  $\text{MoO}_{2,7}$  φαίνεται στο Σχήμα 8-6(α).

Στο Σχήμα 8-6(β) παρουσιάζεται το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα. Οι τιμές του έργου εξόδου για το ITO και το Al και οι αντίστοιχες τιμές ενεργειακού επιπέδου των HOMO και LUMO για το συμπολυμερές F8BT έχουν παρθεί από τη βιβλιογραφία. Η μέγιστη ενέργεια ζώνης σθένους (VBM) του οξειδίου του μολυβδαινίου υπολογίστηκε με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS) ενώ η ελάχιστη ενέργεια ζώνης αγωγιμότητας (CBM) εκτιμήθηκε από την αφαίρεση τού οπτικού κενού ζώνης, όπως υπολογίστηκε από την αρχή του φάσματος απορρόφησης, από την ενέργεια VBM. Στο Σχήμα 8-7 φαίνεται η περιοχή χαμηλής ενεργειακής σύζευξης των φασμάτων UPS των  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2,7}$  (κοντά στο επίπεδο Fermi του Al). Και στις δύο καμπύλες εμφανίζονται δύο βασικά χαρακτηριστικά σε τιμές 4,5 και 6,4eV κάτω από το επίπεδο Fermi λόγω τροχιακών συνεισφορών από διαφορετικά είδη οξυγόνου [198]. Στο  $\text{MoO}_3$ , η αρχή της VB βρίσκεται στο  $2,8 \pm 0,1\text{eV}$  κάτω απ’ το επίπεδο Fermi του Al (βρίσκεται σε 4,3eV), σε απόλυτη συμφωνία με τις τιμές που δίνει η βιβλιογραφία για το  $\text{MoO}_3$  [199]. Αυτό αντιστοιχεί σε ενέργεια VBM της τάξεως των 7,1eV περίπου (υποθέτοντας ευθυγράμμιση επιπέδων Fermi σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ όλων των διεπιφανειών, βλ. και το Σχήμα 8-6(β)). Αφαιρώντας το ενεργειακό διάκενο που βρέθηκε να έχει τιμή της τάξεως του 3,0eV βρίσκουμε το όριο του  $\text{MoO}_3$  στα 4,1eV [200], δηλαδή πολύ κοντά στο επίπεδο Fermi του AL. Αυτή η ενεργητική ευθυγράμμιση της αγωγιμότητας έχει ως αποτέλεσμα ένα σχετικά χαμηλό φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων (~0,2eV) στη διεπιφάνεια  $\text{MoO}_3/\text{Al}$ . Επιπλέον στο φάσμα UPS του  $\text{MoO}_{2,7}$  εμφανίζονται δύο κορυφές στο προηγουμένως απαγορευμένο διάκενο μια μικρή κορυφή στο 1,1eV και μια ευρεία στο 2,2eV (κάτω από το επίπεδο Fermi). Κι οι δύο καταστάσεις οφείλονται στην αναγωγή των ατόμων Mo που οδηγεί στην κατάληψη των τροχιακών 4d του Mo από ηλεκτρόνια (αυτές οι καταστάσεις βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό διάκενο γύρω στα 5,4eV και 6,5eV αντιστοίχως, βλέποντας τις διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 8-6(β)) [198].



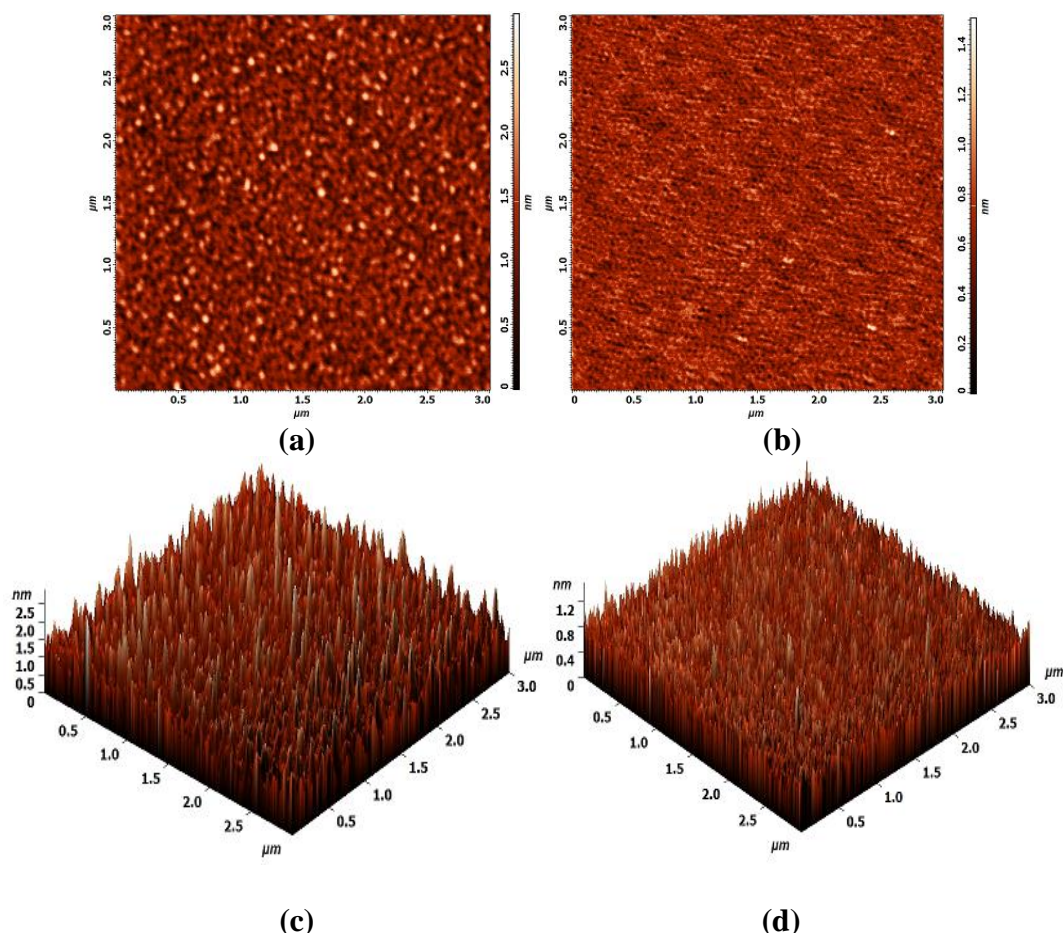
Η μορφολογία των υμενίων που εναποτέθηκαν πάνω στο F8BT, τόσο του  $\text{MoO}_3$  όσο και του  $\text{MoO}_{2.7}$ , μελετήθηκαν με τη χρήση της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM) και εμφανίζονται στα Σχήματα 8-8 (a), (c) και (b), (d) αντιστοίχως. Το στρώμα  $\text{MoO}_3$  πάχους 5nm



**Σχήμα 8-7:** Φάσματα HeI UPS (περιοχή ορίου Fermi) των υμενίων  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2.7}$

παρουσιάζει μια ανώμαλη επιφάνεια με μέγιστη υψομετρική διαφορά κορυφής-ελαχίστου που αγγίζει τα 2,9nm (σε ύψος) και μέση τιμή (*Root Mean Square, RMS*) επιφανειακής τραχύτητας, της τάξεως του ~0,33nm. Μετά την αναγωγή, το υμένιο  $\text{MoO}_{2.7}$  (επίσης πάχους 5nm) παρουσιάζει μια σχετικά ομαλή επιφάνεια με μέγιστη υψομετρική διαφορά κορυφής προς ελάχιστο 1,5nm, μια χαμηλότερη μέση (RMS) τραχύτητα γύρω στο ~0,15nm και σημαντική αλλαγή στο μέγεθος κόκκων. Το μέσο μέγεθος κόκκου (διάμετρος) για το  $\text{MoO}_{2.7}$  υπολογίζεται κάτω από 10nm, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το  $\text{MoO}_3$  είναι γύρω στα ~20nm. Η ομαλότερη επιφάνεια του στρώματος  $\text{MoO}_{2.7}$  που επιτρέπει βελτιωμένη επαφή με το Al μπορεί να συνεισφέρει διευκολύνοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο στρώμα του πολυμερούς καθώς επίσης και μειώνοντας τις επανασυνδέσεις φορέων στην διεπιφάνεια.

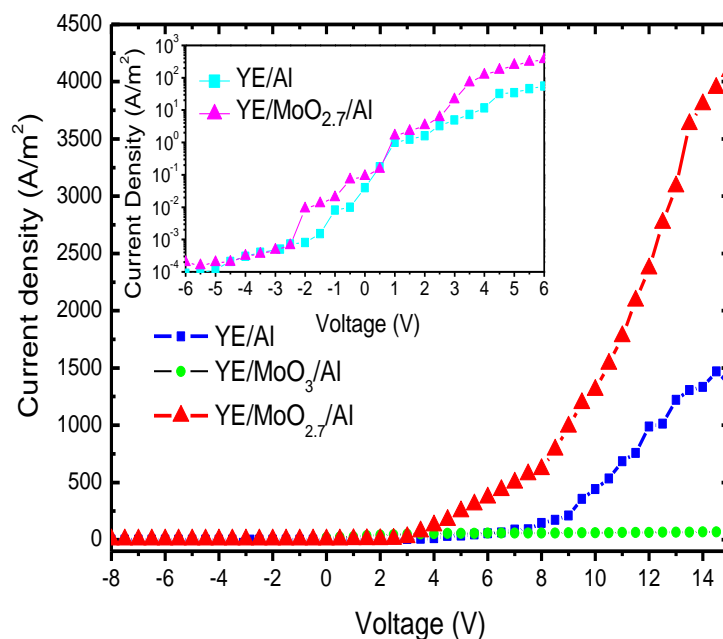
Το Σχήμα 8-9 δείχνει την επίδραση της εισαγωγής στρώματος  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2.7}$  πάχους ~5nm στις χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης (J-V και L-V) των Hy-PLED που βασίζονται σε F8BT.



**Σχήμα 8-8:** Εικόνες τοπογραφίας από ατομικό μικροσκόπιο (2D και 3D) υμενίων (a, c)  $\text{MoO}_3$  και (b, d)  $\text{MoO}_{2.7}$  με πάχος στρώματος της τάξεως  $\sim 5\text{nm}$ .

