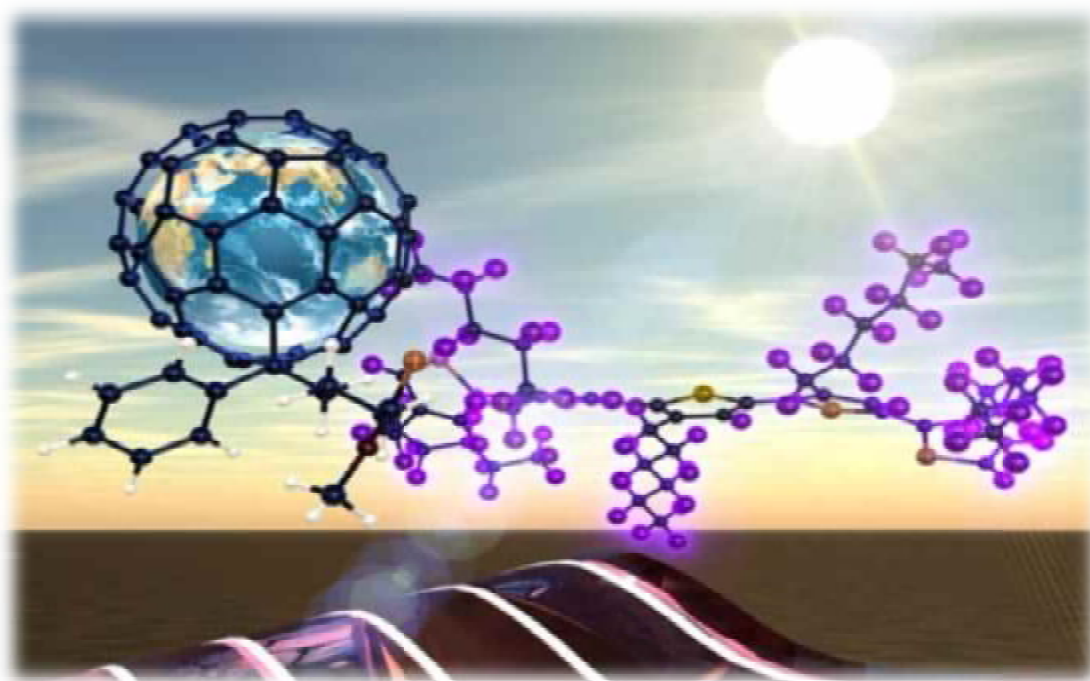


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΕΝΟΥ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: Ανδρικόπουλος Φίλιππος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. Σταθάτος Ηλίας

ΠΑΤΡΑ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον καθηγητή Δρ. Σταθάτος Ηλίας κυρίως για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, και την υπομονή που έκανε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του, για την επίλυση διάφορων θεμάτων.

Θα ήθελα επίσης να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου, οι οποίοι στήριξαν τις σπουδές μας με διάφορους τρόπους, φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωση μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη, σε όσους στάθηκαν δίπλα μου με κάθε τρόπο και με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ερευνητές από το National Institute of Standards and Technology (NIST) και το Seoul National University (SNU), έμαθαν πως να χρησιμοποιήσουν μια νέα τάξη ημιαγωγών έχοντας ως βάση πολυμερή. Σκοπός τους ήταν να μπορούν να ελέγχουν καλύτερα την τοποθεσία και τη διάταξη των ενώσεων του μίγματος. Τα τελευταία τους αποτελέσματα θα μπορούσαν να επιτρέψουν το σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας παραγωγής τεχνικών για ένα εύρος κατασκευάσιμων, εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων και συσκευών.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με πιο συμβατικά ημιαγωγικά υλικά όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο. Θεωρείται ότι είναι ένα πολύ «καυτό» ερευνητικό θέμα διότι πρακτικοί και υψηλών επιδόσεων οργανικοί ημιαγωγοί θα ανοίξουν ολόκληρες νέες κατηγορίες μελλοντικών ηλεκτρονικών συσκευών. Τα μικρά οργανικά μόρια κατασκευάστηκαν με ηλεκτρικές παραμέτρους κοντά στο benchmark από άμορφους ημιαγωγούς πυριτίου, αλλά είναι πολύ δύσκολη η διατήρηση σε ένα σταθερό και ομοιόμορφο film, μιας και αυτό είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή.

Οι ημιαγωγοί πολυμερών μεγαλύτερων μορίων, από την άλλη, γίνονται καταπληκτικά λεπτά film, αλλά στην καλύτερη των περιπτώσεων έχουν περιορισμένες ημιαγωγικές ιδιότητες. Ωστόσο, οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι μια νέα τεχνολογία όπου με πειραματικές μελέτες αναπτύσσονται διαρκώς αυτή την τεχνολογία. Επιπλέον, πραγματοποιούνται τεστ των οργανικών ημιαγωγών με την ανάμιξη τους με διάφορα υλικά με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα πραγματοποιηθεί ανάπτυξη οργανικών ημιαγωγών, δίνοντας έμφαση στις τεχνικές που είναι βασισμένες στην εξάχνωση σε χαμηλή πίεση. Επιπλέον, θα αναπτυχθούν και θα αναλυθούν πλήρως τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγών.

Στο πρώτο κεφάλαιο πραγματοποιείται μια σύντομη αναφορά για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών καθώς και τα χαρακτηριστικά της δομής τους. Θα αναλυθεί τι είναι ημιαγωγός, ποια η δομή του, πώς πραγματοποιείται η ροή ηλεκτρονίων και οπών. Επιπλέον, θα γίνει αναφορά στους κλασικούς ημιαγωγούς n και p αντίστοιχα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί ιστορική ανάδρομη των οργανικών ημιαγωγών. Επιπλέον, θα αναλυθούν ποιοι είναι οργανικοί ημιαγωγοί και ποία τα χαρακτηριστικά τους. Αναφέρονται τα είδη τους και πραγματοποιείται επισκόπηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών και αναφορά στην φωταύγεια οργανικών υλικών.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι ανάπτυξης των οργανικών ημιαγωγών. Αναλύονται όλες οι μέθοδοι δίνοντας έμφαση στην Εξάχνωση υπό κενό - Vacuum evaporation και τα χαρακτηριστικά της μετέθης. Επιπλέον, αναφέρονται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των υλικών μετά την παρασκευή τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναγράφονται οι εφαρμογές που πραγματοποιούνται με οργανικούς ημιαγωγούς. Αρχικά αναπτύσσονται τα οργανικά τρανζίστορ, στη συνέχεια οι οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός OLEDs και τέλος οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις OPVs. Για κάθε μια κατηγορία οργανικών ημιαγωγών αναλύονται τα χαρακτηριστικά καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν.

Τέλος αναπτύσσονται τα συμπεράσματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΕΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΓΕΝΙΚΑ

1.1	Ηλεκτρικές ιδιότητες υλικών	2
1.2	Δομή της ύλης	2
1.2.1	Ζώνες Ενέργειας (Energy Bands)	3
1.2.2	Ενεργειακά Επίπεδα Στερεών Υλικών	4
1.3	Ημιαγωγοί – Semiconductors	5
1.3.1	Δομή Ημιαγωγών	5
1.3.2	Ροή Ηλεκτρονίων – Οπών	6
1.3.3.	Πυρίτιο (Silicon) – Γερμάνιο (Germanium)	7
1.3.3.1	Γερμάνιο (Germanium)	9
1.3.3.2	Πυρίτιο (Silicon)	10
1.4	Ενδογενείς Ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors)	11
1.5	Εξωγενείς Ημιαγωγοί (Extrinsic semiconductors)	12
1.5.1	Ημιαγωγοί τύπου – n	13
1.5.2	Ημιαγωγοί τύπου – p	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

2.1	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	16
2.2	ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ - ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	17
2.2.1	Είδη αγώγιμων πολυμερών	19
2.2.2	Επισκόπηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών	21
2.2.3	Φωταύγεια οργανικών υλικών	23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

3.1	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	25
3.1.1	Υμένια	27
3.1.1.1	Εφαρμογές Λεπτών Υμενίων	27
3.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	28
3.2.1	Φυσική εναπόθεση ατμών	30
3.2.1.1	Εξάχνωση υπό κενό - Vacuum evaporation	31

3.2.1.1.1	Χαρακτηριστικά μεγέθη εξάχνωση	37
3.2.1.2	Μοριακή επιταξία δέσμης - Molecular Beam Epitaxy (MBE)	41
3.2.1.3	Θρυμματισμός (Sputtering)	43
3.2.2	Χημική εναπόθεση ατμών	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	51
4.2	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΟFET	52
4.2.1	Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ OTFT	53
4.2.2	Αρχή Λειτουργίας των OFET	54
4.2.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των OFET	56
4.2.4	Μελλοντικοί στόχοι	57
4.3	ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΦΩΤΟΣ OLEDs	58
4.3.1	Δομή των OLEDs	60
4.3.2	Αρχή λειτουργία των OLEDs	62
4.3.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των OLEDs	64
4.3.4	Σχετικές Τεχνολογίες των OLEDs	64
4.4	ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ OPVs (Organic Photovoltaic Devices)	66
4.4.1	Τυπική Δομή OPVs	67
4.4.2	Αρχή λειτουργίας των OPVs	68
4.4.3	Πλεονεκτήματα μειονεκτήματα των OPVs	69
4.4.4	Μελλοντικοί Στόχοι	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η ανάπτυξη οργανικών ημιαγωγών, δίνοντας έμφαση στις τεχνικές που είναι βασισμένες στην εξάχνωση σε χαμηλή πίεση. Επίσης, θα αναπτυχθούν και θα αναλυθούν πλήρως τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγών.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των ημιαγωγιμών υλικών οδηγεί στην χρήση ανόργανων ημιαγωγών όπως είναι το πυρίτιο Si, το αρсениούχο γάλλιο GaAs, το γερμάνιο Ge κ.ά. Με το πέρασμα των χρόνων όλο ένα και περισσότερες τεχνολογικές εφαρμογές στηρίζονται σε ανόργανους ημιαγωγούς. Χαρακτηρίστηκα παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες καθώς και τα transistors.

Ωστόσο, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα – προβλήματα και ως χρησιμοποιούνται ευρέως στις τεχνολογικές εφαρμογές. Τα πιο συνηθισμένα προβλήματα που παρουσιάζουν είναι η διάρκεια ζωής, το χαμηλό ποσοστό απόδοσης, η ευκολία στη διεργασία και εφαρμογή κ.ά. Πειραματικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να δημιουργήσουν διατάξεις – συσκευές που να πληρούν περισσότερες προϋποθέσεις και να έχουν την δυνατότητα να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της εποχής μας.

Οι απαιτήσεις για «καλύτερη» απόδοση και διάρκεια ζωής οδήγησε στην ανάγκη εύρεσης νέων υλικών που θα μπορούν να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις. Οι πειραματικές μελέτες και έρευνες που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία χρόνια δίνουν έμφαση στους οργανικούς ημιαγωγούς με σκοπό να αντικαταστήσουν τα ήδη υπάρχοντα ανόργανα υλικά. Έτσι, με την πάροδο του χρόνου τα σκληρά υποστρώματα αντικαθίστανται με πιο εύκαμπτα πολυμερή υλικά. Τα πολυμερή υλικά χαρακτηρίζονται για τις ιδιότητες τους και ιδιαίτερα για την ευκαμψία τους, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια νέα κατηγορία εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων όπως είναι εύκαμπτες οθόνες, φωτοβολταϊκά και transistors. (Παπασάββα Π.,2010)



Εικόνα 1: Οργανικά ημιαγωγικά υλικά. [19]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ

1.1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

Η ικανότητα των στερεών σώματα απέναντι στην ευκολία που παρουσιάζουν στην διαρροή του ηλεκτρικού ρεύματος στο εσωτερικό τους, τα διαχωρίζει στις εξής κατηγορίες:

- Καλοί αγωγοί
- Κακοί αγωγοί ή μονωτές (insulators)

Ωστόσο, αυτές οι μεγάλες κατηγορίες διαχωρίζονται σε υποκατηγορίες. Οι καλοί αγωγοί χωρίζονται στα μέταλλα τα οποία χαρακτηρίζονται για την ευκολία που άγουν το ρεύμα και στους ημιαγωγούς (semiconductors).

Η κίνηση των ηλεκτρονίων (e^-) που παρουσιάζεται στο εσωτερικού του υλικού είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει το υλικό. Επιπλέον, ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους είναι το κλειδί της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων ονομάζονται και ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons) και είναι αυτά τα οποία καθορίζουν την ηλεκτρική, τη μαγνητική και οπτική συμπεριφορά των υλικών.

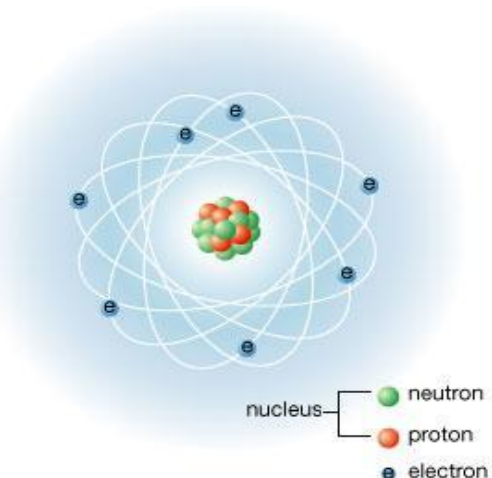
Η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων που παρουσιάζεται σε κάθε υλικό μπορεί να είναι διαφορετική. Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους έχουν την δυνατότητα να κινούνται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ωστόσο, στους ημιαγωγούς και στους μονωτές δεν υπάρχει αυτή η δυνατότητα με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια σθένους να συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με συνέπεια την εμφάνιση της μεγάλης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης.

Επιπλέον, οι ιδιότητες των υλικών καθορίζονται από την συμπεριφορά των ηλεκτρονίων υπό ορισμένες συνθήκες. Ανάλογα λοιπόν με την επίδραση των υλικών στο ηλεκτρικό πεδίο, μαγνητικό πεδίο και την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαμορφώνονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες (electronic properties) των υλικών, όπου και χαρακτηρίζονται και κατηγοριοποιούνται τα υλικά. (Παπασάββα Π.,2010)

1.2. ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

Η ύλη αποτελείται από μικρά σωματίδια τα μόρια, τα οποία διατηρούν τις ιδιότητες της. Όμως και τα μόρια αποτελούνται από μικρότερα σωματίδια, τα άτομα. Τα άτομα με την σειρά τους αποτελούνται από δύο μέρη: τον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια τα οποία γυρίζουν σε προκαθορισμένες τροχιές γύρω από αυτόν.

Ο πυρήνας αποτελείται με τη σειρά του από τα πρωτόνια, τα οποία είναι σωματίδια με μάζα περίπου 1840 φορές μεγαλύτερη απ' αυτή του ηλεκτρονίου και θετικό ηλεκτρικό φορτίο, και τα νετρόνια τα οποία είναι σωματίδια με μάζα λίγο μεγαλύτερη με αυτή του πρωτονίου και ουδέτερο ηλεκτρικό φορτίο.

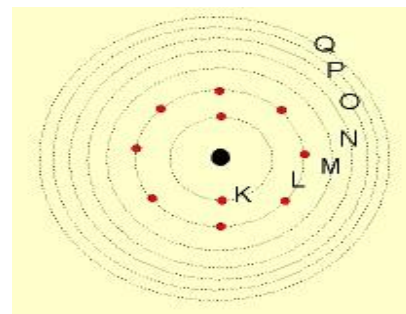


Σχήμα 1.1: Δομή του ατόμου. [2]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ηλεκτρόνιο είναι ένα κυματοσωματίδιο με αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο το οποίο κινείται γύρω-γύρω από τον πυρήνα σε προκαθορισμένες τροχιές με πάρα πολύ μεγάλη ταχύτητα. Επιπλέον, παραμένει σε τροχιά γύρω από τον πυρήνα γιατί έλκεται από αυτόν και αυτό με την σειρά του έλκει ισότιμα τον πυρήνα, όμως ο πυρήνας είναι πολύ πιο μαζικός. (Παπασάββα Π.,2010)

1.2.1. Ζώνες Ενέργειας (Energy Bands)

Στο άτομο τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται σύρω από τον πυρήνα. Οι απόσταση των ατόμων από τον πυρήνα δεν είναι τυχαία, αποτέλεσμα αυτού είναι να σχηματίζονται συγκεκριμένες τροχιές που ονομάζονται στιβάδες, οι οποίες είναι η K, L, M, N, O, P, Q.



Σχήμα 1.2: Στιβάδες[3]

Οι στιβάδες όσο απομακρύνονται από τον πυρήνα αυξάνουν σε ενέργεια. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα ηλεκτρόνια να τείνουν να καταλάβουν τις κοντινότερες στον πυρήνα στιβάδες (αρχή της ελάχιστης ενέργειας).

Κάθε στιβάδα μπορεί να έχει συγκεκριμένο αριθμό ηλεκτρονίων. Ο τύπος που υπολογίζεται αυτός ο αριθμός είναι ο $2n^2$ και όπου n η σειρά της στιβάδας. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι στιβάδες έχουν υποστιβάδες (s,p,d,f) και κάθε στιβάδα μπορεί να καταληφθεί μόνο από ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων.

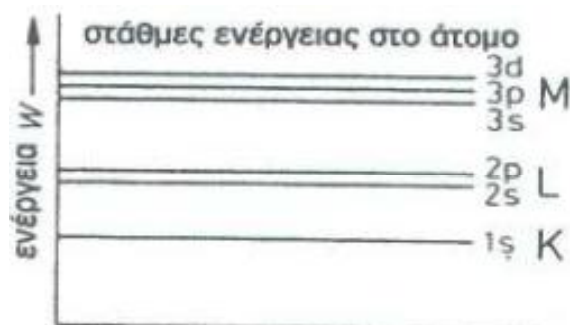
Σε κάθε τροχιακό: $2e$											
Σε υποστιβάδα: $(4l + 2)e$	⇒	<table border="0"> <tr><td>s</td><td>2</td><td rowspan="4">ηλεκτρόνια ανά υποστιβάδα</td></tr> <tr><td>p</td><td>6</td></tr> <tr><td>d</td><td>10</td></tr> <tr><td>f</td><td>14</td></tr> </table>	s	2	ηλεκτρόνια ανά υποστιβάδα	p	6	d	10	f	14
s	2	ηλεκτρόνια ανά υποστιβάδα									
p	6										
d	10										
f	14										
Σε στιβάδα: $2n^2 e$	⇒	<table border="0"> <tr><td>K</td><td>2</td><td rowspan="4">ηλεκτρόνια ανά στιβάδα</td></tr> <tr><td>L</td><td>8</td></tr> <tr><td>M</td><td>18</td></tr> <tr><td>N</td><td>32</td></tr> </table>	K	2	ηλεκτρόνια ανά στιβάδα	L	8	M	18	N	32
K	2	ηλεκτρόνια ανά στιβάδα									
L	8										
M	18										
N	32										

Εικόνα 1.1: Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων (ανά τροχιακό, υποστιβάδα και στιβάδα).

[Πηγή: <http://slideplayer.gr>]

Σύμφωνα με την απόσταση από τον πυρήνα και την ταχύτητα κάθε ηλεκτρόνιο έχει μια ορισμένη ενεργειακή κατάσταση. Στη στιβάδα, στην οποία κινείται, αντιστοιχεί επομένως μια στάθμη ενέργειας.

Η στάθμη ενέργειας είναι τόσο υψηλότερη, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα του ατόμου.



Σχήμα 1.3: Στάθμες ενέργειας στο άτομο. (Παπασάββα Π.,2010)

Η δυναμική ενέργεια που παρουσιάζει ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται από την απόσταση που έχει από τον πυρήνα. Έχει αποδειχθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ τους τόσο μεγαλύτερη είναι η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου. Η στάθμη της ενέργειας δίνεται σε ηλεκτρονιοβόλτ και συμβολίζεται (eV). Ένα ηλεκτρόνιο έχει κινητική ενέργεια $1eV$, το οποίο διαπερνά ένα ηλεκτρικό πεδίο με διαφορά δυναμικού $1V$. Επίσης, δίνεται ότι $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$.

Ακόμα, τα άτομα από το πόσο πυκνά είναι. Οι γραμμές των ενεργειακών σταθμών διασπώνται, λόγω των πολλών ατόμων. Οι ενεργειακές ζώνες παρουσιάζονται στο διπλανό Σχήμα 1.4. Μόνο εντός αυτών των ζωνών μπορούν τα ηλεκτρόνια στερεών σωμάτων να καταλάβουν μια ενεργειακή κατάσταση.

Για την ηλεκτρική συμπεριφορά σημασία έχουν τα εξής:

- Η ζώνη σθένους (valence band)
- Η ζώνη αγωγιμότητας (conduction band)
- Η απόσταση μεταξύ αυτών των ζωνών.



Σχήμα 1.4: Σχηματισμός πρότυπου ζωνών. (Παπασάββα Π.,2010)

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η τελευταία μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη λέγεται ζώνη αγωγιμότητας και τα ηλεκτρόνιά της είναι ελεύθερα κινούμενα και ως ηλεκτρόνια αγωγής συμβάλλουν στην αγωγιμότητα. Η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, λέγεται ζώνη σθένους ή βασική ζώνη. (Παπασάββα Π.,2010)

1.2.2. Ενεργειακά Επίπεδα Στερεών Υλικών

Ο Heisenberg θεωρεί ότι με αρχή της απροσδιοριστίας δηλώνει ότι οι ακριβείς θέσεις των ηλεκτρονίων ενός υλικού δεν είναι γνώστες. Ούτως ή άλλως οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός υλικού δεν εξαρτώνται από την ακριβή θέση με αποτέλεσμα να μην είναι απαραίτητη. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο παίζει η γνώση των ενεργειακών επιπέδων που είναι διαθέσιμα για τα ηλεκτρόνια. Για την κατανόηση των όσων προαναφέρθηκαν προτείνεται ο σχεδιασμός των διαφορών μεταξύ αγωγών, μονωτών και ημιαγωγών. Με αυτό τον τροπή σχεδιάζονται οι διαθέσιμες ενέργειες για τα ηλεκτρόνια στα υλικά.

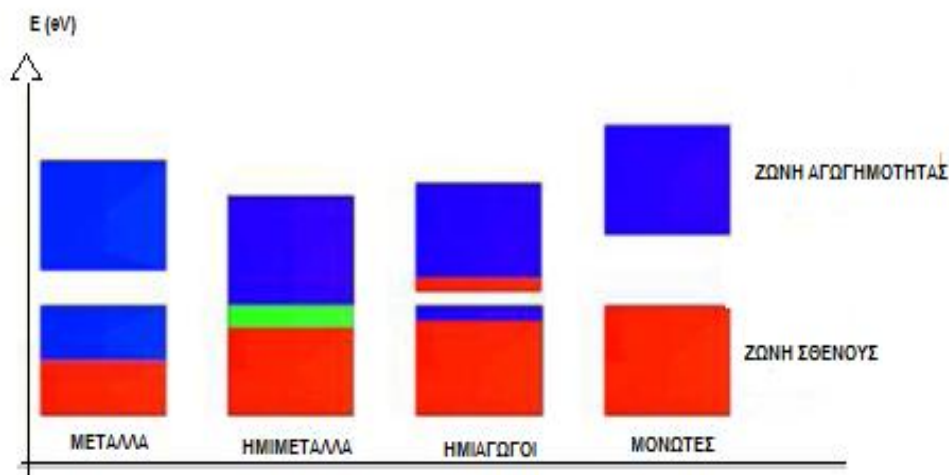
Τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα έχουν την δυνατότητα να διαμορφώνουν της ενεργειακές ζώνες. Η αγωγιμότητα τους καθορίζεται από το αν υπάρχουν ή όχι ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας. Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης κατάστασης στο στερεό λέγεται ενέργεια Fermi του στερεού και υπολογίζεται θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου του στερεού κινούνται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο σαν να ήταν ελεύθερα - μετριέται από το κάτω όριο της τελευταίας κατειλημμένης ζώνης - τυπικές τιμές της είναι $\sim 5 eV$). (Κλαπής Γ., 2007)

Σαν μέταλλο έχει την δυνατότητα να συμπεριφέρεται ένα στερεό όταν η ζώνη σθένους του είναι μερικώς κατειλημμένη. Οι ζώνες ενέργειας στα μέταλλα μπορούν είτε να επικαλυφθούν είτε να διαχωρίζονται με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις η ενέργεια Fermi έχει την κατάλληλη τιμή ώστε να υπάρχουν ενεργειακά κενά επίπεδα υψηλότερης ενέργειας που δίνουν την δυνατότητα να μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια.

Στην περίπτωση των μονωτών (insulators) η ζώνη σθένους είναι πλήρης, η ζώνη αγωγιμότητας εντελώς κενή και το ενεργειακό χάσμα μεγάλο (2-3 eV). Συνέπεια αυτών είναι ότι παρατηρείται το επίπεδο Fermi να βρίσκεται σε ενεργειακό χάσμα. Η πιθανότητα να ηλεκτρονία να παρουσιάσουν διέγερση από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας είναι

μηδενική. Έτσι βάση των όσων προαναφέρθηκαν τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν αγωγιμότητα.

Στην περίπτωση των ημιαγωγών (semiconductors) η ζώνη σθένους είναι πλήρης στους 0°K, η ζώνη αγωγιμότητας εντελώς κενή και το ενεργειακό χάσμα μικρό (1-2 eV). Όταν όμως παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται σημαντικά η πιθανότητα διέγερσης των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αποτέλεσμα αυτών λοιπόν, είναι να υπάρχει αγωγιμότητα από την κίνηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και από την κίνηση των οπών στη ζώνη σθένους. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το ενεργειακό χάσμα. (Παπασάββα Π.,2010)

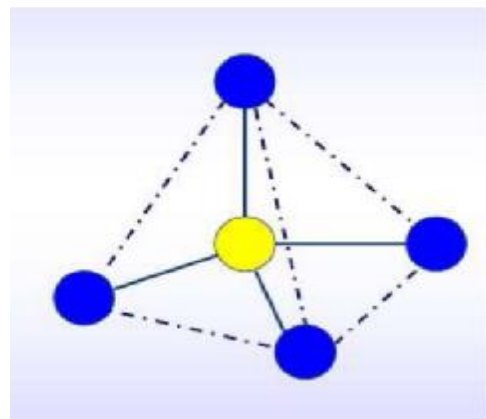


Διάγραμμα 1.1: Οι Ενεργειακές Ζώνες στα Στερεά Υλικά. (Παπασάββα Π.,2010)

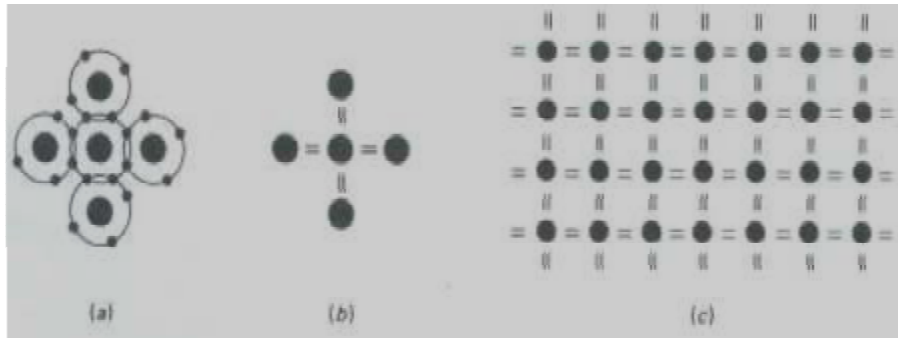
1.3. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ – Semiconductors

1.3.1. Δομή Ημιαγωγών

Ένας ημιαγωγός είναι ένα στοιχείο με τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Τα άτομα των ημιαγωγών έχουν την δυνατότητα να διατάσσονται από μόνα τους σε κρυσταλλικές δομές, σε πλέγματα. Αποτέλεσμα αυτού είναι να παρουσιάζουν μια σταθερή γεωμετρία η οποία επαναλαμβάνεται στο χώρο. Επιπλέον, κάθε άτομο ημιαγωγού είναι τετρασθενές, αυτό σημαίνει ότι έχει στην εξωτερική του στοιβάδα τέσσερα ηλεκτρόνια. Ακόμα, αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια τα μοιράζεται με τα τέσσερα γειτονικά του άτομα με συνέπεια να δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω κάθε άτομο να φαίνεται σαν να έχει οχτώ ηλεκτρόνια.



Σχήμα 1.5: Τετραεδρική δομή των ατόμων των ημιαγωγών.[3]



Σχήμα 1.6: (α) 8 ηλεκτρόνια σθένους.
 (β) Ομοιοπολικοί δεσμοί.
 (γ) Διάγραμμα των δεσμών ενός κρυστάλλου.

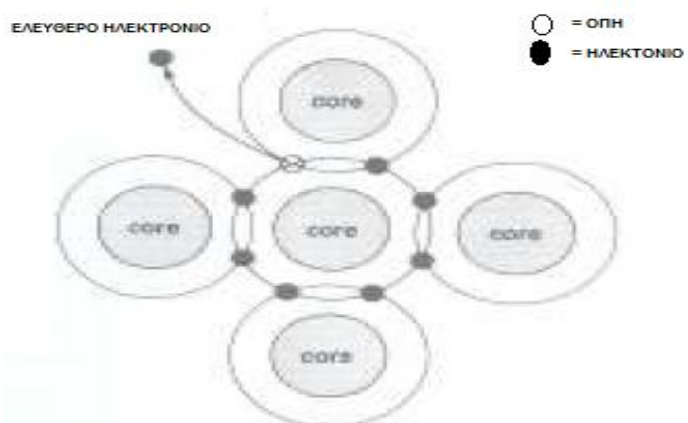
Χαρακτηρίζοντας αυτή την δομή παρατηρείται ότι είναι αρκετά σφιχτή με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια των ημιαγωγών να μην έχουν την ευκολία κίνησης που παρουσιάζουν τα ηλεκτρόνια των μετάλλων, δηλαδή την δυνατότητα να αποδεσμευτούν εύκολα από το υπόλοιπο άτομο και να κινούνται ελεύθερα. Άρα παρουσιάζουν μικρότερη αγωγιμότητα σε σχέση με αυτήν που παρουσιάζουν τα μέταλλα. (Παπασάββα Π.,2010)

1.3.2. Ροή Ηλεκτρονίων – Οπών

Η θερμοκρασία είναι ένας από τους σπουδαιότερους παράγοντες που επηρεάζουν στην ενέργεια του ατόμου για να "σπάσουν" κάποιοι ομοιοπολικοί δεσμοί. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό μπορεί να συμβεί ακόμα και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, δεν είναι απαραίτητο να υπάρχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

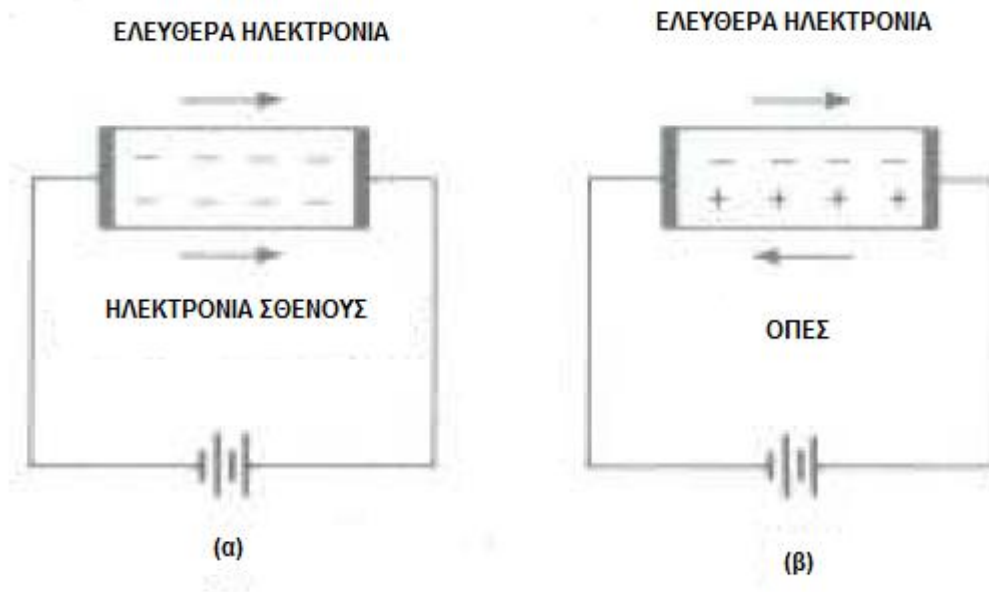
Στην περίπτωση που σπάσει ένας ομοιοπολικός δεσμός δίνεται η δυνατότητα απελευθερώσεις ενός ηλεκτρονίου το οποίο μπορεί πια να κινηθεί ελεύθερα. Τώρα, το άτομο δεν είναι πια δεν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί στη θέση του ατόμου ένας κενός χώρος, δηλαδή μία οπή. Αυτή η οπή είναι έτοιμη να δεχθεί στη θέση της ένα ηλεκτρόνιο που θα ξεφύγει από ένα γειτονικό άτομο και ούτω καθεξής. (Σαββάκης Κ., 2000)

Με την ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρονίων παρατηρείται ότι υπάρχει η δυνατότητα να προκληθεί ένα μικρό ρεύμα. Το ρεύμα αυτό αυξάνεται σύμφωνα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση της θερμοκρασία περιβάλλοντος, δηλαδή από 20 °C έως 25°C, το ρεύμα είναι αρκετά μικρό, συγκρινόμενο με το ρεύμα που διαρρέει έναν αγωγό. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτός είναι και ο λόγος που ένας κρύσταλλος πυριτίου λέγεται ημιαγωγός.



Σχήμα 1.7: Η θερμική ενέργεια προκαλεί τη δημιουργία ενός ζεύγους οπής – ελεύθερου ηλεκτρονίου.
 (Παπασάββα Π.,2010)

Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρείται ότι όταν εφαρμοστεί μια τάση σε έναν ημιαγωγό, από την μια μεριά τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να κινούνται προς το θετικό πόλο ενώ από την άλλη οι οπές να κινούνται σαν να είναι "θετικά ηλεκτρόνια" προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτή η διπλή προέλευση του ρεύματος στους ημιαγωγούς (δηλαδή από ηλεκτρόνια και οπές) σε αντίθεση με την απλή προέλευση του ρεύματος στα μέταλλα (δηλαδή μόνο από ηλεκτρόνια) είναι μια διαφορά μεταξύ μετάλλων και ημιαγωγών. Επιπλέον, η ύπαρξη των οπών επιτρέπει την δημιουργία χρήσιμων κυκλωματικών στοιχείων και διατάξεων από ημιαγωγούς, όπως των διόδων, των transistor, των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων κ.α. (Malvino Albert Paul, 2006)



Σχήμα 1.8: Δύο δρόμοι για τη ροή του ρεύματος.

