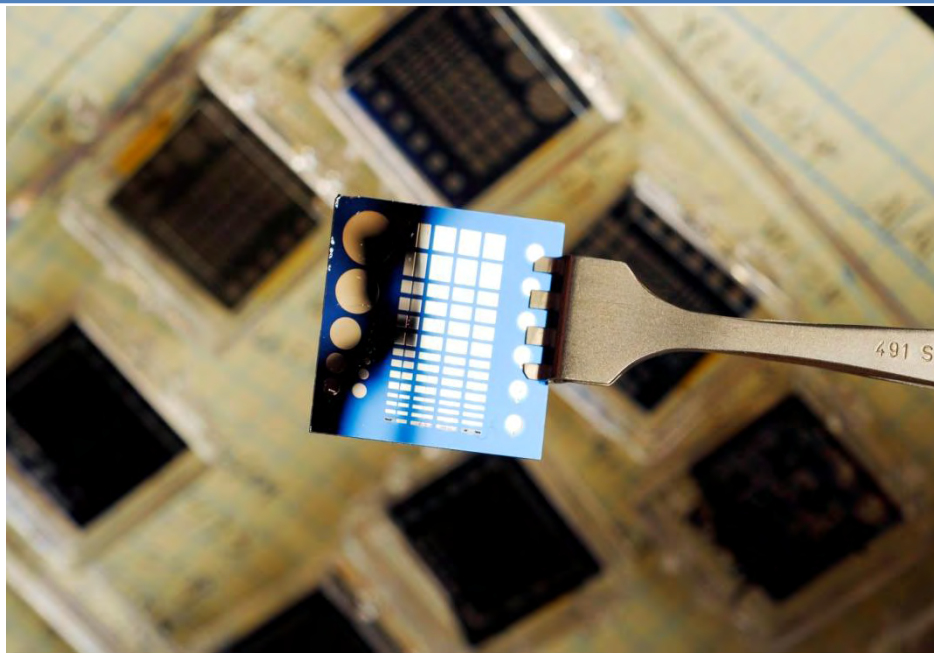


ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΑΤΡΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2015

***ΜΕΛΕΤΗ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ
ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΕΝΤΑΚΕΝΙΟΥ***



ΓΚΟΡΓΚΟΛΗΣ ΝΙΚ. ΣΠΥΡΙΔΩΝ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟΣ &
ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

**ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ
ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: 331**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΓΚΟΡΓΚΟΛΗΣ ΝΙΚ. ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟΣ & ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

© 2015 - Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

ΣΕ ΜΕΝΑ

"there is no greater gift than education"

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

1. Αναπληρωτής Καθηγητής **Κουνάβης Παναγιώτης**
(Επιβλέπων Καθηγητής – Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πατρών)
2. Αναπληρωτής Καθηγητής **Χρηστίδης Χρήστος**
(Τμήμα Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
3. Συνταξιούχος Αναπληρωτής Καθηγητής **Βόμβας Αθανάσιος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. Αναπληρωτής Καθηγητής **Κουνάβης Παναγιώτης**
(Επιβλέπων Καθηγητής - Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πατρών)
2. Αναπληρωτής Καθηγητής **Χρηστίδης Χρήστος**
(Τμήμα Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
3. Συνταξιούχος Αναπληρωτής Καθηγητής **Βόμβας Αθανάσιος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
4. Καθηγητής **Βιτωράτος Ευάγγελος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
5. Καθηγητής **Βραδής Αλέξανδρος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
6. Επίκουρος Καθηγητής **Αναστασόπουλος Δημήτρης**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
7. Λέκτορας **Σπηλιόπουλος Νικόλαος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Πιστοποιείται ότι η παρούσα διατριβή με θέμα: "**ΜΕΛΕΤΗ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΕΝΤΑΚΕΝΙΟΥ**" του Γκοργκόλη Σπυρίδων, Διπλωματούχου Μηχανολόγου & Αεροναυπηγού Μηχανικού παρουσιάστηκε δημοσίως στο Εργαστήριο Η/Υ του πρώην Γενικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών στις **21/07/2015** και εγκρίθηκε από την ακόλουθη Επταμελή επιτροπή:

1. Αναπληρωτής Καθηγητής **Κουνάβης Παναγιώτης**
(Επιβλέπων Καθηγητής - Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πατρών)
2. Αναπληρωτής Καθηγητής **Χρηστίδης Χρήστος**
(Τμήμα Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
3. Συνταξιούχος Αναπληρωτής Καθηγητής **Βόμβας Αθανάσιος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
4. Καθηγητής **Βιτωράτος Ευάγγελος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
5. Καθηγητής **Βραδής Αλέξανδρος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
6. Επίκουρος Καθηγητής **Αναστασόπουλος Δημήτρης**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
7. Λέκτορας **Σπηλιόπουλος Νικόλαος**
(Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)

Πάτρα, 21/07/2015

Ο Επιβλέπων Καθηγητής

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Π. Κουνάβης

Γ.Β. Γιαννακόπουλος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο του επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. **Κουνάβη Παναγιώτη** του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Πανεπιστημίου Πατρών. Καθ' όλη την διάρκεια αυτής της προσπάθειας πολλοί ήταν αυτοί που με στήριξαν, ο καθένας με το δικό του τρόπο και συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της έρευνας. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να τους εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Αρχικά θεωρώ βαθύτατο χρέος μου να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου για την αδιάλειπτη καθοδήγηση του αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε επιλέγοντας με για το θέμα της διατριβής αυτής. Η συνεργασία που είχα μαζί του ήταν πολύ σημαντική σε όλα τα επίπεδα, γιατί μου έδωσε τις βάσεις και το χώρο που χρειάστηκα ώστε να ολοκληρώσω την διατριβή μου. Τον ευχαριστώ επίσης για την πολύτιμη ηθική συμπαράσταση του, την υπομονή του καθώς και για την προθυμία με την οποία μου προσέφερε οποιαδήποτε βοήθεια χρειάστηκα.

Τα άλλα δύο μέλη της Συμβουλευτικής μου Επιτροπής ήταν ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Χρηστίδης Χρήστος** και ο Συνταξιούχος Αναπληρωτής Καθηγητής του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Βόμβας Αθανάσιος**, τους οποίους και ευχαριστώ θερμότατα τόσο για την συμμετοχή τους όσο και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, οι οποίες συνετέλεσαν στην διόρθωση και ολοκλήρωση της διατριβής αυτής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου Εξεταστικής Επιτροπής και πιο συγκεκριμένα τον Καθηγητή του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Βιτωράτο Ευάγγελο**, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Βραδή Αλέξανδρο**, τον Επίκουρο Καθηγητή του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Αναστασόπουλο Δημήτρη** και τον Λέκτορα του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Σπηλιόπουλο Νικόλαο** για την συμμετοχή τους σε αυτή την προσπάθεια μου. Ειδικότερα, όσον αφορά τον κ. **Σπηλιόπουλο Νικόλαο**

θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαιτέρως για την σημαντική βοήθεια του σε πολλά και ιδιαίτερης φύσης τεχνικά θέματα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. **Χριστουλάκη Αναστασία** για την πολύτιμη βοήθεια της, ιδιαίτερα στη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς και τους κ. **Χατζηπαναγιώτου Γεώργιο** και κ. **Διαμαντή Γεράσιμο** από το Μηχανουργείο του Πανεπιστημίου Πατρών, για την μελέτη, σχεδιασμό και υλοποίηση ιδιαίτερων και μοναδικών μηχανουργικών κατασκευών και διατάξεων, που ήταν απαραίτητες για την ολοκλήρωση των πειραματικών συσκευών και στις οποίες βασίστηκε η παρούσα διδακτορική διατριβή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα μαζί και το καθένα ξεχωριστά τα μέλη της οικογένειας μου για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη που μου προσέφεραν τόσο απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Σας ευχαριστώ για όλα!!!

Ειδικότερα όμως, η *Έλενα* και ο *Διονύσης* αποτελούν και θα αποτελούν για πάντα τον φάρο που θα ψάχνω να βρω όταν πέφτει η νύχτα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Κυριότερων Συντομογραφιών	13
Κατάλογος Κυριότερων Συμβόλων	15
Περίληψη	18
<i>Abstract</i>	20
Σκοπός της Διατριβής	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

**Πεντακένιο (*Pentacene, Pn*): Ένα πρότυπο υλικό
παρασκευής οργανικών ημιαγωγών**

1.1 Οργανικοί Ημιαγωγοί	22
1.2 Πεντακένιο	28
1.2.1 Κρυσταλλική Δομή	32
1.2.2 Ηλεκτρονική Δομή	40
1.2.2.1 Ηλεκτρονικές Καταστάσεις	40
1.2.2.2 Οπτικές Διεγέρσεις	43
1.2.3 Μεταφορά Φορτίου	48

1.3 Τεχνικές Εναπόθεσης	57
1.4 Δομή Διατριβής	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Τεχνικές χαρακτηρισμού δομής & οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων

2.1 Παρασκευή Λεπτών Υμενίων Πεντακενίου	69
2.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού της Δομής των Δειγμάτων	72
2.2.1 Περίθλαση Ακτίνων- <i>X</i> (<i>X-Ray Diffraction, XRD</i>)	73
2.2.2 Ατομική Φασματοσκοπία (<i>Atomic Force Microscopy, AFM</i>)	78
2.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (<i>Scanning Electron Microscopy, SEM</i>)	87
2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των Δειγμάτων	95
2.3.1 Οπτική Απορρόφηση (<i>Optical Absorption</i>)	95
2.3.2 Φασματική Απόκριση Φωτορεύματος (<i>Photocurrent Spectral Response</i>)	105
2.3.3 Διαμορφωμένο Φωτόρευμα (<i>Modulated PhotoCurrent, MPC</i>)	114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Η επίδραση του πάχους των υμενίων πεντακενίου στα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος: Καθορισμός του μηχανισμού παραγωγής φωτοφορέων

3.1 Εισαγωγή	126
3.2 Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων	129
3.3 Αποτελέσματα	130
3.4 Ανάλυση Φασμάτων Απόκρισης Φωτορεύματος	146
3.5 Συζήτηση επί των Αποτελεσμάτων	159
3.6 Συμπεράσματα	166

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μελέτη των καταστάσεων παγίδευσης των φωτοφορέων με τη μέθοδο του διαμορφωμένου φωτορεύματος

4.1 Εισαγωγή	168
4.2 Πειραματικές Λεπτομέρειες	171
4.3 Αποτελέσματα	172

4.4 Ανάλυση και Συζήτηση	176
4.5 Συμπεράσματα	185
Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	186
Βιβλιογραφία	187
Δημοσιεύσεις	194

Κατάλογος Κυριότερων Συντομογραφιών

<i>Pn</i>	Πεντακένιο (<i>Pentacene</i>)
<i>TFT</i>	Τρανζίστορ λεπτού υμενίου (<i>Thin Film Transistor</i>)
<i>OLED</i>	Οργανικές συσκευές εκπομπής φωτός (<i>Organic Light Emitted Devices</i>)
<i>LED</i>	Δίοδοι εκπομπής φωτός (<i>Light Emitted Diodes</i>)
<i>OFET</i>	Οργανικά τρανζίστορ φαινομένου πεδίου (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)
<i>OPVC</i>	Οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα (<i>Organic PhotoVoltaic Cells</i>)
<i>XRD</i>	Περίθλαση ακτίνων- <i>X</i> (<i>X-Ray Diffraction</i>)
<i>AFM</i>	Ατομική φασματοσκοπία (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
<i>SEM</i>	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
<i>STM</i>	Μικροσκοπία <i>Scanning Tunneling</i> (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
<i>HOMO</i>	Ενεργειακά-υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
<i>LUMO</i>	Ενεργειακά-χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
<i>E_g</i>	Οπτικό ενεργειακό χάσμα (<i>Optical Band Gap</i>)
<i>MPC</i>	Διαμορφωμένο φωτόρευμα (<i>Modulated Photocurrent</i>)
<i>MTR</i>	Μηχανισμός πολλαπλής παγίδευσης και απελευθέρωσης (<i>Multiple Trapping and Release Model</i>)
<i>VRH</i>	Μηχανισμός αλμάτων μεταβλητού εύρους (<i>Variable Range Hopping</i>)

<i>ΥΣ</i>	Περιοχή υψηλών συχνοτήτων
<i>ΧΣ</i>	Περιοχή χαμηλών συχνοτήτων
<i>DOS</i>	Πυκνότητα καταστάσεων (<i>Density Of States</i>)
<i>CAD</i>	Σχέδιο με τη χρήση Η/Υ (<i>Computer Aided Design</i>)

Κατάλογος Κυριότερων Συμβόλων

a	Συντελεστής οπτικής απορρόφησης
$1/a$	Βάθος διείσδυσης φωτός
γ	Μήκος αντίστροφου εντοπισμού
ΔD	Διαχωρισμός <i>Davydov</i>
η	Απόδοση δημιουργίας φωτοφορέων
η_e	Απόδοση δημιουργίας εξιτονίων
η_g	Απόδοση διάσπασης εξιτονίων σε φωτοφορείς
θ	Γωνία αρχικής δέσμης φωτός σε σχέση με το δείγμα
λ	Μήκος κύματος
μ	Ευκνησία
τ	Χρόνος ζωής εξιτονίων
$1/\tau_\omega$	Ολικός ρυθμός παγίδευσης
$\varphi(\omega)$	Διαφορά φάσης διαμορφωμένου φωτορεύματος
ω	Κυκλική συχνότητα διαμόρφωσης
ω_i	Χαρακτηριστική συχνότητα διαμορφωμένου φωτορεύματος
$c_p(c_n)$	Συντελεστής παγίδευσης οπών (ηλεκτρονίων)
d	Πάχος λεπτού υμενίου/Απόσταση ανάμεσα στα ατομικά κρυσταλλικά επίπεδα
d_{cr}	Κρίσιμο πάχος μετάβασης από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση
D	Σταθερά διάχυσης

$D(E)$	Κατανομή καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα
e	Απόλυτη τιμή ηλεκτρονικού φορτίου
$e_h(E_\omega^i)$	Ρυθμός θερμικής εκπομπής οπών ή ηλεκτρονίων
E	Ηλεκτρικό πεδίο
E_α	Ενέργεια ενεργοποίησης
E_{fp}	Ψευδοστάθμη <i>Fermi</i> οπών
E_0	Χαρακτηριστική ενέργεια της πυκνότητας καταστάσεων της ζώνης σθένους
F_{en}	Ροή φωτονίων που διεισδύει στο εσωτερικό του υμενίου
F_0	Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας
G_{ac}	Ρυθμός παραγωγής φωτοφορέων από το διαμορφωμένο φωτόρευμα
h, k, l	Δείκτες <i>Miller</i>
\hbar	Σταθερά του <i>Planck</i>
$HWHM(W_{001})$	Μισό εύρος στο μισό μέγιστο (<i>Half Width at Half Maximum</i>)
i_{ac}	Πλάτος διαμορφωμένου φωτορεύματος
i_p	Φωτόρευμα
i_R	Ρεύμα επανασύνδεσης
I_t	Διαδιδόμενο φως μέσα στο υμένιο
I_0	Συνολική ένταση προσπίπτοντος φωτός
I_{001}	Ένταση πρώτης τάξης κορυφής περίθλασης

k	Σταθερά <i>Boltzmann</i> /Ρυθμός μηχανισμού αλμάτων
kT	Θερμική ενέργεια
n	Δείκτης περίθλασης
n_s	Επιφανειακή πυκνότητα φωτοφορέων
N	Συνολικός αριθμός φωτοφορέων
N_v	Πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη σθένους
$p(n)$	Πυκνότητα οπών (ηλεκτρονίων)
r_{ct}	Απόσταση 2 γειτονικών μορίων
R	Συντελεστής ανάκλασης
R_{ij}	Απόσταση 2 εντοπισμένων καταστάσεων
S	Ταχύτητα επιφανειακής επανασύνδεσης
T	Θερμοκρασία (K)/Διαπερατότητα φωτός
v_d	Ταχύτητα ολίσθησης
ν_0	Συχνότητα απόπειρας θερμικού άλματος διαφυγής
Y	Εκτός φάσης σήμα του διαμορφωμένου φωτορεύματος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μετρήσεις απόκρισης φωτορεύματος, οπτικής απορρόφησης και περίθλασης ακτίνων- X σε λεπτά υμένια πολυκρυσταλλικού πεντακενίου εναποτεθειμένα πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα χρησιμοποιούνται με σκοπό να αποσαφηνίσουμε τον μηχανισμό παραγωγής ευκίνητων φωτοφορέων. Για υμένια με πάχος $50nm$ ή και λιγότερο, τα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος δείχνουν να ακολουθούν τα αντίστοιχα φάσματα οπτικής απορρόφησης, παρουσιάζοντας αυτό που ονομάζουμε συμβατική απόκριση. Αυξάνοντας το πάχος των υμενίων παρατηρείται μια αλλαγή στην συμπεριφορά των φασμάτων στην αποκαλούμενη αντιβατική απόκριση. Αυτού του είδους η απόκριση χαρακτηρίζεται από μέγιστα και ελάχιστα στα φάσματα απόκρισης του φωτορεύματος για τιμές ενέργειας φωτονίων στις οποίες τα φάσματα οπτικής απορρόφησης παρουσιάζουν ελάχιστα και μέγιστα, αντίστοιχα.

Λαμβάνοντας υπόψη και τα φάσματα περίθλασης ακτίνων- X , τα πειραματικά φάσματα απόκρισης φωτορεύματος μπορούν να αναπαραχθούν μέσω προτύπων προσομοίωσης, υποθέτοντας αποτελεσματική διάσπαση εξιτονίων σε ένα στενό στρώμα πάχους της τάξης των $20nm$, το οποίο βρίσκεται κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος. Αποδείχθηκε πως τα φάσματα των προτύπων προσομοίωσης εξαρτώνται ισχυρά από το πάχος των υμενίων, τον απόλυτο συντελεστή απορρόφησης καθώς και από το μήκος διάχυσης των εξιτονίων. Συγκρίνοντας τα πειραματικά φάσματα με τα φάσματα των προτύπων προσομοίωσης, βγάλαμε το συμπέρασμα ότι τα εξιτόνια, τα οποία παράγονται από οπτική διέγερση στην φασματική περιοχή $1.7-2.2eV$, διαχέονται με μήκος διάχυσης της τάξης των $10-80nm$ από την διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος. Εκεί διασπώνται αποτελεσματικά σε ευκίνητους φωτοφορείς.

Η τεχνική του διαμορφωμένου φωτορεύματος εφαρμόζεται με σκοπό να μελετήσουμε τις καταστάσεις παγίδευσης των φωτοφορέων σε υμένια πεντακενίου. Τα χαρακτηριστικά των πειραματικών φασμάτων του διαμορφωμένου φωτορεύματος βρέθηκαν να συμφωνούν με αυτά που προβλέπει η θεωρία της παγίδευσης-απελευθέρωσης οπών από καταστάσεις όπου η καταληψιμότητα μπορεί να ρυθμιστεί από έναν σταθερό φωτισμό. Στα

πειραματικά αυτά φάσματα εντοπίστηκε μία διαχωριστική ενεργειακή στάθμη. Η στάθμη αυτή διαχωρίζει τις κενές από τις μερικώς κατειλημμένες παγίδες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απεικόνιση της μετατόπισης της ψευδοστάθμης *Fermi*, που προκαλείται λόγω της αύξησης της έντασης του σταθερού φωτισμού.

Μέσω της φασματοσκοπίας του διαμορφωμένου φωτορεύματος αποκαλύφθηκε η παρουσία μιας εκθετικής κατανομής παγίδων και μιας βαθιάς μετασταθούς Γκαουσιανής κατανομής παγίδων, οι οποίες προκύπτουν από δομικές διαταραχές και από την απορρόφηση περιβαλλοντικών ακαθαρσιών (υγρασία κ.α.), αντίστοιχα. Για τις καταστάσεις προέκυψε μία κοινή συχνότητα απόπειρας θερμικού άλματος διαφυγής, της τάξης του 10^{10} s^{-1} . Οι προκύπτουσες κατανομές παγίδων συμφωνούν με αυτές που έχουν βρεθεί προγενέστερα μέσω άλλων τεχνικών, γεγονός που υποδηλώνει ότι η τεχνική της φασματοσκοπίας του διαμορφωμένου φωτορεύματος μπορεί να εφαρμοστεί σαν ένα χρήσιμο εργαλείο χαρακτηρισμού υμενίων πεντακενίου.

ABSTRACT

Photocurrent Response, Optical Absorption, and X-Ray Diffraction (XRD) measurements in pentacene films grown on glass substrates are performed in order to obtain an insight into the mobile photo carriers generation mechanism. For film thickness of the order of $50nm$ and lower, the photocurrent response spectra are found to follow the optical absorption spectra demonstrating the so-called sybatic response. Upon increasing the film thickness, the photoresponse demonstrates a transition to the so-called antibatic response, which is characterized by a maximum and minimum photocurrent for photon energies of minimum and maximum optical absorption, respectively. By taking into account the XRD patterns, the experimental photoresponse spectra can be reproduced by model simulations assuming efficient exciton dissociation at a narrow layer of the order of $20nm$ near the pentacene-substrate interface. The simulated spectra are found sensitive to the film thickness, the absolute optical absorption coefficient and the diffusion exciton length. By comparing the experimental with the simulated spectra, it is deduced that the excitons, which are created by optical excitation in the spectral region of $1.7-2.2eV$, diffuse with a diffusion length of the order of $10-80nm$ to the pentacene-substrate interface, where efficiently dissociate into mobile charge carriers.

The Modulated PhotoCurrent (MPC) technique is employed to study the charge carriers' trapping states of pentacene films. The characteristics of the experimental MPC spectra were found to be compatible with trapping-detrapping process of holes in gap states in which their occupancy can be modified by the bias illumination. A demarcation energy level separating empty from partially occupied traps was deduced from the MPC spectra, which can be used to monitor bias-light induced changes in the quasi Fermi level. An exponential trap distribution from structural disorder and a deep metastable gaussian trap distribution from adsorbed environmental impurities were extracted by means of the MPC spectroscopy. An attempt-to-escape frequency of the order of $10^{10} s^{-1}$ was deduced for the gap sates. The derived trap distributions agree with those found before by means of other techniques.

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η ανάγκη για την σύνταξη και δημοσίευση της παρούσας διατριβής προήλθε από το γεγονός ότι παρατηρήθηκε ένα μεγάλο κενό στη διεθνή βιβλιογραφία όσον αφορά την μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων μεμονωμένων λεπτών υμενίων πεντακενίου. Μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί αρκετές μελέτες που προσπαθούν να αναγνωρίσουν και να επεξηγήσουν τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες υμενίων πεντακενίου, απευθείας όμως πάνω σε ηλεκτρονικές συσκευές (*devices*), όπως είναι τα τρανζίστορς, οι δίοδοι και τα ηλιακά κύτταρα. Σε αυτές τις συσκευές είναι αναπόφευκτη η παρεμβολή των διάφορων διεπιφανειών, οι οποίες περιπλέκουν σε μεγάλο βαθμό την όποια ερμηνεία των βασικών οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

Σκοπός της παρούσας διατριβής λοιπόν, είναι η μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων ενός απλού λεπτού στρώματος πολυκρυσταλλικού πεντακενίου εναποτεθειμένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα με ηλεκτρόδια χρυσού. Έτσι επιτύχαμε, οι μοναδικές διεπιφάνειες που δημιουργούνται να είναι αυτές του υποστρώματος με τα ηλεκτρόδια χρυσού και του υποστρώματος με το γυαλί. Με τον τρόπο αυτό, καταφέραμε να αποφύγουμε την οποιαδήποτε παρεμβολή επιπρόσθετων διεπιφανειών, όπως με οξειδία ή επιπλέον ηλεκτρόδια (π.χ. ηλεκτρόδιο πύλης του τρανζίστορ).

Κάτι τέτοιο δεν έχει επιτευχθεί με συστηματικό τρόπο τουλάχιστον και πρόθεση μας είναι να μπορέσουμε να αποκωδικοποιήσουμε και να κατανοήσουμε σε όσο μεγαλύτερο βάθος γίνεται, όλους αυτούς τους ενδογενείς μηχανισμούς αγωγιμότητας και δημιουργίας φορέων φορτίου από το φως καθώς και την αλληλεπίδραση που αυτοί παρουσιάζουν με τις καταστάσεις παγίδευσής τους, μέσω κατάλληλων μηχανισμών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Πεντακένιο: Ένα πρότυπο υλικό παρασκευής οργανικών ημιαγωγών

1.1 Οργανικοί Ημιαγωγοί

Από το 1947, με την εφεύρεση του πρώτου τρανζίστορ από τους *J. Bardeen, W Shockley* και *W. Brattain* στα εργαστήρια *Bell* στις Η.Π.Α. (Βραβείο Νόμπελ Φυσικής για το έτος 1956), οι ανόργανοι ημιαγωγοί, όπως το πυρίτιο (*Si*) και το γερμάνιο (*Ge*), άρχισαν δειλά αλλά σταθερά να αντικαθιστούν τα μέταλλα, τα οποία κυριαρχούσαν ως το σημείο εκείνο, στις ηλεκτρονικές εφαρμογές. Το γεγονός αυτό, έδωσε μια τεράστια ώθηση στον τομέα της μικροηλεκτρονικής με αποτέλεσμα πλήθος ερευνητικών ομάδων να ενδιαφερθούν και να ασχοληθούν περαιτέρω με αυτό το πολλά υποσχόμενο πεδίο. Έτσι, η έρευνα επεκτάθηκε σε νέα και σύγχρονα υλικά, τα οποία υπόσχονταν ακόμα καλύτερες ιδιότητες και εφαρμογές, καθιστώντας τα πιθανούς αντικαταστάτες των ανόργανων ημιαγωγών.

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, σημειώθηκε μια σημαντικότερη εξέλιξη με την απαρχή της έρευνας σε μια ξεχωριστή και ιδιαίτερη κατηγορία υλικών, τους οργανικούς ημιαγωγούς [1], [2]. Την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκε η ανακάλυψη του οργανικού φωτοβολταϊκού κυττάρου [3], της οργανικής διόδου εκπομπής φωτός [4] και του οργανικού τρανζίστορ [5]. Η πιο εμπειριστατωμένη κατανόηση και βελτιστοποίηση του τρόπου με τον οποίο τα υλικά αυτά λειτουργούν, καθώς και η ζήτηση καινοτόμων εφαρμογών, όπως η εφαρμογή σε μεγάλες επιφάνειες, σε εύκαμπτες πηγές φωτός και οθόνες, σε ολοκληρωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα χαμηλού κόστους καθώς και σε πλαστικά ηλιακά κύτταρα έδωσαν το έναυσμα για την τεράστια πρόοδο που έχει σημειωθεί τα τελευταία χρόνια τόσο σε πανεπιστημιακά εργαστήρια όσο και σε εργαστήρια του τομέα της βιομηχανίας. Παράλληλα, για την παρασκευή

τους, απαιτούνται αισθητά μικρότερες επενδύσεις σε υλικοτεχνικό εξοπλισμό, καθιστώντας και οικονομικά βιώσιμη την εν λόγω τεχνολογία. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και αρκετά σημαντικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν και τα οποία εντοπίζονται κυρίως στη σταθερότητα της λειτουργίας τους υπό τάση πόλωσης και στις περιβαλλοντικές επιδράσεις, όπως η υγρασία [6].

Αν θέλαμε να πραγματοποιήσουμε μια σύντομη και περιεκτική ιστορική αναδρομή όσον αφορά τους οργανικούς ημιαγωγούς, θα έπρεπε να αναφέρουμε ότι οι πρώτες έρευνες έγιναν στις αρχές του 20ού αιώνα και αφορούσαν την αγωγιμότητα σκότους-φωτός (*dark-photo conductivity*) κρυστάλλων ανθρακενίου (ο πρώτος οργανικός ημιαγωγός). Αργότερα, και γύρω στο 1960 πραγματοποιήθηκαν πολλές ακόμα έρευνες κυρίως πάνω σε μοριακούς κρυστάλλους, αναδεικνύοντας και άλλες βασικές πτυχές του θέματος, όπως η οπτική διέγερση και η αγωγιμότητα φωτοφορέων [7, 8, 9]. Σε αυτό το πρώιμο στάδιο όμως, υπήρχαν και αρκετά μειονεκτήματα τα οποία δεν επέτρεπαν την πρακτική χρήση συσκευών αυτής της τεχνολογίας, όπως η αποτυχία επίτευξης ικανοποιητικής παραγωγής φωτός και ρεύματος αλλά και η μη σταθερότητα. Τα κυριότερα εμπόδια για αυτό ήταν η απαιτούμενη υψηλή τάση λειτουργίας λόγω του πάχους του κρυστάλλου καθώς και οι δυσκολίες στη σταδιακή ανάπτυξη του κρυστάλλου και στην παραγωγή σταθερών επαφών επάνω τους. Τη δεκαετία του 1970 όμως, η επιτυχής σύνθεση και ο ελεγχόμενος εμποτισμός συζευγμένων πολυμερών καθιέρωσαν τη δεύτερη σημαντική γενιά οργανικών ημιαγωγών (Βραβείο Νόμπελ Χημείας για το έτος 2000) [10]. Αυτά τα αγωγήμα πολυμερή μαζί με τους οργανικούς φωτοφορείς αποτέλεσαν την αφετηρία για τις πρώτες εφαρμογές οργανικών υλικών σαν αγωγίμες επικαλύψεις [11] ή σαν φωτοϋποδοχείς στην ηλεκτρογραφία [12].

Το ενδιαφέρον για μη-εμποτισμένους οργανικούς ημιαγωγούς πρωτοξεκίνησε τη δεκαετία του 1980 και αφορμή αποτέλεσε η παρουσίαση ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου που είχε ενσωματωμένα οργανικά αγωγήμα υλικά [3] καθώς και η πρώτη επιτυχημένη παρασκευή τρανζίστορ λεπτού υμενίου (*Thin Film Transistor; TFT*) από συζευγμένα πολυμερή και ολιγομερή [13, 14, 15]. Η κύρια ώθηση όμως, δόθηκε κυρίως από την παρασκευή υψηλής απόδοσης διόδων από μοριακά υμένια και συζευγμένα πολυμερή [16, 17]. Τα τελευταία 20 χρόνια λόγω της τεράστιας έρευνας τόσο από ακαδημαϊκά εργαστήρια αλλά και

από εργαστήρια της βιομηχανίας, όπως έχουμε προαναφέρει, αναπτύχθηκε τάχιστα η τεχνολογία οργανικών συσκευών εκπομπής φωτός (*Organic Light-Emitted Devices, OLED*) οδηγώντας μάλιστα και στην παραγωγή εμπορικών προϊόντων όπως οι *OLED* οθόνες (Σχήμα 1.1). Άλλες εφαρμογές οργανικών ημιαγωγών όπως τα οργανικά τρανζίστορ φαινομένου πεδίου (*Organic Field Effect Transistors, OFET*) και οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα (*Organic PhotoVoltaic Cells, OPVC*) (Σχήμα 1.2) αποτελούν ενεργά πεδία έρευνας και αναμένεται να εξελιχθούν ακόμα περισσότερο στο άμεσο μέλλον, καθιστώντας δυνατή την υιοθέτηση και αυτών των εφαρμογών από την παγκόσμια αγορά.

Όσον αφορά τώρα την κατηγοριοποίηση των οργανικών ημιαγωγών, μπορούμε γενικά να ξεχωρίσουμε δύο κύριες κατηγορίες: τα ολιγομερή (ή υλικά μικρού μοριακού βάρους), όπως το ρουμπρένιο, το τετρακένιο και το πεντακένιο και τα πολυμερή (ή υλικά μεγάλου μοριακού βάρους), όπως το πολυ(3-εξιλθιοφαίνιο), το πολυ(*p*-φαινυλένιο βινυλαίνιο) και το πολυακετυλένιο [18]. Και οι δύο κατηγορίες έχουν κοινό χαρακτηριστικό ένα συζευγμένο σύστημα *p*-ηλεκτρονίου, ενώ αντίθετα μία σημαντική διαφορά αποτελεί ο τρόπος που τα επεξεργαζόμαστε ώστε να παράγουμε λεπτά υμένια. Τα μικρά μόρια συνήθως εναποτίθενται από την αέρια φάση μέσω εξάχνωσης ή εξάτμισης ενώ τα συζευγμένα πολυμερή μπορούμε να τα επεξεργαστούμε μόνο μέσω διάλυσης π.χ. με τεχνικές εκτύπωσης ή με την αποκαλούμενη *spin-coating* τεχνική. Επιπλέον, κάποια ολιγομερή υλικά μπορούν να αναπτυχθούν σαν μονοκρυσταλλοί επιτρέποντας τη μελέτη των εγγενών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Η ελεγχόμενη ανάπτυξη λεπτών υμενίων υψηλής τάξης είτε μέσω εναπόθεσης υπό συνθήκες κενού, είτε μέσω διάλυσης αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για πολλές εφαρμογές [19]. Τέλος, μπορούμε να αναφέρουμε ότι γενικά τα ολιγομερή παρουσιάζουν *p*-τύπου αγωγιμότητα ενώ τα πολυμερή *n*-τύπου αγωγιμότητα.

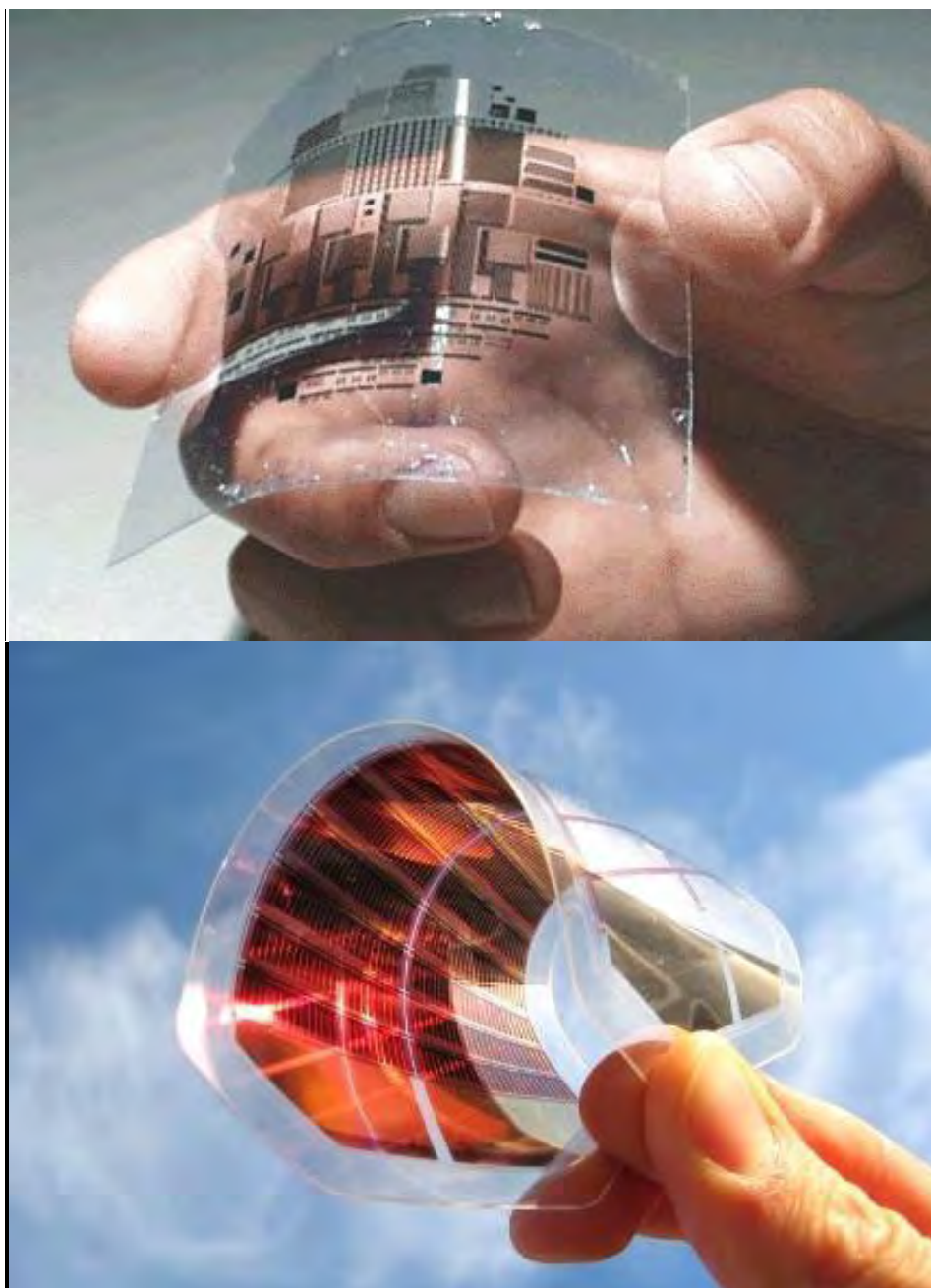
Σε αντίθεση με τα περισσότερα στερεά υλικά, στα οποία συναντάμε κυρίως ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των μορίων, οι οργανικοί μοριακοί ημιαγωγοί συγκροτούνται με βάση τις ασθενικές *van der Waals* αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ηλεκτρικά ουδέτερα μόρια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα υλικά αυτά, όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητές τους, να διατηρούν τον εντοπισμένο χαρακτήρα των μορίων από τα οποία αποτελούνται. Έτσι, παρουσιάζουν κάποια καινοφανή και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία

δεν μπορούν να βρεθούν στους ανόργανους ομοιοπολικούς ή ιοντικούς ημιαγωγούς. Επιπλέον, παρουσιάζουν αξιοληλευτες και επιθυμητές μηχανικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως οι αισθητά μικρότερες τιμές της τραχύτητας και του σημείου τήξης καθώς και τον πολύ πιο ασθενή μη-εντοπισμένο χαρακτήρα των ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων γειτονικών μορίων, κάτι το οποίο έχει άμεση επιπλοκή στις οπτικές ιδιότητες και στην αγωγιμότητα των φωτοφορέων. Οι ιδιότητες αυτές δεν μπορούν να βρεθούν στους συμβατικούς ανόργανους ημιαγωγούς.

Τα βασικά τους πλεονεκτήματα είναι ότι μπορούν να εναποτεθούν σε μεγάλα, φθηνά και εύκαμπτα υποστρώματα με τη μορφή λεπτών υμενίων με απλές διαδικασίες που δεν απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των οργανικών υλικών προκάλεσαν το ενδιαφέρον για εντατική έρευνα σε ποικίλες φωτονικές εφαρμογές. Έτσι, η πρόοδος της έρευνας οδήγησε σε εφαρμογές όπως διακόπτες σε ηλεκτρονικά κυκλώματα, μνήμες, φωτο-τρανζίστορες σε επίπεδες οθόνες, διακόπτες σε ενισχυτές, ανιχνευτές υπερευαίσθητης εικόνας, διόδους εκπομπής φωτός, *rf* κάρτες ταυτοποίησης, κυκλώματα οδήγησης υγρών κρυστάλλων σε επίπεδες οθόνες, φωτοβολταϊκά κ.α. [20]-[25].



Σχήμα 1.1: Παρουσίαση της νέας 55" *Super OLED TV* από την *Samsung* στη διεθνή έκθεση *CES 2012*.



Σχήμα 1.2: Οργανικό τρανζίστορ και οργανικό φωτοβολταϊκό κύτταρο αντίστοιχα.

Παρόλα αυτά, αν και την τελευταία εικοσαετία έχει γίνει σημαντική πρόοδος όσον αφορά την προώθηση των οργανικών ημιαγωγών, η αγορά δεν είναι ακόμα αρκετά "ώριμη" ώστε να υιοθετηθεί πλήρως η τεχνολογία αυτή. Τα κυριότερα εμπόδια για αυτό είναι η υψηλή απαιτούμενη τάση λειτουργίας των συσκευών καθώς και η αστάθεια που παρουσιάζουν στη λειτουργία. Το πρώτο τρανζίστορ με οργανικό λεπτό υμένιο (*OFET*) παρουσιάστηκε το 1986, με ενεργό υλικό το αγώγιμο πολυμερές πολυθιοφαίνιο (*polythiophene*) [26], με την ευκινησία των φορέων να είναι της τάξης του $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$. Τρία χρόνια αργότερα, οι *Horowitz et. al.* [15] ανέφεραν την παρασκευή *OFET* με την εξάτμιση σεξιοθιοφαινίου (*sexithiophene*) υπό συνθήκες κενού. Κατάφεραν να παράγουν μόρια τα οποία λειτουργούσαν σαν ένας ημιαγωγός με ευκινησία φορέων μεγαλύτερη κατά δύο τάξεις μεγέθους, $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$.

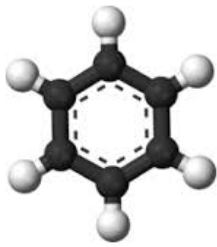
1.2 Πεντακένιο

Ανάμεσα στην πληθώρα οργανικών υλικών στα οποία είναι βασισμένοι οι μοριακοί οργανικοί ημιαγωγοί, τα επίπεδα αρωματικά μόρια γνωστά ως πολυακένια, αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη ομάδα και κατέχουν ηγετική θέση κυρίως σε εφαρμογές ως το ενεργό στρώμα οργανικών τρανζίστορς (*OFET*). Πρωτοπόρο υλικό σε αυτή τη κατηγορία αποτελεί το **Πεντακένιο, Pn** (*Pentacene*) και αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο *p*-τύπου υλικό. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.3**, αποτελείται από πέντε δακτυλίους βενζολίου εν σειρά. Στο **Σχήμα 1.4** φαίνεται η χημική δομή του πεντακενίου όπως αυτή αποτυπώθηκε από πρόσφατες ευαίσθητες μετρήσεις ατομικής φασματοσκοπίας (*Atomic Force Microscopy, AFM*) στα εργαστήρια της *IBM* στη Ζυρίχη. Γενικά, τα υμένια πεντακενίου παράγονται με εξάχνωση και εναπόθεση υπό συνθήκες κενού (*vacuum vapor deposition*), μία τεχνική η οποία επιτρέπει τον έλεγχο σημαντικών παραμέτρων, όπως η πίεση του θαλάμου, η θερμοκρασία του υποστρώματος και ο ρυθμός εναπόθεσης. Ο λόγος της επιτυχίας του πεντακενίου είναι ότι το υλικό αυτό παρουσιάζει αισθητά καλύτερες ιδιότητες από τους άλλους οργανικούς ημιαγωγούς. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στην έρευνα του υλικού και η ευκινησία των φορέων του πεντακενίου έγινε πολύ ανταγωνιστική αφού βελτιώθηκε

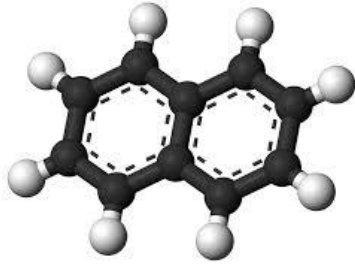
εντυπωσιακά [27]-[29], φθάνοντας να είναι συγκρίσιμη ή και μεγαλύτερη αυτής του άμορφου πυριτίου. Επιπλέον, η δυνατότητα εναπόθεσης σε ποικιλία μεταλλικών επιφανειών και μονωτών συμβάλει στην κατασκευή *OFET* με βελτιωμένη λειτουργία [29].

Αρχικά, η ευκινησία των οπών που επιτεύχθηκε σε λεπτά υμένια βασισμένα στο πεντακένιο, ήταν της τάξης του $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [20]. Η τιμή αυτή της ευκινησίας βελτιώθηκε σημαντικά με τη χρήση πολύ πιο "καθαρού" αρχικού υλικού καθώς και με τη βελτίωση του ελέγχου του τρόπου διάταξης των μορίων σε οξειδικό υπόστρωμα [21, 22]. Μάλιστα η υψηλότερη ευκινησία για *TFT* πεντακενίου σε οξείδιο πυριτίου που αναφέρθηκε ήταν $0.7 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [23]. Περαιτέρω βελτιστοποίηση του τρόπου διάταξης των μορίων του πεντακενίου, επιτεύχθηκε επικαλύπτοντας την επιφάνεια του οξειδίου με οργανικό υλικό μονής στρώσης πριν την έναρξη της εναπόθεσης. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι με τη χρήση οκταδεσιλτριχλωροσιλανίου (*octadecyltrichlorosilane, OTS*), η τιμή της ευκινησίας έφτασε το $1.5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [24], ενώ τέλος, πολύ υψηλότερη τιμή μέχρι και $6 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας λεπτό φιλμ πολυστυρένιου πριν την εναπόθεση του πεντακενίου [25].

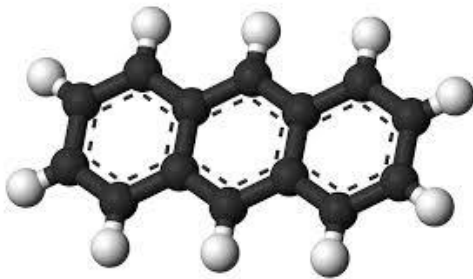
Οι τόσο υψηλές τιμές ευκινησίας που παρατηρούνται με τη χρήση του πεντακενίου το καθιστούν ιδανικό υλικό για ηλεκτρονικές εφαρμογές μεγάλων επιφανειών, χαμηλού κόστους και συμβατές με εύκαμπτα υποστρώματα από πολυμερή. Απεναντίας, θεωρείται επιβεβλημένη η περαιτέρω έρευνα σε θέματα όπως η σταθερότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος, η αναπαραγωγικότητα, η αξιοπιστία καθώς και οι ιδιότητες αγωγιμότητας (*transport properties*).



Βενζόλιο (*Benzene*)



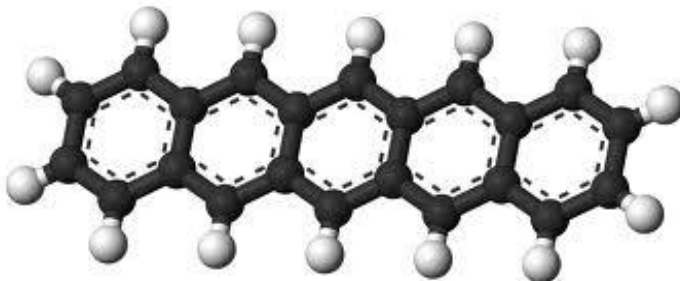
Ναφθαλένιο (*Naphthalene*)



Ανθρακένιο (*Anthracene*)

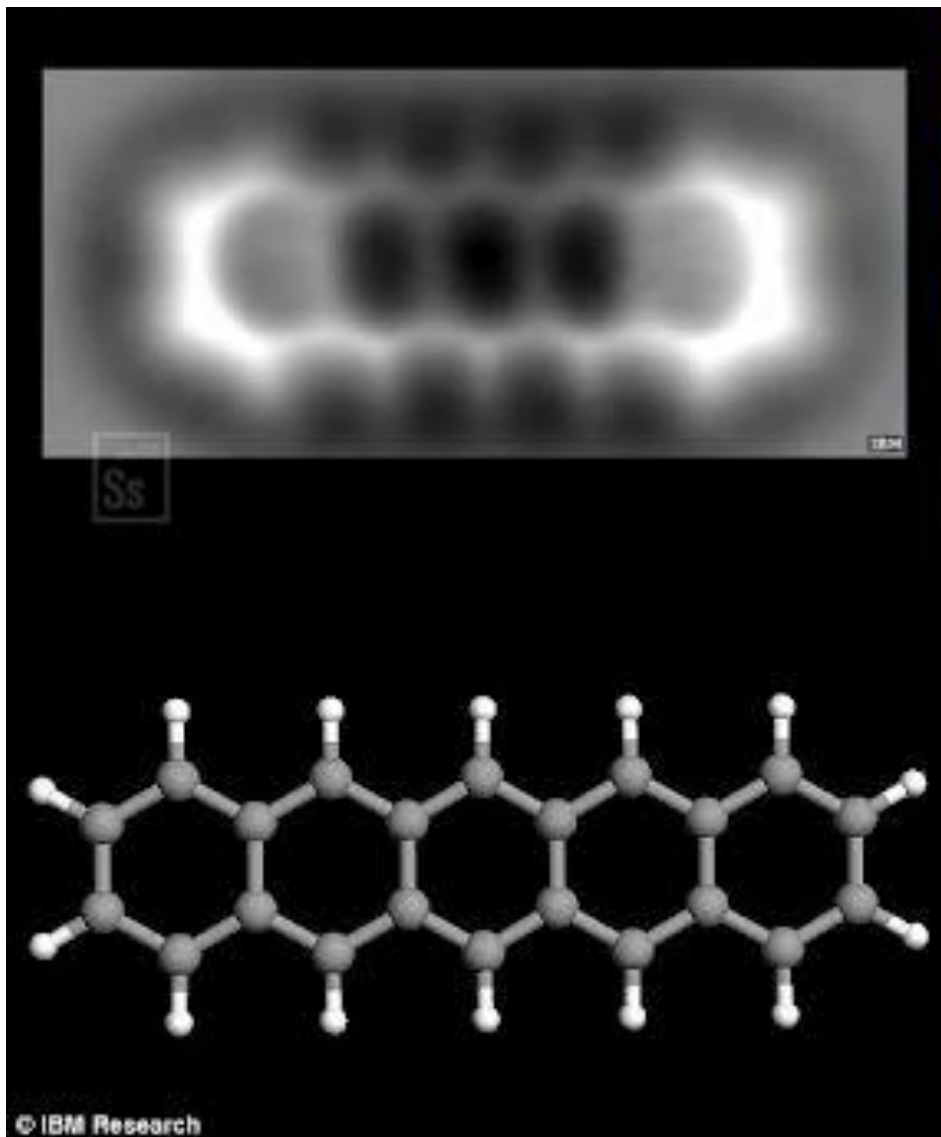


Τετρακένιο (*Tetracene*)



Πεντακένιο (*Pentacene*)

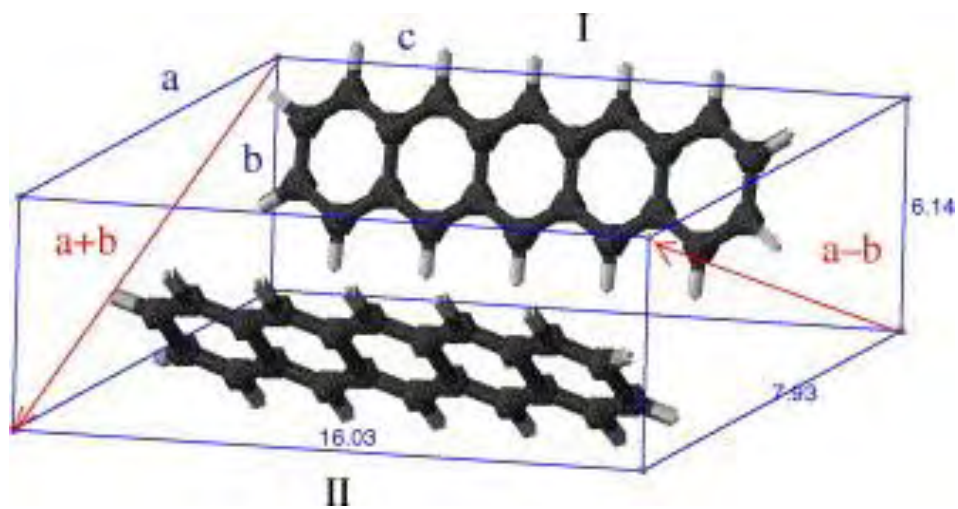
Σχήμα 1.3: Η μοριακή δομή των πρώτων πολυακενίων.



Σχήμα 1.4: Η χημική δομή του πεντακενίου. από πρόσφατες μετρήσεις ατομικής φασματοσκοπίας *AFM* στα εργαστήρια της *IBM* στη Ζυρίχη.

1.2.1 Κρυσταλλική Δομή

Η κρυσταλλική δομή του πεντακενίου υπήρξε αντικείμενο έρευνας από τη δεκαετία του 1960. Το 1961 αρχικά και με μια ελαφριά τροποποίηση το 1962 [30, 31], οι *Campbell et. al.* ήταν οι πρώτοι που δημοσίευσαν αποτελέσματα από την έρευνα τους στο τομέα αυτόν. Οι μονοκρύσταλλοι που χρησιμοποίησαν οι *Campbell et. al.* στην μελέτη τους είχαν προκύψει από τη μέθοδο της διάλυσης. Από την έρευνα προέκυψε ότι ο κρύσταλλος του πεντακενίου είναι τρικλινής ($a = 7.93\text{\AA}$, $b = 6.14\text{\AA}$, $c = 16.03\text{\AA}$, $\alpha = 101.9^\circ$, $\beta = 112^\circ$, $\gamma = 85.8^\circ$) και ανήκει στην κρυσταλλική τάξη $P1$, με δύο μόρια ανά μοναδιαία κυψέλη και κέντρα συμμετρίας $(0,0,0)$ και $(1/2,1/2,0)$ [30]. Επίσης, παρατήρησαν ότι τα μόρια του πεντακενίου σχηματίζουν δομή ραχοκοκαλιάς (*Herringbone*), που χαρακτηρίζεται από στρωματική περιοδικότητα $d(001) = 14.4\text{\AA}$ (Σχήμα 1.5). Ομοιότητες έχουν παρατηρηθεί στη κρυσταλλική δομή όλης της σειράς των πολυακενίων, από το ναφθαλένιο ως το πεντακένιο [32, 33, 34]. Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του πεντακενίου ενώ ο Πίνακας 2 τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του στη μονοκρυσταλλική του μορφή. Πιο πρόσφατες έρευνες αποκάλυψαν ότι το πεντακένιο κρυσταλλοποιείται σε τουλάχιστον τέσσερις πολυμορφίες, που ξεχωρίζουν από τις στρωματικές περιοδικότητές τους και οι οποίες είναι $d(001) = 14.1\text{\AA}, 14.4\text{\AA}, 15.0\text{\AA}$ και 15.4\AA αντίστοιχα [35]. Πιο συγκεκριμένα, το 1991, οι *Minakata et. al.* ανέφεραν $d(001)$ τιμές 15.0\AA και 15.4\AA για λεπτά υμένια [36, 37]. Το 1996 οι *Dimitrakopoulos et. al.* σε δημοσίευσή τους, ανέφεραν ότι αυτές οι πολυμορφίες λεπτών υμενίων είναι διαφορετικές από την μονοκρυσταλλική φάση που είχαν πρωτομελετήσει οι *Campbell et. al.* [21].