Σημαντική αύξηση τόσο στην πυκνότητα ρεύματος όσο και στη φωτεινότητα σε σύγκριση με τις περιπτώσεις χωρίς οξείδιο του μολυβδαινίου (διατάξεις αναφοράς) μπορεί σαφώς να παρατηρηθεί μόνο στην περίπτωση του στρώματος  $\text{MoO}_{2.7}$ . Οι μέγιστες ληφθείσες τιμές  $J$  και  $L$ , που αγγίζουν γύρω στα  $4000\text{Am}^{-2}$  και  $7000\text{cdm}^{-2}$  (στα 15V) για τη διάταξη με το στρώμα  $\text{MoO}_{2.7}$  σε σύγκριση με τα  $1500\text{Am}^{-2}$  και  $1200\text{cdm}^{-2}$ , αντιστοίχως, για τη διάταξη αναφοράς (στα 18V), αντιπροσωπεύουν μια αύξηση κατά  $\sim 3$  για την πυκνότητα ρεύματος και  $\sim 6$  για τη φωτεινότητα. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο ένθετο του σχήματος 8-9(a) που παρουσιάζει λογαριθμικές χαρακτηριστικές καμπύλες  $J$ - $V$  για αντίστροφη και ορθή πόλωση (κάτω από την τιμή τάσης αναγωγής), βρέθηκε χαμηλό ρεύμα διαρροής να ρέει στις Hy-PLED, γεγονός που υποδηλώνει την εξαιρετική ποιότητα των λεπτών υμενίων  $\text{MoO}_{2.7}$ . Η διάταξη με το υμένιο  $\text{MoO}_{2.7}$  έδειξε, επίσης, μια μείωση στην τιμή τάσης αναγωγής (από 6,5V σε 3V), υποδηλώνοντας μείωση του ενεργού φράγματος έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια  $\text{Al}/\text{MoO}_{2.7}/\text{F8BT}$ . Αξίζει να σημειωθεί, από την άλλη μεριά, ότι μετά την εισαγωγή ενός λεπτού υμενίου  $\text{MoO}_3$  στη διεπιφάνεια  $\text{Al}/\text{F8BT}$ , μετρήθηκε ένα πολύ χαμηλό ρεύμα και δεν παρατηρήθηκε σχεδόν

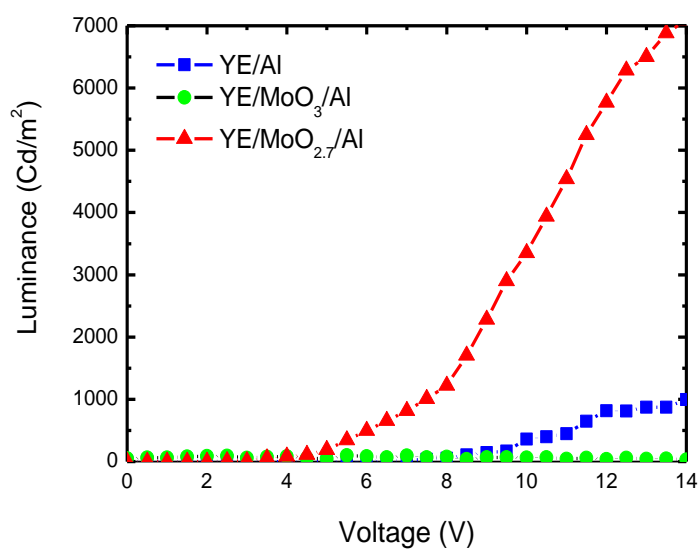
καθόλου φωτεινότητα (βλ. επίσης Σχήμα 8-9), γεγονός που υποδηλώνει τον πιθανό μονωτικό  $\text{MoO}_3$ .



(α)

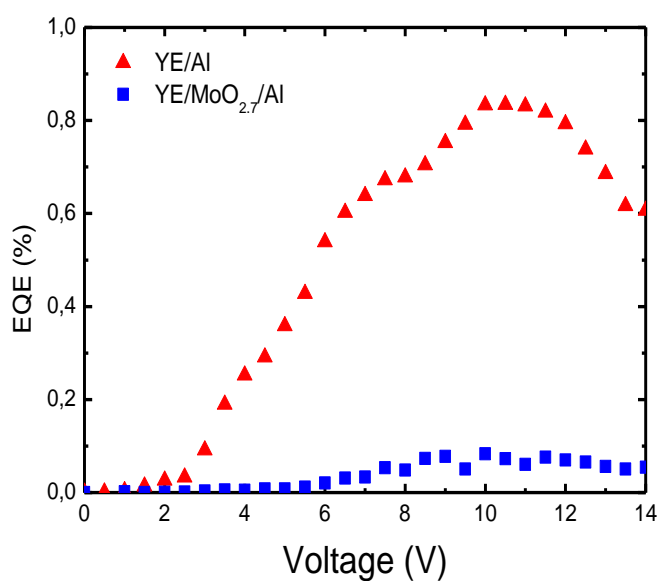
**Σχήμα 8-9(α):** Σύγκριση χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) των διατάξεων αναφοράς και των διατάξεων με λεπτά υμένια EIL/ETL από  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2.7}$ ,

Συνεπώς, μόνο μετά από μερική αναγωγή (ισοδύναμη με νόθευση τύπου n), όπως δείξαμε επίσης και στην περίπτωση του οξειδίου του βολφραμίου, το οξείδιο του μολυβδαινίου στην κατάσταση  $\text{MoO}_{2.7}$  γίνεται κατάλληλο για χρήση ως ικανό υμένιο έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια της καθόδου για την ενίσχυση των χαρακτηριστικών της Hy-PLED. Πιστεύουμε ότι η παρουσία των κατειλημμένων καταστάσεων στο  $\text{MoO}_{2.7}$  που βρίσκεται κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας, είναι κρίσιμη για την ενίσχυση της μεταφοράς και έγχυσης ηλεκτρονίων από το Al στη LUMO του πολυμερούς, ενώ η αυξημένη αγωγιμότητα ηλεκτρονίων του στρώματος  $\text{MoO}_{2.7}$ , όπως αναμένεται μετά την n τύπου νόθευση, μπορεί επίσης να αποδειχθεί ευεργετική.



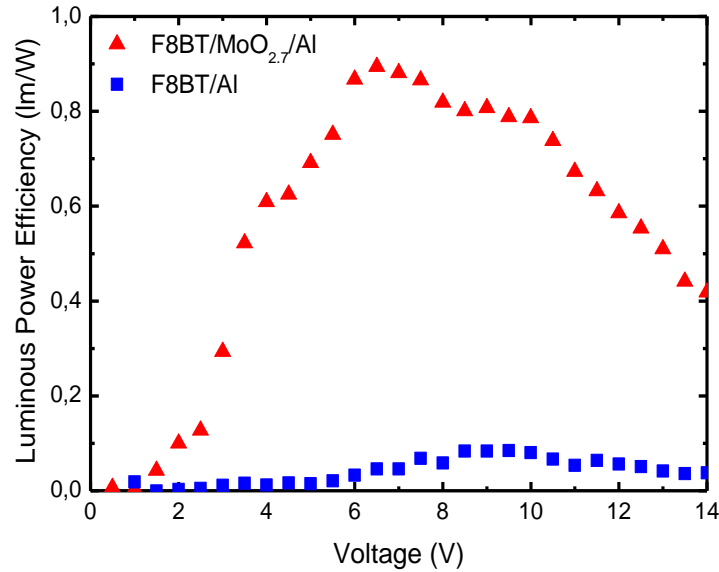
(β)

**Σχήμα 8-9(β):** Σύγκριση χαρακτηριστικών καμπυλών φωτεινότητας-τάσης (L-V) των διατάξεων αναφοράς και των διατάξεων με λεπτά υμένια EIL/ETL από MoO<sub>3</sub> και MoO<sub>2.7</sub>.



(γ)

**Σχήμα 8-9(γ):** Σύγκριση χαρακτηριστικών καμπυλών εξωτερικής κβαντικής απόδοσης των HyPLED αναφοράς και αυτών που βασίζονται σε MoO<sub>2.7</sub>.



(δ)

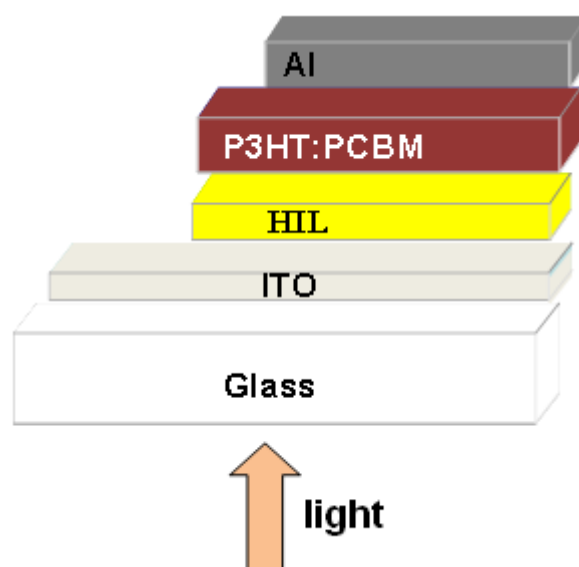
**Σχήμα 8-9(δ):** Σύγκριση χαρακτηριστικών καμπυλών απόδοσης φωτεινής ισχύος των HyPLED αναφοράς και αυτών που βασίζονται σε MoO<sub>2.7</sub>.

Αυτές οι καταστάσεις μπορεί να συνεισφέρουν στην ενίσχυση του ρυθμού έγχυσης ηλεκτρονίων, καθώς μπορεί να δημιουργήσουν ενεργητικά ευνοϊκούς και ελεύθερους χώρους για μεταφορά, ενώ ταυτόχρονα να οδηγούν σε μια σημαντική μείωση του ύψους του φράγματος έγχυσης ηλεκτρονίων. Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σ' αυτές τις καταστάσεις, ακριβώς κάτω από την ακμή CB μέσα στο κενό ζώνης, μπορούν πολύ εύκολα να διεγερθούν στη CB από όπου και μπορούν εύκολα να εγχυθούν στις καταστάσεις LUMO του F8BT.

Η αύξηση στην έγχυση ηλεκτρονίων έχει επίσης ως αποτέλεσμα μια σημαντική βελτίωση στην απόδοση της εξωτερικής κβαντικής ηλεκτροφωταύγειας (EQE) μιας Hy-PLED που βασίζεται σε MoO<sub>2.7</sub>, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8-9(γ) και (δ), αντιστοίχως. Παρατηρείται αύξηση της EQE κατά μία τάξη μεγέθους, από το 0,08% στα ~9.5V για τη διάταξη αναφοράς στο 0,84% για τη διάταξη με τα στρώματα EIL/ETL του MoO<sub>2.7</sub>. Παρομοίως, μεγάλη αύξηση στην απόδοση φωτεινής ισχύος από 0,04lm/W σε ~0,9lm/W (αύξηση περίπου 20 φορές) παρατηρείται στα 6V. Αυτή η ενισχυμένη απόδοση της διάταξης αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι βελτιωμένη έγχυση και ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων από το Al στο LUMO του F8BT επιτυγχάνονται τροποποιώντας τη διεπαφή F8BT/Al με ένα πολύ λεπτό αποδοτικό στην έγχυση και μεταφορά ηλεκτρονίων στρώμα MoO<sub>2.7</sub> που οδηγεί σε βελτιωμένη ισορροπία φορτίων και πιο αποδοτική επανασύνδεση φορέων στο F8BT.

### 8.3. Οργανικά φωτοβολταϊκά με οξείδιο Mo ως υμένιο εξαγωγής οπών

Εδώ παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα πειραμάτων και μετρήσεων οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων με οξείδια μολυβδαινίου ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_x$ ). Το υμένιο των οξειδίων εναποτίθεται μεταξύ της ανόδου ITO και του ενεργού στρώματος της διάταξης, P3HT:PCBM, αντικαθιστώντας έτσι το υμένιο PEDOT:PSS της πρότυπης διάταξης (βλέπε Σχήμα 8-10).



**Σχήμα 8-10:** Σχηματική αναπαράσταση στρωμάτων οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Το υμένιο HIL αντιπροσωπεύει το υμένιο έγχυσης/εξαγωγής οπών.