- (α) Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται προς τα δεξιά.
 (β) Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται προς τα δεξιά και οι οπές κινούνται προς τα αριστερά.
 (Παπασάββα Π.,2010)

1.3.3. Πυρίτιο (Silicon) – Γερμάνιο (Germanium)

Για πολλές δεκαετίες τα ηλεκτρονικά κυκλώματα βασίζονται στην ροή του ρεύματος ηλεκτρονίων σε διάφορα στοιχεία. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται λυχνίες κενού. Με τα πέρασμα των χρόνων όμως, τα στοιχεία αυτά αντικαταστάθηκαν με τους ημιαγωγούς. Για να χαρακτηριστεί η ύπαρξη των ημιαγωγών κρυστάλλων και η χρήση τους χρησιμοποιείται ο όρος στερεά κατάσταση. Επιπλέον θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός της ροής ρεύματος στους ημιαγωγούς είναι διαφορετικός από αυτόν στους αγωγούς.

Ο ημιαγωγός διαθέτει δύο δρόμους στους οποίους έχουν την δυνατότητα να κινηθούν τα ηλεκτρικά φορτία. Οι δύο αυτές διαδρομές είναι οι εξής:

- 1^{ος} Δρόμος: είναι ο συνηθισμένος δρόμος που ακολουθούν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, στη ζώνη αγωγιμότητας.
- 2^{ος} δρόμος: διαθέτει τον ασυνήθιστο δρόμο της ζώνης σθένους, που ακολουθούν οι οπές. (Malvino Albert Paul, 2006)

Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge). Ωστόσο, πιο συχνή χρήση γίνεται στο πυρίτιο γιατί παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα τα οποία είναι:

- Οικονομικό (φθηνό)
- Βρίσκεται σε αφθονία, αφού εμπεριέχεται στην άμμο.

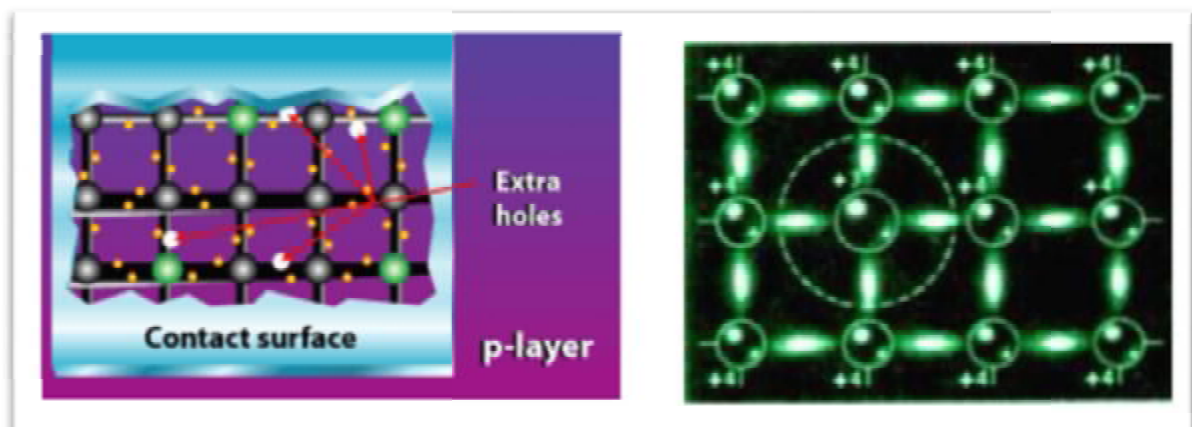
Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι η αγωγή του ρεύματος στους ημιαγωγούς διευκολύνεται όταν αυτοί δεν χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή, δηλαδή παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά όταν είναι νοθευμένοι. Ωστόσο, σημαντικός παράγοντας των χαρακτηριστικών αυτών είναι το είδος της πρόσμειξης που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση. Επιπλέον, διακρίνονται σε

- Ημιαγωγούς τύπου -N
- Ημιαγωγούς τύπου -P

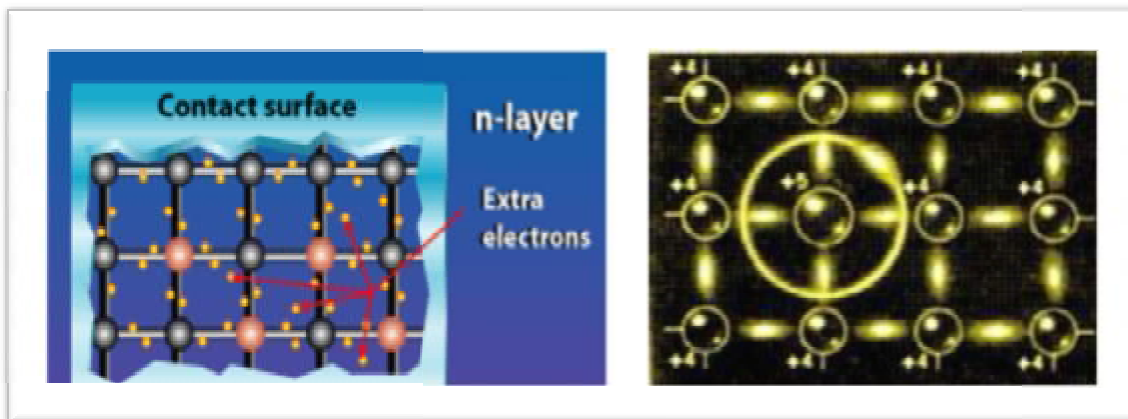
Οι προσμείξεις που πραγματοποιούνται με πεντασθενή στοιχεία όπως είναι το αρσενικό (As) δημιουργούν ημιαγωγούς τύπου -N, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πληθώρα ηλεκτρονίων. Οι προσμείξεις που πραγματοποιούνται με τρισθενή στοιχείο όπως είναι το γάλλιο (Ga) δημιουργούν ημιαγωγούς τύπου -P, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πληθώρα οπών. Ένα από τα βασικά τους χαρακτηριστικά είναι η επίδραση τους από ακόμα πιο μικρές συγκεντρώσεις προσμίξεων στη ειδική αντίσταση.

Όπως προαναφέρθηκε στο παραπάνω εδάφιο, στους ημιαγωγούς ανήκει κάθε υλικό που επιτρέπει να περνά το ηλεκτρικό φορτίο μέσα του. Ωστόσο, για την διαπεράσει του ρεύματος από ένα υλικό μελετούνται κάποιες βασικές προϋποθέσεις αυτές μπορεί να είναι είτε η αύξηση της θερμοκρασίας είτε η πρόσπτωσης φωτός. Ακόμα, οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης μεταξύ ενός αγωγού και ενός μονωτή. Η αγωγιμότητα τους κυμαίνεται από 10^{-6} έως $10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$ και είναι μικρότερη της αγωγιμότητας των μετάλλων και μεγαλύτερη των μονωτών. Επιπλέον, διακρίνονται στους:

- ενδογενείς ημιαγωγούς (intrinsic semiconductors)
- εξωγενείς ημιαγωγούς (extrinsic semiconductors. (Σαββάκης K., 2000)



Εικόνα 1.1: Δομή ημιαγωγού τύπου p.
(Παπασάββα Π.,2010)



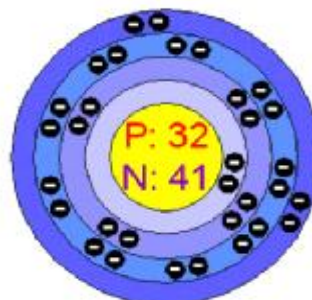
Εικόνα 1.2: Δομή ημιαγωγού τύπου n.
(Παπασάββα Π.,2010)

1.3.3.1. Γερμάνιο (Germanium)

Το Γερμάνιο είναι χημικό στοιχείο και συμβολίζεται με Ge. Το Γερμάνιο ανακαλύφθηκε το 1886 από τον Γερμανό Wickler. Για αρκετά χρόνια η παραγωγή του Γερμανίου γινόταν από ένα ορυκτό, το οποίο ήταν συγγενικό του αργύρου. Ωστόσο, με το πέρασμα τον χρόνων επιστήμονες πειραματιζόντουσαν και με άλλα συγγενικά ορυκτά του αργύρου. Έτσι στην Νότια Αφρική αντικαταστάθηκε με ένα συγγενικό ορυκτό του αργύρου που το ονόμασαν Γερμανίτη, ο οποίος περιέχει 6% γερμάνιο.

Το καθαρό γερμάνιο είναι υλικό σκληρό, εύθραυστο και έχει αγωγιμότητα 10 φορές μικρότερη της αγωγιμότητας του χαλκού. Το άτομο του γερμανίου περιέχει 32 ηλεκτρόνια, τα οποία κατανέμονται στις στιβάδες:

K: 2
L: 8
M: 18
N: 4



Σχήμα1.9: Δομή Γερμάνιο (Ge). [5]

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.9 η εξωτερική στιβάδα αποτελείται από τέσσερα ηλεκτρόνια, τα όποια είναι και αυτά που καθορίζουν το σθένος του στοιχείου. Συνέπεια λοιπόν, αυτών των τεσσάρων ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας, το γερμάνιο λέγεται τετρασθενές. Κάποια από τα βασικά τετρασθενή στοιχεία είναι τα κάτωθι:

- Πυρίτιο
- Μόλυβδος
- Κασσίτερος
- Άνθρακας

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι από τα τετρασθενή στοιχεία, ο μόλυβδος και ο κασσίτερος είναι αγωγοί, γιατί τα ηλεκτρόνια σθένους τους βρίσκονται μακριά του πυρήνα και ελευθερώνονται ακόμη και με την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντιθέτως ο άνθρακας είναι μονωτικό, γιατί τα ηλεκτρόνια σθένους είναι πιο κοντά του πυρήνα με αποτέλεσμα να έλκονται δυνατά και δεν γίνεται να κινηθούν ελεύθερα.

Το γερμάνιο και το πυρίτιο θεωρούνται από τους καλύτερους ημιαγωγούς στην φύση, διότι δεν συγκρατούν τα ηλεκτρόνια σθένους ούτε πολύ ισχυρά ούτε πολύ χαλαρά. Επιπλέον, για να γίνει χρήση του Γερμανίου πρέπει να καθαριστεί από όλες τις ξένες ουσίες. Η περιεκτικότητα σε ξένα άτομα δεν επιτρέπεται να είναι μεγαλύτερη του ενός ατόμου ανά ένα τρισεκατομμύριο άτομα Γερμανίου. Το γερμάνιο παρουσιάζεται σε κάποιες θερμοκρασίες σαν στερεό κρυσταλλικό σώμα. Σαν κρύσταλλος θεωρείται ένα σώμα, του οποίου τα άτομα σχηματίζουν κατά ομάδες κανονικά γεωμετρικά σχήματα και αποτελούν ένα δίκτυ σε όλη την έκταση της ύλης του στοιχείου. Το δίκτυ αυτό ονομάζεται κρυσταλλικό πλέγμα.

Σύμφωνα λοιπόν με τα όσα προαναφέρθηκαν το γερμάνιο στις συνηθισμένες θερμοκρασίες θεωρείται ως ημιαγωγός. Όμως σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 100 °C η αγωγιμότητα αυτού αυξάνει, το κρυσταλλικό πλέγμα δηλαδή οι χημικοί δεσμοί καταστρέφονται και το γερμάνιο μετατρέπεται, σε καλό αγωγό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η καταστροφή των Transistor σε υψηλές θερμοκρασίες.

Κάθε στοιχείο έχει την τάση να συμπληρώνει την εξωτερική στιβάδα με οχτώ ηλεκτρόνια. Εστί λοιπόν, κάθε άτομο γερμανίου παίρνει από κάθε διπλανό του άτομο ένα ηλεκτρόνιο και σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν όλα τα άτομα του Γερμανίου σχηματίσουν δεσμούς τότε δημιουργείται το κρυσταλλικό πλέγμα. Ο τρόπος που τακτοποιούνται τα άτομα του κρυστάλλου του γερμανίου είναι οι θετικοί πυρήνες βρίσκονται στο κέντρο και τα ηλεκτρόνια ενωμένα σε ζεύγη σχηματίζουν τους δεσμούς. (Παπασάββα Π.,2010)

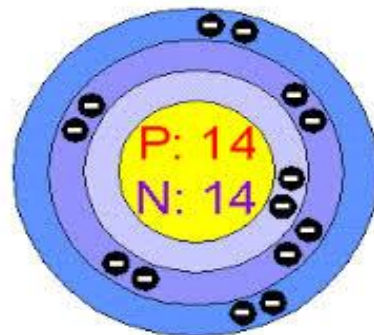
1.3.3.2. Πυρίτιο (Silicon)

Το πυρίτιο είναι χημικό στοιχείο, αμέταλλο και συμβολίζεται με Si. Στη φύση συναντάται με μορφή ενώσεων. Ο Μπερζέλιος το 1923 ήταν ο πρώτος που απομόνωσε το πυρίτιο ως άμορφο. Ωστόσο, ο Σάιντ Κλέρ Ντεβίλ το 1854 πέτυχε την παρασκευή του κρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο βρίσκεται στη φύση ενωμένο πάντα με το οξυγόνο (διοξείδιο) με την άμμο της θάλασσας και τον χαλαζία. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο είναι το πιο άφθονο υλικό στη γη.

Το κρυσταλλικό πυρίτιο εμφανίζεται με μορφή κανονικών οκτάεδρων, είναι γκρι και παρουσιάζει μεταλλική λάμψη. Το πυρίτιο, όπως και το γερμάνιο, είναι ημιαγωγό υλικό, αλλά όταν του αυξήσουμε την θερμοκρασία αυξάνεται και η αγωγιμότητά του.

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.10 το πυρίτιο είναι τετρασθενές με ατομικό αριθμό 14. Τα ηλεκτρόνια του ατόμου του πυριτίου κατανέμονται στις στιβάδες:

K: 2
L: 8
M: 4

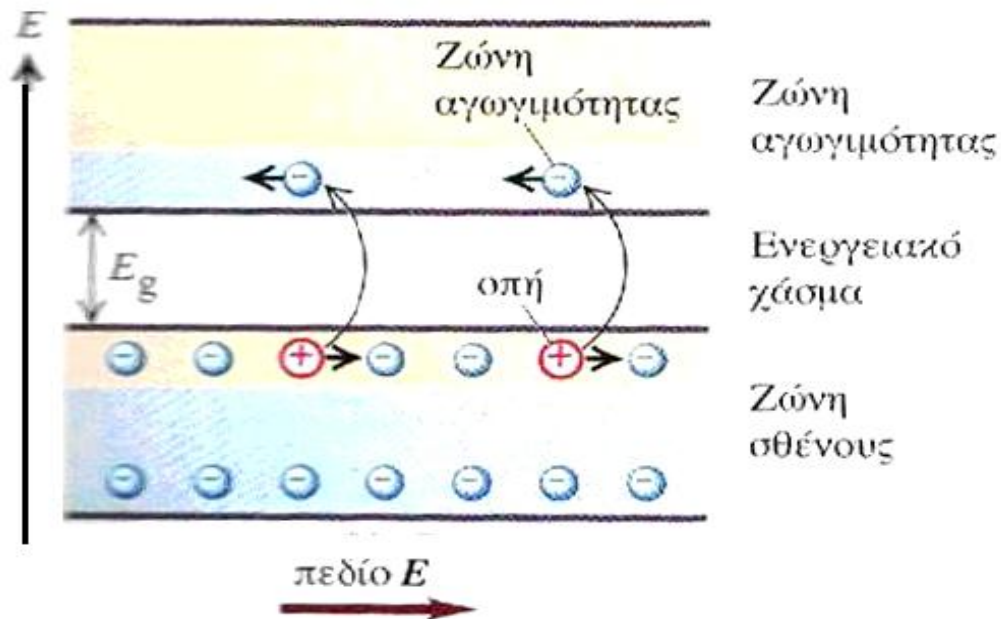


Σχήμα 1.10: Δομή Πυριτίου (Si). [5]

Κατά την διάρκεια των πειραματικών μελετών διαπιστώθηκαν κάποια ορισμένα προβλήματα εξευγενισμού δεν επέτρεψαν τη χρήση του πυριτίου τις πρώτες μέρες των ημιαγωγών. Έτσι με την πάροδο του χρόνου τα προβλήματα λύθηκαν και τα πλεονεκτήματα του πυριτίου το έκαναν αμέσως τον ημιαγωγό επιλογής. Χωρίς το πυρίτιο, τα μοντέρνα ηλεκτρονικά, οι επικοινωνίες και οι υπολογιστές δεν θα υπήρχαν. (Παπασάββα Π.,2010)

1.4. ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ (intrinsic semiconductors)

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί ορίζονται οι ημιαγωγοί κρύσταλλοι οι οποίοι είναι υψηλής καθαρότητας, χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το Πυρίτιο (Si) και το Γερμάνιο (Ge). Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών είναι η εξάρτηση της αγωγιμότητας απ την θερμοκρασία. Είναι γνωστό ότι ένας ημιαγωγός έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και οπών. Αυτό είναι αποτέλεσμα της παραγωγής ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών κατά ζεύγη της θερμικής ενέργειας. Το Διάγραμμα 1.2 είναι το ενεργειακό διάγραμμα.



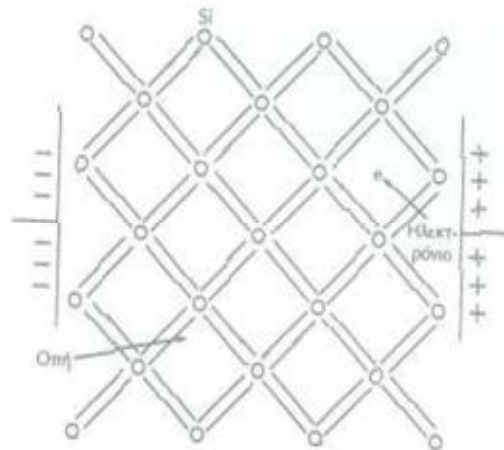
Διάγραμμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού.
(Παπασάββα Π.,2010)

Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι σε υψηλές θερμοκρασίες όπως είναι $T=0^{\circ}\text{K}$ και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η ζώνη αγωγιμότητας είναι εντελώς άδεια και η ζώνη σθένους πλήρως κατειλημμένη που σημαίνει ότι πρακτικά τα υλικά συμπεριφέρονται σαν μονωτές. Σε υψηλές θερμοκρασίες το υλικό παρουσιάζει αγωγιμότητα. Αυτό είναι αποτέλεσμα στο ότι ένας αριθμός ηλεκτρονίων διεγείρεται θερμικά και αποκτά την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να υπερπηδήσει το ενεργειακό χάσμα και να μεταφερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας

Η διεργασία αυτή παρουσιάζει την μερική διάσπαση ορισμένων δεσμών του υλικού και πλήρη αποδέσμευση των ηλεκτρονίων από τις θέσεις που κατείχαν αρχικά. Οπή (hole) λοιπόν ονομάζεται μία κενή θέση με θετικό φορτίο που δημιουργείται κατά την διάρκεια αποδέσμευσης ενός ηλεκτρονίου. Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια κατέχουν ενέργεια μεγαλύτερη από τα ηλεκτρόνια που είναι δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς και ανήκουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Ωστόσο, οι οπές και τα ηλεκτρόνια των δεσμών ανήκουν στη ζώνη σθένους. Επιπλέον, υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου τα ελεύθερα ηλεκτρόνια έλκονται από το θετικό ηλεκτρόδιο ενώ οι οπές από το αρνητικό ηλεκτρόδιο. (Χανιά Μ., 2004)

Παρατηρώντας το Σχήμα 1.11 διαπιστώνουμε ότι η κίνηση της οπής είναι η κίνηση των ηλεκτρονίων σθένους. Ακόμα, τα ηλεκτρόνια σθένους έχουν την δυνατότητα να ανταλλάσσουν θέσεις με την οπή με τέτοιο τρόπο ώστε να μετακινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι κάθε φορά που μια οπή κινείται από τη μια θέση στην άλλη ένα ηλεκτρόνιο σθένους μετακινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση.

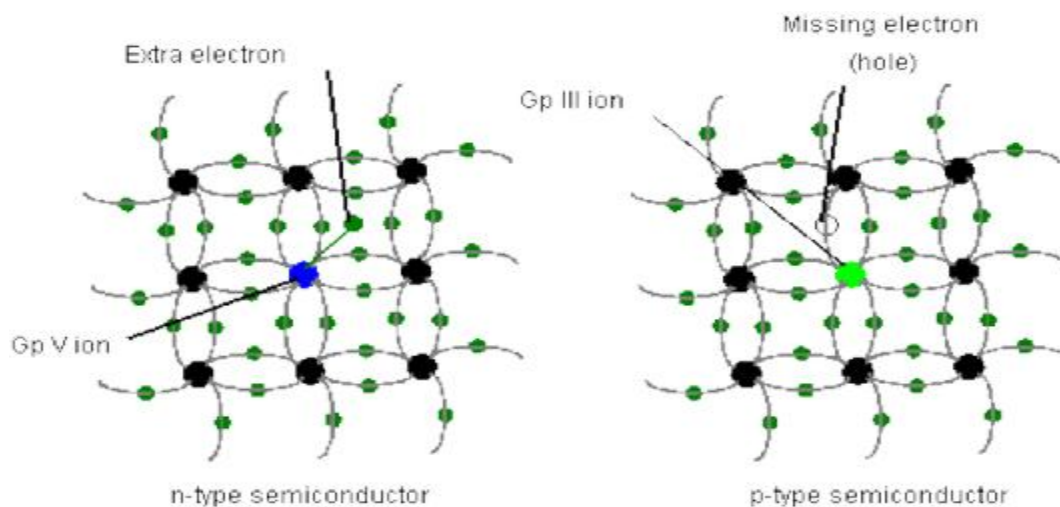
Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο ανεξάρτητα από την κίνηση των οπών. Είναι φυσικό ότι τα ελεύθερα Ηλεκτρόνια θα κινούνται με μεγαλύτερη ευκινησία από τις οπές. Η ευκινησία των διεγερμένων ηλεκτρονίων του πυριτίου (Si) στους 300°K είναι τριπλάσια της ευκινησίας των οπών ενώ του Γερμανίου (Ge) είναι διπλάσια. (Παπασάββα Π.,2010)



Σχήμα 1.11: Ροή ηλεκτρικού ρεύματος σε ενδογενή ημιαγωγό με μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. (Παπασάββα Π.,2010)

1.5. ΕΞΩΓΕΝΕΙΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ (Extrinsic semiconductors)

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί αποτελούνται από ένα πλήθος ελευθέρων φορέων το οποίο έχει την δυνατότητα να καθοριστεί εφόσον είναι δεδομένος ο ημιαγωγός και η θερμοκρασία του είναι καθορισμένη. Ωστόσο, στις ημιαγωγικές διατάξεις είναι απαραίτητη η δυνατότητα είτε να αυξάνεται το πλήθος και των δύο ειδών ελευθέρων φορέων, δηλαδή οπών και ηλεκτρονίων είτε να αυξάνεται μόνο του ενός είδους ανεξάρτητα με το ενεργειακό χάσμα και την θερμοκρασία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί στην περίπτωση που στο μητρικό πλέγμα του ημιαγωγού υπάρχουν ορισμένα είδη προσμίξεων είτε εσκεμμένα είτε όχι. Μια προγραμματισμένη προσθήκη προσμίξεων σε ένα ημιαγωγό ονομάζεται εμπλουτισμός (doping). (Χανιά Μ., 2004)



Σχήμα 1.12: Εξωγενείς ημιαγωγοί (Extrinsic semiconductors). [6]

Οι Εξωγενείς ημιαγωγοί είναι στερεά διαλύματα υποκατάστασης που μπορούν να δημιουργηθούν με την προσθήκη πρόσμειξης στοιχείων της III ή V ομάδας σε κρυστάλλους είτε Πυριτίου (Si) είτε Γερμανίου (Ge) υψηλής καθαρότητας. Επιπλέον, η αγωγιμότητα των εξωγενών ημιαγωγών εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων της πρόσμειξης και για μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών παραμένει σχεδόν σταθερή, σε αντίθεση με τους ενδογενείς ημιαγωγούς που η αγωγιμότητα τους επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. (Παπασάββα Π.,2010)

1.5.1. Ημιαγωγοί τύπου – n

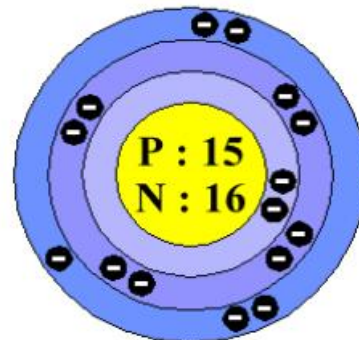
Σύμφωνα με τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ένας καθαρός κρύσταλλος ημιαγωγού είναι φτωχός αγωγός. Ωστόσο, μπορεί να γίνει καλύτερος αγωγός όταν βρεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργεί θερμικά ηλεκτρόνια. Όμως αυτή δεν είναι η μοναδική λύση για την δημιουργία αγωγιμότητας και ούτε μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις περιπτώσεις. Πειραματικές μελέτες κατέληξαν στην νοθεία όπου είναι μια διαδικασία πρόσθεσης άλλων υλικών σε ένα κρύσταλλο Πυριτίου.

Με αυτή την πρόσμιξη υπάρχει η δυνατότητα να αλλάζουν οι ηλεκτρικές ιδιότητες. Τα βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την νοθεία κατά την διάρκεια δημιουργίας ενός ημιαγωγού τύπου n είναι:

- Αρσενικό (As)
- Αντιμόνιο (Sb)
- Φώσφορος (P).

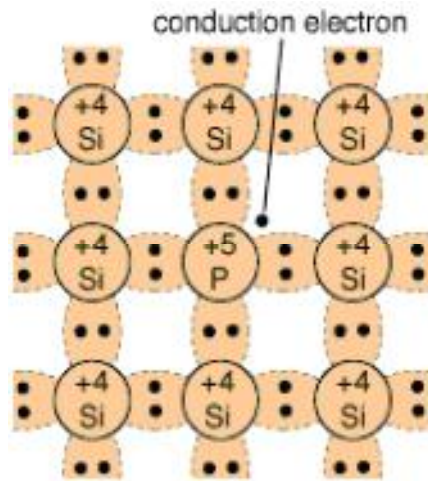
Τα προαναφερόμενα υλικό αυτό ονομάζονται και δότες γιατί κάθε άτομο του δίνει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στον κρύσταλλο.

Το φώσφορο διαφέρει πολύ από το πυρίτιο, η κυριότερη όμως διαφορά είναι ότι έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους. Για να υπάρξει η δυνατότητα να δημιουργηθεί ένας ημιαγωγός τύπου n ή αλλιώς ένας αρνητικά φορτισμένος κρύσταλλος πυριτίου θα πρέπει να γίνει πρόσμειξη ενός υλικού με 5e- στην εξωτερική του στοιβάδα όπως για παράδειγμα το φώσφορο (P). Στο σχήμα 1.13 απεικονίζεται η δομή του φώσφορου. Όταν ένα άτομο φώσφορου εισαχθεί μέσα στον κρύσταλλο πυριτίου θα έχει σαν αποτέλεσμα την εξασφάλιση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου.



Σχήμα 1.13: Δομή του φώσφορου (P).[5]

Όλα όσα προαναφέρθηκαν μπορούν να γίνουν κατανοητά από το Σχήμα 1.14. αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί των γειτονικών ατόμων του Πυριτίου δεσμεύουν τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους από το άτομο του φώσφορου, σαν να ήταν όλα άτομα πυριτίου. Σε αυτή την περίπτωση όμως υπάρχει ένα άτομο φωσφόρου. Έτσι το πέμπτο ηλεκτρόνιο σθένους του φώσφορου δεν μπορεί να σχηματίσει δεσμό και μένει ελεύθερο αφού δεν συνδέεται με τίποτε στον κρύσταλλο και φυσικά είναι πάρα πολύ εύκολο να μετακινηθεί και να δώσει φορείς ρεύματος. Το Πυρίτιο με μερικά άτομα φώσφορου γίνεται ημιαγωγός και στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 1.14: Εισβολή φώσφορου σε κρύσταλλο πυριτίου.
(Παπασάββα Π.,2010)

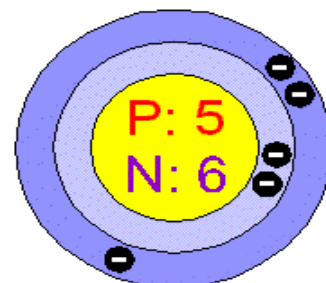
Όταν προστεθεί ένα υλικό νοθείας μειώνεται η αντίστασή του κρυσταλλικού Πυριτίου. Στην περίπτωση που προστίθεται υλικά νοθείας με πέντε ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια. Εφόσον τα ηλεκτρόνια έχουν αρνητικό φορτίο, λέμε ότι το υλικό αυτό είναι ημιαγωγός τύπου - n όπου το n σημαίνει αρνητικό (negative). (Schuler C., 2000 ; Παπασάββα Π.,2010)

1.5.2. Ημιαγωγοί τύπου – p

Η νοθεία μπορεί να γίνει και με άλλα υλικά. Το πυρίτιο όταν εμπλουτισθεί με μια τρισηνή πρόσμειξη καλείται ημιαγωγός τύπου – p ή αλλιώς θετικά φορτισμένος κρύσταλλος, διότι p σημαίνει θετικό (positive). Άτομα με τρία ηλεκτρόνια σθένους είναι τα εξής:

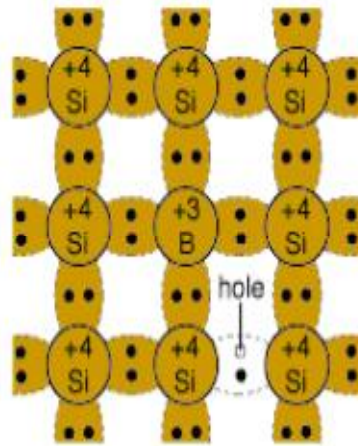
- Βόριο (B),
- Αργίλιο ή αλουμίνιο (Al)
- Ίνδιο (In)
- Γάλλιο(Ga).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα για την κατανόηση των όσων προαναφέρθηκαν είναι ένα άτομο Βορίου (B) που έχει 3e⁻ στην εξωτερική του στοιβάδα εισαχθεί σε κρύσταλλο πυριτίου, τότε ένα άλλου τύπου ρεύμα μπορεί να προκύψει. Η δομή του Βορίου (B) απεικονίζεται στο Σχήμα 1.15.



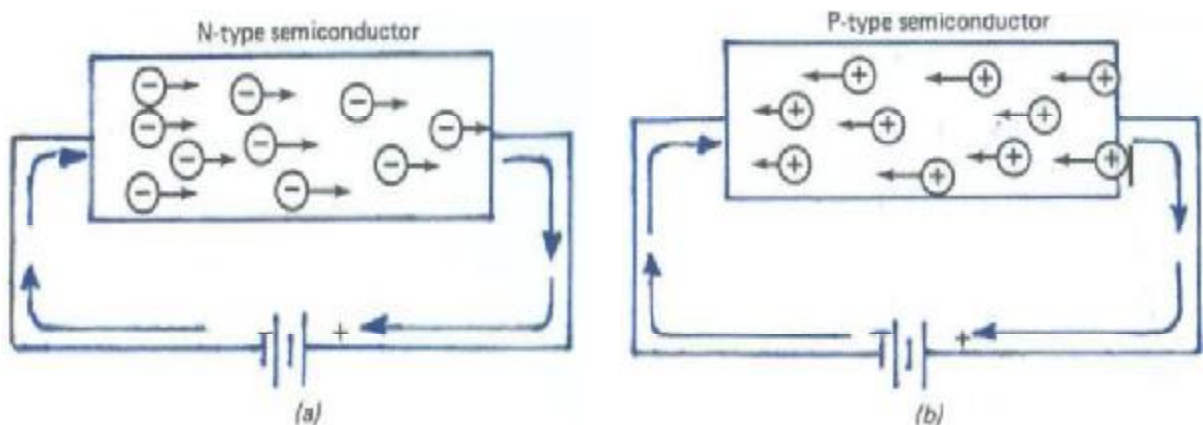
Σχήμα 1.15: Δομή του Βορίου (B)
[5]

Στο Σχήμα 1.16 απεικονίζεται ένας ομοιοπολικός δεσμός με γειτονικά άτομα πυριτίου δεν μπορεί να σχηματισθεί. Δημιουργείται λοιπόν μια οπή ή έλλειψη ηλεκτρονίου. Η οπή σημειώνεται σαν θετικό φορτίο, εφόσον είναι δυνατόν να έλξη ή να αισθανθεί ένα ηλεκτρόνιο. Το βόριο είναι γνωστό σαν λήπτης νοθείας. Κάθε άτομο βορίου στον κρύσταλλο θα δημιουργήσει μια οπή η οποία είναι δυνατόν να έλξη ένα ηλεκτρόνιο.



Σχήμα 1.16: Εισβολή βορίου σε κρύσταλλο πυριτίου.
(Παπασάββα Π.,2010)

Οι οπές συμπεριφέρονται σαν φορείς ρεύματος. Σε ένα αγωγό ή n – τύπου ημιαγωγό οι φορείς είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν να τεθούν σε κίνηση με την εφαρμογή τάσης και να μετατοπιστούν προς το θετικό ακροδέκτη. Στον p – τύπου ημιαγωγό οι οπές κινούνται προς τον αρνητικό ακροδέκτη της πηγής τάσης. Το ρεύμα των οπών είναι ίσο με το ρεύμα των ηλεκτρονίων αλλά αντίθετης διεύθυνσης. Στο σχήμα 1.17 φαίνεται η διαφορά μεταξύ n και p – τύπου ημιαγωγών. (Schuler C., 2000 ; Παπασάββα Π.,2010)



Σχήμα 1.17: Αγωγιμότητα σε πυρίτιο τύπου - n.

- a) Οι φορείς είναι τα e- που κινούνται προς το θετικό ακροδέκτη της πηγής.
 - b) Οι φορείς είναι οι οπές οι οποίες κινούνται προς το αρνητικό ακροδέκτη της πηγής.
- (Schuler C., 2000)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

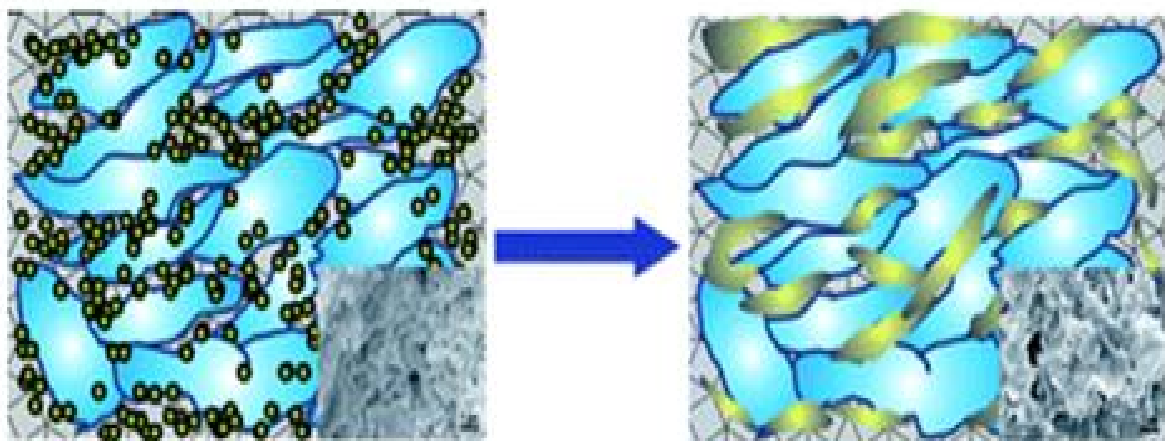
2.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Με το πέρασμα των χρόνων και την ανάπτυξη της τεχνολογίας οι ημιαγωγοί έχουν σημαντικό ρόλο στην κατασκευή των ηλεκτρικών διατάξεων, διότι βασίζονται στην χρήση τους. Στο πρώτο κεφάλαιο αναπτύξαμε ότι οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, τα transistors κ.ά κατασκευάζονται βάση των ημιαγωγών. Πειραματικές μελέτες πραγματοποιούνται από το 1950 για τη χρήση οργανικών μορίων στην κατασκευή ημιαγωγών. Το 1980 πραγματοποιούνται οι πρώτες εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών με τις οθόνες υγρών κρυστάλλων και τα τρανζίστορ FETs.