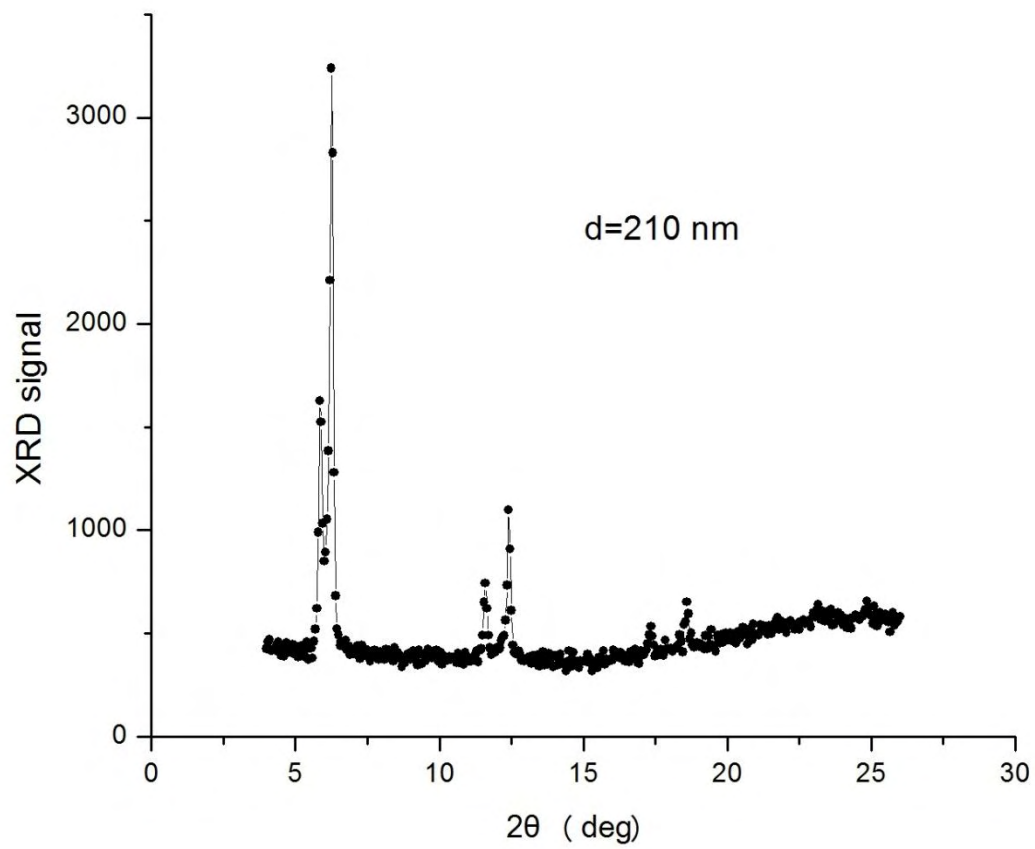
Σχήμα 1.5: Η κρυσταλλική δομή ραχοκοκαλιάς (*Herringbone*) δύο μορίων πεντακενίου στην τρικλινή μοναδιαία κυψέλη του προτύπου του *Campbell*.

Πίνακας 1: Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα Πεντακενίου		
1	Κρυσταλλική Δομή	Τρικλινής
2	Κρυσταλλική Τάξη	<i>P1</i>
3	Σταθερές Πλέγματος <i>a, b, c</i> (Å)	7.93, 6.14, 16.03
4	Γωνίες Δεσμών <i>α, β, γ</i> (°)	101.9, 112, 85.8
5	Αριθμός Μορίων ανά Μοναδιαία Κυψέλη <i>z</i>	2
6	Κέντρα Συμμετρίας	(0,0,0), (1/2,1/2,0)
7	Όγκος Μοναδιαίας Κυψέλης <i>V</i> (Å ³)	692
8	Πυκνότητα <i>d</i> (g/cm ³)	1.32

Πίνακας 2: Χημικές και Φυσικές Ιδιότητες Πεντακενίου		
1	Χημικός Τύπος	$C_{22}H_{14}$
2	Μοριακό Βάρος	278.35
3	Σημείο Τήξης	300 ⁰ C
4	Σημείο Βρασμού	529 ⁰ C
5	Λόγος Μήκους/Πλάτους	2.18
6	Εμφάνιση	Σκούρα Μπλε Σκόνη

Επίσης, το 1999 οι *Dimitrakopoulos et. al.* μελέτησαν τη μορφολογία των λεπτών υμενίων πεντακενίου χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων-*X* (Σχήμα 1.6) [40, 41]. Διερεύνησαν την επίδραση τόσο της θερμοκρασίας του υποστρώματος όσο και του ρυθμού εναπόθεσης στη μορφολογία του φιλμ. Για θερμοκρασία υποστρώματος $-196^{\circ}C$ και ρυθμό εναπόθεσης $0.5\text{\AA}/s$, προέκυψε ένα μονωτικό υμένιο, υψηλής αταξίας και περιορισμένης επικάλυψης των γειτονικών μοριακών τροχιακών. Όταν η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι στους $27^{\circ}C$ (θερμοκρασία δωματίου) κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, προέκυψε υμένιο υψηλής τάξης. Στην περίπτωση αυτή, η ευκινησία των οπών υπολογίστηκε ίση με $0.6\text{cm}^2/Vs$. Η δομή αυτού του φιλμ εμφάνιζε στρωματική περιοδικότητα $d(001)=15.4\text{\AA}$, γωνία κλίσης ως προς την κατακόρυφο 16° και τη χαρακτήρισαν ως "**φάση λεπτού υμενίου (*thin film phase*)**". Σε υμένια με θερμοκρασία υποστρώματος $55^{\circ}C$ και ρυθμό εναπόθεσης $0.5\text{\AA}/s$, παρατηρήθηκε η συνύπαρξη της φάσης λεπτού υμενίου με μία άλλη φάση, με στρωματική περιοδικότητα $d(001)=14.4\text{\AA}$ και γωνία κλίσης ως προς την κατακόρυφο 25° . Τη φάση αυτή την αποκάλεσαν "**φάση κυρίου σώματος (*bulk phase*)**". Στην περίπτωση αυτή, η ευκινησία ήταν πολύ χαμηλή, γεγονός που έκανε την ερευνητική ομάδα να προτείνει την υψηλή συγκέντρωση ατελειών, λόγω της συνύπαρξης των δύο φάσεων, ως υπεύθυνη για το φαινόμενο αυτό.

Πιο πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η μονοκρυσταλλική δομή έχει τιμή $d(001)=14.1\text{\AA}$ [38, 39] και ότι και οι τέσσερις πολυμορφίες είναι δυνατόν να αναπτυχθούν ανάλογα τις συνθήκες εναπόθεσης [35]. Η 14.1\AA μονοκρυσταλλική φάση, πρωτομελετήθηκε από τους *Holmes et. al.* [38] και στη συνέχεια αναλύθηκε περαιτέρω από τους *Mattheus et. al.* [39]. Η ερευνητική ομάδα των *Mattheus et.al.* ανέφεραν, συμφωνώντας με τους υπόλοιπους [36, 21], ότι η ανάπτυξη των τεσσάρων πολυμορφιών εξαρτάται από τις συνθήκες εναπόθεσης και τη φύση του υποστρώματος [35].



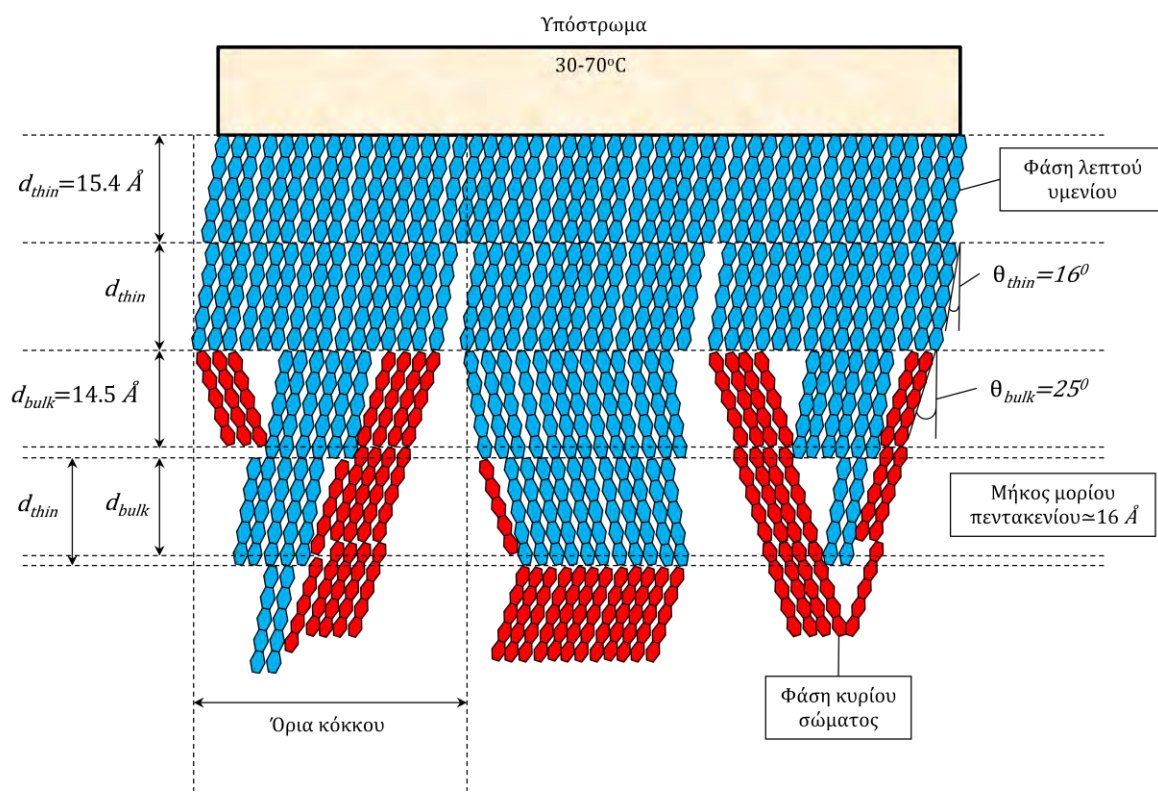
Σχήμα 1.6: Χαρακτηριστικό *XRD* φάσμα.

Όσον αφορά τώρα τις 15.0\AA και 15.4\AA πολυμορφίες, αυτές παρατηρήθηκαν μόνο κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος και για πάχη υμενίων μέχρι 50nm στους 300K . Επιπλέον, θεωρούνται μετασταθείς μιας και μετατρέπονται στις 14.1\AA και 14.4\AA πολυμορφίες αντίστοιχα, σε πιο υψηλές θερμοκρασίες [35]. Η 15.4\AA πολυμορφία θεωρείται η πλέον κατάλληλη για *OFET* εφαρμογές, μιας και αναπτύσσεται σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, σε θεωρητικούς υπολογισμούς παρασκευής *OFET* που βασίζονται σε προσομοιωμένη κρυσταλλική δομή της φάσης λεπτού υμενίου, επιλέγεται η 15.4\AA πολυμορφία, αφού ο τανυστής ευκινησίας του είναι πολύ λιγότερος ιστροπικός σε σχέση με των άλλων πολυμορφιών [42].

Στο **Σχήμα 1.7** παρουσιάζεται με λεπτομέρεια ο τρόπος με τον οποίο εναποτίθενται τα μόρια του πεντακενίου στο υπόστρωμα δημιουργώντας το λεπτό υμένιο. Στο σχήμα αυτό φαίνεται πως τα πρώτα (δύο) στρώματα αποτελούνται μόνο από την φάση λεπτού υμενίου (μπλε μόρια) ενώ από κάποιο πάχος και μετά (τρίτο στρώμα), εμφανίζεται και η φάση κυρίου σώματος, με αποτέλεσμα οι δύο φάσεις να συνυπάρχουν. Τέλος, όσο το πάχος του υμενίου συνεχίζει να αυξάνει (πέμπτο στρώμα) κυριαρχεί πλέον η φάση του κυρίου σώματος. Έτσι, δημιουργούνται σιγά-σιγά και οι μικροκρύσταλλοι με τα όρια τους. Φαίνονται επίσης κάποια γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δύο φάσεων όπως η κατακόρυφη περιοδικότητα και η γωνία κλίσης ως προς την κατακόρυφο καθώς επίσης και το μήκος μορίου του πεντακενίου.

Συνήθως, η σταθερά του πλέγματος ενός ημιαγωγικού υλικού αποτελεί κρίσιμη παράμετρο της οποίας την τιμή είναι σημαντικό να γνωρίζουμε. Στους περισσότερους ανόργανους ημιαγωγούς η σταθερά του πλέγματος είναι πανομοιότυπη και στις τρεις διαστάσεις λόγω της κυβικής συμμετρίας. Το μόριο του πεντακενίου όμως, όπως και έχουμε προαναφέρει, είναι ένα μακρόστενο μόριο με τρικλινή κρυσταλλική δομή. Συνήθως, ο λόγος για τον οποίο θέλουμε να γνωρίζουμε τη σταθερά του πλέγματος είναι για το κατά πόσον είναι δυνατόν το εν λόγω υλικό να εναποτεθεί πάνω σε κάποιο άλλο. Ως γνωστόν, η εναπόθεση ανόργανων ημιαγωγών πρέπει να γίνεται επιταξιακά σε υλικό με την ίδια σταθερά πλέγματος, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία κρυσταλλικών ατελειών, οι οποίες είναι επιζήμιες στην απόδοση των σχετικών συσκευών. Οποιαδήποτε

αναντιστοιχία στις σταθερές πλέγματος προκαλεί τάσεις στο στρώμα που εναποτίθεται. Το γεγονός αυτό, επιτρέπει μόνο σε ένα πολύ λεπτό στρώμα να αναπτυχθεί, προτού ο κρύσταλλος παραμορφωθεί και δημιουργηθούν αναπόφευκτα ατέλειες, οι οποίες "χαλαρώνουν" τις τάσεις. Στην εναπόθεση οργανικών υλικών όμως, δεν υπάρχει ο περιορισμός αυτός. Η ευθυγράμμιση μικρών μορίων οργανικού υλικού είναι πρακτικά κάτι που είναι αδύνατο να επιτευχθεί. Στην πράξη, τα λεπτά υμένα οργανικών ημιαγωγών είναι άμορφα ή στην καλύτερη περίπτωση πολυκρυσταλλικά. Για το λόγο αυτό, το ταίριασμα των πλεγμάτων οργανικών υλικών δεν μας απασχολεί και μπορούμε να εναποθέσουμε οργανικό υλικό πάνω σε μεταλλικό, γυάλινο ή πλαστικό υπόστρωμα. Παρόλα αυτά και στους οργανικούς ημιαγωγούς, υπάρχουν λόγοι για τους οποίους πρέπει να γνωρίζουμε τις σταθερές του πλέγματος, τους οποίους θα αναλύσουμε εν συντομία. Όπως έχουμε προαναφέρει, οι οργανικοί μοριακοί ημιαγωγοί συγκροτούνται με βάση τις ασθενικές *van der Waals* αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα άτομα του υδρογόνου, τα οποία ταλαντώνονται στις άκρες των δακτυλίων βενζολίου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι πολύ ασθενέστερες (ενέργεια δεσμού $\sim 10^{-2} eV$) [43] από τους ομοιοπολικούς δεσμούς που επικρατούν στα ανόργανα υλικά (ενέργεια δεσμού $\sim 2-4 eV$ [44] και επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο τα πολυακένια γενικότερα κρυσταλλοποιούνται. Η μοριακή διάταξη επηρεάζεται από το σχήμα των μορίων, το οποίο καθορίζει την τοπογραφία της επιφάνειας των *van der Waals* αλληλεπιδράσεων. Η μέγιστη μοριακή πυκνότητα επιτυγχάνεται όταν οι ενεργειακές επιφάνειες γειτονικών μορίων λειτουργούν συμπληρωματικά η μία με την άλλη, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του πλέγματος [45]. Η αρχή αυτή της συμπληρωματικής λειτουργίας, εξηγεί γιατί μόρια πολυακενίου σχετικά υψηλής συμμετρίας και γραμμικότητας σχηματίζουν πλέγματα με χαμηλή συμμετρία δημιουργώντας έτσι πιο εύκαμπτα υλικά, δηλαδή άμορφα ή πολυκρυσταλλικά. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι υπεύθυνες επίσης και για την σχετικά μικρή ευκινησία καθώς και για άλλα χαρακτηριστικά τα οποία καθιστούν τις αντίστοιχες συσκευές αργές και τις οποίες δύσκολα μπορούμε να μοντελοποιήσουμε.

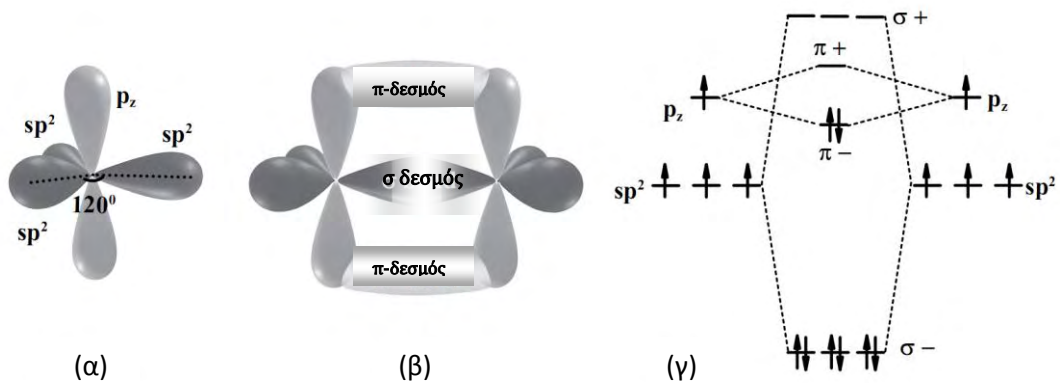


Σχήμα 1.7: Απεικόνιση της διάταξης που εναποτίθενται τα μόρια του πεντακενίου στο υμένιο.

1.2.2 Ηλεκτρονική Δομή

1.2.2.1 Ηλεκτρονικές Καταστάσεις

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες κάθε υλικού καθορίζονται από την ηλεκτρονική του δομή. Η συγκεκριμένη δομή του πεντακενίου, ο αρωματικός δακτύλιος των ατόμων άνθρακα δηλαδή, με εναλλάξ μονούς και διπλούς δεσμούς έχει σαν αποτέλεσμα να συγκροτούνται συζευγμένα μόρια, γεγονός που ευθύνεται για τις ημιαγωγικές ιδιότητες του. Ο χημικός δεσμός των ατόμων άνθρακα σε αρωματικά μόρια χαρακτηρίζεται από τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά σε γωνίες 120° μέσα στο επίπεδο και από ένα p τροχιακό κάθετο στο επίπεδο. Το ένα από τα sp^2 τροχιακά ενώνεται ομοιοπολικά με ένα άτομο υδρογόνου, ενώ τα άλλα δύο δεσμεύουν γειτονικά άτομα άνθρακα δημιουργώντας δύο τύπους μοριακών τροχιακών: ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό σ (χαμηλότερης ενέργειας) και ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό σ^* (υψηλότερης ενέργειας). Αυτοί οι χημικοί δεσμοί είναι υπεύθυνοι για τη δομή του μορίου του πεντακενίου, ενώ απ'την άλλη μεριά η επικάλυψη μεταξύ των p τροχιακών, ευθύνεται για τις χαμηλής-ενέργειας ηλεκτρονικές ιδιότητες του. Η επικάλυψη των δύο p τροχιακών δημιουργεί έναν π δεσμό, ο οποίος προκαλεί τον μη-εντοπισμένο χαρακτήρα των ηλεκτρονίων, τα οποία ελεύθερα πλέον κινούνται εντός του μορίου και θεωρούνται οι κύριοι υπεύθυνοι για την ενδομοριακή αγωγιμότητα (**Σχήμα 1.8**). Έτσι, ενώ τα τροχιακά σ και σ^* συγκεντρώνουν ηλεκτρόνια κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των ατόμων άνθρακα, τα τροχιακά π και π^* δεσμεύουν ηλεκτρόνια που βρίσκονται πάνω και κάτω από αυτόν τον άξονα.



Σχήμα 1.8: Η ηλεκτρονική δομή του πεντακενίου (α) τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά σε γωνίες 120° και το p τροχιακό κάθετο στο επίπεδο (β) η δημιουργία ενός π δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα άνθρακα (γ) ηλεκτρονική κατανομή και δημιουργία σ και π δεσμών.

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν όλες τις ενεργειακές στάθμες έως και το π μοριακό τροχιακό, με αποτέλεσμα να το καθιστά το ενεργειακά-υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό, **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Κατά συνέπεια το π^* μοριακό τροχιακό αποτελεί το ενεργειακά-χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό, **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Απ'όλα αυτά προκύπτει ότι η χαμηλότερης-ενέργειας διαζωνική οπτική μετάβαση στο πεντακένιο ανήκει στις π - π^* μεταβάσεις. Το τροχιακό **HOMO** (**LUMO**) ενός π δεσμού σε ένα μόριο είναι ανάλογο του άκρου της ζώνης σθένους (αγωγιμότητας) σε έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό. Λόγω της αναλογίας αυτής, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ **HOMO** και **LUMO** αποκαλείται **Οπτικό Χάσμα**, E_g (*Optical Band Gap*). Το οπτικό χάσμα για τους οργανικούς ημιαγωγούς κυμαίνεται από $1-4eV$ [46]. Πιο συγκεκριμένα για κρυστάλλους πολυακενίου είναι: $4.40eV$ για το ανθρακένιο, $3.43eV$ για το τετρακένιο και $2.83eV$ για το πεντακένιο [45].

Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφέρουμε ότι ο όρος χάσμα (*band gap*) για έναν οργανικό ημιαγωγό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διαφορετική σημασία, ανάλογα την περίπτωση. Όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το **HOMO** ή προστίθεται στο **LUMO** ενός ουδέτερου μορίου, τότε τα μοριακά τροχιακά καθώς και οι θέσεις των πυρήνων ισορροπούν σε μία ελαφρώς διαφορετική ελάχιστη ενέργεια. Αυτό προκαλεί και την μετατόπιση των **HOMO** και **LUMO**. Τα ιονισμένα αυτά μόρια αναφέρονται ως μοριακά πολάρνια, σε αναλογία με την ορολογία που χρησιμοποιείται στους ανόργανους ημιαγωγούς. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη στάθμη κενού και το μετατοπισμένο **HOMO** ορίζεται ως το δυναμικό ιονισμού (*ionization potential*), ενώ η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη στάθμη κενού και το μετατοπισμένο **LUMO** ορίζεται ως η έλξη των ηλεκτρονίων (*electron affinity*). Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό ιονισμού και την έλξη των ηλεκτρονίων αποκαλείται αδιαβατικό χάσμα (*adiabatic band gap*) και έχει διαφορετική τιμή από το οπτικό χάσμα. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμός των μοριακών πολαρονίων καθορίζει το αδιαβατικό χάσμα. Πειράματα φωτοαγωγιμότητας αποκάλυψαν ότι το αδιαβατικό χάσμα για τους κρυστάλλους πολυακενίου μειώνεται από $4.10eV$ για το ανθρακένιο σε $3.13eV$ για το τετρακένιο και $2.47eV$ για το πεντακένιο [45].

Ένα μειονέκτημα των οργανικών ημιαγωγών αποτελεί το γεγονός ότι η πυκνότητα των φορέων που φέρουν ιδιοστροφορμή (*spin*) αποτελείται από σπές αντί από ηλεκτρόνια. Οι σπές αυτές κανονικά έχουν πολύ μικρότερους χρόνους ζωής από τα ηλεκτρόνια. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με διάφορες μεθόδους εμποτισμού ώστε να δημιουργηθούν *n*-τύπου οργανικοί ημιαγωγοί [47]. Το πεντακένιο έχει καταστεί ο πρωτοπόρος οργανικός ημιαγωγός μιας και παρουσιάζει την υψηλότερη ευκινησία σπών για οργανικούς μοριακούς κρυστάλλους [2]. Η ευκινησία (*mobility*) μ , ορίζεται σε όρους ταχύτητας ολίσθησης (*drift velocity*, v_d) ηλεκτρονίων (ή σπών) ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου (E), σύμφωνα με τη σχέση:

$$v_d = \mu E \quad (1.1)$$

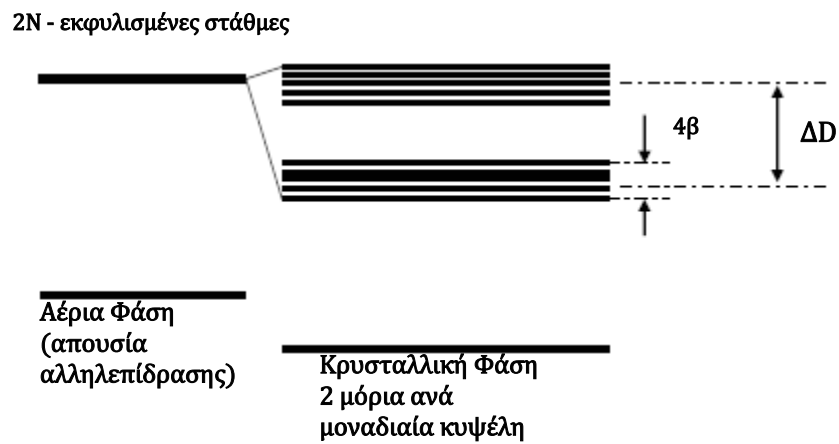
Μεγαλύτερες τιμές ευκινησίας αυτόματα σημαίνουν και μεγαλύτερες ταχύτητες εναλλαγής για τρανζίστορ. Αν οι οργανικοί ημιαγωγοί θέλουν να συναγωνιστούν το άμορφο πυρίτιο σε εφαρμογές απεικόνισης, η ευκινησία τους θα πρέπει να είναι τουλάχιστον $> 1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ με ταχύτητες εναλλαγής $\sim 10^8 \text{ Hz}$. Το πεντακένιο ικανοποιεί και τα δύο αυτά κριτήρια [24] και μάλιστα έχει παρουσιάσει τιμές ευκινησίας της τάξης του $10^3 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ για μονοκρυστάλλο [2].

1.2.2.2 Οπτικές Διεγέρσεις

Όταν ένα ηλεκτρόνιο σε ένα απομονωμένο μόριο διεγείρεται από το *HOMO* στο *LUMO*, μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου, το π ηλεκτρόνιο αναδιανέμεται στο αντιδεσμικό τροχιακό. Η διέγερση αυτή οδηγεί σε "χαλάρωση" της γεωμετρίας στη γειτονική μοριακή δομή. Λόγω της ελκτικής δύναμης που αναπτύσσεται στο ζεύγος ηλεκτρόνιο-οπή, το οποίο δημιουργείται από την οπτική μετάβαση και τη δομική "χαλάρωση" του μορίου, η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην εκτεταμένη κατάσταση και την θεμελιώδη κατάσταση είναι μικρότερη από το αδιαβατικό χάσμα.

Όταν το μόριο τώρα, ενσωματώνεται μέσα σε πλέγμα N μορίων, αλληλεπιδρά με αυτά, ενώ η αντίστοιχη εκφυλισμένη στάθμη, που αντιπροσωπεύει τα μόρια που δεν συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση, θα σχηματίσει μία ζώνη από κρυσταλλικές καταστάσεις. Το εύρος της ζώνης εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των γειτονικών μορίων, ενώ το κέντρο της ζώνης μετατοπίζεται προς τα κάτω σε αναλογία με τη θέση της στάθμης των ελεύθερων μορίων [9]. Το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής που προκύπτει από την οπτική μετάβαση ανάμεσα στην θεμελιώδη κατάσταση και στη εκτεταμένη κρυσταλλική κατάσταση ονομάζεται **Frenkel εξιτόνιο**.

Οι *Davydon et. al.* ήταν οι πρώτοι που εφάρμοσαν τη θεωρία του *Frenkel* εξιτονίου σε οργανικούς κρυστάλλους [48]. Απέδειξαν ότι η μοριακή ενεργειακή στάθμη μπορεί να διασπαστεί σε επιμέρους μεμονωμένες στάθμες, κάτι που καθορίζεται από τον αριθμό των μορίων ανά μοναδιαία κυψέλη. Για έναν κρύσταλλο με 2 μόρια, το κρυσταλλικό φάσμα παρουσιάζει δύο ξεχωριστές ζώνες, τον επονομαζόμενο διαχωρισμό *Davydon*, ΔD (*Davydon Splitting*), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.9**. Ο διαχωρισμός αυτός καθορίζεται μόνο από τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Το εύρος ζώνης 4β , εξαρτάται από την επικάλυψη των ατομικών κυματοσυναρτήσεων των γειτονικών μορίων. Ο πιο εύκολος τρόπος για να παράγουμε ένα απλό εξιτόνιο είναι με απευθείας οπτική διέγερση. Όταν ένα εξιτόνιο παραχθεί στην υψηλότερη ζώνη *Davydon*, υποβιβάζεται στη χαμηλότερη ζώνη, όπου και παρουσιάζει μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Ο *Davydon* αναφέρει ότι το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής στους κρυστάλλους πεντακενίου βρίσκεται στα 1.82 και $1.94eV$ πάνω από το *HOMO* [49]. Επίσης, μελετήθηκαν και λεπτά υμένα πολυκρυσταλλικού πεντακενίου, τα οποία εμφάνισαν εξιτόνιο στα 1.83 και $1.97eV$ [50].

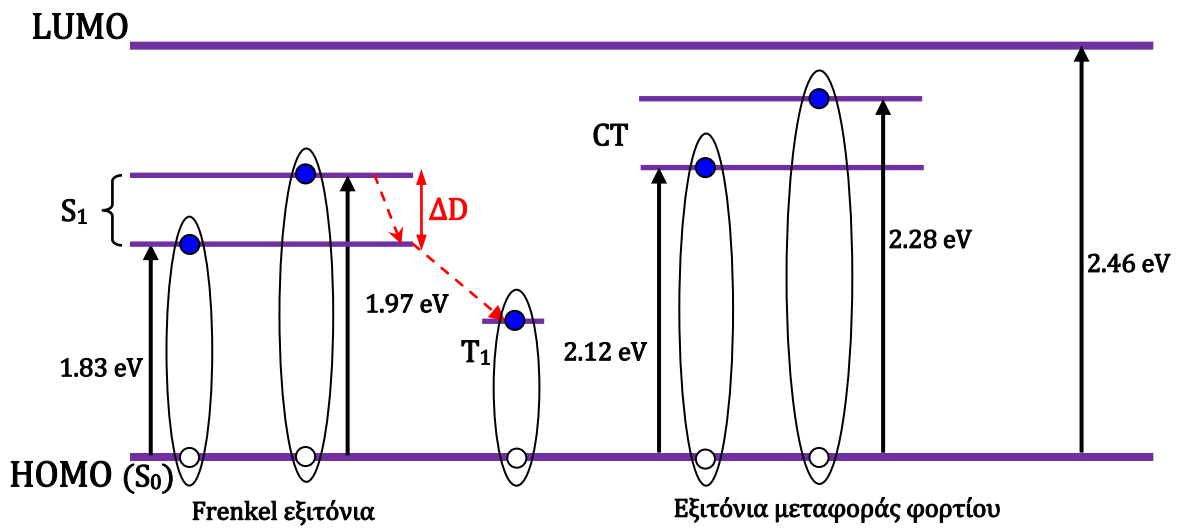


Σχήμα 1.9: Διαχωρισμός των $2N$ εκφυλισμένων σταθμών για κρύσταλλο με 2 μόρια ανά μοναδιαία κυψέλη. Ο διαχωρισμός του *Davydon* ΔD , καθορίζεται από την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια. Το εύρος ζώνης εξαρτάται από την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα γειτονικά μόρια, β [9].

Ένας διαφορετικός τύπος εξιτονίου που είναι χαρακτηριστικός στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι το **εξιτόνιο μεταφοράς φορτίου** (*charge transfer exciton*). Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόνιο του εξιτονίου μεταφέρεται στο πλησιέστερο γειτονικό μόριο, παραμένοντας όμως συνδεδεμένο με την οπή του εξιτονίου (**Σχήμα 1.10**). Οι ενεργειακές στάθμες που σχετίζονται με αυτή την μεταφορά φορτίου υπολογίζονται από τον τύπο του *Rydberg*,

$$E = E_G - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{CT}} \quad (1.2)$$

όπου το E_G αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται για να ιονιστεί το μόριο του κρυστάλλου, ενώ το r_{CT} είναι η απόσταση των μορίων [9]. Στο πεντακένιο, τα εξιτόνια μεταφοράς φορτίου σχετίζονται με τις μεταβάσεις στα τρία γειτονικά μόρια. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα διαμορφωμένης απορρόφησης ηλεκτρικού πεδίου για φιλμ πεντακενίου [51], στα οποία παρατηρήθηκε η ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στο μόριο που βρίσκεται στη θέση $(0,0,0)$ και στα γειτονικά του που βρίσκονται στις θέσεις $(1/2,1/2,0)$, $(0,1,0)$ και $(1,0,0)$. Οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειας είναι: $2.12eV$, $2.27eV$ και $2.34eV$.

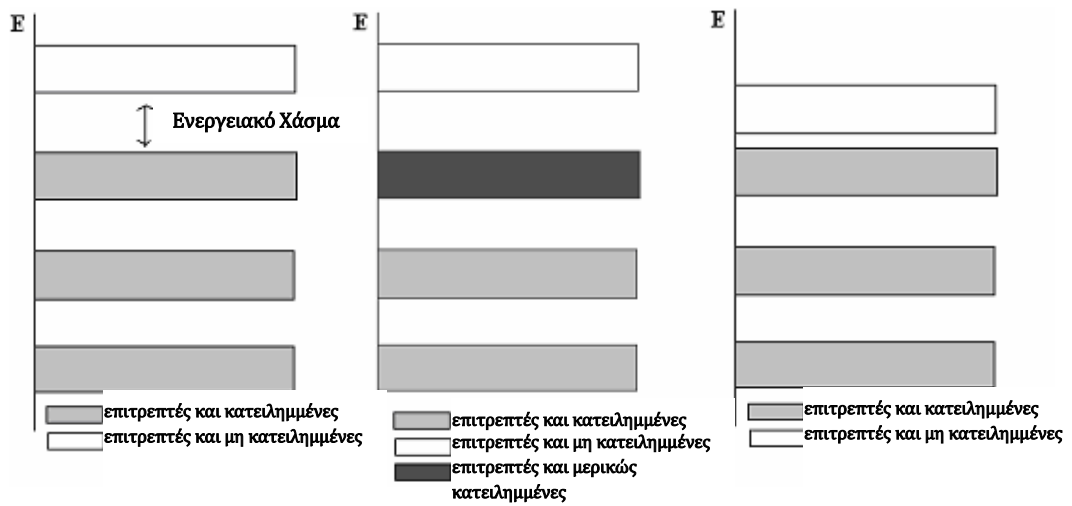


Σχήμα 1.10: *Frenkel* εξιτόνια (μονήρη (*singlet*) και τριπλά (*triplet*) ενδομοριακά) και εξιτόνια μεταφοράς φορτίου (διαμοριακά) σε λεπτά υμένια *Pn*. Τα μονήρη εξιτόνια S_1 , σχηματίζουν δύο ζώνες που χωρίζονται από τον διαχωρισμό του *Davydov* ΔD , διασπώνται σε ζεύγη τριπλών εξιτονίων T_1 , με σταθερό ρυθμό $1.3 \times 10^{13} s^{-1}$ [50].

1.2.3 Μεταφορά Φορτίου

Μία όσο το δυνατόν πιο πλήρης και εμπειριστατωμένη κατανόηση του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται η μεταφορά του φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς αποτελεί μία σημαντική διανοητική πρόκληση και παράλληλα είναι η πιο κρίσιμη παράμετρος του τομέα της οργανικής ηλεκτρονικής για την περαιτέρω εξέλιξή της.

Γενικά, σε ένα οποιοδήποτε κρυσταλλικό στερεό υλικό, το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγάλη τάξη, η αλληλεπίδραση των ατομικών και μοριακών τροχιακών έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργειακών ζωνών. Οι ενεργειακές ζώνες αποτελούνται από μια κατανομή επιτρεπόμενων ενεργειακών καταστάσεων στις οποίες οι φωτοφορείς μπορούν να κινηθούν. Οι καταστάσεις αυτές μπορούν να περιγραφούν από ένα διάγραμμα της ενέργειας σε συνάρτηση με την ορμή του φορέα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά ενός τέτοιου διαγράμματος είναι η **ζώνη σθένους (*HOMO*)**, η **ζώνη αγωγιμότητας (*LUMO*)** και το **ενεργειακό χάσμα** ανάμεσα τους (***Band Gap***). Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι και αυτό που καθορίζει αν ένα υλικό χαρακτηρίζεται μονωτής, ημιαγωγός ή αγωγός. Ειδικότερα, αν η τιμή του ενεργειακού χάσματος είναι αρκετά μεγάλη ($\geq 3eV$) τότε τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να το διασχίσουν και να μετακινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω θερμικής διέγερσης, ώστε να απελευθερωθούν από το άτομο και να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του ρεύματος. Σε έναν (ενδογενή) ημιαγωγό το ενεργειακό χάσμα είναι σχετικά μικρό με αποτέλεσμα σε υψηλές θερμοκρασίες κάποια ηλεκτρόνια να υπερπηδούν το ενεργειακό εμπόδιο μέσω της θερμικής διέγερσης που δέχονται, καθιστώντας την μεταφορά του φορτίου δυνατή. Στη περίπτωση του αγωγού, η ενεργειακά υψηλότερη ζώνη είναι μόνο μερικώς κατειλημμένη παρέχοντας τη δυνατότητα στα ηλεκτρόνια να προωθηθούν εύκολα σε μία διπλανή άδεια ενεργειακή στάθμη της ίδιας ζώνης ενεργοποιώντας την αγωγιμότητα (**Σχήμα 1.11**).



Σχήμα 1.11: Θεωρία Ζωνών (*Band Theory*)-Μονωτής, Ημιαγωγός, Αγωγός.

Τα θεωρητικά διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για οργανικούς ημιαγωγούς παρουσιάζουν μια σημαντική διαφορά από τα αντίστοιχα για ανόργανους, αυτή του πλάτους των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας [52-54]. Το αισθητά μικρότερο πλάτος που υπολογίστηκε για κρυσταλλικούς οργανικούς ημιαγωγούς μειώνει τον αριθμό των ενεργειακών σταθμών που επιτρέπουν την αγωγιμότητα των φορέων. Αυτό το μικρότερο πλάτος, καθώς και η πιο ισχυρή σύζευξη ηλεκτρονίου-φωνονίου [55] είναι αποτέλεσμα των ασθενικών *van der Waals* αλληλεπιδράσεων που επικρατούν ανάμεσα στα ηλεκτρικά ουδέτερα μόρια των οργανικών κρυστάλλων (μείωση της ισχύος από $1/R^2$ που υπάρχει στους ανόργανους ημιαγωγούς με ομοιοπολικούς δεσμούς σε $1/R^6$, όπου R η διαμοριακή απόσταση [56]). Πιο συγκεκριμένα, η ζώνη αγωγιμότητας των οργανικών ημιαγωγών σχηματίζεται από τις αλληλεπιδράσεις των εξωτερικών μοριακών τροχιακών ενός π -συζευγμένου συστήματος γειτονικών μορίων.

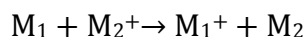
Ο ακριβής τρόπος με τον οποίο λαμβάνει χώρα η μεταφορά του φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ακόμα και αποτελεί μέχρι και σήμερα ένα ενεργό πεδίο έρευνας. Υπάρχουν δύο πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της αγωγιμότητας φωτοφορέων στα στερεά: το **Πρότυπο Αγωγιμότητας Ζώνης (*Band Transport Model*)** και το **Πρότυπο Αλμάτων (*Hopping Model*)**.

Το **Πρότυπο Αγωγιμότητας Ζώνης** θεωρείται το καταλληλότερο πρότυπο για να περιγράψει την μεταφορά φορτίου σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 150K$) και είναι παρόμοιο με το πρότυπο που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την μεταφορά φορτίου στους ανόργανους ημιαγωγούς [57]. Σε αυτές τις θερμοκρασίες ο φωτοφορέας είναι σε μεγάλο βαθμό μη-εντοπισμένος (*delocalized*) και κινείται ως επίπεδο κύμα μέσα σε μια ευρεία ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζοντας σχετικά μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή (*mean free path*). Στην περίπτωση που έχουμε θερμοκρασίες κοντά στη περιοχή των $150K$, η αγωγιμότητα των φορέων περιορίζεται κυρίως από τη διασπορά ανελαστικών φωνονίων πλέγματος, τα οποία αναχαιτίζουν τη κίνησή τους. Αντίθετα, για πιο χαμηλές θερμοκρασίες, οι διεγέρσεις των φωνονίων του πλέγματος "παγώνουν" με αποτέλεσμα οι προσμίξεις να παίζουν τον πρωταγωνιστικό ρόλο όσον αφορά την αναχαίτιση των φορέων.

Όσον αφορά την ευκινησία των φορέων, το πρότυπο προβλέπει ότι η εξάρτηση της από τη θερμοκρασία ακολουθεί έναν απλό νόμο εκθετικής μορφής T^{-n} , όπου $n > 1$ [58]. Αυτό σημαίνει ότι η ευκινησία μικραίνει όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία. Το Πρότυπο Αγωγιμότητας Ζώνης χαρακτηρίζεται από τιμές ευκινησίας που υπερβαίνουν το $1\text{cm}^2/\text{Vs}$, τιμές που έχουν παρουσιάσει υψηλής τάξης κρυσταλλικοί οργανικοί ημιαγωγοί [59-61] και είναι παραπλήσιες με την ευκινησία που έχει το πυρίτιο σε θερμοκρασία δωματίου [62].

Οι *Glaeser* και *Berry* [63] πρότειναν ότι το Πρότυπο Αγωγιμότητας Ζώνης δεν μπορεί να ισχύει για άμορφους ή πολυκρυσταλλικούς οργανικούς ημιαγωγούς, αφού η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων είναι παραπλήσια της σταθεράς του πλέγματος. Επιπλέον, οι περισσότεροι οργανικοί ημιαγωγοί εμφανίζουν ευκινησίες που αυξάνουν με τη θερμοκρασία, αντίθετα από ότι προβλέπει το εν λόγω πρότυπο.

Έτσι, για θερμοκρασίες άνω των 150K , το πρότυπο που περιγράφει καλύτερα την μεταφορά φορτίου είναι το **πρότυπο Αλμάτων**, στο οποίο η κίνηση ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται ως εξής:



όπου M_1 και M_2 τα οργανικά ημιαγωγιμα μόρια [64-66].

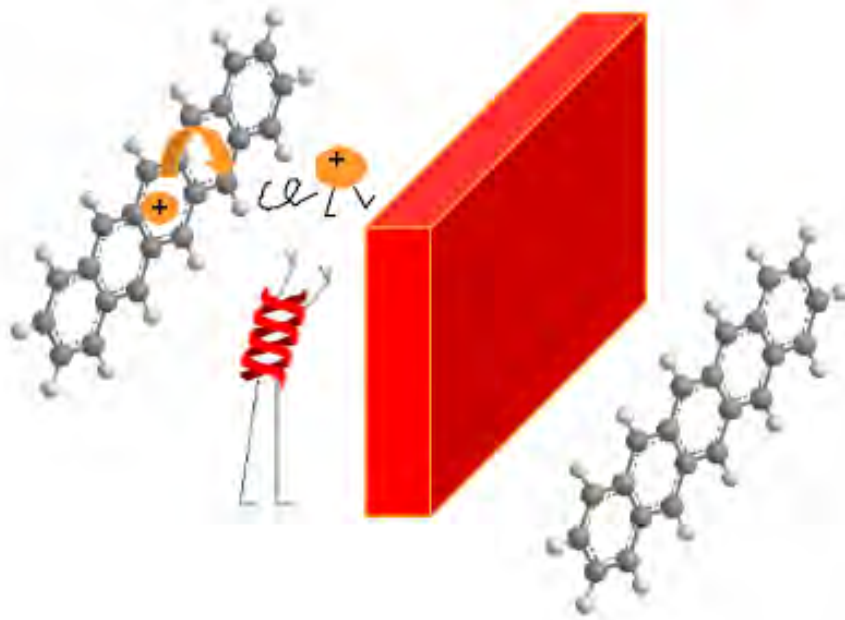
Το πρότυπο αυτό αναπτύχθηκε για να εξηγήσει πειραματικά ευρήματα από οργανικούς ημιαγωγούς, όπου παρατηρήθηκαν ευκινησίες πολύ μικρότερες από $1\text{cm}^2/\text{Vs}$. Εδώ, οι φωτοφορείς είναι ισχυρά εντοπισμένοι λόγω των αλληλεπιδράσεων τους με ηλεκτρονικά και πυρηνικά υποσυστήματα του κρυστάλλου. Ειδικότερα, σε άμορφα ή πολυκρυσταλλικά υλικά, η παρουσία της αταξίας στο κρύσταλλο παρενοχλεί τον μη-εντοπισμένο χαρακτήρα των φωτοφορέων σε όλο το υλικό. Ατέλειες όπως οι προσμίξεις, οι μετατοπίσεις καθώς και τα όρια των κόκκων δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις στις οποίες οι φορείς παγιδεύονται σε ρηχά ή βαθιά ενεργειακά πηγάδια, με αποτέλεσμα να πρέπει να πραγματοποιήσουν ένα "άλμα" (*hop*) έξω από το πηγάδι αυτό ώστε να κινηθούν πάλι. Για να καταστεί ένα τέτοιο άλμα εφικτό όμως, οι φωτοφορείς πρέπει να δεχθούν μια ενεργειακή βοήθεια, την οποία προσφέρουν τα φωνόνια του πλέγματος. Αυτού του είδους η αγωγιμότητα των

φωτοφορέων συνοδεύεται και από μία μικρή παραμόρφωση του πλέγματος, σχηματίζοντας ένα πολαρόνιο (*polaron*). Έτσι, μπορούμε πλέον να μιλάμε για την υποβοηθούμενη από φωνόνια κίνηση του πολαρονίου, η οποία συμβαίνει μέσω μιας επιτυχημένης σειράς τυχαίων "αλμάτων", στα οποία το εντοπισμένο φορτίο καθώς και η πόλωση που αυτό φέρει, πραγματοποιεί ένα "άλμα (*hop*)" από τη μία κατάσταση σε άλλη γειτονική (Σχήμα 1.12). Το πρότυπο αλμάτων υποδηλώνει ότι τα ηλεκτρόνια πηδούν από τη μία ενεργειακή κατάσταση στην άλλη αντί να κινούνται ελεύθερα σε όλο το πλέγμα του ημιαγωγού. Η εικόνα αυτή όμως αποτελεί στην ουσία μια απλοποίηση της όλης διαδικασίας. Στην πραγματικότητα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τόσο την πυκνότητα των καταστάσεων όσο και την πιθανότητα ενός επιτυχημένου άλματος είτε πρόκειται για ρηχά είτε για βαθιά ενεργειακά πηγάδια.

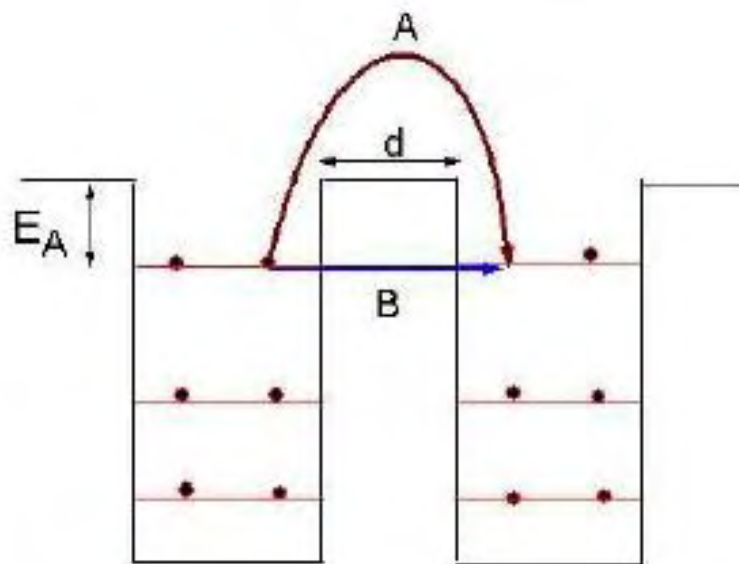
Επίσης, ο *Silins* πρότεινε ότι υπάρχουν δύο -και όχι ένας- ξεχωριστοί τρόποι με τους οποίους μπορεί να μετακινηθεί ένα φορτίο ανάμεσα σε δύο εντοπισμένες καταστάσεις. Ο πρώτος είναι αυτός που έχουμε ήδη περιγράψει, δηλαδή το θερμικά ενεργοποιούμενο άλμα του φορέα με τη βοήθεια του φωνονίου, ενώ ο δεύτερος είναι το απευθείας *Tunneling* [67]. Το *Tunneling* (Σχήμα 1.13) μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάμεσα σε δύο εντοπισμένες καταστάσεις εφόσον οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις τους επικαλύπτονται αποτελεσματικά. Αυτού του είδους η μεταφορά φορτίου ενεργοποιείται θερμικά από μια ενέργεια E_a , με αποτέλεσμα η ευκινησία να αυξάνει εκθετικά όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία, σύμφωνα με τη Σχέση (1.3). Υπενθυμίζουμε ότι η ευκινησία ορίζεται ως η ταχύτητα με την οποία κινούνται οι φωτοφορείς υπό την επήρεια ενός ηλεκτρικού πεδίου.

$$\mu \propto \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1.3)$$

όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, k η σταθερά *Boltzmann* και T η θερμοκρασία σε βαθμούς K .



Σχήμα 1.12: Άλμα πολαρονίου με τη βοήθεια του φωνονίου.



Σχήμα 1.13: Παρουσίαση των δύο μηχανισμών μεταφοράς φορτίου ανάμεσα σε δύο εντοπισμένες καταστάσεις - A. Μηχανισμός άλματος του φωτοφορέα με τη απορρόφηση αρκετής θερμικής ενέργειας ώστε να υπερπηδήσει το ενεργειακό εμπόδιο E_A - B. Απευθείας *tunneling* [67].

Όσον αφορά το ρυθμό του μηχανισμού αλμάτων, έχουν προταθεί διάφορες σχέσεις για τον υπολογισμό του. Ο *Hamadani* [68] προτείνει τη Σχέση (1.4), η οποία και μας δίνει το ρυθμό αυτό σε σχέση και με τους δύο τρόπους μεταφοράς φορτίου.

$$W_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \times \begin{cases} \exp(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_B T}) & \varepsilon_i > \varepsilon_j \\ 1 & \varepsilon_i < \varepsilon_j \end{cases} \quad (1.4)$$

όπου v_0 η συχνότητα απόπειρας ενός άλματος, γ το μήκος αντίστροφου εντοπισμού (*inverse localization length*), R_{ij} η απόσταση ανάμεσα στις δύο εντοπισμένες καταστάσεις και ε_i η ενέργεια στην κατάσταση i . Ο πρώτος όρος στο δεξί μέρος της εξίσωσης δίνει την πιθανότητα του απευθείας *tunneling* ανάμεσα στις δύο καταστάσεις ενώ ο δεύτερος την πιθανότητα απορρόφησης ενός φωνονίου για την πραγματοποίηση άλματος.

Ο *Sumrak* [69], υποστηρίζει ότι ο ρυθμός του μηχανισμού αλμάτων περιγράφεται από την θεωρία του *Marcus* με την παρακάτω εξίσωση:

$$k = \frac{V^2}{h} \left(\frac{\pi}{\lambda k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_b T} \right) \quad (1.5)$$

όπου k ο ρυθμός του μηχανισμού αλμάτων, V η μήτρα ενεργούς ηλεκτρονικής σύζευξης, λ η ενέργεια επανασύνδεσης, \hbar η σταθερά του *Planck*, k_b η σταθερά του *Boltzmann* και T η θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι οι δύο βασικές παράμετροι που καθορίζουν την ευκινησία των φορέων είναι το V , το οποίο εξαρτάται από την ισχύ της επικάλυψης των τροχιακών ανάμεσα στα γειτονικά μόρια και το λ , που στην πράξη αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται για την τροποποίηση της γεωμετρίας όταν ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται ή αφαιρείται [64, 65]. Η ενέργεια επανασύνδεσης λαμβάνει υπόψη της τόσο την ενέργεια που απαιτείται για την αναδιάταξη της μοριακής γεωμετρίας, όσο και

την επαναπόλωση της γύρω περιοχής [66]. Επίσης, λόγω της εξάρτησης του V από την ισχύ της αλληλεπίδρασης των εξωτερικών μοριακών τροχιακών, σημαντική παράμετρος για την ευκινησία αποτελεί και η μοριακή διάταξη. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ διμερών οδηγούν σε ένα χώρισμα τόσο στο *HOMO* όσο και στο *LUMO*. Το πλάτος του *HOMO* είναι συνήθως μεγαλύτερο από το πλάτος του *LUMO*, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα οι οπές να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκινησία, καθιστώντας τους περισσότερους οργανικούς ημιαγωγούς *p*-τύπου [64]. Έρευνες που έχουν γίνει απέδειξαν ότι ακόμα και η παραμικρή αλλοίωση στη μοριακή διάταξη επηρεάζει το ρυθμό του μηχανισμού αλμάτων [64, 65]. Τέτοιου τύπου αλλοιώσεις επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων των *HOMO* και *LUMO*, είτε εποικοδομητικά είτε μη, προκαλώντας αντίστοιχα αύξηση ή μείωση του V . Αύξηση του διαστήματος ανάμεσα στα μόρια επίσης οδηγεί σε μείωση της ευκινησίας [64].

Πρόσφατα, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια να παραχθούν υψηλής ποιότητας κρύσταλλοι, ώστε να κατανοήσουμε καλύτερα τις ιδιότητες μεταφοράς φορτίου [60, 70, 71]. Έχει υπολογιστεί, στους κρυστάλλους *Pn*, ευκινησία οπών ως και $35\text{cm}^2/\text{Vs}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά, όταν χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι υψηλής ποιότητας στην κατασκευή *OFETs*, η επαγόμενη ευκινησία ήταν πολλές τάξεις μικρότερη, από 0.1 έως $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ [71]. Επιπλέον, η εξάρτηση της ευκινησίας από τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε ότι ενεργοποιείται θερμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ γίνεται σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας πάνω από τους 150K . Στην περίπτωση αυτή, οι ιδιότητες του τρανζίστορ καθορίζονται από την διεπιφάνεια πεντακενίου-διηλεκτρικού υλικού. Από μια πιο πρακτική άποψη, τα λεπτά υμένια οργανικών ημιαγωγών θεωρούνται σημαντικά στην κατασκευή χαμηλού κόστους εύκαμπτων ηλεκτρονικών. Αυτά τα μικροκρυσταλλικά λεπτά υμένια ενσωματώνουν όρια κρυστάλλων, δομικές ατέλειες και πολύ πιθανά χημικές ακαθαρσίες στο ενεργό κανάλι των συσκευών. Κατά συνέπεια, οι ιδιότητες αγωγιμότητας γίνονται πολυπλοκότερες.

1.3 Τεχνικές Εναπόθεσης

Στο σημείο αυτό θα παρουσιάσουμε μια σύντομη περιγραφή των πιο διαδεδομένων τεχνικών εναπόθεσης οργανικού υλικού. Το χαρακτηριστικό των υλικών που καθορίζει ποια είναι κάθε φορά η σωστή τεχνική εναπόθεσης είναι οι χημικές ιδιότητές τους και κυρίως η διαλυτότητά τους. Έτσι, κατηγοριοποιούμε τις τεχνικές εναπόθεσης με κριτήριο αν η εναπόθεση πραγματοποιείται από την υγρή φάση (για τα διαλυτά υλικά) ή από την αέρια φάση (για τα αδιάλυτα υλικά). Η πιο διαδεδομένη τεχνική της πρώτης κατηγορίας είναι το *spin-coating* ενώ από τις τεχνικές της αέριας φάσης ξεχωρίζει η θερμική εξάχνωση υπό συνθήκες κενού.