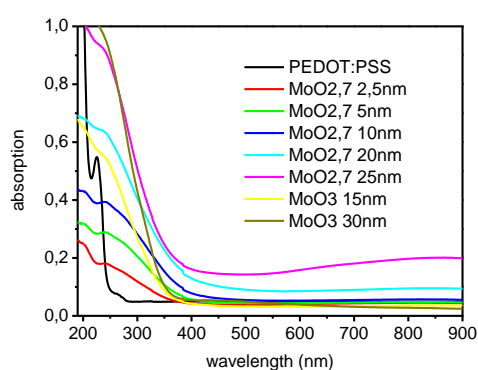
Σκοπός αυτής της πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων εναποθέτοντας πλήρως στοιχειομετρικά ( $\text{MoO}_3$ ) και υποστοιχειομετρικά οξείδια μολυβδαινίου ( $\text{MoO}_x$ ) σε διάφορα πάχη και η σύγκριση των διατάξεων με τη διάταξη αναφοράς. Τα υμένια που εναποτίθενται σε περιβάλλον οξυγόνου είναι πλήρως στοιχειομετρικά ( $\text{MoO}_3$ ), ενώ τα υμένια που εναποτίθενται σε περιβάλλον που περιέχει υδρογόνο (forming gas 10%  $\text{H}_2$ , 90%  $\text{N}_2$ ) είναι υποστοιχειομετρικά  $\text{MoO}_{2.7}$  (βλέπε ενότητα 8.2).

Στο Σχήμα 8-11(α) παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των πλήρως στοιχειομετρικών και υποστοιχειομετρικών οξειδίων Mo συγκρινόμενα με το φάσμα του PEDOT:PSS. Επιπλέον στο Σχήμα 8-11(β) παρουσιάζονται τα φάσματα των οξειδίων, πάνω στα

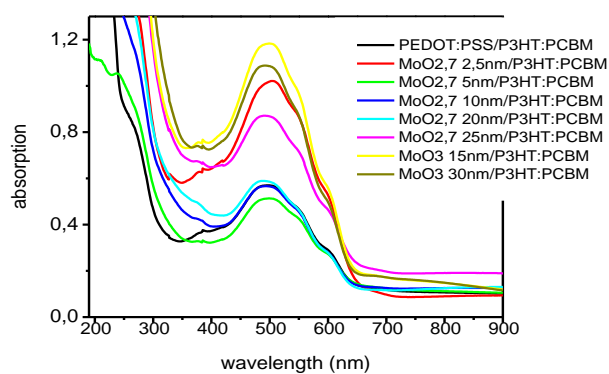
υμένια των οποίων έχει επιστρωθεί το ενεργό στρώμα, P3HT:PC<sub>71</sub>BM, της φωτοβολταϊκής διάταξης. Και πάλι τα φάσματα αυτά συγκρίνονται με το φάσμα της πρότυπης διάταξης, δηλαδή της διάταξης που ως υμένιο έγχυσης οπών έχει το υλικό PEDOT:PSS. Τα φάσματα απορρόφησης των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 40 UV-Vis.

Παρατηρώντας το Σχήμα 8-11(β), προκύπτει πως η μέγιστη τιμή των καμπυλών απορρόφησης αντιστοιχεί στο μήκος κύματος 510nm, που είναι το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά το μείγμα P3HT:PCBM. Επίσης οι περισσότερες διατάξεις με υμένιο οξειδίου Mo παρουσιάζουν μεγαλύτερη απορρόφηση στα 510nm απ' αυτή της διάταξης με PEDOT:PSS. Η απορρόφηση της διάταξης είναι μια σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή της. Η αύξηση της απορρόφησης αποδίδεται στη βελτιωμένη κρυστάλλωση του P3HT πάνω στο ανηγμένο MoO<sub>x</sub> (βλέπε Σχήμα 8-12 XRD).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της διάταξης είναι η μορφολογία των υμενίων οξειδίων, καθώς τα εναποτιθέμενα υμένια τροποποιούν τις ιδιότητες της διεπιφάνειας της ανόδου ITO. Όπως φαίνεται από τις εικόνες της Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης του σχήματος 8-13 για δύο υμένια πάχους 10nm πλήρους στοιχειομετρικού οξειδίου Mo(α) και υποστοιχειομετρικού οξειδίου Mo(β), οι επιφάνειες των υμενίων έχουν νανοδομημένη μορφολογία. Η κύρια διαφορά τους συνίσταται στο μέγεθος των σχηματιζόμενων πόρων, το οποίο μειώνεται σημαντικά όταν το περιβάλλον της εναπόθεσης των υμενίων οξειδίων Mo περιλαμβάνει υδρογόνο, με αποτέλεσμα το υμένιο να είναι πιο ομοιογενές.



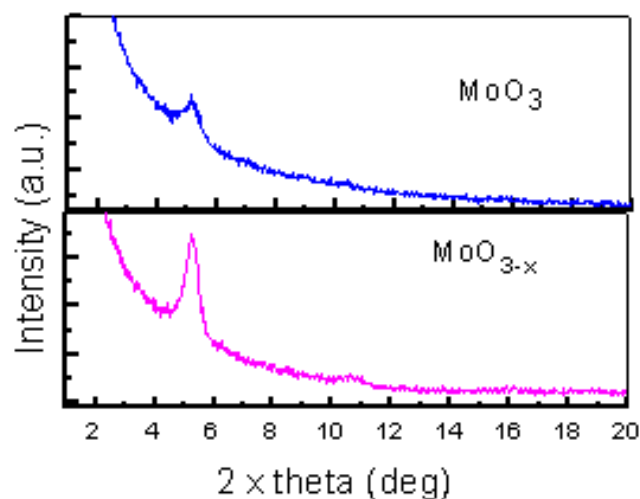
(α)



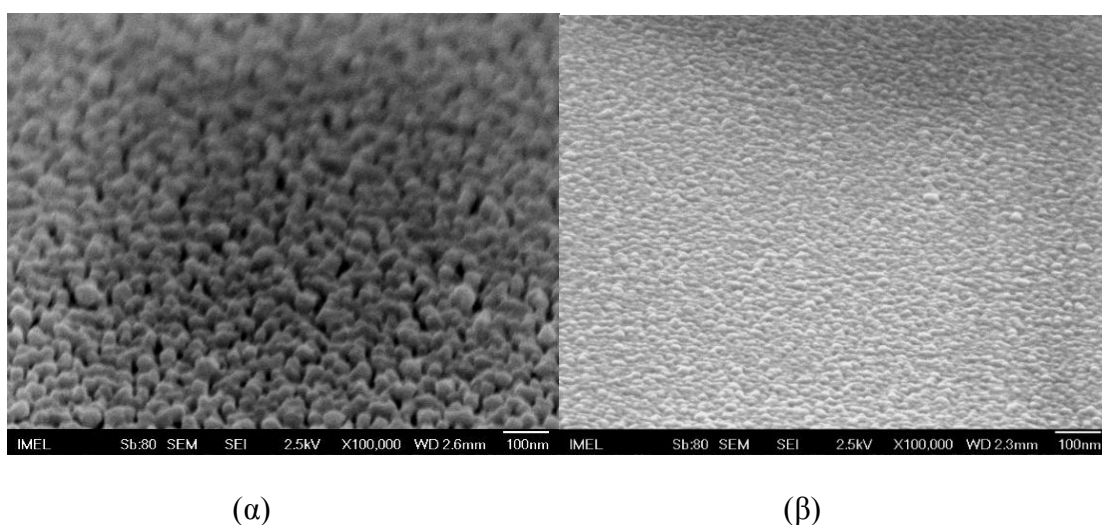
(β)

**Σχήμα 8-11:**(α) Διάγραμμα απορρόφησης συναρτήσει μήκους κύματος υμενίων οξειδίων Mo και (β) διατάξεων με στρώματα υμενίων οξειδίων/P3HT:PC<sub>71</sub>BM





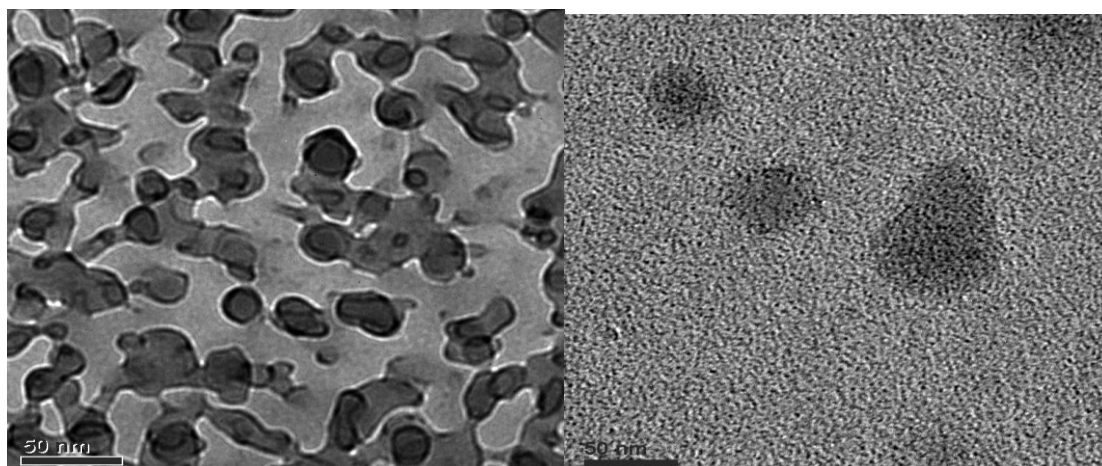
**Σχήμα 8-12:** Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του μίγματος P3HT:PCBM πάνω στα δύο διαφορετικά οξειδία ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_{3-x}$ ).



**Σχήμα 8-13:** Εικόνες SEM πλήρως στοιχειομετρικού (α) και υποστοιχειομετρικού (β) οξειδίου Mo πάχους 10nm.

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από τις εικόνες TEM που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8-14. Στο Σχήμα 8-14(β) φαίνεται πως η δομή του υμενίου του υποστοιχειομετρικού οξειδίου Mo έχει κρυσταλλωθεί, σε σχέση με το άμορφο υμένιο του πλήρως στοιχειομετρικού οξειδίου Mo, Σχήμα 8-14(α).



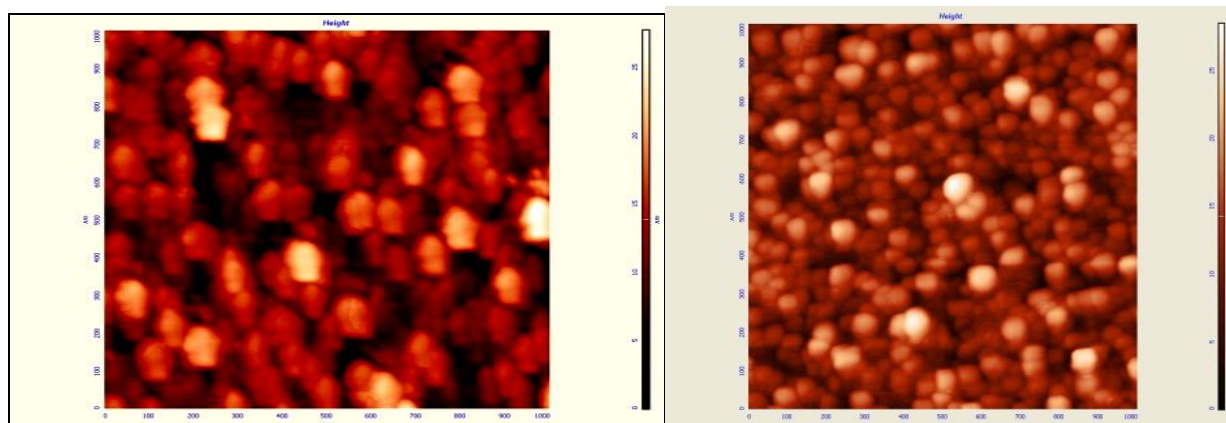


(α)

(β)

**Σχήμα 8-14:** Εικόνες TEM πλήρως στοιχειομετρικού (α) και υποστοιχειομετρικού (β) οξειδίου Mo πάχους 10nm.

Στο Σχήμα 8-15 φαίνεται μια εικόνα AFM παρουσιάζοντας τη μορφολογία της επιφάνειας υμενίου  $\text{MoO}_3$  και υμενίου  $\text{MoO}_{2.7}$ . Οι πιο φωτεινές περιοχές αντιπροσωπεύουν κορυφές του στρώματος οξειδίου. Παρατηρούμε πως το υμένιο  $\text{MoO}_{2.7}$  είναι πιο ομαλό.