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια αυξημένη ζήτηση για την ανάπτυξη υβριδικών διατάξεων, δηλαδή τον συνδυασμό ανόργανων και οργανικών υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι σύνθετες δομές αποτελούμενες από αγωγίμα πολυμερή και νανοσωματίδια. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας υλικών, η οποία σε συνέργεια με τη νανοτεχνολογία έχει την δυνατότητα την ανάπτυξη υλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες και την πολύπλευρη χρησιμότητα των υλικών αυτών αφού χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε ενεργειακές εφαρμογές αλλά και σε ήδη εμπορικές διατάξεις εκπομπής φωτός. Η ενσωμάτωση των υβριδικών υλικών σε οργανικές (ή απλά πλαστικές) φωτοβολταϊκές διατάξεις φαίνεται να αποτελεί μία ιδιαίτερα υποσχόμενη προσέγγιση, λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει η τεχνολογία αυτή.

Πλεονέκτημα αυτών των ηλεκτρικών διατάξεων είναι:

- Χαμηλό κόστος
- Απλή διαδικασία παρασκευής τους
- Ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διαστάσεις, ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα
- Δυνατότητα επιλογής βασικών χαρακτηριστικών τους (φάσμα απορρόφησης).



Εικόνα 2.1: Σύνθετη δομή αποτελούμενη από αγωγίμα πολυμερή και νανοσωματίδια.[8]

2.2. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ - ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

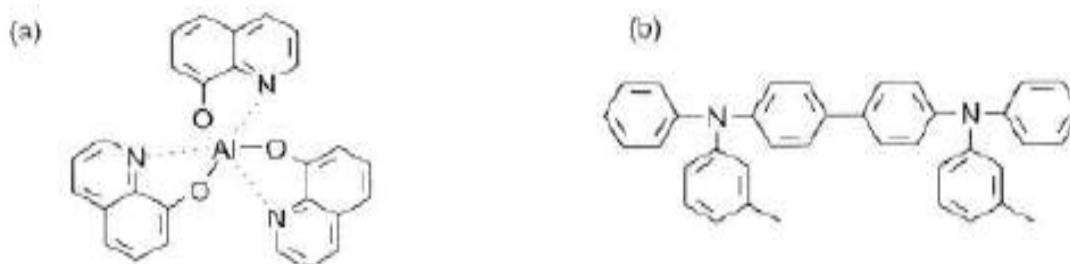
Οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι τα νέα μόρια με βάση τον άνθρακα που έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με πιο συμβατικά ημιαγωγικά υλικά όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο. Θεωρείται ότι είναι ένα από τα σπουδαιότερα ερευνητικά θέματα των ημερών διότι οι πρακτικοί και υψηλών επιδόσεων οργανικοί ημιαγωγοί θα ανοίξουν ολόκληρες νέες κατηγορίες μελλοντικών ηλεκτρονικών συσκευών.

Για την κατανόηση των όσων προαναφέρθηκαν μπορούμε να φανταστούμε ένα ψηφιακό χαρτί που έχει μέγεθος βιβλίου και θα έχει την δυνατότητα αναδίπλωσης μέχρι να χωρά σε ένα πορτοφόλι ή στην τσέπη μας. Ακόμα τα φύλλα με φωτοβολταϊκά κύτταρα τα οποία θα είναι πάμφθηνα διότι θα παράγονται στην ουσία από ink-jet εκτυπωτές αλλά και άλλα συστήματα όπως είναι οι οθόνες οι οποίες έχουν υπόστρωμα το γυαλί.

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

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

Οι τυπικές δομές μικρομορίων διακρίνονται στην Εικόνα 2.1 και είναι οι κάτωθι:

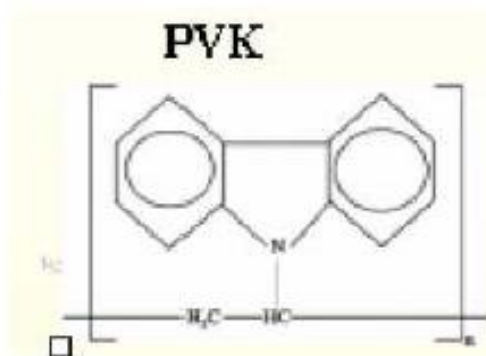


a) Το Alq₃ άγει ηλεκτρόνια (n-type) (ETL) και εκπέμπει φως πράσινου χρώματος (EML).

b) Το TPD (diamine) άγει οπές (HTL).

Σχήμα 2.1: Τυπικές δομές μικρομορίων (Παπασάββα Π.,2010)

Επιπλέον το PVK είναι ένα αγωγίμο συζευγμένο πολυμερές που εκπέμπει στην μπλε περιοχή του φάσματος.



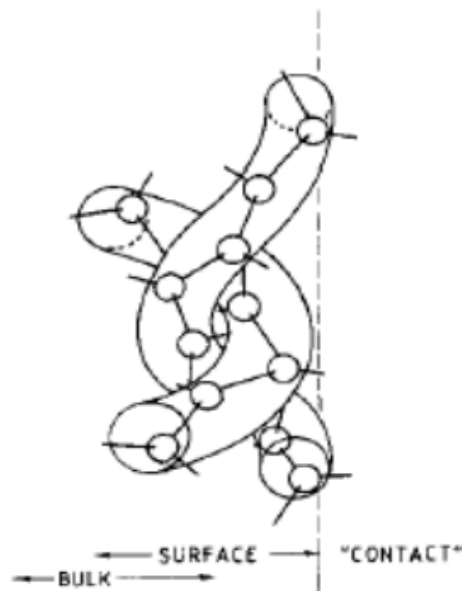
Σχήμα 2.2: Αγωγίμο συζευγμένο πολυμερές (Παπασάββα Π.,2010)

Τα συζυγή πολυμερή ή αλλιώς οργανικοί ημιαγωγοί συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές διατάξεις αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντριση (spin coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που λειτουργούν σε θερμοκρασίες δωματίου. (Παπασάββα Π.,2010)

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι είναι ότι η ιδανική επιφάνεια ενός πολυμερούς διαφέρει κατά πολλούς τρόπους από αυτή των ανόργανων ημιαγωγών διότι:

- Η πολυμερική επιφάνεια, όπως και το εσωτερικό, μπορεί να είναι από μερικώς πολυκρυσταλλική έως και άμορφη.
- Οι πολυμερικές αλυσίδες είναι μακριές, εύκαμπτες και περιπλέκονται μεταξύ τους.

Η επιφάνεια που σχηματίζουν αποτελείται από καμπύλα μέρη του πολυμερούς και ίσως και κάποια άκρα του. Στο συνέχεια απεικονίζεται μια άποψη της επιφάνεια ενός πολυμερούς.



Σχήμα 2.3: Επιφάνεια πολυμερούς. (Πετράκη Φ., 2008)

Λόγω διαφόρων φαινομένων στην επιφανειακή ενέργεια που έχουν διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες κάποιες εμφανίζουν τάση να προσανατολίζονται προς τα έξω της επιφάνειας ενώ άλλες προς τα μέσα. Ωστόσο, η περιοχή που ονομάζουμε ως επιφάνεια είναι δύσκολο να προσδιοριστεί επακριβώς και μπορεί να κυμαίνεται από 1 Å έως το μήκος μιας τυπικής ακτίνας ενός βρόγχου πολυμερικής αλυσίδας που είναι της τάξης των 100 με 1000 Å.

Στην επιφάνεια ενός ανόργανου ημιαγωγού η τρισδιάστατη περιοδικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος διακόπτεται απότομα, κάτι που δεν παρατηρείται στις πολυμερικές επιφάνειες. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι δεν εμφανίζονται σπασμένοι ή ελλιπείς δεσμοί στις επιφάνειες των πολυμερών. Οι επιφάνειες των ανόργανων και οργανικών υλικών παρουσιάζουν αρκετές διαφορές μεταξύ τους στην δομή αλλά και στη συμπεριφορά τους.

Στις πραγματικές πολυμερικές επιφάνειες παρατηρούνται τα κάτωθι:

- Οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται σε κάποια πολυμερή βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια
- Η χημική ενεργότητα ίσως είναι διαφορετική στην επιφάνεια εξαιτίας ότι κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες αποκτούν ορισμένο προσανατολισμό στην επιφάνεια
- Η επιφάνειες οξειδώνονται (σκόπιμα ή κατά λάθος)
- Στις πολυμερικές επιφάνειες γίνεται να εμφανιστούν ακόρεστοι δεσμοί μέσω χημικής επεξεργασίας ή κατά την δημιουργία του πολυμερούς. (Τσικριτζής Δ., 2010)

Συμφωνά των όσων προαναφέρθηκαν τα πολυμερικά υλικά συνδυάζουν τα εξής:

- Û Χαμηλό κόστος
- Û Ευκολία παρασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες,
- Û Καλές μηχανικές ιδιοότητες
- Û Εύκολης μεταβολή των ιδιοτήτων τους
- Û Δίνουν τη δυνατότητα στους οργανικούς ημιαγωγούς να χρησιμοποιούνται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας τους συνήθεις ημιαγωγούς.

Επιπλέον, αναφερόμαστε ποία σε εύκαμπτα υλικά με πολύ μικρό βάρος καθώς επίσης και για πολυμορφικά υλικά που δεν προσφέρουν μόνο πολύπλοκες γεωμετρίες αλλά και εξοικονόμηση χώρου. Τέλος ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα αυτών είναι η δυνατότητα ανακύκλωσης των συσκευών ενώ παρουσιάζουν και καλύτερη αντοχή σε θραύση / κρούση. (Παπασάββα Π.,2010)

2.2.1. Είδη αγώγιμων πολυμερών

Η γενική εντύπωση που υπάρχει για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών είναι ότι τα υλικά αυτά είναι κατ' εξοχήν μονωτικά . Πράγματι τα περισσότερα κοινά πολυμερή είναι μονωτές και συχνά χρησιμοποιούνται για αυτόν ακριβώς το λόγο. Η ιδιότητα αυτή όμως δεν χαρακτηρίζει όλα τα πολυμερή και υπάρχουν σημαντικές κατηγορίες πολυμερών που παρουσιάζουν ιοντική ή ηλεκτρονική αγωγιμότητα.

Οι βασικές κατηγορίες ημιαγώγιμων πολυμερών είναι:

Ø Πολυμερή ως αγωγοί ιόντων (*Ionically Conducting Polymers*)

Σε αυτή την κατηγορία τα πολυμερή ονομάζονται ιονομερή ή πολυμερικοί ηλεκτρολύτες. Η αγωγιμότητάς τους προκαλείται λόγω μεταφοράς ιόντων. Το πλεονέκτημα τους είναι ότι έχουν την δυνατότητα να επεξεργάζονται εύκολα και είναι διαθέσιμα. Ωστόσο, η αγωγιμότητά τους είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην υγρασία. Επιπλέον, παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εμπορικών ηλεκτρονικών εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων και των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, των κελιών καυσίμων και των πολυμερικών συσκευών που εκπέμπουν φως.

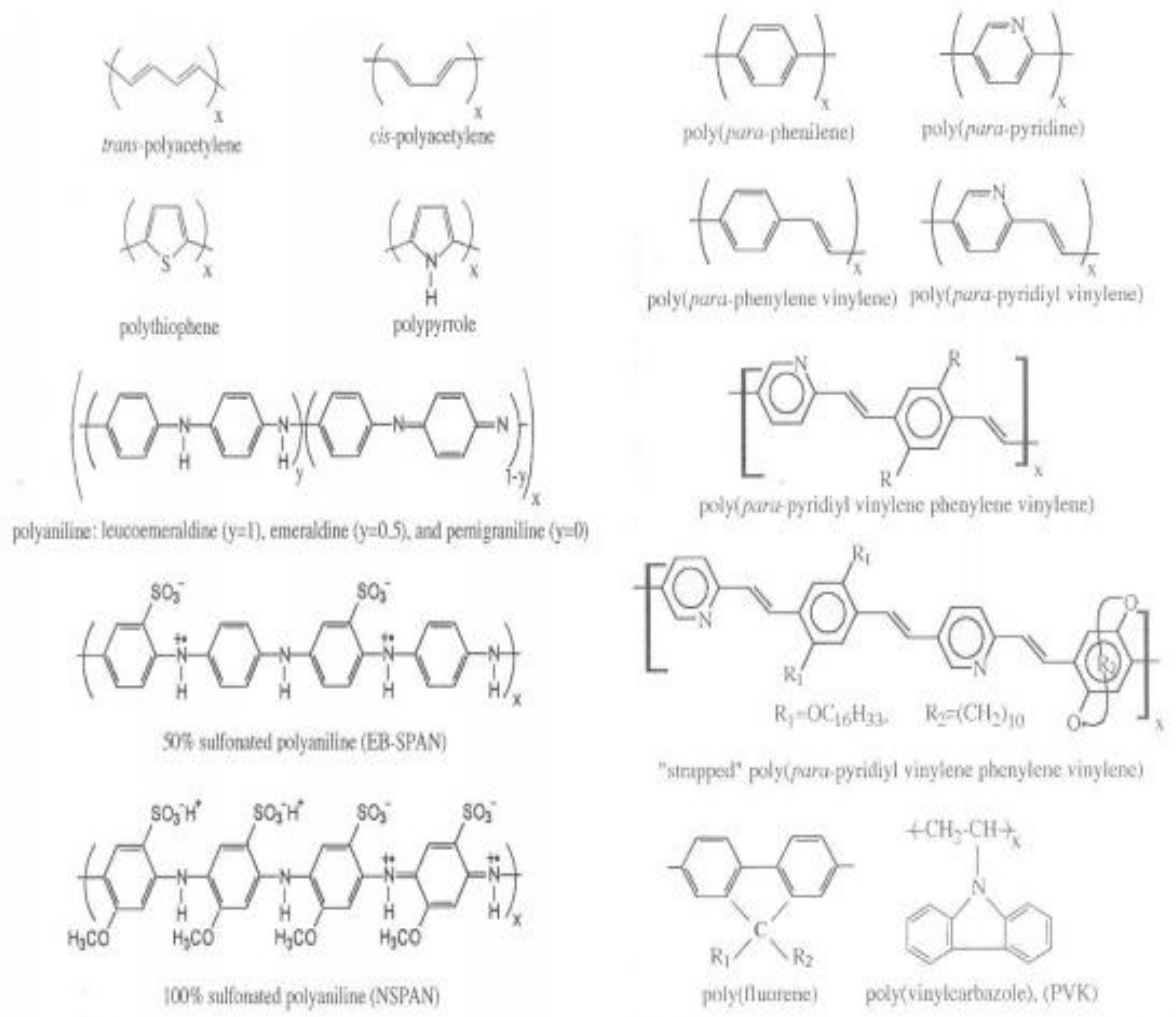
Ø Συζευγμένα πολυμερή (Conjugated Polymers)

Τα συζευγμένα 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. Στην περίπτωση που πραγματοποιηθεί η διαδικασία νόθευσης (doping) έχουν την δυνατότητα να αυξήσουν την αγωγιμότητα τους σε υψηλά επίπεδα. Η πολυανιλίνη και η τροποποιημένη πολυανιλίνη χρησιμοποιούνται συνήθως ως αγώγιμα συμπληρώματα. Οι εφαρμογές τους εντοπίζονται στα πλαστικά ηλεκτρονικά.

Ø Πολυμερή ως μεταφορείς φορτίου (Charge transport polymers)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα πολυμερή που η αγωγιμότητα τους 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. (Κωστής Ι., 2013)

Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων πολυμερών διακρίνονται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.4: Χαρακτηριστικά παραδείγματα αγώγιμων/ημιαγώγιμων πολυμερών. (Κωστής Ι., 2013)

2.2.2. Επισκόπηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των πολυμερών

Για να γίνει ηλεκτρικά αγωγίμο ένα πολυμερές θα πρέπει να αποκτήσει κάποιες ιδιότητες των μετάλλων. Θα πρέπει δηλαδή, τα ηλεκτρόνια του να είναι ελεύθερα για να μετακινούνται και όχι να είναι δεσμευμένα στα άτομα. Η προϋπόθεση αυτού είναι να αποτελείται από εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς, που ονομάζονται συζυγιακοί διπλοί δεσμοί.

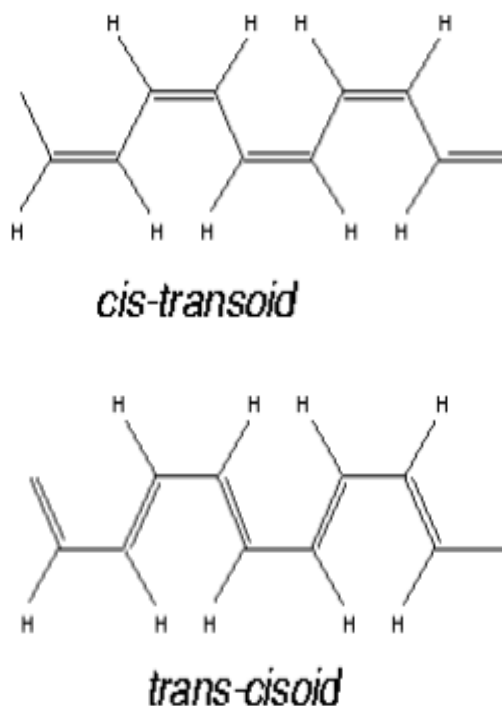
Ωστόσο, δεν είναι αρκετή η ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών. Διότι, για να γίνει ηλεκτρικά αγωγίμο το πλαστικό απαιτείται απομάκρυνση (οξειδωση) ή πρόσληψη (αναγωγή) ηλεκτρονίων, διαδικασία γνωστή ως νόθευση (doping). Με αυτή την διαδικασία η αλυσίδα γίνεται ηλεκτρικά ασταθής.

Στην περίπτωση που εφαρμοστεί μια 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.

Για την κατανόηση όλων αυτών μπορεί να γίνει χρήση ενός ακόμα παραδείγματος. Έτσι χρησιμοποιούμε το αιθυλένιο με σκοπό να υπάρχει μια ποιοτική εικόνα της ηλεκτρικής δομής τους. Στο Σχήμα 2.5 παρίσταται η δημιουργία των δύο μοριακών τροχιακών π και π^* 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.

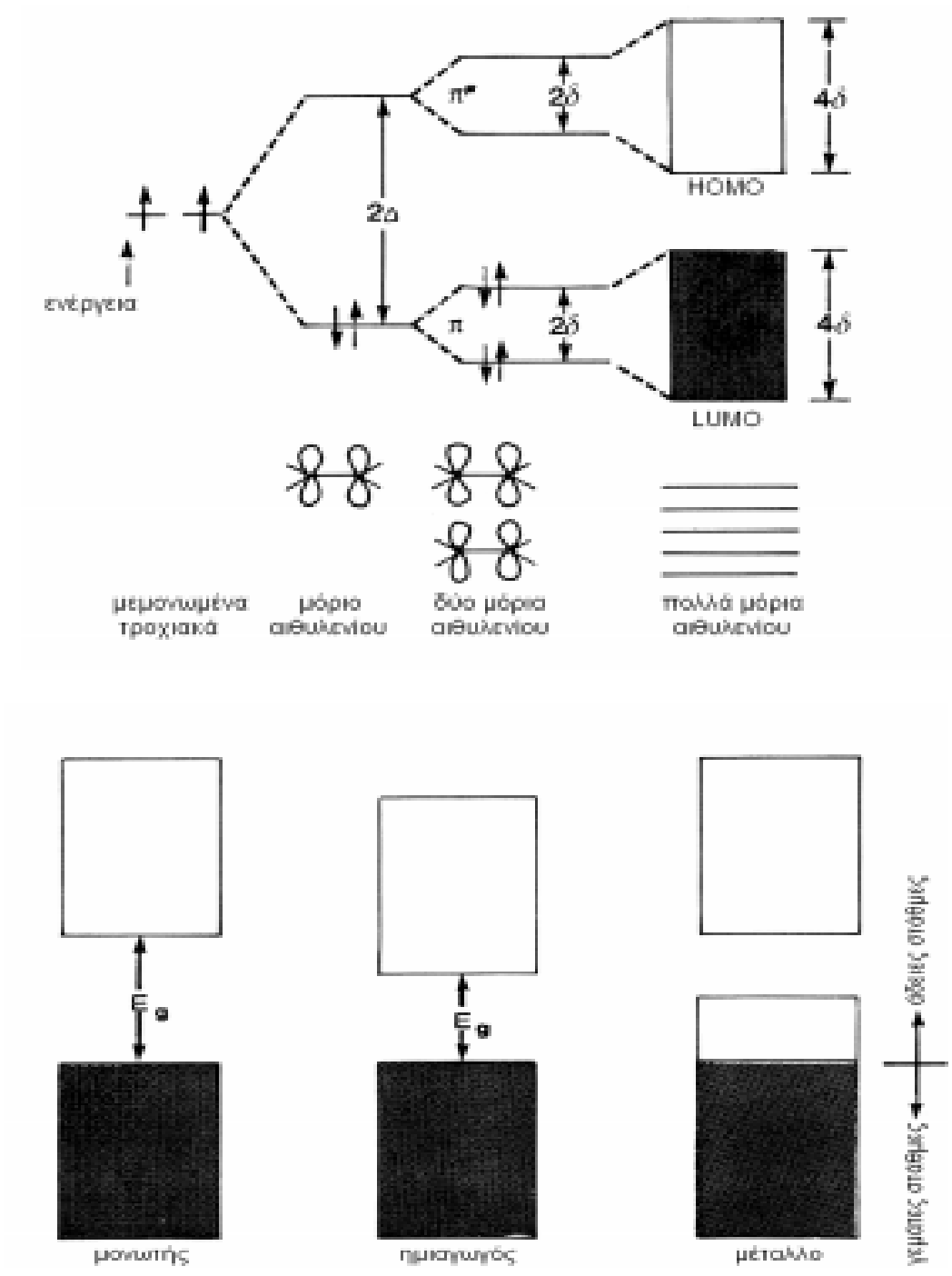
Θεωρούνται δύο μόρια αιθυλενίου τοποθετημένα σε πολύ κοντινή απόσταση και δείχνεται ποιοτικά η αλληλεπίδραση των αντίστοιχων τροχιακών που οδηγεί στη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων. Αν θεωρήσει κανείς ότι τοποθετούνται πολύ περισσότερα μόρια σε μικρή απόσταση ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών τους μπορεί να φανταστεί ότι θα δημιουργηθούν ενεργειακά επίπεδα πολύ κοντά το ένα στο άλλο και θα σχηματισθούν δύο ζώνες, μία από τα τροχιακά π και μία από τα τροχιακά π^* . Το Σχήμα 2.6 δίνει έτσι μία ποιοτική εξήγηση για το πώς θα δημιουργηθούν ενεργειακές ζώνες σε ένα μοριακό σύστημα που μοιάζει με το πολυακετυλένιο.

Η αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου όμως μπορεί να αυξηθεί παρά πολύ αν αναχθεί ή οξειδωθεί. Στο Σχήμα 2.7 διακρίνεται 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 πολάρνιο και στην περίπτωση που συζητάμε αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός ριζικού ανιόντος.

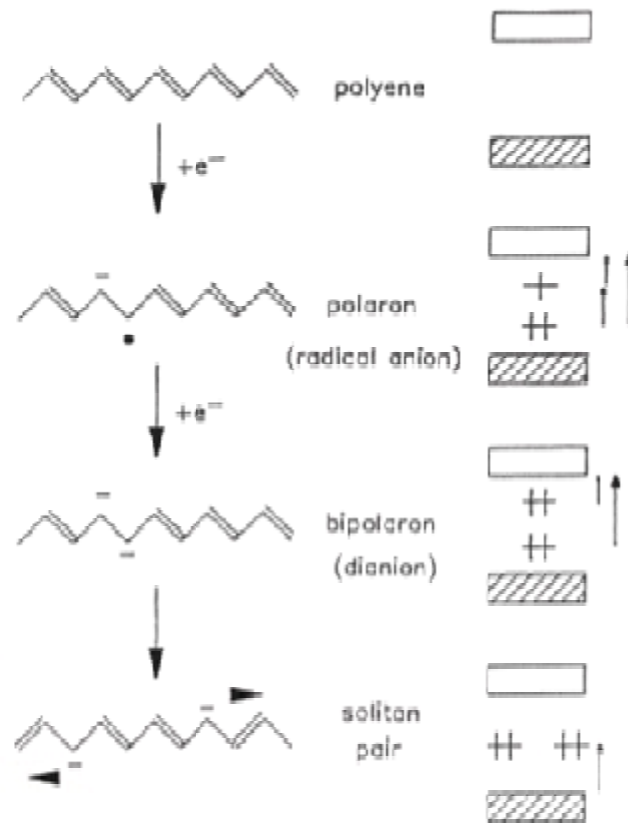


Σχήμα 2.5: Πολυακετυλένιο cis και trans δομής (Κωστής Ι., 2013)

Στην ίδια περιοχή μπορεί να εντοπισθεί και δεύτερο ηλεκτρόνιο και τότε λέμε ότι σχηματίζεται διπολαρόνιο. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω, δηλαδή η δημιουργία πολαρονίων και διπολαρονίων θα υπήρχε και αν αντί αναγωγής του πολυμερούς υπήρχε οξείδωση. (Κωστής Ι., 2013)



Σχήμα 2.6: Οι αρχές της θεωρίας ζωνών. Οι σκούρες περιοχές αντιστοιχούν σε ζώνες κατειλημμένες πλήρως από ηλεκτρόνια και οι άσπρες σε ζώνες διαθέσιμες για ηλεκτρόνια. (Τσικριτζής Δ., 2010)

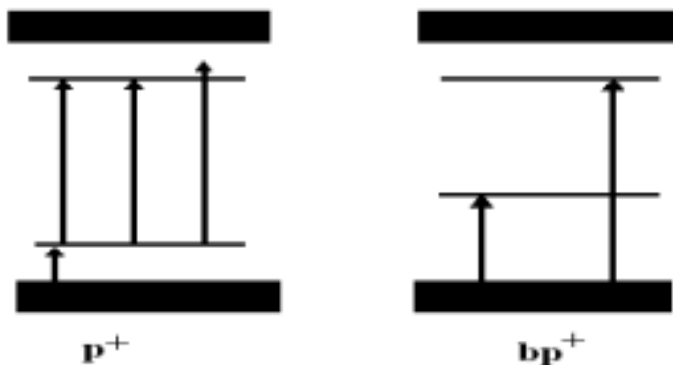


Σχήμα 2.7: Αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή του trans πολυακετυλενίου κατά την σταδιακή αναγωγή του. (Κωστής Ι., 2013)

2.2.3. Φωταύγεια οργανικών υλικών

Η δημιουργία ενεργειακών επιπέδων εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς δίνει την δυνατότητα για μια σειρά οπτικές μεταπτώσεις. Στο Σχήμα 2.8 απεικονίζονται οι δυνατές μεταπτώσεις στην περίπτωση ενός θετικού πολαρονίου και ενός θετικού διπολαρονίου.

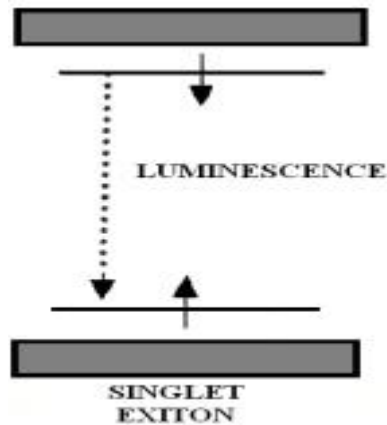
Οι μεταπτώσεις αυτές είναι σχετικά μικρής ενέργειας και συνήθως λαμβάνουν χώρα με απορρόφηση ορατού φωτός για αυτό και τα συνήθη αγώγιμα πολυμερή είναι έγχρωμα. Επιπλέον, πραγματοποιούνται μικρές αλλαγές στη δομή του πολυμερούς, όπως προσθήκες πλευρικών ομάδων θα αλλάζουν τις θέσεις των ενεργειακών επιπέδων και επομένως το μήκος κύματος των απορροφήσεων αυτών.



Σχήμα 2.8: Δυνατές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις σε θετικό πολαρόνιο και θετικό διπολαρόνιο. (Κωστής Ι., 2013)

Η διέγερση ηλεκτρονίων στα εντός του ενεργειακού χάσματος επίπεδα δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις που ονομάζονται εξιτόνια όπως αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 2.7 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 2.9: Δημιουργία εξιτονίου σε αγώγιμο πολυμερές (Κωστής Ι., 2013)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

3.1. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

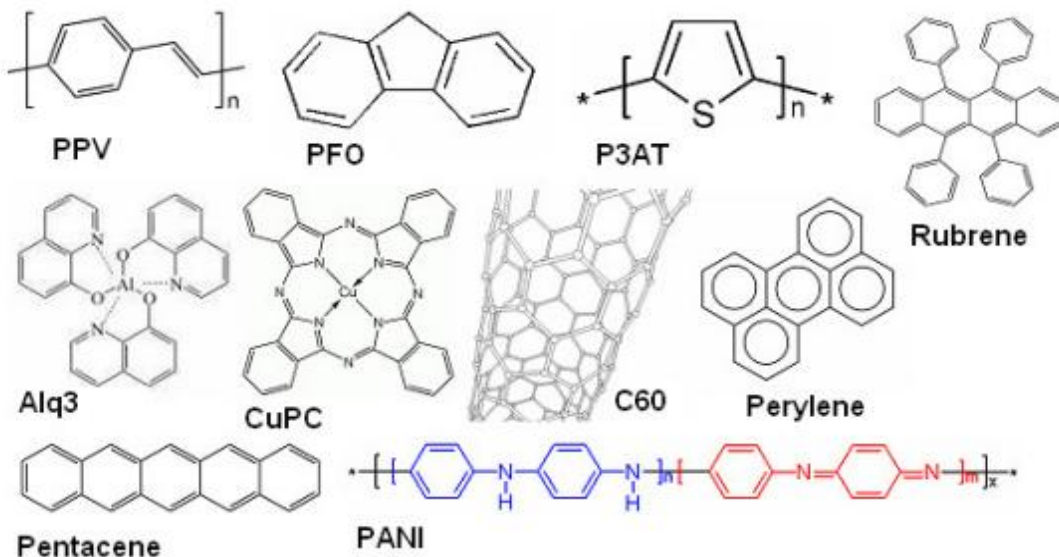
Τα πολυμερικά υλικά αναπτύσσονται σε υμένια από διάλυμα με τη μέθοδο της εναπόθεσης με σταγόνα, με περιστροφή ή με την τεχνική της εκτύπωσης (drop casting, spin coating, printing techniques), ενώ υμένια μικρών οργανικών μορίων αλλά και των μονομερών από τα οποία συντίθενται τα πολυμερή παρασκευάζονται με τήξη ή με εξάχνωση. Στα πειράματα που πραγματοποιούνται με σκοπό τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών αλλά και των διεπιφανειών που αυτά δημιουργούν με ανόργανα υποστρώματα, επιλέγονται τα μονομερή μόρια των πολυμερών ή μικρά οργανικά μόρια τα οποία είναι εύκολο να εξαχνωθούν σε συνθήκες υπερυψηλού κενού με σκοπό την παρασκευή υπέρλεπτων υμενίων με υψηλή καθαρότητα.

Παρακάτω αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά μόρια οργανικών υλικών τα οποία αποτελούν αντικείμενο εκτενούς μελέτης και ήδη εφαρμόζονται στη μικροηλεκτρονική:

- ▼ *Poly(para-phenylenevinylene) (PPV)*: Είναι το πρώτο αγώγιμο πολυμερές που εφαρμόστηκε σε OLEDs. Οι αξιόλογες οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν ικανό για εφαρμογές ως ενεργό κανάλι και σε άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως τρανζίστορ και ηλιακά στοιχεία.
- ▼ *Polyfluorene (PFO)*: Έχει τη μορφή άοσμων λευκών κρυσταλλιτών, είναι φθορίζον υλικό, αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, εφαρμόζεται ως φωτοεκπομπός σε OLEDs και συμπολυμερή του εξετάζονται για εφαρμογή σε ηλιακά στοιχεία.
- ▼ *Poly(3-alkylthiophene) (P₃AT)*: Ανήκει στα πολυθειοφαίνια (PTs) των οποίων η αγωγιμότητα βελτιώνεται σημαντικά με προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων στις ηλεκτρονιακές τους καταστάσεις, γι'αυτό και ονομάζονται συνθετικά μέταλλα (synthetic metals). Επίσης οι οπτικές τους ιδιότητες καθορίζονται σημαντικά από την παρουσία απεντοπισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων και επηρεάζονται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και την επίδραση εξωτερικού δυναμικού. Οι μεταβαλλόμενες ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες καθιστούν αυτά τα υλικά ελκυστικά για εφαρμογές σε ηλεκτρονικούς αισθητήρες, τρανζίστορ, διόδους, ηλιακά στοιχεία, φωτοχημικούς αντιστάτες και μπαταρίες.
- ▼ *Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃)*: Εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές και αποτελεί το πρώτο υλικό που εφαρμόστηκε σε OLEDs το 1987 και αργότερα σε τρανζίστορ. Είναι το πρώτο υλικό στο οποίο παρατηρήθηκε ότι με αλλαγή των υποκαταστατών στους δακτυλίους του μορίου του μεταβάλλονται οι φωτοαγώγιμες ιδιότητές του και επηρεάζεται η λειτουργία της διάταξης, όπου αυτό εφαρμόζεται.
- ▼ *Fullerene (C₆₀)*: Τα φουλλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 και είναι μόρια αποτελούμενα εξολοκλήρου από άνθρακα με δομή κοίλης σφαίρας, ελλειπμοειδούς ή σωλήνα (γνωστοί και ως νανοσωλήνες, nanotubes). Το C₆₀ λειτουργεί ως δέκτης

ηλεκτρονίων σε διατάξεις με κανάλια οργανικών μορίων όπως είναι το PPV και τα παράγωγά του, όπου παρατηρείται ότι διευκολύνεται η μεταφορά του επαγόμενου φορτίου βελτιώνοντας την απόδοση της διάταξης.