Τεχνικές υγρής φάσης

Στις τεχνικές αυτές το οργανικό υλικό διαλύεται σε έναν ή και περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Γενικά, τα πολυμερή είναι διαλυτά σε συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες ή σε κάποιες περιπτώσεις μπορούμε να μεταβάλλουμε ελαφρώς τη μοριακή τους δομή ώστε να αλληλεπιδράσουν με τα μόρια του διαλύτη. Οι πιο γνωστές τεχνικές σε αυτό το πεδίο είναι το *spin-coating*, το *inkjet-printing*, το *screen-printing* και το *doctor-blading*.

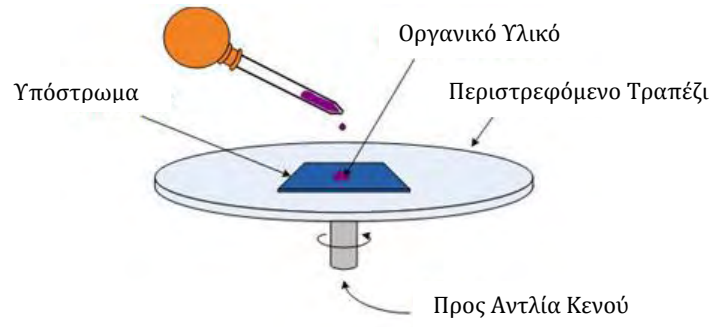
Το *spin-coating* χρησιμοποιείται ευρέως εδώ και κάποιες δεκαετίες για την εναπόθεση λεπτών υμενίων. Συνοπτικά, η τεχνική προβλέπει την εναπόθεση μιας μικρής ποσότητας (λίγες σταγόνες) υγρού υλικού στο κέντρο ενός υποστρώματος και κατόπιν λόγω της φυγόκεντρης δύναμης που παράγεται από ένα περιστρεφόμενο πιάτο (από 500 έως 10000rpm), το υγρό υλικό εξαπλώνεται σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος, αφήνοντας ένα λεπτό υμένιο επάνω του (**Σχήμα 1.14**). Ο χρόνος εξάτμισης του διαλύτη, η ταχύτητα περιστροφής αλλά και ο χρόνος περιστροφής αποτελούν τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για το πάχος και την ποιότητα του υμενίου που θα προκύψει. Πιο συγκεκριμένα, η ταχύτητα περιστροφής καθορίζει το τελικό πάχος (υψηλότερες ταχύτητες δίνουν και λεπτότερα υμένια) ενώ ο χρόνος περιστροφής επηρεάζεται από την πίεση ατμών του διαλύτη: για διαλύτες με χαμηλή πίεση ατμών απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος περιστροφής. Αντίθετα, η ποσότητα του

υγρού υλικού καθώς και ο ρυθμός εναπόθεσης δεν επηρεάζουν σχεδόν καθόλου τις ιδιότητες του υμενίου. Η τεχνική αυτή δεν χαρακτηρίζεται από υψηλή ακρίβεια, μιας και δεν μπορεί να ελεγχθεί η μοριακή δομή του υμενίου που θα προκύψει (συνήθως παράγει άμορφα υμένια), ούτε και μπορεί να παρέχει υψηλής επαναληψιμότητας υμένια, είναι όμως οικονομική, γρήγορη και εύκολη στο χειρισμό.

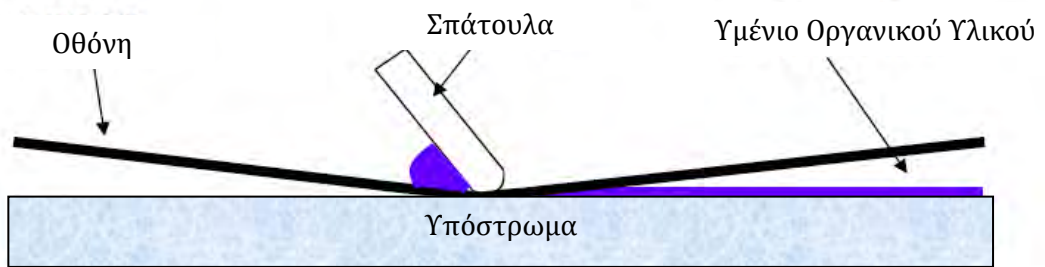
Όσον αφορά τη τεχνική *inkjet printing* έχει πραγματοποιηθεί αρκετή έρευνα, κυρίως από τη *Motorola*, τη *Philips Electronics* και τη *Plastic Logic*, ώστε να χρησιμοποιηθούν *inkjet* εκτυπωτές για την εναπόθεση οργανικού υλικού σε υπόστρωμα [72, 73]. Αντικαθιστώντας το μελάνι από τα δοχεία του εκτυπωτή με υψηλής ποιότητας (καθαρότητας) οργανικό υλικό και με τη βοήθεια ενός υπολογιστικού σχεδιαστικού προγράμματος (*CAD*) μπορούμε να σχεδιάσουμε μία εναπόθεση όπως την επιθυμούμε. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα απευθείας εκτύπωσης πάνω σε μία διαφάνεια η οποία παίζει το ρόλο του υποστρώματος. Αυτή η πολλά υποσχόμενη τεχνολογία επιτρέπει στον καθένα να σχεδιάσει και να παράξει πρωτότυπα μοντέλα με ξεχωριστά και μοναδικά κυκλώματα. Αντίθετα, η τεχνική περιορίζεται από την υφιστάμενη *inkjet* τεχνολογία, όσον αφορά την ανάλυση. Επιπλέον, λόγω του αναπόφευκτου διαστήματος ανάμεσα στη κεφαλή του εκτυπωτή και του υποστρώματος παρατηρείται το φαινόμενο της διασποράς υποβαθμίζοντας περαιτέρω την τελική ανάλυση [73].

Η τεχνική *screen printing* χρησιμοποιεί μία σπάτουλα με λαστιχένια απόληξη (*squeegee*) για τη διασπορά του διαλυμένου οργανικού υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος δια μέσω μιας οθόνης (*screen*) (Σχήμα 1.15).

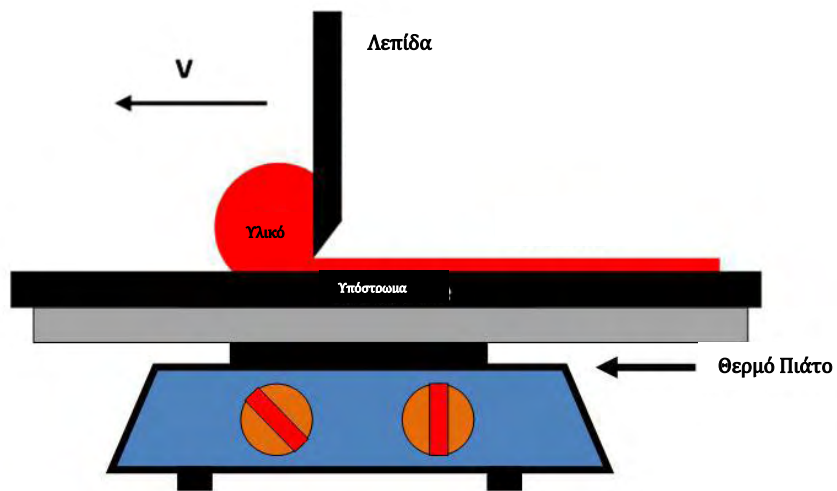
Η τεχνική *doctor-blading* χρησιμοποιεί μια λεπίδα σε καθορισμένη απόσταση από το υπόστρωμα, η οποία με σταθερή ταχύτητα μετατόπισης εναποθέτει το υμένιο απευθείας πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος (Σχήμα 1.16).



Σχήμα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής *spin-coating*.



Σχήμα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής *screen printing*.



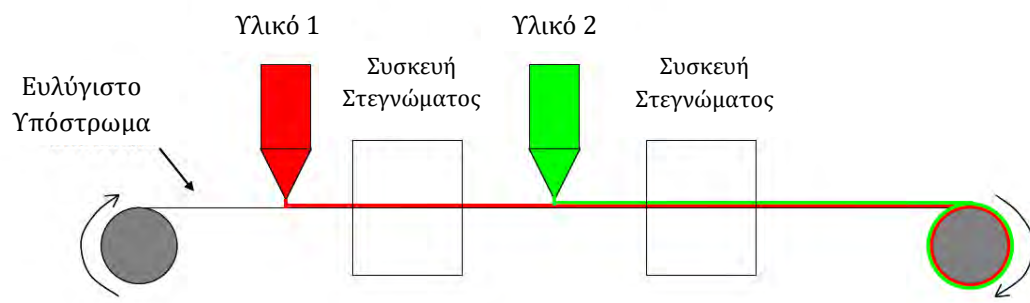
Σχήμα 1.16: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής *doctor-blading*, με χρήση θερμού πιάτου για τον έλεγχο της θερμοκρασίας.

Διαλυτά υλικά μπορούν να κάνουν χρήση και μιας άλλης τεχνολογίας, της *roll-to-roll* τεχνικής. Στη μέθοδο αυτή η εναπόθεση γίνεται σε ένα εύκαμπτο κινούμενο υπόστρωμα το οποίο παίρνει κίνηση από μία μηχανή η οποία εκτελεί όλες της φάσεις της τεχνικής συνεχόμενα. Στο τέλος της όλης διαδικασίας το επικαλυμμένο υπόστρωμα επανακαλύπτεται. Στο **Σχήμα 1.17** παρουσιάζεται απλοποιημένα η εν λόγω τεχνική. Ο ρυθμός της τεχνικής αυτής είναι αρκετά υψηλός (κάποια μέτρα ανά λεπτό) και εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές εναπόθεσης.

Δύο παραδείγματα είναι το *slot die-coating* και το *gravure-coating*. Η πρώτη τεχνική αποτελείται από μία σχισμή από την οποία αναγκάζεται να περάσει το μελάνι μέσω ενός συστήματος αντλίας. Με τη χρήση μασκών και με τη ρύθμιση της ροής του υγρού είναι δυνατό να φτιάξουμε ένα άμεσο μοτίβο πάνω στο υπόστρωμα, χωρίς τη χρήση μεθόδων λιθογραφίας.

Η δεύτερη τεχνική αποτελείται από ένα πρότυπο, με προ-σχεδιασμένο το κύκλωμα που επιθυμούμε, μεταλλικό ρολό το οποίο συλλέγει το μελάνι από ένα δοχείο και κυλώντας, το εναποθέτει πάνω στο υπόστρωμα αποτυπώνοντας στο υπόστρωμα το κύκλωμα.

Μειονέκτημα της *roll-to-roll* τεχνικής αποτελεί το γεγονός ότι απαιτούνται υλικά που για επεξεργασία υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες να παρουσιάζουν σταθερές ιδιότητες, κάτι το οποίο απαιτεί επιπλέον έρευνα, ενώ πλεονέκτημα της τεχνικής είναι οι μεγάλες παραγόμενες επιφάνειες με μικρό κόστος παραγωγής.



Σχήμα 1.17: Σχηματική αναπαράσταση της *roll-to-roll* τεχνικής (εναπόθεση 2 υλικών).

Για όλες αυτές τις τεχνικές υγρής φάσης σημαντικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες του διαλύτη. Οι πιο σημαντικές είναι οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη και του πολυμερούς καθώς και η πίεση των ατμών του διαλύτη. Καλές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια έχουν σαν αποτέλεσμα την καλή διάλυση του πολυμερούς. Επίσης, χαμηλή πίεση ατμών οδηγεί σε μεγαλύτερο χρόνο εξάτμισης. Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά την τελική δομή του υμενίου, αν και πρέπει για κάθε τεχνική ξεχωριστά να γίνουν μελέτες για να προσδιοριστεί τόσο ο καλύτερος διαλύτης όσο και οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των "υγρών" τεχνικών είναι το χαμηλό κόστος, η αποφυγή χρήσης κενού και υψηλών θερμοκρασιών, οι μικροί χρόνοι ολοκλήρωσης καθώς και η εφαρμογή τους σε μεγάλες επιφάνειες. Γενικά, οι "υγρές" μέθοδοι έχουν το μεγάλο πλεονέκτημα της απευθείας παραγωγής του υμενίου χωρίς τη χρήση απαιτούμενων ενεργειών πριν την εναπόθεση. Αντίθετα το μειονέκτημα τους είναι η δυσκολία παραγωγής πολυκρυσταλλικών δομών με υψηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας καθώς και μεγάλης ομοιογένειας. Ενέργειες ανόπτησης πριν την εναπόθεση βοηθούν σε αυτό το πρόβλημα, προκαλώντας όμως μερικό διαχωρισμό φάσης και κρυσταλλοποίηση.

Τεχνικές αέριας φάσης

Θερμική εξάχνωση υπό συνθήκες κενού (*Vacuum Thermal Evaporation, VTE*)

Η τεχνική αυτή αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική εναπόθεσης αδιάλυτων οργανικών υλικών, δηλαδή κυρίως υλικών μικρού μοριακού βάρους. Την τεχνική αυτή χρησιμοποιήσαμε και εμείς στην παρούσα διατριβή και θα την αναλύσουμε διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο (§ 2.1) καθώς και τον απαιτούμενο εξοπλισμό. Συνοπτικά, θα λέγαμε ότι η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου κάποιων ιδιοτήτων του λεπτού υμενίου μέσω του ελέγχου συγκεκριμένων παραμέτρων της εναπόθεσης, όπως τη θερμοκρασία του υποστρώματος ή του ρυθμού εναπόθεσης (**Σχήμα 1.18**). Έτσι, είναι δυνατό να ελέγξουμε το πάχος του υμενίου καθώς και τη μικροδομή του. Επίσης, εφόσον απαιτείται είναι δυνατή και η ταυτόχρονη εναπόθεση δύο ή

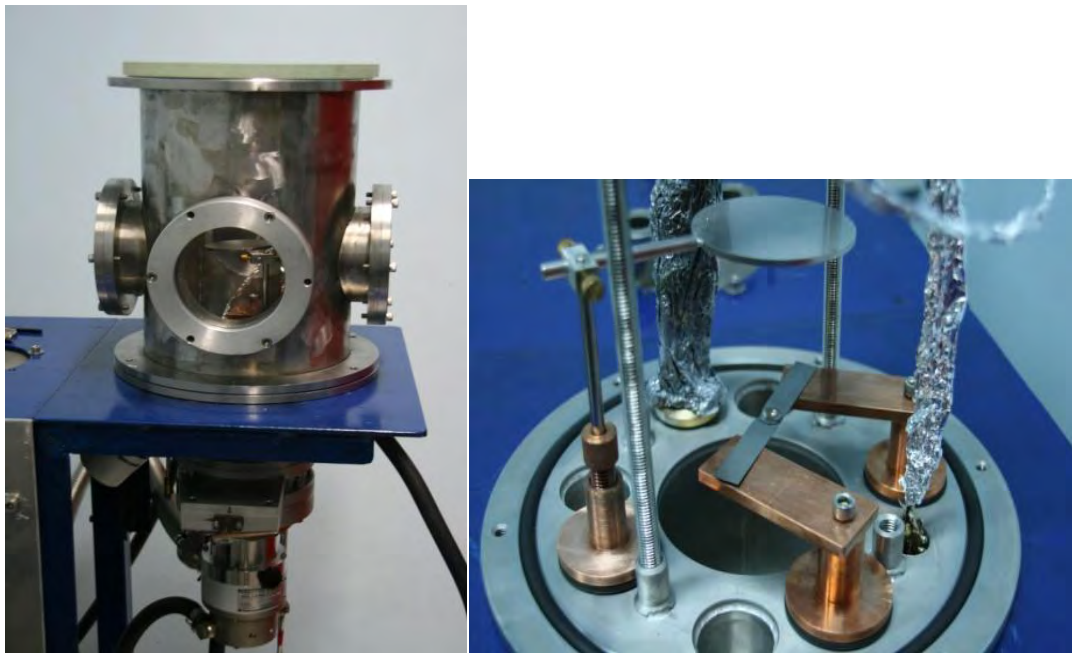
περισσότερων υλικών. Τα υμένια που έχουν εναποτεθεί με τη συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζουν γενικά υψηλή ομοιογένεια και καλές δομικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά, η θερμική εξάχνωση είναι πιο ακριβή σε κόστος από τις υπόλοιπες και συνήθως απαιτεί και αρκετά μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης.

Organic molecular beam deposition, OMBD

Στη τεχνική αυτή το οργανικό υλικό εξατμίζεται υπό υψηλό κενό ($10^{-6} - 10^{-12} Torr$). Το υπόστρωμα τοποθετείται μέσα στο ρεύμα των εξατμισμένων από τη θερμότητα μορίων, σχηματίζοντας ένα ημιαγώγιμο στρώμα επάνω του. Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ο υψηλού επιπέδου έλεγχος των συνθηκών εναπόθεσης και σχηματισμού του υμενίου με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να χαρακτηρίζονται από υψηλή τάξη και επαναληψιμότητα. Αντίθετα, στα μειονεκτήματα της είναι η απαραίτητη χρήση ιδιαίτερα υψηλού κενού καθώς και η δυσκολία παραγωγής υμενίων μεγάλης επιφάνειας.

Organic vapor phase deposition, OPVD

Η σχετικά νέα τεχνική αυτή αναπτύχθηκε το 2003 από τον *Stephen Forest* του *Princeton* καθώς και από την *Aixtron AG*. Χρησιμοποιεί παρόμοια αρχή με την προηγούμενη, με τη διαφορά όμως ότι κάνει χρήση ενός αδρανούς αερίου (π.χ. άζωτο) το οποίο με το φαινόμενο της συναγωγής μεταφέρει τα εξατμισμένα οργανικά μόρια στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η επιφάνεια αυτή βρίσκεται σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία ώστε να συμπυκνώσει πάλι το οργανικό υλικό. Δεν απαιτείται ιδιαίτερα υψηλό κενό ($\approx 10^{-3} Torr$), ενώ σε σχέση με την τεχνική *OMBD* η κατανάλωση υλικού στη διάρκεια της εναπόθεσης μειώνεται κατά 90%.



Σχήμα 1.18: Πειραματική διάταξη της τεχνικής "θερμική εξάχνωση υπό συνθήκες κενού".

Πρέπει να σημειωθεί ότι με τη συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζονται δυσκολίες στην επίτευξη ομοιόμορφου πάχους του υμενίου καθώς και ότι θεωρείται απαραίτητη η θέρμανση των τοιχωμάτων του θαλάμου μιας και σε αντίθετη περίπτωση λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας μεγάλη ποσότητα από το εξατμισμένο υλικό θα καλύψει τα τοιχώματα του [74]. Τέλος, αναφέρουμε ότι με τη τεχνική *OPVD* επετεύχθησαν τιμές ευκινησίας αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες της τεχνικής *OMBD* [75, 76], ενώ θεωρείται και αρκετά πιο πολύπλοκη ως διαδικασία από την *OMBD*.

Supersonic molecular beam deposition, SuMBD

Την ίδια περίπου περίοδο με την *OPVD* αναπτύχθηκε και άλλη μία τεχνική από τους *S. Iannotta et al.* [77] και *L. Casalis et al.* [78], η οποία αποτελεί στην ουσία μια παραλλαγή της *OMBD* και δεν θεωρούμε απαραίτητο να αναλύσουμε περαιτέρω.

1.4 Δομή Διατριβής

Ο γενικός σκοπός της παρούσας διατριβής είναι αφού κατασκευάσουμε λεπτά υμένια πεντακενίου με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης υπό συνθήκες κενού, κατόπιν να τα χαρακτηρίσουμε τόσο όσον αφορά τη δομή τους όσο και τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

Αν θέλουμε να γίνουμε λίγο πιο συγκεκριμένοι θα λέγαμε ότι η διατριβή αποτελείται από 4 κεφάλαια. Στο **Κεφάλαιο 1**, γίνεται αρχικά μια ιστορική αναδρομή και γενική περιγραφή της τεχνολογίας των οργανικών ημιαγωγών. Ακολουθεί μία εις βάθος ανάλυση του πιο διαδεδομένου οργανικού ημιαγωγού, του πεντακενίου. Οι λόγοι που τον έχουν εδραιώσει ως τον κυρίαρχο οργανικό ημιαγωγό, η κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή του καθώς και ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η αγωγιμότητα των φωτοφορέων, αποτελούν τα κυριότερα σημεία της ανάλυσης μας. Τέλος, συζητάμε για τις κυριότερες

τεχνικές εναπόθεσης οργανικών ημιαγωγών που υφίστανται σήμερα, με τα πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα που παρουσιάζει η κάθε μία από αυτές.

Στο πρώτο μέρος του **Κεφαλαίου 2**, περιγράφουμε εις βάθος τόσο την μέθοδο με την οποία πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του πεντακενίου σε γυάλινο υπόστρωμα όσο και τον τεχνολογικό εξοπλισμό που χρησιμοποιήσαμε. Στη συνέχεια αναλύουμε τις τρεις τεχνικές χαρακτηρισμού δομής δειγμάτων και πιο συγκεκριμένα την περίθλαση ακτίνων-*X* (*X-Ray Diffraction, XRD*), την ατομική φασματοσκοπία (*Atomic Force Microscopy, AFM*) και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) καθώς και τις τρεις τεχνικές χαρακτηρισμού οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων, οι οποίες είναι η οπτική απορρόφηση (*Optical Absorption*), η φασματική απόκριση φωτορεύματος (*Photocurrent Spectral Response*) και το διαμορφωμένο φωτόρευμα (*Modulated PhotoCurrent, MPC*).

Τα Κεφάλαια 3 και 4 αποτελούν το κύριο μέρος της έρευνάς μας. Πιο συγκεκριμένα στο **Κεφάλαιο 3**, μελετάμε τις δομικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων μέσω της ανάλυσης φασμάτων περίθλασης ακτίνων-*X* και επιδιώκουμε να προσδιορίσουμε τον κατάλληλο μηχανισμό δημιουργίας ευκίνητων φωτοφορέων μέσα από μετρήσεις απόκρισης του φωτορεύματος και οπτικής απορρόφησης. Επίσης, καθορίζεται και η τιμή εκείνη του πάχους του υμενίου στην οποία τα φάσματα απόκρισης του φωτορεύματος αλλάζουν την συμπεριφορά τους, δηλαδή παύουν να ακολουθούν όσον αφορά τα μέγιστα και ελάχιστα τα αντίστοιχα φάσματα της οπτικής απορρόφησης.

Στο **Κεφάλαιο 4**, χρησιμοποιούμε την τεχνική του διαμορφωμένου φωτορεύματος για να μελετήσουμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας και παγίδευσης των φωτοφορέων αλλά και για να προσδιορίσουμε την πυκνότητα των καταστάσεων σε λεπτά υμένια πεντακενίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Τεχνικές Χαρακτηρισμού Δομής & Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων

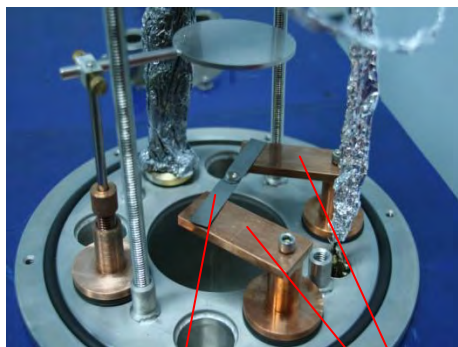
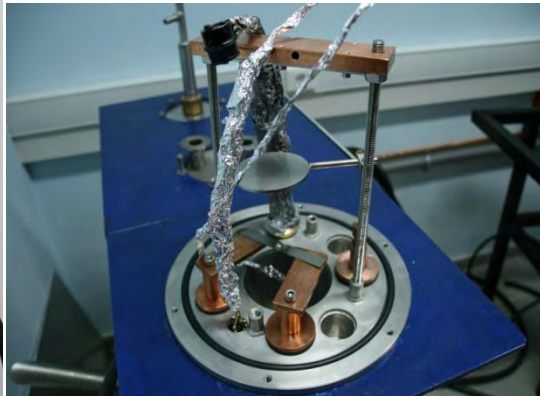
2.1 Παρασκευή Λεπτών Υμενίων Πεντακενίου

Για την εναπόθεση λεπτών υμενίων πεντακενίου χρησιμοποιήθηκε ένας θάλαμος κενού με μία τούρμπο μοριακή αντλία και μια μηχανική περιστροφική αντλία για υποστήριξη (Σχήμα 2.1). Τα επίπεδα κενού πριν την έναρξη της εναπόθεσης ήταν της τάξης του $1-2 \times 10^{-6} Torr$. Σαν πηγή εξάχνωσης χρησιμοποιήθηκε "σκαφάκι" βολφραμίου το οποίο ζεσταινόταν μέσω κατάλληλου μετασχηματιστή στους $180-190^{\circ}C$ περίπου. Ο ρυθμός εναπόθεσης και το πάχος υμενίου παρακολουθούνταν και καταγράφονταν κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης με τη χρήση ενός μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία (*quartz-crystal microbalance, QCM*). Το πεντακένιο που χρησιμοποιήσαμε ήταν της εταιρείας *Sigma Aldrich* (97% καθαρότητα) και δεν υποβλήθηκε σε καμία περαιτέρω επεξεργασία καθαρισμού. Πριν την εναπόθεση, στην πηγή της εξάχνωσης το πεντακένιο εξαερώθηκε κρατώντας την πηγή εξάχνωσης σε θερμοκρασία ελαφρώς χαμηλότερη από την θερμοκρασία εξάχνωσης του πεντακενίου. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήσαμε ένα κλείστρο (*shutter*) το οποίο κάλυπτε τα υποστρώματα, αφήνοντας εκτεθειμένο στην πηγή εξάχνωσης μόνο τον μικροζυγό κρυστάλλου χαλαζία, προκειμένου να επιβεβαιώσει την αμελητέα εξάχνωση του πεντακενίου. Με τον τρόπο αυτό, απομακρύναμε ακούσιες πτητικές ακαθαρσίες που μπορεί να είχαν προκύψει από τη διαδικασία παρασκευής του πεντακενίου, αφήνοντας στην πηγή της εξάχνωσης μόνο πιθανές προσμείξεις χαμηλής πτητικότητας [21]. Στη συνέχεια, σταθεροποιούσαμε το ρυθμό εναπόθεσης στην επιθυμητή τιμή για λίγα λεπτά πριν την έναρξη της εναπόθεσης και κατόπιν απομακρύναμε το κλείστρο προκειμένου να εκκινήσει η εναπόθεση του πεντακενίου πάνω σε γυάλινα

υποστρώματα τύπου *7059 Corning Glass*. Ο ρυθμός εναπόθεσης για τα πιο λεπτά υμένια ήταν $0.13\text{\AA}/s$ ενώ για τα παχύτερα ήταν $1.3\text{\AA}/s$, με σκοπό ο συνολικός χρόνος εναπόθεσης να μην ξεπερνάει την *1hr* σε όλα τα δείγματα. Με τον τρόπο αυτό αποκλείσαμε όσο είναι δυνατόν την πιθανότητα ενσωμάτωσης ακούσιων προσμείξεων στα παχύτερα υμένια κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Τα υμένια πεντακενίου που παρασκευάσαμε είχαν ονομαστικά πάχη από $18-357nm$. Μετά την εναπόθεση "χαλάγαμε" το κενό ανοίγοντας τον θάλαμο για λίγα λεπτά, προκειμένου να τοποθετήσουμε τη μάσκα και να εναποθέσουμε δύο συνεπίπεδα ηλεκτρόδια χρυσού στην επιφάνεια του πεντακενίου, μήκους $6mm$ το καθένα και σε απόσταση $450\mu m$ ανάμεσά τους. Τα ηλεκτρόδια αυτά είχαν πάχος $50nm$ και εναποτέθηκαν υπό κενό $3-4 \times 10^{-6} Torr$ και με σταθερό ρυθμό εναπόθεσης $3\text{\AA}/s$.

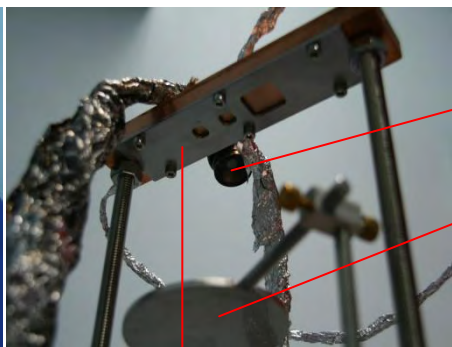


Θάλαμος κενού
 $UHV(10^{-6} \text{ Torr})$



Σκαφάκι (W)

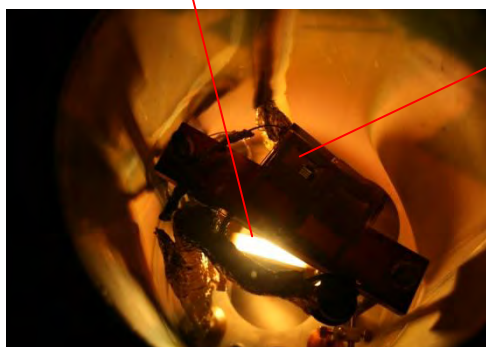
Ηλεκτρόδια



Καταγραφέας
παχους

Κλείστρο

Υπόστρωμα
με μάσκα



Σχήμα 2.1: Φωτογραφίες από την πειραματική διάταξη και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιήσαμε για την παραγωγή λεπτών υμενίων πεντακενίου με την μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης υπό συνθήκες κενού.

2.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού της Δομής των Δειγμάτων

Μέθοδοι: Περίθλαση Ακτίνων- X (XRD), Ατομική Φασματοσκοπία (AFM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Ένα σημαντικό ζήτημα που σχετίζεται με τις ιδιότητες αγωγιμότητας των υμενίων πεντακενίου είναι ο προσδιορισμός της μοριακής κρυσταλλικής δομής. Για το σκοπό αυτό, τα δείγματα αναλύονται με τη μέθοδο της **Περίθλασης Ακτίνων- X (XRD)**. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένα σύστημα κρυστάλλινου αναλυτή για την απόκτηση υψηλής ανάλυσης δεδομένων. Ο ανιχνευτής και το δείγμα μπορούν να περιστρέφονται ανεξάρτητα επιτρέποντας σαρώσεις $\theta-2\theta$. Μετά από προσεκτική ευθυγράμμιση του δείγματος, η γωνία θ μπορεί να κυμαίνεται από $0.3^\circ-20^\circ$, όπου χρησιμοποιείται γωνία ανάλυσης από $0.01^\circ-0.08^\circ$. Από τις κορυφές των σαρώσεων $\theta-2\theta$ που ικανοποιούν τη συνθήκη περίθλασης, υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στο μοριακό κρύσταλλο (παράλληλα προς την επιφάνεια του δείγματος) από το νόμο του *Bragg*: $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Η **Ατομική Φασματοσκοπία, τύπου ημιεπαφής ($tm-AFM$)** είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τη βαθμονόμηση του πάχους εναπόθεσης του πεντακενίου, λόγω της ακριβούς μέτρησης που παρέχει. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο σταθμός σάρωσης *Digital Instruments Nanoscope*. Η μεγάλη ανάλυση που προσφέρει η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει τον προσδιορισμό του τρόπου ανάπτυξης του υμενίου, διαχωρίζοντας την ανάπτυξη στρώμα με στρώμα από την τύπου "νησιού" πολυστρωματική (*multilayer island*) ανάπτυξη. Μεγαλύτερες σαρώσεις επιτρέπουν τη στατιστική ανάλυση του ύψους κατανομής και της έκτασης της επικαλυπτόμενης επιφάνειας. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των ηλεκτρικώς χαρακτηρισμένων συσκευών. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της $tm-AFM$ είναι η δυσκολία της έρευνας σε πολυκρυσταλλικά μέταλλα εξαιτίας της τραχύτητας σε σχέση με το ύψος των στρωμάτων πεντακενίου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε ένα **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM** , (πηγής *LaB6* και ολοκληρωμένο με σύστημα λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης), ανάλυσης $3nm$ και μεγέθυνσης $\times 300000$, ώστε να ελέγχουμε την ποιότητα της εναπόθεσης του λεπτού υμενίου. Λόγω της διαφοράς αντίθεσης στις εικόνες SEM , τα

συσσωματώματα πεντακενίου αναγνωρίζονται εύκολα τόσο στο οξείδιο όσο και στα μέταλλα. Αυτό επιτρέπει την ταυτοποίηση των ορίων των κόκκων και τις μετρήσεις για το σχήμα και το μέγεθος του υλικού. Επιπλέον, η αντίθεση επιτρέπει τη διάκριση ανάμεσα σε μονά, διπλά ή πολλαπλά μοριακά στρώματα στο οξείδιο. Σε συνδυασμό με τις μετρήσεις του *tm-AFM* για το πάχος ενός στρώματος, είναι δυνατόν να εξαχθεί το συμπέρασμα για το 3-διαστάσεων πολυστρωματικό σχήμα.

2.2.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Την τεχνική *XRD* την εφαρμόσαμε κυρίως για να αναγνωρίσουμε αν τα υμένα ήταν άμορφα ή πολυκρυσταλλικά και επιπλέον μέσω της σύγκρισης με τα αποτελέσματα άλλων δημοσιευμένων μελετών να καθορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις που κυριάρχησαν στα υμένα μας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε τη γεωμετρία *Bragg-Brentano*. Στο **Σχήμα 2.2** φαίνεται η εν λόγω γεωμετρία.

Η τεχνική της Περίθλασης Ακτίνων-Χ, *XRD*, αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1910 και είναι μία μη-καταστροφική, αναλυτική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται με σκοπό τη μελέτη και το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής, απαντώντας στο πιο βασικό ερώτημα της επιστήμης των υλικών δηλαδή "τι είναι αυτό το υλικό;". Μπορούμε να παρατηρήσουμε τυχόν ατέλειες, τάσεις, πάχη στρωμάτων (για πολυστρωματικά υμένα), μέγεθος και προσανατολισμό των κόκκων καθώς και να καθορίσουμε τις φάσεις και τις σταθερές του πλέγματος [79].

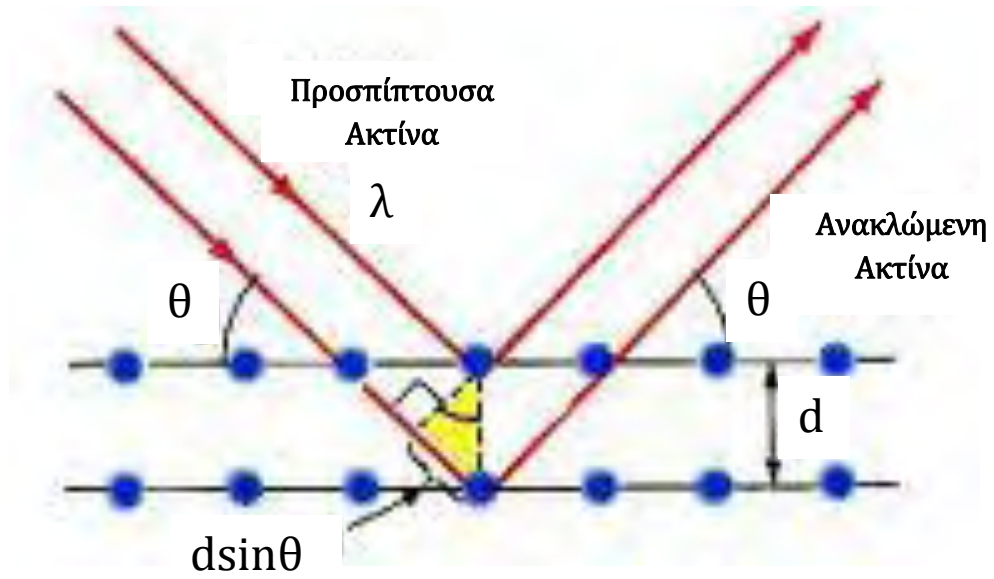
Ένα απλό σύστημα *XRD* αποτελείται από μία πηγή ακτίνων-Χ, το δείγμα, τον ανιχνευτή και ένα γωνιόμετρο. Οι ακτίνες-Χ παράγονται με τη χρήση ενός νήματος βολφραμίου και χαλκό (*Cu*) σαν άνοδο. Οι μονοχρωματικές ακτίνες-Χ του χαλκού είναι CuK_{α} ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Το δείγμα μπορεί να είναι είτε σε σκόνη είτε σε στερεά φάση. Οι ακτίνες-Χ από την πηγή αλληλεπιδρούν με το δείγμα και η δέσμη που προκύπτει συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Το **Σχήμα 2.2** δείχνει τις διαδρομές της αρχικής δέσμης και της δέσμης που προκύπτει. Οι ακτίνες-Χ, με μήκος κύματος παρόμοιο με τις αποστάσεις που κυριαρχούν ανάμεσα στα

ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου, προσπίπτουν στο δείγμα υπό γωνία " θ " και ανακλώνται με τη γωνία ανάκλασης να είναι ίση με τη γωνία πρόσπτωσης " θ ". Η δέσμη που προκύπτει βρίσκεται υπό γωνία " 2θ " ως προς την αρχική δέσμη και είναι η σχετική γωνία ανάμεσα στον ανιχνευτή και το δείγμα. Αυτή η μέτρηση καλείται και πείραμα " $\theta-2\theta$ ". Το αποτέλεσμα είναι μία γραφική παράσταση της έντασης των ακτίνων- X (σε αυθαίρετες μονάδες) ως προς την γωνία του *Bragg* " 2θ ". Τη συμπεριφορά αυτή την αποκαλούμε "περίθλαση" και περιγράφεται από το νόμο του *Bragg*. Ο νόμος του *Bragg* συσχετίζει το θ , το λ και το d_{hkl} και εκφράζεται από την απλή σχέση:

$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta \quad (2.1)$$

όπου n ο δείκτης περίθλασης, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτίνας- X (\AA), d η απόσταση ανάμεσα στα ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου (\AA), θ η γωνία της αρχικής δέσμης ως προς το δείγμα ($^\circ$) και h,k,l οι δείκτες *Miller* μιας συγκεκριμένης οικογένειας δικτυωτών επιπέδων. Η σχέση αυτή πρωτοδημοσιεύτηκε το 1913 από τον *Sir W.H. Bragg* και το γιο του *Sir W.L. Bragg* με σκοπό να εξηγήσουν γιατί τα κρυσταλλικά υλικά τείνουν να ανακλούν τις ακτίνες- X σε συγκεκριμένες γωνίες. Οι *Braggs* κέρδισαν το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1915 για την έρευνά τους στον καθορισμό της κρυσταλλικής δομής υλικών, ξεκινώντας από τα *NaCl*, *ZnS* κ.α. Αν και ο νόμος του *Bragg* αναπτύχθηκε για να εξηγήσει τον τρόπο συμβολής των ακτίνων- X που διασπείρονται από κρυστάλλους, η περίθλαση αναπτύχθηκε για να μελετήσουμε τη δομή όλων των καταστάσεων της ύλης με οποιαδήποτε δέσμη (ιόντων, ηλεκτρονίων, νετρονίων ή πρωτονίων) με μήκος κύματος παρόμοιο με την απόσταση της ατομικής ή μοριακής δομής. Όταν οι ακτίνες- X σκεδάζονται από τη κρυσταλλική δομή, παράγονται κορυφές στο διάγραμμα της έντασης συναρτήσει της γωνίας και οι οποίες αντιστοιχούν στις ακόλουθες συνθήκες:

1. Γωνία πρόσπτωσης = Γωνία σκέδασης.
2. Η διαφορά του μήκους διαδρομής ισοδυναμεί με έναν ακέραιο αριθμό του μήκους κύματος.



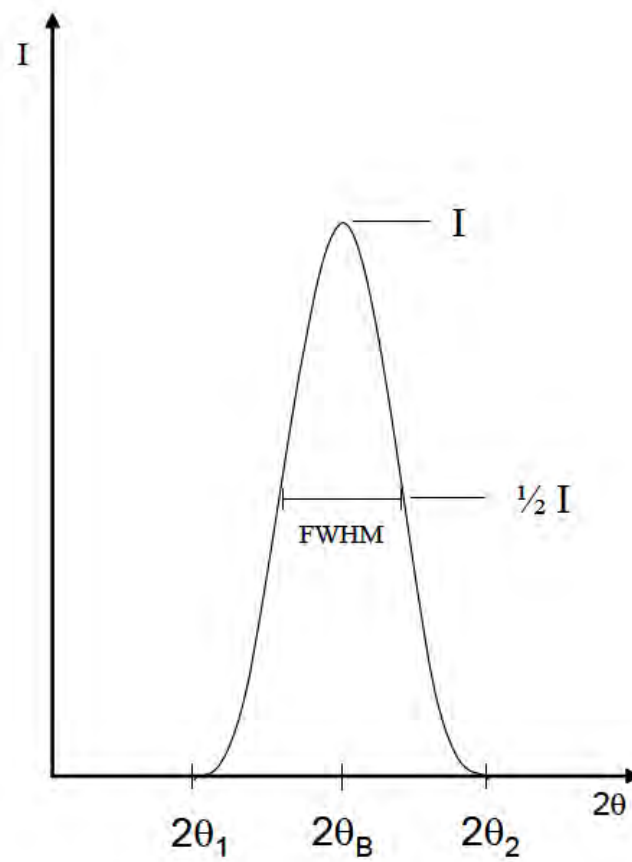
Σχήμα 2.2: Αρχή της τεχνικής XRD.

Εφόσον ο νόμος του *Bragg* ικανοποιείται, τότε λαμβάνει χώρα ενισχυτική συμβολή των ακτίνων-*X* και η περιθλώμενη δέσμη ενισχύεται, ενώ αυτή η "ανάκλαση *Bragg*" γίνεται αισθητή από τον ανιχνευτή που σαρώνει στη γωνία αυτή. Η ενδοπλεγματική απόσταση *d* σχετίζεται με την παράμετρο του πλέγματος *a*, με τους δείκτες *Miller* (*h, k, l*) μιας συγκεκριμένης οικογένειας δικτυωτών επιπέδων και με τη κρυσταλλική δομή του δείγματος. Από τη στιγμή που τα φάσματα αποτελούνται από μετρήσεις της έντασης ως συνάρτηση της γωνίας ανίχνευσης, είναι δυνατό από τα πειραματικά δεδομένα και με τη χρήση του νόμου του *Bragg*, να υπολογίσουμε την απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων τα οποία έδωσαν την ανάκλαση αυτή. Οι κορυφές της περίθλασης που προέκυψαν με τις αντίστοιχες αποστάσεις, συγκρίνονται με δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η ανάλυση του τρόπου περίθλασης μας επιτρέπει την ταυτοποίηση των φάσεων σε ένα δείγμα. Έτσι, μπορούμε να καθορίσουμε την κρυσταλλική δομή, τις παραμέτρους του πλέγματος, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και των κόκκων καθώς και όλες τις πληροφορίες που μπορούν να είναι χρήσιμες για το χαρακτηρισμό των υλικών και το ποιοτικό έλεγχο.

Σε κάποιες περιπτώσεις είναι χρήσιμο να υπολογίσουμε το μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων, το οποίο δίνει μία κορυφή περίθλασης στο φάσμα. Το μέγεθος των κρυστάλλων *t* σχετίζεται με το σχήμα της κορυφής περίθλασης μέσω της σχέσης του *Scherrer*:

$$t = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (2.2)$$

όπου λ το μήκος κύματος της αρχικής ακτινοβολίας (1.54\AA για ακτίνες-*X*), θ η γωνιακή θέση της κορυφής και *FWHM* το πλήρες εύρος στο μισό μέγιστο της κορυφής (*radians*). Μέσω προσαρμογής της κορυφής περίθλασης μπορούμε να πάρουμε δεδομένα όσον αφορά τη γωνιακή θέση της κορυφής και του *FWHM*. Οι προσαρμογές αυτές διεξήχθησαν από το λογισμικό *Origin*[®].



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση μιας κορυφής σκέδασης: $2\theta_1$ και $2\theta_2$ είναι οι γωνιακές θέσεις της βάσης ενώ $2\theta_B$ η θέση του μεγίστου. I είναι η μέγιστη τιμή της έντασης και $FWHM$ το πλήρες εύρος στο μισό μέγιστο.

2.2.2 Ατομική Φασματοσκοπία (Atomic Force Microscopy, AFM)

Η Ατομική Φασματοσκοπία (*AFM*) αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική μελέτης και χαρακτηρισμού της μορφολογίας επιφανειών με ιδιαίτερως υψηλή ανάλυση, ακόμα και μοριακού ή ατομικού επιπέδου.

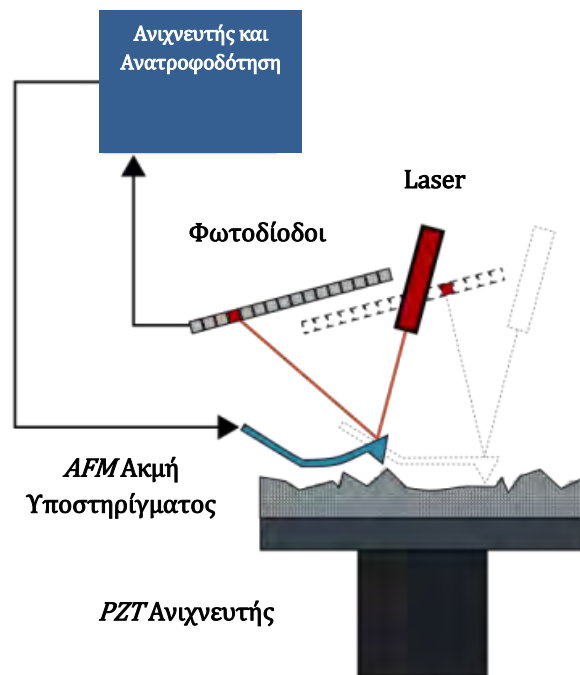
Η πρόδρομη τεχνολογία της *AFM*, η μικροσκοπία *Scanning Tunneling (STM)*, αναπτύχθηκε από τους *G. Binnig* και *H. Rohrer* στις αρχές της δεκαετίας του 1980 στα εργαστήρια της *IBM* στη Ζυρίχη, γεγονός που τους χάρισε και το βραβείο *Nobel* Φυσικής για το έτος 1986. Κατόπιν, οι *Binnig, Quate* και *Gerber*, στην προσπάθειά τους να επεκτείνουν την *STM* τεχνική ώστε να είναι δυνατή η μελέτη ηλεκτρικά μη-αγώγιμων υλικών, όπως οι πρωτεΐνες, εφηύραν το 1986 το πρώτο μικροσκόπιο ατομικής φασματοσκοπίας [80], ενώ από το 1989 ήταν διαθέσιμο και στην αγορά για εμπορικούς σκοπούς.

Η βασική δομή ενός *AFM* συστήματος φαίνεται στο **Σχήμα 2.4**. Στη τεχνική αυτή χρησιμοποιούμε ένα υποστήριγμα με μικροκλίμακα και μια αιχμηρή ακμή στην άκρη του. Η ακμή αυτή χρησιμοποιείται για να σαρώσουμε την επιφάνεια του υπό εξέταση δείγματος. Το υποστήριγμα είναι συνήθως κατασκευασμένο από πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου, ενώ η ακμή έχει ακτίνα καμπυλότητας της τάξης μερικών νανομέτρων.

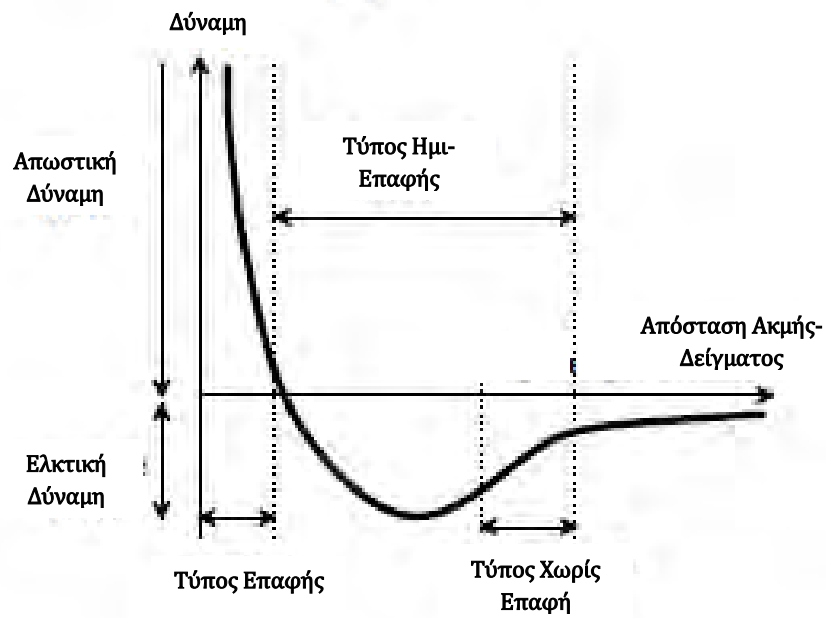
Η βασική αρχή λειτουργίας της τεχνολογίας *AFM* στηρίζεται στην μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης που αναπτύσσονται μεταξύ της ακμής του υποστηρίγματος και του δείγματος, λόγω της προσέγγισης τους και οι οποίες οδηγούν σε μια εκτροπή του υποστηρίγματος, σύμφωνα με το νόμο του *Hooke*. Στο διάγραμμα δύναμης-απόστασης που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.5** φαίνονται ευκρινέστατα οι περιοχές επαφής και μη-επαφής σαν συνάρτηση της απόστασης ανάμεσα στην ακμή και στο δείγμα. Μειώνοντας αυτή την απόσταση, οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μπορεί να αλλάξουν από ελκτικές σε απωστικές. Μειώνοντας ακόμα περισσότερο την απόσταση ακμής-δείγματος οι απωστικές δυνάμεις μπορούν να αυξηθούν δραματικά λόγω της απαγορευτικής αρχής του *Pauli* και να γίνουν η κυρίαρχη αλληλεπίδραση. Μεταβάλλοντας τη δύναμη αλληλεπίδρασης, το υποστήριγμα εκτρέπεται με διαφορετικό τρόπο, λυγίζοντας προς τα πάνω, προς τα κάτω ή ακόμα και να περιστρέφεται. Οι δυνάμεις αυτές και ανάλογα τη περίπτωση, μπορεί να είναι μηχανικές δυνάμεις

διεπαφής, δυνάμεις *van der Waals*, τριχοειδείς δυνάμεις, χημικοί δεσμοί, ηλεκτροστατικές δυνάμεις, μαγνητικές δυνάμεις κ.α.

Η εκτροπή μετρείται με τη χρήση μιας κηλίδας *laser*, η οποία ανακλάται από την πάνω επιφάνεια του υποστηρίγματος προς μια διάταξη φωτοδιόδων. Αν η σάρωση της ακμής γινόταν σε σταθερό ύψος, θα είχαμε το ρίσκο η ακμή να συγκρουστεί με την επιφάνεια του δείγματος, προκαλώντας της φθορά. Ως εκ τούτου, αρχικά χρησιμοποιούταν ένας μηχανισμός ανατροφοδότησης που ρύθμιζε την απόσταση ακμής-δείγματος, ώστε να επιτυγχάνεται μια σταθερή δύναμη ανάμεσα στην ακμή και στο δείγμα. Συνήθως, χρησιμοποιούταν ένα "τρίποδο" από πιεζοκρυστάλλους είτε στην ακμή είτε στο δείγμα, με τον κάθε πιεζοκρύσταλλο υπεύθυνο για τη σάρωση στην x , y , z κατεύθυνση. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκαν οι σωληνοειδείς πιεζοηλεκτρικοί ανιχνευτές, οι οποίοι μπορούν να μετακινήσουν το δείγμα και στις τρεις κατευθύνσεις με μία εσωτερική επαφή και τέσσερις εξωτερικές. Αυτού του είδους οι ανιχνευτές, έχουν το πλεονέκτημα της καλύτερης απόσβεσης των δονήσεων, η οποία προκύπτει από την υψηλότερη συχνότητα συντονισμού της μονοκρυσταλλικής δομής. Μειονέκτημά τους αποτελεί το γεγονός ότι η x - y κίνηση μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητη κίνηση και στη z κατεύθυνση. Η μετακίνηση στη z κατεύθυνση πραγματοποιείται με σκοπό τη διατήρηση της δύναμης αλληλεπίδρασης ακμής-δείγματος σε σταθερά επίπεδα ενώ οι μετακινήσεις στις x , y κατευθύνσεις πραγματοποιούνται για τη σάρωση του δείγματος. Η $3D$ μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος υπολογίζεται από τις τρεις μετρούμενες συντεταγμένες x , y και z και απεικονίζεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ανάλυση της τεχνικής *AFM* γενικά περιορίζεται από την ακτίνα καμπυλότητας της ακμής.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της *AFM* διάταξης.



Σχήμα 2.5: Γραφική παράσταση της δύναμης αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην ακμή και στο δείγμα σε συνάρτηση με την απόστασή τους.

Ανάλογα με την απόσταση που χωρίζει την ακμή και το δείγμα ή με άλλα λόγια τη δύναμη αλληλεπίδρασης που αναπτύσσεται ανάμεσα τους, η τεχνολογία *AFM* μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κύριους τύπους λειτουργίας:

1. Στατικός ή αλλιώς τύπος επαφής (*contact mode*), όπου το υποστήριγμα παραμένει σταθερό.

2. Δυναμικός, ο οποίος χωρίζεται περαιτέρω στον τύπο χωρίς επαφή (*non-contact mode*) και στον τύπο με ημι-επαφή (*semi-contact mode* ή *tapping mode*), όπου το υποστήριγμα ταλαντώνεται.

Μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής, σε σχέση με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, αποτελεί το γεγονός ότι παράγει εικόνες τριών διαστάσεων (ενώ τα ηλεκτρονικά παράγουν εικόνες δύο διαστάσεων, αφού δεν μπορούν να μετρήσουν κάθετες διαστάσεις, *z*-διεύθυνση), με την ανάλυση στη *z*-διεύθυνση να ξεπερνά ακόμα και αυτή στις *x-y* διευθύνσεις. Επίσης, μπορεί να σαρωθεί και να μελετηθεί οποιοσδήποτε τύπος υλικού, με ιδιαίτερως υψηλή ανάλυση, επιπέδου νανομέτρων. Έτσι, ακόμα και "μαλακά" υλικά, όπως τα ολιγομερή, τα πολυμερή αλλά και τα βιολογικά μπορούν να επεξεργαστούν με τον Δυναμικό Τύπο Λειτουργίας, χωρίς να του προκαλέσουμε την παραμικρή φθορά. Στο σημείο αυτό θα αναλύσουμε λίγο πιο διεξοδικά αυτούς τους δύο τύπους λειτουργίας.