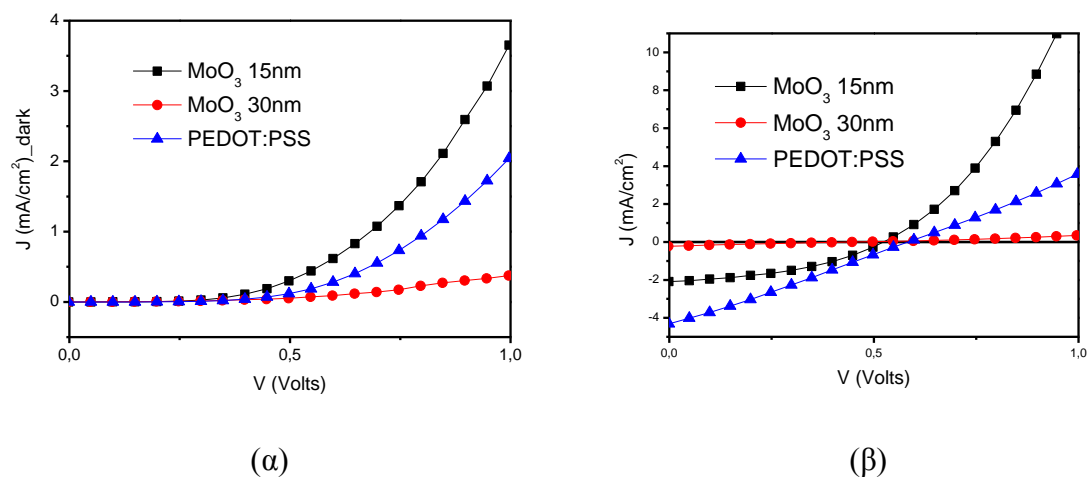


(α)

(β)

**Σχήμα 8-15:** Εικόνες AFM της επιφάνειας υμενίου  $\text{MoO}_3$  (α) και  $\text{MoO}_{2.7}$  (β).

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων, αυτές πραγματοποιήθηκαν αφού πρώτα οι διατάξεις υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση στους  $140^\circ\text{C}$ .

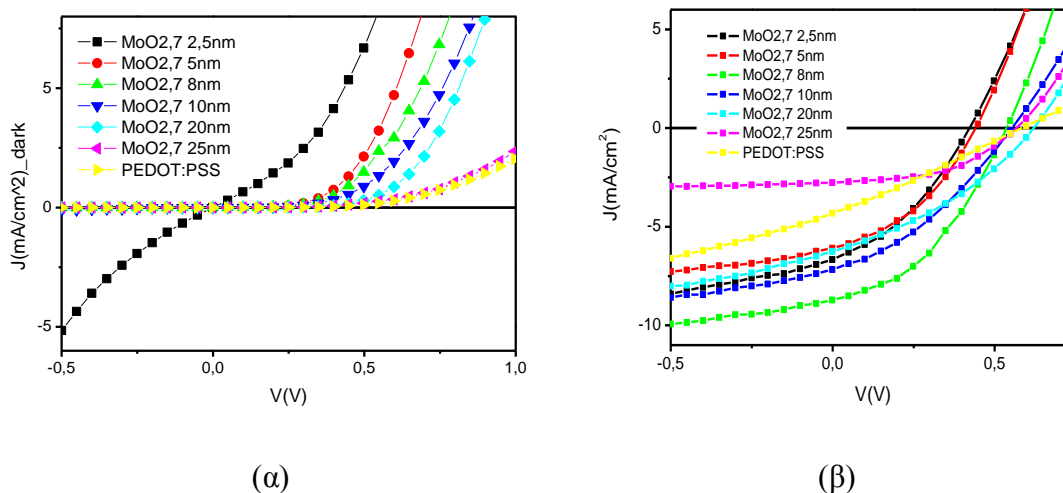


**Σχήμα 8-16:**(α) Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V απουσία φωτός και (β) παρουσία φωτός φωτοβολταϊκών διατάξεων με MoO<sub>3</sub>.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–τάσης (J-V) υπό ακτινοβολία 1,5AM (1sun) και απουσία ακτινοβολίας των διατάξεων με MoO<sub>3</sub> παρουσιάζονται στο σχήμα 8-16. Στον Πίνακα 8-1 συνοψίζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των φωτοβολταϊκών διατάξεων με MoO<sub>3</sub>.

	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub></b> <b>(V)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b> <b>(%)</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(Ωcm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>sh</sub></b> <b>(Ωcm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>sh-dark</sub></b> <b>(Ωcm<sup>2</sup>)</b>
MoO <sub>3</sub> 15nm	-2,09	0,523	0,42	0,46	9	732	3·10 <sup>5</sup>
MoO <sub>3</sub> 30nm	-0,23	0,472	0,2	0,02	13	1430	4·10 <sup>4</sup>
PEDOT:PSS	-4,32	0,573	0,27	0,67	60	172	1,1·10 <sup>6</sup>

**Πίνακας 8-1:** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων με MoO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 8-17:** Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V απουσία φωτός (α) και παρουσία φωτός (β) φωτοβολταϊκών διατάξεων με MoO<sub>x</sub>.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες J–V απουσία φωτός είναι χρήσιμες στο να δειχθεί αν η φωτοβολταϊκή διάταξη συμπεριφέρεται σαν δίοδος όταν δεν εκτίθεται στο φως, να βρεθεί σε ποια τάση άγει και να υπολογιστεί η παράλληλη αντίσταση της διάταξης η οποία αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή παρουσίας φωτός, αφού μόνο παρουσία φωτός λαμβάνει χώρα η γένεση φορέων.

	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub></b> <b>(V)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b> <b>(%)</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(Ωcm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>sh</sub></b> <b>(Ωcm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>sh-dark</sub></b> <b>(Ωcm<sup>2</sup>)</b>
MoO <sub>2,7</sub> 2,5nm	-5,68	0,423	0,33	0,8	10	213	4,2·10 <sup>4</sup>
MoO <sub>2,7</sub> 5nm	-6,09	0,423	0,4	1,03	13	258	10 <sup>5</sup>
MoO <sub>2,7</sub> 8nm	-8,71	0,523	0,42	1,92	6	261	7·10 <sup>4</sup>
MoO <sub>2,7</sub> 10nm	-7,17	0,573	0,34	1,4	12	214	2,4·10 <sup>4</sup>
MoO <sub>2,7</sub> 20nm	-6,25	0,623	0,34	1,32	15	202	7·10 <sup>5</sup>
MoO <sub>2,7</sub> 25nm	-2,77	0,573	0,48	0,76	11	1500	6·10 <sup>5</sup>
PEDOT:PSS	-4,32	0,573	0,27	0,67	60	172	1,1·10 <sup>6</sup>

**Πίνακας 8-2:** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων με MoO<sub>2,7</sub>.

Στο Σχήμα 8-17 φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες παρουσία και απουσία φωτός των φωτοβολταϊκών διατάξεων με  $\text{MoO}_x$  και στον Πίνακα 8-2 παρουσιάζονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις τους.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι καθώς αυξάνεται το πάχος του στρώματος  $\text{MoO}_x$  αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος και η απόδοση της διάταξης. Για πάχος  $8\text{nm}$  παρατηρείται η μέγιστη απόδοση, ενώ για πάχη μεγαλύτερα από αυτό, η απόδοση και η πυκνότητα ρεύματος μειώνονται.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των οξειδίων  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2,7}$  με τα αποτελέσματα για το PEDOT:PSS, παρατηρούμε πως τα πλήρως στοιχειομετρικά οξείδια παρουσιάζουν μικρή πυκνότητα ρεύματος και απόδοση. Επομένως η αντικατάσταση του PEDOT:PSS με το υμένιο  $\text{MoO}_3$  ως υμένιο εξαγωγής/έγχυσης οπών φωτοβολταϊκών διατάξεων δεν επέφερε καμία βελτίωση στην απόδοση της διάταξης.

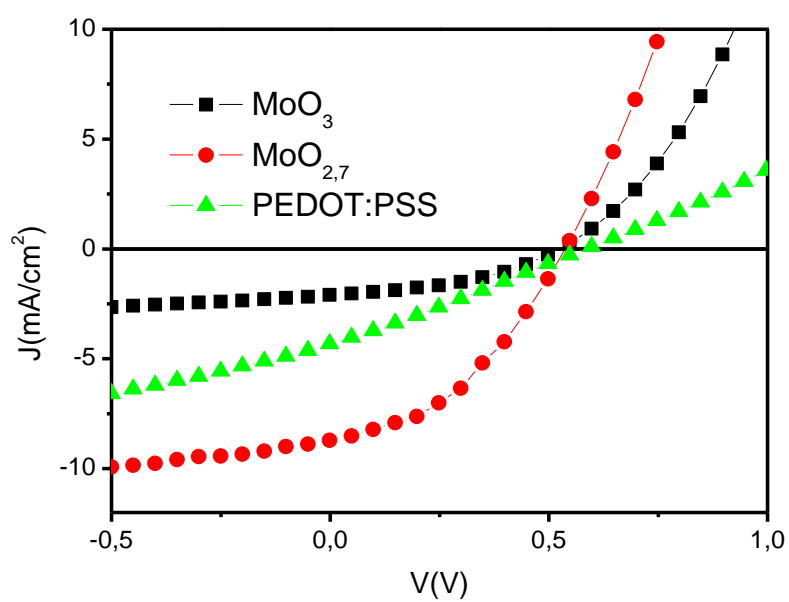
Αντίθετα, η απόδοση των διατάξεων βελτιώνεται σημαντικά όταν αντικαθιστάται το υμένιο PEDOT:PSS με το υμένιο  $\text{MoO}_{2,7}$ . Πιο συγκεκριμένα η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται πάνω από 100% και η απόδοση πάνω από 280%.

Επίσης παρατηρείται πως η σειριακή αντίσταση των οξειδίων μολυβδαινίου είναι πολύ μικρή σε σχέση με αυτή του PEDOT:PSS, ενώ η παράλληλη αντίσταση είναι λίγο μεγαλύτερη.