- ▼ **Pentacene:** Ανήκει στην ομάδα των oligoacenes (athracene, tetracene, pentacene), είναι ένα μόριο πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των καλών ιδιοτήτων του στη διαδικασία μεταφοράς φορέων φορτίου. Αναπτύσσεται ομοιόμορφα σε υπέρλεπτα υμένα, ενώ με τη μέθοδο της εναπόθεσης με εξάχνωση σε κενό παράγονται υπερκαθαρά υμένα του ολιγομερούς αυτού τα οποία και χρησιμοποιούνται σε διατάξεις μικροηλεκτρονικής (τρανζίστορ, ηλιακά στοιχεία).
- ▼ **Perylene - Παράγωγό του είναι το PTCDA (3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic dianhydride):** Είναι ένα καφέ στερεό που παρουσιάζει μπλε φθορισμό και χρησιμοποιείται σε OLEDs. Παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στα 434 nm και χαμηλή υδατοδιαλυτότητα (1.2×10^{-5} mmol/l) όπως άλλωστε και η πλειοψηφία των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων.
- ▼ **Rubrene (5,6,11,12-Tetraphenyltetracene):** Είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας κόκκινου χρώματος σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης, που χρησιμοποιείται ως οργανικός ημιαγωγός σε διόδους, τρανζίστορ και αισθητήρες. Το ρουμπρένιο είναι ο οργανικός ημιαγωγός με την μεγαλύτερη ευκινησία φορέων φορτίου ($\sim 30 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ σε RT) που έχει αναφερθεί για εφαρμογή σε FET.
- ▼ **Polyaniline (PANI):** Εμφανίζεται σε ενώσεις με πολυακετυλένια και πολυπυρόλες. Η καθαρή πολυανιλίνη έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα 100 S/cm ενώ η τιμή αυτή μεταβάλλεται από 10-10 μέχρι 10 S/cm ανάλογα με την διαδικασία παρασκευής που ακολουθείται. (Τσικριτζής Δ., 2010)



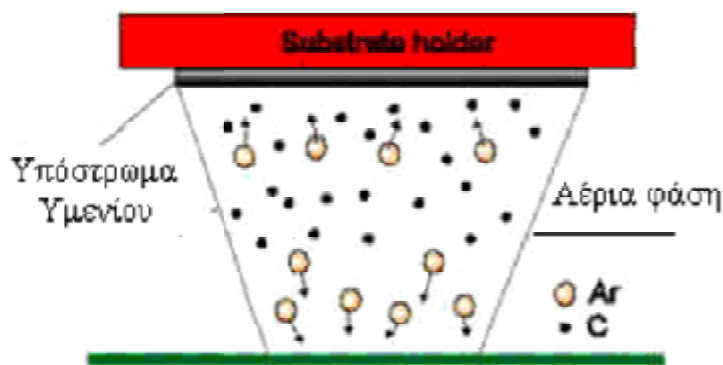
Σχήμα 3.1:Μοριακοί τύποι διάφορων μοριακών μορίων.
(Τσικριτζής Δ., 2010)

3.1.1. Υμένια

Στο παραπάνω εδάφιο αναφερόμαστε ότι να πολυμερικά υλικά αναπτύσσονται σε λεπτά υμένια. Σαν λεπτό υμένιο ορίζεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού - εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού όπου 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 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. 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 (nanostructure materials) (Κωστής Ι., 2013)



Σχήμα 3.2: Εναπόθεση λεπτού υμενίου πάνω σε επίπεδο υπόστρωμα (Κωστής Ι., 2013)

3.1.1.1. 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.

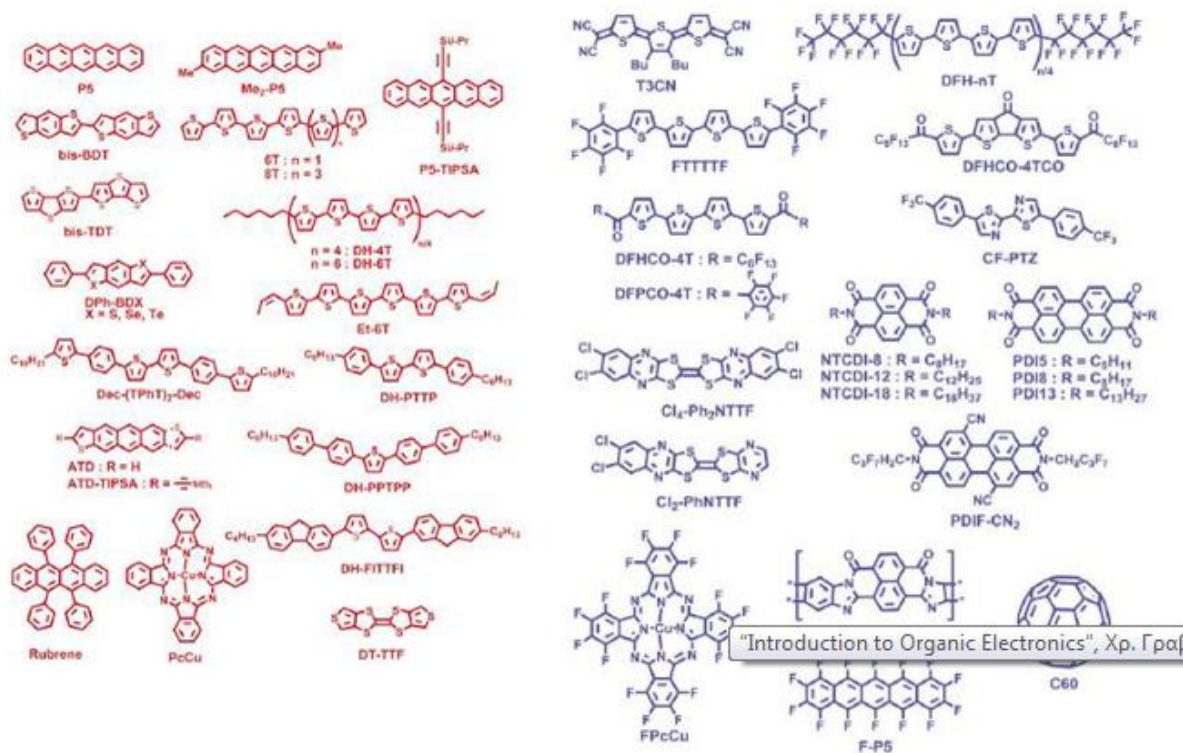
- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές
- Επιστρώσεις Σκληρής Επιφάνειας (Hard Surface Coatings).
- Τηλεπικοινωνίες
- Αισθητήρες (sensors)
- Αντιστατικές επιστρώσεις (Antistatic Coatings).
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)

- ü Οπτοηλεκτρονική
- ü Ηλεκτρονικά Στοιχεία (Electronic Devices)
- ü Οπτική (ανακλαστικές, οπτικές επιστρώσεις αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ).
- ü Ηλεκτρονικές οθόνες (Electronic Displays).
- ü Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών (surface engineering-materials protection)
- ü Μαγνητικά υμένια για αποθήκευση πληροφοριών (Magnetic Films for Data Storage).
- ü Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, corrosion resistant coatings, κτλ.)

3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

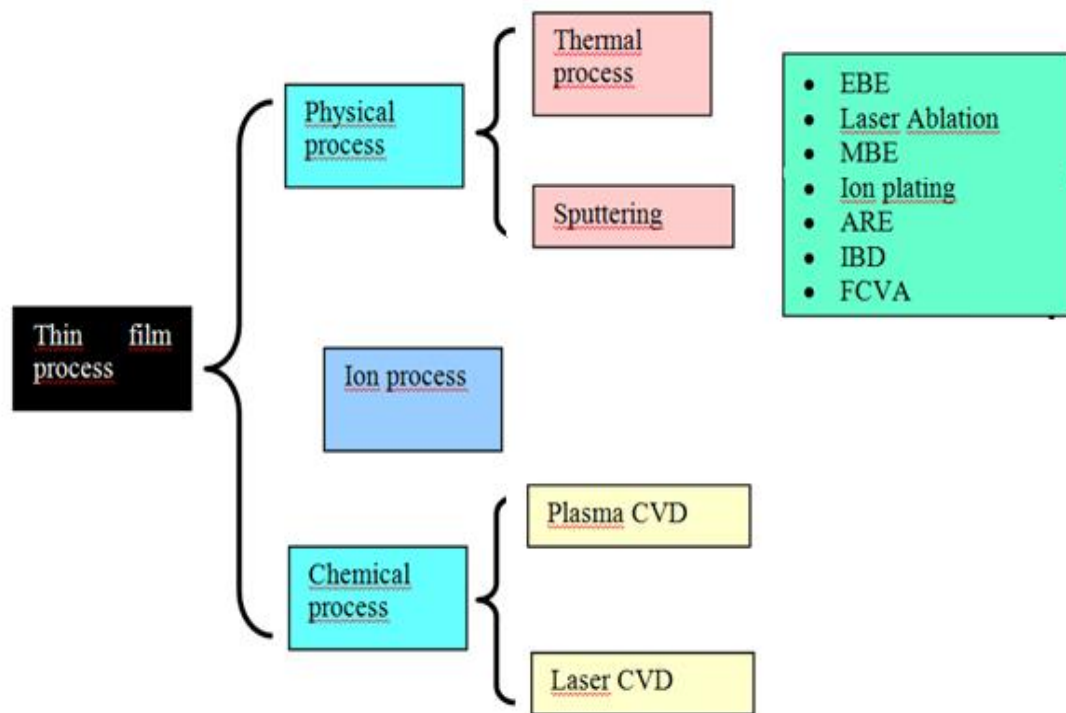
Όπως προαναφέρθηκε για την παραγωγή μιας διάταξης λεπτών υμενίων (π.χ. Οργανικά Τρανζίστορ OFET, Οργανικοί δίοδοι Εκπομπής Φωτός OLEDs και Οργανικές Φωτοβολταϊκές διατάξεις OPVs (Organic Photovoltaic Devices)) απαιτείται χρήση και προπαρασκευή των κατάλληλων υλικών για τα αντίστοιχα επίπεδα στρώματα που τα απαρτίζουν. Υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν είτε πολυμερή είτε μικρότερα μόρια. Κάθε περίπτωση απαιτεί διαφορετικούς τρόπους δημιουργίας των υμενίων.

Στην περίπτωση που θέλουμε να σχηματίσουμε υμένιο με εναπόθεση μικρών οργανικών μορίων, ακολουθούνται τα εξής: Τα μικρότερα μόρια, τα οποία ως επί το πλείστον περιλαμβάνουν αρωματικούς δακτυλίους, παρουσιάζονται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα και κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τους φορείς πλειονότητας σε p-τύπου (δέκτες ηλεκτρονίων) και n-τύπου (δότες ηλεκτρονίων).



Σχήμα 3.1: Συνήθη χρησιμοποιούμενα μικρά μόρια για σχηματισμό αγώγιμων υποστρωμάτων. Με κοκκίνο χρώμα (αριστερά) είναι τα p-τύπου & με μπλε χρώμα (δεξιά) τα μόρια n-τύπου. (Πολυζωΐδης X., 2013)

Για την παρασκευή και ανάπτυξη υμενίων (thin films) ή επικαλύψεων (coatings) συνηθίζονται οι μέθοδοι του παρακάτω σχήματος.



Σχήμα 3.2: Βασικότερες τεχνικές δημιουργίας λεπτών υμενίων. (Πολυζωΐδης Χ., 2013)

Στις περισσότερες εφαρμογές σήμερα τα λεπτά υμένια εναποτίθενται με τεχνικές:

- Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών - PVD
- Χημική Εναπόθεση Ατμών - CVD.

Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι προτιμώνται θερμικές διαδικασίες Εξάχνωσης και ιδίως η EBE (electron beam evaporation). Δεύτερη έρχεται η τεχνική sputtering.

Οι PVD διαδικασίες υπερτερούν των αντίστοιχων CVD, με αποτέλεσμα η χρήση τους να επεκτείνεται όλο και περισσότερο. Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα των PVD είναι το χαμηλότερο κόστος και οι πιο απλές διατάξεις και τεχνικές. Αυτό σημαίνει ευκολότερη ενσωμάτωση στη μαζική παραγωγή. Ο χειριστής, επίσης, δύναται να επηρεάσει διάφορες παραμέτρους ώστε να το υμένιο να αποκτήσει επιθυμητές ιδιότητες. Λογικό είναι, συνεπώς, να δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στις PVD όταν πρόκειται για large scale παραγωγή. (Πολυζωΐδης Χ., 2013)

Επιπλέον θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τεχνική PVD (Physical Vapor Deposition) είναι συνήθως εξώθερμη στο υπόστρωμα, ενώ η τεχνική CVD είναι συνήθως ενδόθερμη. Με το πέρασμα των χρόνων πραγματοποιούνται προσπάθειες για την ενοποίηση των δύο αυτών διαφορετικών μεθόδων. Για παράδειγμα η CVD τεχνική κάνει εκτεταμένη χρήση τεχνολογίας πλάσματος, το οποίο είναι φυσικό φαινόμενο και αντίστροφα, εξάχνωση και θρυμματισμός

εμφανίζονται σε χημικό περιβάλλον. Οι διατάξεις των δύο τεχνικών επίσης, με τους αντιδραστήρες και τον υπόλοιπο συνοδευτικό εξοπλισμό τους τείνουν επίσης να συγχωνευτούν σε μία, στις διεργασίες ειδικά που σχετίζονται με τους ημιαγωγούς, οπότε και οι όποιες διαφορές μεταξύ των δύο τεχνικών καθίστανται πλέον δυσδιάκριτες. [9]

3.2.1. Φυσική εναπόθεση ατμών

Η ανάπτυξη υλικών από την συμπύκνωση των ατμών τους ονομάζεται φυσική εναπόθεση ατμών (PVD). Η δημιουργία του ατμού μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, όπως προαναφέρθηκε και στο παραπάνω εδάφιο, είτε με θερμική εξάχνωση είτε με μία από τις πολλές μεθόδους Sputtering. Κατά την διαδικασία της θερμικής εξάχνωσης κατασκευάζονται υμένα τα οποία προκύπτουν από θέρμανση η οποία πραγματοποιείται είτε μέσω αντίστασης είτε με Electron beam ενός υλικού υπό υψηλό κενό με κατάλληλη θερμοκρασία. Με την βοήθεια της αύξησης της θερμοκρασίας ο μεγάλος αριθμός ατόμων ή των μορίων έχουν την δυνατότητα να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του υλικού.

Η πίεση σε αυτές της περιπτώσεις είναι χαμηλή διότι υπάρχει το κενό. Επιπλέον, τα περισσότερα άτομα ή μόρια δεν συγκρούονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα να κινούνται ευθύγραμμα προ το κρύο υπόστρωμα όπου γίνεται η συμπύκνωση. Αν πραγματοποιηθεί μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση θα διαπιστώσουμε ότι η πρώτη αναφορά απόθεσης λεπτού υμενίου πραγματοποιήθηκε το 1857 με την μέθοδο Faraday, όπου δημιουργήθηκαν λεπτά υμένα από γρήγορη εξάτμιση μεταλλικού σύρματος. Με το πέρασμα των χρόνων και φτάνοντας στον 19^ο αιώνα πραγματοποιούνται πειράματα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα οπτικά φαινόμενα που σχετίζονται με τα λεπτά υμένα υλικών, σε όλα αυτά συμβάλει η ανάπτυξη της κινητικής θεωρίας των αερίων.

Η θερμική εξάχνωση απαιτούσε πολύ εξελιγμένα συστήματα κενού και θέρμανσης. Αυτός ήταν και ο λόγος ότι οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές και δυνατότητες για τον έλεγχο των ιδιοτήτων των υμενίων έπρεπε να περιμένουν την εξέλιξη της τεχνολογίας των συστημάτων κενού που τελικά έγινε το 1920. Επειδή τα εκπεμπόμενα άτομα είναι θερμικά ισοδύναμα με την περιοχή του υλικού από την οποία προήλθαν, τα άτομα που συμπυκνώνονται έχουν χαμηλή ενέργεια κρούσης, η οποία είναι της τάξης $kT/2$ που είναι >0.1 eV. Για δεκαετίες τα λεπτά υμένα που προέρχονταν από εξάχνωση έχουν παραμείνει στο κέντρο του ακαδημαϊκού και εμπορικού ενδιαφέροντος.

Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα υψηλής ποιότητας υμένα απαιτούν κατά τη διάρκεια της απόθεσης τους σημαντική κινητικότητα των ατόμων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί θερμικά στις θερμικές διαδικασίες εξάτμισης (thermal evaporation processes). Ωστόσο, στην δεκαετία του 70 γίνεται η εκρηκτική ανάπτυξη των ηλεκτρονικών εφαρμογών και ξυπνά το ενδιαφέρον για την μέθοδο sputtering. Η διαδικασία sputtering πραγματοποιείται από τον βομβαρδισμό ενός στόχου με ενεργητικά ιόντα (συνήθως θετικά ιόντα αερίου) που αναγκάζουν τα άτομα της επιφάνειας, στα οποία προσπίπτουν, να εκτιναχθούν από το στόχο. Αυτά τα άτομα επικάθονται πάνω σε κάποια στερεή επιφάνεια που έχει τοποθετηθεί κοντά στο στόχο.

Τα άτομα και τα ουδέτερα ιόντα χτυπούν το υπόστρωμα και έχουν ικανή ενέργεια έτσι ώστε να προωθήσουν την κινητικότητα των ατόμων. Έτσι η τεχνική του sputtering ήταν γνωστή για την απόθεση λεπτών υμενίων και εφαρμόζονταν για περισσότερο από ένα αιώνα, και με το πέρασμα των χρόνων έγινε ανταγωνίσιμη με την υπό κενό εξάχνωση.

Ένα μεγάλο μέρος από αυτήν την πρόωρη εργασία του sputtering παρακινήθηκε από τις δυσκολίες που εντοπίστηκαν στην διάβρωση καθόδων των σωλήνων των ηλεκτρονίων, και οδήγησε περισσότερο στην εκμάθηση των μηχανισμών της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων βομβαρδισμού και του στόχου, παρά στην μελέτη των ιδιοτήτων αποτιθέμενου υλικού

αυτού κάθε εαυτού. Ωστόσο, το ενδιαφέρον για την μέθοδο αυτή άργησε να φανεί διότι τα προβλήματα της μεθόδου δεν μπορούσαν να λυθούν. Αυτά τα προβλήματα οφείλονταν στην «μόλυνση» των παραγόμενων υμενίων από άλλες ενώσεις και στον μεγάλο αριθμό παραμέτρων που προέβλεπε η διαδικασία αυτή.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, οι απαιτήσεις της βιομηχανίας υψηλής τεχνολογίας για τη δημιουργία υμενίων με ιδιότητες δύσκολες ή ακόμα και αδύνατες να επιτευχθούν από άλλες τεχνικές, έδωσαν το έναυσμα για την επίλυση αυτών των προβλημάτων. Σήμερα το sputtering ως μέθοδος απόθεσης λαμβάνει ένα αυξανόμενο επίπεδο αποδοχής όχι μόνο για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές αλλά και για όλες εκείνες τις εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται λεπτά υμένια. (Μανουράς Θ., 2004), (Yougen Y., 2000)

Συνοψίζοντας λοιπόν, στην περίπτωση της φυσικής απόθεσης ατμών, κατά τη μεταφορά και συμπύκνωση του ατμού δε συμβαίνει καμιά χημική αντίδραση, απλά το προς εναπόθεση υλικό αλλάζει φάση. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις, δηλαδή τη δημιουργία ωμικών επαφών και ηλεκτρικών συνδέσεων πάνω στο ολοκληρωμένο κύκλωμα, καθώς επίσης και για την εναπόθεση plamarized διοξειδίου του πυριτίου. Κατά τη μέθοδο αυτή επομένως, το πρόδρομο υλικό (precursor) και το εναποτιθέμενο είναι το ίδιο. Για το λόγο, αυτό οι φυσικές μέθοδοι είναι πιο απλές από τις χημικές μεθόδους.

Οι κυριότερες μέθοδοι φυσικής αποθέσεως ατμών, είναι:

- Εξάχνωση υπό κενό - Vacuum evaporation.
- Μοριακή επιταξία δέσμης - Molecular Beam Epitaxy (MBE).
- Θρυμματισμός – Sputtering

Οι μέθοδοι φυσικής αποθέσεως ατμών (PVD) διακρίνονται για την υψηλή ποιότητα και καθαρότητα των υμενίων που παράγονται.

✓ Πλεονεκτήματα των PVD τεχνικών:

- Υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης
- Ευχρηστία
- Σχετικά χαμηλό κόστος.

✓ Μειονεκτήματα των PVD τεχνικών:

- Μόνο λίγα υλικά μπορούν να εξαχνωθούν
- Δυσκολία επίτευξης της επιθυμητής σύστασης σε κράματα
- Δύσκολη η επέμβαση στη διαδικασία εναπόθεσης, με αποτέλεσμα τη δυσκολία να προεπιλεχθούν οι ιδιότητες των υλικών. (Πολυζωΐδης X., 2013)

Ωστόσο, στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα αναπτυχθεί περαιτέρω τις τεχνικές κενού και συνοπτικά οι υπόλοιπες.

3.2.1.1. Εξάχνωση υπό κενό - Vacuum evaporation.

Ο όρος «κενό» προσδιορίζει την υπάρξει κάποιου χώρου που η πίεση του είναι χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής. Ο χώρος αυτός ονομάζεται θάλαμος κενού που διατηρείται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ώστε η πίεση να παραμένει διαρκώς κάτω από τα όρια της ατμοσφαιρικής πίεσης. Στις τελευταίες δεκαετίες η δημιουργία κενού παίζει σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία και χρησιμοποιείται ευρύτατα από:

- Û Χημικούς
- Û Φυσικούς
- Û Βιολόγους
- Û Μηχανικούς

Οι επιστήμονες αυτοί εργάζονται στην έρευνα και την βιομηχανική παραγωγή.

Η μονάδα μέτρησης της πίεση στο διεθνές σύστημα (SI) είναι το Pascal ($1Pa=1N/m^2$). Στην πράξη συνήθως χρησιμοποιείται το mbar που δεν ανήκει στο SI. Σε πολλά εργαστήρια υπάρχουν ακόμη όργανα βαθμολογημένα σε torr. Η σχέση μεταξύ των διάφορων μονάδων πίεσης είναι: $100 Pa=1 mbar =0.76 torr$

Το εύρος των πιέσεων που μπορούν να επιτευχθούν στην πράξη σε θάλαμο κενού, που διατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου, εκτείνεται σε 18 τουλάχιστον τάξεις μεγέθους και μπορεί να διαιρεθεί σε 5 περιοχές ανάλογα με τις αντίστοιχες εφαρμογές του κενού.

- Χαμηλό κενό Ατμοσφαιρική πίεση έως 1 mbar
- Μέσο κενό 1 mbar έως 10^{-3} mbar
- Υψηλό κενό 10^{-3} mbar έως 10^{-8} mbar
- Υπέρ-υψηλό κενό 10^{-8} mbar έως 10^{-11} mbar
- Άκρως υψηλό κενό 10^{-11} mbar έως 10^{-15} mbar

- ✓ **Χαμηλό κενό:** Σε αυτή την περιοχή η πίεση είναι ακόμη σημαντικό κλάσμα της ατμοσφαιρικής και η κύρια εφαρμογή του κενού είναι η εκμετάλλευση της δύναμης που εξασκείται από την ατμόσφαιρα. Παραδείγματα εφαρμογών του χαμηλού κενού είναι τα φρένα κενού και η απαερίωση υγρών.
- ✓ **Μέσο κενό:** Υπάρχουν πολλές εφαρμογές σε αυτή την περιοχή όπως η απλή ξήρανση, ξήρανση με ψύξη υπό κενό στη βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων και η απόσταξη υπό κενό στη χημική βιομηχανία.
- ✓ **Υψηλό κενό:** Στις εφαρμογές του υψηλού κενού περιλαμβάνονται η παραγωγή ειδικών υλικών για μεταλλουργικές ηλεκτρονικές και αεροναυπηγικές βιομηχανίες, καθώς και για ορισμένες άλλες διαδικασίες, όπως συγκόλληση μετάλλων με ηλεκτρονική δέσμη. Στην τηλεόραση, τους σωλήνες εκκένωσης των αερίων, στην ηλεκτρονική μικροσκοπία και στους επιταχυντές σωματιδίων χρειάζεται υψηλό κενό, ενώ η πιο σημαντική ίσως διεργασία είναι η εξάχνωση λεπτών υμενίων για την μικροηλεκτρονική βιομηχανία.
- ✓ **Υπερυψηλό κενό:** Η περιοχή αυτή έχει εφαρμογή στη διαστημική έρευνα και στη θερμοπυρηνική σύντηξη, όπου χρειάζονται συνθήκες υψηλής καθαρότητας. Επίσης όλες οι μελέτες επιφανειών γίνονται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού.
- ✓ **Άκρως υψηλό κενό:** Η επίτευξη εξαιρετικά χαμηλών πιέσεων, ιδιαίτερα κάτω από 10^{-13} mbar, έχει κυρίως ερευνητικό ενδιαφέρον για την τεχνολογία κενού. Όμως πιέσεις στο πάνω όριο της περιοχής αυτής αρχίζουν να έχουν εφαρμογές στην κατασκευή δομών χαμηλών διαστάσεων σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, καθώς και στην παραγωγή πολύ λεπτών υπεραγωγίων υμενίων.

Οι πειραματικές συνθήκες όπως:

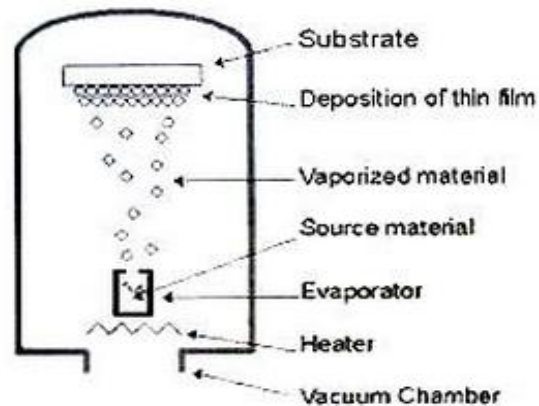
- Ο όγκος του θαλάμου στο εσωτερικό του οποίου δημιουργείται το κενό
- Το ποσό του αερίου που αντλείται,
- Ο χρόνος της εκκένωσης,

Πραγματοποιούνται με έναν συνδυασμό αντλιών με σκοπό την εκκένωση ενός θαλάμου φθάνοντας σε μία επιθυμητή πίεση. Βάσει των χαρακτηριστικών άντλησης των διαφόρων αντλιών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές διαφορετικές διατάξεις άντλησης, είτε σε σειρά είτε παράλληλα.

Ωστόσο, για να δημιουργηθεί το απαιτούμενο κενό δεν αρκεί να απομακρυνθεί μια σημαντική ποσότητα του αρχικού αέρα από το θάλαμο, διότι κατά την διαδικασία της απομάκρυνσης παρουσιάζονται πηγές που τροφοδοτούν το χώρο με αέριο. Επίσης στην αντλία μπορεί να παρατηρηθεί κάποια διαρροή, εξάτμιση, απαερίωση και άλλες διαδικασίες που παράγουν αέρια. Το τελικό κενό που επιτυγχάνεται σε μόνιμη κατάσταση είναι το αποτέλεσμα μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ του αερίου που παράγεται και της ικανότητας της αντλίας να το απομακρύνει από τον χώρο

Η διαδικασία εξάχνωση υπό κενό (Vacuum Evaporation) πραγματοποιείται ως εξής: το υλικό επικάλυψης θερμαίνεται υπό κενό πάνω από το σημείο ζέσεως του, στέλνοντας άτομα ή μόρια πάνω στο υπόστρωμα, όπου και αυτά συμπυκνώνονται σε μορφή υμενίου. Η θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού γίνεται είτε μέσω αντίστασης, είτε μέσω βομβαρδισμού από δέσμη ηλεκτρονίων. Στην πρώτη περίπτωση κάνουμε λόγο για θερμική εξάχνωση, ενώ στη δεύτερη για εξάχνωση με ηλεκτρονικό πυροβόλο.

Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται ρυθμοί απόθεσης έως 75 $\mu\text{m}/\text{min}$, ενώ χρησιμοποιείται ευρύτατα στην οπτική, καθώς και στην εναπόθεση μετάλλων. Με τη μέθοδο αυτή επίσης, είναι δυνατή η απόθεση καρβιδίων, οξειδίων και νιτριδίων (reactive evaporation). Επιπλέον, επιθυμητή είναι η δημιουργία κενού, της τάξεως πιέσεων $10^{-5} - 10^{-6}$ Torr. Ωστόσο, κάθε τεχνική έχει τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα που την χαρακτηρίζουν. Στην παρούσα τεχνική τα βασικά μειονεκτήματα είναι τα κάτωθι:



Σχήμα 3.3: Εξάχνωση υπό κενό. [10]

- Δεν εξασφαλίζει ικανοποιητική συγκόλληση του επικαλυπτικού στρώματος
- Δημιουργούνται δυσκολίες στην απόθεση στρωμάτων πολύπλοκων σχημάτων.

Για τους παραπάνω λόγους η μέθοδος αυτή μειονεκτεί σε σύγκριση με τον θρυμματισμό. Ωστόσο, οι δύο τεχνικές που βασίζονται στην εξάχνωση, μπορεί να αντιστρέψουν την τάση να αντικατασταθεί τελείως η μέθοδος αυτή, στο άμεσο μέλλον. [9]

Οι δύο μεθόδους είναι:

- Θερμική Εξάχνωση (thermal evaporation)
- Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation)

Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα αναπτυχθούν αναλυτικά και οι δύο προαναφερόμενες μέθοδοι.

▼ Θερμική Εξάχνωση (*thermal evaporation*)

Στη θερμική εξάχνωση χρησιμοποιείται ένα πυρίμαχο σκεύος μέσα στο οποίο τοποθετείται το υλικό που θα εξατμιστεί, ο λεγόμενος στόχος. Το σκεύος είναι κατασκευασμένο από κατάλληλο κεραμικό υλικό όπως:

- Αλουμίνα (Al_2O_3)
- Ζιρκονία (ZrO_2)
- Νιτρίδιο του βορίου (BN)

Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις που το σκεύος κατασκευάζεται από κάποιο δύστηκτο μέταλλο όπως:

- Βολφράμιο (W)
- Ταντάλιο (Ta)
- Μολυβδαίνιο (Mo).

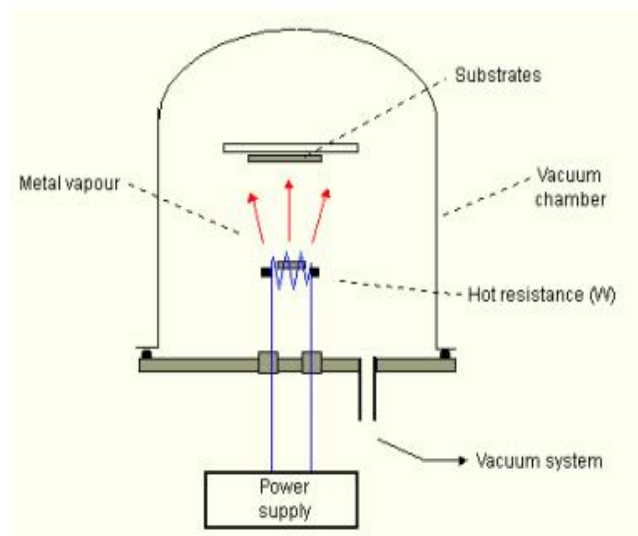
Το κριτήριο επιλογής του υλικού είναι να μην αντιδρά χημικά ο στόχος με το πυρίμαχο σκεύος και να σχηματίζει μαζί του κάποιο ευτηκτικό κράμα. Στην περίπτωση που το σκεύος είναι κατασκευασμένο από κεραμικά υλικά τότε τυλίγεται γύρω του κατάλληλη αντίσταση που θα το θερμαίνει και παρουσιάζεται το φαινόμενο Joule.

Στην περίπτωση που το σκεύος είναι κατασκευασμένο από μέταλλο, τότε εφαρμόζεται τάση απευθείας στα άκρα του. Η τάση αυτή δίδεται από ισχυρό μετασχηματιστή (ισχύς Μερικών kW) και βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 5 – 100 Volts. Το ρεύμα που διέρχεται από την αντίσταση ή το μεταλλικό σκεύος είναι από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες Ampere.