Στατικός Τύπος (Τύπος Επαφής)

Στο τύπο αυτό, η ακμή ακουμπά ελαφρώς την επιφάνεια του δείγματος και κατόπιν σύρεται πάνω της με σκοπό τη σάρωσή της. Οι μετρήσεις προκύπτουν είτε απευθείας από την εκτροπή του υποστηρίγματος (περίπτωση σταθερής δύναμης), είτε από το σήμα ανάδρασης που απαιτείται για τη διατήρηση του υποστηρίγματος σε σταθερή θέση (περίπτωση σταθερού ύψους). Η δεύτερη αποτελεί και τη πιο συνήθη περίπτωση. Λόγω του ότι η μέτρηση στατικού σήματος είναι επιρρεπής στο θόρυβο και τη διασπορά χρησιμοποιούνται υποστηρίγματα χαμηλής ακαμψίας για να ενισχύσουν το σήμα εκτροπής. Κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, οι ελκτικές δυνάμεις μπορεί να είναι αρκετά ισχυρές, προκαλώντας τη φθορά της επιφάνειας από την

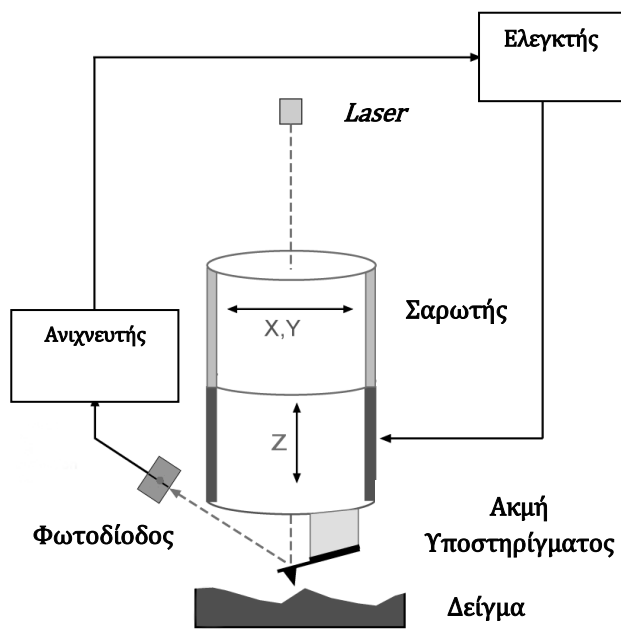
ακμή. Έτσι, ο στατικός τύπος *AFM*, πραγματοποιείται σχεδόν πάντα σε τέτοιο βάθος όπου η συνολική δύναμη είναι απωστική, δηλαδή σε σταθερή και σφιχτή επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Ο τύπος λειτουργίας αυτός, θεωρείται κατάλληλος για σκληρές και στιβαρές επιφάνειες ή για επιφάνειες που καλύπτονται από υγρό υλικό, μιας και μπορεί να προκληθούν φθορές στο δείγμα και στρεβλώσεις στα δεδομένα εικόνας από τις δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται.

Δυναμικός Τύπος

Τύπος Χωρίς Επαφή (*Non-contact Mode*)

Στον τύπο αυτό, η ακμή του υποστηρίγματος δεν έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Ταλαντώνεται είτε στη συχνότητα συντονισμού του ή σε λίγο μεγαλύτερη, όπου το πλάτος της ταλάντωσης είναι συνήθως από λίγα νανόμετρα ($<10nm$) έως κάποια πικόμετρα. Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης τείνουν να μειώσουν τη συχνότητα συντονισμού του υποστηρίγματος. Η μείωση αυτή, σε συνδυασμό με το σύστημα βρόγχου ανάδρασης διατηρεί ένα σταθερό πλάτος ταλάντωσης ρυθμίζοντας την μέση απόσταση ακμής-δείγματος. Η μέτρηση της απόστασης αυτής σε κάθε σημείο δεδομένων (x, y), επιτρέπει στο λογισμικό σάρωσης την κατασκευή μιας τοπογραφικής εικόνας της επιφάνειας του δείγματος.

Ο τύπος αυτός δεν έχει τον κίνδυνο να υποβαθμίσει την επιφάνεια του δείγματος, κάτι που παρατηρείται για παράδειγμα σε δείγματα μετά από αρκετές σαρώσεις με το στατικό τύπο. Το γεγονός αυτό τον καθιστά προτιμότερο για μετρήσεις σε μαλακά δείγματα, π.χ. οργανικά λεπτά υμένα ή βιολογικά δείγματα. Αντίθετα, στα μειονεκτήματά του ανήκουν οι σχετικά χαμηλής ποιότητας εικόνες που παράγει.



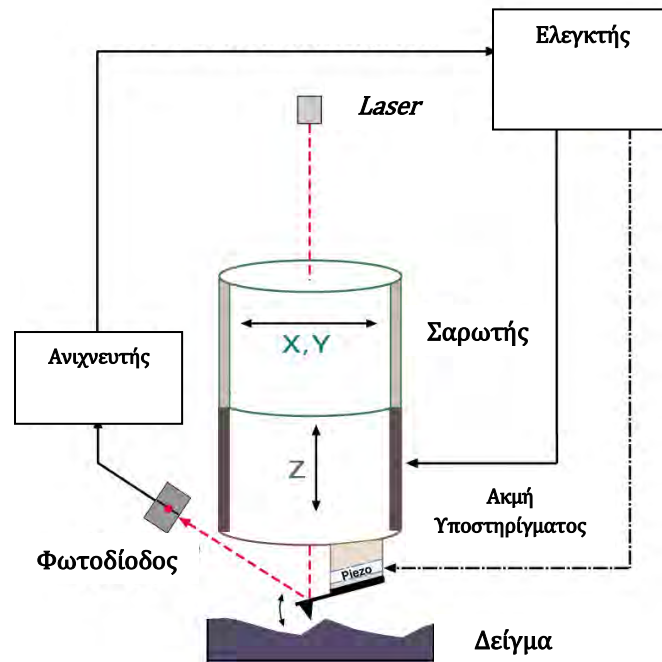
Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση του Στατικού Τύπου *AFM*.

Τύπος με Ημι-επαφή (*Semi-contact Mode* ή *Tapping Mode*)

Στο τύπο αυτόν, το υποστήριγμα ταλαντώνεται κάθετα στην συχνότητα συντονισμού του ή κοντά σε αυτήν (τυπικές τιμές από 50kHz έως 500kHz). Οι μηχανικές ταλαντώσεις του υποστηρίγματος προκαλούνται από τον πιεζοηλεκτρικό ανιχνευτή, ο οποίος λειτουργεί σαν οδηγός, και βρίσκεται σε άμεση επαφή με το υπόστρωμα του υποστηρίγματος.

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτού του τύπου αποτελεί το γεγονός ότι η ταλαντευόμενη ακμή χτυπά ελαφρά την επιφάνεια του δείγματος κατά τη διάρκεια της σάρωσης, μόνο στο χαμηλότερο σημείο του πλάτους ταλάντωσης. Ταυτόχρονα, κατά το μεγαλύτερο μέρος της περιόδου ταλάντωσης του, το υποστήριγμα δεν αγγίζει την επιφάνεια του δείγματος και το επίπεδο αλληλεπίδρασής τους είναι σχετικά χαμηλό.

Στον συγκεκριμένο τύπο, όπως γίνεται αντιληπτό, υπάρχει πιθανότητα μαλακά δείγματα να "πληγωθούν" όταν χρησιμοποιούνται μεγάλα πλάτη ταλάντωσης του υποστηρίγματος, μιας και μεγάλα πλάτη ταλάντωσης σημαίνουν ισχυρότερες δυνάμεις αλληλεπίδρασης. Για το λόγο αυτό, οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης θα πρέπει να διατηρούνται όσο το δυνατόν χαμηλότερα. Όλες οι μετρήσεις *AFM* της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκαν με το συγκεκριμένο τύπο λειτουργίας.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση του Τύπου με Ημι-επαφή *AFM*.

2.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*SEM*), αν και χρησιμοποιείται κυρίως σε γεωλογικές εφαρμογές, αποτελεί ένα ισχυρότατο εργαλείο για το χαρακτηρισμό στερεών υλικών. Είναι μια μέθοδος απεικόνισης επιφανειών υψηλής ευκρίνειας, η οποία χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας, με τον τρόπο που ένα οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το ορατό φως, για να παράγει τις εικόνες επιφάνειας ενός δείγματος. Μέσω υπολογιστή, ο χειριστής μπορεί να ελέγξει και να προσαρμόσει τη δέσμη ώστε να επιτύχει την επιθυμητή μεγέθυνση, καθώς και για να ορίσει την επιφάνεια του δείγματος που πρόκειται να σαρωθεί.

Η *SEM* επέτρεψε στους ερευνητές να εξετάσουν μια πολύ μεγαλύτερη ποικιλία δειγμάτων, ενώ παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών οπτικών μικροσκοπιών. Χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητικούς φακούς συμπίκνωσης αντί για απλούς φακούς, δίνοντας στον ερευνητή μεγαλύτερο έλεγχο του βαθμού μεγέθυνσης, ο οποίος φτάνει σε πολύ υψηλότερη δυνατότητα μεγέθυνσης ($> 300000\times$). Επίσης, επιτυγχάνει και αισθητά μεγαλύτερο βάθος πεδίου (μέχρι και 100 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του οπτικού μικροσκοπίου), ενώ τέλος έχει πολύ υψηλότερη ανάλυση. Όλα αυτά τα πλεονεκτήματα, καθώς και οι πραγματικά εντυπωσιακές και καθαρές εικόνες που προκύπτουν, κάνουν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (**Σχήμα 2.8**) ένα από τα πιο χρήσιμα εργαλεία στο τομέα χαρακτηρισμού υλικών σήμερα.

Επίσης, χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο διασποράς ενέργειας ακτίνων-*X* μαζί με το *SEM*, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες τόσο για την ποιοτική όσο και για την ποσοτική χημική ανάλυση του δείγματος.



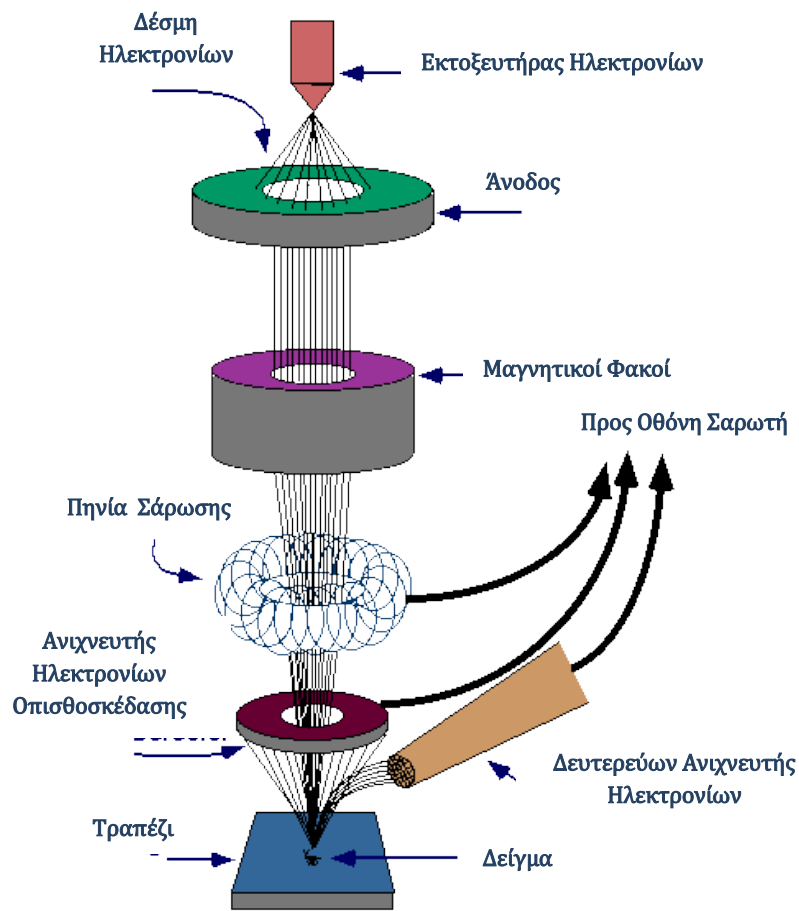
Σχήμα 2.8: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης *SEM* που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Θέλοντας να πραγματοποιήσουμε μια σύντομη ιστορική αναδρομή της εξέλιξης της τεχνολογίας *SEM*, θα λέγαμε ότι παρά το γεγονός ότι ο *M. Knoll* παρήγαγε πρώτος, με τη χρήση μιας δέσμης ηλεκτρονίων για τη σάρωση, φωτογραφία με πεδίο πλάτους αντικειμένου τα $50nm$ [81], το πρώτο ολοκληρωμένο μικροσκόπιο υψηλής μεγέθυνσης κατασκευάστηκε από τον *Manfred von Ardenne* το 1937 [82]. Εφαρμόζοντας την αρχή της σάρωσης σε μια πολύ μικρή επιφάνεια με μια λεπτή και καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, ο *M. von Ardenne* δεν κατάφερε απλά να επιτύχει την επιθυμητή μεγέθυνση αλλά εξάλειψε και τη χρωματική απόκλιση που συνόδευε ως τότε τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια. Κατόπιν, μελέτησε σε ακόμα μεγαλύτερο βάθος τη θεωρία του *SEM*, τις δυνατότητες εξέλιξης της καθώς και τους διάφορους δυνατούς τρόπους ανίχνευσης, βελτιώνοντας ακόμα παραπάνω τη λειτουργία του μικροσκοπίου του [83, 84]. Περαιτέρω έρευνα της συγκεκριμένης τεχνολογίας, πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1940 από τον *Zworykin et. al.* [85] και τις δεκαετίες του 1950 και 1960 από ομάδες του *Cambridge*, με επικεφαλής τον *Charles Oatley* [86-89]. Αποτέλεσμα όλης αυτής της έρευνας και των εξελίξεων, ήταν το 1965 να βγει στην αγορά το πρώτο εμπορικό μικροσκόπιο από την "*Cambridge Scientific Instrument Company*", με την επωνυμία "*Stereoscan*", το οποίο και παραδόθηκε στην *DuPont*.

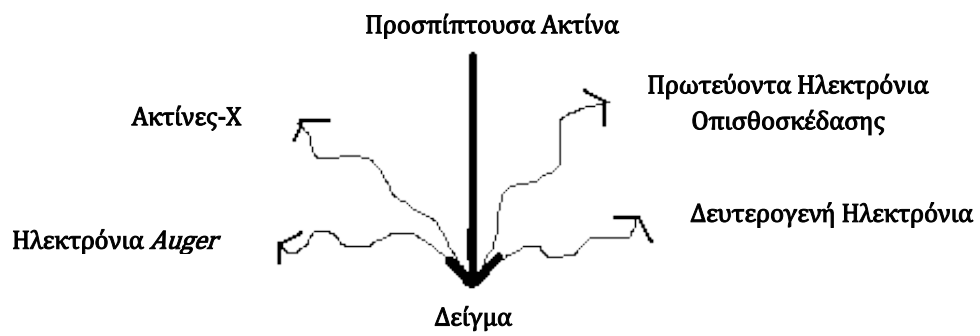
Ένα τυπικό μικροσκόπιο *SEM* εκπέμπει μία δέσμη ηλεκτρονίων από έναν εκτοξευτήρα (*electron gun*), ακριβώς πάνω από το θάλαμο του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από μια θερμική πηγή εκπομπής, όπως ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου ή ένα πεδίο εκπομπής σαν κάθοδο. Το βολφράμιο χρησιμοποιείται σαν θερμοϊονικός εκτοξευτήρας ηλεκτρονίων κυρίως επειδή έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως και τη χαμηλότερη τάση ατμών από όλα τα μέταλλα, επιτρέποντας έτσι τη θέρμανσή του για την εκπομπή ηλεκτρονίων, αλλά και λόγω του χαμηλού κόστους του. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων δέσμης μπορεί να είναι είτε χαμηλή (περίπου $100eV$) είτε υψηλή (μέχρι $40keV$), ανάλογα το σκοπό του χρήστη. Η δέσμη ηλεκτρονίων ακολουθεί μια κάθετη διαδρομή μέσα στο μικροσκόπιο, υπό συνθήκες κενού. Τα ηλεκτρόνια εστιάζονται από μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών συμπίκνωσης σε μια δέσμη πολύ μικρής διαμέτρου ($0.4-5nm$) και κατόπιν η δέσμη αυτή περνά μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης ή πλακών εκτροπής που

βρίσκονται κοντά στο τέλος της στήλης και κατευθύνεται στον τελικό φακό, ο οποίος εκτρέπει την εστιασμένη δέσμη πάνω στην επιφάνεια του δείγματος που επιθυμούμε να σαρώσουμε (**Σχήμα 2.9**). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει με ένα συγκεκριμένο πρότυπο τρόπο (*raster scan pattern*) την επιφάνεια του δείγματος ενώ η θέση της συνδυάζεται με το ανιχνεύσιμο σήμα για να παράγει εικόνα επιτυγχάνοντας ανάλυση μεγαλύτερη του ενός νανομέτρου, ενώ μπορεί επίσης να εστιαστεί σε ένα συγκεκριμένο σημείο ή να σαρώσει κατά μήκος μιας γραμμής για ανάλυση ακτίνων-Χ. Η δέσμη μπορεί να εστιαστεί σε μία τελική διάμετρο μέχρι 10\AA .

Όταν η κύρια δέσμη ηλεκτρονίων "χτυπήσει" και κατά συνέπεια αλληλεπιδράσει με το δείγμα, τα ηλεκτρόνια θα χάσουν μέρος της ενέργειας τους από τις επαναλαμβανόμενες και τυχαίες σκεδάσεις εντός ενός συγκεκριμένου όγκου του δείγματος, ο οποίος είναι γνωστός ως "όγκος αλληλεπίδρασης" και εκτείνεται από 100nm έως περίπου $5\mu\text{m}$ στην επιφάνεια. Το μέγεθος του όγκου αλληλεπίδρασης εξαρτάται από την ενέργεια του ηλεκτρονίου, τον ατομικό αριθμό και τη πυκνότητα του δείγματος. Η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος έχει σαν αποτέλεσμα την ανάκλαση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας από ελαστικές σκεδάσεις, την εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλότερης ενέργειας από ανελαστικές σκεδάσεις και την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ακτίνες-Χ) (**Σχήμα 2.10**). Το κάθε ένα από τα αυτά μπορεί να ανιχνευθεί με τη χρήση εξειδικευμένων ανιχνευτών και να μετατραπούν σε σήματα, τα οποία στέλνονται σε μια οθόνη. Τα σήματα αυτά περιέχουν πληροφορίες τόσο για τη τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος όσο και για τη σύνθεσή του.



Σχήμα 2.9: Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός SEM.



Σχήμα 2.10: Απεικόνιση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο δείγμα.

Τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας που εκτινάσσονται από μια ελαστική σύγκρουση ενός προσπίπτοντος ηλεκτρονίου αναφέρονται ως "ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης". Η ενέργεια των ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης είναι παρόμοια με αυτή των ηλεκτρονίων της δέσμης που "χτυπά" το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια χαμηλότερης ενέργειας που εκπέμπονται λόγω ανελαστικής σκέδασης, ονομάζονται "δευτερογενή" ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούν να σχηματισθούν είτε από τις συγκρούσεις με πυρηνικά συστήματα, όπου λαμβάνει χώρα σημαντική απώλεια ενέργειας είτε από την εκτίναξη χαλαρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων ατόμων του δείγματος. Η ενέργεια των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι συνήθως $50eV$ ή και λιγότερο. Ο αριθμός των δευτερογενών ηλεκτρονίων που θα προκύψουν εξαρτάται από τη γωνία ανάμεσα στην επιφάνεια και τη δέσμη. Για μια επίπεδη επιφάνεια, το μεγαλύτερο μέρος του νέφους των δευτερογενών ηλεκτρονίων αναχαιτίζεται από το δείγμα, αλλά για μια κεκλιμένη επιφάνεια το νέφος εκτίθεται μερικώς με αποτέλεσμα να εκπέμπονται περισσότερα ηλεκτρόνια. Σαρώνοντας το δείγμα και ανιχνεύοντας τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, παράγεται μια εικόνα που εμφανίζει την κλίση της επιφάνειας. Μπορεί επίσης να ανιχνευθεί και να χρησιμοποιηθεί το ποσοστό του ρεύματος της δέσμης που απορροφάται από το δείγμα για τη δημιουργία εικόνων της κατανομής του ρεύματος στο δείγμα.

Τα πρότυπα διασποράς αυτών των ενεργειακών ηλεκτρονίων μας δίνουν πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα, την εξωτερική μορφολογία (υφή), τη κρυσταλλική δομή, το προσανατολισμό και τη χημική σύνθεση του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την προβολή της μορφολογίας και της τοπογραφίας των δειγμάτων, ενώ τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης παρέχουν εικόνες με πληροφορίες για τη σύνθεση του στοιχείου (απεικόνιση των αντιθέσεων στη σύνθεση πολυφασικών δειγμάτων). Τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης καθορίζουν τις κρυσταλλικές δομές καθώς και τον προσανατολισμό των κρυστάλλων. Οι ακτίνες- X που εκπέμπεται κάτω από την επιφάνεια του δείγματος, δίνουν πληροφορίες σχετικά με το στοιχείο, ενώ δεν οδηγούν σε απώλεια όγκου του δείγματος με αποτέλεσμα να είναι δυνατόν να αναλυθούν τα ίδια δείγματα επανειλημμένως, καθιστώντας έτσι τη *SEM* μία "μη καταστρεπτική" μέθοδο.

Στα πλεονεκτήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ανήκουν το ευρύ πεδίο εφαρμογών, η λεπτομερής τρισδιάστατη τοπογραφική απεικόνιση και οι πολλαπλές πληροφορίες που συγκεντρώνονται από τους διάφορους ανιχνευτές. Τα *SEM* είναι επίσης εύκολα στη λειτουργία αν έχεις την κατάλληλη εκπαίδευση ενώ η πρόοδος στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των λογισμικών κάνουν τη λειτουργία του ακόμα πιο φιλική στο χρήστη. Τα *SEM* λειτουργούν γρήγορα, πραγματοποιώντας αναλύσεις συχνά σε λιγότερο από πέντε λεπτά. Επιπλέον, οι τεχνολογικές εξελίξεις στα σύγχρονα *SEM* επιτρέπουν την παραγωγή δεδομένων σε ψηφιακή μορφή.

Τα μειονεκτήματα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έχουν να κάνουν κυρίως με τον όγκο και το κόστος. Τα *SEM* είναι ακριβά και μεγάλα όργανα, πρέπει να στεγάζονται σε χώρο ελεύθερο από κάθε πιθανή ηλεκτρική και μαγνητική παρεμβολή αλλά και από δονήσεις. Η συντήρηση του περιλαμβάνει τη διατήρηση μιας σταθερής τάσης και ρεύματος στα ηλεκτρομαγνητικά πηνία καθώς και την σταθερή κυκλοφορία δροσερού νερού. Απαιτείται ειδική εκπαίδευση για να λειτουργήσει κάποιος ένα *SEM*, όπως επίσης και μια τουλάχιστον στοιχειώδη προετοιμασία των δειγμάτων, όπως έχουμε προαναφέρει. Η προετοιμασία των δειγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα αν και το αρνητικό αυτό στοιχείο μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη χρήση καταρτισμένων και έμπειρων ερευνητών. Βεβαίως, δεν υπάρχει κανένας απόλυτος τρόπος για την εξάλειψη ή τον εντοπισμό όλων των πιθανών σφαλμάτων. Επιπλέον, τα *SEM* περιορίζονται σε στερεά, ανόργανα και αρκετά μικρά δείγματα που να χωράνε μέσα στο θάλαμο κενού και να μπορούν να υποστούν χαμηλές πιέσεις κενού. Τέλος, τα *SEM* φέρουν ένα μικρό κίνδυνο έκθεσης σε ακτινοβολία που σχετίζεται με τις ακτίνες-*X* που σκεδάζονται από το κάτω μέρος του δείγματος. Φυσικά ο θάλαμος του δείγματος έχει σχεδιαστεί για να αποφευχθεί οποιαδήποτε ηλεκτρική και μαγνητική παρεμβολή, γεγονός που εξαλείφει την πιθανότητα διαρροής ακτινοβολίας από την αίθουσα. Πάντως, ακόμα κι αν ο κίνδυνος είναι ελάχιστος, οι χειριστές των *SEM* πρέπει να λαμβάνουν τις απαραίτητες προφυλάξεις για την ασφάλεια.

Τα *SEM* παρουσιάζουν μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, ιδίως όπου απαιτούνται χαρακτηρισμοί στερεών υλικών. Εκτός από τις πληροφορίες για τη τοπογραφία, τη μορφολογία και τη σύνθεση ενός δείγματος, ένα ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να εντοπίσει και να αναλύσει χωρικές μεταβολές στις χημικές συνθέσεις, να παρέχει ποιοτικές χημικές αναλύσεις και να εντοπίσει κρυσταλλικές δομές. Το *SEM* θεωρείται απαραίτητο εργαλείο για την έρευνα σε τομείς όπως η επιστήμη της ζωής, η βιολογία, η ιατρική και η μεταλλουργία. Επιπλέον, τα *SEM* έχουν πρακτικές βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η επιθεώρηση ημιαγωγών στη γραμμή παραγωγής των μικροσκοπικών προϊόντων και συναρμολόγησης των μικροτσίπ για ηλεκτρονικούς υπολογιστές.

2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των Δειγμάτων

Μέθοδοι: Οπτική Απορρόφηση, Φασματική Απόκριση Φωτορεύματος και Διαμορφωμένο Φωτόρευμα.

Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων πεντακενίου προσδιορίζονται από μετρήσεις **Οπτικής Απορρόφησης** και ανάκλασης στον ατμοσφαιρικό αέρα και από τις οποίες υπολογίζεται ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης a . Για τον προσδιορισμό των φωτοηλεκτρικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούμε μετρήσεις **Φασματικής Απόκρισης του Φωτορεύματος**, με την βοήθεια κατάλληλων ανιχνευτών. Τέλος, εφαρμόζουμε τη τεχνική του **Διαμορφωμένου Φωτορεύματος** ώστε να μελετήσουμε τις καταστάσεις και τους μηχανισμούς παγίδευσης των φωτοφορέων στο ενεργειακό χάσμα.

2.3.1 Οπτική Απορρόφηση (*Optical Absorption*)

Το φως αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα, που όταν αλληλεπιδρούν με την ύλη απορροφούνται, σκεδάζονται, ανακλώνται ή διαδίδονται μέσα σε αυτή. Μελετώντας την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με τη δομή της ύλης και γενικότερα την ποιότητα και την ποσότητα της. Για την ακριβέστερη ανάλυση της ύλης αναπτύχθηκαν κατάλληλα οπτικά συστήματα, οι φασματογράφοι (ή

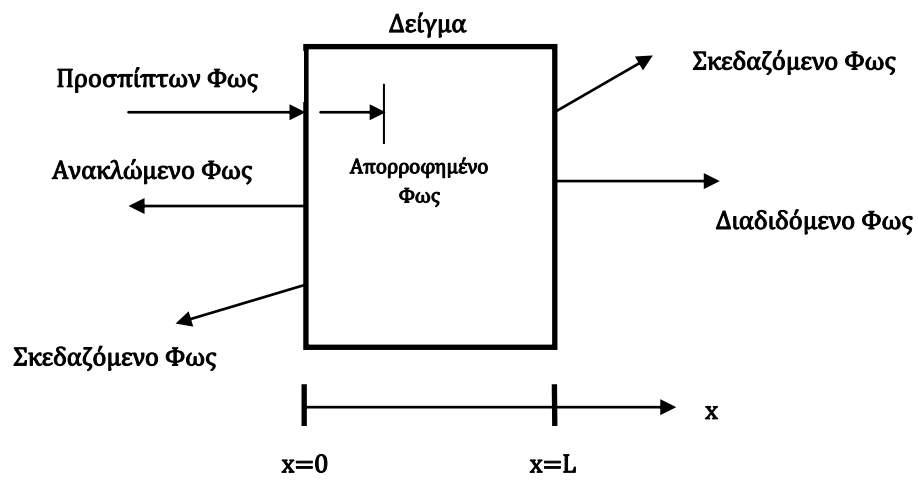
φασματοσκόπια απορρόφησης), που μπορούν να κάνουν αυτόματα, γρήγορα και αξιόπιστα ανάλυση του φάσματος του φωτός αφού αλληλεπιδράσει με την ύλη. Μετρώντας την απορρόφηση μιας δέσμης φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος από ένα δείγμα και κατασκευάζοντας την καμπύλη απορρόφησης, μπορούμε να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα για το είδος των οπτικών διεγέρσεων.

Στο πείραμα της οπτικής απορρόφησης, φως διαφόρων μηκών κύματος προσπίπτει σε ένα δείγμα ημιαγωγού. Στη συνέχεια, με τη χρήση κατάλληλων φωτοανιχνευτών μετράμε το ποσοστό του φωτός το οποίο είτε διαδόθηκε διαμέσου του δείγματος είτε ανακλάστηκε είτε σκεδάστηκε από το δείγμα με αποτέλεσμα να μπορούμε με ακρίβεια να υπολογίσουμε την οπτική απορρόφηση. Φυσικά, λαμβάνουμε υπόψη μας και το σύνολο του προσπίπτοντος φωτός. Παρατηρώντας το μήκος κύματος στο οποίο το δείγμα αρχίζει να απορροφά το φως, μπορούμε συνήθως να καθορίσουμε το ενεργειακό χάσμα, E_g , του δείγματος. Το **Σχήμα 2.11** δείχνει όλες τις διεργασίες που παίρνουν μέρος σε ένα πείραμα οπτικής απορρόφησης.

Το φως εισέρχεται μέσα στο δείγμα στη θέση $x = 0$, όπου ισχύει:

$$I(0) = I_0(1 - R) \tag{2.3}$$

I_0 είναι η συνολική ένταση του προσπίπτοντος φωτός και R το ποσοστό του φωτός που ανακλάται από την μπροστινή επιφάνεια του δείγματος.



Σχήμα 2.11: Οπτικές δέσμες στο πείραμα της Οπτικής Απορρόφησης.

Για μη πολωμένο φως, το οποίο προσπίπτει κάθετα σε μία επίπεδη επιφάνεια, το ποσοστό του φωτός που ανακλάται δίνεται από τη σχέση:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.4)$$

όπου n ο δείκτης περίθλασης του δείγματος.

Η ένταση του φωτός, η οποία αποτελεί ένα μέτρο της ροής φωτονίων στην οπτική δέσμη, μειώνεται μέσα στο δείγμα, όσο απορροφώνται φωτόνια. Επειδή υπάρχει μια ομοιόμορφη πιθανότητα απορρόφησης σε όλο το δείγμα, η ένταση του φωτός σε μια απόσταση x μέσα στο δείγμα, δίνεται από το νόμο του *Lambert*:

$$I(x) = I_0 e^{-ax} \quad (2.5)$$

όπου a ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος. Μεγάλες τιμές του a σημαίνουν ισχυρή απορρόφηση φωτός ενώ μικρές τιμές δείχνουν χαμηλή απορρόφηση. Μπορούμε να υπολογίσουμε το a μετρώντας τις εντάσεις του προσπίπτοντος και του διαδομένου φωτός.

Ο συντελεστής απορρόφησης καθορίζει επίσης το βάθος διείσδυσης $1/a$ του φωτός στο δείγμα, σύμφωνα με το νόμο των *Lambert-Beer*. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τις ανακλάσεις τόσο από την εμπρός όσο και από την πίσω επιφάνεια του δείγματος και αγνοώντας την επήρεια των πολλαπλών ανακλάσεων εντός του δείγματος, μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα του φωτός I_t , το οποίο διαδίδεται διαμέσου του δείγματος, από τη σχέση:

$$I_t = I_0(1-R)^2 e^{-aL} \quad (2.6)$$

όπου L το πάχος του δείγματος. Η **Σχέση (2.6)** αγνοεί τη πολύ μικρή ποσότητα του φωτός που θα ανακλαστεί πολλές φορές μέσα στο δείγμα, ιδιαιτέρως όταν το a είναι μεγάλο. Χρησιμοποιώντας τη **Σχέση (2.6)**, βλέπουμε ότι μπορούμε να υπολογίσουμε το a μετρώντας την ένταση του διαδιδόμενου φωτός, εφόσον βέβαια γνωρίζουμε την ένταση του προσπίπτοντος φωτός I_0 , το πάχος του δείγματος L καθώς και το δείκτη περίθλασης του δείγματος n , το οποίο καθορίζει το R .

Επίσης, ορίζουμε την διαπερατότητα του φωτός (T) ως το πηλίκο:

$$T(\lambda) = I_t(\lambda) / I_0(\lambda) \quad (2.7)$$

Έτσι, η απορροφητικότητα A δίνεται από τη σχέση:

$$A = -\ln T \quad (2.8)$$

Δείγματα ημιαγωγών μπορούν να παρουσιάσουν τιμές απορρόφησης μέχρι και 10^5 cm^{-1} , για φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη του E_g . Ιδανικά, θα μπορούσαμε να έχουμε την μέγιστη διάδοση μέσω του δείγματος σε μεγάλα μήκη κύματος, όπου δεν υπάρχει απορρόφηση.

$$T_{\text{theoretical,max}} = (1-R)^2 \quad (2.9)$$

Είναι πολλές οι αιτίες που μειώνουν τη τιμή της διάδοσης του φωτός από τη μέγιστη τιμή της (T_{\max}). Μία από αυτές, η εξαρτώμενη από το μήκος κύματος απορρόφηση του φωτός από το δείγμα, αποτελεί μία ποσότητα που προσπαθούμε να υπολογίσουμε. Δυστυχώς, δεν μπορούμε να αποφύγουμε και κάποιες επιπλέον μικρές απώλειες λόγω σκέδασης του φωτός, οι οποίες οφείλονται στη τραχύτητα, στην σκόνη καθώς και σε άλλους εξωγενείς παράγοντες.

Υπολογίζοντας το λόγο της ισχύος του φωτός που μετράται διαμέσου του δείγματος $P(\lambda)_{\text{throughsample}}$ προς την ισχύ του φωτός χωρίς το δείγμα $P(\lambda)_{\text{withoutsample}}$ προκύπτει η ενεργή μετάδοση (*effective transmission*) ($T_{\text{raw}}(\lambda)$).

$$T_{\text{raw}}(\lambda) = P(\lambda)_{\text{throughsample}} / P(\lambda)_{\text{withoutsample}} \quad (2.10)$$

Μετρώντας την ισχύ του φωτός σε πανομοιότυπα συστήματα με και χωρίς το δείγμα, επιτυγχάνουμε όλες οι απώλειες που δεν εξαρτώνται από το δείγμα να είναι ίδιες και στις δύο μετρήσεις και ως εκ τούτου, να μην επηρεάζουν το λόγο. Το ($T_{\text{raw}}(\lambda)$) περιλαμβάνει μετρήσεις απώλειας λόγω ανάκλασης, σκέδασης αλλά και απορρόφησης. Οι απώλειες λόγω ανάκλασης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μήκος κύματος. Αν υποθέσουμε ότι η σάρωση εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος, τότε μόνο η απορρόφηση θα πρέπει να μεταβάλλεται όσο μεταβάλλεται και το μήκος κύματος. Υπολογίζοντας τη μέγιστη τιμή $T_{\text{raw,max}}$, μπορούμε να ορίσουμε και μια παράμετρο κανονικοποίησης ως εξής:

$$S = T_{\text{raw,max}} / T_{\text{theoretical,max}} \quad (2.11)$$

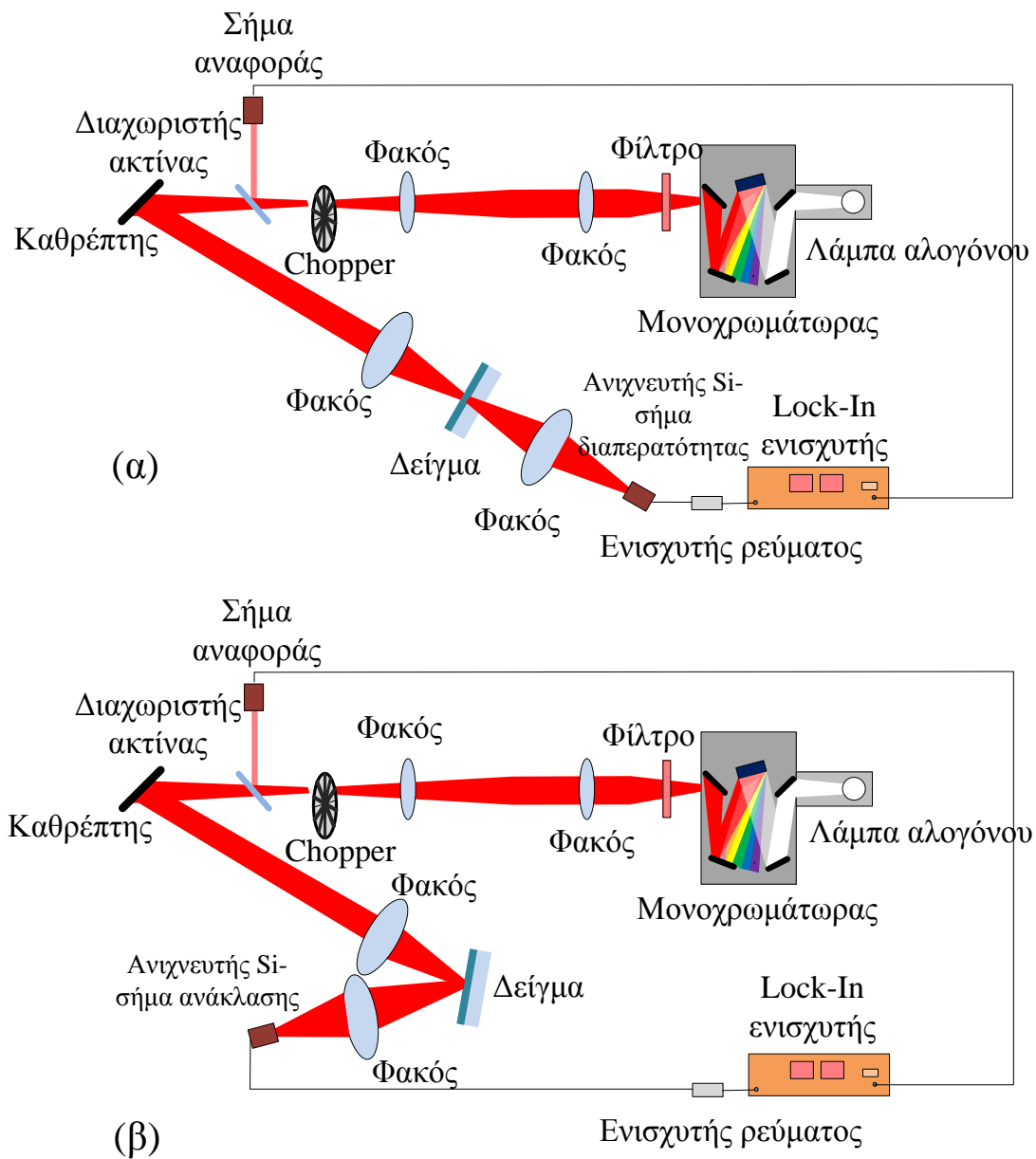
όπου $T_{raw,max}$, η μέγιστη τιμή διάδοσης και $T_{theoretical,max}$, η θεωρητικά αναμενόμενη μέγιστη τιμή διάδοσης, που προκύπτει από τη **Σχέση (2.9)**. Από την παραδοχή ότι η σκέδαση είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος, μπορούμε να κανονικοποιήσουμε όλα τα μετρούμενα δεδομένα, έτσι ώστε όλες οι επιδράσεις της σκέδασης να μην λαμβάνονται υπόψη.

$$T_{normalized}(\lambda) = T_{raw}(\lambda) / S = e^{-aL} \quad (2.12)$$

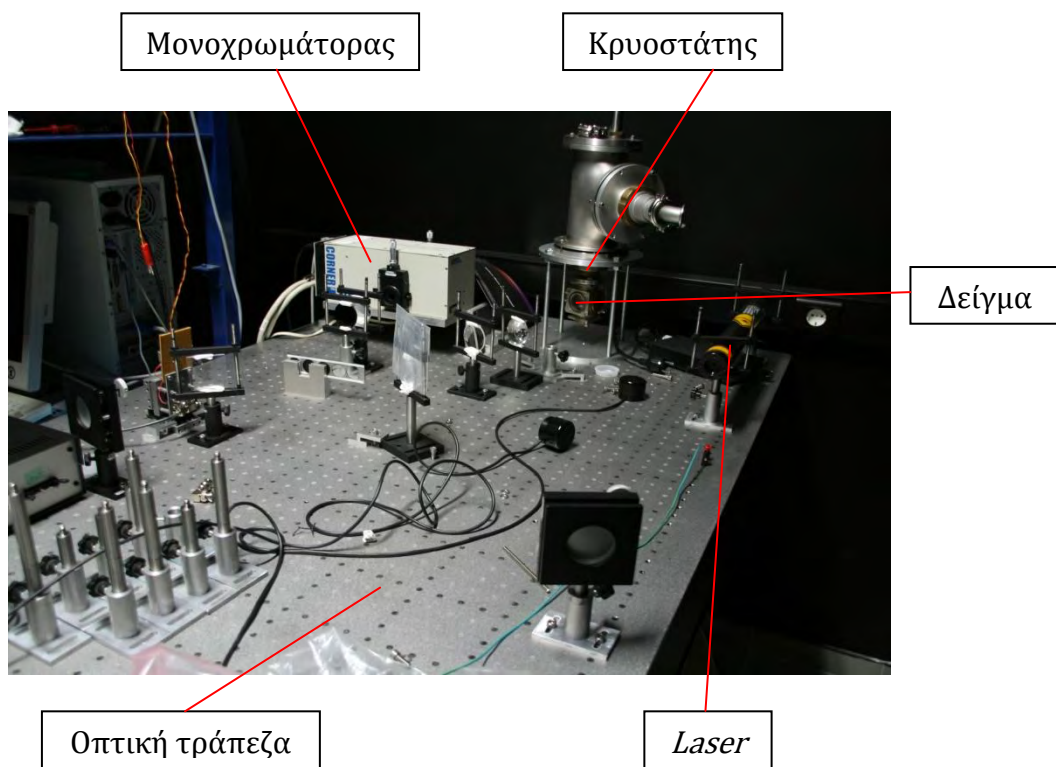
Ενώ η υπόθεση ότι το S είναι ανεξάρτητο του μήκους κύματος δεν είναι απόλυτα αληθινή, τα δεδομένα που προκύπτουν θα πρέπει να επεξεργαστούν περαιτέρω με την εφαρμογή της **Σχέσης (2.12)**, στις τιμές της ακατέργαστης διάδοσης $T_{raw}(\lambda)$, έτσι ώστε να προκύψει η κανονικοποίηση των δεδομένων, $T_{normalized}(\lambda)$.

Η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός και η καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης γίνεται με τα φασματόμετρα (**Σχήματα 2.12 & 2.13**). Το προερχόμενο από λαμπτήρα βολφραμίου φως διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, στο εσωτερικό του οποίου ανακλάται από ένα φράγμα, σε διάφορες γωνίες για διαφορετικά μήκη κύματος. Με την περιστροφή του φράγματος και διαμέσου του διαφράγματος εξόδου του μονοχρωμάτορα, είναι δυνατόν να συντονίσουμε το μήκος κύματος του διαδιδόμενου φωτός. Όσο στενότερη σχισμή χρησιμοποιούμε στο διάφραγμα εξόδου, τόσο υψηλότερη φασματική ανάλυση επιτυγχάνουμε. Ένα παράδειγμα φάσματος διαπερατότητας-ανάκλασης του φωτός φαίνεται στο **Σχήμα 2.14**.

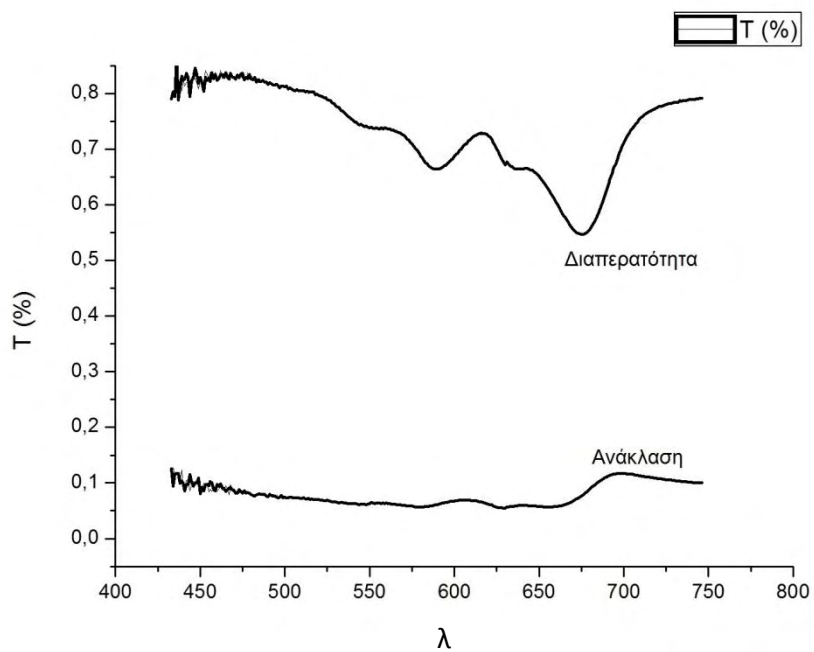
Σημειώνουμε ότι δεν πρέπει να παραμελείται η ομαλοποίηση του φάσματος διάδοσης του δείγματος με το φάσμα της φωτεινής πηγής που χρησιμοποιείται. Για να γίνει αυτό οι μετρήσεις θα πρέπει να γίνουν τόσο χωρίς το δείγμα όσο και με το δείγμα στη θέση του.



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της Οπτικής Απορρόφησης. α) Μετρήσεις διαπερατότητας β) Μετρήσεις ανακλαστικότητα.



Σχήμα 2.13: Φωτογραφία της διάταξης που χρησιμοποιήσαμε για την τεχνική της Οπτικής Απορρόφησης.



Σχήμα 2.14: Φάσμα διαπερατότητας-ανάκλασης του φωτός σε υμένιο πεντακενίου.

2.3.2 Φασματική Απόκριση Φωτορεύματος (*Photocurrent Spectral Response*)

Τα φωτοαγωγά υλικά γενικά παρουσιάζουν φασματικές καμπύλες κατανομής με μια περισσότερο ή λιγότερο οξεία κορυφή στην περιοχή της αιχμής απορρόφησης. Χαρακτηριστικά, καθώς προχωρά κανείς από την περιοχή μικρών ενεργειών (μεγάλου μήκους κύματος) προς την περιοχή υψηλών ενεργειών (μικρού μήκους κύματος), η απόκριση της φωτοαγωγιμότητας ξεκινά από το μηδέν, αυξάνεται γρήγορα καθώς φτάνει στην αιχμή απορρόφησης, πιάνει μια μέγιστη τιμή σε κάποια μέτρια τιμή απορρόφησης και κατόπιν πέφτει πάλι. Παράλληλα, ο συντελεστής απορρόφησης εξακολουθεί να αυξάνεται και συνήθως τείνει να προσεγγίσει κάποια ασυμπτωτική τιμή, μεγαλύτερη του μηδενός. Η συμπεριφορά αυτή θεωρείται αξιοσημείωτη, δεδομένου ότι αναμέναμε εξ' ορισμού ότι κάθε απορροφημένο φωτόνιο θα παρήγαγε ένα ζεύγος φωτοφορέων και συνεπώς η απόκριση της φωτοαγωγιμότητας θα έπρεπε να πιάσει μια μέγιστη τιμή, που θα αντιστοιχούσε στην απορρόφηση ουσιαστικά όλης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, χωρίς να μειώνεται για υψηλές τιμές του συντελεστή απορρόφησης.

Είθισται η κορυφή στην απόκριση της φωτοαγωγιμότητας να ερμηνεύεται υποθέτοντας ότι για υψηλές τιμές συντελεστή απορρόφησης το σύνολο της ακτινοβολίας απορροφάται σε ένα σχετικά λεπτό στρώμα κοντά στην επιφάνεια και ότι η υψηλή πυκνότητα των φορέων στην περιοχή αυτή οδηγεί σε μια πιο ταχεία επανασύνδεση και συνεπώς σε μειωμένη συγκέντρωση ισορροπίας. Η ερμηνεία αυτή ωστόσο, αναιρείται πλήρως από την παρατήρηση ότι το φωτόρευμα σε όλες τις φασματικές περιοχές είναι ανάλογο της έντασης του φωτός, τουλάχιστον για τις μικρές εντάσεις φωτός, ενώ παραμένει η κορυφή στην καμπύλη του φάσματος της απόκρισης. Εφόσον η επανασύνδεση των φορέων ήταν ταχύτερη στην περιοχή της υψηλής απορρόφησης λόγω της υψηλής πυκνότητας φορέων, το φωτόρευμα θα έπρεπε να είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός σε αυτή την περιοχή.

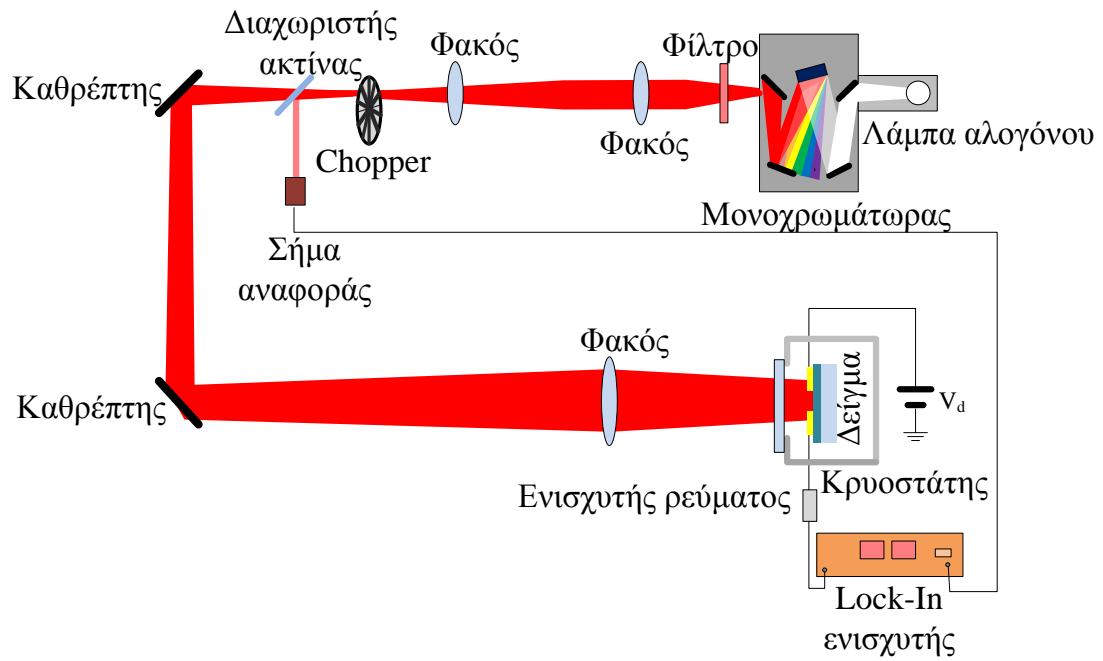
Στην περίπτωση των πολύ λεπτών στρωμάτων φωτοαγωγιμων υλικών, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των υμενίων που προέκυψαν μέσω εξάχνωσης, η κορυφή της καμπύλης του φάσματος απόκρισης βρέθηκε να είναι

πιο ευρεία ενώ η μείωση της απόκρισης της φωτοαγωγιμότητας στην περιοχή υψηλών ενεργειών είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που παρατηρείται στα παχιά δοκίμια. Η καμπύλη φασματικής απόκρισης μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη την επανασύνδεση των φορέων στην επιφάνεια των δοκιμίων. Έτσι, εάν ο ρυθμός επιφανειακής επανασύνδεσης είναι υψηλός, σε σχέση με εκείνον σε όλο το σώμα του δοκιμίου, η συγκέντρωση ισορροπίας των φωτοφορέων θα είναι μικρότερη όταν οι φορείς αυτοί παράγονται κοντά στην επιφάνεια (περιοχή υψηλής απορρόφησης) από ότι όταν διανέμονται σε όλο το σώμα του υλικού (περιοχή χαμηλής απορρόφησης).

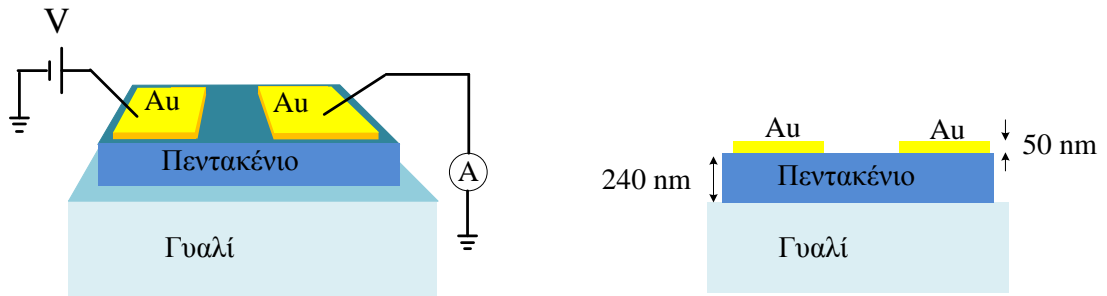
Για λόγους απλότητας, θεωρούμε δοκίμιο σε μορφή μεγάλου φύλλου, πάχους l και το οποίο φωτίζεται στην μια του επιφάνεια από φωτισμό έντασης I (φωτόνια/sec) (Σχήμα 2.15). Σε κάθε σημείο του δείγματος (Σχήμα 2.16) η πυκνότητα των φορέων είναι $n(x)$ ενώ διαχέονται προς την αρνητική ή θετική κατεύθυνση x , λόγω της βαθμίδας που υπάρχει στην πυκνότητα. Υποθέτουμε ότι τα ζεύγη φορέων θα υποβληθούν σε επανασύνδεση στο σώμα του υλικού με ρυθμό που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής (*lifetime*) t και επιπλέον ότι θα επανασυνδέονται στην επιφάνεια με ρυθμό που καθορίζεται από την ταχύτητα επιφανειακής επανασύνδεσης S . Τα ζεύγη φορέων παράγονται συνεχώς σε κάθε σημείο του σώματος με ρυθμό ανάλογο της έντασης του φωτισμού στο συγκεκριμένο σημείο.

Τα ζεύγη φορέων που αδειάζουν μια περιοχή μέσω διάχυσης μειώνουν την πυκνότητα φορέων σύμφωνα με την εξίσωση $dn/dt = -di/dx$, όπου $i = ndx/dt$ το ρεύμα φορέων (*carrier current*). Τα ζεύγη φορέων που «εξουδετερώνονται» μέσω της επανασύνδεσης καθορίζονται από τη σχέση $dn/dt = -n/\tau$, όπου τ ο χρόνος ζωής. Έτσι προκύπτει μία εξίσωση συνέχειας:

$$\frac{dn(x)}{dt} = -\frac{di}{dx} + Iae^{-ax} - \frac{n}{\tau} \quad (2.13)$$



Σχήμα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της Φασματικής Απόκρισης Φωτορεύματος.



Σχήμα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση δειγμάτων υμενίων πεντακενίου με τα ηλεκτρόδια *Au* σε επιφανειακή γεωμετρία.