Όσον αφορά την τάση ανοιχτού κυκλώματος,  $V_{oc}$ , αναμένεται να είναι σταθερή, αφού κατά κύριο λόγο εξαρτάται από τη διαφορά του επιπέδου HOMO του δότη και του επιπέδου LUMO του αποδέκτη. Υπάρχουν όμως και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την  $V_{oc}$ , όπως η παρουσία ανομοιογένειας της σύνθεσης κατά μήκος του ενεργού στρώματος της διάταξης, τα διεπιφανειακά δίπολα μεταξύ του ενεργού στρώματος και των ηλεκτροδίων και η μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών ημιαγωγών λόγω της αύξησης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της θερμικής ανόπτησης.

Τέλος στο Σχήμα 8-18 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V της βέλτιστης διάταξης με  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2,7}$  συγκρινόμενων με την καμπύλη της πρότυπης διάταξης με PEDOT:PSS.

Συμπερασματικά προκύπτει, πως το υποστοιχειομετρικό οξείδιο του μολυβδαινίου αποτελεί ένα καλό υλικό τροποποίησης της διεπιφάνειας της ανόδου, που οδηγεί σε αποτελεσματικότερη εξαγωγή/συλλογή οπών.



**Σχήμα 8-18:** Χαρακτηριστικές καμπύλες J–V φωτοβολταϊκών διατάξεων με υμένιο εξαγωγής οπών MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>x</sub> και PEDOT:PSS.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στην εναπόθεση υμενίων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης και συγκεκριμένα, οξειδίων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου χρησιμοποιώντας μια παραλλαγή της μεθόδου της εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων (atomic layer deposition, ALD) και στη χρήση των υμενίων αυτών σε διάφορες εφαρμογές που σχετίζονται με υπολογιστικά συστήματα, όπως είναι οι οθόνες και οι φωτοдиодοι/φωτοβολταϊκά. Πιο συγκεκριμένα, υμένια  $WO_x$  και  $MoO_x$  εναποτέθηκαν από ατμούς οξειδίων που παράχθηκαν με την γρήγορη οξείδωση κατάλληλα θερμαινόμενων μεταλλικών νημάτων, ενώ η στοιχειομετρία αυτών των υμενίων τροποποιήθηκε χρησιμοποιώντας διαφορετικό περιβάλλον εναπόθεσης (οξειδωτικό ή αναγωγικό).

Η αλλαγή στη στοιχειομετρία ενός οξειδίου συνεπάγεται και αλλαγές στην ηλεκτρονική του δομή. Έτσι, ενώ τα πλήρως στοιχειομετρικά μεταλλικά οξείδια είναι ημιαγωγοί με χάσμα γύρω στα 2,5-3,5eV, στα αντίστοιχα υποστοιχειομετρικά ηλεκτρονικές καταστάσεις εμφανίζονται μέσα στο χάσμα που, υπό ορισμένες συνθήκες, μπορεί να σχηματίσουν ενδιάμεσες ενεργειακές ζώνες. Οι ενδιάμεσες αυτές ζώνες εξαρτώνται από τη χημική σύσταση, που εξαρτάται από τις συνθήκες εναπόθεσης.

Στα πλαίσια αυτής της διατριβής τα οξείδια χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) που αποτελούν τα συστατικά στοιχεία των οθονών. Οι διόδοι αυτές είναι διατάξεις που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς μέσα στους οποίους εγχέονται ηλεκτρόνια και οπές από δυο ηλεκτρόδια. Προκειμένου η έγχυση αυτών των φορέων να γίνει εύκολα, ώστε να μην χάνονται μέσω μηχανισμών δι-επιφανειακής επανασύνδεσης, και τελικά να έχουμε έντονη εκπομπή φωτός, τα ενεργειακά επίπεδα των οργανικών ημιαγωγών θα πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένα με αυτά των ηλεκτροδίων. Παρεμβάλλοντας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τους ημιαγωγούς τα νανο-δομημένα υμένια της μελέτης μας πετύχαμε θεαματικά αποτελέσματα σε ότι αφορά τη απόδοση των διόδων εκπομπής που αποδόθηκαν σε βελτιωμένη έγχυση φορτίου μέσα από τις ενδιάμεσες ζώνες. Αναλυτικά τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από τη συγκεκριμένη εργασία είναι τα εξής:

- ❖ Παρουσιάσαμε μια νέα μέθοδο εναπόθεσης υμενίων οξειδίου του βολφραμίου με τη θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος σε περιβάλλον κενού που δημιουργήθηκε είτε από ροή  $N_2$  (και περιστασιακά  $O_2$ ) ή από ροή F.G. (και περιστασιακά  $H_2$ ). Η έγχυση «παλμών»  $O_2$  στο θάλαμο κατά την εναπόθεση σε περιβάλλον  $N_2$ , χρησιμοποιώντας βάνες ALD, και

προκάλεσε την ταχεία οξειδωση του νήματος και την δημιουργία με εναπόθεση παχύτερων υμενίων στοιχειομετρικού τύπου  $\Theta\text{N-WO}_3$ . Σε περιβάλλον αναγωγικό (F.G. ή  $\text{H}_2$ ) και περιορίζοντας σε 1-2 τους παλμούς  $\text{O}_2$ , παρασκευάστηκαν παχιά υποστοιχειομετρικά υμένια ενώ η έγχυση περισσότερων παλμών  $\text{O}_2$  μας προκάλεσε την παραγωγή υμενίων στοιχειομετρικού οξειδίου του βολφραμίου. Το υδρογόνο ενσωματώθηκε στα παραπάνω υμένια μέσω δεσμών O-H όπως μας έδειξαν οι μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, FTIR και XPS. Η έγχυση παλμών  $\text{H}_2$  ή η εναπόθεση σε περιβάλλον καθαρού  $\text{H}_2$  προκαλεί τη δημιουργία ατομικού υδρογόνου που ενσωματώθηκε σε υμένια  $\Theta\text{N-WO}_x$  μέσω της αλληλεπίδρασης πρωτονίων με ιόντα W. Ο τρόπος με τον οποίο το H ενσωματώνεται σε ένα δίκτυο σχηματισμένο από άτομα W και O και φυσικά η στοιχειομετρία, είναι αυτά που επηρεάζουν την ηλεκτρονική δομή του υμενίου που αναπτύσσεται. Κατά συνέπεια, με τη χρήση της παρούσας μεθόδου σχηματίστηκαν ημιαγωγά (καθαρά ή με πρόσμιξη υδρογόνου) και ημι-μεταλλικά υμένια με ποικίλες ιδιότητες (τουλάχιστον ως προς την ηλεκτρική αντίσταση και την οπτικές ιδιότητες).

- ❖ Παρουσιάσαμε αποδοτικές διατάξεις εκπομπής φωτός βασισμένες σε οργανικούς ημιαγωγούς (ειδικότερα σε πολυφλουρένια), όπου ένα λεπτό υμένιο μερικώς ανηγμένου οξειδίου του βολφραμίου ( $\text{WO}_{2.5}$ ) χρησιμοποιήθηκε ως αποδοτικό διεπιφανειακό υμένιο καθόδου για την ενίσχυση της έγχυσης και μεταφοράς ηλεκτρονίων από μια κάθοδο Al στο υμένιο εκπομπής πολυφλουορενίου και κατά συνέπεια, στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των διατάξεων. Επιπλέον, συνδυάζοντας κατάλληλα τη μερικώς ανηγμένη κατάσταση του οξειδίου του βολφραμίου ως υμένιο έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων και την πλήρως οξειδωμένη κατάστασή του ( $\text{WO}_3$ ) ως ένα αποδοτικό υμένιο έγχυσης και μεταφοράς οπών στη διεπιφάνεια της ανόδου, επετεύχθη επιπλέον βελτίωση στα χαρακτηριστικά των διατάξεων. Τέλος παρατηρήσαμε ότι όταν τα υμένια  $\text{WO}_x$ , που χρησιμοποιήθηκαν για έγχυση οπών από την άνοδο, ήταν υποστοιχειομετρικά ( $x < 3$ ) οι αποδόσεις των διατάξεων βελτιώθηκαν επίσης, γεγονός που αποδόθηκε στην καλύτερη ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων του οργανικού ημιαγωγού με την ενδιάμεση ζώνη των ανηγμένων οξειδίων του βολφραμίου.
- ❖ Παρουσιάσαμε διατάξεις έγχυσης οπών (hole only devices) που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς, με διαφορετικά επίπεδα HOMO και ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, που όλες παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά μετά την εισαγωγή ενός στρώματος υποστοιχειομετρικού  $\text{MoO}_x$  ( $x < 3$  που περιλαμβάνει 75%  $\text{Mo}^{+6}$  και 25%  $\text{Mo}^{+5}$ ) στη διεπιφάνεια ITO οργανικών ημιαγωγών. Δείξαμε ότι η αποδοτικότητα της έγχυσης οπών δεν εξαρτάται σχεδόν καθόλου από το πάχος του  $\text{MoO}_x$ , και αυτό υποδηλώνει την τέλεια

ευθυγράμμιση ζώνης στη διεπιφάνεια ανόδου καθώς και την υψηλή αγωγιμότητά της. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των οξειδίων  $\text{MoO}_3$  και  $\text{MoO}_{2,7}$  με τα αποτελέσματα για το PEDOT:PSS, παρατηρήσαμε ότι η απόδοση των διατάξεων βελτιώθηκε σημαντικά όταν αντικαταστάθηκε το υμένιο PEDOT:PSS με το υμένιο  $\text{MoO}_{2,7}$  για έγχυση οπών από την άνοδο. Πιο συγκεκριμένα η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται πάνω από 100% και η απόδοση πάνω από 280%. Συμπερασματικά προκύπτει, πως το υποστοιχειομετρικό οξείδιο του μολυβδαινίου αποτελεί ένα καλό υλικό τροποποίησης της διεπιφάνειας της ανόδου, που οδηγεί σε αποτελεσματικότερη εξαγωγή/συλλογή οπών.

- ❖ Παρουσιάσαμε πως μόνο με μερική αναγωγή (ισοδύναμη με νόθευση τύπου n), το οξείδιο του μολυβδαινίου στην κατάσταση  $\text{MoO}_{2,7}$  γίνεται κατάλληλο για χρήση ως ικανό υμένιο έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια της καθόδου για την ενίσχυση των συσκευών εκπομπής φωτός που βασίζονται σε πολυφλουρένιο.

Επιπλέον κατασκευάστηκαν φωτοβολταϊκές διατάξεις με υμένια πλήρως στοιχειομετρικών και υποστοιχειομετρικών οξειδίων Mo, W ως στρώματα έγχυσης/εξαγωγής οπών τοποθετημένα στην άνοδο της διάταξης, οι μετρήσεις των οποίων συγκρίθηκαν τόσο μεταξύ τους, όσο και με τη διάταξη αναφοράς που το στρώμα έγχυσης/εξαγωγής οπών είναι το PEDOT:PSS πάχους 40nm. Δείχθηκε πως η εισαγωγή οξειδίων στην άνοδο της διάταξης τροποποιεί τη διεπιφάνεια μεταξύ του ενεργού στρώματος της διάταξης P3HT:PC<sub>71</sub>BM και του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η έγχυση των οπών. Η βελτίωση της έγχυσης/εξαγωγής οπών συνεπάγεται βελτίωση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης, και κατ' επέκταση βελτίωση της απόδοσης της διάταξης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής αποδεικνύουν ότι με τα υμένια  $\text{MoO}_3$ , και  $\text{WO}_3$  και κυριότερα με τα  $\text{MoO}_{3-x}$ , και  $\text{WO}_{3-x}$  επιτυγχάνονται οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις υψηλής απόδοσης.