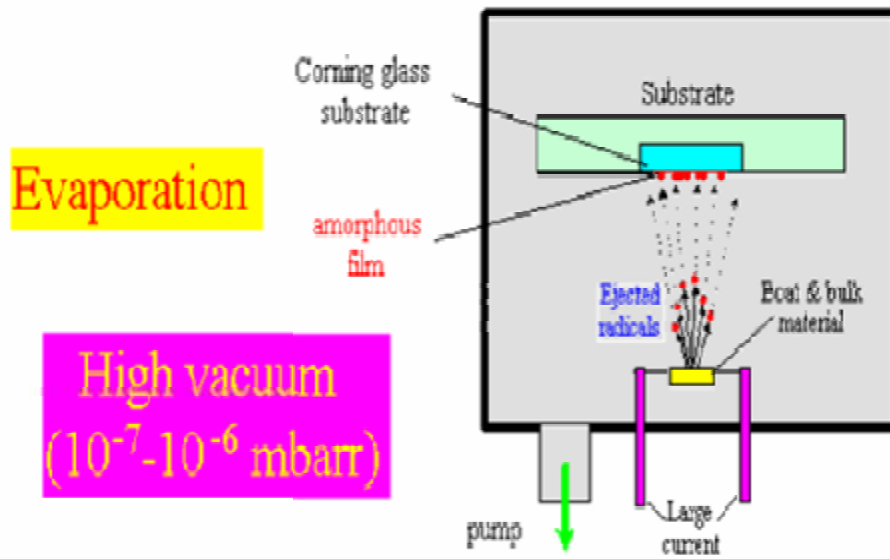
Κρατώντας τη θερμοκρασία του στόχου σταθερή, επιτυγχάνεται σταθερός ρυθμός εξάτμισης και τα υμένια που παρασκευάζονται παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή πάχους και υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Στόχοι με μεγάλη θερμική αγωγιμότητα που δεν εξατμίζονται εύκολα με την μέθοδο εξάτμισης με δέσμη ηλεκτρονίων, εξατμίζονται εύκολα με αυτή τη μέθοδο. (Ohring M., 2002) , (Μανουράς Θ., 2004)

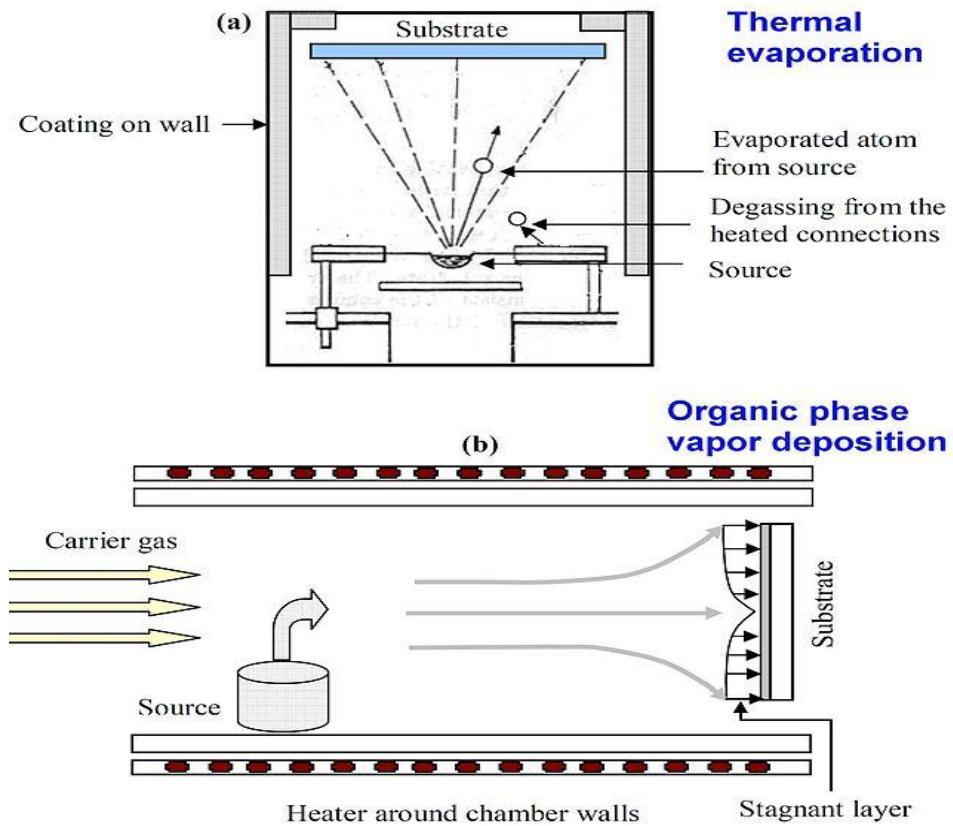
Στην συνέχεια απεικονίζεται η διαδικασία απόθεσης του λεπτού υμενίου σε τυπικά συστήματα υψηλού κενού. Ένα μεγάλο ρεύμα διαρρέει ένα πυρίμαχο χωνευτήριο από δύστηκτο υλικό στο οποίο έχει τοποθετηθεί το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε (π.χ Se). Λόγω της ύπαρξης των υψηλών θερμοκρασιών στο χωνευτήριο, το υλικό υγροποιείται και κατόπιν εξατμίζεται. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο ατμός συμπυκνώνεται στο υπόστρωμα σχηματίζοντας το λεπτό υμένιο.



Σχήμα 3.4: Σύστημα που χρησιμοποιείται στην θερμική εξάχνωση. (Κατσιούλα Ε., 2011)



Σχήμα 3.5: Σχηματική παράσταση της δημιουργίας του λεπτού υμενίου. (Μανουράς Θ., 2004)



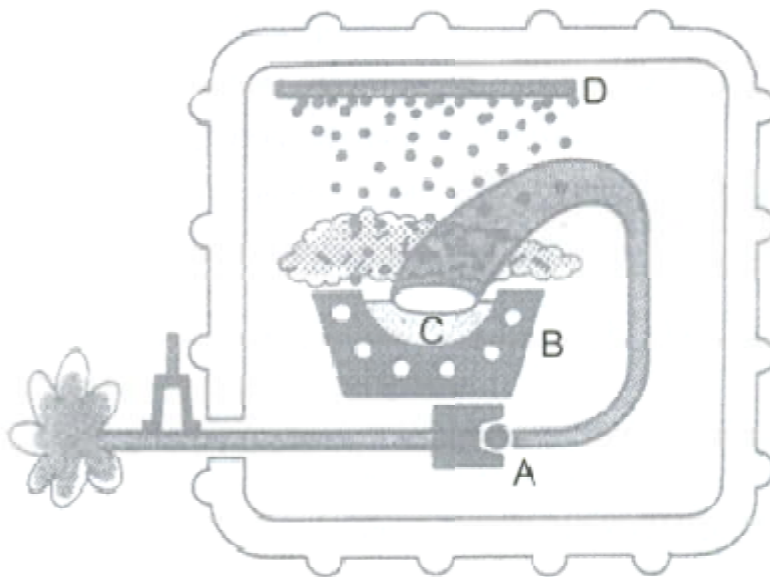
Σχήμα 3.6: (α) Κενό θερμική εξάτμιση (β)εναπόθεση ατμού οργανική φάση [3]

▼ Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation)

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων πραγματοποιείται και αυτή σε θάλαμο υψηλού κενού στον οποίο βρίσκεται το σύστημα εξάχνωσης. Η εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από δάτυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται σε αυτή την περίπτωση τοποθετημένος στην επιφάνεια υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Σε περίπτωση που ο στόχος έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, τοποθετείται μέσα σε πυρίμαχο σκεύος ώστε να μονώνεται θερμικά από την υδρόψυκτη θήκη. Η δέσμη των ηλεκτρονίων διαγράφει μια καμπύλη τροχιά. Αυτό πραγματοποιείται διότι υπάρχει μαγνητικό πεδίο το οποίο προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου.

Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά από την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Κατά την διαδικασία αυτή δημιουργείται μια επιφάνεια της τάξης των 2mm, η οποία έχει την μορφή μικρής λίμνης αναβράζοντας υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζουν το λεπτό υμένιο.

Η θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την επαγωγή θερμότητας λόγω της υδρόψυξης έχουν σαν αποτέλεσμα να μειώνουν αισθητά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα. Τα περισσότερα μέταλλα έχουν την δυνατότητα να εξατμίζονται με αυτό τον τρόπο.



- A) Το πυροβόλο ηλεκτρονίων
- B) Η υδρόψυκτη θήκη
- C) Ο στόχος
- D) Το υπόστρωμα όπου συμπυκνώνονται οι ατμοί και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο.

Σχήμα 3.7: Διάγραμμα εξάτμισης με δέσμη ηλεκτρονίων.

Ακόμα θα πρέπει να επισημανθούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της προαναφερόμενης μεθόδου είναι η επιτυχής εξάτμιση πολύ δύστηκτων μετάλλων. Το μειονέκτημα της είναι ο σχετικά μικρός κώνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων.

Επιπλέον η κατανάλωση ισχύος της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων είναι συγκρίσιμη με αυτής της θερμικής εξάχνωσης μερικά KW. Τυπικές τιμές τάσης είναι 2 – 5 kVolts, και ρεύματος δέσμης ηλεκτρονίων 50 – 500 mA. (Μανουράς Θ., 2004)

3.2.1.1.1. Χαρακτηριστικά μεγέθη εξάχνωση

Ø Ρυθμός εξάχνωσης

Πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί κατέληξαν ότι οι ρυθμοί εξάχνωσης έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Δεν περιορίζονται από ανεπαρκή θέρμανση στην επιφάνεια του λιωμένου υλικού.
- Οι ρυθμοί ανάλογοι της διαφοράς ανάμεσα στην πίεση ισορροπίας P_e του υδραργύρου στη δεδομένη θερμοκρασία και της υδροστατικής πίεσης P_h που ασκείται επάνω στον υδράργυρο.

Αποτέλεσμα όλων αυτών ήταν ότι κάθε υγρό έχει μια καθορισμένη ικανότητα να εξατμίζεται σε δεδομένη θερμοκρασία. Επιπλέον, ο μέγιστος ρυθμός εξάτμισης επιτυγχάνεται όταν ο αριθμός των μορίων που σχηματίζεται είναι ίσος με τον αριθμό των μορίων που απαιτείται για να ασκηθεί η πίεση που ισούται με την τάση ατμών ισορροπίας.

Οι ιδέες αυτές οδήγησαν στη μορφοποίηση της βασικής εξίσωσης για το ρυθμό εξάτμισης τόσο από υγρές όσο και από στερεές επιφάνειες:

$$\Phi_e = \frac{a_e * N_A * (P_e - P_h)}{(2\pi * M * R * T)^{1/2}} \quad (3.1)$$

Όπου:

- Φ_e = Ροή εξάτμισης μετρούμενη σε άτομα (ή μόρια) ανά μονάδα επιφάνειας
 a_e = Συντελεστής εξάτμισης, που παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1
 P_h = Υδροστατική πίεση

Όταν $a_e=1$ και $P_h=0$ επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός εξάτμισης. Επιπλέον, η σχέση που δίνει την μέγιστη τιμή της Φ_e είναι η εξής:

$$\Phi_e = \frac{3,513 * 10^{22} P}{(M * T)^{1/2}} \quad (3.2)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μονάδα μέτρησης του ρυθμού εξάτμισης είναι $\text{μόρια}/\text{cm}^2 \text{sec}$. Ωστόσο όταν η P_e εκφράζεται σε Torr, μια χρήσιμη παραλλαγή της (3.2) είναι η κάτωθι:

$$\Gamma_e^{\max} = 5,84 * 10^{-2} * \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} * P_C \quad (3.3)$$

Όπου σε αυτή την περίπτωση η μονάδα μέτρησης σε αυτή την περίπτωση είναι $\text{g}/\text{cm}^2 \text{sec}$.

Όπου:

- Γ_e = Μέγιστος ρυθμός εξάτμισης σε μονάδες μάζας

Επίσης, σε πίεση 10^{-2} Torr τυπική του Γ_e^{\max} είναι περίπου 10^{-4} ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{sec}$), της επιφάνειας του εξατμιζόμενου στόχου. Ο κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό εξάτμισης είναι η θερμοκρασία διότι με τη σειρά της επιδρά έντονα στις τάσεις ατμών ισορροπίας. (Μανουράς Θ., 2004) (Κατσιούλα Ε., 2011).

Ø Τάση ατμών και εξάτμιση στοιχείων

Μια εύκολη μέθοδος για να εκφράσουμε τη σχέση ανάμεσα στην θερμοκρασία και την τάση ατμών είναι η εξίσωση Clausius-Clapeyron, η οποία ισχύει για εξάτμιση από στερεή ή υγρή κατάσταση και γράφεται ως εξής:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T\Delta V} \quad (3.4)$$

Όπου:

$\Delta H =$	Διάφορα ενθαλπίας
$\Delta V =$	Διαφορά όγκου
$T =$	Θερμοκρασία του μετασχηματισμού φάσης

Τα παραπάνω μεγέθη αναφέρονται στις διαφορές ανάμεσα στη φάση του ατμού v (Vapor Phase) και την φάση συμπυκνωμένης ύλης (υγρής ή στερεής) c από όπου προέρχεται ο ατμός. Επίσης, όπου $\Delta V = V_v - V_c$, προφανώς ο όγκος της φάσης εξάτμισης V_v είναι πολύ μεγαλύτερος από τη στερεή ή υγρή φάση v όποτε θεωρείται ότι $\Delta V \approx V_v$. Αν το αέριο θεωρηθεί ιδανικό, $V_v = RT/P$ τότε η εξίσωση (3.4) μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H(T)}{RT^2} \quad (3.5)$$

Στην περίπτωση που η μοριακή θερμότητα εξάτμισης είναι σταθερή ($\Delta H(T) = \Delta H_e$) τότε αν ολοκληρώσουμε καταλήγουμε στην σχέση 3.6 και 3.7.

$$\ln P = -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \quad (3.6)$$

$$P = P_0 * e^{\frac{\Delta H_e}{RT}} \quad (3.7)$$

Όπου:

$I =$	Σταθερά ολοκλήρωσης
$T =$	Θερμοκρασία βρασμού
$P =$	Πίεση με τιμή 1 atm

Συμπερασματικά λοιπόν αν πραγματοποιηθεί αντικατάσταση της μοριακής θερμότητας εξάτμισης από τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης ΔH_v , τη θερμοκρασία βρασμού στη θέση της T , και την τιμή 1 atm για την P , η τιμή της σταθεράς I μπορεί να προσδιοριστεί για το μετασχηματισμό φάσης υγρού-ατμού.

Σε πρώτη προσέγγιση, η εξίσωση 3.6. περιγράφει ικανοποιητικά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της τάσης ατμών για πολλά υλικά. Πρακτικά, δύο είδη εξάτμισης μπορούμε να διακρίνουμε ανάλογα με το $\alpha < v$ ατμός προέρχεται από τη στερεά ή την υγρή φάση: Αν η

πίεση είναι μικρότερη από περίπου 10^{-3} torr στο σημείο τήξης, τότε πάντα χρειαζόμαστε υγρό για να παραχθεί ατμός.

Τα περισσότερα μέταλλα υπόκεινται στην κατηγορία αυτή όπου αποτελεσματική ανάπτυξη υμενίων γίνεται μόνο εάν πρώτα το μέταλλο λιώσει στην επιφάνεια του. Από την άλλη, μεταλλικά στοιχεία όπως το χρώμιο, το τιτάνιο, το μολυβδαίνιο και ο σίδηρος ή ημιαγωγοί όπως το πυρίτιο, αποκτούν υψηλές τάσεις ατμών ήδη από τη στερεά φάση οπότε εξαχνώνονται. Για παράδειγμα το χρώμιο μπορεί να εξαχνωθεί κατευθείαν από τη στερεά φάση σε θερμοκρασία 500°C κάτω από το σημείο τήξης γιατί εκεί μπορεί να αποκτήσει ήδη τάση ατμών περίπου 10^{-2} torr. (Μανουράς Θ., 2004) (Κατσιούλα Ε., 2011)

Ø Εξάτμιση ιοντικών ενώσεων

Τα μέταλλα εξατμίζονται σαν άτομα και μερικές φορές σαν συστάδες ατόμων (clusters), ωστόσο δεν συμβαίνει το ίδιο για τις (οργανικές) ενώσεις. Ελάχιστες ανόργανες ενώσεις εξατμίζονται χωρίς αλλαγή μοριακής δομής, κι έτσι, η σύσταση του ατμού του είναι συνήθως διαφορετική από την αρχική φάση (στερεή ή υγρή). Σαν συνέπεια η στοιχειομετρία του υμενίου που θα προκύψει, είναι, γενικά διαφορετική από αυτήν του στόχου.

Στην αέρια φάση, μπορούν να συμβούν είτε αποσύνθεσης είτε συνθέσεις μορίων. Στην κατηγορία των ενώσεων που δεν υπόκεινται σε αποσύνθεση ανήκουν τα απλά οξειδία και ορισμένα νιτρίδια και αλογονούχες ενώσεις των μετάλλων. Η προβληματική αποσύνθεση πολυϊοντικών οξειδίων σε απλούστερα μπορεί να αποφευχθεί εάν η εξάτμιση γίνει παρουσία αερίου οξυγόνου. (Μανουράς Θ., 2004), (Ohring M., 2002)

Ø Εξάτμιση κραμάτων

Τα υμένια εξάχνωσης από μεταλλικά κράματα αξιοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικές, μαγνητικές και οπτικές εφαρμογές, επίσης και για επικάλυψη για διακοσμητικούς σκοπούς. σημαντικά παραδείγματα για τέτοια κράματα τα οποία εξαχνώνονται άμεσα είναι:

- Al-Cu
- Fe-Ni
- Ni-Cr
- Co-Cr.

Τα άτομα σε αυτά τα κράματα έχουν χαλαρότερους δεσμούς σε σχέση με τις ιοντικές ενώσεις και η απευθείας εξάτμιση από τον στόχο μεταλλικού κράματος παρουσιάζει τα ίδια προβλήματα με αυτά των ενώσεων III-V (π.χ GaAs): τα στοιχεία του κράματος τείνουν να εξατμιστούν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και έτσι βρίσκονται στην αέρια φάση υπό την μορφή ανεξάρτητων ατόμων.

Σαν αποτέλεσμα αυτού, κατά τη διάρκεια της εξάτμισης μπορεί να αλλάζει η σχετική αναλογία ατόμων στο κράμα και επίσης η στοιχειομετρία του υμενίου μπορεί να διαφέρει αρκετά από το στόχο.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το πρόβλημα αυτό είναι δύσκολο να λυθεί και για αυτό συνήθως γίνεται συναπόθεση, δηλαδή ταυτόχρονη εξάτμιση από δύο διαφορετικές πηγές, εφόσον υπάρχει η δυνατότητα στο σύστημα κενού, με διατήρηση των ρυθμών εξάτμισης στην κατάλληλη αναλογία ούτως ώστε να επιτυγχάνεται υμένιο κράματος με επιθυμητή αναλογία ατόμων. (Μανουράς Θ., 2004), (Ohring M., 2002)

Ø Προφίλ (γωνιακή εξάρτηση) της ροής των ατμών

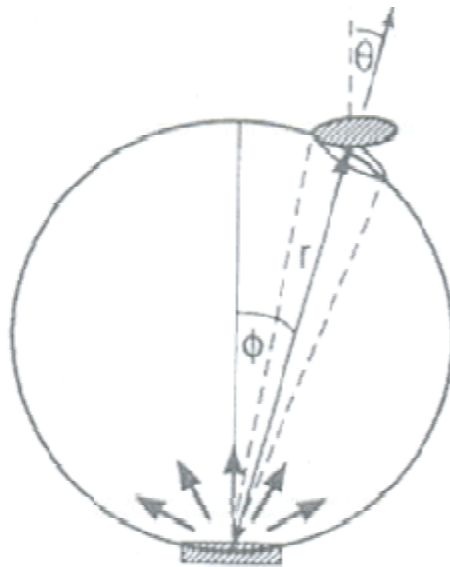
Η γωνία φ ορίζεται ως την γωνία μεταξύ του κάθετου στόχου και της θέσης του υποστρώματος (που δεν είναι απαραίτητα τοποθετημένο πάνω σε αυτή την κάθετο) και σαν θ ορίζεται η γωνία μεταξύ της ευθείας πάνω στην οποία είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα. Τότε η μάζα που αποτίθεται ανά μονάδα επιφάνειας του στόχου δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$\frac{d\bar{M}_S}{dA_S} = \frac{\bar{M}_e * \cos\varphi * \cos\theta}{\pi r^2} \quad (3.8)$$

Όπου:

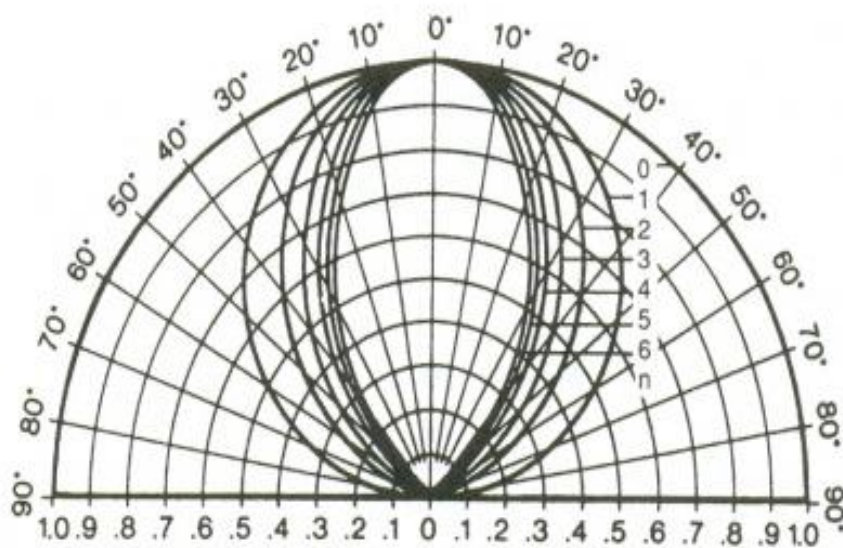
\bar{M}_e = ολική μάζα των ατμών που παράγονται από το στόχο και r η απόσταση μεταξύ στόχου – υποστρώματος

Προφανώς, για να μεγαλώσει - αυξηθεί αυτή την ποσότητα πρέπει να θέσουμε ότι $\theta=0$ και $\varphi=0$. Η πρώτη συνθήκη σημαίνει ότι σε συστήματα ανάπτυξης υμενίων από ένα στόχο, η επιφάνεια του στόχου πρέπει να είναι τοποθετημένη κάθετα στη ροή των ατμών. Σε συστήματα δύο στόχων κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατό να ισχύει ταυτόχρονα και για τους δύο στόχους. Η δεύτερη συνθήκη επιτυγχάνεται μόνο όταν το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο κάθετα πάνω από το στόχο.



Σχήμα 3.8: Εξάτμιση από μια επιφανειακή πηγή (στόχο).
(Μανουράς Θ., 2004),

Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι στη σχέση (3.8), ύστερα από πειραματικές μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορες πηγές, κατέληξαν στο ότι πρέπει ποσότητα $\cos\varphi$ να αντικατασταθεί από την $\cos n\varphi$. Όσο ο εκθέτης μεγαλώνει, τόσο η ροή γίνεται πιο κατευθυντική (στενή), όπως π.χ στην περίπτωση της μεθόδου απόθεση PLD που θα συζητηθεί παρακάτω. Το σχήμα 3.9 δείχνει ένα πολικό διάγραμμα της μορφής των νεφών των ατμών για διάφορες τιμές του εκθέτη. (Μανουράς Θ., 2004), (Κατσιούλα Ε., 2011)



Σχήμα 3.9: Υπολογισμένο πολικό διάγραμμα ροής ατμών για διάφορες τιμές του εκθέτη n . (Μανουράς Θ., 2004),

3.2.1.2. Μοριακή επιταξία δέσμης - *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*.

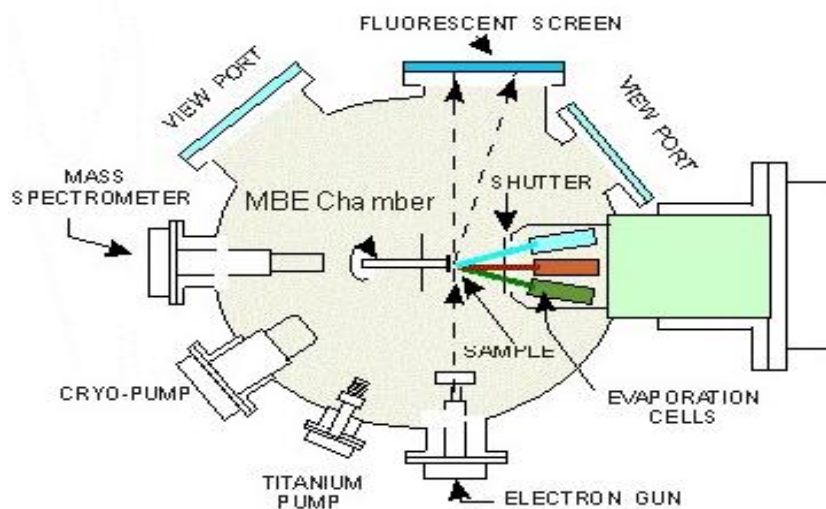
Η μοριακή επιταξία δέσμης θεωρείται από τις πιο ευέλικτες τεχνικές για την ανάπτυξη επιταξιακών στρωμάτων. Ο όρος επιταξία αναφέρεται στην τεχνική δημιουργίας κρυστάλλων με συγκεκριμένο προσανατολισμό πάνω σε ένα κρυσταλλικό υπόστρωμα. Στην επιταξία μοριακής δέσμης το υπόστρωμα βρίσκεται σε συνθήκες υψηλού κενού. Η πίεση λοιπόν μπορεί να κυμαίνεται από 10^{-7} έως 10^{-11} mbar. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μηδενίζονται οι πιθανότητες παρουσίας ανεπιθύμητων προσμίξεων και βάλλεται μόνο από ατομικές και μοριακές δέσμες στοιχείων που προστίθενται. Στην περίπτωση για παράδειγμα που πρέπει να δημιουργηθεί ένα στρώμα από AlGaAs σε υπόστρωμα GaAs τα κύρια στοιχεία Al, Ga, As και οι τυχόν προσμίξεις θερμαίνονται σε χωριστά κυλινδρικά κελία από όπου εξάχνονται με τη μορφή δέσμης.

Οι δέσμες των στοιχείων βάζουν προς τον ίδιο στόχο και με από το περιβάλλον του εξαιρετικά υψηλού κενού κατευθύνονται προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Οι ρυθμοί με τους οποίους οι ακτίνες βάζουν την επιφάνεια ελέγχονται με εξαιρετική ακρίβεια με αποτέλεσμα τα άτομα να έχουν τις απαραίτητες αναλογίες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το υπόστρωμα θερμαίνεται σε κατάλληλες θερμοκρασίες.

Ακόμα, υπάρχει η δυνατότητα απότομων μεταβολών στη συγκέντρωση των προσμίξεων κατά την ανάπτυξη των επιταξιακών στρωμάτων με την μεταβολή. Αυτό λοιπόν, επιτυγχάνεται από τις ειδικές περσίδες έλεγχου ροής στις δέσμες εξαχνωμένων ατόμων. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου αυτής είναι ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεση που είναι μικρότερος από 1 μm/hr.

Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τεχνική της επιταξίας της μοριακής δέσμης απαιτεί τεχνολογία εξαιρετικά υψηλού κενού και λεπτομέρειες έλεγχου που είναι προηγμένης τεχνολογίας με ηλεκτρονικά συστήματα τελευταίων τεχνολογιών με δυνατότητες βελτιώσεις για την καλύτερη απόδοση της τεχνικής. Η ευελιξία της μεθόδου αυτής εμφανίζεται στο βασικό της πλεονέκτημα όπου εφαρμόζεται σε διαστημικό περιβάλλον που υπάρχει η απουσία του γήινου μαγνητικού πεδίου. Η τεχνική της μοριακής επιταξία δέσμης

χρησιμοποιείται επίσης, στην κατασκευή απτοηλεκτρονικών και μικροκομματικών διατάξεων υψηλής ακρίβειας. (Κατσιούλα Ε., 2011)



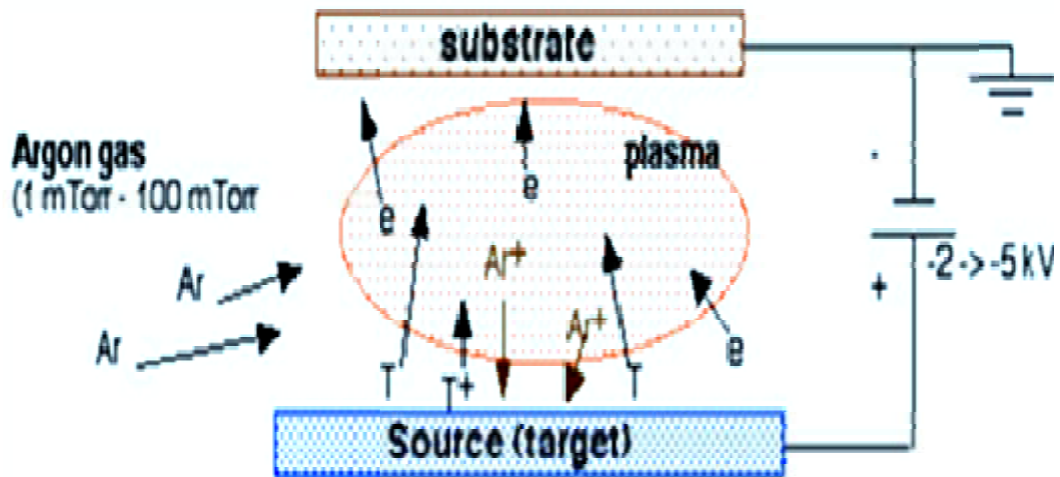
Σχέδιο 3.10: Διαδικασία Μοριακής επιταξίας δέσμης. [11]

3.2.1.3. Θρυμματισμός (Sputtering).

Ο θρυμματισμός έχει αναχθεί τα τελευταία χρόνια περίπου και θεωρείται μια από της κυρίαρχες τεχνικές παραγωγής υμενίων, ειδικά σε βιομηχανική κλίμακα. Μπορεί να παράγει ένα μεγάλο εύρος λεπτών υμενίων με εξαιρετικό έλεγχο της δομής τους, χωρίς τις υψηλές θερμοκρασιακές απαιτήσεις της τεχνικής CVD. Ουσιαστικά πρόκειται για την απόξεση επιφανειακών ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια ενός υλικού, που συνήθως καλείται στόχος (target), με βομβαρδισμό ενεργοποιημένων ιόντων, συνήθως Ar, υπό συνθήκες μεγάλου κενού. Για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες από το σύστημα, απαιτείται και πολύ μικρή αρχική πίεση, της τάξεως των 10^{-7} Torr. Το μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο μικρός ρυθμός εναπόθεσης. [9]

Συγκεκριμένα όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering). Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «transmission – sputtering». Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του (implantation). [12]

Στον ενδιάμεσο χώρο που υπάρχει μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά μόρια του που επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα. Το σύστημα ευρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV) ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα. Με τον όρο πλάσμα ορίζεται αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά.



Σχήμα 3.11: Διαδικασία εναπόθεσης με sputtering. [12]

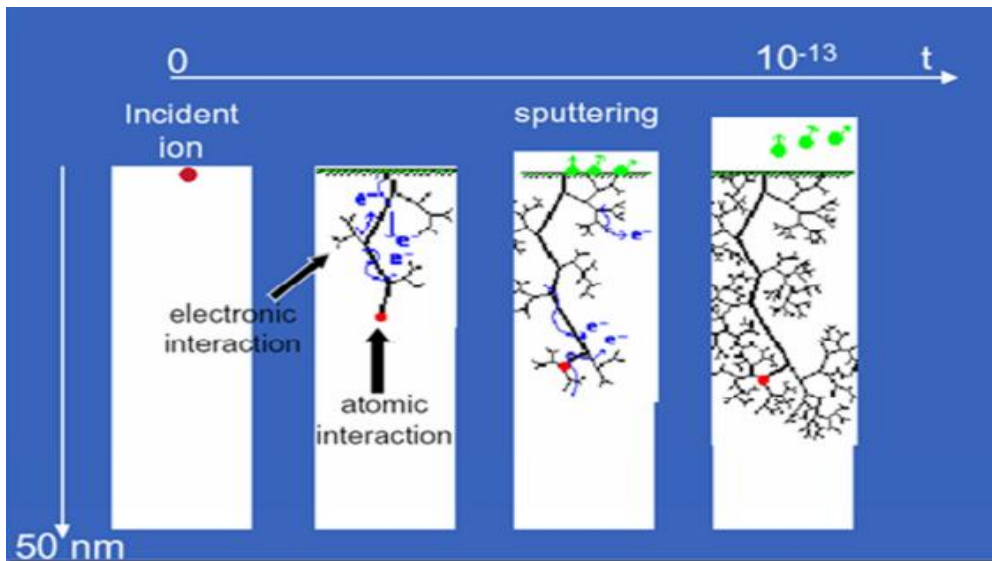
Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από διαδικασίες:

- Απελευθέρωση ουδέτερων ατόμων
- Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles)
- Εκπομπή ακτίνων – X (X – ray emission)
- Παραγωγή – γένεση φωτονίων (photon generation)
- Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission)
- Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption)

Στο βομβαρδισμένο στόχο (υλικό) μπορούν να συμβούν τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Αμορφοποίηση του στόχου
- Εμφύτευση του ιόντος
- Ενώσεις στοιχείων
- Δημιουργία διαδοχικών κρούσεων
- Τοπική θέρμανση
- Σαμιακές ατέλειες.

Στην συνέχεια παραθέεται το σχήμα 3.10 όπου απεικονίζεται η διαδρομή και οι διάφορες δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται καθώς το στόχο βομβαρδίζεται από ένα ιόν αργού.



Σχήμα 3.12: Φυσικοί μηχανισμοί της διαδικασίας sputtering. [12]

Το sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων, και σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων. Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά, πυρίμαχα μέταλλα τα οποία είναι δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, μπορούν να εναποτεθούν με την τεχνική sputtering.

Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό DC discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγώγιμων στόχων, στο RF sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να εναποτεθεί, μέχρι και την εξειλημένη τεχνική Ion Beam sputtering που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών.

Ένα από τα βασικά μειονέκτηματα της τεχνικής sputtering είναι ότι απαιτείται συγκεκριμένη διαμόρφωση του συστήματος εναπόθεσης για ορισμένα υλικά στόχου, ενώ οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης που επιτυγχάνονται με χρήση magnetron sputtering και σε ορισμένες περιπτώσεις αναιρούνται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του πλάσματος δημιουργείται σε μια περιορισμένη περιοχή της συνολικής επιφάνειας του στόχου στην οποία εντοπίζεται η αλληλεπίδραση του μαγνητικού και του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρατήρα στο στόχο καθώς όλο και περισσότερο υλικό γίνεται sputtered από αυτή την συγκεκριμένη περιοχή.

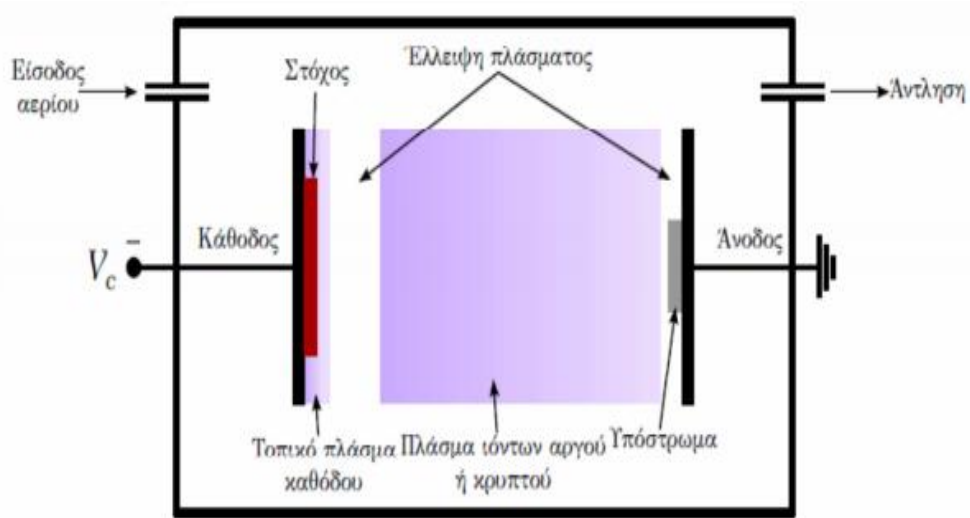
Γενικά, σε ένα συμβατικό σύστημα magnetron sputtering αναμένεται να εναποτεθεί μόνο το 25 – 30% του συνολικού υλικού του στόχου. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιείται συνήθως η περιστροφή του στόχου ή η εφαρμογή κατάλληλου μαγνητικού πεδίου με γραμμές όσο το δυνατόν πιο παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την εναπόθεση μονωτικών υλικών απαιτείται η εφαρμογή μιας RF τάσης στο στόχο, περιορίζοντας την χρήση του DC sputtering στα

αγώγιμα και μόνο υλικά. Αντιθέτως, η εναπόθεση με δέσμες ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αγώγιμα και σε μη – αγώγιμα υλικά όμως απαιτείται ουδετεροποίηση της δέσμης γιατί το φορτίο που δύναται να αναπτυχθεί στην επιφάνεια του στόχου είναι δυνατό να μειώσει ή ακόμη και να σταματήσει την διαδικασία της εναπόθεσης. [12]

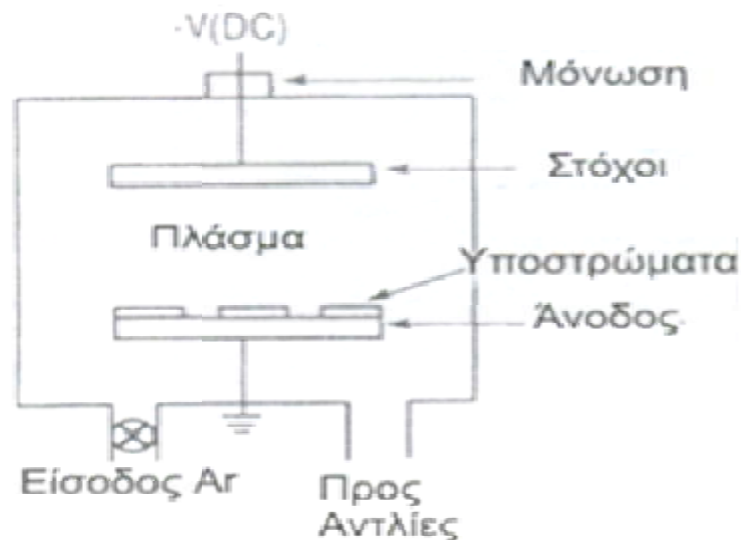
Άρα σύμφωνα με τις συνθήκες της ενεργειακής ανταλλαγής, διακρίνονται τα εξής:

- ▼ **DC Sputtering:** Χρησιμοποιείται συνεχής τροφοδοσία υψηλής τάσης. Στην άνοδο, τοποθετούνται τα υποστρώματα και στην κάθοδο ο στόχος. Ο στόχος «ξύνεται» με εκκένωση αίγλης μεταξύ ανόδου και καθόδου σε θάλαμο κενού, παρουσία χημικά αδρανούς αερίου, λόγω της μεγάλης ορμής των ατόμων του τελευταίου.