Σε μια περιοχή σε απόσταση x από την επιφάνεια, στην οποία προσπίπτει φως, ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων είναι $dn/dt = I_0 e^{-ax}$, όπου a ο συντελεστής απορρόφησης. Για να υπολογίσουμε το I_0 , υποθέτουμε ότι κάθε φωτόνιο που απορροφάται δημιουργεί ένα ζεύγος φορέων. Σημειώνεται ότι για ένα θεωρητικό δείγμα με άπειρο πάχος, ο αριθμός των ζευγών φορέων που δημιουργούνται είναι ίσος με τον αριθμό των προσπιπτόντων φωτονίων.

$$I = \int_0^{\infty} I_0 e^{-ax} dx = \frac{I_0}{a} \quad \text{άρα } I_0 = Ia \quad (2.14)$$

Τα ζεύγη φορέων που αδειάζουν μια περιοχή μέσω διάχυσης μειώνουν την πυκνότητα φορέων σύμφωνα με την εξίσωση $dn/dt = -di/dx$, όπου $i = ndx/dt$ το ρεύμα φορέων (*carrier current*). Τα ζεύγη φορέων που «εξουδετερώνονται» μέσω της επανασύνδεσης καθορίζονται από τη σχέση $dn/dt = -n/\tau$, όπου τ ο χρόνος ζωής. Έτσι προκύπτει μία εξίσωση συνέχειας:

$$\frac{dn(x)}{dt} = -\frac{di}{dx} + Iae^{-ax} - \frac{n}{\tau} \quad (2.15)$$

Για συνθήκες σταθερής κατάστασης ισχύει $dn/dt = 0$, άρα έχουμε:

$$\frac{di}{dx} = Iae^{-ax} - \frac{n}{\tau} \quad (2.16)$$

Για το ρεύμα διάχυσης, ισχύει $i = -Ddn/dx$, όπου D η σταθερά διάχυσης. Διαφοροποιώντας και αντικαθιστώντας, έχουμε:

$$\frac{d^2n}{dx^2} = \frac{n}{D\tau} - \frac{Ia}{D} e^{-\alpha x} \quad (2.17)$$

Για λόγους απλότητας θεωρούμε $1/D\tau = \beta^2$ και $Ia/D = \gamma$. Άρα έχουμε:

$$\frac{d^2n}{dx^2} = \beta^2 n - \gamma e^{-\alpha x} \quad (2.18)$$

Η **Σχέση (2.18)** έχει γενική λύση της μορφής:

$$n = B e^{-\beta x} + C e^{\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) e^{-\alpha x} \quad (2.19)$$

Οριακές συνθήκες καθορίζονται υποθέτοντας ότι η επανασύνδεση συμβαίνει σε κάθε επιφάνεια με ρυθμό που καθορίζεται από ένα ρεύμα επανασύνδεσης $i_R = n_s S$, όπου n_s η πυκνότητα ζευγών φορέων στην επιφάνεια και S είναι η ταχύτητα επιφανειακής επανασύνδεσης. Έτσι, στην πρώτη επιφάνεια ισχύει $(i_R)_0 = -D(dn/dx)_{x=0} = -n_0 S$, ενώ στην δεύτερη $(i_R)_1 = -D(dn/dx)_{x=1} = -n_1 S$. Αντικαθιστώντας στη **Σχέση (2.19)** και λύνοντας ως προς τις σταθερές B και C παίρνουμε:

$$\begin{aligned}
B &= \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left(\frac{(S - aD)(D\beta - S)e^{-al} + (S + aD)(D\beta + S)e^{\beta l}}{(D\beta - S)^2 e^{-\beta l} - (D\beta + S)^2 e^{\beta l}} \right) \\
C &= \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left(\frac{(S - aD)(D\beta + S)e^{-al} + (S + aD)(D\beta - S)e^{-\beta l}}{(D\beta - S)^2 e^{-\beta l} - (D\beta + S)^2 e^{\beta l}} \right)
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Υποθέτοντας ότι η αύξηση της αγωγιμότητας που προκαλείται από τον φωτισμό είναι ανάλογη του N , ο συνολικός αριθμός ζευγών φορέων είναι:

$$\begin{aligned}
N &= \int_0^l n(x) dx = \frac{1}{\beta} \left[B(1 - e^{-\beta l}) + C(e^{\beta l} - 1) \right] + \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} (1 - e^{-al}) \\
&= \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left[\frac{1 - e^{-al}}{a} \left(S(1 + e^{-al}) + aD(1 - e^{-al}) \right) - \frac{1}{\beta} \frac{(D\beta \sinh \beta l + S(\cosh \beta l - 1))}{(D^2 \beta^2 + S^2) \sinh \beta l + 2D\beta S \cosh \beta l} \right] \\
&= \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left[\frac{1 - e^{-al}}{a} - \frac{1}{\beta} \frac{(S(1 + e^{-al}) + aD(1 - e^{-al}))}{D\beta + S \coth(\frac{1}{2} \beta l)} \right]
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές β και γ προκύπτει:

$$N = \frac{\tau I}{1 - a^2 D \tau} \left[(1 - e^{-al}) - \frac{(aS\tau(1 + e^{-al}) + a^2 D \tau(1 - e^{-al}))}{1 + S(\tau/D)^{1/2} \coth(l/2(D\tau)^{1/2})} \right] \tag{2.22}$$

Έχει μεγάλο ενδιαφέρον να εξετάσουμε κάποιες οριακές περιπτώσεις όπως τις μελέτησε ο *H. B. DeVore* [127].

1. Ελάχιστη απορρόφηση ($a \rightarrow 0$). Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός δημιουργούμενων ζευγών φωτοφορέων τείνει στο μηδέν ($N \rightarrow 0$), με αποτέλεσμα να μην υφίσταται φωτοαγωγιμότητα.
2. Μέγιστη απορρόφηση ($a \rightarrow \infty$). Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός δημιουργούμενων ζευγών φωτοφορέων τείνει σε μία σταθερή τιμή ($N \rightarrow ct$), το ίδιο και η φωτοαγωγιμότητα.
3. Αμελητέα επιφανειακή επανασύνδεση σε σχέση με την επανασύνδεση στο σώμα του δοκιμίου. Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός δημιουργούμενων ζευγών φωτοφορέων αυξάνει από 0 για μικρές τιμές a σε 1 για μεγάλες τιμές a . Η φασματική απόκριση της φωτοαγωγιμότητας δεν παρουσιάζει καμία κορυφή.
4. Αμελητέα επανασύνδεση στο σώμα του δοκιμίου σε σχέση με την επιφανειακή επανασύνδεση. Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός δημιουργούμενων ζευγών φωτοφορέων αυξάνει από 0 για μικρές τιμές a σε μία σταθερή τιμή για μεγάλες τιμές a . Για ενδιάμεσες τιμές του a , η φασματική απόκριση της φωτοαγωγιμότητας παρουσιάζει μία κορυφή.
5. Μικρά πάχη δοκιμίων. Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός δημιουργούμενων ζευγών φωτοφορέων αυξάνει από 0 για μικρές τιμές a σε 1 για μεγάλες τιμές a , ενώ το μέγεθος της φωτοαπόκρισης είναι μικρό.

Οι ερευνητές *A. Ghosh* και *T. Feng* [121] ασχολήθηκαν επίσης με τον τρόπο που δημιουργούνται οι φορείς φορτίου και κατά συνέπεια το φωτόρευμα στους οργανικούς ημιαγωγούς. Πρότειναν ότι η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί ένα εξιτόνιο και όχι έναν φορέα φορτίου. Για να δημιουργηθεί ένας φορέας φορτίου (φωτοφορέας), τα εξιτόνια αυτά πρέπει να διασπαστούν σε ελεύθερους φορείς φορτίου, κάτι το οποίο συμβαίνει επιτυχώς μόνο στην διεπιφάνεια υποστρώματος-οργανικού υλικού. Η αλληλουχία που οδηγεί στην δημιουργία ελεύθερων φορέων φορτίου ή φωτόρευμα είναι η εξής:

Απορρόφηση φωτός-Δημιουργία εξιτονίων → Διάχυση εξιτονίων → Διάσπαση εξιτονίων στην διεπιφάνεια υποστρώματος-οργανικού υλικού → Δημιουργία ελεύθερων φορέων φορτίου → Αγωγιμότητα ελεύθερων φορέων φορτίου.

Η μετακίνηση των εξιτονίων από το μέρος που δημιουργήθηκαν προς την διεπιφάνεια υποστρώματος-οργανικού υλικού μπορεί να περιγραφεί από την γενική εξίσωση διάχυσης. Αν n είναι ο αριθμός των εξιτονίων και τ ο μέσος χρόνος ζωής των εξιτονίων, η γενική εξίσωση διάχυσης μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$0 = D \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{\tau} + \alpha \varphi_1 N \exp(-ax) \quad (2.23)$$

όπου D η σταθερά διάχυσης, a ο συντελεστής απορρόφησης, φ_1 η κβαντική απόδοση παραγωγής εξιτονίων και N ο αριθμός των προσπιπτόντων φωτονίων ανά τετραγωνικό εκατοστό και ανά δευτερόλεπτο. Ο όρος n/τ εκφράζει την διεργασία της επανασύνδεσης ενώ ο όρος $\alpha \varphi_1 N \exp(-ax)$ εκφράζει το ρυθμό παραγωγής των εξιτονίων.

Υποθέτοντας πως η διάχυση εξιτονίων συμβαίνει σε όλο το σώμα του οργανικού υλικού και κάνοντας χρήση των οριακών συνθηκών $n=0$ στα σημεία $x=0$ και $x=l$, όπου l το πάχος του οργανικού υλικού, προκύπτει:

$$n = \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left(\frac{\exp(\beta l) - \exp(-\alpha l)}{\exp(-\beta l) - \exp(\beta l)} \right) \exp(-\beta x) - \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left(\frac{\exp(-\beta l) - \exp(-\alpha l)}{\exp(-\beta l) - \exp(\beta l)} \right) \exp(-\beta x) + \frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \exp(-\alpha x) \quad (2.24)$$

όπου L το μήκος διάχυσης των εξιτονίων και $\beta \equiv \frac{1}{L} \equiv \frac{1}{(D\tau)^{1/2}}$, $\gamma \equiv \frac{\alpha N \phi_1}{D}$. Το ρεύμα των εξιτονίων J προκύπτει από την σχέση:

$$\begin{aligned}
 J &= -D \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} \\
 &= \frac{D\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \left\{ \beta [\exp(\beta l) - \exp(-\alpha l)] + \beta [\exp(-\beta l) - \exp(-\alpha l)] + \alpha [\exp(-\beta l) - \exp(\beta l)] \right\} \times [\exp(-\beta l) - \exp(-\beta l)]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

Αν ισχύει $\exp(-\beta l) \ll 1$, τότε έχουμε:

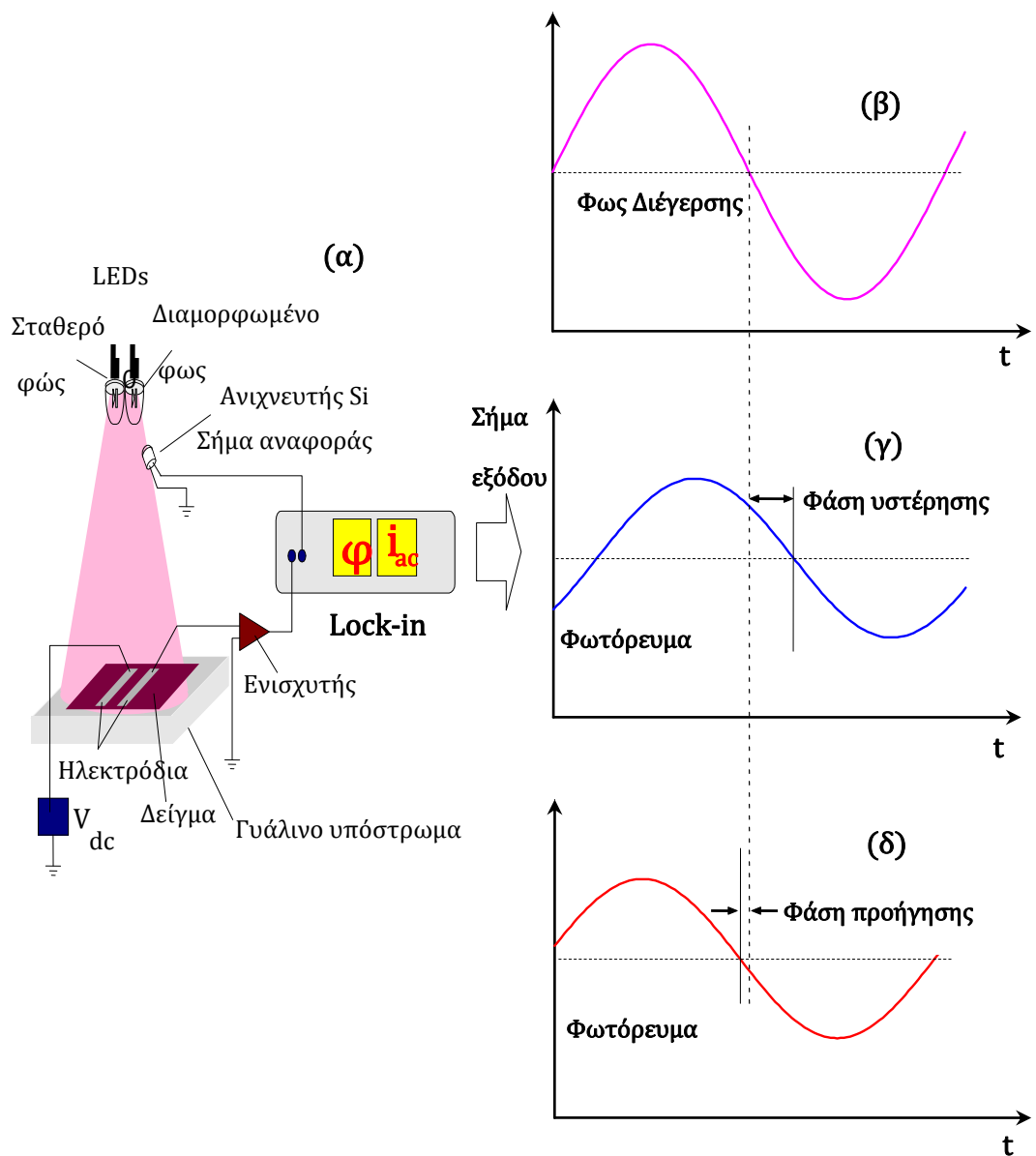
$$J \sim -N \phi_1 \left(\frac{\alpha}{\beta + \alpha} \right)
 \tag{2.26}$$

2.3.3 Διαμορφωμένο Φωτόρευμα (*Modulated Photo Current, MPC*)

Υποθέτουμε ότι η αγωγιμότητα των φορέων πλειονότητας (οπές για την περίπτωση των υμενίων πεντακενίου) συμβαίνει δραστικά σε ένα ενεργό μονοπάτι αγωγιμότητας ενεργειακής στάθμης E_v , το οποίο παίζει το ρόλο της αιχμής ευκινησίας (*mobility edge*) στο πρότυπο πολλαπλής παγίδευσης και απελευθέρωσης (*Multiple Trapping and Release Model, MTR*). Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, οι φωτοφορείς αυτής της στάθμης αγωγιμότητας αλληλεπιδρούν με τις καταστάσεις παγίδευσης μέσω του μηχανισμού παγίδευσης-θερμικής απελευθέρωσης. Η έννοια του δραστικού μονοπατιού αγωγιμότητας, του οποίου οι φωτοφορείς αλληλεπιδρούν με τις πιο βαθιές παγίδες, σύμφωνα με το πρότυπο πολλαπλής παγίδευσης, ισχύει ακόμα και στη περίπτωση υλικού με υψηλή αταξία, όπου επικρατεί για τους φωτοφορείς ο μηχανισμός αλμάτων ποικίλου εύρους (*Variable Range Hopping, VRH*) στο μονοπάτι αυτό [93].

Στην *MPC* τεχνική φωτίζουμε το δείγμα σε μορφή λεπτού υμενίου με ηλεκτρόδια σε επιφανειακή γεωμετρία με δύο διόδους εκπομπής φωτός (*LED*),

παράγοντας έτσι φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος. Η μία δίοδος παρέχει έναν σχετικά αδύναμο ημιτονοειδές διαμορφωμένο φωτισμό με κυκλική συχνότητα διαμόρφωσης ω και ο οποίος παράγει το σήμα του διαμορφωμένου φωτορεύματος. Η δεύτερη δίοδος μας δίνει έναν συνεχή και σταθερό φωτισμό (*bias light*) έντασης τουλάχιστον κατά τρεις φορές μεγαλύτερης από αυτή του διαμορφωμένου φωτισμού, παράγοντας σταθερό φωτόρεια. Το σήμα του διαμορφωμένου φωτορεύματος ενισχύεται από έναν χαμηλού θορύβου ενισχυτή ρεύματος, που βρίσκεται κοντά στο δείγμα, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της παρασιτικής χωρητικότητας. Η έξοδος του ενισχυτή τοποθετείται στην είσοδο ενός *lock-in* ενισχυτή, ο οποίος μας παρέχει το πλάτος του διαμορφωμένου φωτορεύματος (i_{ac}) καθώς και την διαφορά φάσης (φ) μεταξύ του διαμορφωμένου φωτορεύματος και του διαμορφωμένου φωτός. Η διαφορά αυτή της φάσης μπορεί να είναι είτε μια φάση υστέρησης είτε μια φάση προήγησης [95]. Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διατριβή φαίνεται στο **Σχήμα 2.17**.



Σχήμα 2.17: α) Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της τεχνικής του Διαμορφωμένου Φωτορεύματος (*MPC*). β), γ), δ) Διαμορφωμένο φως και διαμορφωμένο φωτόρευμα συναρτήσει του χρόνου (t). Παρουσιάζεται και η μετατόπιση της φάσης η οποία μπορεί να είναι είτε φάση υστέρησης είτε φάση προήγησης.

Έχει αποδειχθεί πως τα MPC δεδομένα για υμένα πεντακενίου προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των οπών (φορείς πλειονότητας) με μια σχεδόν εκθετική κατανομή $D(E)$ καταστάσεων παγίδευσης, σε ένα ενεργό μονοπάτι αγωγιμότητας ενέργειας E_v , μέσω της διεργασίας παγίδευσης-θερμικής απελευθέρωσης (**Σχήμα 2.18**) [153]. Λόγω της αλληλεπίδρασης αυτής, παράγεται μία υστέρηση στο MPC σε σχέση με το διαμορφωμένο φως και η οποία γίνεται αντιληπτή σαν μία φάση υστέρησης (*phase lag*) $\varphi(\omega)$ [94] και ένα εκτός φάσης σήμα, το λεγόμενο Y σήμα. Πιο αναλυτικά, το διαμορφωμένο φως στην ενέργεια E_v παράγει μια πυκνότητα ευκίνητων φωτοφορέων, η οποία αλληλεπιδρά με όλες τις βαθύτερες καταστάσεις παγίδευσης μέσω της διεργασίας παγίδευσης-θερμικής απελευθέρωσης. Για μια δεδομένη συχνότητα ω , υπάρχει μόνο μια στενή κατανομή καταστάσεων παγίδευσης $m(E)$, που συνεισφέρει στην υστέρηση του MPC σήματος αλλά και στο εκτός φάσης σήμα Y . Η κατανομή $m(E)$ δίνεται από την σχέση [95]:

$$m(E) = \frac{\omega e_p(E)}{\omega^2 + (\omega_i + e_p(E))^2} D(E) \quad (2.27)$$

όπου $e_p(E)$ ο ρυθμός θερμικής απελευθέρωσης των παγιδευμένων οπών στις καταστάσεις αγωγιμότητας, για ενέργεια E και ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$e_p(E) = v_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.28)$$

όπου kT η θερμική ενέργεια και v_0 η συχνότητα απόπειρας διαφυγής (*attempt-to-escape frequency*). ω_i είναι η χαρακτηριστική συχνότητα η οποία ισούται με το ρυθμό θερμικής απελευθέρωσης $e_p(E_p)$ των παγιδευμένων οπών από την ψευδοστάθμη *Fermi* E_p σύμφωνα με τη σχέση:

$$\omega_i = e_p(E_{ip}) = pc_p + nc_n \quad (2.29)$$

όπου $p(n)$ η πυκνότητα των ευκίνητων οπών (ηλεκτρονίων) και $c_p(c_n)$ ο συντελεστής παγίδευσης για μία οπή (ηλεκτρόνιο).

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 2.18** οι κατανομές $m(E)$ είναι απότομες (*sharp*) κατανομές με κορυφή κοντά στην εξεταζόμενη ενεργειακή στάθμη $E(\omega)$ (βέλη) η οποία αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή του λόγου της **Σχέσης (2.27)**, η οποία προκύπτει όταν ισχύει:

$$e_p(E_\omega) = (\omega^2 + \omega_i^2)^{1/2} \quad (2.30)$$

Από τη σχέση αυτή ορίζεται και η εξεταζόμενη ενεργειακή στάθμη $E(\omega)$:

$$E_\omega = kT \ln\left(\frac{v_0}{e_p(E_\omega)}\right) \quad (2.31)$$

Το εκτός φάσης σήμα Y προκύπτει από τον ρυθμό παγίδευσης οπών στην κατανομή $m(E)$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$Y \cong \int_{E_v}^{\infty} c_p m(E) dE \cong \frac{\pi}{2} H(\omega, \omega_i) c_p D(E_\omega) kT \quad (2.32)$$

όπου $H(\omega, \omega_i) = \arctan(\omega_i / \omega)$. Η **Σχέση (2.32)** δείχνει ότι η κυρίαρχη συνεισφορά στο σήμα Y προέρχεται κυρίως από την εξεταζόμενη πυκνότητα καταστάσεων

παγίδευσης $D(E)$ στην ενέργεια $E(\omega)$, η οποία βρίσκεται κοντά στο μέγιστο της $m(E)$.

Σαρώνοντας το ω στην φασματική περιοχή $\omega \gg \omega_i$, το μέγιστο της $m(E)$ μετατοπίζεται σε συχνότητες που αντιστοιχούν σε ενέργειες μικρότερες της στάθμης E_p (βλ. την $m(E)$ των τεσσάρων μεγαλύτερων ω στο **Σχήμα 2.18**). Επιπλέον, η συνάρτηση $H(\omega, \omega_i)$ ισοδυναμεί με την μονάδα ($H(\omega, \omega_i) = 1$) και η **Σχέση (2.32)** μειώνεται στην ανεξάρτητη του σταθερού φωτός τιμή Y_0 όπως φαίνεται παρακάτω:

$$Y \cong Y_0 \cong \frac{\pi}{2} c_p D(E_\omega) kT \quad (2.33)$$

Η **Σχέση (2.33)** δίνει το ρυθμό παγίδευσης στην εξεταζόμενη κατανομή καταστάσεων παγίδευσης $D(E_\omega)$ και χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία πυκνότητας των καταστάσεων [153]. Εφόσον το ω είναι παρόμοιο ή και μικρότερο του ω_i , το μέγιστο της $m(E)$ παραμένει κοντά στη στάθμη E_p και η συνολική κατανομή $m(E)$ μειώνεται όσο μειώνεται το ω (βλ. $m(E)$ των τριών μικρότερων ω στο **Σχήματος 2.18**). Το γεγονός αυτό προκαλεί μια χαρακτηριστική μείωση της μετατόπισης της φάσης $\varphi(\omega)$ και του σήματος Y , στην περιοχή του ω_i . Αυτή η μείωση του σήματος Y φαίνεται επίσης και από τη **Σχέση (2.32)** με την μείωση της συνάρτησης $H(\omega, \omega_i)$ από την μονάδα ($H(\omega, \omega_i) < 1$) η οποία με τη σειρά της προκύπτει μειώνοντας το ω ή/και αυξάνοντας το ω_i .

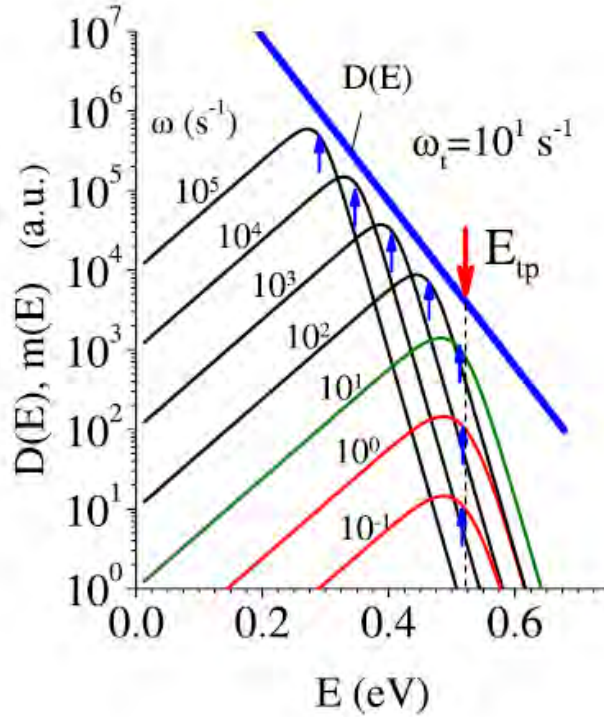
Με την αύξηση της στάθμης του σταθερού φωτισμού αυξάνονται και οι πυκνότητες φορέων σταθερής κατάστασης με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η χαρακτηριστική συχνότητα ω_i ενώ η στάθμη E_p μετακινείται προς πιο ρηχές καταστάσεις. Ως εκ τούτου, η χαρακτηριστική μείωση της μετατόπισης φάσης και του σήματος Y συμβαίνει για υψηλότερες τιμές του ω . Το γεγονός αυτό

χρησιμοποιείται για να καθορίσουμε την αύξηση της πυκνότητας των ευκίνητων οπών p σε σχέση με τη στάθμη του σταθερού φωτισμού. Η εν λόγω αύξηση του p συγκρινόμενη με την απόκριση φωτορεύματος χρησιμοποιείται για να καθορίσουμε τις αλλαγές στην ευκινησία μ των ευκίνητων φορέων κατά τη διάρκεια του φωτισμού.

Οι αλλαγές στην τιμή της ευκινησίας μ μπορούν να μελετηθούν και από μία άλλη διαφορετική μέθοδο. Πιο συγκεκριμένα, το σήμα Y , καθώς και η ευκινησία των φορέων μ μπορούν να προκύψουν πειραματικά από το λόγο Y/μ μέσω των πειραματικών δεδομένων της μετατόπισης φάσης $\varphi(\omega)$ και του πλάτους του $MPC i_{ac}(\omega)$ σύμφωνα με την σχέση:

$$Y/\mu = eG_{ac}\epsilon ld \frac{\sin \varphi(\omega)}{i_{ac}(\omega)} \quad (2.34)$$

όπου e η απόλυτη τιμή του ηλεκτρονικού φορτίου, ϵ το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, l το μήκος του ηλεκτροδίου, d το πάχος του υμενίου και G_{ac} ο ρυθμός παραγωγής φωτοφορέων από το διαμορφωμένου φωτισμό. Ο λόγος Y/μ υπολογίζεται μέσω της **Σχέσης (2.34)** σε σχετικές μονάδες, μιας και διάφορες παράμετροι που σχετίζονται και επηρεάζουν το μηχανισμό παραγωγής φωτοφορέων [147], οι οποίοι καθορίζουν τον ρυθμό παραγωγής G_{ac} δεν μπορούν με ακρίβεια να προσδιοριστούν. Οι αλλαγές που συμβαίνουν στον λόγο Y/μ από την εφαρμογή του σταθερού φωτισμού μας οδηγούν στην εκτίμηση πιθανών αλλαγών στην ευκινησία μ .



Σχήμα 2.18: Κατανομές καταστάσεων παγίδευσης $m(E)$ (λεπτές γραμμές) που συνεισφέρουν ενεργά στο εκτός φάσης σήμα Y , μέσω της διεργασίας παγίδευσης-απελευθέρωσης, όπως προκύπτουν από τη **Σχέση (2.27)** για μια υποθετική εκθετική κατανομή καταστάσεων παγίδευσης $D(E)$ (παχιά γραμμή) και $\omega_i = 10^1 \text{ rad} / \text{s}$, τιμή που αντιστοιχεί στην στάθμη E_{tp} (βέλος προς τα κάτω και διακεκομμένη γραμμή). Εξεταζόμενες ενεργειακές στάθμες (βέλη προς τα πάνω) όπως προκύπτουν από τις **Σχέσεις (2.30)** και **(2.31)**. Στην περιοχή που ισχύει $\omega > \omega_i$ (τέσσερα υψηλότερα ω), το μέγιστο της $m(E)$ μετατοπίζεται σε υψηλότερα ω που αντιστοιχούν σε μικρότερες ενεργειακές στάθμες από την στάθμη E_{tp} , ώστε να μπορούν να εξεταστούν διαφορετικές καταστάσεις παγίδευσης. Αντίστοιχα, στην περιοχή που ισχύει $\omega \leq \omega_i$ (τρία μικρότερα ω), το μέγιστο της $m(E)$ παραμένει κοντά στην στάθμη E_{tp} ενώ η συνολική $m(E)$ μειώνεται όσο μειώνεται το ω με αποτέλεσμα την μείωση και του σήματος Y , όπως προβλέπει και η **Σχέση (2.32)**.

Παραδείγματα καταστάσεων παγίδευσης με τις οποίες αλληλεπιδρούν οι οπές μέσω του μηχανισμού παγίδευσης-απελευθέρωσης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 2.19** από τις στενές συναρτήσεις μεγίστου (γκρι περιοχές) [94] με κορυφές σε αντίστοιχες διαφορετικές ενεργειακές στάθμες [96]. Γενικά, η θέση των κορυφών εξαρτάται από τη συχνότητα και το είδος των καταστάσεων $D^i(E)$. Πιο συγκεκριμένα για κάθε είδος κατανομής καταστάσεων $D^i(E)$ υπάρχει και μία αντίστοιχη ενεργειακή στάθμη $E^i(\omega)$ (*probe energy level*) που δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\omega}^i - E_v = kT \ln\left(\frac{\nu_0^i}{e_h(E_{\omega}^i)}\right) \quad (2.35)$$

όπου kT η θερμική ενέργεια και ν_0^i η συχνότητα απόπειρας διαφυγής (*attempt-to-escape frequency*). Για μια δεδομένη θερμοκρασία T , η συχνότητα διαμόρφωσης καθορίζει την στάθμη E_{ω}^i , αφού ο ρυθμός θερμικής εκπομπής $e_h(E_{\omega}^i)$ των παγιδευμένων οπών της εξεταζόμενης κατανομής $D^i(E_{\omega}^i)$ προς τη στάθμη αγωγιμότητας (αριστερά βέλη στο **Σχήμα 2.19**) ικανοποιεί την παρακάτω σχέση [96]:

$$e_h(E_{\omega}^i) = \left(\omega^2 + (\omega_t^i)^2\right)^{1/2} \quad (2.36)$$

Οι **Σχέσεις (2.35)** και **(2.36)** υποδεικνύουν ότι διαφορετικά βάθη παγίδευσης, $E_{\omega}^i - E_v$, μπορούν πρακτικά να εξεταστούν σαρώνοντας με συχνότητα διαμόρφωσης ω , μεγαλύτερη από μια χαρακτηριστική συχνότητα ω_t^i ($\omega \geq \omega_t^i$). Η χαρακτηριστική αυτή συχνότητα ω_t^i δίνεται από τη σχέση $\omega_t^i = pc_p^i + nc_n^i$ και εκφράζει τους ρυθμούς παγίδευσης ευκίνητων φωτοφορέων ανά μία παγίδα της αντίστοιχης εξεταζόμενης κατανομής $D^i(E)$,

όπου $p(n)$ η πυκνότητα των ευκίνητων οπών (ηλεκτρονίων) και c_p^i (c_n^i) ο συντελεστής παγίδευσης για μία οπή (ηλεκτρόνιο). Ανάλογα με τη σχέση του ω ως προς το ω_t^i , προκύπτουν οι ακόλουθες δύο χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων:

(i) Περιοχή υψηλών συχνοτήτων, ($Y\Sigma$) $\omega \gg \omega_t^i$, προκύπτει από σχετικά μικρή ένταση σταθερού φωτισμού. Η εξεταζόμενη ενεργειακή στάθμη E_ω^i σύμφωνα με τις Σχέσεις (2.35) και (2.36) βρίσκεται πολύ χαμηλότερα από την ψευδοστάθμη Fermi E_p^i των παγιδευμένων οπών. Για $\omega \gg \omega_t^i$ και σύμφωνα με τη Σχέση (2.36), ο ρυθμός θερμικής εκπομπής $e_h(E_\omega^i)$ ισούται με τη συχνότητα διαμόρφωσης ($e_h(E_\omega^i) \cong \omega$), προκαλώντας μία διαφορά φάσης (υστέρηση). Επιπλέον, ο ρυθμός $e_h(E_\omega^i)$ είναι πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό παγίδευσης ευκίνητων φορέων ($e_h(E_\omega^i) \gg \omega_t^i = pc_p^i + nc_n^i$), γεγονός που μας διασφαλίζει ότι οι αντίστοιχες εξεταζόμενες καταστάσεις είναι πρακτικά κενές. Έτσι, η διεργασία παγίδευσης-απελευθέρωσης οπών πρακτικά συμβαίνει σε κενές εξεταζόμενες παγίδες της αντίστοιχης κατανομής $D^i(E)$ (Σχήμα 2.19, Διεργασία I). Το σήμα Y δεν επηρεάζεται καθόλου από τη διεργασία επανασύνδεσης και έχει μία καθαρά φυσική έννοια αφού μας δίνει απευθείας τον ολικό ρυθμό παγίδευσης, $1/\tau_\omega$, των ευκίνητων οπών μέσα σε όλες τις εξεταζόμενες κενές κατανομές $D^i(E)$ σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [95]:

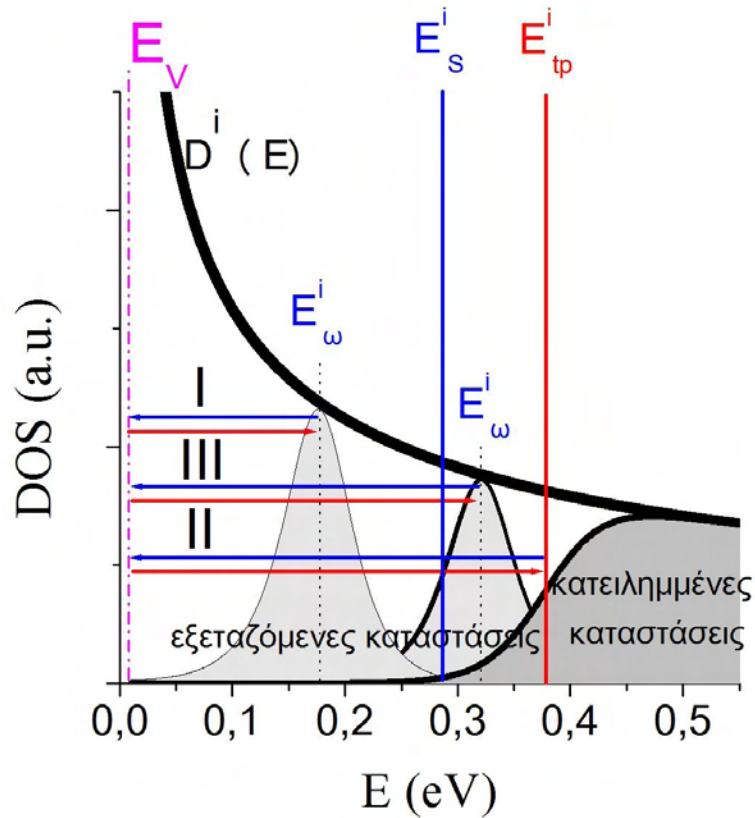
$$\frac{1}{\tau_\omega} = \sum_i \frac{1}{\tau_\omega^i} \simeq \frac{2}{\pi} Y \quad (2.37)$$

όπου για την περιοχή $Y\Sigma$, ο κάθε ρυθμός παγίδευσης, $1/\tau_\omega^i$, στην αντίστοιχη κατανομή εξεταζόμενων παγίδων $D^i(E)$ (δεξιά βέλη στη διεργασία I του Σχήματος 2.19) δίνεται από τη σχέση [95]:

$$\frac{1}{\tau_{\omega}^i} = c_p^i D^i(E_{\omega}^i) kT \quad (2.38)$$

Η MPC φασματοσκοπία βασίζεται στις **Σχέσεις (2.34)** και **(2.38)**, οι οποίες μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε το ρυθμό $1/\tau_{\omega}$ μέσω του οποίου υπολογίζεται η πυκνότητα των καταστάσεων *DOS* της εξεταζόμενης κατανομής $D^i(E)$ με την μεγαλύτερη συνεισφορά στο ρυθμό $1/\tau_{\omega}$ μέσω των μετρούμενων $i_{ac}(\omega)$ και $\varphi(\omega)$.

(ii) Περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, ($X\Sigma$) ($\omega \ll \omega_i$) επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μέτριας ή και ισχυρής έντασης σταθερού φωτισμού. Η εξεταζόμενη ενεργειακή στάθμη E_{ω}^i σύμφωνα με τις **Σχέσεις (2.35)** και **(2.36)** βρίσκεται σε μερικώς κατειλημμένες παγίδες οπών και πολύ κοντά στην E_{η}^i στάθμη. Οι ευκίνητες οπές αλληλεπιδρούν με τη διεργασία παγίδευσης-απελευθέρωσης με τις μερικώς κατειλημμένες καταστάσεις στο E_{η}^i (**Σχήμα 2.19**, διεργασία II). Σύμφωνα με τη **Σχέση (2.36)**, ο ρυθμός θερμικής εκπομπής είναι πολύ μεγαλύτερος από τη συχνότητα διαμόρφωσης ($e_h(E_{\omega}^i) \gg \omega$) με αποτέλεσμα μία αμελητέα υστέρηση του MPC [95], που φανερώνεται σαν μία σχεδόν μηδενική φάση προήγησης ($\varphi(\omega) \cong 0$). Επιπλέον, το πλάτος του διαμορφωμένου φωτορεύματος $i_{ac}(\omega)$ είναι ανεξάρτητο της συχνότητας ενώ η διεργασία επανασύνδεσης μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο [95].



Σχήμα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση της παγίδευσης (δεξιά βέλη) και της θερμικής απελευθέρωσης (αριστερά βέλη) από τις εξεταζόμενες καταστάσεις (περιοχές με ανοικτό γκρι) με κορυφές σε διαφορετικές ενεργειακές στάθμες E_{ω}^i για δύο διαφορετικές συχνότητες ω . Το E_s^i φανερώνει την διαχωριστική ενεργειακή στάθμη, η οποία πρακτικά διαχωρίζει τις μερικώς κατειλημμένες παγίδες οπών (περιοχές με σκούρο γκρι) από τις υπόλοιπες κενές παγίδες. Οι διεργασίες I, II και III εμφανίζουν αλληλεπίδραση μέσω παγίδευσης-απελευθέρωσης των ευκίνητων οπών α) με τις κενές εξεταζόμενες καταστάσεις στην E_{ω}^i στάθμη, η οποία βρίσκεται χαμηλότερα από την E_s^i για $\omega > \omega_s \gg \omega_t^i$ (περιοχή $\gamma\Sigma$) β) με τις μερικώς κενές παγίδες στην E_{ω}^i η οποία πρακτικά συμπίπτει με την E_{tp}^i για $\omega \ll \omega_t^i$ (περιοχή $\chi\Sigma$) και γ) με τις μερικώς κενές καταστάσεις στην E_{ω}^i στάθμη η οποία βρίσκεται ανάμεσα στην E_s^i και στην E_{tp}^i για $\omega_t^i \leq \omega < \omega_s$ (μεταβατική περιοχή), αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Η επίδραση του πάχους των υμενίων πεντακενίου στα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος (*photoresponse spectra*): Καθορισμός του μηχανισμού παραγωγής φωτοφορέων

3.1 Εισαγωγή

Όπως έχουμε αναφέρει και στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής, οι οργανικοί ημιαγωγοί τα τελευταία χρόνια έχουν τύχει μεγάλης έρευνας λόγω των ξεχωριστών και ενδιαφερόντων ηλεκτρονικών και φωτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους, καθιστώντας τους ιδιαίτερος ελκυστικά υλικά για τεχνολογικές εφαρμογές χαμηλού κόστους. Πρωτοπόρο υλικό στην κατηγορία αυτή, αποτελεί το **πεντακένιο**, *Pn* (*Pentacene*), του οποίου οι ιδιότητες έχουν μελετηθεί σε βάθος. Ιδιαίτερος, όσον αφορά τη διαδικασία παραγωγής του, έχει επιτευχθεί αξιόλογη πρόοδος με αποτέλεσμα να προκύψουν υλικά σχετικά μεγάλης ευκινησίας. Το γεγονός αυτό καθιστά το πεντακένιο κατάλληλο υλικό για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, ανταγωνίζοντας ευθέως το άμορφο πυρίτιο. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να αναπτυχθεί ένας ολόκληρος τομέας, ο οποίος ασχολήθηκε με την παραγωγή εξαιρετικής λειτουργίας και απόδοσης οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων (*OFET*), βασισμένα στο πεντακένιο. Τα τρανζίστορ αυτά πολλές φορές ξεπερνάνε σε απόδοση τα αντίστοιχα τρανζίστορ που βασίζονται στο άμορφο πυρίτιο [97]. Επιπλέον, λόγω τόσο των βελτιωμένων ιδιοτήτων αγωγιμότητας όσο και της φωτοευαισθησίας που παρουσιάζει, το πεντακένιο θεωρείται το ιδανικό υλικό σε όρους απόδοσης/κόστους για

εφαρμογές όπως φωτοανιχνευτές [98], ηλιακά κελιά [99, 100] και αισθητήρες [101].

Η απόδοση αυτού του είδους των συσκευών καθορίζεται από την παγίδευση των φορέων φορτίου στις διάφορες διεπιφάνειες καθώς και στα όρια των κόκκων του πολυκρυσταλλικού υμενίου πεντακενίου [102, 103]. Επιπλέον, στην παγίδευση αυτή των φορέων, έχουν αποδοθεί και τα φαινόμενα υστέρησης τα οποία παρατηρούνται. Παράλληλα, ιδιαιτέρως κρίσιμος στον σχεδιασμό οπτοηλεκτρονικών συσκευών θεωρείται και ο μηχανισμός δημιουργίας φωτοφορέων. Η αποκωδικοποίηση και γνώση του μηχανισμού αυτού είναι κρίσιμη στον σχεδιασμό τέτοιου είδους συσκευών και δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμα παρά τις πολλές προσπάθειες και για το λόγο αυτό απαιτείται επιπλέον έρευνα.

Στα υμένια πεντακενίου έχουν παρατηρηθεί διάφορες οπτικές μεταβάσεις στη φασματική περιοχή από 1.7 έως 2.8eV, χωρίς όμως να έχει δοθεί μία κοινώς αποδεκτή ερμηνεία. Γενικά, στους οργανικούς ημιαγωγούς, η δημιουργία ευκίνητων φωτοφορέων μπορεί να πραγματοποιηθεί όχι μόνο μέσω ενδογενών οπτικών μεταβάσεων από τη μία ζώνη στην άλλη και πιο συγκεκριμένα από το ενεργειακά-υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό *HOMO*, στο ενεργειακά-χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό, *LUMO*, αλλά και από μια άλλη εξωγενή διαδικασία. Κατά τη διαδικασία αυτή, λαμβάνει χώρα η παραγωγή εξιτονίων από την απορρόφηση του φωτός, τα οποία κατόπιν δύναται να διασπαστούν σε ελεύθερους φωτοφορείς, δηλαδή ευκίνητα ηλεκτρόνια και οπές. Τα εξιτόνια αυτά έχουν ταυτοποιηθεί και ονομασθεί *Frenkel* εξιτόνια και εξιτόνια μεταφοράς φορτίου (*charge transfer excitons*) (βλ. Κεφ. 1.2.2.2) [51]. Τόσο η "φύση" όσο και ο μηχανισμός διαχωρισμού των εξιτονίων αυτών, αποτελούν ακόμα και σήμερα ενεργό πεδίο έρευνας και πολλές μελέτες ερευνητικών ομάδων έχουν αποπειραθεί να ρίξουν φως στο πρόβλημα αυτό [104, 105].

Η φασματική απόκριση του φωτορεύματος χρησιμοποιείται για να μελετήσουμε την ενεργειακή κατανομή των εκτεταμένων καταστάσεων, τον μηχανισμό παραγωγής φωτοφορέων καθώς και για να ταυτοποιήσουμε τις οπτικές μεταβάσεις που υλοποιούνται [106-110]. Οι μεταβάσεις αυτές στο

πεντακένιο οποίες υλοποιούνται σε σχετικά μικρή και περιορισμένη ενεργειακή περιοχή διέγερσης. Αυτό περιπλέκει τόσο την ταυτοποίηση τους όσο και τον ακριβή υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος *HOMO-LUMO* του πεντακενίου. Για το λόγο αυτό διαφορετικές μελέτες οπτικής απορρόφησης σε υμένα πεντακενίου έχουν αναφέρει εντελώς διαφορετικές τιμές του ενεργειακού χάσματος, οι οποίες κυμαίνονται από 1.7 έως 2.8eV [51, 111-113].

Στη δική μας έρευνα, χρησιμοποιούμε την οπτική απορρόφηση που προκύπτει από μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας-ανάκλασης στη φασματική περιοχή 1.7–2.8eV, για να καθορίσουμε τις κύριες οπτικές μεταβάσεις που πραγματοποιούνται σε υμένα πεντακενίου εναποτεθειμένα πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Κατόπιν, επιχειρείται μια απευθείας συστηματική σύγκριση των χαρακτηριστικών που παρατηρούνται στα φάσματα οπτικής απορρόφησης με αυτά που παρατηρούνται σε φάσματα φωτορεύματος, δειγμάτων με δύο ηλεκτρόδια στη λεγόμενη επιφανειακή γεωμετρία (*coplanar geometry*). Η γεωμετρία αυτή επιτυγχάνεται με την εναπόθεση δύο ηλεκτροδίων χρυσού στην ελεύθερη επιφάνεια του πεντακενίου. Από τη σύγκριση αυτή, προσδιορίζονται οι οπτικές μεταβάσεις που οδηγούν στην παραγωγή φωτοφορέων. Επίσης, φωτίζοντας τα υμένα πεντακενίου διαφορετικού πάχους με φως διαφορετικού μήκους κύματος, δηλαδή διαφορετικής απορρόφησης, επιτυγχάνεται και διαφορετικό βάθος διείσδυσης του φωτός. Έτσι καθορίζεται και διαφορετική ενεργή περιοχή των υμενίων, η οποία συμμετέχει στη δημιουργία φωτορεύματος. Κατόπιν, εφαρμόζοντας διαφορετικούς μηχανισμούς αποτελεσματικής ροής φωτοφορέων, προσπαθούμε να αναπαράγουμε τα πειραματικά αποτελέσματα θεωρητικά. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να προσδιορίσουμε τον πιθανό μηχανισμό δημιουργίας φωτοφορέων, καθώς και να αποσαφηνίσουμε τις βασικές παραμέτρους που καθορίζουν τα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος. Τελικά επιλέγεται εκείνος ο μηχανισμός παραγωγής φωτοφορέων, ο οποίος αναπαράγει βέλτιστα τα πειραματικά φάσματα και ταυτόχρονα είναι συμβατός με τα αποτελέσματα από τη περίθλαση των ακτίνων-*X* (*XRD*).

3.2 Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων

Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων πεντακενίου χαρακτηρίστηκαν από μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας και ανάκλασης, με το δείγμα να βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος και έτσι προσδιορίστηκε ο απόλυτος συντελεστής απορρόφησης, a . Συνήθως προσδιορίζεται ο σχετικός συντελεστής απορρόφησης, όμως στην ανάλυση μας είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την τιμή του απόλυτου a . Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε το φως λάμπας αλογόνου ισχύος $100W$, το οποίο διαπερνούσε αρχικά ένα μονοχρωμάτορα (*Corner Stone 1/8m*), κατόπιν τα κατάλληλα φίλτρα και τέλος διαμορφωνόταν σε διακοπτόμενο φως συχνότητας $273Hz$, μέσω ενός κατάλληλου περιστρεφόμενου δίσκου από μικρό ηλεκτρικό κινητήρα σταθερών στροφών (*chopper*). Η δέσμη που πρόεκυπτε εστιαζόταν μέσω συστήματος φακών και κατόπτρων πάνω στο δείγμα φωτίζοντας μια μικρή περιοχή του δείγματος (περίπου $2x2mm$). Οι δέσμες του διαπερνόμενου και ανακλώμενου φωτός συλλέγονταν από έναν ανιχνευτή πυριτίου (**Σχήμα 2.12**).

Αμέσως μετά τη μέτρηση της οπτικής απορρόφησης το δείγμα τοποθετείται σε θάλαμο οπτικού κρουστάτη υπό κενό περίπου της τάξης των $3x10^{-3}Torr$ για τον χαρακτηρισμό των φωτοηλεκτρικών ιδιοτήτων. Αυτό γινόταν ώστε το δείγμα να μην εκτεθεί πολύ χρόνο στις συνθήκες του περιβάλλοντος. Το διακοπτόμενο φως του μονοχρωμάτορα διαμορφωνόταν στη συχνότητα $12Hz$ και κατόπιν εστιαζόταν στο δείγμα που είχε τοποθετηθεί στον κρουστάτη. Στην περίπτωση αυτή ο φωτισμός εστιαζόταν στο δείγμα επικαλύπτοντας και τα δυο επιφανειακά ηλεκτρόδια. Το φωτόρευμα που προέκυπτε ενισχυόταν μέσω ενισχυτή ρεύματος και μετριοταν με τη χρήση της τεχνικής που βασίζεται στην μέτρηση του διαμορφωμένου φωτορεύματος που προκύπτει από το διακοπτόμενο φωτισμό (*phase-sensitive detection*). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήσαμε έναν ψηφιακό *lock-in* ενισχυτή (*Stanford Research Systems, SR830*), ενώ το σήμα από το μηχανισμό που δημιουργούσε το διακοπτόμενο φως (*chopper*) λειτουργούσε ως σήμα αναφοράς στην κατάλληλη είσοδο του *lock-in* ενισχυτή. Η απόλυτη προσπίπτουσα ροή φωτονίων F_0 στο δείγμα, προσδιορίστηκε από μία βαθμονομημένη δίοδο πυριτίου (*Newport*

918D-UV-OD3), η οποία παρέχει την απόλυτη ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η δομή των υμενίων πεντακενίου -ποικίλου πάχους- χαρακτηρίστηκε από τη μέθοδο *XRD* που εφαρμόστηκε στην συμμετρική περιοχή ανάκλασης $\theta-2\theta$, ενώ τα φάσματα προέκυψαν χρησιμοποιώντας ακτινοβολία *CuK α* .

3.3 Αποτελέσματα

A. Δομικές Ιδιότητες

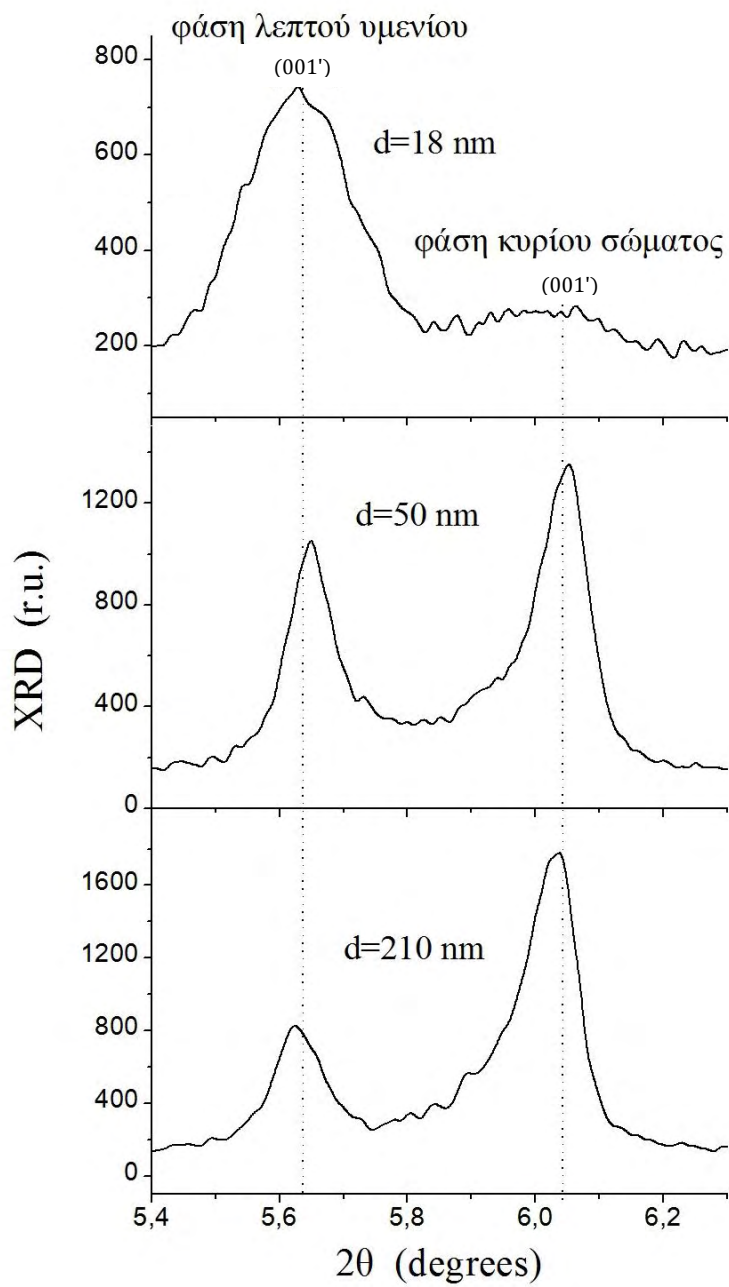
Σημαντικές πληροφορίες που αφορούν τις δομικές ιδιότητες των υμενίων πεντακενίου που έχουν εναποτεθεί πάνω σε γυάλινα υποστρώματα μας παρέχει η ανάλυση των *XRD* φασμάτων. Τυπικά παραδείγματα *XRD* φασμάτων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.1**. Εκεί φαίνονται ζεύγη κορυφών με δείκτες (001) και (001'), τα οποία αποδίδονται σε ανακλάσεις διαφορετικής κατακόρυφης περιοδικότητας του πλέγματος. Το γεγονός αυτό είναι τυπικό για υμένια πεντακενίου και υποδεικνύει την ύπαρξη δύο κρυσταλλογραφικών φάσεων [21]. Οι κορυφές (001) αποδίδονται στην λεγόμενη «**φάση κυρίου σώματος (*bulk phase*)**» [118], η οποία παρατηρείται στο κρυσταλλικό πεντακένιο και συνήθως κυριαρχεί σε υμένια μεγάλου πάχους, στα οποία η εναπόθεση πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασίες υποστρώματος υψηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου. Η φάση κυρίου σώματος χαρακτηρίζεται από κατακόρυφη περιοδικότητα 14.5Å. Οι κορυφές (001') αποδίδονται σε μια διαφορετική φάση η οποία εμφανίζεται μόνο σε υμένια που το πεντακένιο έχει εναποτεθεί με εξάχνωση [21]. Η φάση αυτή παρουσιάζει υψηλότερη κατακόρυφη περιοδικότητα, 15.4Å, και είναι γνωστή σαν «**φάση λεπτού υμενίου (*thin film phase*)**». Η πολυκρυσταλλικότητα των υμενίων πεντακενίου παρουσιάζεται και αποδεικνύεται και στις φωτογραφίες *AFM* και *SEM* του **Σχήματος 3.4**.