Επιγραμματικά λοιπόν, στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής αποδείχθηκε πως τα υποστοιχειομετρικά οξείδια της 6<sup>ης</sup> και 5<sup>ης</sup> ομάδας των μετάλλων μετάπτωσης, δηλαδή τα οξείδια των οποίων το περιβάλλον εναπόθεσης περιέχει υδρογόνο, παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες έγχυσης φορέων λόγω των ενεργειακών καταστάσεων που εμφανίζονται στο ενεργειακό τους χάρμα κατά την αναγωγή τους. Ως εκ τούτου τα οξείδια αυτά διευκολύνουν την έγχυση/εξαγωγή οπών σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις BHJ.

Οι προοπτικές εξέλιξης αυτής της διδακτορικής διατριβής αφορούν την περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων των τροποποιημένων ιδιοτήτων των οξειδίων του βολφραμίου και του



μπλυβδαινίου όταν αυτά εναποτίθενται σε αναγωγικό περιβάλλον. Επιπλέον σχεδιάζεται η εναπόθεση νεωτέρων οξειδίων (πχ.  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  και μεικτών οξειδίων) με ταυτόχρονη εξάχνωση από διαφορετικά θερμαινόμενα νήματα.

Τα μεικτά οξείδια αναμένεται να έχουν νέες ιδιαίτερα ελκυστικές ιδιότητες οι οποίες ενδέχεται να τα καθιστούν υποψήφια υλικά για ποκίλες εφαρμογές.

Τέλος, με βάση το γεγονός ότι το θεούχο μολυβδαίνιο  $MoS_2$  θεωρείται ένα από τα πιο ενδιαφέροντα υλικά, όταν εναποτίθεται σε μονομοριακά υμένα, ήδη έχει σχεδιαστεί και βρίσκεται στο στάδιο της υλοποίησης η ανάπτυξη και η μελέτη του, καθώς και η διερεύνηση της δυνατότητας εισαγωγής του σε οργανικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] US 3025589 Hoerni, J. A.: "Method of Manufacturing Semiconductor Devices" filed May 1, 1959
- [2] from site: <http://nn.physics.auth.gr> (results from google search: thin films
- [3] S. K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles*, John Wiley & Sons, New York, Ch. 11, 1983, pp. 567–637.
- [4] Γ. Παπαδημητρόπουλος, Ένα νέο τρανζίστορ βασισμένο στο υποξείδιο του χαλκού (Cu<sub>2</sub>O), Διπλωματική εργασία, Τμήμα Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2004.
- [5] B. Bhushan, (ed.), *Handbook of Nanotechnology*, Springer, 2005.
- [6] R. F. Bunshah, (ed), *Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1994.
- [7] K. Seshan, (ed), *Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications*, Noyes Publications, Norwich, NY, 2002.
- [8] M. Ohring, (ed), *Material Science of Thin Films: Deposition and Structure*, Academic Press, 2001.
- [9] S. Harsha, (ed.), *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, 2006.
- [10] G. C. Schwartz, K. V. Srikrishnan, (eds.), *Handbook of Semiconductor*
- [11] D. M. Mattox, (ed.), *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [12] R. Glang, "Vacuum Evaporation," *Handbook of Thin Film Technology*, (L. I. Maissel and R. Glang, eds.), McGraw-Hill, 1970.
- [13] R. P. Powell, S. M. Rossnagel, (eds.), *PVD for Microelectronics: Sputter Deposition*
- [14] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles*
- [15] H. O. Pierson, (ed.), *Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technologies and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, 1999.
- [16] 9th Internat. Conf. on Chemical Vapor Deposition 1984, (M. Robinson, C. H. J. van den Brekel, G. W. Cullen, and J. M. Blocher, Jr., eds.), Vol. 84-6, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ, 1984.
- [17] D. M. Dobkin, M. K., Zuraw, (eds.), *Principles of Chemical Vapor Deposition*, Kluwer, 2003.
- [18] A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O'Kane, J. M. Gaskell, and L. M. Smith, MOCVD and ALD of High- $\kappa$  Dielectric Oxides Using Alkoxide Precursors, *Chem. Vap. Deposition*, 12, 2006, pp. 83–98.

- [19] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, J. F. M. Gillessen, D. M. de Leeuw, H. W. Zandbergen, *Epitaxial PbTiO<sub>3</sub> thin films grown by organometallic chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1991, pp. 2636-2638.
- [20] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, Chemical vapor deposition of electroceramic thin films, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 21, 1996, pp. 37-43.
- [21] A.C.Jones, MOCVD of Electroceramic Oxides: A Precursor Manufacturer's Perspective, *Chem. Vap. Deposition*, 4,1998, 169-179.
- [22] I. M. Watson, Metal-Organic CVD of the High-T<sub>c</sub> Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, *Chem. Vap. Deposition* 3, 1997, pp. 9-26.
- [23] A. C. Jones, *Molecular design of improved precursors for the MOCVD of electroceramic oxides*, *J. Mater. Chem.* 12, 2002, pp. 2576-2590.
- [24] J. L. Zilko, "Metallo-Organic CVD Technology and Equipment," in *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, (K. K. Shuegraf, ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1988.
- [25] P. Burgraaf, "The Status of MOCVD Technology" *Semiconductor International*, July 1993, pp. 80-83.
- [26] S. Yamazaki, Japanese Patent S47-13769, Appl. No. S43-41742, 1968.
- [27] S. Yamazaki, K. Wada, I. Taniguchi, *Silicon Nitride Prepared by the SiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> Reaction with Catalysts*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9,1970, pp. 1467-1477.
- [28] H. Wiesmann, A.K. Ghosh, T. McMahon, M. Strongin, *a-Si:H produced by high temperature thermal decomposition of silane*, *J. Appl. Phys.* 50, 1979, pp. 3752-3754.
- [29] H.J. Wiesmann, US Patent 4,237,150, Appl. No. 30,974, 1979.
- [30] M. Strongin, A.K. Ghosh, H.J. Wiesmann, E.B. Rock, H.A. Lutz, III, US Patent 4,237,151, Appl. No. 52,278, 1979.
- [31] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, *Deposition of device quality*,
- [32] Π. Αργεΐτης, «Πολυμερή στην Μικροηλεκτρονική» (Σημειώσεις του μαθήματος 'Επιστήμη υλικών των πολυμερών και εφαρμογές»), 2003, σελίδες 5-14, 58-66
- [33] D. Kantha, S. Ahmad, S. You, *Condensed matter physics II*, "Semoconducting and Metallic Polymers", 2004, p 3-17.
- [34] J. Margolis, "Conductive polymers and Plastics", Chapman and Hall, 1989, p 120-121
- [35] N. Koshida, H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, 60(1992)347
- [36] S. Forrest et al., *Nature*, 347(1990)539
- [37] A. J. Heeger et al., *Chem. Rev.*, 88(1988)183
- [38] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987)913

- [39] W. Mehl, K. Buchner, J. Phys. Chem., 47(1965)76
- [40] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradkey, A. R. Brow, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Hplmes, Nature, 347(1990)539
- [41] P.Stark, D. Wrestring, “OLED-Evaluation and clarification of the new Organic Light Emitting Display Tecnology”, examensarbeit, Linkoping University, 2003, P. 9-27
- [42] S. Berleb, W. Brutting, M. Schwoever, R. Wehrmann, A. Elschner, J. Appl. Phys., 83(1998)4403
- [43] Stanford Resources, Display Trends Magazine, Summer 2001 Issue
- [44] S. Forrest, P. Burrows, M. Thompson, The dawn of organics electronics-IEEE Spectrum, 2000, p29-34
- [45] H. Antoniadis, Overview of OLED Display technology, 2004, p5
- [46] K. Pichler, W. E. Howard, O. Prache, SPIE, 3797(1999)258
- [47] S. Miyaguchi et al. Journal of the SID, 7/3(1999)221
- [48] J. C. Sturm et al, SPIE, 3797(1999)258
- [49] M. Grove, D. Hayers, R. Cox, D. Wallace, Color Flat Panel Manufacturing Using Ink jet Technology, Display Works ‘99
- [50] M. T. Johnson, A. Sempel, Information display Polymer-LED matrix displays 2(2000)12
- [51] T. Granlund et al, Advanced materials, 12(2000)269
- [52] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schuepped, K. Leo, **2008**, Nanotechnology, 19, 424001.
- [53] Green M. A., Emery K., King D. L. Hisikawa Y., Werta W., **2007**, Solar cell efficiency tables (version 29), Prog. Photovolt. 15, 35-40.
- [54] Gledhill S. E., Scott B., Gregg B. A., **2005**, J. Matter. Res., 20, 3167-3179.
- [55] Tang C. W., **1986**, Appl. Phys. Lett., 48, 183-185.
- [56] Blom P. W. M., Mihailetschi V. D., Koster L. J. A., Marker D. E., **2007**, Adv. Mater., 19, 1551-1566.
- [57] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, **2001**, Adv. Funct. Mater., 11, 15-26.
- [58] R. Koepe, N. S. Sariciftci,, **2006**, Photochem. Phptbiol. Sci., 5, 1122-1131.
- [59] B. J. Thompson, J. M. J. Frechet, **2008**, Angew. Chem, Int. Ed., 47, 58-77.
- [60] Y. Zheng, J. Xue, **2010**, Polymer Reviews, 50, 4, 420-453.
- [61] Hill I. G., Kahn A, Soos z. G., Pascal R. A., **2000**, Chem, Phys. Lett., 327, 181-188.
- [62] Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R., **2003**, J. Appl. Phys., 93, 3693-3723.

- [63] Peumans P., Bulovic V., Forrest S. R., **2000**, Appl. Phys. Lett., 76, 2650-2652.
- [64] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, S. Gunes, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwodiauer, S. Bauer, **2005**, Org. Electro., 6, 105-110.
- [65] V. I. Arkhipov, H. Bassler, **2004**, Phys, Status Solidi. A, 201, 1152-1187.
- [66] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Pandiger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, 2001, Appl. Phys. Lett., 78, 814-843.
- [67] X. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, J. Loos, **2004**, Macromolecules, 37, 2151-2158.
- [68] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Pradley, S. Cook, J. R. Durrant, **2005**, Appl. Phys. Lett., 86, 063502.
- [69] H. C. Raus, Solar Cell Array Design Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, **1980**, p. 56.
- [70] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, **2005**, Adv. Matre., 15, 1617-1622.
- [71] J. B. Kim, Z Guan, A. L. Shu, A. Kahn, Y. Loo, **2011**, Langmuir, 27, 11265-11271.
- [72] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, eds., *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam ,1977.
- [73] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, eds, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*, John Wiley & Sons, Inc., New York,1999.
- [74] H. G. Tompkins and E. A. Irene, Eds, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, New York, 2005.
- [75] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*, John Wiley & Sons. 2007.
- [76] T. E. Jenkins, ed., in "Semiconductor Science: Growth and Characterization Techniques", Prentice Hall International ltd 1995.
- [77] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, eds, *Electron Microscopy Principles and Fundamentals*, VCH, 1997.
- [78] Ray F. Egerton, ed., *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, 2005.
- [79] L. A. Bottomley, E. D. Gadsby and M. A. Poggi, *Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy*, Microsc, Tech., 2005, pp.143-151.
- [80] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, 1978, pp. 88-90.
- [81] C. N. R. Rao, ed., *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy*, Butterworths Co, 1961.