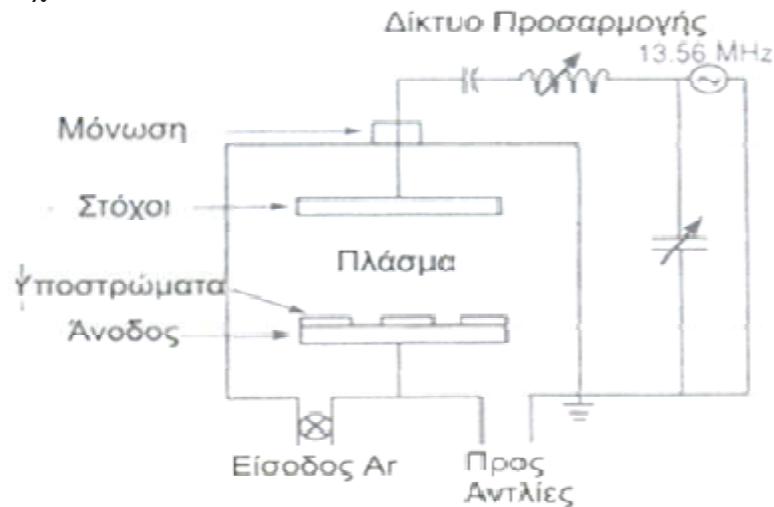
Σχήμα 3.13: Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DC sputtering. [12]

- ▼ **Reactive DC Sputtering:** Πρόκειται για χημική παραλλαγή με χρήση χημικά ενεργού στοιχείου, π.χ. οξυγόνου για την εναπόθεση οξειδίου. Χρησιμοποιείται επίσης ευρύτατα σε ατμόσφαιρα αζώτου ή μεθανίου, για την εναπόθεση νιτριδίων και καρβιδίων.



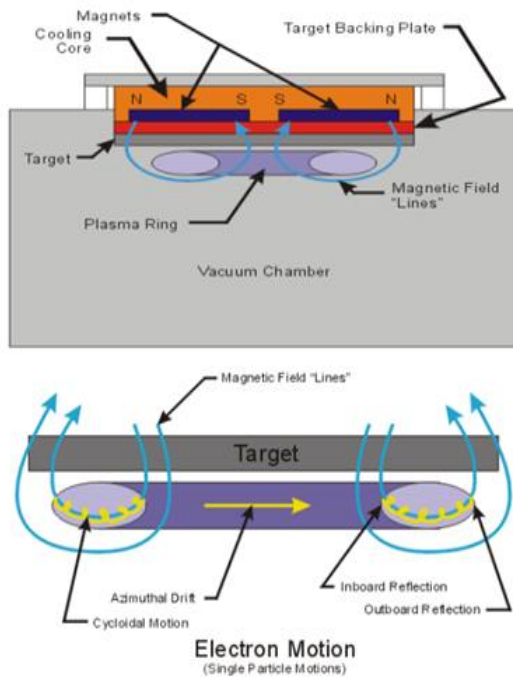
Σχήμα 3.14: Σχηματική απεικόνιση τεχνικής Reactive DC Sputtering [12]

- RF Sputtering:** Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μαγνητικών υλικών. Η υλοποίηση πραγματοποιείται μέσω πεδίου ραδιοσυχνοτήτων για τον περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου.

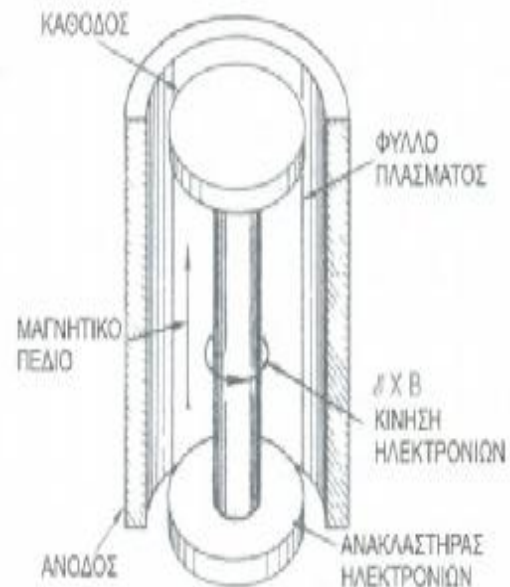


Σχήμα 3.15: Σχηματική απεικόνιση τεχνικής RF Sputtering [12]

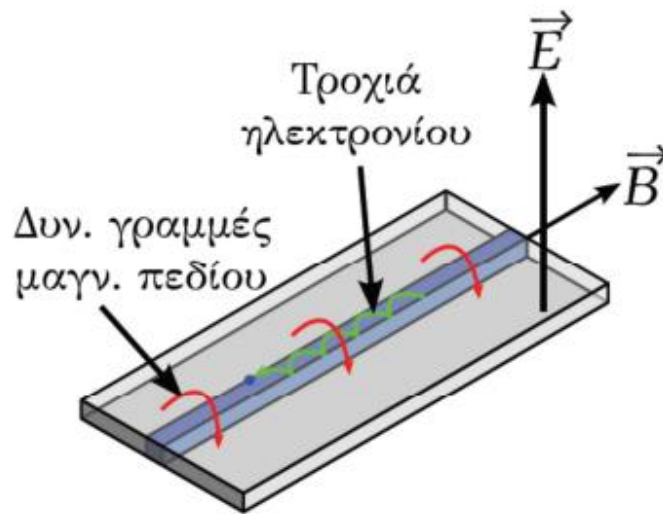
- Magnetron Sputtering:** Χρησιμοποιούνται ισχυρά μαγνητικά πεδία, δημιουργούμενα από μόνιμους μαγνήτες, με σκοπό τον χωρικό περιορισμό του πλάσματος και την αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου στρώματος. Το υφιστάμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό, με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος. [9]



Σχήμα 3.16: Απεικόνιση επίπεδου Magnetron Sputtering [12]



Σχήμα 3.17: Απεικόνιση κυλινδρικού Magnetron Sputtering [12]



Σχήμα 3.18: Η παγίδευση των ηλεκτρονίων σε ένα επίπεδο magnetron.[12]

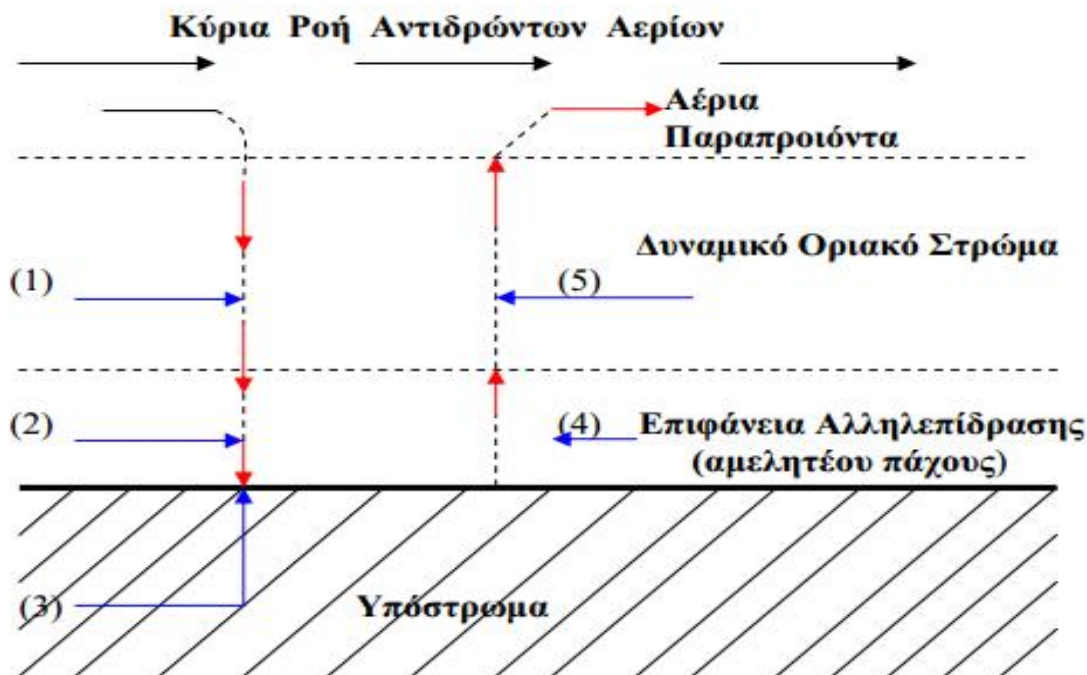
3.2.2. Χημική εναπόθεση ατμών

Η χημική απόθεση ατμών (CVD) είναι μια σύνθετη διαδικασία, κατά την οποία χημικώς αντιδρώντα συστατικά αντιδρούν στην αέρια φάση, κοντά ή πάνω στο υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στερεών επικαλυπτικών στρωμάτων. Ο σχηματισμός αυτός καθορίζεται από συγκεκριμένες βασικές αρχές, που επιβάλλονται από τη χημεία, τη θερμοδυναμική, τη χημική κινητική, και τα φαινόμενα μεταφοράς. Τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών είναι η πυρόλυση, η αναγωγή, η οξείδωση και η νιτρίδωση και χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα στη βιομηχανία των ημιαγωγών.

Οι διεργασίες των βημάτων 1 έως και 5, αποδίδονται περιληπτικά ως εξής:

1. Τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και εν συνεχεία, διαχέονται μέσω ενός δυναμικού οριακού στρώματος (boundary layer), αναλυτική περιγραφή του οποίου γίνεται παρακάτω.
2. Απορρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.
3. Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής.
4. Εκρόφιση των παραπροϊόντων της αντίδρασης.
5. Διάχυση των αερίων παραπροϊόντων, μέσω του δυναμικού οριακού στρώματος

Η ακολουθία των φαινομένων κατά τη διάρκεια μιας CVD αντίδρασης, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα 1.



Σχήμα 3.19: Οι διεργασίες της χημική απόθεση ατμών (CVD). [9]

Τα συγκεκριμένα βήματα της όλης διαδικασίας ακολουθούν τη σειρά με την οποία και αναγράφονται παραπάνω. Το αργότερο από αυτά καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Το παραπάνω μοντέλο, που περιλαμβάνει τη θεωρία του δυναμικού οριακού στρώματος, ισχύει στις περιπτώσεις εκείνες όπου η πίεση είναι σχετικά αυξημένη, ενώ δεν εφαρμόζεται στις περιπτώσεις που αυτή είναι υπερβολικά μικρή, της τάξεως των mTorr.

Το συνηθέστερο σύστημα CVD είναι το θερμικό, στο οποίο η απαιτούμενη ενέργεια για την ενεργοποίηση της αντίδρασης δίδεται μέσω είτε ηλεκτρικής αντίστασης είτε μέσω επαγωγικών ρευμάτων. Από εκεί και πέρα ιδιαίτερα διαδεδομένα είναι και τα ακόλουθα συστήματα CVD, τα οποία περιγράφονται ξεχωριστά στα παρακάτω.

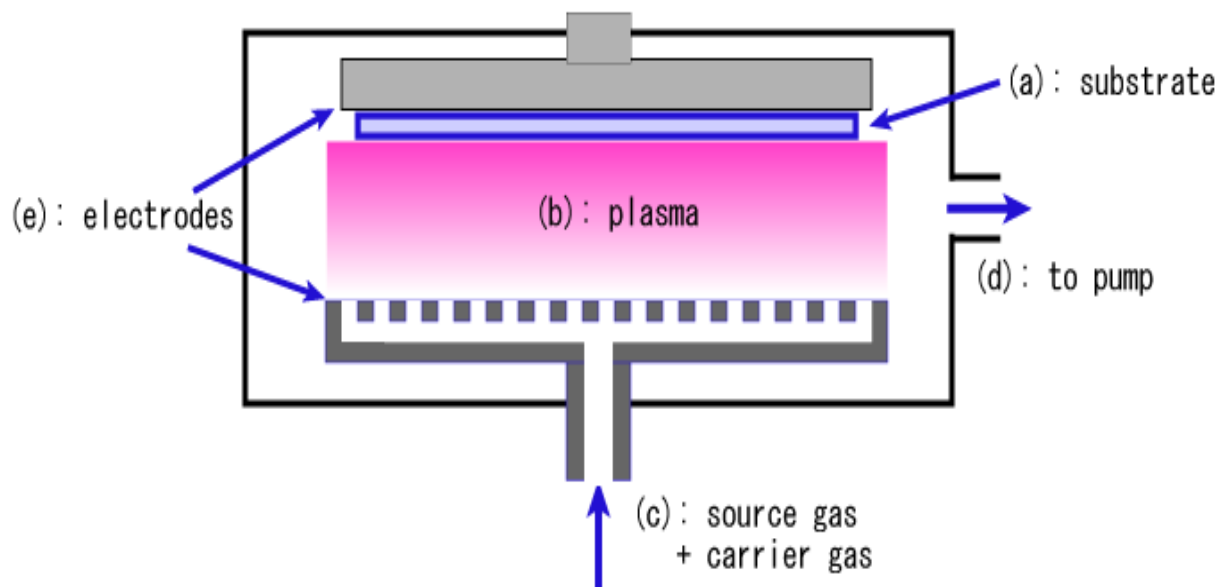
Ø Χημική εναπόθεση ατμών με τεχνολογία πλάσματος (Plasma CVD).

Κατά τις θερμικές διεργασίες, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αντίδραση ενεργοποιείται μέσω θερμικής ενέργειας και η θερμοκρασία εναπόθεσης είναι για διάφορες εφαρμογές συχνά ιδιαίτερα υψηλή. Με τη χρήση τεχνικής πλάσματος, γνωστής επίσης ως απόθεση εμπλουτισμένη σε πλάσμα (PECVD: Plasma enhanced CVD) ή υποβοηθούμενη από πλάσμα (PACVD: Plasma assisted CVD), η αντίδραση ενεργοποιείται από πλάσμα. Ως αποτέλεσμα, η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να είναι σημαντικά χαμηλότερη, που πολλές φορές αποδεικνύεται σημαντικό πλεονέκτημα.

Κατά τη μέθοδο αυτή, καθώς η θερμοκρασία του αερίου αυξάνει, τα άτομα σταδιακά ιονίζονται και σχηματίζεται πλάσμα, αποτελούμενο από ιόντα θετικά φορτισμένα, ηλεκτρόνια και άτομα με ουδέτερο φορτίο, τα οποία δεν έχουν ιονιστεί. Μετά από κάποια θερμοκρασία, όλα τα μόρια του αερίου διασπώνται σε άτομα, τα οποία ιονίζονται με αυξανόμενο ρυθμό. Για την επίτευξη βέβαια τέτοιων συνθηκών, απαιτούνται πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας, οπότε οι θερμοκρασίες πρέπει να είναι πολύ υψηλές (>5000 °K). Είναι χαρακτηριστικό ότι περίπου

σε θερμοκρασία 3700 °K, το οποίο είναι το ελάχιστο θερμοκρασιακό όριο για τη δημιουργία πλάσματος, επιτυγχάνεται ιονισμός σε ποσοστό μόνο 10 %.

Η τεχνολογία πλάσματος έχει πολλά πλεονεκτήματα. Το μεγαλύτερο όμως από αυτά είναι ότι καθιστά εύκολη την εναπόθεση σε θερμοκρασίες, όπου οι θερμικές διεργασίες δεν θα εξυπηρετούσαν, ενώ παράλληλα επιτρέπει το σχηματισμό υμενίων σε χαμηλής θερμοκρασίας υποστρώματα, όπως το αλουμίνιο (που σε άλλη περίπτωση θα ήταν πιθανό να υποστεί τήξη), οργανικά πολυμερή ή κραματωμένα μέταλλα, τα οποία υφίστανται δομικές αλλαγές σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως είναι ο οστενιτικός χάλυβας. Άλλο ένα πλεονέκτημα είναι ότι μειώνονται (από τη στιγμή που η θερμοκρασία της εναπόθεσης παραμένει χαμηλή) οι επιβαλλόμενες τάσεις, που αναπτύσσονται λόγω διαφορετικής επίδρασης της θερμικής διαστολής μεταξύ υποστρώματος και επικαλυπτικού στρώματος.



Σχήμα 3.20: Χημική εναπόθεση ατμών με τεχνολογία πλάσματος (Plasma CVD). [3]

Ø Χημική εναπόθεση ατμών με τεχνολογία λέιζερ και φωτός.

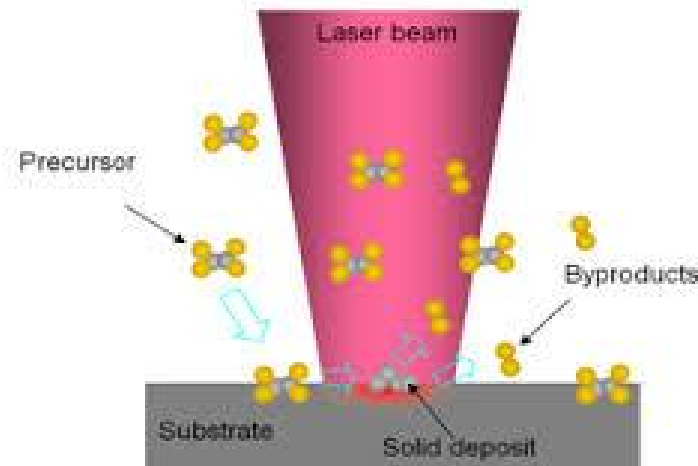
Εκτός από τις θερμικές και με χρήση πλάσματος διεργασίες, δύο άλλες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια: η laser και η photo CVD. Οι τεχνικές αυτές, αν και σε πειραματικό στάδιο, παρουσιάζουν μεγάλη δυναμική, ειδικά σε εξειδικευμένους τομείς εφαρμογών.

§ Laser CVD:

Ένα laser παράγει μια συνεκτική, μονοχρωματική, υψηλής ενέργειας δέσμη φωτονίων, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την ενεργοποίηση μιας CVD αντίδρασης. Η ενεργοποίηση αυτή μπορεί να λάβει χώρα με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς:

- α) θερμικούς
- β) φωτολυτικούς.

Το θερμικό laser, γνωστό και ως laser πυρόλυσης, εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της θερμικής ενέργειας από το laser, το οποίο έρχεται σε επαφή και θερμαίνει ένα υπόστρωμα απορρόφησης. Το μήκος κύματός του είναι τέτοιο ώστε ελάχιστη ή καθόλου ενέργεια δεν απορροφάται από τα μόρια του αερίου. Το υπόστρωμα είναι τοπικά θερμαινόμενο σε ανάλογο τρόπο με την τοπική θέρμανση που εφαρμόζεται σε έναν αντιδραστήρα ψυχρών τοιχωμάτων. Η εναπόθεση τότε περιορίζεται στη θερμαινόμενη περιοχή.



Σχήμα 3.21: Χημική εναπόθεση ατμών με τεχνολογία λέιζερ.

§ *Photo CVD:*

Η τεχνική αυτή είναι γνωστή και ως φωτολυτικό CVD. Στην περίπτωση αυτή η χημική αντίδραση πραγματοποιείται με την επίδραση του φωτός (single photon absorption) στην περιοχή του υπεριώδους. Έτσι, παράγεται επαρκής φωτεινή ενέργεια ώστε να σπάσουν οι χημικοί δεσμοί των αντιδρώντων αερίων. Σε πολλές περιπτώσεις, τα μόρια αυτά έχουν ευρύ πεδίο ηλεκτρονικής απορρόφησης και διεγείρονται εύκολα από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ωστόσο, στις πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες πηγές αποτέλεσμα αυτών η περισσότερη ενέργεια μπορεί να παραχθεί από τα laser υπεριώδους ακτινοβολίας (π.χ. από 3.4 (XeF laser) – 6.4 (ArF laser) eV.

Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την τεχνική του θερμικού laser στο ότι η αντίδραση ενεργοποιείται μέσω φωτονίων, δεν απαιτείται θέρμανση και η εναπόθεση είναι δυνατόν να εμφανιστεί ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τον τύπο του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να είναι απορροφητικό, αδιαφανές ή διαφανές.

Ένα βασικό μειονέκτημα της τεχνικής είναι ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης, ο οποίος μέχρι τώρα έχει περιορίσει τις εφαρμογές της. Στην περίπτωση που η διάθεση laser υψηλότερης ισχύος καταστεί οικονομική, θα μπορέσει να ανταγωνιστεί ως τεχνική τις θερμικές διεργασίες, ιδιαίτερα σε κρίσιμες διατάξεις ημιαγωγών, όπου η χαμηλή θερμοκρασία είναι αναγκαία.

Ωστόσο, πέρα από τις παραπάνω τεχνικές υπάρχουν και άλλες, όπως η τεχνική CVI (Chemical Vapor Infiltration), κατάλληλη για την παραγωγή κεραμικών υλικών και η τεχνική Fluidized Bed CVD για την παραγωγή επικαλυπτικών στρωμάτων σε μορφή πούδρας. [9]

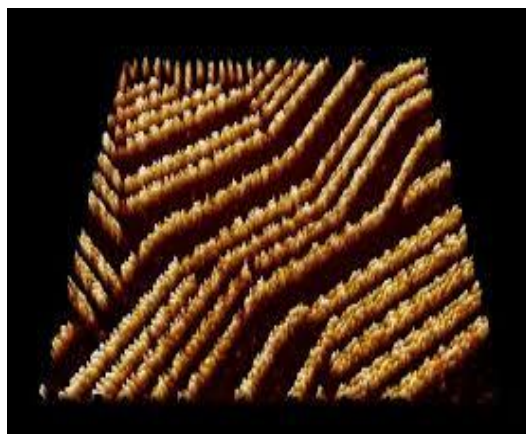
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες πειραματικές μελέτες εστιάζονται σε ημιαγώγιμα υλικά που βασίζονται σε οργανικά μόρια και σε πολυμερή. Οι δομές αυτές έχουν το κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα των p- συζευγμένων δεσμών, προκαλώντας πλήρη και κενά p-τροχιακά που επηρεάζουν πολύ τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ωστόσο, οι ανόργανοι ημιαγωγοί και συγκεκριμένα η δομή της στερεάς κατάστασης των υλικών αυτών βασίζεται σε αδύναμες αλληλεπιδράσεις, κυρίως αλληλεπιδράσεις van der Waals και διπόλου – διπόλου, είτε μεταξύ των γειτονικών μορίων είτε μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων προσδίδοντας αγωγή ιδιότητες στους μονωτές.

Αρχικά τα οργανικά υλικά αντιμετωπίζουν τα θεμελιώδη ζητήματα των ημιαγωγικών ιδιοτήτων και των μεγάλων δυνατοτήτων που παρουσιάζονταν από τη νέα γενεά διατάξεων. Ωστόσο, τα υλικά που διερευνώνται είναι μόνο τα υπάρχοντα υλικά χωρίς να γίνεται χρήση της συνθετικής χημείας. Έτσι μετά την δεκαετία το 80 πειραματικές μελέτες προσπαθούν να ανακαλύψουν νέα υλικά με την βοήθεια της οργανικής χημείας.

Η οργανική χημεία προσφέρει εργαλεία για αλλαγή των ιδιοτήτων των υλικών μέσω τροποποιήσεων των μορίων, ανοίγοντας νέες δυνατότητες για κατασκευή καινοτόμων διατάξεων. Αυτή τη στιγμή, έχουν ανακαλυφθεί διάφορες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών, οι οποίες είναι βασισμένες στην αρχή των p-συζευγμένων δεσμών. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν παραγάγει μια μεγάλη και άκρως ενδιαφέρουσα βάση συστημάτων που έχουν επιτρέψει στην επιστημονική κοινότητα να βγάλει σημαντικά συμπεράσματα για τη μοριακή δομή, τη δομική οργάνωση της στερεάς κατάστασης, τη μορφολογία των υμενίων και την επίδρασή τους στις ηλεκτρικές ιδιότητες. (Χαϊδόγιαννος Γ., 2007)



Εικόνα 4.1: Οργανικοί Ημιαγωγοί [3]

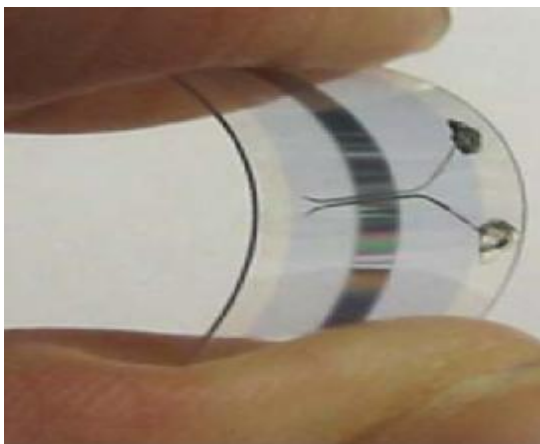
Από τα παραπάνω εδάφια καθίσταται σαφές ότι τα αγωγή πολυμερή έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τους εμπορικούς ανόργανους ημιαγωγούς και μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων με απώτερο στόχο τη μείωση του κόστους παρασκευής και την αύξηση της αντοχής και απόδοσής τους. Γενικά υπάρχουν δύο κατηγορίες εφαρμογών των πολυμερικών υλικών και είναι η εξής:

- Η πρώτη κατηγορία αφορά τις στατικές εφαρμογές, οι οποίες βασίζονται στη χρήση της ενδογενούς αγωγιμότητας των υλικών αυτών σε συνδυασμό με την ευκολία παρασκευής τους
- Η δεύτερη κατηγορία αφορά τις δυναμικές εφαρμογές, που αξιοποιούν τις αλλαγές στις οπτικές και αγωγή ιδιότητες των πολυμερών λόγω εφαρμογής κάποιου ηλεκτρικού δυναμικού ή εξαιτίας εξωτερικού ερεθίσματος (π.χ. επίδραση οξυγόνου).

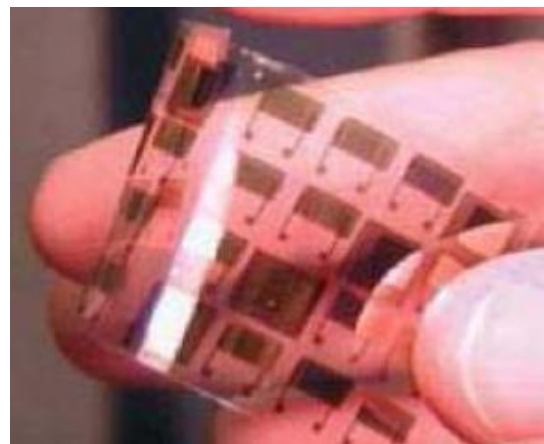
Πολλά αγώγιμα πολυμερή εφαρμόζονται ήδη ως ενεργά υλικά σε διόδους εκπομπής φωτός (LEDs), φωτοβολταϊκά στοιχεία (PVs) και τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FETs). Στη συνέχεια απεικονίζονται σχηματικά οι παραπάνω διατάξεις και δίνεται μια σύντομη περιγραφή τους.; (Παπασάββα Π.,2010).

4.2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΟFET

Για περισσότερο από μία δεκαετία, τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field-effect transistors, OFET), θεωρούνται σαν μία βιώσιμη λύση συγκρινόμενα με τα πιο παραδοσιακά και περισσότερο χρησιμοποιούμενα τρανζίστορ (FET), τα οποία στηρίζονται στα ανόργανα υλικά.



Εικόνα 4.2: Διάφοροι τύποι OTFTs.
(Παπασάββα Π.,2010).

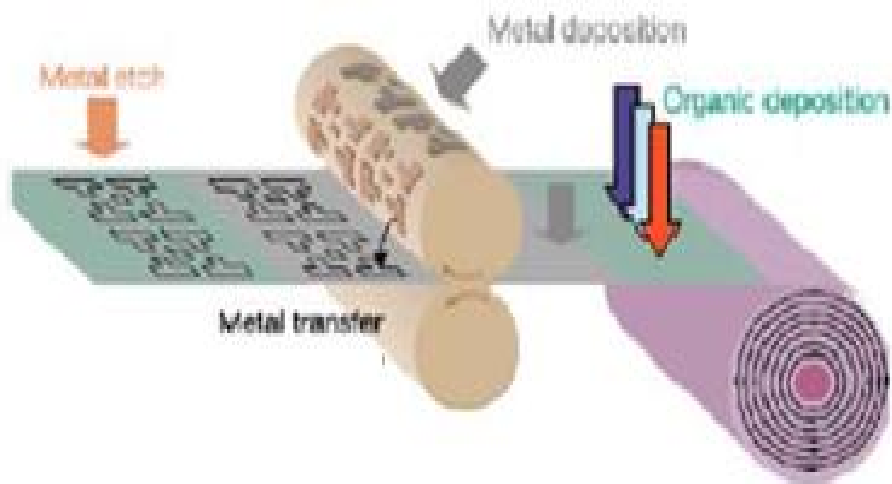


Εικόνα 4.3: Διάφοροι τύποι OTFTs.
(Παπασάββα Π.,2010).

Υπάρχουν δυο κύριες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ λεπτού φιλμ (thin-film transistors, OTFT) και είναι οι εξής:

- Οργανικοί ημιαγωγοί μικρομορίων
- Οργανικοί ημιαγωγοί πολυμερών.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα πολυμερή λόγω των χαρακτηριστικών τους έχουν την δυνατότητα σαν ηλεκτρονικά κυκλώματα να τυπώνονται σε διάφορες επιφάνειες χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ink jet ή άλλες μεθόδους τυπώματος. Τα transistors που βασίζονται σε μικρομόρια έχουν υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, αλλά για την εναπόθεσή τους πάνω σε άλλα υλικά απαιτούν συνθήκες διαφορετικές από αυτές του δωματίου (σε αντίθεση με τα πολυμερή υλικά). Όποιο τρόπο και να διαλέξει κάποιος ακόμη και σε αυτό το στάδιο της τεχνολογίας είναι πιο φθηνός από την τεχνολογία πυριτίου. (Χαϊδόγιαννος Γ., 2007) ; (Παπασάββα Π.,2010)

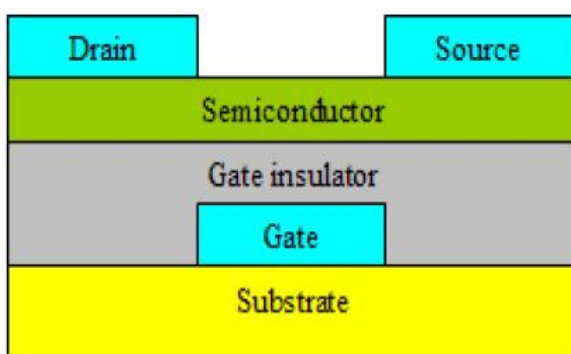


Σχήμα 4.1: Διαδικασία κατασκευής OTFT. (Παπασάββα Π.,2010)

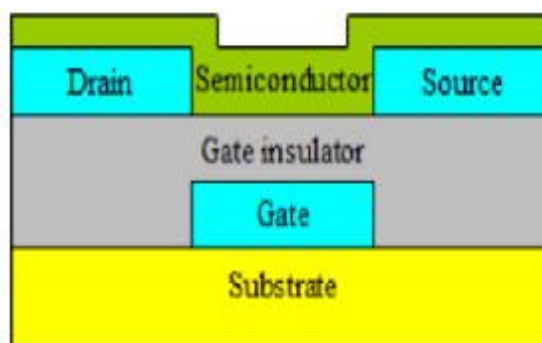
4.2.1. Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ OTFT

Τα οργανικά τρανζίστορ μπορούν να περιλαμβάνουν ένα μοριακό ή πολυμερικό κανάλι που συνδέεται με τις επαφές απαγωγού και πηγής, ενώ ο μονωτής της πύλης μπορεί να είναι οργανικός ή ανόργανος. Αρχικά η πύλη τοποθετείται πάνω σε ένα μονωτικό υπόστρωμα όπως γυαλί ή πλαστικό και στη συνέχεια ακολουθεί η εναπόθεση του μονωτή των πυλών, ο οποίος αποτελείται είτε από μια οργανική είτε από μια ανόργανη διηλεκτρική ταινία (film).