Το **Σχήμα 3.2** παρουσιάζει την εξάρτηση του λόγου $I_{001'}/I_{001}$ από το πάχος d . Μπορούμε να παρατηρήσουμε την ένταση $I_{001'}$ της πρώτης τάξης κορυφής περίθλασης της φάσης λεπτού υμενίου σε σχέση με αυτή της φάσης

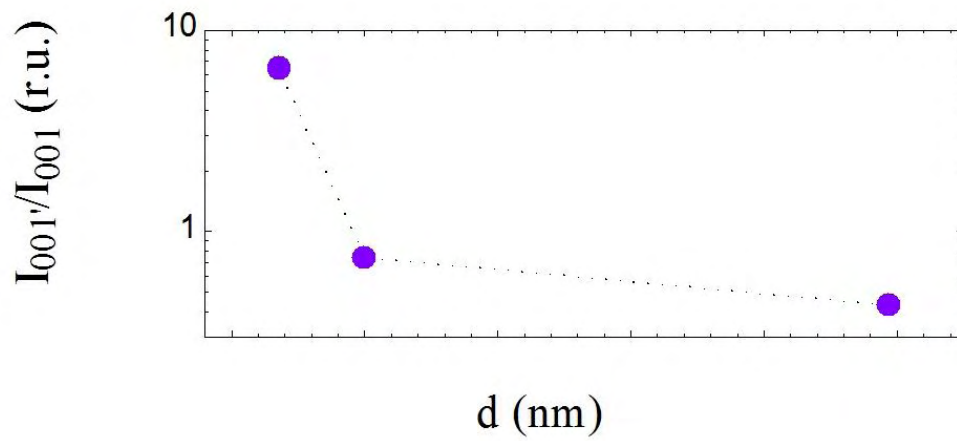
κυρίου σώματος I_{001} . Όπως φαίνεται, στα υμένα πεντακενίου που εναποτέθηκαν σε γυάλινα υποστρώματα σε θερμοκρασία δωματίου, η φάση λεπτού υμενίου κυριαρχεί σε υμένα με πάχος λιγότερο από $50nm$. Ειδικότερα, το πιο λεπτό μας δείγμα ($d = 18nm$) ουσιαστικά αποτελείται μόνο από τη φάση λεπτού υμενίου, με αμελητέα συνεισφορά από τη φάση κυρίου μέρους ($I_{001'}/I_{001} \gg 1$) Εκτός του δείγματος αυτού, σε όλα τα υπόλοιπα αναπτύσσεται και η φάση κυρίου μέρους, ενώ από πάχος μεγαλύτερο από $50nm$ αρχίζει να υπερέχει η φάση κυρίου μέρους έναντι της φάσης λεπτού υμενίου ($I_{001'}/I_{001} < 1$).

Το **Σχήμα 3.3** παρουσιάζει την εξάρτηση του μισού εύρους στα μισά μέγιστα (*Half Width at Half Maxima, HWHM*), $W_{001'}$ και W_{001} , από το πάχος d , της πρώτης τάξης κορυφής περίθλασης της φάσης λεπτού υμενίου σε σχέση με αυτή της φάσης κυρίου μέρους, αντίστοιχα. Η κορυφή ($001'$) που αντιστοιχεί στην φάση λεπτού υμενίου εμφανίζεται σχετικά πιο ευρεία στο λεπτότερο υμένιο ($d = 18nm$) παρουσιάζοντας το υψηλότερο πλάτος $W_{001'}$. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει μία επιπλέον δομική διαταραχή η οποία μπορεί να αποδοθεί σε ένα μείγμα διαφορετικών δομών [117]. Η φάση λεπτού υμενίου δημιουργείται εξαιτίας του υποστρώματος και συνήθως κυριαρχεί σε υμένα σχετικά λεπτότερα από ένα κρίσιμο πάχος, το οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία του υποστρώματος [117, 119, 120].

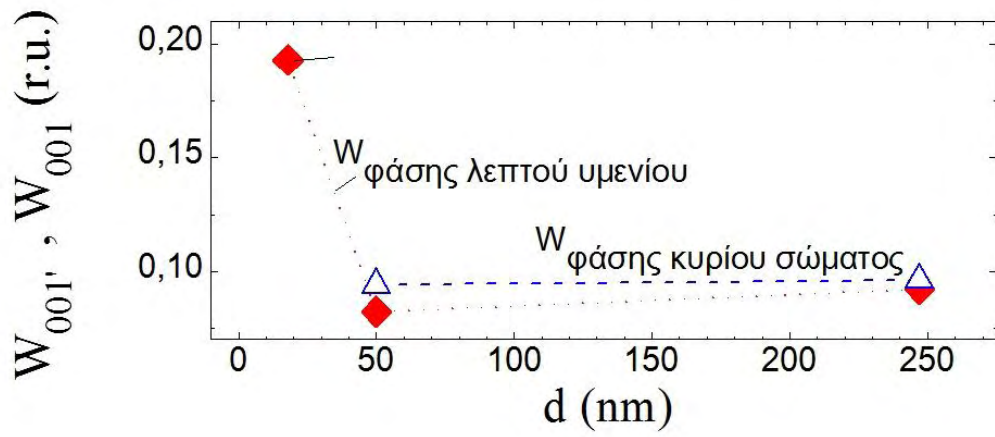
Η σχετικά υψηλότερη κατακόρυφη περιοδικότητα της δομής της φάσης λεπτού υμενίου έχει να κάνει με τις σχετικά πιο ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις [120]. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί και με την παρατηρούμενη μείωση του διαχωρισμού *Davydon* ΔE , στα πιο λεπτά υμένα (**Σχήμα 3.6**) που βρέθηκε από την οπτική απορρόφηση.



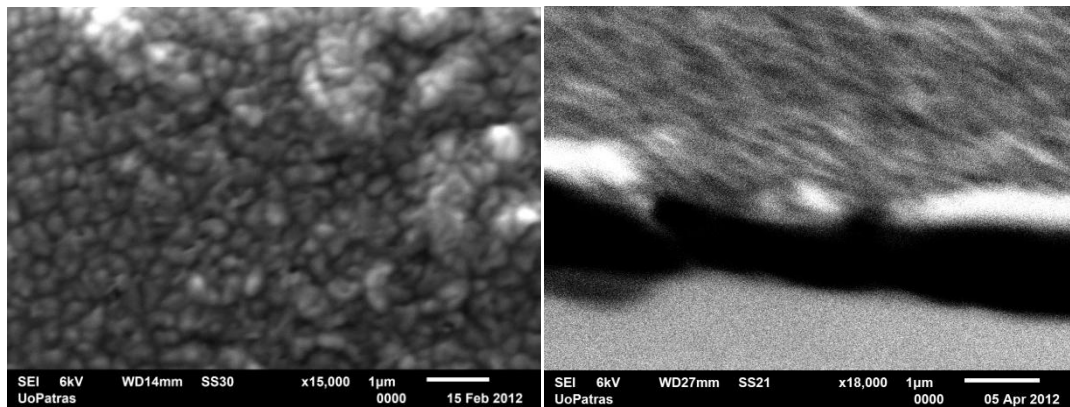
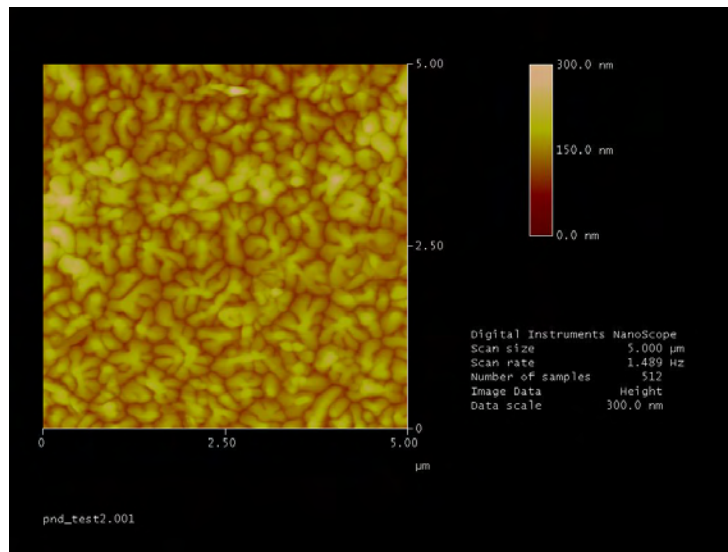
Σχήμα 3.1: Τυπικά παραδείγματα *XRD* φασμάτων για υμένια πεντακενίου με πάχη $d = 18, 50, 210 \text{ nm}$.



Σχήμα 3.2: Εξάρτηση του λόγου $I_{001'}/I_{001}$ της έντασης της πρώτης τάξης κορυφής περίθλασης της φάσης λεπτού υμενίου σε σχέση με αυτή της φάσης κυρίου σώματος, από το πάχος υμενίου d .



Σχήμα 3.3: Εξάρτηση του μισού εύρους στα μισά μέγιστα, $W_{001'}$ (διαμάντια) και W_{001} (τρίγωνα), της πρώτης τάξης κορυφής περίθλασης της φάσης λεπτού υμενίου και της φάσης κυρίου μέρους, αντίστοιχα, από το πάχος υμενίου, d . Οι διακεκομμένες γραμμές λειτουργούν σαν οδηγό.

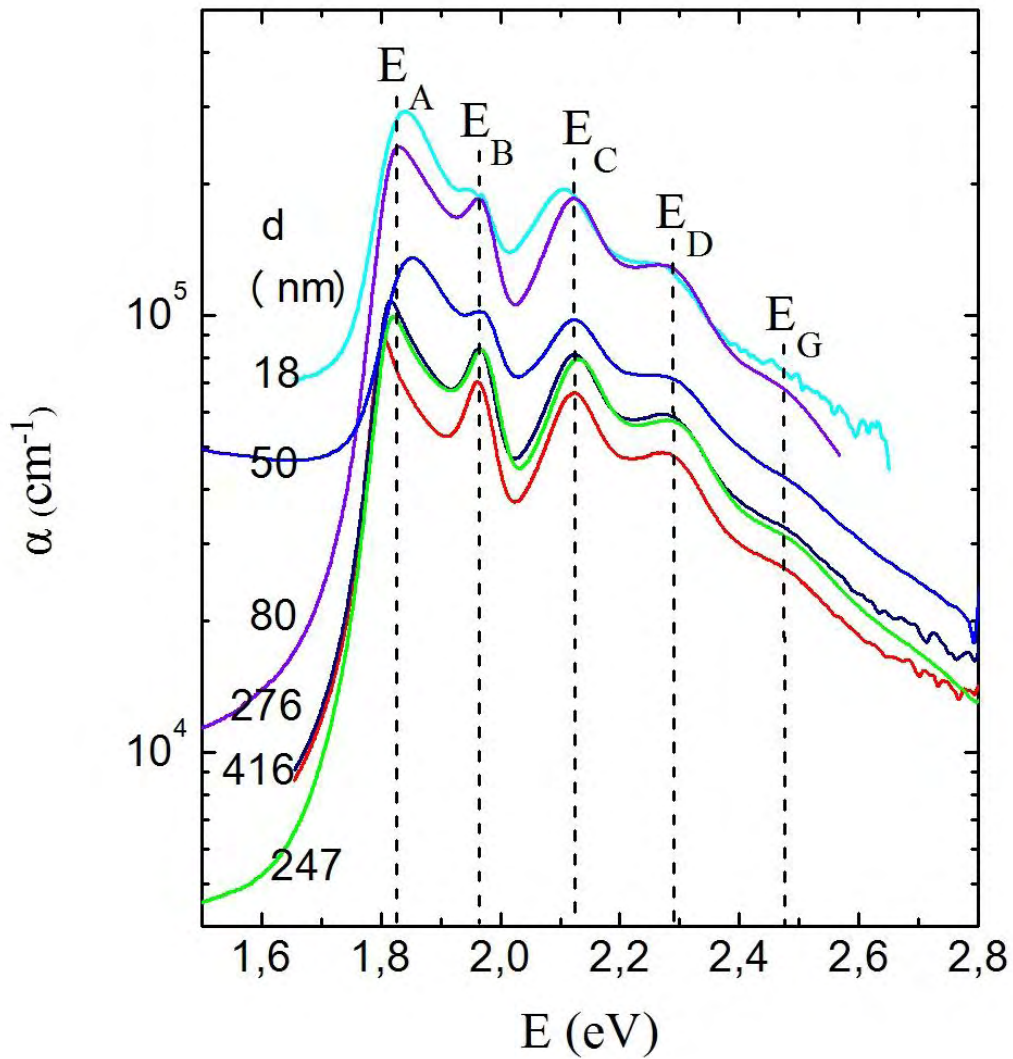


Σχήμα 3.4: Φωτογραφίες *AFM* (πάνω) και *SEM* (κάτω) υμενίων πεντακενίου, όπου φαίνεται η πολυκρυσταλλικότητά τους. Επίσης, μπορούμε να διακρίνουμε την δενδροειδή μορφή των κρυστάλλων με μέγεθος $\sim 1\mu\text{m}$. Στην δεύτερη φωτογραφία του *SEM* (κάτω δεξιά) φαίνεται το προφίλ του πάχους του υμενίου.

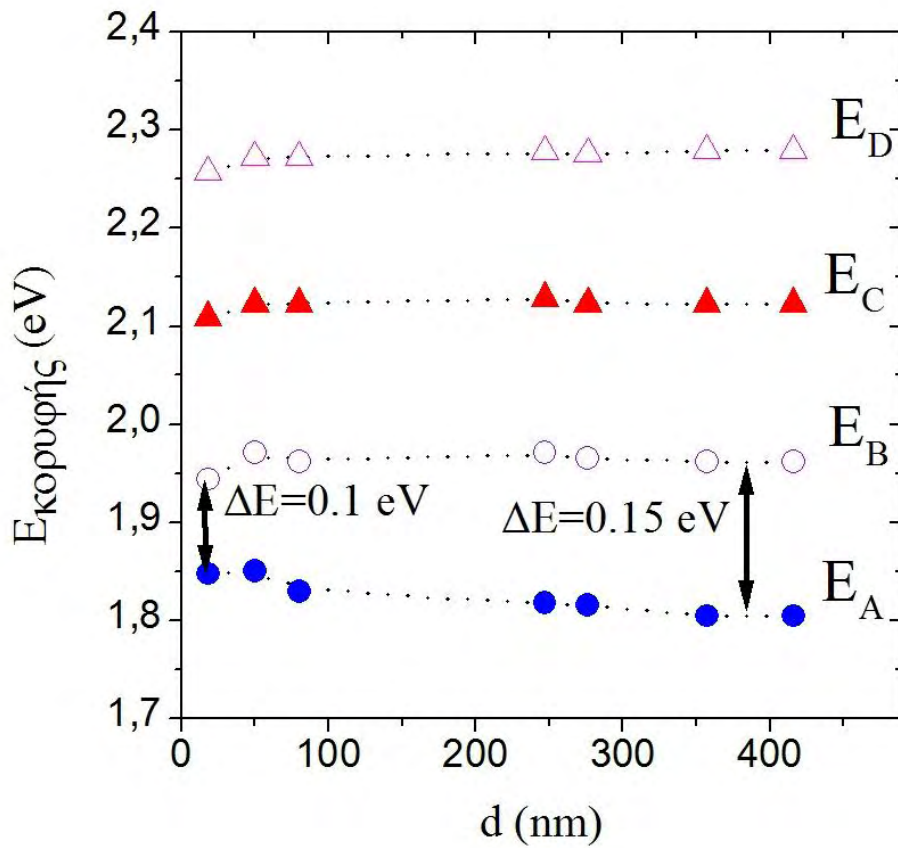
B. Οπτικές Ιδιότητες

Στο **Σχήμα 3.5** παρουσιάζεται η εξάρτηση του συντελεστή οπτικής απορρόφησης α από την ενέργεια φωτονίων, για υμένα πεντακενίου διαφορετικού πάχους (d), τα οποία και αναγράφονται. Μια γενική τάση που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι σε όλο το εύρος των ενεργειών φωτονίων η απόλυτη τιμή του α παρουσιάζεται σχετικά μικρότερη στα πιο παχιά δείγματα σε σχέση με τα πιο λεπτά. Στις καμπύλες απορρόφησης που προέκυψαν, εμφανίζονται τέσσερα μέγιστα στην περιοχή ενεργειών: $E_A = 1.80-1.85eV$, $E_B = 1.94-1.97eV$, $E_C = 2.11-2.13eV$ και $E_D = 2.26-2.28eV$, οι οποίες είναι τυπικές για υμένα πεντακενίου [114]. Επίσης, αξίζει να αναφέρουμε την συστηματική εμφάνιση ενός ασθενικής έντασης "ώμου", περίπου στην ενέργεια $E_G = 2.4-2.6eV$, σε όλα τα φάσματα απορρόφησης. Ο χαρακτηριστικός αυτός "ώμος" συναντάται και στην διεθνή βιβλιογραφία και θα σχολιαστεί παρακάτω.

Στο **Σχήμα 3.6** παρουσιάζονται αυτά τα μέγιστα σαν συνάρτηση του πάχους των δειγμάτων d . Τα δύο μέγιστα στις μικρότερες ενέργειες φωτονίου E_A και E_B , συνήθως αποδίδονται στο λεγόμενο ζεύγος *Davydon* (*Davydon doublet*), μέσω της απορρόφησης ενός μονήρους (*singlet*) εξιτονίου [115, 116]. Τα δύο άλλα μέγιστα, στις υψηλότερες ενέργειες φωτονίων E_C και E_D , αποδίδονται σε εξιτόνια μεταφοράς φορτίου [51]. Η διαφορά ενέργειας ΔE , που ορίζεται ως $\Delta E = E_A - E_B$, του ζεύγους *Davydon* αποτελεί ένα μέτρο της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων. Το ΔE παρατηρούμε πως μειώνεται από 0.15 σε 0.10eV όσο μειώνεται και το d (**Σχήμα 3.6**), κάτι που συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με τη διεθνή βιβλιογραφία [117]. Η μείωση αυτή συμβαίνει κυρίως σε υμένα λεπτότερα των 80nm και προκύπτει από μία μικρή μετατόπιση προς το μπλε και προς το κόκκινο των κορυφών E_A και E_B αντίστοιχα. Βασιζόμενοι σε αυτή την παρατήρηση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μειώνονται στα πιο λεπτά υμένα, με αποτέλεσμα η δομή τους να διαφέρει από τη δομή των πιο παχίων υμενίων. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τις *XRD* μετρήσεις (βλ. Κεφάλαιο A: Δομικές Ιδιότητες).



Σχήμα 3.5: Φάσματα συντελεστή οπτικής απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας φωτονίου, για διάφορα πάχη υμενίων πεντακενίου, d . Οι τιμές ενεργειών E_A , E_B , E_C και E_D υποδεικνύουν τις μέγιστες ενέργειες των κύριων ζωνών απορρόφησης. Η τιμή E_G ($2.4 - 2.6\text{eV}$) υποδεικνύει τον χαρακτηριστικό "ώμο" του φάσματος.



Σχήμα 3.6: Εξάρτηση των ενεργειών E_A , E_B , E_C και E_D που αντιστοιχούν στα μέγιστα τιμών της απορρόφησης των κύριων ζωνών απορρόφησης των φασμάτων οπτικής απορρόφησης από το πάχος των υμενίων, d . Το ΔE δηλώνει τον διαχωρισμό *Davydon* των ενεργειακών μεγίστων E_A , και E_B . Οι διακεκομμένες γραμμές λειτουργούν σαν οδηγό για το μάτι.

Γ. Απόκριση Φωτορεύματος

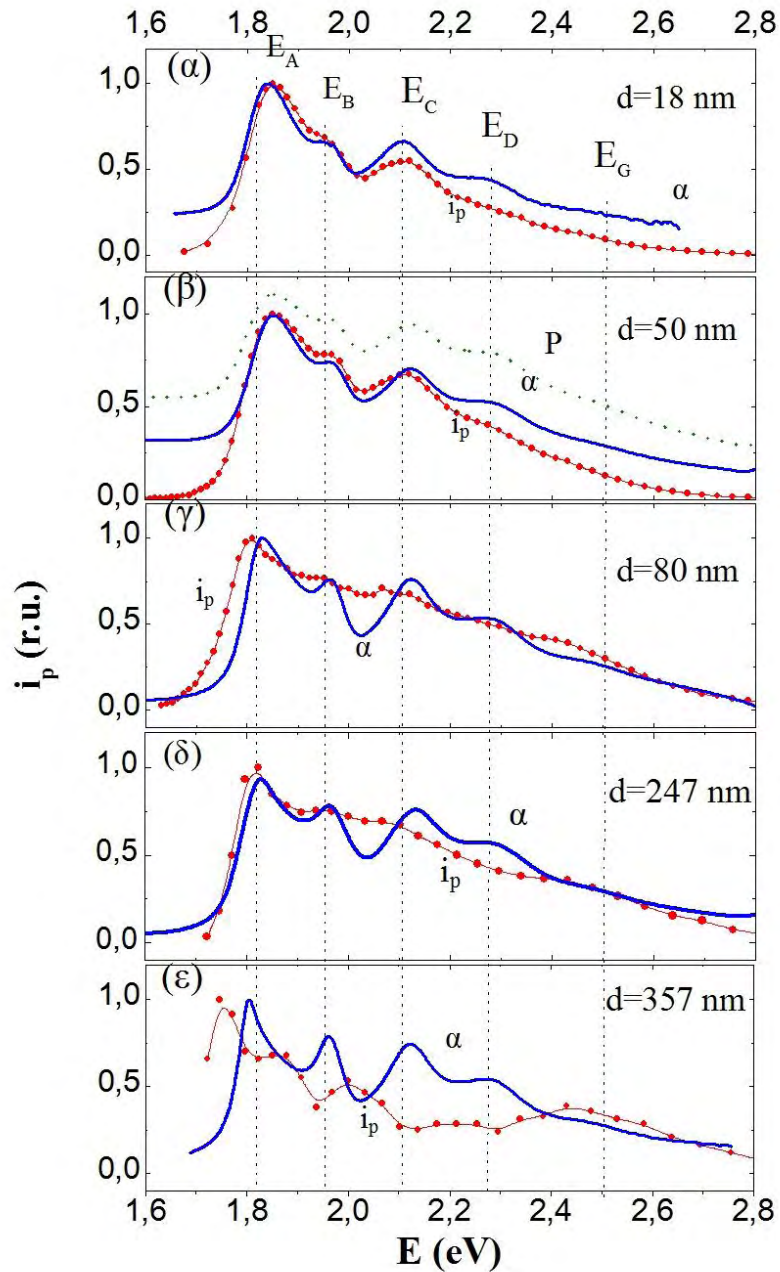
Στο **Σχήμα 3.7** μπορούμε να δούμε το φωτόρευμα i_p σαν συνάρτηση της ενέργειας φωτονίου για υμένια πεντακενίου διαφορετικού πάχους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα οπτικής απορρόφησης. Για λόγους καλύτερης σύγκρισης όλα τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν στο αντίστοιχο πρώτο μέγιστο, κοντά στο E_A . Όπως φαίνεται από τα **Σχήματα 3.7(α)** και **3.7(β)**, τα φάσματα i_p των λεπτότερων δειγμάτων $d = 18nm$ και $d = 50nm$, παρουσιάζουν μέγιστη και ελάχιστη απόκριση περίπου στις ίδιες ενέργειες φωτονίου για τις οποίες η οπτική απορρόφηση παρουσιάζει μέγιστες και ελάχιστες τιμές, αντίστοιχα. Έτσι, είναι ασφαλές να συμπεράνουμε ότι το φωτόρευμα μπορεί να διεγερθεί από όλες τις οπτικές μεταβάσεις που συμβαίνουν στις κύριες οπτικές ζώνες απορρόφησης γύρω από τα E_A , E_B , E_C και E_D . Δηλαδή, το φάσμα της απόκρισης του φωτορεύματος συμφωνεί με το αντίστοιχο φάσμα της οπτικής απορρόφησης. Η συμπεριφορά αυτή αποκαλείται «**συμβατική απόκριση (symbatic response)**». Μια παρόμοια συμπεριφορά έχει επίσης αναφερθεί από τους *Gajewski et. al.* [110] και *Fraboni et. al.* [109] σε μετρήσεις απόκρισης φωτορεύματος για υμένια πεντακενίου μικρού πάχους $d = 50nm$, η εναπόθεση των οποίων έγινε πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 .

Τα φάσματα φωτορεύματος i_p των υμενίων με πάχος $d = 80nm$ και $d = 247nm$ που παρουσιάζονται στα **Σχήματα 3.7(γ)** και **3.7(δ)** αντίστοιχα, παρουσιάζουν μια συμπεριφορά χωρίς την παρουσία κάποιου ιδιαίτερου χαρακτηριστικού. Παρατηρούμε ότι η έναρξη της εμφάνισης του φωτορεύματος συμβαίνει σε ελαφρώς μικρότερες ενέργειες των $1.83eV$, η οποία αντιστοιχεί στην έναρξη της εμφάνισης της οπτικής απορρόφησης. Επιπλέον, παρατηρείται πως οι ευκρινείς κορυφές που παρατηρούνται για ενέργειες μεγαλύτερες του $1.83eV$ στα δείγματα μικρότερου πάχους φαίνεται να έχουν εξαλειφθεί.

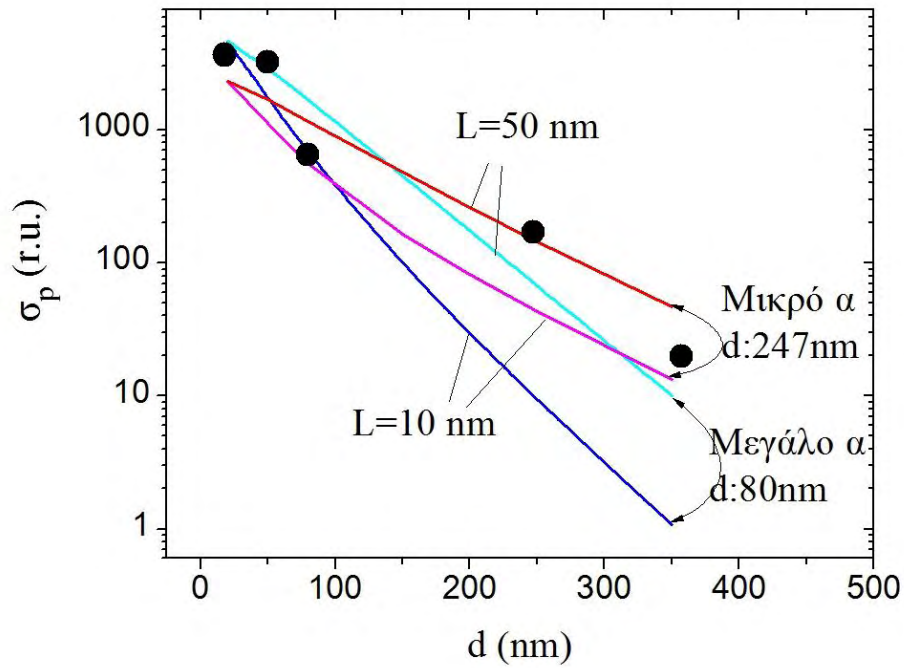
Το φάσμα του φωτορεύματος i_p του παχύτερου υμενίου, με πάχος $d = 357nm$ στο **Σχήμα 3.7(ε)**, παρουσιάζει μέγιστα και ελάχιστα τα οποία είναι μετατοπισμένα έτσι ώστε να είναι σε αντίθετη φάση σε σχέση με τα αντίστοιχα μέγιστα και ελάχιστα του φάσματος απορρόφησης. Δηλαδή, το μέγιστο φωτόρευμα εμφανίζεται σε ενέργειες φωτονίων με ελάχιστη τιμή συντελεστή απορρόφησης, ενώ το ελάχιστο φωτόρευμα εμφανίζεται σε ενέργειες φωτονίων

με μέγιστη τιμή συντελεστή απορρόφησης. Αυτή η αντισυμμετρική συμπεριφορά παρατηρείται συχνά σε φάσματα φωτορεύματος οργανικών ημιαγωγών και συζευγμένων πολυμερών και είναι γνωστή ως «αντιβατική απόκριση (*antibatic response*)» [98, 107, 111, 121-123]. Η συμπεριφορά αυτή αποκαλείται και εσωτερικό φαινόμενο φίλτρου (*inner filter effect*) και θεωρείται υπεύθυνη για την εξάλειψη του φωτορεύματος στην υψηλή απορρόφηση. Αντιβατική απόκριση έχει επίσης παρατηρηθεί σε φάσματα φωτορεύματος σχετικά παχιών υμενίων τετρακενίου και πεντακενίου [124].

Στο **Σχήμα 3.8** παρουσιάζεται η τιμή της φωτοαγωγιμότητας σ_p που έχει μετρηθεί σε μια καθορισμένη τιμή μήκους κύματος $630nm$ και έχει κανονικοποιηθεί στην αντίστοιχη τιμή που μετριέται στο δείγμα με το μικρότερο πάχος d , σαν συνάρτηση του πάχους d (κλειστοί κύκλοι). Ένα γενικό συμπέρασμα που μπορούμε να εξάγουμε είναι ότι η φωτοαγωγιμότητα σ_p μειώνεται όσο αυξάνεται το πάχος d .



Σχήμα 3.7: Σύγκριση φασμάτων φωτόρευματος i_p (συνεχείς γραμμές με κύκλους) και οπτικής απορρόφησης α (συνεχείς γραμμές) συναρτήσεως της ενέργειας φωτονίων για υμένια πεντακενίου διαφορετικού πάχους. Για λόγους καλύτερης σύγκρισης όλα τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν στο αντίστοιχο πρώτο μέγιστο, κοντά στο E_A . Το φάσμα P (διακεκομμένη γραμμή) προέκυψε από την **Σχέση (3.3)** για τιμές α όπως προέκυψαν από το δείγμα με πάχος $50nm$ και παρατίθεται (β) για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 3.8: Εξάρτηση της τιμής της φωτοαγωγιμότητας σ_p που έχει κανονικοποιηθεί στην αντίστοιχη τιμή που μετρείται στο δείγμα με το μικρότερο πάχος d , σαν συνάρτηση του πάχους d , όπως προέκυψαν από τα πειράματα (κύκλοι) και από τις προσομοιώσεις των προτύπων (γραμμές) για σταθερή τιμή μήκους κύματος $\lambda = 630nm$. Οι τιμές της φωτοαγωγιμότητας για τις προσομοιώσεις προέκυψαν από τις **Σχέσεις (3.1) - (3.3)** και **(3.5)** για τις υψηλές και χαμηλές τιμές του a των δειγμάτων με πάχος 80 και 247nm αντίστοιχα.

Δ. Κανονικοποιημένα Φάσματα Απόκρισης Φωτορεύματος

Τα φάσματα φωτορεύματος του **Σχήματος 3.7** αναφέρονται σε μετρήσεις φωτορεύματος χωρίς διόρθωση της εξάρτησης από το μήκος κύματος της έντασης F_0 της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για μια ποιοτικότερη ανάλυση τα φάσματα i_p κανονικοποιούνται στη τιμή της ροής φωτονίων, F_{en} , η οποία διεισδύει στο εσωτερικό του υμενίου και υπολογίζεται από τη σχέση $F_{en} = F_0(1-R)$. Το R αντιπροσωπεύει την μετρούμενη ανάκλαση της πάνω επιφάνειας του υμενίου. Τα κανονικοποιημένα φάσματα i_p / F_{en} παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.9** σε αυθαίρετες μονάδες, με σκοπό να συγκρίνουμε πως μεταβάλλονται τα φάσματα της απόκρισης του φωτορεύματος από το πάχος των υμενίων d . Είναι εύκολα κατανοητό ότι το πάχος των υμενίων αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στα φάσματα απόκρισης του φωτορεύματος και αυτό πιθανότατα σχετίζεται με τον μικροσκοπικό μηχανισμό παραγωγής φωτοφορέων.

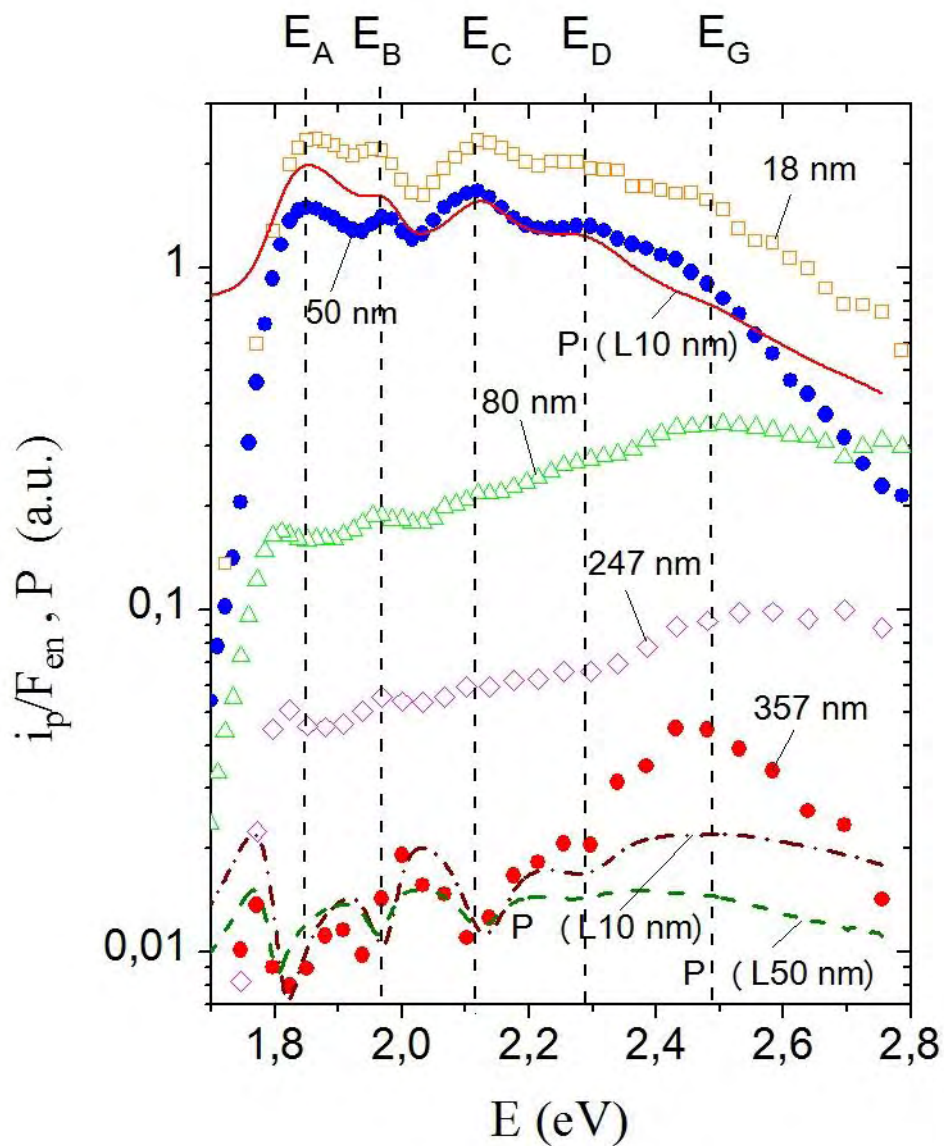
Όπως μπορούμε να δούμε από το **Σχήμα 3.9**, για τα πιο λεπτά υμένια με πάχος $d = 18nm$ και $d = 50nm$ που παρουσιάζουν συμβατική απόκριση, τα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος παρουσιάζουν μία δομή με μέγιστα περίπου στις ενέργειες φωτονίων E_A , E_B , E_C και E_D των αντιστοίχων κορυφών της οπτικής απορρόφησης, οι οποίες συνήθως αποδίδονται σε εξιτονικές μεταβάσεις.

Στο **Σχήμα 3.9** παρατηρούμε επίσης μέγιστα και ελάχιστα στην απόκριση φωτορεύματος των δειγμάτων με πάχος $d = 357nm$, στις ενέργειες όμως φωτονίων όπου η οπτική απορρόφηση παρουσιάζει αντίστοιχα ελάχιστα και μέγιστα. Η συμπεριφορά αυτή χαρακτηρίστηκε και πιο πριν ως αντιβατική συμπεριφορά.

Στα υμένια μέσου πάχους $d = 80nm$ και $d = 247nm$ τα φάσματα i_p / F_{en} παρουσιάζονται πρακτικά χωρίς να εμφανίζουν κάποιο αξιοπρόσεκτο χαρακτηριστικό όσον αφορά τις κορυφές τους και αποτελούν το μεταβατικό στάδιο μεταξύ συμβατικής και αντιβατικής απόκρισης.

Για υμένια με πάχος $d > 50nm$ ο λόγος i_p / F_{en} γίνεται σχετικά μικρός στην περιοχή $1.7-2.2eV$ όπου παρατηρείται και η υψηλότερη οπτική απορρόφηση. Σε αυτά τα υμένια, η υψηλότερη απόκριση φωτορεύματος εμφανίζεται σε υψηλότερες ενέργειες φωτονίων περίπου στο $E_G = 2.5eV$, όπου τα φάσματα οπτικής απορρόφησης παρουσιάζουν χαμηλή απορρόφηση και τον ασθενικό ώμο. Αυτός ο ώμος μπορεί να οφείλεται σε οπτικές μεταβάσεις που δεν είναι τόσο φανερές στο φάσμα απορρόφησης αλλά εμφανίζονται στη διαδικασία παραγωγής φορέων στα πιο παχιά δείγματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία φωτοφορέων μέσω της ενδογενούς διαδικασίας που προκύπτει από οπτικές μεταβάσεις μέσα στο χάσμα *HOMO-LUMO*, το οποίο συνήθως αναμένεται να είναι πάνω από τα $2.2eV$ [49].

Η διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ λεπτών και παχιών δειγμάτων στα φάσματα i_p / F_{en} και για ενέργειες μικρότερες από $2.5eV$ υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός παραγωγής φωτοφορέων που θα κυριαρχήσει εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος των υμενίων. Σε αυτή τη φασματική περιοχή, ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης παρουσιάζει ισχυρή ενεργειακή εξάρτηση, η οποία χαρακτηρίζει τις εξιτονικές μεταβάσεις. Παρόλα αυτά, δεν είναι εφικτός από τα αποτελέσματα αυτά ένας σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στην ενδογενή και στην εξωγενή παραγωγή φωτοφορέων. Για το λόγο αυτό επιχειρούμε μια πιο λεπτομερή ανάλυση παρακάτω.



Σχήμα 3.9: Εξάρτηση της απόκρισης του φωτορεύματος i_p / F_{en} από την ενέργεια φωτονίων. Τα φάσματα P προέκυψαν από την **Σχέση (3.5)** για το δείγμα με $d = 50nm$ και υποθέτοντας $L = 10nm$ (συνεχής γραμμή) και για το δείγμα με $d = 357nm$ και υποθέτοντας $L = 10nm$ (διακεκομμένη γραμμή) και παρατίθενται για λόγους σύγκρισης.

3.4 Ανάλυση Φασμάτων Απόκρισης Φωτορεύματος

A. Δημιουργία Φωτορεύματος και Διείσδυση του Φωτός στα Υμένια

Υποθέτουμε ότι η δημιουργία του φωτορεύματος μέσω ευκίνητων φωτοφορέων, πραγματοποιείται σε ολόκληρο τον όγκο του υμενίου. Αυτό επιτυγχάνεται είτε απευθείας μέσω ενδογενών οπτικών μεταβάσεων κατά μήκος του *HOMO-LUMO* χάσματος, είτε με την εξωγενή διαδικασία, μέσω διέγερσης εξιτονίων από το φως, τα οποία τελικά διασπώνται σε ευκίνητους φωτοφορείς. Τότε, η φωτοαγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \eta e \mu \tau G \quad (3.1)$$

όπου $\mu \tau$ το γινόμενο ευκινησίας χρόνου ζωής, e το ηλεκτρονικό φορτίο, G ο αριθμός των απορροφημένων φωτονίων ανά μονάδα όγκου υμενίου και η η απόδοση δημιουργίας ευκίνητων φωτοφορέων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση της εξωγενούς δημιουργίας φωτοφορέων, η απόδοση η αντιστοιχεί στο γινόμενο $\eta = \eta_e \eta_g$, όπου η_e η απόδοση δημιουργίας εξιτονίων και η_g η απόδοση διάσπασης των εξιτονίων σε ευκίνητους φωτοφορείς, οι οποίοι δεν παίρνουν μέρος στη διαδικασία επανασύνδεσης. Το μέγεθος G δίνεται από τη σχέση:

$$G = \frac{F_0 (1 - R)}{d} P \quad (3.2)$$

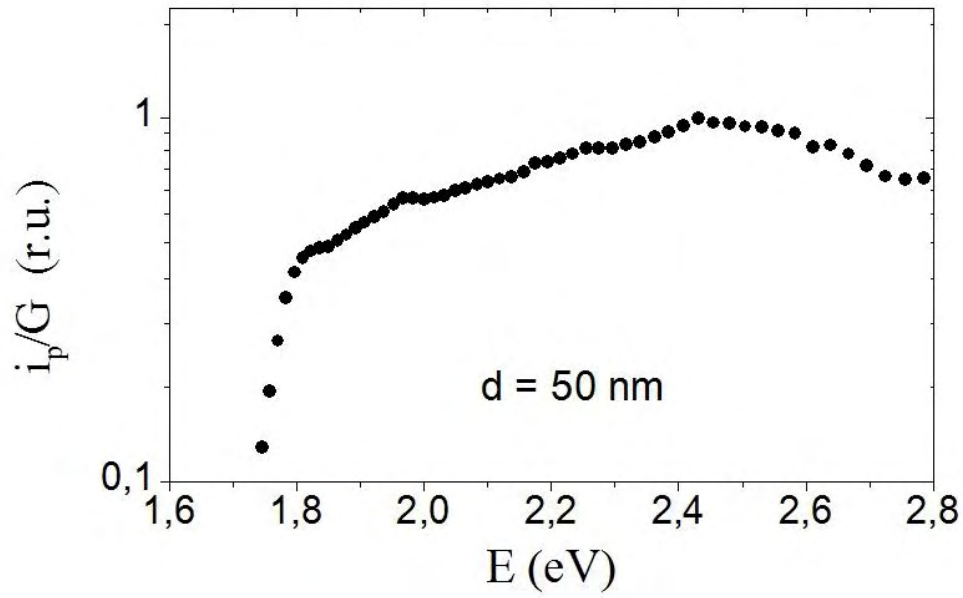
όπου το P δίνεται από τη σχέση:

$$P = \int_0^d \alpha \exp(-ax) dx = 1 - \exp(-ad) \quad (3.3)$$

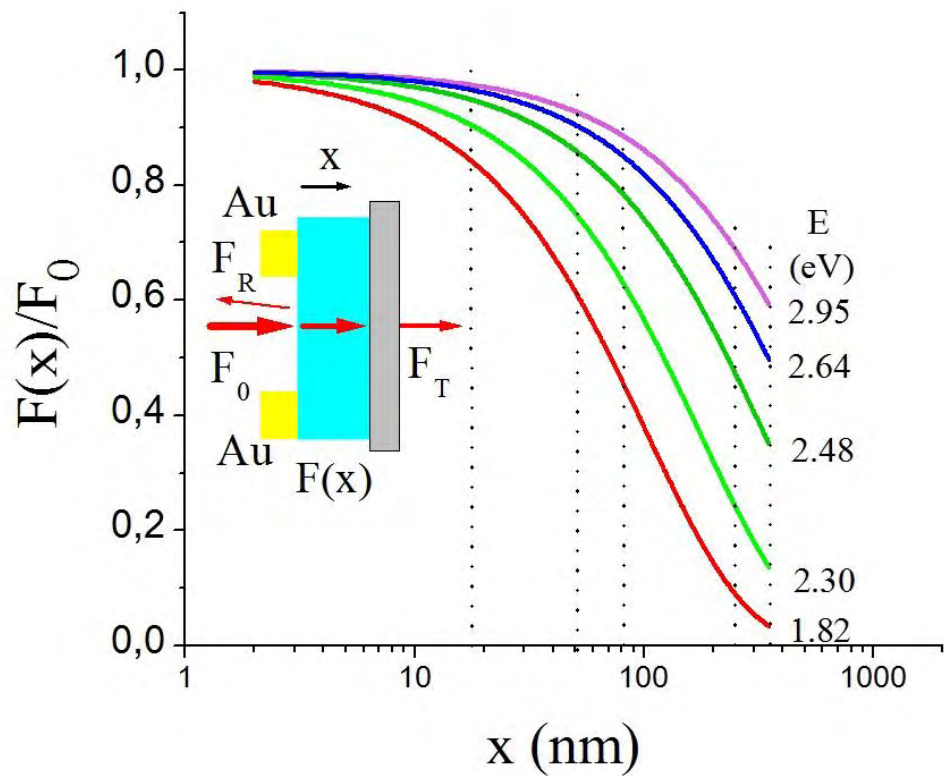
Η **Σχέση (3.3)** προκύπτει υποθέτοντας ότι η δημιουργία ευκίνητων φωτοφορέων συμβαίνει από την απορρόφηση του φωτός σε ολόκληρο το πάχος του υμενίου και ότι ο αριθμός των απορροφημένων φωτονίων σε εύρος βάθους στην περιοχή από x έως $x+dx$ από την ελεύθερη επιφάνεια στην οποία προσπίπτει το φως, δίνεται από το γινόμενο $F_0(1-R)a \exp(-ax)dx$. Σύμφωνα με τη **Σχέση (3.3)** η παράμετρος P παρουσιάζει μια πολύ ισχυρή εξάρτηση από την ενέργεια των φωτονίων λόγω της ισχυρής ενεργειακής εξάρτησης του a . Ένα παράδειγμα τέτοιας εξάρτησης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.7(β)** (διακεκομμένη γραμμή), για υμένιο πάχους $d = 50nm$, όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το φάσμα P το οποίο υπολογίζεται από την **Σχέση (3.3)**, πρακτικά συμβαδίζει με το φάσμα του a . Εφόσον στα λεπτά υμένια ($d = 18nm$ και $d = 50nm$) η ενεργειακή εξάρτηση του i_p (**Σχήματα 3.7(α)** και **3.7(β)**) και του λόγου i_p / F_{en} (**Σχήμα 3.9**) ακολουθεί την αντίστοιχη εξάρτηση του a , τότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η εμφάνιση μεγίστων και ελαχίστων στα φάσματα φωτορεύματος καθώς και η συμβατική απόκριση των φασμάτων φωτορεύματος και απορρόφησης προκύπτουν βασικά από την εξάρτηση της παραμέτρου P της **Σχέσης (3.3)** από την ενέργεια φωτονίων. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί αν κανονικοποιήσουμε το φωτόρευμα στο ρυθμό παραγωγής φορέων G , που υπολογίζεται από τις **Σχέσεις (3.2)** και **(3.3)**. Ένα τυπικό παράδειγμα κανονικοποιημένου φάσματος i_p / G για λεπτό υμένιο ($d = 50nm$) φαίνεται στο **Σχήμα 3.10**. Το φάσμα αυτό δείχνει μια "ομαλή" μείωση του γινομένου $\eta\mu\tau$ όσο η ενέργεια μειώνεται. Κατά συνέπεια, τα μέγιστα και ελάχιστα των φασμάτων i_p πρακτικά προκύπτουν από τις μεταβολές της παραμέτρου P (**Σχέση (3.3)**), λόγω της ισχυρής ενεργειακής εξάρτησης του συντελεστή απορρόφησης.

Αντίθετα, η αντιβατική απόκριση του φωτορεύματος των πιο παχιών δειγμάτων ($d = 357nm$) των **Σχημάτων 3.7(ε)** και **3.9**, δεν "συμβαδίζει" με την συμβατική απόκριση των φασμάτων P (**Σχήμα 3.7(β)**), υποθέτοντας πάντα δημιουργία φωτορεύματος με απορρόφηση φωτός σε ολόκληρο τον όγκο του υμενίου. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στα σχετικά πιο παχιά δείγματα ($d > 50nm$), το φωτόρευμα δεν δημιουργείται σε όλο τον όγκο του υμενίου.

Μία κρίσιμη παράμετρο που εμπλέκεται στη διαδικασία παραγωγής φωτορεύματος αποτελεί το μέρος της ροής φωτονίων, $F(x)$, που διεισδύει στα υμένια. Η ροή αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απορρόφηση του φωτός και από το πάχος του υμενίου. Το **Σχήμα 3.11** παρουσιάζει το προφίλ της μεταβολής της σχετικής ροής φωτονίων, $F(x)/F_0$, ως συνάρτηση της απόστασης x από την επιφάνεια που φωτίζεται το δείγμα. Ο λόγος αυτός προκύπτει από τη σχέση $F(x) = F_0 \exp(-ax)$ για διαφορετικές ενέργειες φωτονίων. Όπως φαίνεται από το σχήμα, το φως για υψηλότερες ενέργειες φωτονίων που αντιστοιχούν σε μικρές τιμές του a , απορροφάται ομοιόμορφα από ολόκληρο το πάχος του υμενίου. Αντίθετα, για μικρές ενέργειες φωτονίων που αντιστοιχούν στις κορυφές των φασμάτων της απορρόφησης με τις μέγιστες τιμές του a , λαμβάνει χώρα μία ισχυρή απορρόφηση φωτός κοντά στην επάνω επιφάνεια του υμενίου που φωτίζεται. Ως εκ τούτου, σε αρκετά μεγάλο βάθος στο υμένιο διεισδύει ένας σχετικά μικρότερος αριθμός φωτονίων. Στα παχιά υμένια ($d = 357\text{nm}$), όπου παρατηρείται η αντιβατική απόκριση, το περισσότερο φωτόρευμα παράγεται από τον ασθενικά απορροφούμενο φωτισμό, ο οποίος εξασφαλίζει βαθιά διείσδυση των φωτονίων στο δείγμα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το φωτόρευμα παράγεται κυρίως κοντά στη διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος [121, 122]. Στα επόμενα δύο μέρη της μελέτης μας παρουσιάζονται οι κατάλληλοι μηχανισμοί που αναπαράγουν αυτό το συμπέρασμα.



Σχήμα 3.10: Τυπικό παράδειγμα πειραματικής απόκρισης φωτορεύματος φάσματος i_p / G για λεπτό υμένιο με $d = 50\text{nm}$. Το φάσμα έχει κανονικοποιηθεί στην πυκνότητα απορροφημένων φωτονίων, G (Σχέση (3.2)).



Σχήμα 3.11: Προφίλ της μεταβολής της σχετικής ροής φωτονίων, $F(x)/F_0$, που διεισδύει στα υμένα ως συνάρτηση της απόστασης x από την επάνω φωτιζόμενη ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν τη θέση του υποστρώματος των δειγμάτων πεντακενίου.

B. Αποτελεσματική Αγωγιμότητα Φορέων ή/και Παραγωγή Φωτοφορέων Κοντά στη Διεπιφάνεια του Υποστρώματος

Γενικά, για έναν ασθενικά απορροφούμενο φωτισμό, μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματική ροή φωτοφορέων μέσω δύο πιθανών μηχανισμών, οι οποίοι μπορούν να προσομοιωθούν από το ίδιο θεωρητικό πρότυπο. Ειδικότερα όμως, κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος μπορεί να λάβει χώρα μια βέλτιστη αγωγιμότητα φωτοφορέων ή/και σαφής δημιουργία φωτοφορέων μέσω μηχανισμού αποτελεσματικής διάσπασης εξιτονίων.

Ο πρώτος μηχανισμός βασίζεται στο γεγονός ότι στα *OFETs* που αποτελούνται από δύο μονομοριακά στρώματα φάσης λεπτού υμενίου, έχει παρατηρηθεί υψηλή ευκινησία [24]. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η φάση λεπτού υμενίου που αναπτύσσεται κοντά στο υπόστρωμα μπορεί να παρουσιάζει υψηλή ευκινησία. Στην πραγματικότητα, είναι γνωστό ότι η αγωγιμότητα των φωτοφορέων στα *OFETs* πεντακενίου συμβαίνει κοντά στο μονωμένο στρώμα και πιο συγκεκριμένα στα πρώτα μονομοριακά στρώματα των υμενίων πεντακενίου [125]. Στον μηχανισμό αυτόν, διερευνούμε το κατά πόσον μια υψηλή αγωγιμότητα των φορέων φορτίου κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος μπορεί να αναπαράγει τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Εδώ, το φωτόρευμα δημιουργείται είτε από την απευθείας παραγωγή φωτοφορέων μέσω της απορρόφησης φωτός είτε από τη διάσπαση εξιτονίων.

Ο δεύτερος μηχανισμός έχει να κάνει με την εξωγενή παραγωγή φωτοφορέων μέσω διάσπασης εξιτονίων που έχουν παραχθεί από την απορρόφηση του φωτός. Εφόσον αυτά τα εξιτόνια αποτελούνται από δεσμευμένα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, δεν μπορεί να παραχθεί μακροσκοπικά ηλεκτρικό ρεύμα. Ηλεκτρικό ρεύμα όμως μπορεί να προκύψει από τα εξιτόνια, που αποτελούνται από δεσμευμένα ηλεκτρόνια και οπές, εφόσον διασπαστούν μέσω μιας αρκετά πολύπλοκης διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της απορρόφησης φωτονίων από το δείγμα παράγονται εξιτόνια, τα οποία μπορούν να διαχυθούν. Κατά τη διάρκεια αυτής της διάχυσης, τα εξιτόνια έχουν αρκετές πιθανότητες να διασπαστούν σε ελεύθερους φωτοφορείς. Αυτό μπορεί να

επιτευχθεί με την αλληλεπίδραση των εξιτονίων με βαθιές καταστάσεις, όπως είναι οι προσμίξεις (π.χ. οξυγόνο), με ατέλειες της δομής, με τα ηλεκτρόδια ή ακόμα και με παγιδευμένα φορτία στις διεπιφάνειες. Ειδικότερα, το ηλεκτρόνιο του δεσμευμένου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής του εξιτονίου, που βρίσκεται κοντά σε μια τέτοια βαθιά κατάσταση, είναι πιθανό να παγιδευτεί. Αν η ενέργεια που θα απελευθερωθεί από μια τέτοια παγίδευση υπερέρχει της ενέργειας σχηματισμού του εξιτονίου, τότε το εξιτόνιο διασπάται και προκύπτει μια διαθέσιμη οπή (φορέας πλειονότητας), έτοιμη να συνεισφέρει στο φωτόρευμα. Υποθέτοντας ότι μια τέτοια διάσπαση εξιτονίων συμβαίνει σε ικανοποιητικό βαθμό εντός ενός στενού στρώματος της διεπιφάνειας πεντακενίου-υποστρώματος, εξετάζουμε στη συνέχεια αν μπορούμε να αναπαράγουμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα με επιτυχία.

Οι δύο παραπάνω προτεινόμενοι πιθανοί μηχανισμοί μπορούν να εκφραστούν ποσοτικά επιτυχώς μέσω θεωρητικών σχέσεων χρησιμοποιώντας το πρότυπο του *Ghosh et. al.* [126]. Το πρότυπο αυτό, μπορεί να εφαρμοστεί αν υποθέσουμε ότι υπάρχουν διαφορετικά είδη διάχυσης προς τις διεπιφάνειες των οργανικών ημιαγωγών, όπου και συμβαίνει αποτελεσματική παραγωγή φωτορεύματος. Το ένα είδος διάχυσης μπορεί να είναι ευκίνητοι φωτοφορείς που έχουν δημιουργηθεί από το φως [126] και αφορούν την περίπτωση του πρώτου μηχανισμού, ο οποίος υποθέτει καλύτερη αγωγιμότητα φορέων κοντά στο υπόστρωμα. Το άλλο είδος διάχυσης μπορεί να είναι εξιτόνια που δημιουργούνται από την απορρόφηση του φωτός [121], περίπτωση δεύτερου μηχανισμού στον οποίο λαμβάνει χώρα η δημιουργία φωτορεύματος από την αποτελεσματική διάσπαση των εξιτονίων που βρίσκονται κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος.