- [82] T.E. Jenkins in “Semiconductor Science Growth and Characterization Technigues”, Prentice Hall International ltd 1995
- [83] I P Herman in “Optical Diagnostics for Thin Film Processing, Academic Pess Inc 1996
- [84] Zygo metrology solutions Division, Profilometer, [www.zygo.com /?/met/ profilers /profilers.htm](http://www.zygo.com/?/met/profilers/profilers.htm)
- [85] J. Chan, Four-Point Probe Manual modified by P. Friedberg in 2002, 1994.
- [86] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown and W. J. Geerts, A laboratory on the four-point probe technique, Am. J. Phys., 72-2, 2004, pp. 205-207.
- [87] A.H. Mahan, Hot wire chemical vapor deposition of Si containing materials for solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 78, 2003, pp. 299–327.
- [88] R.E.I. Schropp, B. Stannowski, A.M. Brockhoff, P.A.T.T. van Veenendaal and J.K. Rath, Hot wire CVD of heterogeneous and polycrystalline silicon semiconducting thin films for application in thin film transistors and solar cells, Mater .Phys. Mech. 1 , 2000, pp. 73-82.
- [89] H. Matsumura, Formation of silicon-Based Thin Films Prepared by Catalytic Chemical Vapor Deposition (Cat-CVD) Method, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, 1998, pp. 3175-3187.
- [90] Wengang Zheng, Alan Gallagher, Hot wire radicals and reactions, Thin Solid Films 501, 2006, pp. 21 – 25.
- [91] C. Y. Chang and T. S. Chao in “ULSI Technology”, edited by C. Y. Chang and S. M. Sze, Mc Graw – Hill International Editions, 1996.
- [92] W. Kern and D. A. Puotinen, RCA Rev., Vol. 31, 1970, pp. 187 – 206.
- [93] M. Hatzakis (Personal communication)
- [94] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, K. Giannakopoulos, M. Vasilopoulou, and D. Davazoglou J. Appl. Phys. 109, 103527 (2011)
- [95] J. Zhou, N.-S. Xu, S.-Z. Deng, J. Chen, J.-C. She and Z.-L. Wang, Adv. Mater. 15 (2003), 1835
- [96] M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, S. Kennou, I. Kostis, D. Davazoglou, and P. Argitis, Appl. Phys. Lett. **100**, 013311 (2012)
- [97] R. Devan, W.-D. Ho, C.-H. Chen, H.-W. Shiu, C.-H. Ho, C.-L. Cheng, S. Y. Wu, Y. Liou and Y.-R. Ma Nanotechnol. 20 445708 (2009)
- [98] G. Cu, B. Zheng, W. Q. Han, R. Siegmair and J. Liu, Nano Lett., 2, 829 (2002)
- [99] J. Liu, Y. Zhao and Z. Zhang, J. Phys.: Cond. Matter, 15, L453-L461 (2003)
- [100] J. Liu, Z. Zhang, Y. Zhao, X. Su, S. Liu and E. Wang, Small, 1, 310-313 (2005)
- [101] S-H Lee, R. Deshpande, P. Parilla, K. Jones, B. To, A. H. Mahan and A. Dillon, Adv. Mater. 18, 763 (2006)

- [102] J. Thangala, S. Vaddiraju, R. Bogale, R. Thurman, T. Powers, B. Deb and M. Sunkara Small 3, 890 (2007)
- [103] P. Feng, X. Wang, H. Zhang, B. Yang, Z. Wang, A. Gonzalez-Berrios, G. Morell and B. Weiner, J. Phys. D: Appl. Phys., 40, 5239 (2007).
- [104] J. Lou, B. Ye, H. Weng, H. Du, Z. Wang and X. Wang J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 155410 (2008)
- [105] S. Wang, Y. He, X. Fang, J. Zou, Y. Wang, H. Huang, P. Costa, M. Song. B. Huang, C. Liu, P. Liaw, Y. Bando and D. Colberg, Adv. Mater. 21, 2387 (2009)
- [106] D. Lu, B. Liang, A. Ogino and M. Nagatsu, J. Vac. Sci. Technol. B(28) C2A98 (2010)
- [107] N. Vourdas, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, M. Vasilopoulou and D. Davazoglou, Th. Sol. Films 520 (2012) 3614
- [108] M. Vasilopoulou , L. Palilis, D. Georgiadou, A. Douvas, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, N. Stathopoulos and D. Davazoglou, Adv. Funct. Mater. 21, (2011) 1489-1497.
- [109] R. Ackerman and E. Rauh, J. Phys. Chem. Vol. 67, (1963) 2596.
- [110] D. Palik "Handbook of optical constants of solids", Academic Press 1985
- [111] D. Davazoglou and A. Donnadiu, J. Appl. Phys. 72, 1502-1511 (1992)
- [112] L. Sha, Z. J. Qui, Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 26, 362 (2008)
- [113] V. Shaposnikov, D. Migas, V. Rodin and V. Borishenko Phys. Status Solidi, B 1-6 (2011).
- [114] M. Green and A. Travlos, Phil. Mag. B, Vol. 51, 501 (1985)
- [115] D. Bulett, J. Phys. C, 16, 2197 (1983)
- [116] J. Weaver, C. Olson and D. Lynch, Phys. Rev. B12, 1293 (1975)
- [117] N. Cristensen and B. Feuerbacher, Phys. Rev. B, 10 2349 (1974)
- [118] Electron materials. A Donnadiu Materials Science and Engineering B 3, 185 (1989)
- [119] Altered layer formation and sputtering yields for keV Ar<sup>+</sup> bombardment of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>. T. J Driscoll et al., Surface Science 187, 539 (1987)
- [120] Stoichiometric and oxygen deficient MoO<sub>3</sub>(010) surfaces: L.E. Firmer et. al., surface Science 129, 155 (1983)
- [121] Photochromism of molybdenum oxide: Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews 4, 125 (2003)
- [122] Optical absorbtion studies on (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub>-(MoO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> thin films: K. V. Madhuri et. al., Materials Chemistry and Physics 77, 22 (2003)

- [123] Microstructural factor influencing the properties of high surface area molybdenum nitride films converted from molybdenum trioxide films deposited via solution spray pyrolysis: S. L. Roberson et. al., *Journal of Materials Research* 13, 2237 (1998)
- [124] Vapour Phase Growth of layered MoO<sub>3</sub>: A New Kinetic Approach for Volatile Metal Oxides: H. C. Zeng, *MRS, Proceeding* 547, 215 (1998).
- [125] Implantation of 100keV H<sup>+</sup> in MoO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> as determined by SIMS: J. L. Pena et. al., *Surface Science* 100, L440 (1980).
- [126] Room-temperature ferromagnetism in hierarchically branched MoO<sub>3</sub> nanostructures: Yanchao Mao, Wei Li, Xiaofeng Sun, Yijun Ma, Jian Xia, Yufeng Zhao, Xihong Lu, Jiayong Gan, Zhaoqing Liu, Jian Chen, Peng Liu and Yexiang Tong.
- [127] Nonwire Arrays As Stable and High-Capacity for Lithium Ion Batteries: Praveen Meduri, Ezra Clark, Jeong H. Kim, Ethirajulu Qayalan, Gamini U. Sumanasekera and Mahendra K. Sunkara. The ENSER Corporation, Pinellas Park, Florida 33781, United States.
- [128] α-MoO<sub>3</sub> Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries: Liang Zhou, Lichun Yang, Pei Yuan, Jin Zou, Yuping Wu, and Chengzhong: Received: September 14, 2010; Received Manuscript Received: October 27, 2010.
- [129] Fast Synthesis of α-MoO<sub>3</sub> Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Enhanced Jun Song Chen, Yan Ling Chen, Srinivasan Madhavi, and Xiong Wen Lou.: Received: February 26 2010; Received Manuscript Received: April 2, 2010.
- [130] A. H. Mahan, P. A. Parilla, K.M. Jones, A. C. Dillon, *Chem. Phys. Lett* 423, 88 (2005)
- [131] Alan C. Cooper, Guido P. Pez, and Hansong Cheng. *The Journal of Phys Chem. Lett* 112, 1755-1758
- [132] J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors" Editor, J Tauc Plenum Press, London and N. York (1974)
- [133] K. F. Marrk, G. Lee, J. Hone, J Shanad T. Heitz, *Phys. Rev. Lett* 105 (2010) 136805
- [134] A. Abdellui, G. Leveque, A. Donnadeu, A. Bath and B. Bouchihhi, *Thin Solid Films* 301 (1997) 39-44.
- [135] *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **107**, 053703 \_2010\_Chang-Ting Lin,1 Cheng-Hung Yeh,1 Mei-Hsin Chen,1 Shu-Han Hsu,1 Chih-I Wu,1,a\_ and Tun-Wen Pi2
- [136] Ajito, K.; Nagahara, L. A.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16383-16388.
- [137] reenblatt, M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 31..
- [138] Fleisch, T. H.; Mains, G. J.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*(2),780.
- [139] Dickens, P. G.; Birtill, J. J. *J. Electr. Mater.* **1978**, *7*, 679.



- [140] Dickens, P. G.; Birtill, J. J.; Wright, C. J. *J. Solid State Chem.* **1979**, *28*, 185.
- [141] Dickens, P. G.; Crouch-Baker, S.; Weller, M. T. Hydrogen Insertion in Oxides. *Solid State Ionics*, **1986**, *18/19*, 89.
- [142] Chen, L.; Cooper, A. C.; Pez, G. P.; Cheng, H. *J. Phys. Chem. C*, 2008, *112* (6), 1755.
- [143] Greenblatt, M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 31..
- [144] Fleisch, T. H.; Mains, G. J.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*(2),780
- [145] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* 1990, *347*, 539.
- [146] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* 2000, *408*, 541.
- [147] S. R. Forrest, *Nature* 2004 *428*, 911.
- [148] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 1999, *75*, 4.
- [149] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* 2010, *20*, 1371.
- [150] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, M. Sessolo, *Adv. Mater.* 2009, *21*, 79.
- [151] S. A. Haque, S. Koops, N. Tokmoldin, J. R. Durrant, J. S. Huang, D. D. C. Bradley, E. Palomares, *Adv. Mater.* 2007, *19*, 683.
- [152] N. Tokmoldin, N. Griffiths, D. D. C. Bradley, S. A. Haque, *Adv. Mater.* 2009, *21*, 3475.
- [153] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. M.Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, L. Kavan, *Adv. Funct. Mater.* 2008, *18*, 145.
- [154] K. S. Yook, S. O. Jeon, C. W. Joo, J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 2008, *93*, 013301-1.
- [155] L. C. Palilis, M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, P. Argitis, *Org. Electr.* 2010, *11*, 887.
- [156] J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwi, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Weinmann, P. Hinze, W. Kowalsky, T. Riedl, *Adv. Mater.* 2008, *20*, 3839.
- [157] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* 2007,*91*, 113506.
- [158] J. Meyer, S. Hamwi, S. Schmale, T. Winkler, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky *J. Mate. Chem.* 2009, *19*, 702.
- [159] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Org. Electr.* 2009, *10*, 932.
- [160] S. Hamwi, J. Meyer, M. Kröger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Kahn, W. Kowalsky, *Adv. Funct. Mater.* 2010 *20*, 1.
- [161] C. C. Chang, M. T. Hsieh, J. F. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 2006, *89*, 253504.
- [162] M. J. Son, S. Kim, S. Kwon, J. W. Kim, *Org. Electr.*, 2009, *10*, 637.