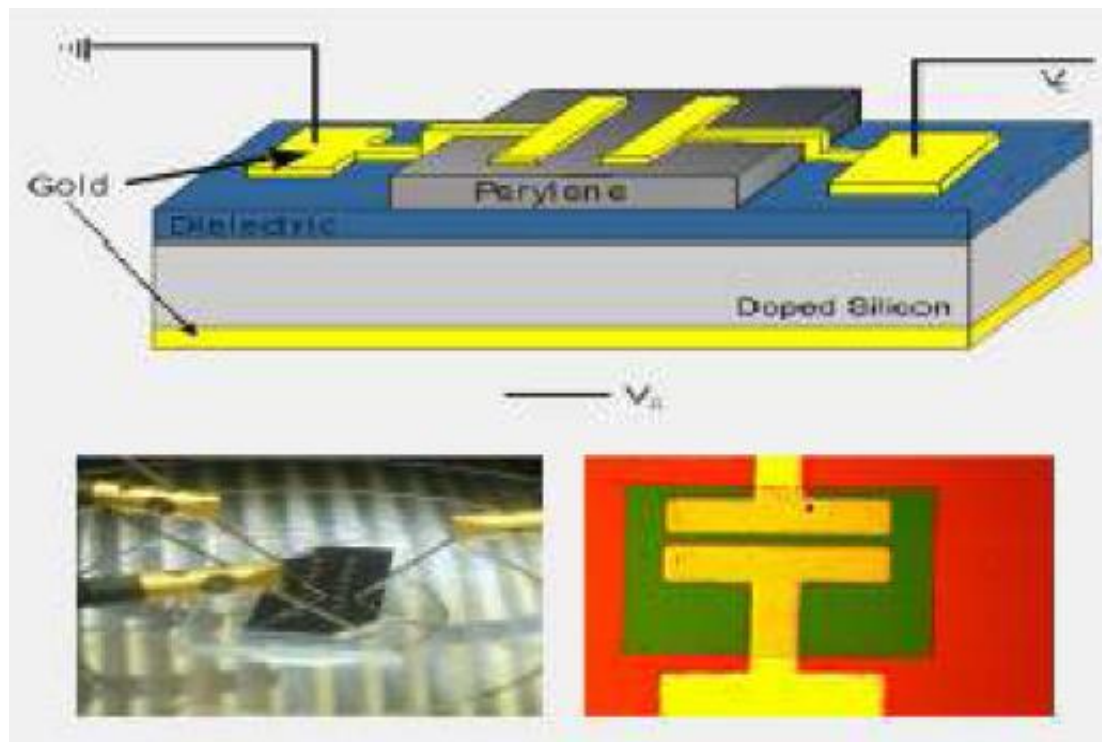
Τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού τοποθετούνται πάνω στη διηλεκτρική πύλη και το βήμα αυτό ακολουθείται από την εναπόθεση του λεπτού στρώματος καναλιών (thin film layer). Εναλλακτικά το λεπτό στρώμα καναλιών μπορεί να τοποθετηθεί πριν από τα ηλεκτρόδια πηγής – απαγωγού. Ωστόσο, αυτό δεν προτιμάται λόγω του ότι το οργανικό στρώμα είναι ευαίσθητο στη φθορά που υπάρχει κατά την διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής. (Χαϊδόγιαννος Γ., 2007)



Σχήμα 4.2 (α): Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ με τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού τοποθετημένα επάνω στο οργανικό ημιαγωγικό στρώμα (Παπασάββα Π.,2010).



Σχήμα 4.2 (β): Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ με το λεπτό στρώμα καναλιών τοποθετημένο πριν από τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού. (Παπασάββα Π.,2010)



Σχήμα 4.3: Τυπική δομή OTFT.
(Παπασάββα Π.,2010)

4.2.2. Αρχή Λειτουργίας των OFET

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

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

$$u_d = \mu * E \quad (4.1)$$

Όπου:

- u_d = μέση ταχύτητα ολίσθησης των φορέων (σταθερή για μικρά πεδία).
- μ = Ευκινησία φορέων φορτίου.
- E = Ηλεκτρικό πεδίο

Η συχνότητα ON/OFF είναι ο ρυθμός μεταξύ πηγής και απαγωγού του FET μεταξύ των ON και OFF καταστάσεων. Οι παράμετροι εξαρτώνται ισχυρά από την τάση που εφαρμόζεται στην πύλη. Στις διατάξεις υγρών κρυστάλλων, για παράδειγμα, χρειάζεται ευκινησία μεγαλύτερη του $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και συχνότητα ON/OFF μεγαλύτερη του 106:1.

Οι περιορισμοί στην απόδοση των OFET, τίθενται κυρίως από τις χαμηλές ευκινησίες των ηλεκτρονίων ή των οπών στα υλικά του καναλιού. Εξαιτίας μοριακών ταλαντώσεων και

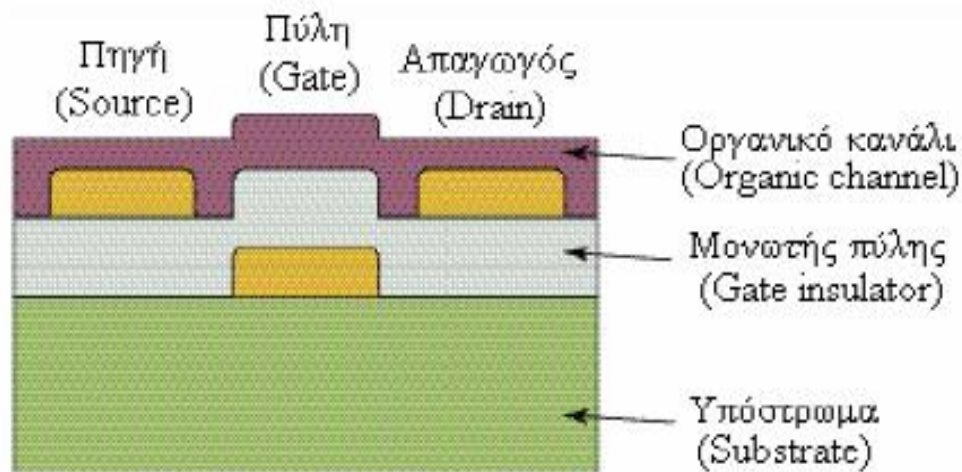
μεγάλων ενδομοριακών αποστάσεων (περίπου 0,35nm), η αγωγιμότητα στα οργανικά φιλμ μικρών μορίων καθορίζεται από το ρυθμό μεταπήδησης των ηλεκτρονίων ή οπών μεταξύ των οργανικών μορίων στο κανάλι.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ευκινησία φορέων στα οργανικά φιλμ ημιαγωγών περιορίζεται από την αγωγιμότητα με άλματα φορτίου από ένα κέντρο φορτίου σε άλλο (hopping) σε περιοχές του υλικού με μεγάλη αταξία, όπως τα περατωτικά όρια των κρυστάλλων.

Σημαντικό ρόλο στη λειτουργία τους παίζουν ακόμη οι ιδιότητες δύο ειδών διεπαφής, οι οποίες είναι:

- Οι διεπαφές μεταξύ των ημιαγωγών και των ηλεκτροδίων, όπου η έγχυση φορέων γίνεται από τα ηλεκτρόδια στους ημιαγωγούς
- Οι διεπαφές μεταξύ των ημιαγωγών και των μονωτών, όπου η μεταφορά φορέων πραγματοποιείται στο στρώμα των ημιαγωγών.

Οι ιδιότητες των διεπαφών αυτών καθορίζουν την απόδοση των διατάξεων. Ειδικότερα, ο έλεγχος της μοριακής δομής και η μορφολογία του οργανικού ημιαγωγού στη διεπαφή ημιαγωγού-μονωτή, δηλαδή της περιοχής όπου πραγματοποιείται η μεταφορά φορέων, είναι κρίσιμη για την ενίσχυση της απόδοσης OFETs, αφού η απόδοση των διατάξεων είναι ευαίσθητη στα χαρακτηριστικά των μονωτικών επιφανειών. (Χαϊδόγιαννος Γ., 2007) ; (Παπασάββα Π.,2010).

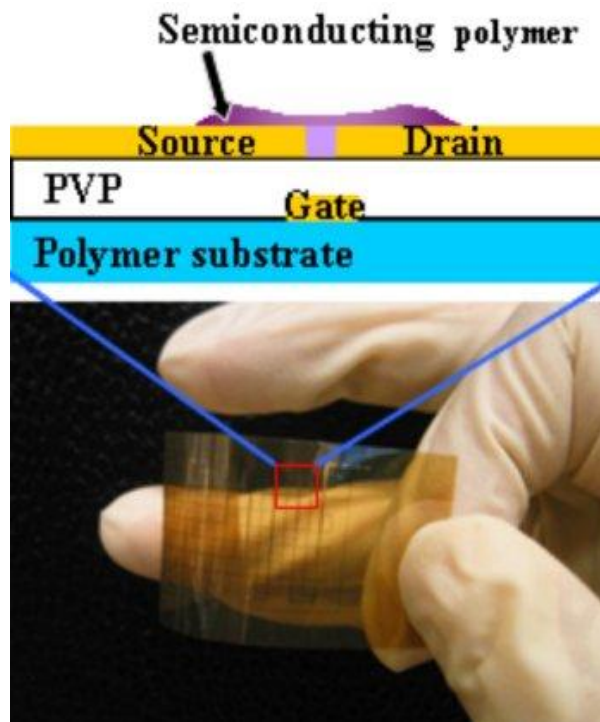


Σχήμα 4.4: Δομή οργάνου τρανζίστορ λεπτού φιλμ. [3]

Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες έχει υπολογιστεί ότι η ευκινησία δεν έχει την δυνατότητα να ξεπεράσει κατά πολύ την τιμή του άμορφου πυριτίου. Τα πολυμερή υλικά είναι ακόμα αραιά διατεταγμένα με αποτέλεσμα το όριο στην ευκινησία είναι ακόμη μικρότερο, κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου.

Τα OFET δεν ενδείκνυνται για εφαρμογές που απαιτούν πολύ υψηλές ταχύτητες μεταγωγής (switching speeds). Ωστόσο, ο τρόπος και οι επιδόσεις των OFET δείχνουν πως μπορούν να φανούν ανταγωνιστικά για τις ήδη υπάρχουσες ή και νέες εφαρμογές των τρανζίστορ πυριτίου που απαιτούν μεγάλη επιφάνεια κάλυψης, ευκαμψία, κατασκευή σε χαμηλές θερμοκρασίες και, κυρίως, χαμηλό κόστος. Η επεξεργασία των υλικών αυτών μπορεί

να γίνει σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος, οι οποίες δεν ξεπερνούν τους 120°C, με λίγο ή καθόλου κενό, ενώ τα ανόργανα ημιαγώγιμα υλικά προϋποθέτουν υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες ξεπερνούν τους 900°C και υψηλό κενό. (Παπασάββα Π.,2010).



Εικόνα 4.4: Οργανικά τρανζίστορ [15]

4.2.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των OFET

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

- Υπερβαίνει τις επιδόσεις της κατεστημένης τεχνολογίας.
- Είναι συμβατά με πλαστικές ουσίες, έτσι ώστε να μπορούν να τυπωθούν πάνω τους.
- Κατασκευάζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (60-120°C).
- Μπορούν να κατασκευαστούν με διαδικασίες εναπόθεσης - χωρίς να μειώνονται οι επιδόσεις τους εφόσον παράγονται από οργανικά υλικά - όπως με spin-coating, printing, evaporation διαδικασίες που είναι χαμηλότερου κόστους.
- Έχουν απλούστερη επεξεργασία λόγω της φύσεως των δεσμών μεταξύ των μορίων.
- Παρουσιάζουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών.
- Αν και η διάρκεια ζωής των διατάξεων είναι μικρότερη και ίσως μερικά χαρακτηριστικά είναι υποδεέστερα, μπορεί να προτιμηθούν επειδή είναι πιο αναλώσιμες και αντικαθίστανται πιο εύκολα.

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

- Τα υψηλότερα κατειλημμένα, καθώς και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (HOMO/LUMO) των μεμονωμένων μορίων (που διαταράσσονται κατά την τοποθέτησή τους σε ένα κρυσταλλικό στερεό) πρέπει να είναι σε επίπεδα όπου οι οπές ή τα ηλεκτρόνια να μπορούν να μεταβούν σε προσιτά εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία.
- Η κρυσταλλική δομή του υλικού πρέπει να παρέχει ικανοποιητική επικάλυψη των συνοριακών τροχιακών, ώστε να επιτρέπει αποδοτική μεταπήδηση φορτίων μεταξύ γειτονικών μορίων.
- Το στερεό πρέπει να είναι όσο το δυνατό καθαρότερο, δεδομένου ότι οι ακαθαρσίες ενεργούν ως παγίδες φορτίων.
- Τα μόρια είναι ευκαίιο να προσανατολίζονται με τους μακρείς άξονες περίπου παράλληλα στο υπόστρωμα FET, δεδομένου ότι η αποδοτικότερη μεταφορά φορέων εμφανίζεται κατά μήκος της κατεύθυνσης της διαμοριακής συσσώρευσης π-π.
- Οι κρυσταλλικές περιοχές του ημιαγωγού πρέπει να καλύπτουν την περιοχή μεταξύ των επαφών της πηγής και της απαγωγού ομοιόμορφα, ως εκ τούτου το υμένιο πρέπει να κατέχει μια μορφολογία όμοια με μονοκρυστάλλου. (Χαϊδόγιαννος Γ., 2007)

Ωστόσο, τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα οργανικά τρανζίστορ είναι τα κάτωθι:

- Παρουσιάζουν μικρότερη απόδοση από ότι τα transistors που βασίζονται στην τεχνολογία πυριτίου.
- Συνήθως δεν λειτουργούν σε κατάσταση αντιστροφής.
- Ιδιαίτερη ευαισθησία στην υγρασία. (Χαϊδόγιαννος Γ., 2007) ; (Παπασάββα Π., 2010)

4.2.4. Μελλοντικοί στόχοι των OFET

Οι πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αναδεικνύουν τις δυνατότητες βελτίωσης των οργανικών ημιαγωγών αν προέρχονται από εμβάπτιση σε διαλύματα. Οι τιμές της ευκινήσιας που προκύπτουν είναι σχετικά συγκρίσιμες με τα OFET που εναποτέθηκαν με κενό (για το πεντακένιο μόνο μία τάξη μεγέθους μικρότερη).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργηθεί μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα κατασκευής ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και οθονών με διάφορες μεθόδους εκτύπωσης, όπως:

• Εκτύπωση επί της οθόνης (screen-printing)

• Εκτύπωση ψεκασμού (ink-jet printing)

• Εκτύπωση μικροεπαφών (microcontact printing).

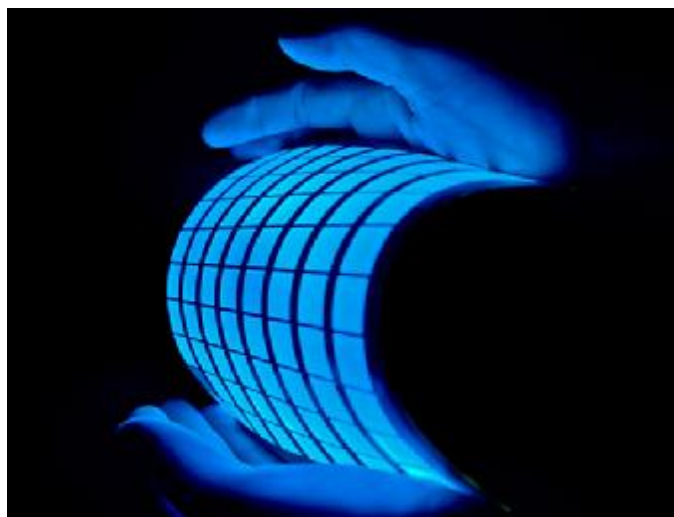
Τα οργανικά ημιαγωγά υλικά σε αυτές τις μεθόδους προσφέρουν πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι της συμβατικής τεχνολογίας, αποτέλεσμα αυτού είναι η έρευνα να ωθείται για την πλήρη ανακάλυψη των ιδιοτήτων τους. Επιπλέον, τα οργανικά υλικά έχουν

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

Μια δίοδος εκπομπής φωτός (Light Emitting Diode, LED) κατασκευασμένη από ημιαγωγούς βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας (electroluminescence) και εφαρμόζεται εκτεταμένα τα τελευταία τριάντα χρόνια τουλάχιστον (οπτική επικοινωνία, οθόνες απεικόνισης, οπισθοφωτισμός σε οθόνες LCD κ.ά.). Παρά το γεγονός ότι ο άνθρακας (C) ως οργανικό υλικό βρίσκεται στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα, θεωρούνταν μονωτής.

Ο Hideki Shirakawa το 1977, ανακάλυψε τις αγώγιμες ικανότητες του άνθρακα πράγμα το οποίο οδήγησε σε ένα βραβείο Νόμπελ το 2000 και άνοιξε τον δρόμο για μια νέα εποχή ημιαγωγικών τεχνολογικών εφαρμογών. Οι πρώτοι που παρήγαγαν εκπομπή φωτός από την επίδραση της κίνησης των ηλεκτρονίων σε οργανικά υλικά ήταν στο Bernanose και το πέτυχαν με εφαρμογή υψηλής τάσης AC σε λεπτά κρυσταλλικά στρώματα (thin films) acridine orange και quinacrine.

Το 1960 ερευνητές ανέπτυξαν στο Dow Chemical κελιά από electroluminescence οδηγημένα από AC ρεύμα χρησιμοποιώντας doped ανθρακένιο. Η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων υλικών περιόρισε την ούτως ή άλλως μικρή παραγωγή ως ότου διατέθηκαν περισσότερα οργανικά υλικά, ειδικά τα polyacetylene, polypyrrole και polyaniline «Blacks». Το 1963 μέσα από διάφορα peppers αναφέρθηκε η υψηλή αγωγιμότητα του εγχυμένου ιωδίου μέσα σε οξειδωμένο polypyrrole. Τότε ο Weiss πέτυχε μία αγωγιμότητα της τάξης 1s/cm. Δυστυχώς σε αυτή την ανακάλυψη δεν δόθηκε μεγάλη σημασία. Η πρώτη οθόνη OLED για εμπορική χρήση παρουσιάστηκε από την Pioneer Electronics το 1997 για χρήση σε στερεοφωνικά αυτοκινήτων. (Παπασάββα Π.,2010)



Εικόνα 4.6: Οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός OLEDs.[16]

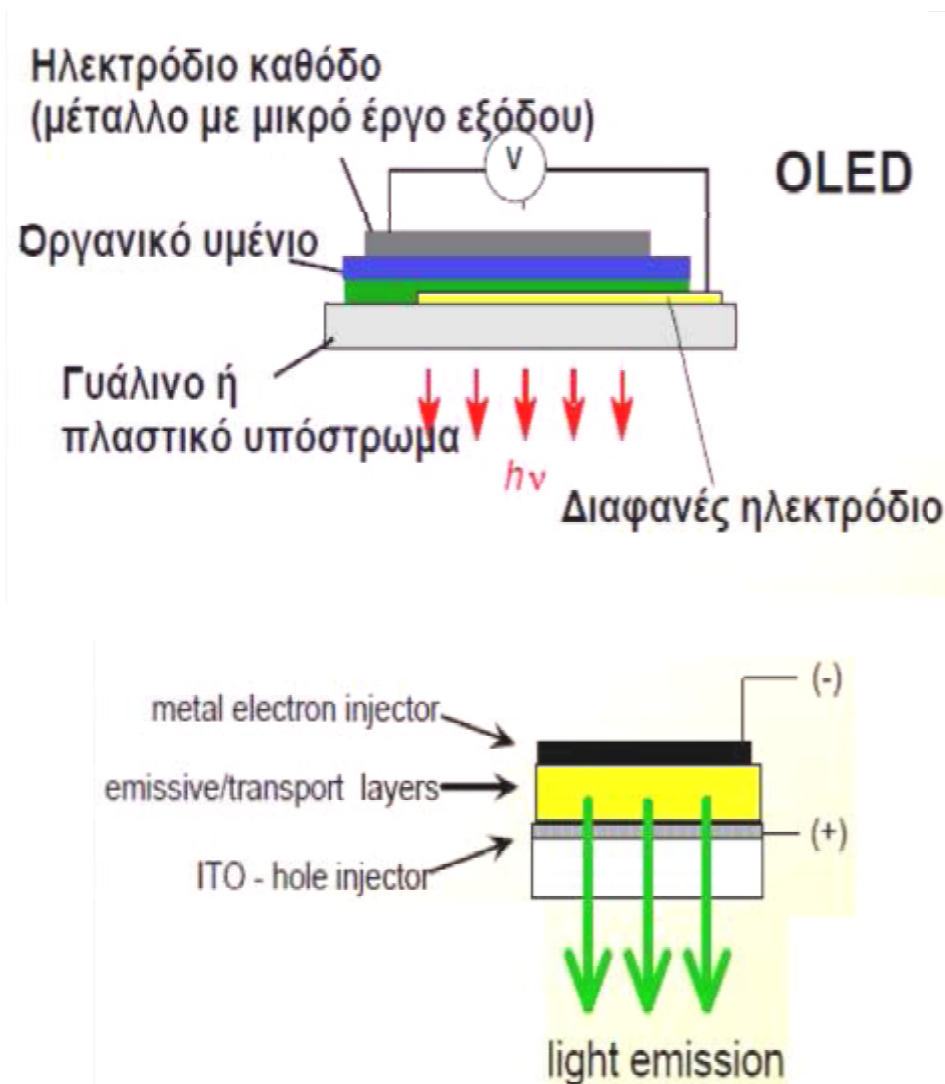
4.3.1. Δομή των OLEDs

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

Τα οργανικά στρώματα είναι συνήθως τρία και είναι τα εξής:

- Στρώματα μεταφοράς οπών (HTL)
- Στρώμα εκπομπής φωτός (EML)
- Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL).

Όταν εφαρμοστεί ρεύμα στα ηλεκτρόδια, τότε εκπέμπεται φως από την οργανική στιβάδα. Η βασική δομή ενός OLED φαίνεται στην παρακάτω απεικόνιση. (Παπασάββα Π.,2010)



Σχήμα 4.5: Τυπική δομή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός OLEDs (Παπασάββα Π.,2010)

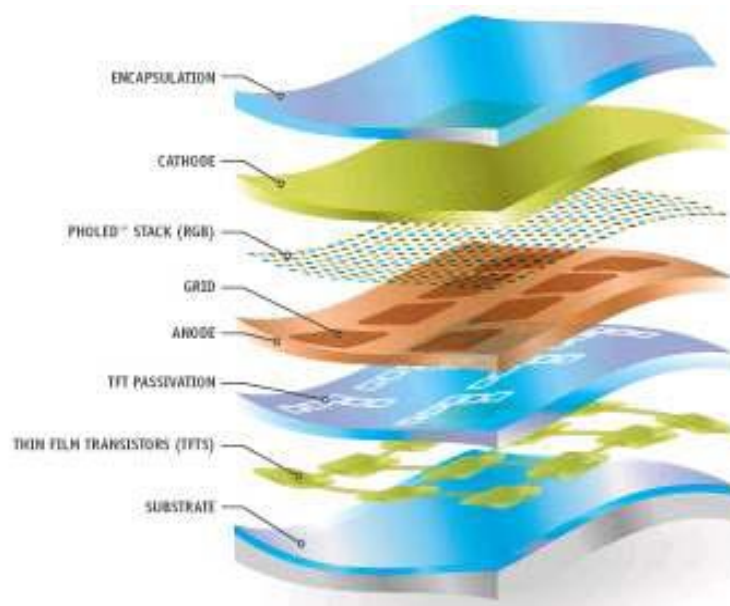
Αναλυτικότερα η βασική δομή ενός OLED παρουσιάζεται παρακάτω και αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα:

- **Υπόστρωμα:** βασική του λειτουργία είναι να της παρέχει μηχανική υποστήριξη.
- **Διαφανής άνοδος:** αφαιρεί ηλεκτρόνια από το πεδίο αγωγής ή ισοδύναμα του εγγείι οπές όταν στα άκρα εφαρμοστεί κατάλληλη τάση. Το υλικό κατασκευής είναι ένα διαφανές αγώγιμο οξείδιο (Transparent Conductive Oxide - TCO). Η διαφάνεια απαιτείται για την εξασφάλιση μη απορρόφησης κλάσματος της εκπεμπόμενης από τη δομή ακτινοβολίας. Το πάχος της κυμαίνεται γύρω στα 1000 nm.
- **Οργανικά επίπεδα:** τα οποία διαχωρίζονται στα επίπεδα αγωγής επίπεδο εκπομπής και στην κάθοδο.

ΰ **Επίπεδο αγωγής (Conducting layer):** Κατασκευάζεται από οργανικά μόρια που άγουν τις οπές που εισάγει η άνοδος. Το πάχος αυτού κυμαίνεται ανάμεσα στα 5 έως 100 nm. Συνήθων χρησιμοποιούνται υλικά όπως η polyaniline.

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

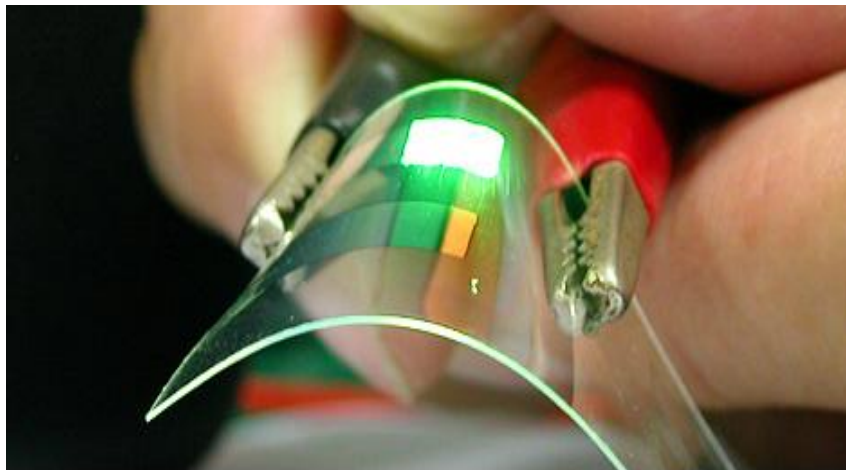
ΰ **Κάθοδος :** Ανάλογα με τον τύπο της OLED μπορεί να είναι διαφανής ή όχι. Όταν είναι διαφανής κατασκευάζεται από ITO, ενώ όταν είναι αδιαφανής συνήθως από Al. Όσον αφορά την λειτουργία της εγγείι ηλεκτρόνια στο επίπεδο εκπομπής. Το πάχος της κυμαίνεται γύρω στα 100 nm.



Σχήμα 4.6: Αναλυτική τυπική δομή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός OLEDs. (Παπασάββα Π.,2010)

Το φώς όπως είναι γνωστό είναι μια μορφή ενέργειας διότι για να εκπέμπεται φως από ένα μόριο θα πρέπει να απορροφήσει ενέργεια από κάποια πηγή. Όταν ένα ηλεκτρόνιο σε κάποιο μόριο απορροφήσει αρκετή ενέργεια τότε μεταβαίνει σε μια διεγερμένη κατάσταση και εν συνέχεια αποδιεγείρεται ξανά με διάφορους μηχανισμούς, ένας από τους οποίους είναι και η εκπομπή φωτός. Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων που περιέχουν την οργανική στιβάδα, τα φορτία που εισάγονται προκαλούν γεωμετρικές ατέλειες που έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή της συμμετρίας του οργανικού μορίου και την εμφάνιση χαμηλότερου ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας.

Οι φορείς των φορτίων μετακινούνται κατά μήκος του οργανικού μορίου και η έλξη μεταξύ των φορέων οδηγεί στην δημιουργία εξιτονίου, με πιθανότητα εκπομπής φωτός. Το εξιτόνιο βρίσκεται είτε στην απλή είτε στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση σύμφωνα με την αρχή του Pauli και θα δημιουργήσει δύο νέες ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού χάσματος. Κατά την αποδιέγερση του εξιτονίου (relaxation) θα εκλυθεί θερμότητα και φωτόνια με ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των ενεργειακών σταθμών που αντιστοιχούν στο εξιτόνιο. Η απλή διεγερμένη κατάσταση είναι αυτή που θα έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός και σε ορισμένες περιπτώσεις και η τριπλή. (Παπασάββα Π.,2010)

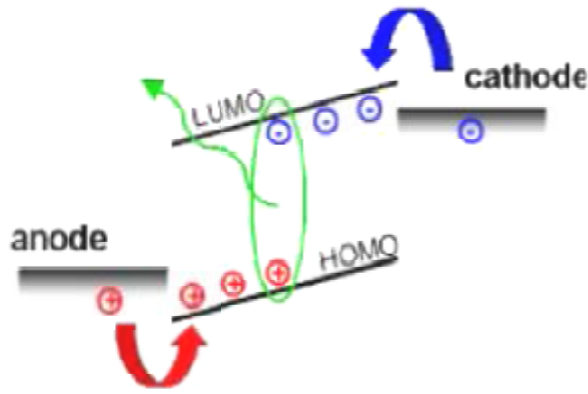


Εικόνα 4.7: Οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός OLEDs. [1]

4.3.2. Αρχή λειτουργία των OLEDs

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

Τα στρώματα είναι κατασκευασμένα από ειδικά οργανικά πολυμερή που άγουν την ηλεκτρική ενέργεια. Η αγωγιμότητα που παρουσιάζεται κυμαίνεται ανάμεσα σε αυτά των αγωγών και των μονωτών με αποτέλεσμα να ονομάζονται και οργανικοί ημιαγωγοί. Μια τάση εφαρμόζεται στο OLED ώστε η άνοδος να πολωθεί θετικά με συνέπεια να προκαλείται κίνηση ηλεκτρονίων τα οποία κινούνται μέσα στη συσκευή από την κάθοδο προς την άνοδο.

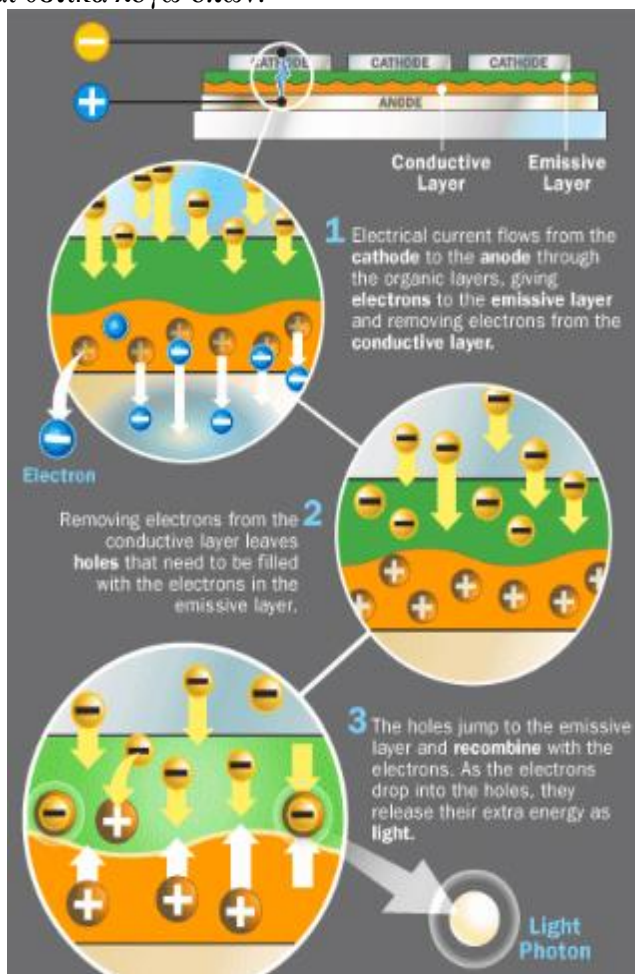


Σχήμα 4.7: Αρχή Λειτουργίας OLEDs.
(Παπασάββα Π.,2010)

Συνέπεια όλων των προαναφερόμενων είναι η κάθοδος να δίνει τα ηλεκτρόνια στο στρώμα εκπομπής και η άνοδος αποσύρει τα ηλεκτρόνια από το αγώγιμο στρώμα. Δηλαδή η άνοδος δίνει τις οπές στο αγώγιμο στρώμα. Έτσι το στρώμα εκπομπής (emissive layer) φορτίζεται αρνητικά ενώ το αγώγιμο φορτίζεται θετικά λόγω οπών.

Εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που δημιουργούνται τα ηλεκτρόνια και οι οπές έλκονται και επαναενώνονται (excitons). Η ένωση αυτή πραγματοποιείται πιο κοντά στο στρώμα εκπομπής διότι στους οργανικούς ημιαγωγούς οι οπές είναι πιο ευκίνητες από τα ηλεκτρόνια (αντίθετο από ότι στους ανόργανους). Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι να υπάρχει μια πτώση στα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων που συνοδεύονται από εκπομπή ακτινοβολίας της οποίας η συχνότητα είναι σε ορατά επίπεδα. Αυτός είναι και ο λόγος που το στρώμα λέγεται εκπομπής (emissive layer).

Επιπλέον, η συσκευή δεν λειτουργεί ανάστροφα, διότι οι οπές κινούνται προς την άνοδο και τα ηλεκτρόνια προς την κάθοδο. Έτσι απομακρύνονται και δεν ενώνονται. Σαν υλικό ανόδου χρησιμοποιείται το ITO. Είναι διαφανές στο φως και είναι αποδοτικό επειδή προωθεί την έγχυση οπών στο πολυμερές στρώμα. Τα μέταλλα όπως Al, Ca χρησιμοποιούνται ως κάθοδοι επειδή έχουν χαμηλές αποδόσεις και προωθούν την έγχυση ηλεκτρονίων στο πολυμερές. Συγκεντρωτικά τα OLED, είτε είναι πολυμερικά, είτε μικρών μορίων, λειτουργούν δεχόμενα φορείς φορτίων αντίθετης φόρτισης, ηλεκτρόνια και οπές, από τις επαφές της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα.



Σχήμα 4.8: Αναλυτικότερη απεικόνιση της Αρχή Λειτουργίας μιας OLEDs. [3]

Η εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης οδηγεί αυτούς τους φορείς στην επανασύνδεση, όπου σχηματίζουν εξιτόνια (excitons). Υπάρχουν δυο είδη σχηματιζόμενων εξιτονίων, τα singlet και τα triplet. Κατά μέσο όρο ένα singlet και τρία triplet σχηματίζονται για κάθε τέσσερα ζεύγη οπών ηλεκτρονίων που εισέρχονται στην περιοχή σχηματισμού εξιτονίων των OLED. (Παπασάββα Π.,2010)

4.3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των OLEDs

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

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

Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ καλά χαρακτηριστικά λειτουργίας όπως χαμηλή τάση λειτουργίας, εξοικονόμηση ενέργειας, μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας. Επίσης, είναι φιλικές στον χρήστη (λεπτές, ελαφριές), εύκαμπτες (Flexible Organic Light Emitting Diodes). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι ένα LCD έχει χρόνο απόκρισης 10 ms ενώ ένα OLED έχει λιγότερο από 0,01ms.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των OLEDs είναι ο μικρός χρόνος ζωής που δεν ξεπερνά τις 10.000 ώρες των οργανικών υλικών. Για παράδειγμα τα μπλε OLEDs έχουν τυπικό χρόνο ζωής περίπου 5000 ώρες, όταν χρησιμοποιούνται για επίπεδα panel displays, χρόνος ζωής μικρότερος από αυτών των LCD ή τις τεχνολογίας plasma. Πειραματικές μελέτες έχουν μεγαλώσει τον χρόνο ζωής των μπλε OLED σε 20000 ώρες με διάφορες τεχνικές. Η διεύθυνση υγρασίας στα displays μπορούν να προκαλέσουν ζημιά ή να καταστρέψουν τα οργανικά υλικά, επομένως οι διαδικασίες σφραγισμού είναι σημαντικές για τις κατασκευές. (Παπασάββα Π.,2010) ; (Μπαλτζάκη Θ., Παπαθανασίου Δ., 2011)

4.3.4. Σχετικές Τεχνολογίες των OLEDs

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

- ✓ **Small molecules:** Η τεχνολογία OLED μικρο-μορίων αναπτύχθηκε κυρίως από την εταιρία Eastman Kodak. Η παραγωγή small molecules display απαιτεί την εναπόθεση εν κενό, η οποία θεωρείται ότι είναι και μία από τις ακριβότερες μεθόδους συγκρίσιμη με τις άλλες. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε υποστρώματα γυαλιού, τα displays τα οποία δεν είναι εύκαμπτα, αν και αυτός ο περιορισμός δεν είναι έμφυτος στα small molecules οργανικά υλικά. Ο όρος OLED αναφέρεται στον τύπο συσκευής ωστόσο, μερικοί χρησιμοποιούν τον όρο SM-OLED. Τα μόρια που χρησιμοποιούνται συνήθως

στα OLED περιλαμβάνουν όργανο – μεταλλικά chelates, όπως για παράδειγμα το Alq_3 χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη οργανική συσκευή εκπομπής φωτός, και conjugated (κλιμένα) dendrimers. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πρόσφατα ένα υβριδικό στρώμα εκπομπής φωτός αναπτύχθηκε το οποίο χρησιμοποιεί μη αγώγιμα doped πολυμερή που εκπέμπουν φως, αγώγιμα μόρια. Το πολυμερές χρησιμοποιείται για τη παραγωγή και έχει μηχανικά πλεονεκτήματα χωρίς την ανησυχία απώλειας των οπτικών του ιδιοτήτων.