Σύμφωνα με τον πρότυπο του *Ghosh et. al.* [126], το σύνολο από τα δύο διαφορετικά είδη διάχυσης που δημιουργείται από τον φωτισμό της επιφάνειας του υμενίου (ευκίνητοι φωτοφορείς ή εξιτόνια) και βρίσκεται σε εύρος βάθους x έως $x+dx$ μέσα στο υμένιο, είναι ανάλογο του γινομένου $F_0(1-R)a \exp(-ax)dx$. Έτσι, εφόσον συμβαίνει μια καλύτερη αγωγιμότητα φορέων και/ή μια αποτελεσματική διάσπαση εξιτονίων εντός ενός στενού στρώματος πεντακενίου πάχους l_b , το οποίο βρίσκεται κοντά στην διεπιφάνεια

πεντακενίου-υποστρώματος, τότε τα παραπάνω είδη διάχυσης μπορούν να διαχυθούν στο στρώμα αυτό με πιθανότητα $\exp(-(d-l_b-x)/L)$, όπου L το μήκος της διάχυσης των ειδών.

Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός N των ειδών διάχυσης στο στενό στρώμα:

$$N = \int_0^{d-l_b} F_0(1-R)a \exp(-ax) \exp\left(\frac{l_b+x-d}{L}\right) dx + \int_{d-l_b}^d F_0(1-R)a \exp(-ax) dx \quad (3.4)$$

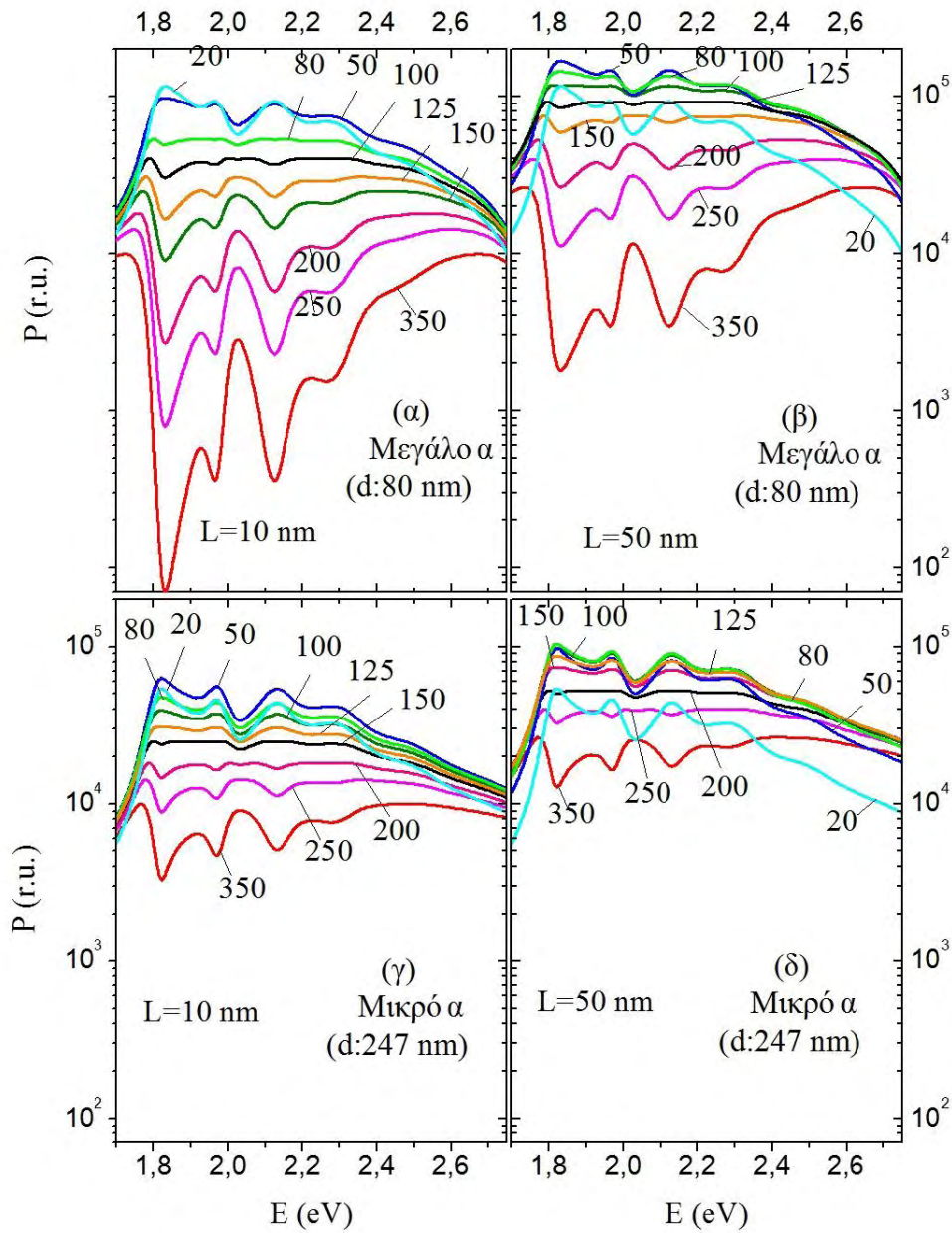
όπου το πρώτο ολοκλήρωμα αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ειδών που δημιουργούνται στο κυρίως σώμα του υμενίου και διαχέονται προς το στενό στρώμα, ενώ το δεύτερο ολοκλήρωμα αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ειδών που δημιουργούνται στο στενό στρώμα. Στην πραγματικότητα, ο συνολικός αριθμός των ευκίνητων φωτοφορέων είναι ανάλογος του N και προκύπτει ολοκληρώνοντας την (3.4). Έτσι, η παράμετρος P που εμφανίζεται στην Σχέση (3.2) γίνεται:

$$P = \frac{a}{a - \frac{1}{L}} \left[\exp\left(-\frac{d-l_b}{L}\right) - (\exp(-a(d-L))) \right] + \exp(-ad)(\exp(-al_b) - 1) \quad (3.5)$$

Η πιο πάνω εξίσωση χρησιμοποιείται στην προσομοίωση της παραμέτρου P , με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του πάχους του δείγματος, του μήκους διάχυσης L και του συντελεστή οπτικής απορρόφησης a , στη διαμόρφωση των φασμάτων του P και κατά συνέπεια στα φάσματα της απόκρισης του φωτορεύματος. Το πάχος l_b του στενού στρώματος του δείγματος θεωρήθηκε πολύ μικρότερο από το πάχος των παχιών δειγμάτων, ώστε να μπορούμε να αναπαράγουμε την αντιβατική απόκριση. Στις προσομοιώσεις, εισάγαμε σταθερή τιμή $l_b = 20nm$, τιμή που αντιπροσωπεύει

δείγματα που πρακτικά αποτελούνται από την φάση λεπτού υμενίου, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του *XRD*. Η επιλογή αυτή θεωρείται λογική εφόσον η φάση λεπτού υμενίου είναι η φάση με την υψηλότερη ευκινησία ευνοώντας έτσι την μετακίνηση φωτοφορέων μέσα στο στενό στρώμα. Σε διαφορετική περίπτωση, η ενισχυμένη δομική αταξία της φάσης λεπτού υμενίου, η οποία προέκυψε από τις *XRD* μετρήσεις, μπορεί να διευκολύνει την διάσπαση των εξιτονίων μέσα στο λεπτό στρώμα πάχους $l_b = 20nm$. Οι δύο αυτές πιθανότητες θα αναλυθούν παρακάτω.

Στο **Σχήμα 3.12** παρουσιάζονται τυπικά παραδείγματα φασμάτων P τα οποία έχουν προσομοιωθεί με τη βοήθεια της **Σχέσης (3.5)**. Αποδείχθηκε ότι το απόλυτο μέγεθος καθώς και το σχήμα των P φασμάτων εξαρτώνται ισχυρά από την απόλυτη τιμή του a . Ειδικότερα, τα **Σχήματα 3.12(α)** και **3.12(β)** παρουσιάζουν τα P φάσματα όπως υπολογίστηκαν εισάγοντας σχετικά υψηλές τιμές της οπτικής απορρόφησης, όπως αυτές προέκυψαν πειραματικά για δείγμα με πάχος $d = 80nm$ (**Σχήμα 3.5**). Τα **Σχήματα 3.12(γ)** και **3.12(δ)** παρουσιάζουν τα P φάσματα όπως υπολογίστηκαν εισάγοντας σχετικά χαμηλές τιμές της οπτικής απορρόφησης, όπως αυτές προέκυψαν πειραματικά για δείγμα με πάχος $d = 247nm$ (**Σχήμα 3.5**). Όλα τα P φάσματα του **Σχήματος 3.12** παρουσιάζουν μία ποιοτικά παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της πειραματικής απόκρισης φωτορεύματος. Δηλαδή, αυξάνοντας το d , παρατηρείται μια μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση κοντά σε ένα κρίσιμο πάχος d_{cr} . Το κρίσιμο αυτό πάχος d_{cr} είναι αισθητά μικρότερο για σχετικά υψηλότερες τιμές οπτικής απορρόφησης. Αυτό προκύπτει αν συγκρίνουμε τα **Σχήματα 3.12(α)** και **3.12(β)** με τα **Σχήματα 3.12(γ)** και **3.12(δ)**. Μια σχετικά μικρή μετατόπιση του d_{cr} προς μικρότερες τιμές παρατηρείται αν μειωθεί το L από τα $50nm$ (**Σχήματα 3.12(β) & 3.12(δ)**) στα $10nm$ (**Σχήματα 3.12(α) & 3.12(γ)**). Η διαφορά μεταξύ μεγίστων και ελαχίστων που παρατηρείται στα διαδοχικά μέγιστα και ελάχιστα της αντιβατικής συμπεριφοράς, μέσα στη φασματική περιοχή από 1.7 έως $2.2eV$ για $d > d_{cr}$, γίνεται λιγότερο εμφανής όσο χαμηλότερες τιμές του a εισάγονται στις προσομοιώσεις (σύγκριση **Σχημάτων 3.12(α) & 3.12(β)** με τα **Σχήματα 3.12(γ) & 3.12(δ)**).



Σχήμα 3.12: Εξάρτηση από το πάχος d του φάσματος P , όπως αυτό υπολογίστηκε από την **Σχέση (3.5)** για σταθερή τιμή $l_b = 20nm$ και εισάγοντας τις αντίστοιχες υψηλές (α και β) και χαμηλές (γ και δ) τιμές a , όπως αυτές προέκυψαν πειραματικά για υμένα με πάχος $80nm$ και $247nm$ αντίστοιχα και για $L = 10nm$ (α και γ), $L = 50nm$ (β και δ).

Γ. Υψηλή Επιφανειακή Επανασύνδεση

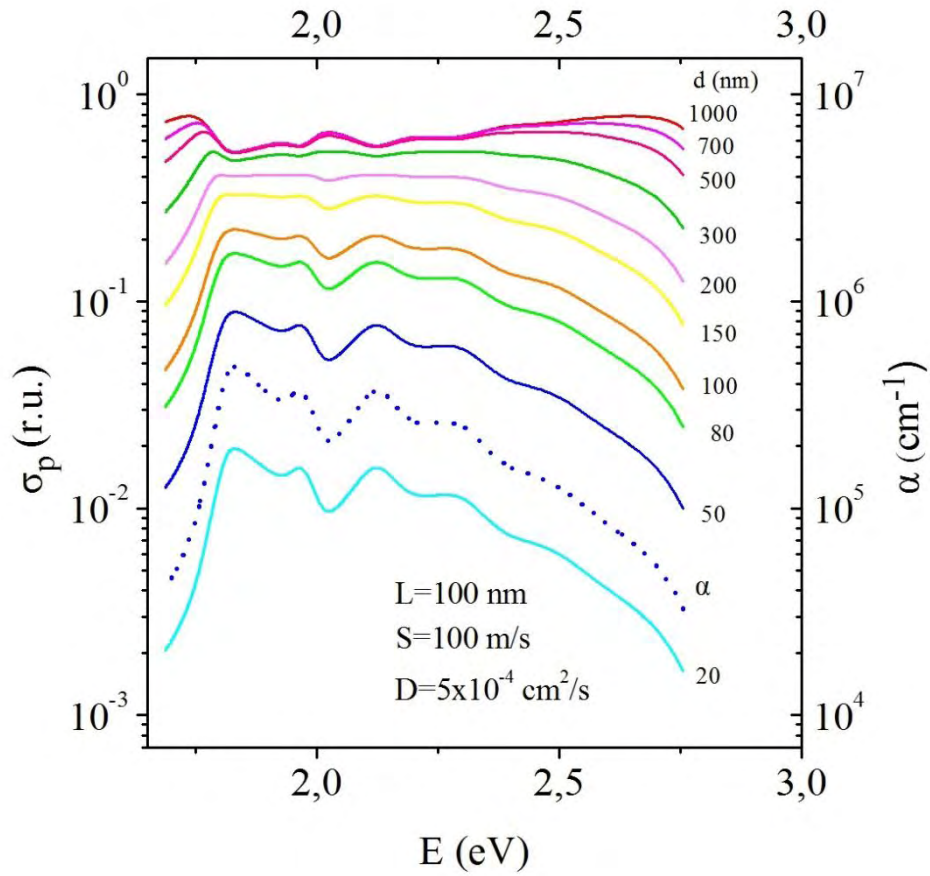
Ένας εναλλακτικός πιθανός μηχανισμός, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει αντιβατική απόκριση φωτορεύματος, μπορεί να προέλθει υποθέτοντας υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης κοντά στην επάνω επιφάνεια του υμενίου, στην οποία προσπίπτει το φως. Πρώτος ο *DeVore* [127] πρότεινε την θεωρητική επεξεργασία του φάσματος της απόκρισης του φωτορεύματος κοντά στην αιχμή απορρόφησης (*absorption edge*) των ανόργανων ημιαγωγών. Οι *Lee et. al.* [128] και *Harrison et. al.* [107] εφάρμοσαν την θεωρία αυτή με σκοπό να εξηγήσουν την απόκριση του φωτορεύματος των οργανικών ημιαγωγών. Κατόπιν τούτου, προέκυψε ότι σε σχετικά πιο παχιά δείγματα, με πάχος παρόμοιας τάξης μεγέθους με το βάθος διείσδυσης του φωτός ή και ακόμα μεγαλύτερο, ένας μεγαλύτερος ρυθμός επιφανειακής επανασύνδεσης σε σχέση με το ρυθμό επανασύνδεσης στο κυρίως όγκο το υμενίου, μπορεί να προκαλέσει αντιβατική συμπεριφορά [107]. Αντίθετα, ένας χαμηλός ρυθμός επανασύνδεσης παράγει συμβατική συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, ο υψηλός ρυθμός επανασύνδεσης μπορεί να συμβεί κοντά στην ελεύθερη φωτιζόμενη επιφάνεια, όπου συμβαίνει μια σχετικά μεγάλη παραγωγή ευκίνητων φωτοφορέων, ειδικά για το ισχυρά απορροφημένο φως. Σε αυτή τη περιοχή, ένα σημαντικό ποσοστό των δημιουργημένων φωτοφορέων μπορεί να "χαθεί" από έναν υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης λόγω της πιθανά μεγάλης επιφανειακής πυκνότητας καταστάσεων με αποτέλεσμα την σχετικά μικρή απόκριση φωτορεύματος. Αντίθετα, ένας ασθενικά απορροφούμενος φωτισμός απορροφάται πιο ομοιόμορφα στα παχιά δείγματα (Σχήμα 3.11). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό φωτοφορέων να δημιουργείται μακριά από την φωτιζόμενη επιφάνεια, έχοντας περισσότερες πιθανότητες να "επιζήσει" από την επιφανειακή επανασύνδεση, παράγοντας έτσι σχετικά υψηλότερο φωτόρευμα και αντιβατική απόκριση.

Η ποσοτική ανάλυση που πρότεινε ο *DeVore* περιλαμβάνει ένα λεπτό φωτοευαίσθητο υμένιο με επιφανειακά ηλεκτρόδια που βρίσκονται στην ελεύθερη επιφάνεια. Η παραγωγή ευκίνητων φωτοφορέων σε κάθε σημείο του δείγματος θεωρείται ανάλογη της απορρόφησης στο ίδιο σημείο. Από τη στιγμή που εμφανίζεται μια βαθμίδα στην τιμή της πυκνότητας των φωτοφορέων, προκαλείται και διάχυση αυτών με σταθερά διάχυσης D και μήκος διάχυσης L .

Οι φωτοφορείς που παράγονται σε συγκεκριμένα βάθη του δείγματος υπόκεινται σε επανασύνδεση. Οι φωτοφορείς που διαχέονται στην ελεύθερη και φωτιζόμενη επιφάνεια επανασυνδέονται με ρυθμό ο οποίος αντιπροσωπεύεται από την ταχύτητα επιφανειακής επανασύνδεσης S , (*surface recombination velocity*), η οποία είναι το γινόμενο της ταχύτητας των φωτοφορέων με την πιθανότητα που έχει ένας φορέας να επανασυνδεθεί όταν φτάνει στην επιφάνεια. Βασιζόμενος στις πιο πάνω υποθέσεις, ο *DeVore* έλυσε την διαφορική εξίσωση, προκύπτοντας έτσι η σχέση της φωτοαγωγιμότητας σ_p :

$$\sigma_p = \frac{1 - \exp(-ad)}{1 + (SL/D) \coth(1/(2L))} x \left[1 + \frac{(S/D)((1/L) \cot(d/(2L)) - a \coth(ad/2))}{1/L^2 - a^2} \right] \quad (3.6)$$

Το **Σχήμα 3.13** παρουσιάζει παραδείγματα φασματικής απόκρισης, όπως αυτή προκύπτει από την **Σχέση (3.6)**, για διάφορα πάχη υμενίων και για σχετικά υψηλές τιμές των $L=100nm$ και $S=100m/s$. Για τη σταθερά διάχυσης θεωρήσαμε τιμή $D=5 \times 10^{-4} cm^2/s$, όπως αυτή προκύπτει από υπερταχείς μετρήσεις μεταβατικής απορρόφησης [129]. Στην προσομοίωση μας, για σχετικά υψηλές τιμές οπτικής απορρόφησης που προκύπτουν πειραματικά για υμένια πάχους $80nm$, η μετάβαση από τη συμβατική στην αντιβατική απόκριση συμβαίνει για κρίσιμο πάχος d_{cr} γύρω στα $300nm$. Η τιμή αυτή του d_{cr} αυξάνει περαιτέρω αν εισάγουμε μικρότερες τιμές οπτικής απορρόφησης. Επίσης, αναφέρουμε ότι αν εισάγουμε μικρότερες τιμές τόσο για το L όσο και για το S από τις προαναφερθείσες, η μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση συμβαίνει για πολύ υψηλότερη τιμή πάχους υμενίου από την $d_{cr} = 300nm$. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το πιο πάνω πρότυπο προβλέπει ισχυρή μείωση της φωτοαγωγιμότητας μειώνοντας το d , λόγω της ενισχυμένης συνεισφοράς από τον υψηλό ρυθμό επιφανειακής επανασύνδεσης.



Σχήμα 3.13: Εξάρτηση της φωτοαγωγιμότητας από το πάχος υμενίου (συνεχείς γραμμές, αριστερός άξονας), όπως αυτή υπολογίστηκε από το πρότυπο του *DeVore* (Σχέση (3.6)) για σχετικά υψηλή οπτική απορρόφηση (διακεκομμένη γραμμή και δεξιός άξονας) και για δείγμα πάχους 80nm .

3.5 Συζήτηση επί των Αποτελεσμάτων

Τα πειραματικά μας αποτελέσματα έδειξαν ότι οι οπτικές, δομικές και φωτοηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων πεντακενίου εξαρτώνται από το πάχος τους. Στο σημείο αυτό θα συνδυάσουμε όλα τα συμπεράσματα που εξάγαμε ώστε να προσπαθήσουμε να κατανοήσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα την διαδικασία παραγωγής του φωτορεύματος. Αυτό γίνεται με τη χρήση διάφορων θεωρητικών προτύπων απόκρισης φωτορεύματος, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα μέρη της μελέτης μας. Αν και από ποιοτικής άποψης, όλα τα υπό εξέταση πρότυπα, αυξάνοντας το d , εμφανίζουν μια μετάβαση από τη συμβατική στην αντιβατική συμπεριφορά, ποσοτικά μπορούμε να πούμε ότι τα πρότυπα αυτά διαφέρουν. Πιο συγκεκριμένα, το πρότυπο του *DeVore* με την υψηλή επιφανειακή επανασύνδεση, προβλέπει μία ισχυρή μείωση της φωτοαγωγιμότητας όσο το πάχος των υμενίων μειώνεται (**Σχήμα 3.13**). Η πρόβλεψη αυτή, έρχεται σε αντίθεση με την παρατηρούμενη στο **Σχήμα 3.8** αύξηση της φωτοαγωγιμότητας όσο το d μειώνεται. Έτσι, το πρότυπο του *DeVore* δεν μπορεί να εξηγήσει τα αποτελέσματά μας. Εκτός αυτού, το πρότυπο αυτό προβλέπει μια μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση σε σχετικά υψηλά κρίσιμα πάχη d_{cr} . Η μικρότερη τιμή που προέκυψε από το παραπάνω πρότυπο ήταν τα $300nm$, η οποία όμως παραμένει πολύ μεγαλύτερη από τα $80nm$ που παρατηρήσαμε εμείς (βλ. § 3.4).

Τα βασικά χαρακτηριστικά των πειραματικών φασμάτων απόκρισης φωτορεύματος αναπαράχθηκαν υποθέτοντας μικροσκοπικούς μηχανισμούς, οι οποίοι βασίζονται στην καλύτερη αγωγιμότητα ή/και στην αποτελεσματική διάσπαση των εξιτονίων κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος. Σύμφωνα με την υπόθεση αυτή, η παράμετρος P της **Σχέσης (3.5)**, αυξάνει συστηματικά όσο το d μειώνεται (**Σχήμα 3.12**). Μια τέτοια αύξηση του P προκαλεί μέσω της **Σχέσης (3.1)** μία αύξηση στην φωτοαγωγιμότητα, κάτι που παρατηρείται και πειραματικά (**Σχήμα 3.8**, συνεχείς γραμμές). Επιπλέον, σύμφωνα με τις **Σχέσεις (3.1) & (3.2)**, η ενεργειακή εξάρτηση της απόκρισης του φωτορεύματος (i_p / F_{en}) αναμένεται να αντανάκλα την ενεργειακή εξάρτηση του γινομένου $\eta\mu\tau P$. Από την ανάλυση της απόκρισης του φωτορεύματος λεπτών υμενίων (**Σχήμα 3.10**) προέκυψε μια ομαλή ενεργειακή εξάρτηση του γινομένου

ημτ. Υποθέτοντας παρόμοια εξάρτηση και για τα πιο παχιά δείγματα, αναμένουμε η ενεργειακή εξάρτηση του γινομένου $\eta\mu\tau P$ να καθορίζεται από αυτήν της παραμέτρου P (Σχέση (3.2)). Ως εκ τούτου, το φασματικό σχήμα των κανονικοποιημένων φασμάτων (i_p / F_{en}) μπορεί να συγκριθεί απευθείας με αυτό των φασμάτων P . Πραγματικά, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πειραματικών κανονικοποιημένων φασμάτων (i_p / F_{en}) του Σχήματος 3.9, καθώς και η μεταβολή τους που προκύπτει αλλάζοντας την τιμή του d , μπορούν να αναπαραχθούν από τα φάσματα προσομοίωσης P του Σχήματος 3.12.

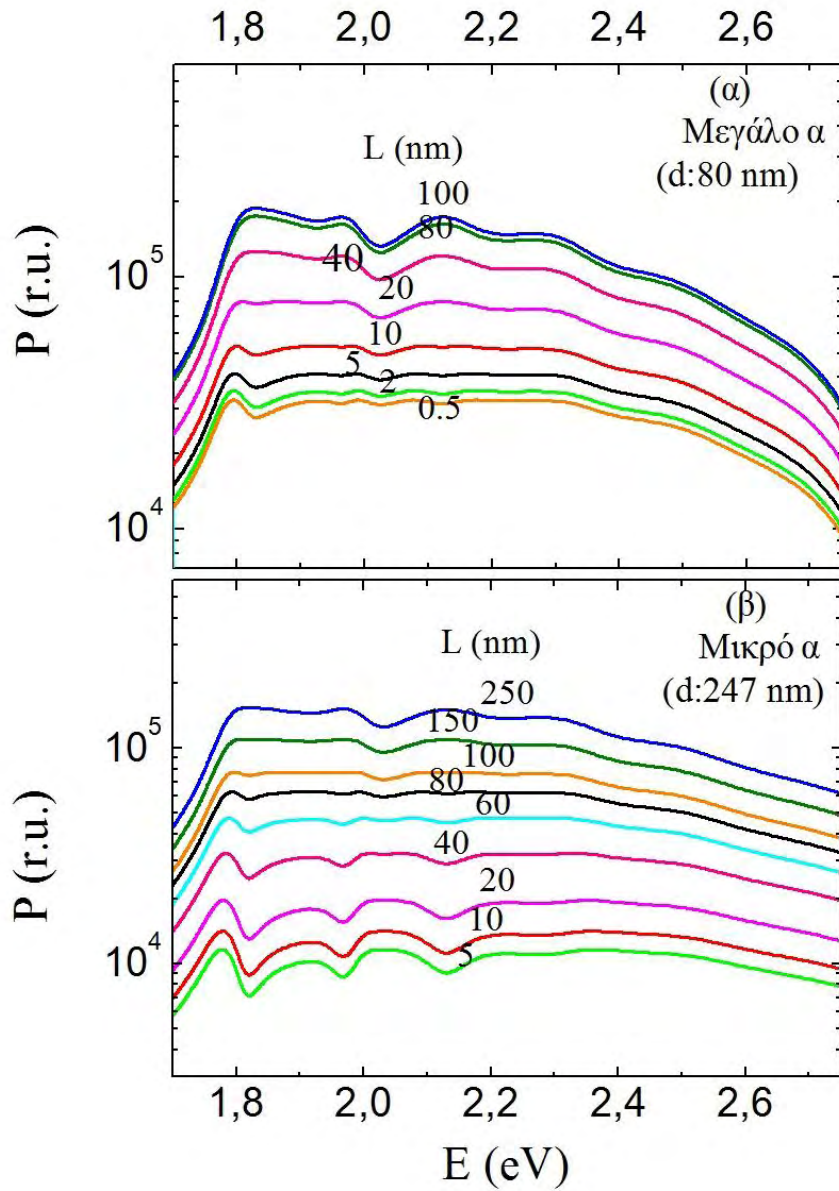
Θέλοντας να γίνουμε λίγο πιο συγκεκριμένοι, αναφέρουμε ότι τα φάσματα προσομοίωσης P αναπαράγουν την συμβατική απόκριση των πειραματικών φασμάτων (i_p / F_{en}) για μικρά πάχη ($18nm$ και $50nm$) και την αντιβατική για πιο μεγάλα ($357nm$). Για πάχη σε μια στενή περιοχή κοντά στο d_{cr} , τα φασματικά σχήματα της P (Σχήμα 3.12) πρακτικά δεν εμφανίζουν κάποια ιδιαίτερα και χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα. Το γεγονός αυτό δείχνει την μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική συμπεριφορά. Αυτού του είδους τα φάσματα (δηλαδή χωρίς χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα) προκύπτουν και πειραματικά, αλλά όχι στη στενή περιοχή παχών που προκύπτουν από τα θεωρητικά φάσματα του P αλλά σε δείγματα με πολύ διαφορετικά πάχη ($80nm$ και $247nm$). Σύμφωνα με τις προσομοιώσεις μας (Σχήμα 3.12), το d_{cr} εξαρτάται κυρίως από το απόλυτο μέγεθος της οπτικής απορρόφησης, ενώ μια σχετικά χαμηλότερη επίδραση στο d_{cr} βρέθηκε από το μήκος διάχυσης L .

Το γεγονός ότι στα φάσματα i_p / F_{en} χωρίς χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα, η μετάβαση από τη συμβατική στην αντιβατική συμπεριφορά συμβαίνει σε δείγματα με πολύ διαφορετικά πάχη, μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η οπτική απορρόφηση των λεπτών δειγμάτων διαφέρει από αυτή των παχίων δειγμάτων. Πραγματικά, εισάγοντας στις προσομοιώσεις μας τις πειραματικές υψηλές τιμές οπτικής απορρόφησης του δείγματος με πάχος $80nm$, προκύπτει ένα φάσμα P χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, υποδεικνύοντας την

μετάβαση ανάμεσα στις δύο αποκρίσεις να παρατηρείται για μικρό d_{cr} (Σχήματα 3.12(α) & 3.12(β)). Για $L=10nm$, η μετάβαση παρατηρείται γύρω στα $80nm$ (Σχήμα 3.12(α)), αναπαράγοντας την αντίστοιχη μετάβαση του πειραματικού φάσματος για $d=80nm$ (Σχήμα 3.9). Στο Σχήμα 3.14(α) φαίνεται μια πιο λεπτομερής ανάλυση των φασμάτων P συναρτήσεως του L , για το συντελεστή απορρόφησης του δείγματος με $d=80nm$. Από το σχήμα αυτό επιβεβαιώνεται ότι η μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση εμφανίζεται για σχετικά μικρή τιμή του L , γύρω στα $10nm$.

Παρομοίως, εισάγοντας στις προσομοιώσεις μας τις σχετικά χαμηλές πειραματικές τιμές οπτικής απορρόφησης του δείγματος με πάχος $247nm$, η εν λόγω μετάβαση παρατηρείται σε μεγαλύτερα πάχη (Σχήματα 3.12(γ) & 3.12(δ)). Για σχετικά υψηλή τιμή $L=50nm$, η μετάβαση πραγματοποιείται κοντά στο $d=200nm$ (Σχήμα 3.5(δ)), τιμή κοντινή με την αντίστοιχη πειραματική $d=247nm$ (Σχήμα 3.9). Από μια πιο λεπτομερή ανάλυση των φασμάτων P συναρτήσεως του L για το συντελεστή απορρόφησης του δείγματος $d=247nm$ (Σχήμα 3.14(β)), η μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση εμφανίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια, για L γύρω στα $80nm$. Έτσι, καθίσταται εφικτή μια εκτίμηση του L , η οποία φτάνει από τα $10nm$ για τα λεπτά υμένα ως τα $80nm$ για τα πιο παχιά.

Οι προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν και απεικονίζονται στο Σχήμα 3.12 υποδεικνύουν ότι η διαφορά στο πλάτος μεταξύ των διαδοχικών μεγίστων και των ελαχίστων που παρουσιάζεται στα φάσματα P των παχιών δειγμάτων με αντιβατική απόκριση εξαρτάται ισχυρά από το απόλυτο μέγεθος της οπτικής απορρόφησης. Η διαφορά αυτή είναι αισθητά μικρότερη για τις μικρές τιμές οπτικής απορρόφησης των παχιών δειγμάτων που εμφανίζουν αντιβατική απόκριση, ώστε τα φάσματα P να είναι σχεδόν παρόμοια με τα αντίστοιχα πειραματικά φάσματα απόκρισης φωτορεύματος.



Σχήμα 3.14: Λεπτομερής εξάρτηση από το μήκος διάχυσης L των P φασμάτων όπως υπολογίστηκαν από την **Σχέση (3.5)** για σχετικά υψηλές (α) και χαμηλές (β) τιμές α όπως αυτές προέκυψαν πειραματικά για υμένια πάχους $80nm$ και $247nm$ αντίστοιχα.

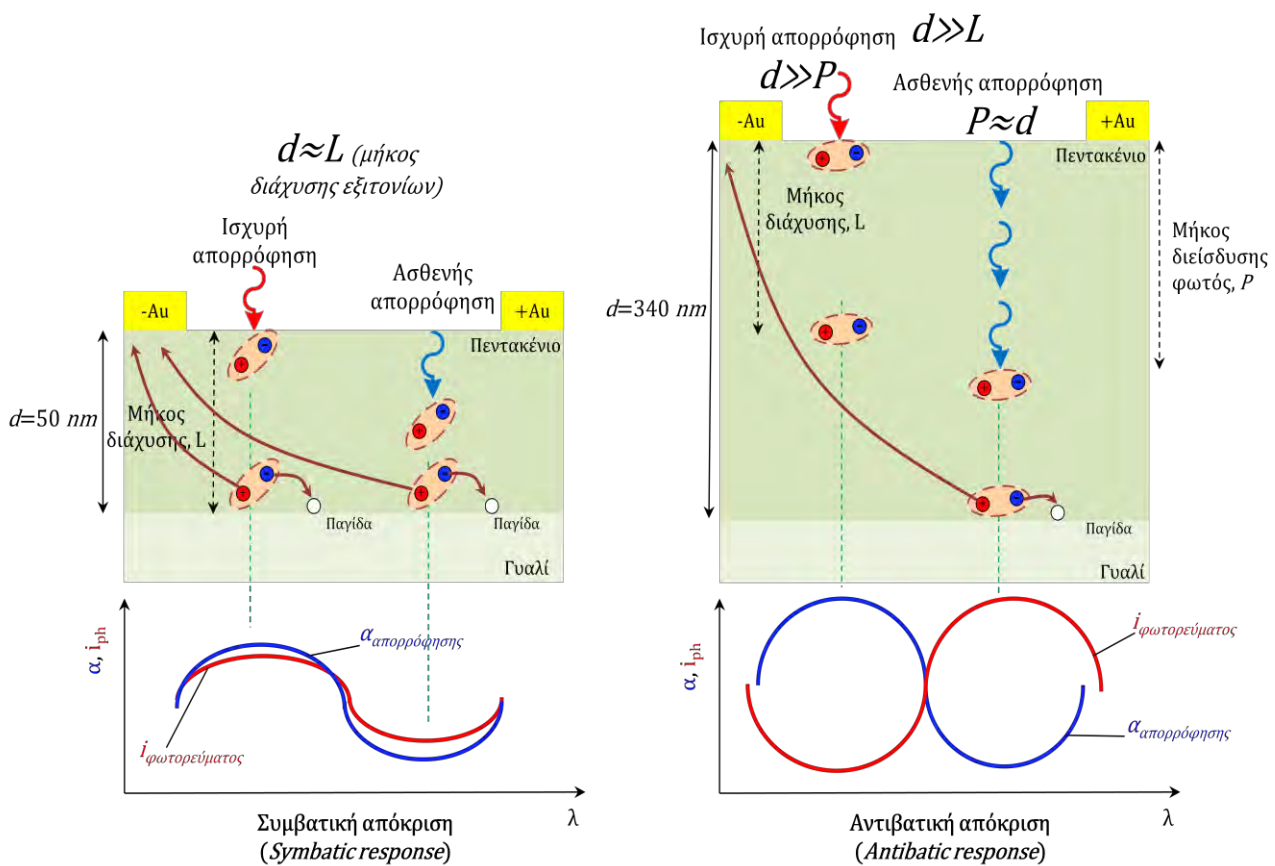
Ειδικότερα, στο **Σχήμα 3.9** και για λόγους απευθείας σύγκρισης, απεικονίζονται παραδείγματα φασμάτων P για πάχος $357nm$, με $L=10nm$ (διακεκομμένη με τελείες γραμμή) και $L=50nm$ (διακεκομμένη γραμμή), εισάγοντας τιμές οπτικής απορρόφησης από το δείγμα με πάχος $357nm$. Στο σχήμα αυτό μπορούμε να δούμε ότι η αντιβατική απόκριση του πειραματικού φάσματος i_p / F_{en} για ενέργειες μικρότερες από $2.2eV$ μπορεί με επιτυχία να αναπαραχθεί από τις προσομοιώσεις, ειδικά για τιμή του $L=50nm$ (διακεκομμένη γραμμή). Παρόλα αυτά, το μέγιστο που εμφανίζεται στο $E_G \cong 2.5eV$ του πειραματικού φάσματος είναι πιο έντονο από ότι αυτό του φάσματος P . Όπως έχουμε σημειώσει και νωρίτερα, αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί με πολύ καλή πιθανότητα στην απευθείας παραγωγή φωτοφορέων στο χάσμα $HOMO-LUMO$ το οποίο πράγματι αναμένεται να είναι στην περιοχή υψηλών φασματικών ενεργειών φωτονίου ($E > 2.2eV$).

Μειώνοντας την τιμή του d κάτω από το d_{cr} , η απόκριση τόσο των πειραματικών όσο και των θεωρητικών φασμάτων σε μικρές ενέργειες φωτονίων ($E < 2.5eV$), αυξάνει παρουσιάζοντας παρόμοια μέγιστα με αυτά των φασμάτων οπτικής απορρόφησης. Αυτό οφείλεται στο μικρό πάχος για το οποίο η δέσμη φωτός απορροφάται ομοιόμορφα σε όλο το σώμα του υμενίου, ακόμα και για τα φωτόνια υψηλής απορρόφησης (**Σχήμα 3.11**). Στην περίπτωση αυτή, τα φάσματα P πρακτικά ακολουθούν τα αντίστοιχα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος. Αυτό φαίνεται στο **Σχήμα 3.9** για ένα παράδειγμα φάσματος P με πάχος $50nm$ (συνεχής γραμμή), όπως αυτό υπολογίστηκε για οπτική απορρόφηση δείγματος ίδιου πάχους και $L=10nm$. Αναφέρουμε ότι για $L=10nm$ και για μικρά πάχη ($d=18nm$ και $d=50nm$) το φασματικό σχήμα του P δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από το L (**Σχήματα 3.12(α) & 3.12(β)**).

Η πιο πάνω ανάλυση έδειξε ότι οι δύο προτεινόμενοι μικροσκοπικοί μηχανισμοί που εξετάστηκαν με τη βοήθεια του προτύπου των *Ghosh et. al.* [126], εμφανίζονται σαν οι πιο πιθανοί για να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Παρακάτω, τα XRD αποτελέσματα θα χρησιμοποιηθούν με σκοπό να προκρίνουμε τον πιο πιθανό από τους δύο μηχανισμούς.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάζουμε κατά πόσον τα *XRD* αποτελέσματα μπορούν να υποστηρίξουν μια καλύτερη αγωγιμότητα των φορέων εντός ενός στενού στρώματος πεντακενίου κοντά στο υπόστρωμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, κατά τα πρώιμα στάδια της εναπόθεσης του πεντακενίου αναπτύσσεται κυρίως η φάση λεπτού υμενίου. Η φάση αυτή έχει σχετικά μεγαλύτερη κατακόρυφη περιοδικότητα, κάτι που οφείλεται σε μια πιο κατακόρυφη ευθυγράμμιση των μορίων του πεντακενίου ως προς το υπόστρωμα. Η διάταξη αυτή των μορίων σχετίζεται με σχετικά πιο ασθενείς διατομικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του πεντακενίου. Αυτό μπορεί να στηριχθεί περαιτέρω και από τον παρατηρούμενο χαμηλότερο διαχωρισμό *Davydov* ($\Delta E \cong 0.1$) για τα πιο λεπτά υμένια (**Σχήμα 3.6**). Αντίθετα, η φάση κυρίου σώματος που κυριαρχεί στα πιο παχιά δείγματα, χαρακτηρίζεται από μια σχετικά χαμηλή κατακόρυφη περιοδικότητα (μικρότερη κατακόρυφη ευθυγράμμιση των μορίων του πεντακενίου ως προς το υπόστρωμα) και η οποία συνοδεύεται με σχετικά μεγάλο διαχωρισμό *Davydov* ($\Delta E \cong 0.15$). Αυτή η διάταξη των μορίων σχετίζεται με την ισχυρή σύζευξη στο διαμοριακό σύστημα των π -ηλεκτρονίων των μορίων πεντακενίου εντός των κρυστάλλων, κάτι που ευνοεί την αγωγιμότητα των φορέων (οπές). Σαν αποτέλεσμα αυτού αναμένουμε μια πιο υποβαθμισμένη αγωγιμότητα οπών στην φάση λεπτού υμενίου από ότι στην φάση κυρίου σώματος [120] και η οποία λαμβάνει χώρα κυρίως στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος (**Σχήμα 3.15**).

Άρα, οι δομικές ιδιότητες των υμενίων, όπως αυτές προκύπτουν από τις *XRD* μετρήσεις, δεν μπορούν να υποστηρίξουν την καλύτερη αγωγιμότητα φορέων κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος, υποθετικό γεγονός στο οποίο βασίζεται ο πρώτος πιθανός μηχανισμός. Αντίθετα, τα *XRD* φάσματα υποστηρίζουν τον δεύτερο πιθανό μηχανισμό, αυτόν της αποτελεσματικής διάσπασης των εξιτονίων κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος (**Σχήμα 3.15**).



Σχήμα 3.15: Μηχανισμοί διάσπασης εξιτονίων συναρτήσει του πάχους υμενίων (λεπτά και παχιά) καθώς και του είδους απορρόφησης (ισχυρή και ασθενής). Στα λεπτά υμένια ($d=50\text{ nm}$), όπου το μήκος διάχυσης των εξιτονίων (L) είναι παραπλήσιο του πάχους υμενίου, τα εξιτόνια διαχέονται στην διεπιφάνεια όπου και διασπώνται με αποτέλεσμα την δημιουργία φωτορεύματος, τόσο για ισχυρή όσο και για ασθενή απορρόφηση. Έτσι, αναμένουμε για ισχυρή απορρόφηση να έχουμε και ισχυρό φωτόρευμα ενώ για ασθενή απορρόφηση αντίστοιχα μικρές τιμές φωτορεύματος (συμβατική απόκριση). Στα πιο παχιά υμένια ($d=340\text{ nm}$), για ισχυρή απορρόφηση τα εξιτόνια δεν διαχέονται έως και την διεπιφάνεια, αφού το $d \gg L$ ενώ για ασθενή απορρόφηση, τα εξιτόνια δημιουργούνται στο κυρίως σώμα του υμενίου με αποτέλεσμα ένα μέρος αυτών να καταφέρνει να διαχυθεί έως και την διεπιφάνεια όπου και διασπώνται. Έτσι, αναμένουμε για ισχυρή απορρόφηση να έχουμε ασθενές φωτόρευμα ενώ για ασθενή απορρόφησης ισχυρό φωτόρευμα (αντιβατική απόκριση).

Όπως προαναφέραμε για το δείγμα πάχους $18nm$, η πρώτη κορυφή σκέδασης ($001'$), η οποία κυριαρχεί στο XRD φάσμα και αποδίδεται στην φάση λεπτού υμενίου, υποδεικνύει μια ανομοιογενή διεύρυνση του τοπικού περιβάλλοντος των μορίων από ένα μείγμα με διαφορετικές δομές. Μπορούμε έτσι να συμπεράνουμε ότι τα πρώτα περίπου $20nm$ του εναποτεθέντος πεντακενίου αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα φάσης λεπτού υμενίου κοντά στο υπόστρωμα με αυξημένη δομική αταξία, η οποία και μπορεί να διευκολύνει την αποτελεσματική διάσπαση των εξιτονίων σε ευκίνητους φορείς. Επιπρόσθετα κέντρα που ευνοούν την διάσπαση των εξιτονίων κοντά στο υπόστρωμα, μπορεί να είναι οι προσμίξεις, όπως το νερό ή το οξυγόνο, που μπορεί να προσροφήθηκαν κατά την έκθεση των υποστρωμάτων στον περιβάλλοντα αέρα. Αν τα παραπάνω συνδυαστούν με τον πιθανό σχηματισμό διεπιφανειακών διπόλων, τα οποία παράγουν τοπικά ηλεκτρικά πεδία που μπορούν να προκαλέσουν διαχωρισμό φορτίου σε μεγάλες αποστάσεις, τότε ο μηχανισμός της αποτελεσματικής διάσπασης των εξιτονίων κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος αποτελεί τον πιο πιθανό μηχανισμό παραγωγής φωτοφορέων. Η ερμηνεία αυτή υποστηρίζεται περαιτέρω από το γεγονός ότι η τιμή του L από τα $10nm$ έως τα $80nm$, όπως αυτή προκύπτει από τις προσομοιώσεις, αποτελεί λογική τιμή για το μήκος διάχυσης των εξιτονίων στο πεντακένιο [130, 131]. Εφόσον τα φάσματα απόκρισης φωτορεύματος στη περιοχή $1.7-2.2eV$ αναπαράγονται με επιτυχία μέσω της διάσπασης των εξιτονίων κοντά στο υπόστρωμα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι σε ολόκληρη την πιο πάνω φασματική ενεργειακή περιοχή συμβαίνει εξωγενής δημιουργία φωτοφορέων.

3.6 Συμπεράσματα

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε φάσματα απόκρισης του φωτορεύματος μας έδειξαν ότι οι φωτοφορείς παράγονται πρακτικά από την απορρόφηση του φωτός σε ολόκληρο το σώμα του υμενίου, μόνο για τα δείγματα με πάχος $50nm$ ή και λιγότερο. Στην περίπτωση αυτή, η απόκριση φωτορεύματος παρουσιάζει συμβατική συμπεριφορά. Για πιο παχιά δείγματα παρατηρείται ένα σχετικά μεγάλο φωτόρευμα, στην περίπτωση που έχουμε

βαθιά διείσδυση του φωτός μέχρι και την διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αντιβατικής συμπεριφοράς. Η απόκριση του φωτορεύματος δεν μπορεί να εξηγηθεί υποθέτοντας ένα μηχανισμό που βασίζεται σε μεγάλο ρυθμό επιφανειακής επανασύνδεσης. Το φασματικό σχήμα και η εξάρτηση των πειραματικών φασμάτων της απόκρισης του φωτορεύματος από το πάχος των υμενίων μπορούν να αναπαραχθούν από ένα πρότυπο το οποίο υποθέτει ότι κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος λαμβάνει χώρα μια καλύτερη αγωγιμότητα φωτοφορέων ή/και μια αποτελεσματική διάσπαση εξιτονίων. Οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι το σχήμα των πειραματικών φασμάτων και η μετάβαση από την συμβατική στην αντιβατική απόκριση εξαρτάται όχι μόνο από το πάχος του υμενίου, αλλά και από το απόλυτο μέγεθος της οπτικής απορρόφησης και του μήκους διάχυσης.

Οι δομικές ιδιότητες που προέκυψαν από τα *XRD* φάσματα αποκάλυψαν την ανάπτυξη της φάσης λεπτού υμενίου μέσα στα πρώτα $18nm$ από το υπόστρωμα. Οι μειωμένες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις της φάσης λεπτού υμενίου δεν μπορούν να υποστηρίξουν την υπόθεση μιας καλύτερης αγωγιμότητα φορέων κοντά στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος. Αντίθετα, η διαταραγμένη φάση λεπτού υμενίου, η οποία κυριαρχεί εντός ενός λεπτού στρώματος πεντακενίου πάχους $18nm$, παράλληλα με την πιθανή ύπαρξη απορροφημένων προσμίξεων και διεπιφανειακών διπόλων, είναι πολύ πιθανό να διευκολύνουν την διάσπαση εξιτονίων, παρέχοντας έτσι στήριξη στον μηχανισμό παραγωγής φωτοφορέων μέσω της εξωγενούς διαδικασίας. Δηλαδή, τα εξιτόνια που δημιουργούνται στο κυρίως σώμα των υμενίων από την απορρόφηση φωτονίων στην περιοχή $1.7-2.2eV$, διαχέονται σε ένα στενό στρώμα περίπου $20nm$ στην διεπιφάνεια πεντακενίου-υποστρώματος με μήκος διάχυσης L της τάξης του $10nm$ έως $80nm$. Σε αυτήν την διεπιφάνεια τα διαχεόμενα εξιτόνια μαζί με αυτά που δημιουργούνται στο στενό στρώμα διασπώνται παρέχοντας ευκίνητους φωτοφορείς που συνεισφέρουν στο φωτόρευμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μελέτη των καταστάσεων παγίδευσης των φωτοφορέων με τη μέθοδο του διαμορφωμένου φωτορεύματος

4.1 Εισαγωγή

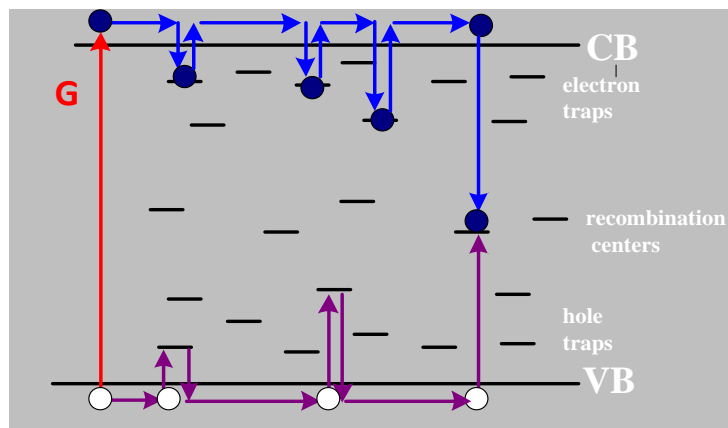
Όπως έχουμε αναφέρει και νωρίτερα, έχει αποδειχθεί ότι το πεντακένιο αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή για ηλεκτρονικές συσκευές με απαιτήσεις μεγάλης επιφάνειας και χαμηλού κόστους. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα σε αυτού του είδους τις συσκευές τα οποία έχουν να κάνουν με την επίδραση της ασκήσεως τάσεως (*bias voltage stress*) [98, 103] και των περιβαλλοντικών προσμίξεων [133-136], τα οποία επηρεάζουν την σταθερότητα και την συνολική απόδοση των συσκευών.

Τα μειονεκτήματα αυτά οφείλονται στην παρουσία στο ενεργειακό χάσμα καταστάσεων παγίδευσης των ευκίνητων φορέων φορτίου (οπές, ηλεκτρόνια) [137, 138]. Η προέλευση των καταστάσεων παγίδευσης στους οργανικούς ημιαγωγούς αποδίδεται στις δομικές ατέλειες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του υμενίου [139, 140], στις χημικές προσμίξεις που προϋπήρχαν στο μητρικό υλικό καθώς και σε περιβαλλοντικές προσμίξεις όπως το οξυγόνο [133, 134] και το νερό [135]. Η παρουσία καταστάσεων παγίδευσης στο ενεργειακό χάσμα μπορεί να περιορίσει την μετακίνηση των φωτοφορέων. Η μετακίνηση αυτή πραγματοποιείται είτε μέσω θερμικά ενεργοποιούμενων αλμάτων στις εντοπισμένες καταστάσεις, μηχανισμός γνωστός ως και Μηχανισμός Αλμάτων Μεταβλητού Εύρους (*Variable-Range Hopping, VRH*) [141], είτε μέσω αγωγιμότητας στις εκτεταμένες καταστάσεις από τον Μηχανισμό Πολλαπλής Παγίδευσης και Απελευθέρωσης (*Multiple Trapping and Release Model MTR*) [142]. Ανάλογα με την πειραματική μέθοδο, τη

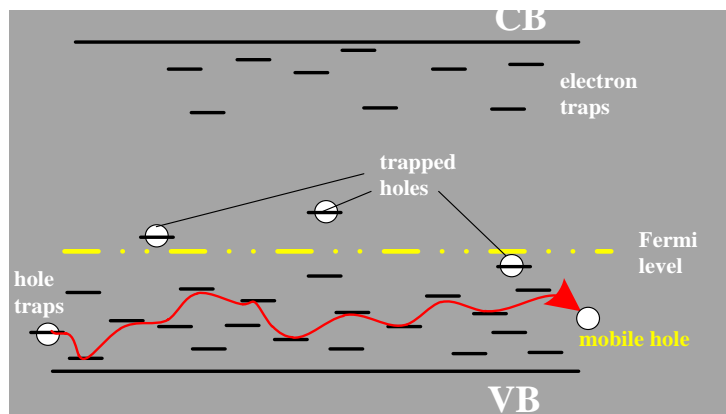
θερμοκρασία, τη δομή και την ποιότητα του οργανικού ημιαγωγού, είτε το πρώτο πρότυπο *VRH*, είτε το δεύτερο *MTR*, είτε ένας συνδυασμός των δύο [143], βρέθηκε να αποτελεί τον κατάλληλο μηχανισμό για να περιγράψει με συνέπεια την αγωγιμότητα των φορέων φορτίου (Σχήμα 4.1).

Η τεχνική του διαμορφωμένου φωτορεύματος (*MPC*) εφαρμόζεται σε ανόργανους ημιαγωγούς ως ένα απλό και χρήσιμο εργαλείο προσδιορισμού και χαρακτηρισμού των παραμέτρων των καταστάσεων [94, 144]. Αντίθετα, σε οργανικούς ημιαγωγούς και πιο συγκεκριμένα σε υμένια πεντακενίου, δεν έχει αναφερθεί ιδιαίτερη χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής [145, 146, 154]. Ειδικότερα, εφαρμογή της εν λόγω μεθόδου σε υμένια πεντακενίου έχει αναφερθεί μόνο σε μία εργασία [154]. Στη παρούσα διατριβή, εφαρμόζουμε την *MPC* τεχνική για να καθορίσουμε όλες τις παραμέτρους των καταστάσεων παγίδευσης υμενίων πεντακενίου που μας ενδιαφέρουν. Αναλυτικότερα, μέσω των *MPC* φασμάτων που προέκυψαν για διαφορετική ένταση σταθερού φωτισμού μπορέσαμε να μελετήσουμε τις αλλαγές στην κατάληψη των εξεταζόμενων καταστάσεων καθώς και να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα αυτά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προβλέπουν τα πρότυπα *VRH* και *MTR*. Υπό συνθήκες ασθενούς φωτισμού ή/και υψηλών συχνοτήτων οι εξεταζόμενες καταστάσεις βρέθηκαν πρακτικά κενές. Έτσι, οι καταστάσεις αυτές ήταν διαθέσιμες για παγίδευση-απελευθέρωση φωτοφορέων, επιτρέποντάς μας να προσδιορίσουμε τις κατανομές της πυκνότητας των καταστάσεων παγίδευσης (*Density Of States, DOS*) μέσω της φασματοσκοπίας *MPC*. Κατόπιν, συγκρίναμε τις προκύπτουσες κατανομές παγίδων με αυτές που προέκυψαν από άλλες τεχνικές.

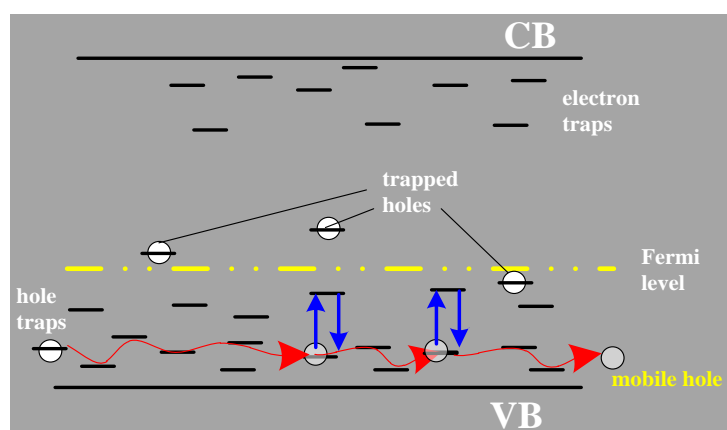
Μηχανισμός Πολλαπλής Παγίδευσης και Απελευθέρωσης (*MTR*)



Μηχανισμός Αλμάτων Μεταβλητού Εύρους (*VRH*)



Συνδυασμός των Μηχανισμών Πολλαπλής Παγίδευσης και Απελευθέρωσης (*MTR*) και Αλμάτων Μεταβλητού Εύρους (*VRH*)



Σχήμα 4.1: Μηχανισμοί μεταφοράς φορέων φορτίου (ή φωτοφορέων).