- [163] H. M. Zhang, W. C. H. Choy, *Org. Electr.* 2008, 9, 964.
- [164] T. Matsushima, Y. Kinoshita, H. Murata, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 253504.
- [165] H. You, Y. Dai, Z. Zhang, D. Ma, *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 026105.
- [166] F. Guo, D. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 173510.
- [167] M. Bär, L. Weinhardt, B. Marsen, B. Cole, N. Gaillard, E. Miller, C. Heske, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 032107.
- [168] Maria Vasilopoulou, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Antonios M. Douvas, Panagiotis Argitis, Stella Kennou, Labrini Sygellou, Georgios Papadimitropoulos, Ioannis Kostis, Nikos A. Stathopoulos, Dimitris Davazoglou Vol 21 Issue 8 Article first published online: 11 MAR 2011 DOI: 10.1002/adfm.201002171 ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS
- [169] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, R. Garie, *J. Solid State Chem*, 1988, 73, 127.
- [170] R. D. Bringans, H. Höchst, H. R. Shanks, *Phys. Rev. B* 1981, 24, 3481.
- [171] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem*, 1987, 67, 235.
- [172] A. Antonaia, M. C. Santoro, G. Fameli, T. Polichetti, *Thin Solid Films* 2003, 426, 281.
- [173] J.-L. Paul, J.-C. Lassègues, *J. Solid State Chem.* 1993, 106, 357.
- [174] D. Barreca, G. Carta, A. Gasparotto, G. Rossetto, E. Tondello, P. Zanella, *Surface Science Spectra* 2001, 8, 258.
- [175] L. Weinhardt, M. Blum, M. Ba1r, C. Heske, B. Cole, B. Marsen, E. L. Miller, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 3078-3082.
- [176] M.J. Son, S. Kim, S. Kwon, J. W. Kim, *Org. Electr.*, 2009, 10, 637.
- [177] H. Höchst, R. D. Bringans, *Applications of Surface Science*, 1982, 11/12, 768. and
- [178] C. Wagner, L. Davis, M. Zeller, J. Taylor, R. Raymond, L. Gale, *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3, 211.
- [179] M. Merz, J. Eisenmenger, B. Heinz, P. Ziemann, *Phys Rev. B* 2002, 66, 184102.
- [180] R. J. Colton, A. M. Guzman, J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys*, 1987, 49, 409.
- [181] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, *Thin Solid Films* 1998, 324, 44.
- [182] G.E. Jabbour, Y. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F.Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1762 (1997).
- [183] P. Piriou, H. Oh, Y.L. Shen, G.G. Malliaras, J.C. Scott, P.J. Brock, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2403 (2000).
- [184] Y. Li, D.-Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L.-D. Wang, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012119 (2007).

- [185] Z.T. Xie, W.H. Zhang, B.F. Ding, X.D. Gao, Y.T. You, Z.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 063302 (2009).
- [186] D. Zhang, Y. Li, G. Zhang, Y. Gao, L. Duan, L.Wang, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 073301 (2008).
- [187] G.E. Jabbour, B. Kippelen, N.R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1185 (1998).
- [188] H. Wu, F. Huang, Y. Mo, W. Yang, D. Wang, J. Peng, Y. Cao, *Adv. Mater.* **16**, 1826 (2004).
- [189] C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **20**, 3793 (2008).
- [190] C.W. Chu, C.W. Chen, S.H. Li, E.H. Wu and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 253503 (2005).
- [191] F. Guo, D. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173510 (2005).
- [192] C.W. Chu, S.H. Li, C.W. Chen, V. Shrotriya and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 193508 (1999).
- [193] C.W. Chen, Y.J. Lu, C.C. Wu, E.H. Wu, C.W. Chu and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241121 (1999).
- [194] K.J. Reynolds, J.A. Barker, N.C. Greenham, R.H. Friend and G.L. Frey, *J. Appl. Phys.* **92**, 7556 (2002).
- [195] K.S. Yooka and J.Y. Lee, *Synthetic Metals* **159**, 69-71 (2009).
- [196] Z. Liu, M.G. Helander, Z. Wang, and Z. Lu, *J. Phys. Chem. C* **114** (39), 16746–16749 (2010).
- [197] D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **22**, 3194 (2010).
- [198] R. Tokarz-Sobieraj, K. Hermann, M. Witko, A. Blume, G. Mestl, R. Schlögl, *Surface Science* **489**, 107-125 (2001).
- [199] I.H. Ding, Y. Gao, D.Y. King, J. Subbiah and F. So, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 073304 (2010).
- [200] N. Oka, H. Watanabe, Y. Sato, H. Yamaguchi, N. Ito, H. Tsuji and Y. Shigesato, *J. Vac. Sc. Technol. A* **28**, 886 (2010).

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

1. **I. Kostis**, L.Michalas, M.Vasilopoulou, N.Konofaos, G.Papaioannou, A.A.Iliadis, S.Kennou, K.Giannakopoulos, G.Papadimitropoulos and D.Davazoglou, “**Hot-wire substoichiometric tungsten oxide films deposited in hydrogen environment with n-type conductivity**”, Journal of Physics D Applied Physics, 45, art. n. 445101 (7pp) (2012).
2. **I.Kostis**, N.Vourdas, M.Vasilopoulou, A.Douvas, G.Papadimitropoulos, N.Konofaos, A.A.Iliadis, and D.Davazoglou, “**Deposition of stoichiometric, sub-stoichiometric undoped and hydrogen doped tungsten oxide films by hot-wire vapor deposition and rapid injection of O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> into the deposition chamber**”, Thin Solid Films (accepted).
3. **I.Kostis**, M.Vasilopoulou, A.Soultati, P.Argitis, A.Douvas, N.Vourdas, G.Papadimitropoulos, N.Konofaos and D.Davazoglou, “**Highly porous tungsten oxides for electrochromic applications**”, Microelectronic Engineering (accepted).

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΤΑ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

1. Giorgos Papadimitropoulos **Ioannis Kostis**, Roubini Triantafyllopoulou, Vasiliki Tsouti, Maria Vasilopoulou, Dimitris Davazoglou “**Investigation of porous hot-wire WO<sub>3</sub> thin films for gas sensing application**”, Microelectronic Engineering, 90, Pages 51-54, 2012.
2. Maria Vasilopoulou, Antonios M. Douvas, Dimitra G. Georgiadou, Leonidas C. Palilis , Stella Kennou, Labrini Sygellou, Anastasia Soultati, **Ioannis Kostis**, Giorgos Papadimitropoulos, Dimitris Davazoglou, and Panagiotis Argitis, “**The Influence of Hydrogenation and Oxygen Vacancies on Molybdenum Oxides Work Function and Gap States for Application in Organic Optoelectronics**”, J. Am. Chem. Soc., 134 (39), pp 16178–16187, 2012.
3. Nikolaos Vourdas , Konstantinos Dalamagkidis, **Ioannis Kostis**, Maria Vasilopoulou, Dimitrios Davazoglou. “**Omnidirectional antireflective properties of porous tungsten oxide films with in-depth variation of void fraction and stoichiometry**”, Optics Communications, Issue 24, pages 5229-5234, 2012.

4. Maria Vasilopoulou, George Papadimitropoulos, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Panagiotis Argitis, Stella Kennou, **Ioannis Kostis**, Nikolaos Vourdas, Nikolaos A. Stathopoulos, Dimitris Davazoglou. “**High performance organic light emitting diodes using substoichiometric tungsten oxide as efficient hole injection layer**”, Organic Electronics, 13(5), pages 796-806, 2012.
5. N.Vourdas, G.Papadimitropoulos, **I.Kostis**, M.Vasilopoulou, D.Davazoglou, “**Substoichiometric hot-wire WO<sub>x</sub> films deposited in reducing environment**”, Thin Solid Films, 520(9), pages 3614-3619, 2012.
6. M. Vasilopoulou , D.G. Georgiadou, L.C. Palilis, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, N. Konofaos, A. Iliadis, **I. Kostis**, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou. “**Reduced transition metal oxides as electron injection layers in hybrid-PLEDs**”, Microelectronic Engineering, Vol. 90, pp. 59-61, 2012.
7. Maria Vasilopoulou, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Stella Kennou, **Ioannis Kostis**, Dimitris Davazoglou, and Panagiotis Argitis, “**Barrierless hole injection through sub-bandgap occupied states in organic light emitting diodes using substoichiometric MoO<sub>x</sub> anode interfacial layer**”, Appl. Phys. Lett. **100**, art. n. 013311 (2012) (4 pages).
8. M.Vasilopoulou, **I.Kostis** G.Papadimitropoulos, N.Konofaos, A.A.Iliadis, P.Argitis and D.Davazoglou, “**Interface Engineering for Efficient Organic Optoelectronic Devices using Nanostructured Transition Metal Oxides**”, International Semiconductor Device Research Symposium (ISDRS 2011), December 7-9, 2011, University of Maryland College Park, Maryland, USA, proceedings edited by IEEE Electron Device Society, art. no. 6135181, 2011.
9. M.Vasilopoulou, L.C.Palilis, D.G.Georgiadou, P.Argitis, S.Kennou, **I.Kostis**, G.Papadimitropoulos, N.A.Stathopoulos, A.A.Iliadis, N.Konofaos, D.Davazoglou, L.Sygellou, “**Tungsten oxides as interfacial layers for improved performance in hybrid optoelectronic devices**”, Thin Solid Films, 519(17), pp. 5748-5753, 2011.
10. Maria Vasilopoulou, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Antonios M. Douvas, Panagiotis Argitis, Stella Kennou, Labrini Sygellou, Georgios Papadimitropoulos, **Ioannis Kostis**, Nikos A. Stathopoulos, Dimitris Davazoglou, “**Reduction of Tungsten Oxide: A Path Towards Dual Functionality Utilization for Efficient Anode and**

- Cathode Interfacial Layers in Organic Light-Emitting Diodes**", Advanced Functional Materials, 21(8), pp. 1489-1497, 2011.
11. Maria Vasilopoulou, Leonidas C. Palilis, Dimitra G. Georgiadou, Panagiotis Argitis, Stella Kennou, Labrini Sygellou, **Ioannis Kostis**, Giorgos Papadimitropoulos, Nikos Konofaos, Agis A. Iliadis, and Dimitris Davazoglou. "**Reduced molybdenum oxide as an efficient electron injection layer in polymer light-emitting diodes**", Appl. Phys. Lett. **98**, art. n. 123301 (2011).
  12. M.Vasilopoulou, L.C.Palilis, D.G.Georgiadou, P.Argitis, **I.Kostis**, G.Papadimitropoulos, N.A.Stathopoulos, A.Iliadis, N.Konofaos and D.Davazoglou, "**Nanostructured metal oxides as cathode interfacial layers for Hybrid-polymer electronic devices**", CIMTEC 2010, Montecatini, Italy, 13-18 June 2010, proceedings at Advances in Science and Technology Vol. 75 , pp. 74-78, 2010.