- ▼ **PLED (Polymer Light Emitting Diodes):** Τα PLEDs περιλαμβάνουν ένα αγώγιμο και φωτοβόλο πολυμερές το οποίο εκπέμπει φως όταν υποβάλλεται σε ηλεκτρικό ρεύμα. Επίσης, το Cambridge Display Technology ανέπτυξε πολυμερή εκπέμποντος φωτός (light emitting polymers) (LEP) έχουν την μορφή λεπτής ταινίας (thin films) και χρησιμοποιούνται για το πλήρως φάσμα color displays και απαιτούν ένα σχετικά μικρό ποσό ενέργειας για το παραχθέν φως. Σε αυτή την περίπτωση δεν απαιτείται κενό αέρος και τα υλικά μπορούν να εφαρμοστούν στο υπόστρωμα με την τεχνική απλού inkjet. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι εύκαμπτο όπως το PET. Έτσι τα PLED εύκαμπτα displays μπορούν να παραχθούν ανέξοδα. Τα χαρακτηριστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα PLED displays περιλαμβάνουν παράγωγα του poly (p-phenglene vinylene) και poly (fluorine). Ακόμα, έχουν την δυνατότητα καθαρισμού του χρώματος του φωτός που θα εκπέμπουν ανάλογα με την αντικατάσταση των πλευρικών αλυσίδων στην πολυμερή σπονδυλική στήλη.
- ▼ **TOLEDs (Διάφανες Transparent organic light – emitting device):** Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν OLEDs με διάφανη κάθοδο. Είναι κατά 70% διάφανα όταν είναι ανενεργά και όταν είναι σε λειτουργία το φως εκπέμπεται και από τις δύο πλευρές. Τα TOLEDs έχουν την δυνατότητα να βελτιώσουν την αντίθεση, που καθιστούν ευκολότερη τη θέα του display στο φως του ήλιου.
- ▼ **FOLEDs (Εύκαμπτες – Flexible OLEDs):** Είναι οι OLEDs που για υπόστρωμα έχουν κάποιο διάφανο εύκαμπτο υλικό και έχουν την δυνατότητα να κατασκευαστούν οθόνες σε διάφορα γεωμετρικά σχήματα.
- ▼ **SOLED (Stacked OLEDs, Συσσωρευμένο OLEDs):** Αυτές οι διατάξεις εκπέμπουν πλήρες χρώμα χρησιμοποιώντας κατακόρυφα διαδοχικά τοποθετημένες μονοχρωματικές διαφανείς διόδους (TOLEDs). Για την επίτευξη αυτή χρησιμοποιεί μια νέα αρχιτεκτονική εικονοκυττάρου (pixel) που βασίζεται στη συσσώρευση του κόκκινου, πράσινου και μπλε subpixel, τα οποία είναι τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο αντί δίπλα – δίπλα όπως γίνεται συνήθως στα CRTs και LCDs. Αποτέλεσμα αυτού είναι να βελτιώνεται το display ως και τρεις φορές και βελτιώνεται και η ποιότητα πλήρους χρώματος. Το χρώμα και η λαμπρότητα κάθε στοιχείου (R-G-B) ελέγχεται με την εφαρμογή διαφορετικής τάσης. Μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι λόγω της πολυπλοκότητας της δομής τους η κατασκευή τους κρίνεται δύσκολη και δαπανηρή.
- ▼ **WHOLEDs (OLEDs λευκού χρώματος):** Στις περισσότερες περιπτώσεις βασίζονται σε ημιγώγιμα πολυμερή (hot polymers) που περιέχουν δύο ή περισσότερες φωτοεκπομπές ουσίες, που φθορίζουν (flyorescent probes) ή συνηθέστερα φωσφορίζουν σε διάφορα μήκη κύματος (phosphorescent probes). Οι WHOLEDs έχουν σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως πηγές επίπεδου φωτισμού (solid state lighting) με σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες λάμπες φθορισμού, όπως

εύκολη εναπόθεση σε μεγάλες επίπεδες επιφάνειες, αποδοτικότερη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή κλπ.

✓ **PMOLEDs (Passive matrix Oleds) & AMOLEDs (Active matrix Oleds) Οθόνες OLEDs Παθητικής και Ενεργητικής Μήτρας:** Η οδήγηση και ο έλεγχος μιας οργανικής οθόνης δεν είναι και τόσο εύκολη υπόθεση και μπορούν να γίνουν με δύο διαφορετικούς τρόπους. Αυτό ουσιαστικά καθορίζει και το είδος της, το οποίο μπορεί να είναι είτε active-matrix είτε passive-matrix (είτε ενεργός οθόνη είτε παθητική). Σε κάθε περίπτωση τα pixel απαρτίζουν ένα μητρώο, έναν πίνακα δηλαδή, εφόσον είναι ταξινομημένα σε γραμμές και στήλες. Οι οθόνες OLED ενεργητικής μήτρας (παίζουν και βίντεο) είναι ιδανικές για φορητές συσκευές λόγω της ελάχιστης κατανάλωσης ισχύος.

✓ **OLEDs για στερεές Πηγές Φωτισμού:** Οι λαμπτήρες πυρακτώσεως ανακαλύφθηκαν το 1879 από τον Thomas Edison και μπορούν μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια κατά 95% σε θερμότητα (για την θέρμανση του πυρακτωμένου νήματος) και μόνο το 5% καταλήγει να μετατραπεί σε φως.

Η δυνατότητα των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός να επιστρώνονται σε μεγάλες επίπεδες (ακόμα και εύκαμπτες) επιφάνειες τις καθιστά ιδανικές για πηγές στερεού, επίπεδου φωτισμού μεγάλης επιφάνειας. Στις επόμενες δεκαετίες οι OLEDs θα γίνουν οι φθηνότερες και αποτελεσματικότερες πηγές φωτισμού. Σε κάθε OLED έχουμε απευθείας μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή και αυτό σημαίνει ότι για τις επίπεδες πηγές φωτισμού που βασίζονται σε OLEDs τα οφέλη είναι εντυπωσιακά και είναι τα εξής:

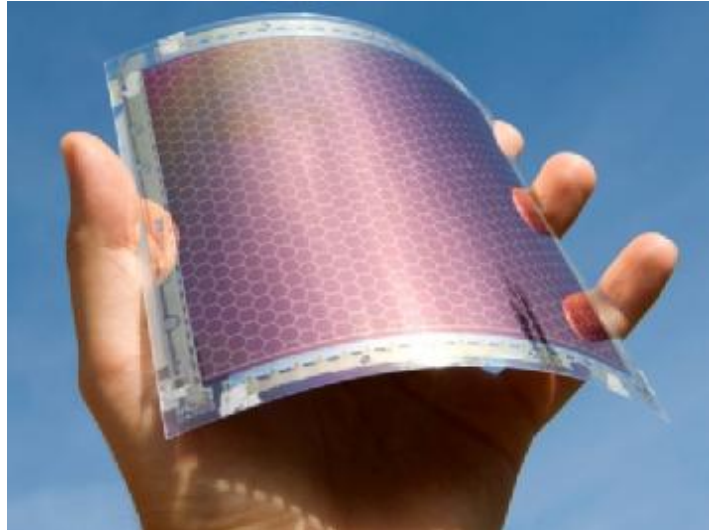
- Μείωση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για φωτισμό έως και 50%.
- Περιορισμός της εκπομπής ρύπων CO₂ κατά εκατοντάδες εκατομμύρια τόνους (180 εκατ. τόνους μέχρι το 2020)
- Δημιουργία μιας νέας βιομηχανίας φωτισμού (50 δις. δολάρια /έτος παγκοσμίως) (Παπασάββα Π.,2010) ; (Μπαλτζάκη Θ., Παπαθανασίου Δ., 2011)

4.4. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ OPVs (Organic Photovoltaic Devices)

Τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια έχει παρουσιαστεί μεγάλο ενδιαφέρον για τα ηλιακά κύτταρα τα οποία βασίζονται σε οργανικά υλικά. Αυτό είναι αποτέλεσμα της γρήγορης ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής αγοράς, η οποία έχει υποκινήσει την έρευνα στις πιο μακροπρόθεσμες, πιο καινοτόμες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες. Ωστόσο, αυτή η ανάπτυξη οφείλεται στην νέα εν μέρει τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών υλικών για τις εφαρμογές επίδειξης.

Η γρήγορη πρόοδος στα οπτικοηλεκτρονικά μοριακά υλικά έχει εισαγάγει μια σειρά πιθανών νέων φωτοβολταϊκών υλικών, καθώς και μια βελτιωμένη κατανόηση των ικανοτήτων τέτοιων υλικών και της εμπιστοσύνης στην εφαρμογή και χρήση τους.

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) είναι ημιαγωγικές διατάξεις οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα πολυμερικά στρώματα – ταινίες (polymeric films). (Παπασάββα Π.,2010)

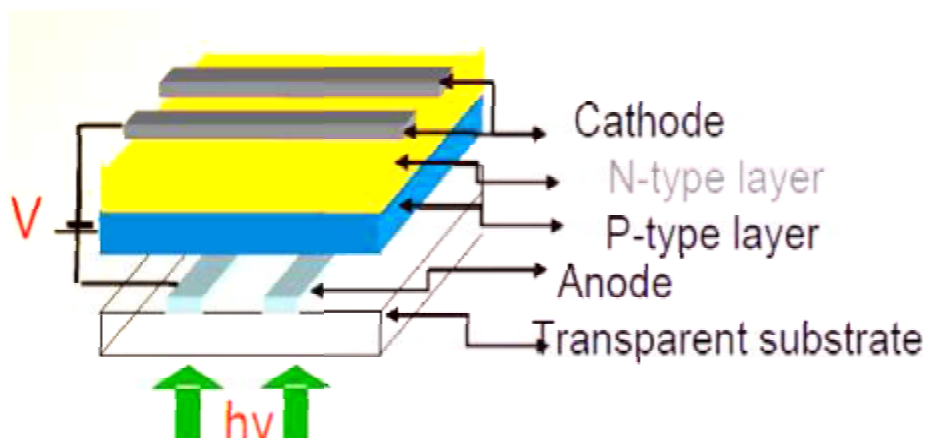


Εικόνα 4.8: Οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs). [18]

4.4.1. Τυπική Δομή OPVs

Ένα τυπικό οργανικό φωτοβολταϊκό έχει την παρακάτω δομή:

- Διαφανές ηλεκτρόδιο καθόδου: Χρησιμοποιείται για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Το υλικό που χρησιμοποιείται πιο πολύ είναι το ITO και είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται οι οπές.
- Οργανικό στρώμα: Βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και είναι το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Μερικά από τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σαν υπόστρωμα είναι τα P₃OT, MEH-PPV, PFO.
- Ηλεκτρόδιο ανόδου: Είναι το σημείο κατά το οποίο συλλέγονται τα ηλεκτρόνια. Συνήθως κατασκευάζεται από αλουμίνιο καθώς και από άλλα υλικά όπως Ca, Mg, Cu κα. (Αντωνίου Ι., 2014)

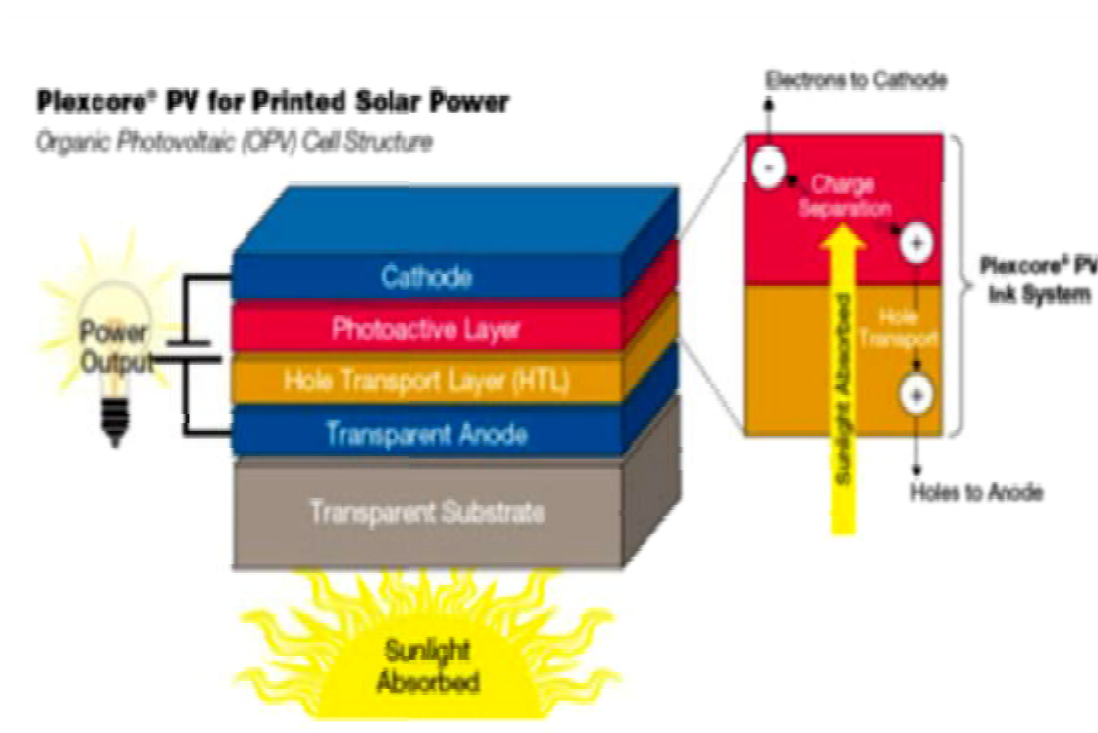


Σχήμα 4.9: Τυπική δομή οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης (Παπασάββα Π., 2010)

4.4.2. Αρχή λειτουργίας των OPVs

Η αρχή λειτουργίας των οργανικών ηλιακών κελιών βασίζεται στην ίδια θεωρία των ηλιακών κελιών του πυριτίου. Σύμφωνα με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από το φως του ήλιου. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα στον ημιαγωγό όταν προσπίπτει το ηλιακό φως πάνω του και είναι οι εξής:

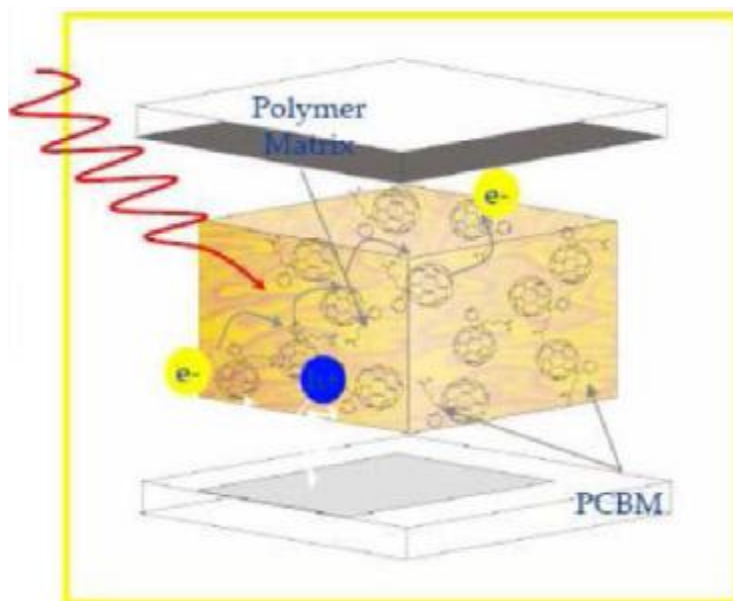
- Πρώτη λειτουργία: η παραγωγή μέσω φωτός ηλεκτρικών φορτίων (ηλεκτρόνια ή οπές) σε ένα ελαφρύ απορροφητικό υλικό
- Δεύτερη λειτουργία: ο διαχωρισμός των ηλεκτρικών φορτίων στην αγώγιμη επαφή η οποία θα μετατρέψει το διαχωρισμό αυτό σε ηλεκτρική ενέργεια.



Σχήμα 4.10: Παραγωγή ενέργειας στα οργανικά φωτοβολταϊκά.
(Αντωνίου Ι., 2014)

Οι οργανικές και ανόργανες διατάξεις έχουν μια βασική διαφορά, η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους. Το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου ονομάζεται εξιτόνιο. Μεταξύ δύο ηλεκτρονίων τοποθετείται το φωτοενεργό υλικό το οποίο είναι μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή. Η μία πλευρά είναι διαφανή στη οποία έχει την δυνατότητα να περνά και να εισέρχεται το ηλιακό φως και η άλλη πλευρά είναι μεταλλική.

Όταν το φωτοενεργό υλικό φωτιστεί, τότε το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς, αποτέλεσμα αυτού είναι η απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Το πολυμερές σχηματίζεται από θετικό και αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε ελεύθερα φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. (Αντωνίου Ι., 2014)



Σχήμα 4.11: Αρχή Λειτουργίας των OPVs.
(Παπασάββα Π.,2010)

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

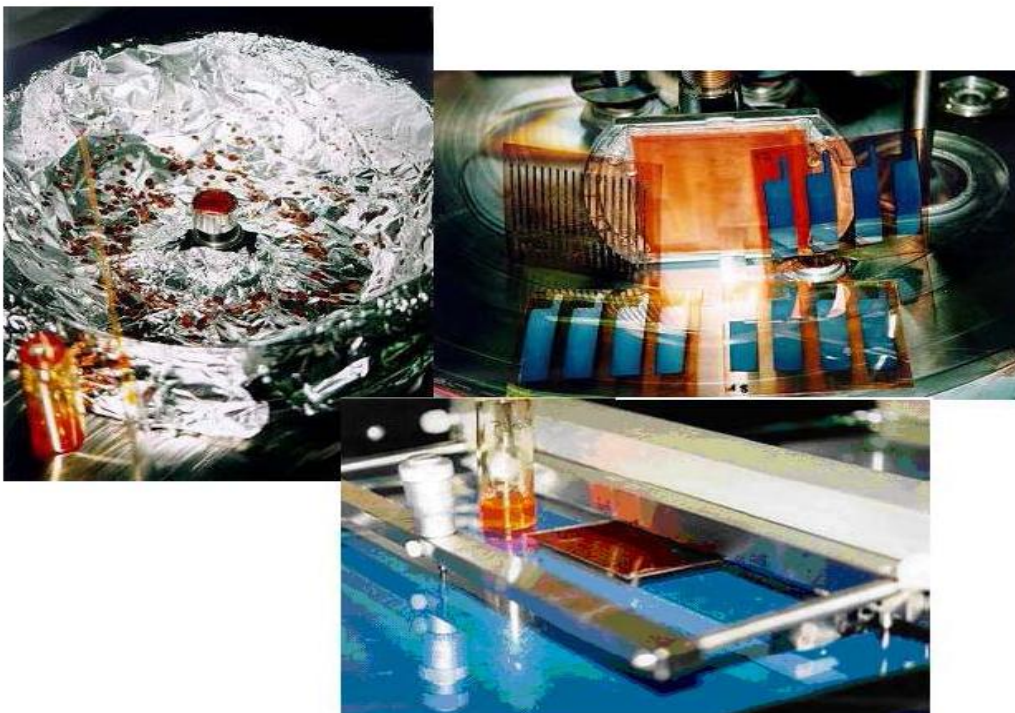
Η ανάμειξη των δύο υλικών, του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται, προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές δότης ηλεκτρονίων και ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό εγγυάται μία αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση των φορέων φορτίου. (Παπασάββα Π.,2010)

4.4.3. Πλεονεκτήματα μειονεκτήματα των OPVs

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

- Έχουν χαμηλό κόστος.
- Μικρό βάρος.
- Μηχανική ευκαμψία και διαφάνεια.
- Το χάσμα ζωνών των οργανικών υλικών μπορεί εύκολα να συντονιστεί χημικά με την ενσωμάτωση διαφορετικών λειτουργικών ομάδων.

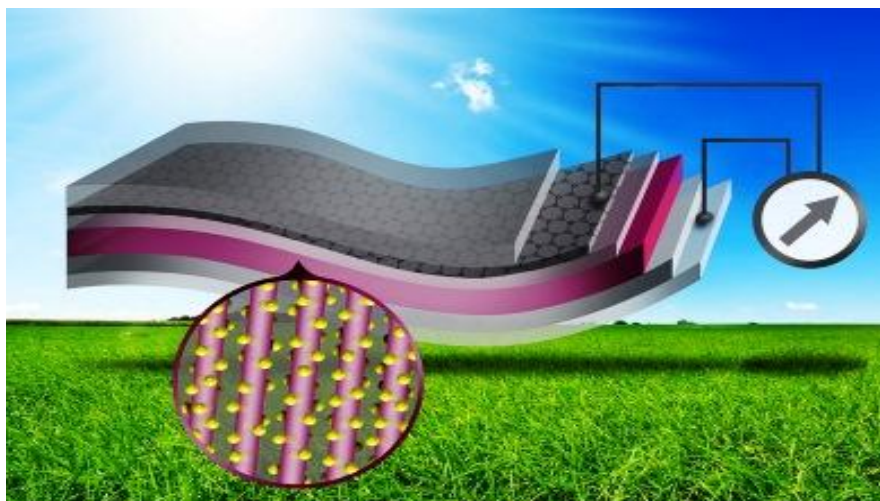
- Μεγάλο εύρος εφαρμογών.
- Σημαντική μείωση του κόστους σε σύγκριση με άλλες πιο παραδοσιακές λύσεις.
- Σημαντικά οικολογικά και οικονομικά πλεονεκτήματα.
- Λόγω των ιδιοτήτων τους (εύκαμπτα και εύκολα προσαρμοζόμενα) μπορούν να ενσωματωθούν σε μαλακές επιφάνειες.
- Δυνατότητα / προοπτική (potential) για σχετικά χαμηλό κόστος κατασκευής ή και παραγωγής σε μαζική κλίμακα.
- Επεξεργάζονται πολύ εύκολα με διάφορες τεχνικές:
 - Spin coating
 - Doctor Blade techniques (wet processing)
 - Evaporation (dry processing)
 - Printing



Εικόνα 4.9: Τεχνικές Παραγωγής OPVs (Spin coating, Doctor Blade)
(Παπασάββα Π.,2010)

Ωστόσο, μερικά από τα προβλήματα που παρουσιάζουν τα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι:

- Η παρουσία ισχυρής δύναμης για την διάσπαση του εξιτονίου.
- Παρατηρείται μικρή κινητικότητα του φορτίου.
- Έχουν σχετικά μικρό χρόνο ζωής που κυμαίνεται σε λιγότερο από 5 χρόνια και μικρή σχετικά με την τεχνολογία του πυριτίου απόδοση, της τάξεως κοντά του 5%.
- Προβλήματα σταθερότητας των διατάξεων (ευαίσθητα στο οξυγόνο και την υγρασία)
- Δεν υπάρχουν ακόμη στην αγορά, ωστόσο παρατηρείται έντονη ερευνητική δραστηριότητα (σε ακαδημαϊκά ιδρύματα, ερευνητικά κέντρα και εταιρείες).
(Μ-Δ. Πελέκη, 2013)



Εικόνα 4.10: Πολυμερή φωτοβολταϊκά οικονομικά, ελαφρά και εύκαμπτα. [19]

4.4.4. Μελλοντικοί στόχοι

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά μειονεκτούν πολύ στον βαθμό απόδοσης τους. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι πειραματικές μελέτες που πραγματοποιούνται να βασίζονται στην βελτίωση της απόδοσης της επαναστατικής αυτής τεχνολογίας. Μελέτες απέδειξαν ότι με τη λειτουργία δύο στοιβαγμένων κυττάρων παράλληλα, τα επίπεδα αποδοτικότητας μπορούν να αυξηθούν περισσότερο.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ήταν ότι 2007 παρουσιάστηκε ένα οργανικό ηλιακό κύτταρο με την με την προσθήκη ενός διπλού στρώματος που απορροφά ένα ευρύτερο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας σε σύγκριση με τα μονού επιστρώματος ηλιακά κύτταρα και επιτυγχάνει μια αποδοτικότητα 6,5%. Ένα polymerfullerine σύνθετο και ένα πολυθειοφένιο σύνθετο ήταν τα κύρια οργανικά συστατικά. Η πειραματική αυτή μελέτη έγινε από τους Alan Heeger, Lee και τους συνεργάτες τους και βραβεύτηκε με το Νόμπελ.

Ο Olle Inganäs δηλώνει ότι τα ανώτατα όρια για μια φωτοβολταϊκή κυψέλη με βάση P₃HT αναμεμιγμένο με ένα παράγωγο fullerine θα μπορούσαν να είναι περίπου 9%. Δηλαδή, καλύτερη απόδοση από την αρχικό πείραμα. Επιπλέον ανέφερε ότι οι υψηλότερες προσμείξεις μπορεί να απαιτήσουν τελικά πιο πολύπλοκες συσκευές.



Εικόνα 4.11: Τα οργανικά φωτοβολταϊκά αποτελούνται από εντυπωσιακά λεπτά υλικά. [20]

Το εντυπωσιακά λεπτό υλικό που μπορεί να επιτευχθεί από υμένιο οργανικών φωτοβολταϊκών απεικονίζεται με ένα προϊόν της έρευνας του Ηνωμένου Βασιλείου. Οι επιστήμονες στο Cambridge University Cavendish Labatory έχουν κατορθώσει να τοποθετήσουν δύο ημιαγώγια πολυμερή σε ένα υμένιο πάχους 100 νανόμετρα, σε σύγκριση με τα περίπου 200 μικρά από πυρίτιο, στα συμβατικά ηλιακά κύτταρα. Υποστηρίζουν ότι η τεχνολογία τους υπόσχεται αποδόσεις έως 5%.

Αναμφισβήτητο το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι το προσιτό κόστος τους. Οι ειδικοί υπολογίζουν ότι το ανέξοδο πλαστικό υλικό των φωτοβολταϊκών που εναποτίθεται στο υπόστρωμα με συνεχή διαδικασία θα μπορούσε να μειώσει το κόστος μέχρι και κάτω από το όριο που απαιτείται για την ισοτιμία του δικτύου. Οι επιστήμονες υποστηρίζουν ότι το κόστος για τις τεχνολογίες πυριτίου θα παραμείνουν στα ίδια ποσοστά για τα επόμενα δέκα χρόνια.

Η σκέψη λοιπόν ότι τα οργανικά φωτοβολταϊκά μπορούν να παρέχουν αυτό το οικονομικό όφελος κάνει τους επιστήμονες να θέλουν να βελτιώσουν την νέα τεχνολογία με πολύ γρήγορους ρυθμούς. Σύμφωνα με εκπρόσωπο της εταιρείας Plextronics, η τεχνολογία OPV υπόσχεται κόστος φωτοβολταϊκών τέσσερις ή πέντε φορές χαμηλότερο από αυτό των συστημάτων κρυσταλλικού πυριτίου. (Μ-Δ. Πελέκη, 2013) ; (Αντωνίου Ι., 2014)



Εικόνα 4.12: Πειραματικές μελέτες βελτιώνουν διαρκώς τις αποδόσεις των οργανικών φωτοβολταϊκών. [14]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη των οργανικών ημιαγωγών, δίνοντας έμφαση στις τεχνικές που είναι βασισμένες στην εξάχνωση σε χαμηλή πίεση. Επιπλέον, αναπτύχθηκε και αναλύθηκε πλήρως τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγών.

Τα οργανικά υλικά, υλικά τα οποία έχουν ενώσεις άνθρακα υδρογόνου, μπορούν να έχουν την ιδιότητα του ημιαγωγού επομένως μπορούν να κάνουν ηλεκτρονικά παρόμοια με αυτά που έκανε η τεχνολογία πυριτίου αλλά μπορούν να δώσουν και συμπληρωματικές εφαρμογές εκεί που δεν μπορούσε να δώσει το πυρίτιο, εφόσον ένα πολυμερικό, οργανικό υλικό μπορεί να ολοκληρωθεί με άλλα πολυμερικά υλικά και κυρίως με υποστρώματα πολυμερικά, μπορεί να χτίσει κανείς ολόκληρα τα ηλεκτρονικά που έκαναν με το πυρίτιο και το οποίο είναι μια τεχνολογία πολύ δαπανηρή και να αρχίσει λοιπόν να μας δίνει εφαρμογές όπως το ηλεκτρονικό χαρτί, τα φωτοβολταϊκά (σε στέγες, ρούχα, δορυφόρους), οι οθόνες, τα LED κ.τ.λ.

Πλεονεκτήματα των οργανικών ενώσεων που αξίζει να επισημανθούν εκτός από το χαμηλό κόστος είναι η απλή διαδικασία παρασκευής τους, η ικανότητα ανάπτυξης σε μεγάλες διατάξεις, ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα, αλλά και η δυνατότητα επιλογής βασικών χαρακτηριστικών τους, όπως για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης. Σημαντικός παράγοντας κατά τη δημιουργία των εύκαμπτων οργανικών διατάξεων είναι να δημιουργηθούν υλικά φραγμού τα οποία θα προστατεύσουν αυτές τις διατάξεις έτσι ώστε κατά τη χρήση τους να μην υποφέρουν από το νερό, την υγρασία, τον αέρα, το οξυγόνο και να έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Τέλος, θα πρέπει να αναπτυχθεί η τεχνική η οποία θα κάνει μαζική παραγωγή ώστε να παράγουμε χιλιόμετρα εύκαμπτων πολυμερικών υλικών με στόχο την μείωση του κόστους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Παπασάββα Π., 2010, *Σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις με οργανικά ημιαγώγιμα υλικά*, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο.
2. Κλαυθής Γ, 2007, *Σχεδιασμός και ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων*, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο.
3. Malvino Albert Paul., 2006, *Βασική Ηλεκτρονική*, 4η Έκδοση - Εκδόσεις Α.Τζιόλα, Αθήνα.
4. Σαββάκης Κ., 2000, *Τεχνολογία Υλικών - Υλικά Τεχνολογικών Εφαρμογών*, Εκδόσεις ΙΩΝ - 2η Έκδοση, Αθήνα.
5. Χανιά Μ., 2004, *Τεχνολογία υλικών & Εξαρτημάτων*, Εκδόσεις Τ.Ε.Ι Χαλκίδος, Χαλκίδα.
6. Schuler C., 2000, *Εφαρμοσμένα Ηλεκτρονικά*, Εκδόσεις Τζιόλα - 3η Έκδοση, Αθήνα.
7. Κουδουμά Ε., Κυμάκη Ε., 2010, *Οργανικά Φωτοβολταϊκά*, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο
8. Κωστής Ι., 2013, *Μικροηλεκτρονικές και Νανοηλεκτρονικές Διατάξεις Ημιαγωγών για Σύγχρονα Υπολογιστικά Συστήματα*, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Αθήνα.
9. Πετράκη Φ., 2008, *Μελέτη διεπιφανειών λεπτών υμενίων Φθαλοκυανίνων με ανόργανα και οργανικά Υποστρώματα με τη χρήση φασματοσκοπίων Φωτοηλεκτρονίων*, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών.
10. Μανουράς Θ., 2013, *Παρασκευή μεταλλικών νανοκρυσταλλικών υμενίων με τη μέθοδο sputtering*, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών.
11. Τσικριτζής Δ., 2010, *Μελέτη της επιφάνειας ITO-PET και της διεπιφάνειας NIPC/ITO-PET με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων*, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών.
12. Πολυζωΐδης Χ., 2013, *Ιστολόγιο αφιερωμένο στην παραγωγή και λειτουργία λεπτών ηλεκτρονικών διατάξεων, με ειδικευση στην μαζική παραγωγή οργανικών ηλεκτρονικών και τις εφαρμογές τους Υμένια από μικρά μόρια (οργανικά & μη)*.
13. Μανουράς Θ., 2004, *Παρασκευή μεταλλικών νανοκρυσταλλικών υμενίων με τη μέθοδο sputtering*, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών
14. Yougen Y., 2000, *Historical Perspective, in The Monte Carlo Simulation of Physical Vapor Deposition. Ph.D. Dissertation, University of Virginia.*

15. Ohring M., 2002, *Thin Film Evaporation Processes*, in *Materials Science Of Thin Films*, Academic, San Diego, Calif., pp 95-144
16. Κατσιούλα Ε., 2011, *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός διατάξεων MOS με μεταλλικούς νανοκρυστάλλους*, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
17. Χαϊδόγιαννος Γ., 2007, *Ολιγομερικά κρυσταλλικά υλικά για εφαρμογές σε οργανικές διατάξεις τρανζίστορ επίδρασης πεδίου*, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
18. Μπαλτζάκη Θ., Παπαθανασίου Δ., 2011, *Οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός – OLED*, Εκδόσεις Ηλεκτρολογία.gr
19. Μ-Δ. Πελέκη, 2013, Διπλωματική εργασία, *Οργανικά φωτοβολταϊκά*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
20. Αντωνίου Ι., 2014, *Οργανικά φωτοβολταϊκά και σύγκριση με την τεχνολογία πυριτίου*, Εκδόσεις Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας, Πάτρα.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

1. https://www.egi.eu/case-studies/eng_tech/semiconductor.html
2. <http://sciencenewscy.blogspot.gr>
3. <http://el.wikipedia.org/wiki>
4. <http://slideplayer.gr>
5. <http://www.chemicalelements.com>
6. <http://www.docstoc.com>
7. <http://www.elke.teicrete.gr/>
8. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/jm/b921072e#!divAbstract>
9. http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf
10. http://www.swicofil.com/textile_metallization.html
11. <http://quantum-algorithms.com/waveeng.html>
12. <http://www.physics.ntua.gr>
13. <http://www.chemist.gr>
14. <http://www.econews.gr>

15. <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/30910>
16. <http://www.ecubedventures.com>
17. <http://idemocracygreece.blogspot.gr>
18. <http://www.intechopen.com>
19. <http://www.electronics-eetimes.com>
20. http://www.4green.gr/data/fotovoltaika/news/preview_news