4.2 Πειραματικές Λεπτομέρειες

Τα δείγματα που μελετήθηκαν με τη φασματοσκοπία *MPC* είχαν πάχος περίπου $d = 210\text{nm}$ με εναπόθεση η οποία υλοποιήθηκε υπό συνθήκες υψηλού κενού, περίπου 10^{-6}Torr , πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα *Corning Glass*, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με σταθερό ρυθμό εναπόθεσης $0.3\text{\AA}/s$. Επίσης, είχε γίνει η εναπόθεση δύο ηλεκτροδίων *Au* επιφανειακής γεωμετρίας πάνω στην επιφάνεια του υμενίου πεντακενίου. Τα υμένια που προέκυψαν ήταν πολυκρυσταλλικά και αποτελούνταν τόσο από τη φάση λεπτού υμενίου όσο και από τη φάση κυρίου σώματος. Λεπτομέρειες της εναπόθεσης των δειγμάτων και της δομής αυτών παρουσιάζονται στην § 2.1.

Μετά την εναπόθεση, αφήσαμε τα δείγματα εκτεθειμένα στον αέρα για ένα περιορισμένο χρονικό διάστημα και κατόπιν τα μεταφέραμε σε οπτικό κρυστάτη υπό συνθήκες κενού της τάξης του 10^{-2}Torr . Ο σκοπός αυτού ήταν να ελαχιστοποιήσουμε και να διαφυλάξουμε το δείγμα όσο το δυνατόν περισσότερο από την ενσωμάτωση περιβαλλοντικών προσμίξεων στο δείγμα πριν το *MPC* πείραμα. Στην τεχνική *MPC*, χρησιμοποιήθηκαν για την οπτική διέγερση δύο *LEDs* (*Light Emitted Diodes*) κόκκινου χρώματος, με μέγιστη ένταση περίπου στα 660nm , τιμή που αντιστοιχεί κοντά σε ένα από τα μέγιστα του συντελεστή απορρόφησης για υμένια πεντακενίου [147]. Το ένα *LED* παρέχει το σταθερό φωτισμό ενώ το άλλο μας δίνει ένα ημιτονοειδώς διαμορφωμένο φως του οποίου η ένταση είναι τουλάχιστον 3 φορές μικρότερη από την ένταση του σταθερού φωτισμού. Το διαμορφωμένο φωτόρευμα *MPC* που προκύπτει ενισχύεται από έναν ενισχυτή ρεύματος χαμηλού θορύβου με σκοπό να ελαχιστοποιήσουμε την παρασιτική χωρητικότητα. Η έξοδος του ενισχυτή συνδέεται με την είσοδο του *lock-in* ενισχυτή, ο οποίος χρησιμοποιείται για την μέτρηση του πλάτους $i_{ac}(\omega)$ του *MPC* και της διαφοράς φάσης $\varphi(\omega)$ ανάμεσα στο *MPC* και το διαμορφωμένο φως. Το ρόλο του σήματος αναφοράς για το *lock-in* παίζει η έξοδος από ένα ανιχνευτή πυριτίου που τοποθετήθηκε δίπλα στο δείγμα. Το σύστημα καλωδίων για τις *MPC* μετρήσεις βαθμονομήθηκε κατάλληλα σε κάθε συχνότητα διαμόρφωσης.

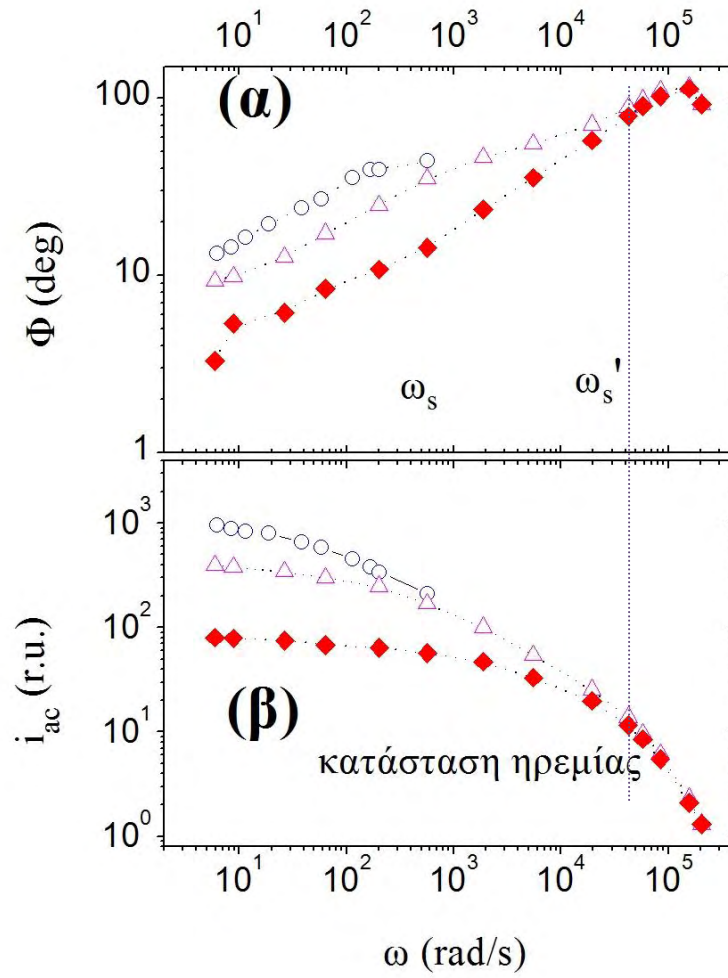
Στην παρούσα μελέτη, υπολογίζουμε το εκτός φάσης σήμα Y της **Σχέσης (2.34)** σε σχετικές μονάδες, από τον υπολογισμό του λόγου $\sin \varphi(\omega) / i_{ac}(\omega)$ από τα πειραματικά δεδομένα $\varphi(\omega), i_{ac}(\omega)$. Αυτό γίνεται διότι διάφορες παράμετροι όπως η κβαντική απόδοση (*quantum efficiency*) της παραγωγής των ελεύθερων φωτοφορέων που εμπλέκεται στο G_{ac} [147] αλλά και η ευκινησία των φορέων πλειονότητας (οπές), μ , η οποία μπορεί να εξαρτάται από την ένταση του σταθερού φωτισμού [148], δεν μπορούν να προσδιοριστούν με ευκολία.

4.3 Αποτελέσματα

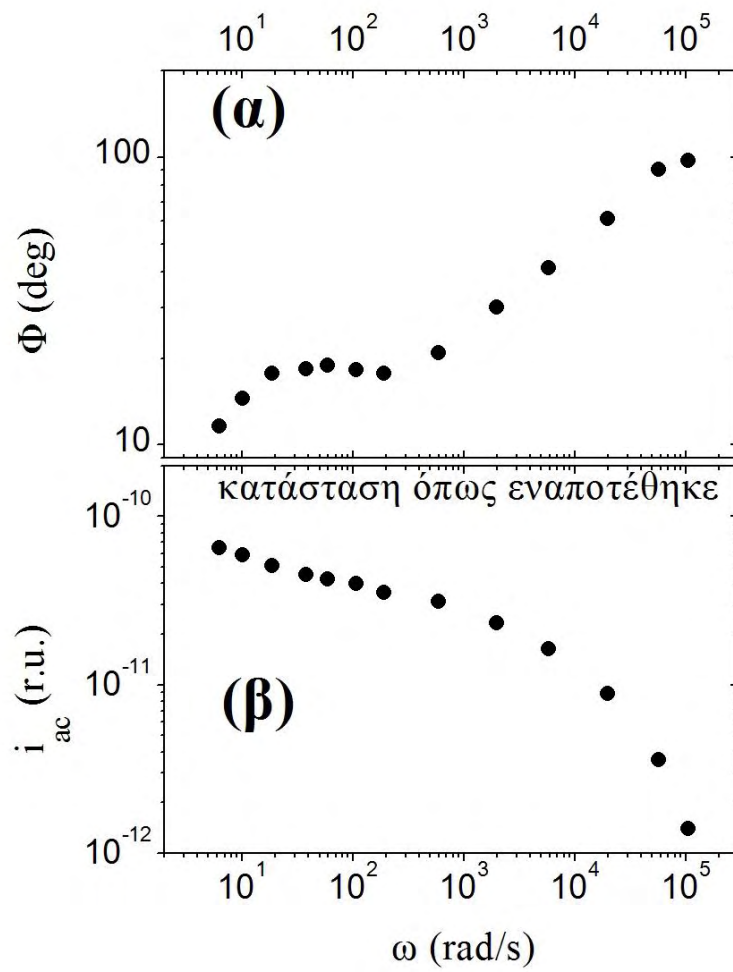
Τα **Σχήματα 4.2(α)** και **4.2(β)** παρουσιάζουν τα φάσματα της φάσης υστέρησης $\varphi(\omega)$ και του πλάτους $MPC i_{ac}(\omega)$ αντίστοιχα, ενός υμενίου πεντακενίου πάχους $d = 210nm$ σε κατάσταση ισορροπίας στο κενό. Η κατάσταση αυτή προκύπτει αποθηκεύοντας τα δείγματα στον οπτικό κρυοστάτη υπό συνθήκες κενού για αρκετές ημέρες. Τα φάσματα του **Σχήματος 4.2** προέκυψαν για ασθενή, μέτρια και πιο υψηλή ένταση σταθερού φωτισμού. Τα φάσματα αυτά για ένα δεδομένης έντασης σταθερό φωτισμό πρακτικά επικαλύπτονται από τα αντίστοιχα φάσματα του αμέσως μικρότερης έντασης σταθερού φωτισμού στη φασματική περιοχή, πάνω από μια συγκεκριμένη συχνότητα ω_s' ($\omega > \omega_s'$), όπου πρακτικά παρατηρείται μια αμελητέα εξάρτηση από την ένταση σταθερού φωτισμού. Αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της περιοχής $Y\Sigma$ [144]. Από το **Σχήμα 4.2** μπορούμε επίσης να δούμε ότι αυξάνοντας η ένταση του σταθερού φωτισμού μειώνεται τόσο η φάση $\varphi(\omega)$ όσο και το πλάτος $i_{ac}(\omega)$, στην φασματική περιοχή $\omega < \omega_s$. Λόγω του γεγονότος αυτού, παρουσιάζεται μία περιοχή όπου η φάση $\varphi(\omega)$ τείνει στο μηδέν ενώ το πλάτος $i_{ac}(\omega)$ τείνει σε μία σχεδόν σταθερή τιμή, όσο η συχνότητα μειώνεται. Αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της περιοχής $X\Sigma$. Η συμπεριφορά των φασμάτων του **Σχήματος 4.2** είναι ποιοτικά παρόμοια με αυτή που παρατηρείται στα αντίστοιχα φάσματα των ανόργανων άμορφων ημιαγωγών.

Τα **Σχήματα 4.3(α)** και **4.3(β)** παρουσιάζουν τα φάσματα της φάσης υστέρησης $\varphi(\omega)$ και του πλάτους $MPC i_{ac}(\omega)$ αντίστοιχα στη κατάσταση που

βρέθηκε το υμένιο αμέσως μετά την εναπόθεση, η οποία προέκυψε αμέσως μετά τη μεταφορά του δείγματος από το θάλαμο εναπόθεσης στο κενό του οπτικού κρυστάτη. Τα φάσματα του **Σχήματος 4.3** προέκυψαν από ένα σχετικά ασθενούς έντασης σταθερό φωτισμό, ώστε τα $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ να μην επηρεάζονται από την ένταση του φωτισμού. Στο φάσμα της διαφοράς φάσης του **Σχήματος 4.3(α)** εμφανίζεται ένας "ώμος" στις χαμηλές συχνότητες. Ο "ώμος" αυτός αποδείχτηκε ότι είναι μετασταθής μιας και εξαφανίστηκε μετά από μία νύχτα ηρεμίας του δείγματος υπό συνθήκες κενού, προκύπτοντας τελικά το φάσμα του **Σχήματος 4.2**.



Σχήμα 4.2: Τυπικά φάσματα (α) της φάσης υστέρησης $\varphi(\omega)$ και (β) του πλάτους MPC $i_{ac}(\omega)$, ενός υμενίου πεντακενίου πάχους $d = 210nm$ στην κλίμακα συχνοτήτων και σε κατάσταση ισορροπίας στο κενό. Οι κενοί κύκλοι αντιστοιχούν σε ασθενές σταθερό φωτισμό ($3 \times 10^{13} cm^{-2}s^{-1}$), τα κενά τρίγωνα σε μέτρια ένταση σταθερού φωτισμού ($2 \times 10^{14} cm^{-2}s^{-1}$) ενώ οι γεμάτοι ρόμβοι σε ισχυρό φωτισμό ($4 \times 10^{15} cm^{-2}s^{-1}$).



Σχήμα 4.3: Φάσματα (α) φάσης υστέρησης $\varphi(\omega)$ και (β) πλάτους MPC $i_{ac}(\omega)$, ενός υμενίου πεντακενίου πάχους $d = 210nm$ στην κλίμακα συχνοτήτων και σε κατάσταση όπως εναποτέθηκε και για ασθενούς έντασης φωτισμό $7 \times 10^{13} cm^{-2} s^{-1}$.

4.4 Ανάλυση και Συζήτηση

1. Αλλαγές στην Κατάληψη των Καταστάσεων Παγίδευσης

Το γεγονός ότι για $\omega > \omega_s'$, τα φάσματα του $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ (**Σχήματα 4.2(α) και 4.2(β)** αντίστοιχα) δεν επηρεάζονται από την ένταση του σταθερού φωτισμού, υποδηλώνει ότι τα δεδομένα αυτά δεν επηρεάζονται από τη διεργασία της επανασύνδεσης. Αυτό συμβαίνει γιατί σε περίπτωση που τα δεδομένα αυτά επηρεάζονταν από τη διεργασία της επανασύνδεσης, τότε θα παρατηρούσαμε μία ισχυρή εξάρτηση από την ένταση του σταθερού φωτισμού αντί για επικάλυψη. Επιπλέον, η φασματική περιοχή της επικάλυψης, που αντιστοιχεί στο πάνω μέρος των φασμάτων φάσης, υποδεικνύει ένα πάνω όριο της διαφοράς φάσης. Το όριο αυτό αντικατοπτρίζει μία μέγιστη καθυστέρηση στο *MPC* από την διαδικασία παγίδευσης-απελευθέρωσης των οπών, κάτι που αναμένεται να συμβεί όταν ο ρυθμός θερμικής εκπομπής ισοδυναμεί με τη συχνότητα διαμόρφωσης ($e_h(E_\omega^i) \cong \omega$). Αυτό σύμφωνα με τη **Σχέση (2.36)** ισχύει όταν $e_h(E_\omega^i) \cong \omega \gg \omega_t^i$. Αυτό φανερώνει ότι τα δεδομένα του *MPC* βρίσκονται στην περιοχή $Y\Sigma(\omega \gg \omega_t^i)$, όπου σύμφωνα με τις **Σχέσεις (2.35) και (2.36)** η εξεταζόμενη ενεργειακή στάθμη E_ω^i βρίσκεται σε πολύ πιο ρηχές στάθμες από τη ψευδοστάθμη *Fermi* E_p^i . Επιπλέον, από τη **Σχέση (2.36)** ο ρυθμός θερμικής εκπομπής $e_h(E_\omega^i)$ εμφανίζεται πολύ υψηλότερος από το ρυθμό παγίδευσης $\omega_t^i = pc_p^i + nc_n^i$ των ευκίνητων φορέων φορτίου και πρακτικά διατηρεί τις εξεταζόμενες καταστάσεις κενές άρα και ανεξάρτητες από την ένταση του σταθερού φωτισμού.

Σε κάθε φάσμα που μετρήθηκε με ενδιάμεση και ισχυρή ένταση σταθερού φωτισμού των **Σχημάτων 4.2(α) και 4.2(β)** παρατηρούμε την μεταβατική περιοχή, η οποία συμβαίνει για $\omega < \omega_s'$, όπου τα $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ εξαρτώνται από τη στάθμη του σταθερού φωτισμού. Στην περιοχή αυτή, παρατηρείται μία μεγάλη μείωση της εξεταζόμενης φάσης από το αντίστοιχο πάνω όριο της που προαναφέραμε νωρίτερα. Μια τέτοια μείωση αναμένεται να συμβεί δραστικά όταν ο ρυθμός θερμικής εκπομπής από τις εξεταζόμενες καταστάσεις γίνει μεγαλύτερος από τη συχνότητα διαμόρφωσης $e_h(E_\omega^i) > \omega$. Σύμφωνα με τη

Σχέση (2.36) κάτι τέτοιο παρατηρείται όταν το ω στη περιοχή μετάβασης γίνεται συγκρίσιμο με το αντίστοιχο ω'_i . Δηλαδή, για $\omega < \omega_s$, ο ρυθμός θερμικής εκπομπής γίνεται συγκρίσιμος με το ρυθμό παγίδευσης των ευκίνητων φορέων ($e_h(E^i_\omega) \cong \omega'_i = pc^i_p + nc^i_n$), κάτι που σημαίνει ότι ο ρυθμός θερμικής εκπομπής δεν επαρκεί ώστε να διατηρήσει την εξεταζόμενη κατάσταση κενή από παγιδευμένες οπές. Επομένως, οι εξεταζόμενες καταστάσεις παγίδευσης με τις οποίες αλληλεπιδρούν οι οπές είναι πρακτικά μερικώς κατειλημμένες στη "γειτονιά" του E^i_{ip} , όπως φαίνεται σχηματικά στο **Σχήμα 2.19** με τη διεργασία III. Ως εκ τούτου, η συγκεκριμένη συχνότητα ω_s στα **Σχήματα 4.2(α)** και **4.2(β)** και η αντίστοιχη ενεργειακή στάθμη E_s , η οποία προκύπτει από την αντικατάσταση $\omega = \omega_s$ στις **Σχέσεις (2.35)** και **(2.36)** αντιστοιχούν σε μια διαχωριστική στάθμη (*demarcation level*). Η στάθμη αυτή ξεχωρίζει τις κενές καταστάσεις ($E^i_\omega < E_s$ για $\omega > \omega_s$) από τις μερικώς κατειλημμένες καταστάσεις ($E^i_\omega > E_s$ για $\omega < \omega_s$), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.19**, σε ενεργειακή κλίμακα. Η ερμηνεία αυτή υποστηρίζεται από το γεγονός ότι το ω_s αυξάνει σημαντικά με την ένταση του σταθερού φωτισμού. Αυτή η αύξηση του ω_s αντικατοπτρίζει μία μετατόπιση μέσα στην κλίμακα των συχνοτήτων της διαχωριστικής στάθμης E_s και του ορίου ανάμεσα στις κενές και τις μερικώς κατειλημμένες καταστάσεις προς πιο ρηχές παγίδες. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι αυξάνοντας την ένταση του σταθερού φωτισμού περισσότερες ρηχές και αρχικά κενές παγίδες μετατρέπονται σε κατειλημμένες από μια ανάλογη μετατόπιση της E^i_{ip} στάθμης [94], όπως προβλέπει το πρότυπο *MTR*.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε τις αντίστοιχες αλλαγές που επάγονται με την μεταβολή της έντασης του σταθερού φωτισμού στο *MPC*, όπως προβλέπονται από τους *Longeaud* και *Tobboche* [144] για την περίπτωση όπου υπερτερεί ο μηχανισμός μέσω αλμάτων (*Hopping*). Οι ερευνητές αυτοί με τη βοήθεια προτύπων προσομοίωσης απέδειξαν ότι η κίνηση των φορέων προς πιο βαθιές ενέργειες με το μηχανισμό αλμάτων, οδηγεί σε κατάληψη πιο βαθιών παγίδων, κοντά στη στάθμη E_F . Από τις προσομοιώσεις βρέθηκε ότι η ψευδοστάθμη *Fermi* βρέθηκε να παραμένει κοντά στην E_F , παρά την αύξηση της έντασης του σταθερού φωτισμού [149]. Σαν αποτέλεσμα, τα *MPC* δεδομένα

αναμένεται να μην εξαρτώνται από τη στάθμη του σταθερού φωτισμού. Η παρατηρούμενη σημαντική μείωση των $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ για μικρά ω καθώς και η αύξηση του ω_s αντικατοπτρίζει μία σημαντική μετατόπιση της στάθμης ψευδό-*Fermi* προς μεγαλύτερα ω στην κλίμακα των συχνοτήτων, το οποίο φαίνεται να μην είναι συμβατό με τις πιο πάνω προβλέψεις του μηχανισμού μέσω αλμάτων *Hopping*.

2. Ρυθμοί Παγίδευσης

Νωρίτερα, βγάλαμε το συμπέρασμα ότι τα αντίστοιχα *MPC* δεδομένα για $\omega > \omega_s'$, τα οποία δεν επηρεάζονται από την ένταση του σταθερού φωτισμού και ανήκουν στο πάνω μέρος των φασμάτων $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$, αντιστοιχούν στις κενές εξεταζόμενες καταστάσεις. Κατά συνέπεια, ο ολικός ρυθμός παγίδευσης $1/\tau_\omega$ σε όλες τις εξεταζόμενες κενές κατανομές $D^i(E_\omega^i)$ (δεξιά βέλη στη διεργασία I του **Σχήματος 2.19**) μπορεί να υπολογιστεί από αυτά τα δεδομένα του $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$, μέσω των **Σχέσεων (2.34)** και **(2.37)**. Αυτός ο ρυθμός $1/\tau_\omega$ παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.4(α)** (γεμάτοι κύκλοι), όπου και παρατηρούμε ότι υπακούει σε ένα νόμο δύναμης: $1/\tau_\omega^e \propto \omega^{0.69}$ (συνεχής γραμμή). Το συμπέρασμα αυτό, μπορεί να υποστηριχθεί από μια εκθετική κατανομή, δηλαδή $1/\tau_\omega \cong 1/\tau_\omega^e = c_p^e D^e(E_\omega^e) kT$, λόγω της αλληλεπίδρασης των οπών με μια εκθετική κατανομή παγίδων $D^e(E) \propto D_0 \exp(-E/E_0)$, όπου E_0 η χαρακτηριστική ενέργεια.

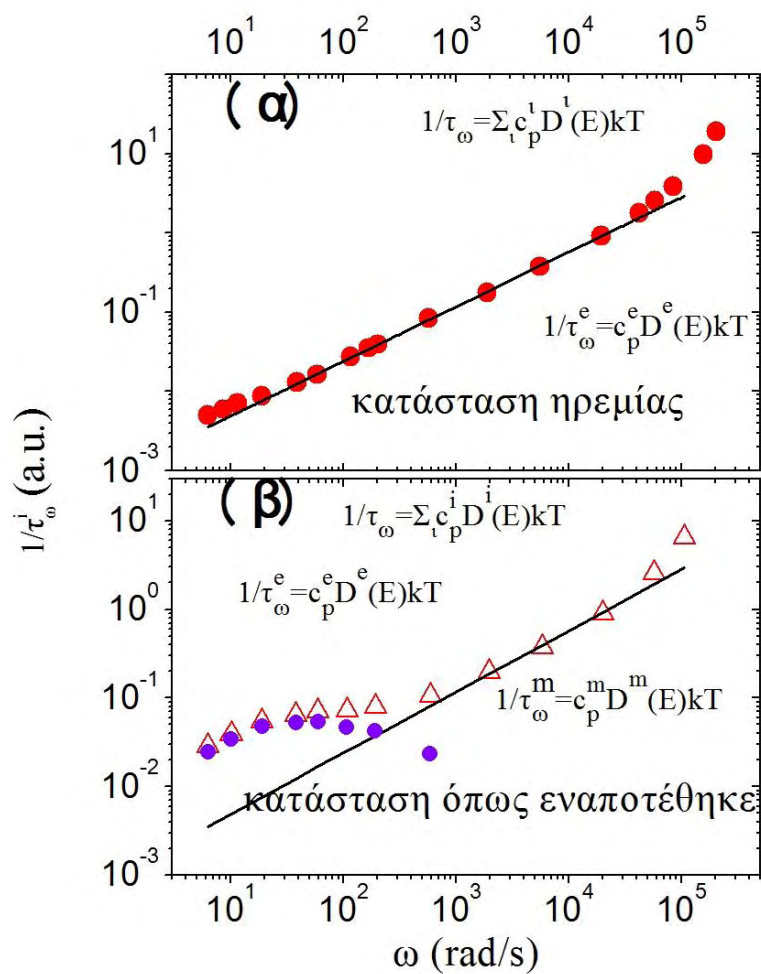
Το **Σχήμα 4.4(β)** παρουσιάζει το ρυθμό $1/\tau_\omega$ (κενά τρίγωνα) όπως υπολογίστηκε από τα *MPC* δεδομένα του **Σχήματος 4.3** της κατάστασης του δείγματος όπως εναποτέθηκε, μέσω των **Σχέσεων (2.34)** και **(2.37)**. Από τη στιγμή που όπως προαναφέραμε τα *MPC* δεδομένα (για $\omega > \omega_s'$) του **Σχήματος 4.3** δεν επηρεάζονται από την ένταση του σταθερού φωτισμού, οι αντίστοιχες εξεταζόμενες καταστάσεις είναι κενές και έτσι ο ρυθμός $1/\tau_\omega$ του **Σχήματος 4.4(β)** αναπαριστά τον ολικό ρυθμό παγίδευσης σε αυτές τις καταστάσεις. Ο ρυθμός αυτός χαρακτηρίζεται από έναν 'ώμο' στις χαμηλές συχνότητες, ο οποίος

εξαφανίζεται μετά από την ολονύκτια παραμονή του δείγματος υπό συνθήκες κενού. Ο ώμος αυτός αποκαλύπτει την παρουσία μιας επιπρόσθετης συνεισφοράς στο ρυθμό $1/\tau_\omega$ από το ρυθμό παγίδευσης $1/\tau_\omega^m = c_p^m D^m(E_\omega^m)kT$, μιας μετασταθούς κατανομής $D^m(E)$. Η μετασταθής κατάσταση αυτή πιθανώς οφείλεται σε περιβαλλοντικές προσμίξεις που απορροφούνται από τα δείγματα, όπως τα μόρια νερού. Τα μόρια αυτά μπορούν να διεισδύσουν βαθιά μέσα στα δείγματα διαμέσου των ορίων των κόκκων (*grain boundaries*) και να δημιουργήσουν θέσεις παγίδευσης για τις ευκίνητες οπές [150, 151]. Μία ολονύκτια παραμονή του δείγματος υπό συνθήκες κενού βρέθηκε να είναι αρκετή ώστε να εξαφανισθούν σημαντικά τόσο ο χαρακτηριστικός ώμος όσο και το εγκλεισμένο στα υμένα πεντακενίου νερό. Ως εκ τούτου, τα μόρια του νερού φαίνεται να είναι οι πιο πιθανοί υποψήφιοι για την εξήγηση της μετασταθούς κατάστασης της $D^m(E)$. Εξαλείφοντας την συνεισφορά της κατανομής $D^m(E)$, αποθηκεύοντας το δείγμα υπό συνθήκες κενού, προκύπτει το φάσμα του **Σχήματος 4.4(α)** (γεμάτοι κύκλοι) το οποίο πρακτικά κυριαρχείται από την εκθετική συνεισφορά $1/\tau_\omega^e$ (συνεχής γραμμή). Ακόμα πιο πιθανό είναι η εκθετική κατανομή να προϋπάρχει στην κατάσταση του δείγματος όπως εναποτέθηκε αλλά να μην γίνεται φανερή σε χαμηλές συχνότητες λόγω της παρουσίας της μετασταθούς συνεισφοράς $1/\tau_\omega^m$. Αφαιρώντας την εκθετική κατανομή $1/\tau_\omega^e$ (συνεχής γραμμή) από τον ολικό ρυθμό παγίδευσης $1/\tau_\omega$ (κενά τρίγωνα) στο **Σχήμα 4.4(β)**, παρουσιάζεται η μετασταθής συνεισφορά $1/\tau_\omega^m$ (συνεχείς κύκλοι), παρουσιάζοντας μάλιστα ένα ξεκάθαρο μέγιστο.

3. Κατανομές Παγίδων και Συχνότητες Απόπειρας Διαφυγής (*Attempt to Escape Frequencies*)

Σημείο ενδιαφέροντος αποτελεί και η εξαγωγή του σχετικού μεγέθους της *DOS* των εξεταζόμενων κατανομών παγίδων $D^e(E_\omega^i)$ και $D^m(E_\omega^i)$ στην ενεργειακή κλίμακα, από τους αντίστοιχους ρυθμούς $1/\tau_\omega^e$ και $1/\tau_\omega^m$. Για το σκοπό αυτόν απαιτούνται τα σχετικά μεγέθη c_p^e και c_p^m . Μια εκτίμηση των μεγεθών αυτών μπορεί να γίνει από την εξάρτηση των $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ από την

ένταση του σταθερού φωτισμού του **Σχήματος 4.2**. Τα φάσματα αυτά παρουσιάζουν την χαρακτηριστική επικάλυψη σε μεγάλα ω , κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα πρότυπα προσομοίωσης, στην περίπτωση όπου το ενεργειακό χάσμα αποτελείται από καταστάσεις με ίδια πιθανότητα παγίδευσης των φωτοφορέων [96]. Μια παρόμοια επικάλυψη έχει παρατηρηθεί επίσης και στα αντίστοιχα *MPC* φάσματα του *a-As₂Se₃*, το οποίο αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα όπου οι οπές (φορείς πλειονότητας) αλληλεπιδρούν μόνο με μία εκθετική κατανομή παγίδων [152]. Αντίθετα, στην περίπτωση όπου το ενεργειακό χάσμα αποτελείται από καταστάσεις με διαφορετική πιθανότητα παγίδευσης, τα πρότυπα προσομοίωσης προβλέπουν ένα φαινόμενο διασταύρωσης στην μεταβατική περιοχή (από *ΥΣ* στην *ΧΣ*) στα φάσματα των $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ που προκύπτουν με διαφορετική ένταση σταθερού φωτισμού [144]. Αυτό το φαινόμενο διασταύρωσης επιβεβαιώνεται και από τα αντίστοιχα πειραματικά *MPC* φάσματα των υμενίων άμορφου πυριτίου [144]. Σε αυτό το υλικό, οι ελεύθεροι φορείς αλληλεπιδρούν με σπασμένους δεσμούς του ενεργειακού χάσματος οι οποίοι βρίσκονται σε διαφορετική κατάσταση φορτίου, παρουσιάζοντας διαφορετικές πιθανότητες παγίδευσης. Η απουσία της προαναφερθείσας συμπεριφοράς (φαινόμενο διασταύρωσης) καθώς και η παρατηρούμενη επικάλυψη στα φάσματα υμενίων πεντακενίου υποδηλώνουν κοινό συντελεστή παγίδευσης c_p για όλες τις καταστάσεις. Αυτό με τη σειρά του σημαίνει μία κοινή συχνότητα απόπειρας διαφυγής $\nu_0 = c_p N_v kT$, όπου N_v ο πυκνότητα των αγώγιμων καταστάσεων. Το ν_0 είναι μία σημαντική παράμετρος μιας και απαιτείται στη **Σχέση (2.35)** ώστε να καθορίσουμε την αντίστοιχη απόλυτη ενεργειακή κλίμακα.

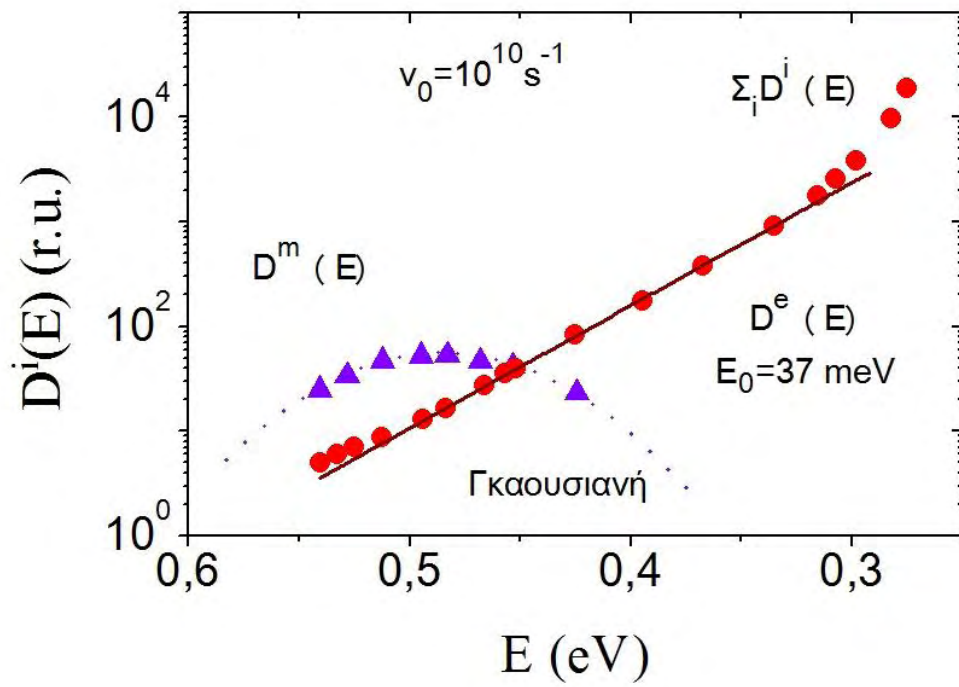


Σχήμα 4.4: Τυπικό φάσμα του ολικού ρυθμού παγίδευσης $1/\tau_\omega$ ενός υμενίου πεντακενίου (α) σε κατάσταση ισορροπίας στο κενό (κόκκινοι γεμάτοι κύκλοι) (β) στην όπως εναποτέθηκε κατάσταση (κενά τρίγωνα) στην κλίμακα συχνοτήτων. Στο Σχήμα περιλαμβάνονται και οι αντίστοιχοι ρυθμοί $1/\tau_\omega^e$ (συνεχείς γραμμές) και $1/\tau_\omega^m$ (γεμάτοι κύκλοι) από την εκθετική και μετασταθή συνεισφορά, αντίστοιχα.

Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι ο μετασταθής ρυθμός $1/\tau_{\omega}^m$ του **Σχήματος 4.4(β)** (γεμάτοι κύκλοι) παρουσιάζει ένα ευδιάκριτο μέγιστο στην κλίμακα των συχνοτήτων, πιθανώς λόγω του μέγιστου της αντίστοιχης κατανομής $D^m(E)$ στην ενεργειακή κλίμακα, μπορούμε να υπολογίσουμε το ν_0 . Πιο συγκεκριμένα, το μέγιστο αυτό μπορεί να συγκριθεί με το αντίστοιχο μέγιστο της μετασταθούς κατανομής παγίδων όπως προέκυψε από μετρήσεις αγωγιμότητας σε τρανζίστορ πεντακενίου από τους *Puigdollers et. al.* [135]. Οι ερευνητές αυτοί ανέφεραν μία μετασταθή Γκαουσιανή κατανομή παγίδων με κορυφή στα $0.49eV$ και μισό πλάτος στα μισά μέγιστα στα $34meV$, της οποίας η παρουσία αποδόθηκε στην παρουσία μορίων νερού στα δείγματα. Η μετασταθής αυτή κατανομή βρέθηκε να εξαλείφεται με θερμική ανόπτηση. Ένα παρόμοιο μέγιστο στη DOS της κατανομής $D^m(E)$ στην ενεργειακή κλίμακα παρατηρείται στο **Σχήμα 4.5** (μωβ τρίγωνα) από την συνεισφορά του $1/\tau_{\omega}^m$ του **Σχήματος 4.4(β)** (γεμάτοι κύκλοι), υποθέτοντας c_p ανεξάρτητο της ενέργειας και θέτοντας $\nu_0=10^{10} s^{-1}$ στη **Σχέση (2.35)** και $\omega_t=0$ στη **Σχέση (2.36)**, αφού ισχύει $\omega_t \ll \omega$ (περιοχή $Y2$). Η προκύπτουσα κατανομή $D^m(E)$ του **Σχήματος 4.5** (μωβ τρίγωνα) μπορεί να περιγραφεί από μία Γκαουσιανή κατανομή (διακεκομμένη γραμμή) με μέγιστο στα $0.48eV$ και μισό πλάτος στα μισά μέγιστα στα $45meV$, τιμές που συμφωνούν αρκετά με τις αντίστοιχες τιμές της μετασταθούς κατανομής των *Puigdollers et. al.* [135]. Άρα, η τιμή του $10^{10} s^{-1}$ αποτελεί μία καλή εκτίμηση του ν_0 .

Υποθέτοντας τιμή $\nu_0=10^{10} s^{-1}$ για τις καταστάσεις στη **Σχέση (2.35)** και πρακτικά $\omega_t=0$ στη **Σχέση (2.36)**, η ολική DOS στην ενεργειακή περιοχή όλων των εξεταζόμενων καταστάσεων $\sum_i D^i(E^i_{\omega})$, προκύπτει από τον ολικό ρυθμό παγίδευσης $1/\tau_{\omega}$ στο **Σχήμα 4.4(α)** για το δείγμα σε κατάσταση ισορροπίας στο κενό. Η DOS αυτή φαίνεται στο **Σχήμα 4.5** (γεμάτοι κύκλοι) από την οποία παρατηρούμε ότι κυριαρχεί μία εκθετική κατανομή $D^e(E)$ (συνεχής γραμμή) με χαρακτηριστική ενέργεια $E_0=37 \pm 1meV$. Αξίζει να αναφέρουμε ότι οι προκύπτουσες τιμές του E_0 για διαφορετικά δείγματα κυμαίνονται στη περιοχή ανάμεσα στα 35 και $45meV$ και αποδίδονται στην ποικίλη δομική αταξία που

δημιουργείται κατά την ανάπτυξη του υμενίου. Σε πιο χαμηλές ενέργειες, παρατηρείται μία αλλαγή σε πιο απότομη εξάρτηση του $\sum_i D^i(E^i_\omega)$ στο **Σχήμα 4.5** και η οποία μπορεί να αποδοθεί σε μια πιο απότομη κατανομή παγίδων . Η αλλαγή αυτή χαρακτηρίζει όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Παρόμοιες εκθετικές κατανομές καταστάσεων βρέθηκαν σε υμένια πεντακενίου [133] και γενικότερα σε οργανικούς ημιαγωγούς [145, 146, 133].



Σχήμα 4.5: Ενεργητικές *DOS* κατανομές σε σχετικές μονάδες όλων των κατανομών καταστάσεων του δείγματος (γεμάτοι κύκλοι) $\sum_i D^i(E^i_\omega)$ σε κατάσταση ισορροπίας στο κενό, της μετασταθούς κατανομής $D^m(E)$ (γεμάτα τρίγωνα) στην όπως εναποτέθηκε κατάσταση και της εκθετικής κατανομής $D^e(E)$ (συνεχής γραμμή).

4.5 Συμπεράσματα

Τα φάσματα των $\varphi(\omega)$ και $i_{ac}(\omega)$ των υμενίων πεντακενίου παρουσιάζουν τα γενικά χαρακτηριστικά της ΥΣ περιοχής και της μεταβατικής περιοχής μεταξύ ΥΣ και ΧΣ, κάτι που ισχύει και για τους ανόργανους ημιαγωγούς. Τα χαρακτηριστικά αυτά, προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των φορέων πλειονότητας με τις εξεταζόμενες καταστάσεις μέσω της διεργασίας παγίδευσης-απελευθέρωσης, σε διαφορετικά βάρη παγίδευσης. Από το διαχωρισμό των κενών από τις μερικώς κατειλημμένες παγίδες, προκύπτει μία διαχωριστική στάθμη, η οποία μετατοπίζεται σε πιο ρηχές παγίδες με την εφαρμογή σταθερού φωτός, σύμφωνα με τις προβλέψεις του *MTR* προτύπου. Η στάθμη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απεικόνιση της μετατόπισης - λόγω της αύξησης της έντασης του σταθερού φωτισμού- της στάθμης E_{ip}^i . Για ασθενή επίπεδα σταθερού φωτισμού ή/και για υψηλές συχνότητες προκύπτει μία μέγιστη υστέρηση του *MPC*. Αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση των φορέων πλειονότητας με τις πρακτικά κενές εξεταζόμενες καταστάσεις μέσω της διεργασίας παγίδευσης-απελευθέρωσης. Από αυτά τα δεδομένα, η φασματοσκοπία *MPC* αποκάλυψε την παρουσία μιας εκθετικής βαθιάς κατανομής παγίδων και μιας μετασταθούς Γκαουσιανής κατανομής παγίδων, οι οποίες προκύπτουν πιθανότατα από δομικές διαταραχές και από την απορρόφηση μορίων νερού, αντίστοιχα. Για τις καταστάσεις παγίδευσης προέκυψε μία κοινή συχνότητα απόπειρας διαφυγής, της τάξης του $10^{10} s^{-1}$. Οι εξαχθείσες κατανομές παγίδων συμφωνούν με αυτές που βρέθηκαν νωρίτερα μέσω άλλων τεχνικών, γεγονός που υποδηλώνει ότι η *MPC* τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σαν ένα χρήσιμο εργαλείο χαρακτηρισμού υμενίων πεντακενίου. Θα ήταν ενδιαφέρον να εφαρμόσουμε την *MPC* τεχνική σε οργανικά τρανζίστορ λεπτού υμενίου, μιας και οι *MPC* μετρήσεις διεξάγονται σε δείγματα με ηλεκτρόδια σε επιφανειακή γεωμετρία, τα οποία ενσωματώνονται σε δείγματα με γεωμετρία του φαινομένου πεδίου που εφαρμόζεται στα τρανζίστορ.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Θα ήταν εξαιρετικά ενδιαφέρον να μελετηθούν οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες απευθείας πάνω σε τρανζίστορ αφού η τεχνική του διαμορφωμένου φωτορεύματος μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς σε γεωμετρία τρανζίστορ φαινομένου πεδίου. Μάλιστα, αξίζει να αναφερθεί ότι το τελευταίο διάστημα της εκπόνησης της διατριβής αυτής και ενώ είχε αρχίσει η συγγραφή της, δοκιμάσαμε να επιχειρήσουμε την εφαρμογή της τεχνικής απευθείας σε τρανζίστορ παρατηρώντας μάλιστα ότι η *DOS* που προέκυψε για τα τρανζίστορ αυτά συμφωνούσε σε μεγάλο βαθμό με την αντίστοιχη που προέκυψε για τα απλά στρώματα υμενίου που μελετήσαμε στην παρούσα διατριβή. Το γεγονός αυτό κρίνεται τουλάχιστον ενθαρρυντικό και μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι με τα συμπεράσματα αλλά και τις πολύτιμες εμπειρίες που προέκυψαν από την μελέτη αυτή θα μπορούσε μια τέτοια μελλοντική έρευνα να εφαρμοστεί με ιδιαίτερη επιτυχία και ελπιδοφόρα αποτελέσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da SilvaFilho, J.L. Bredas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Matt* 16 4436 (2004).
- [2] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro, *IBM J. Res. Dev.* 45, 11 (2001).
- [3] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183 (1986).
- [4] C.W. Tang, S.A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913(1986).
- [5] T.W. Kelley, in *Organic Electronics, Materials Manufacturing and Applications* (Ed: H. Klauk) wiley-VCH, Weinheim 33 (2006).
- [6] H. Ishi, S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, M. Niwano, *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices IPAP Conf. Series* 6, pp 31-34.
- [7] N. Karl, "Organic Semiconductors", *Landolt-Boemstein (New Series), Group III, Vol. 17, Semiconductors, Subvolume 17i*, p. 106, Springer, Berlin (1985).
- [8] E.A. Silnish, *Organic Molecular Crystals*, Springer, Berlin (1980).
- [9] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press (1999).
- [10] C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977).
- [11] T.A. Skotheim, R.L. Elsembaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York (1998).
- [12] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, MarcelDekker, New York (1993).
- [13] H. Koezuka, A. Tsumara, T. Ando, *Synth. Met.* 18, 699 (1987).
- [14] J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend, *Nature* 335, 137 (1988).
- [15] G. Horowitz, D. Fichou, X.Z. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* 72, 381 (1989).
- [16] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987).
- [17] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
- [18] R. Farchioni, G. Grosso, *Organic Electronic Materials*, Springer, Berlin (2001).
- [19] F. Faupel, C. Dimitrakopoulos, A. Kahn, C. Woll, *Organic Electronics, Special Issue of J. Mater. Res.* 19(7) (2004).
- [20] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* 51, 419 (1992).
- [21] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* 80, 2501 (1996).
- [22] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *54th Annual Device Research Conference Digest*, 80 (1996).
- [23] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Dev. Lett.* 44, 1325 (1997).
- [24] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Dev. Lett.* 18, 606 (1997).
- [25] N. C. Greenham, C. D. Dimitrakopoulos, C. D. Frisbie, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 771, 169 (2003).

- [26] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1210 (1986).
- [27] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* 92, 5259 (2002).
- [28] T. W. Kelley, L.D. Boardman, T. D. Dunbar, D. V. Muyres, M J. Pelerite, T. P. Smith, *J. Phys. Chem. B* 107, 5877 (2003).
- [29] B. Nickel, M. Fiebig, S. Schiefer, M. Gollner, M. Huth, C. Erlen, P. Lugli, *Phys. Stat. Sol. (a)* 205, 526 (2008).
- [30] R. B. Campbell, J. Trotter, J. M. Robertson, *Acta Cryst.* 14, 705 (1961).
- [31] J. M. Robertson, D. G. Watson, G. A. Sim, H. M. M. Shearer, *Acta Cryst.* 15, 697 (1961).
- [32] V. M. Abrahams, J. M. Robertson, J. G. White, *Acta Cryst.* 2, 233 (1949).
- [33] A. Mathieson, J. M. Robertson, V. C. Sinclair, *Acta Cryst.* 3, 245 (1950).
- [34] J. Trotter, *Acta Cryst.* 15, 289 (1962).
- [35] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, G. T. Oostergetel, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra. *Identification of polymorphs of pentacene. Synthetic Metals*, 138(3):475–481 (2003).
- [36] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki. *Highly ordered and conducting thin-film of pentacene doped with iodine vapor. Journal Of Applied Physics*, 69(10):7354–7356 (1991).
- [37] T. Minakata, M. Ozaki, H. Imai. *Conducting thin-films of pentacene doped with alkaline-metals. Journal Of Applied Physics*, 74(2):1079–1082 (1993).
- [38] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt. *On the nature of nonplanarity in the [n]phenylenes. Chemistry-A European Journal*, 5(11):3399–3412 (1999).
- [39] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra. *Polymorphism in pentacene. Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 57:939–941 (2001).
- [40] C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J.M. Shaw, *Science* 283, 822 (1999).
- [41] P. G. Le Comber W. E. Spear, *Phys. Rev. Lett.* 25, 509 (1970).
- [42] A. Troisi, G. Orlandi. *Band structure of the four pentacene polymorphs and effect on the hole mobility at low temperature. Journal Of Physical Chemistry B*, 109(5):1849–1856 (2005).
- [43] Eisberg R., Resnick R., *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, 2nd ed., John Wiley & Sons, NY (1985).
- [44] Silinish E.A., Čápek V., *Organic Molecular Crystals. Their Electronic States.*, New York (1980).
- [45] E. A. Silinsh, V. Cepek, *Organic Molecular Crystals AIP*, New York (1994).
- [46] E. Cantatore, "Organic materials: A new chance for electronics?," *Proc. of the SAFE/IEEE workshop*, vol. workshop27, pp. 27–31 (2000).
- [47] I. Zutic, J. Fabian, S.C. Erwin. *Bipolar spintronics: Fundamentals and applications. IBM J. Res. Dev.*, 50:121-139 (2006).
- [48] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Mc-Graw Hill, New York (1962).
- [49] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* 93, 086802 (2004).

- [50] C. Jundt, G. Klein, B. Sipp, J. Le Moigne, M. Joucla, A. A. Villaeys, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 84 (1995).
- [51] L. Sebastian, G. Weiser, H. Bassler, *Chem. Phys.* **61**, 125 (1981).
- [52] R. C. Haddon, X. Chi, M. E. Itkis, J. E. Anthony, D. L. Eaton, T. Sielgrist, C. C. Mattheus, T. T. M. Palstra, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8288 (2002).
- [53] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys. B*, **118**, 3764 (2003).
- [54] M. L. Tiago, J. E. Northrup, S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **67**, 115212 (2003).
- [55] K. Hannewald, P.A. Bobbert. *Anisotropy effects in phonon-assisted charge-carrier transport in organic molecular crystals. Phys. Rev. B*, **69**(7):075212-12, (2004).
- [56] S.R. Forrest. *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. Nature*, **428**(6986):911-918, (2004).
- [57] Bredas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva, D. A.; Cornil, J. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 5804 (2002).
- [58] Neudeck, G. W., Pierret R. F., Eds, *Advanced Semiconductor Fundamentals*, Prentice Hall, New Jersey (2003).
- [59] Podzorov V., Sysoev S. E., Loginova E., Pudalov V. M., Gershenson M. E., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3504 (2003).
- [60] Jurchescu O. D., Baas J., Palstra T. T. M., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [61] Sundar, V. C., Zaumseil J., Podzorov V., Menard E., Willet R. L., Someya T., Gershenson M. E., Rogers J. A., *Science* **303**, 1644 (2004).
- [62] W. Warta, R. Stehle, N. Karl. *Ultrapure, high mobility organic photoconductors. Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **36**(3):163-170 (1985).
- [63] R. M. Glaeser, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **44**, 3797 (1966).
- [64] Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16866 (2005).
- [65] Yang, X. D.; Wang, L. J.; Wang, C. L.; Long, W.; Shuai, Z. G. *Chem. Mater.*, **20**, 3205 (2008).
- [66] Deng, W. Q.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8614 (2004).
- [67] Silinsh E.A., Klimkāns A., Larsson S., Čápek V., "Molecular polaron states in polyacene crystals. Formation and transfer processes", *Chemical Physics*, vol. 198, pp. 311-331 (1995).
- [68] B. H. Hamadani, *Electronic Charge Injection and Transport in Organic Field-Effect Transistors, Ph. D., Rice University, (2007).*
- [69] J. C. Sumrak, *Organic semiconductor co-crystals: reactivity, mobility, and spectroscopy, Ph.D., University of Iowa, (2011).*
- [70] V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4773 (2003).
- [71] J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K. P. Pernstich, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **94**, 5800 (2003).
- [72] Moore S.K., "Just one word – plastics", *IEEE Spectrum On-Line* (2002).
- [73] Speakman S.P., Rozenberg G.G., Clay K.J, Milne W.I., Ille A., Gardner I.A., Bresler E., Steinke J.H.G., "High performance organic semiconducting thin films: Ink jet printed polythiophene [rr-P3HT]", *Organic Electronics*, vol. 2, pp. 65-73 (2001).

- [74] D. Marcos Jordi, *Aplicaciones de la Microscopia de Fuerza Atomica (AFM) como método de caracterización de polímeros*, Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, (2004).
- [75] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, S. R. Forrest. *Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors*. *Applied Physics Letters*, 81(2):268–270 (2002).
- [76] M. Shtein, P. Peumans, J. B. Benziger, S. R. Forrest. *Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition*. *Journal of Applied Physics*, 93(7):4005–4016 (2003).
- [77] S. Iannotta, T. Toccoli, F. Biasioli, A. Boschetti, M. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1845 (2000).
- [78] L. Casalis, M. F. Danisman, B. Nickel, G. Bracco, T. Toccoli, S. Iannotta G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 206101(2003).
- [79] *Advanced electronic packaging*, William D. Brown (2006).
- [80] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber. *Atomic force microscope*. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933 (1986).
- [81] M. Knoll. "Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper". *Zeitschrift für technische Physik* 16: 467–475,
- [82] M. von Ardenne. *Improvements in electron microscopes*. GB 511204, convention date (Germany) 18 February (1937).
- [83] M. von Ardenne. "Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen". *Zeitschrift für Physik (in German)* 109 (9–10): 553–572.
- [84] M. von Ardenne. "Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung". *Zeitschrift für technische Physik (in German)* 19: 407–416.
- [85] Zworykin VA, Hillier J, Snyder RL. *A scanning electron microscope*. *ASTM Bull* 117, 15–23, (1942).
- [86] D. McMullan. *An improved scanning electron microscope for opaque specimens*, (1953).
- [87] Oatley CW, Nixon WC, Pease RFW. *Scanning electron microscopy*. *Adv Electronics Electron Phys* 21, 181–247, (1965).
- [88] Smith KCA, Oatley, CW. "The scanning electron microscope and its fields of application". *British Journal of Applied Physics* 6 (11): 391 (1955).
- [89] Wells OC. *The construction of a scanning electron microscope and its application to the study of fibres*. PhD Dissertation, Cambridge University, (1957).
- [90] J. Burgess. *Under the Microscope: A Hidden World Revealed*. CUP Archive. p. 11 (1987).
- [91] P. Hortolà. "Using digital colour to increase the realistic appearance of SEM micrographs of bloodstains". *Micron* 41 (7): 904–908, (2010).
- [92] "Introduction to Electron Microscopy". FEI Company. p. 15. Retrieved 12 December (2012).
- [93] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens and H. Beassler, *J. Non-Cryst. Solids* 299–302, 1047 (2002).

- [94] H. Oheda, *J. Appl. Phys.* 52, 6693 (1981).
- [95] M. Pomoni, A. Giannopoulou and P. Kounavis, *Philos. Mag.* 90, 3441 (2010).
- [96] P. Kounavis, *Phys. Rev. B* 64, 45204 (2001).
- [97] D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel and J. Ho, *J. Appl. Phys.* 93, 347 (2002).
- [98] Y. Noh and D. Kim, *Solid-State Electron.* 51, 1052 (2007).
- [99] Rao, M. W. B. Wilso, J. M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, H. Bassler and R. H. Friend, *J. Am. Chem Soc.* 132, 12698 (2010).
- [100] A. K. Pandey and J. M. Nunzi, *Appl. Phys. Lett.* 89, 213506 (2006).
- [101] J. T. Mebeck and G. G. Malliaras, *Anal. Bional. Chem.* 384, 343 (2006).
- [102] Y. Y. Noh, J. Ghim, S. J. Kang, K. J. Baeg and D. Y. Kim, *J. Appl. Phys.* 100, 094501 (2006).
- [103] C. S. Suchand Sangeeth, P. Stadler, S. Schaur, N. S. Sariciftci and R. Menon, *J. Appl. Phys.* 108, 113703 (2010).
- [104] M. Gosch, R. Schuster, T. Pichler and M. Knupfer, *Phys. Rev. B* 74, 152202 (2006).
- [105] R. Schuster, M. Knupfer and H. Berger, *Phys. Rev. Lett.* B 98, 037402 (2007).
- [106] R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. B* 35, 2818 (1987).
- [107] M. G. Harrison, J. Gruner and G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B* 55, 7831 (1997).
- [108] J. Lee, D. K. Hwang, C. H. Park, S. S. Kim and S. Im, *Thin Solid Films* 451–452, 12 (2004).
- [109] B. Fraboni, A. Matteouci and A. Cavallini, *Appl. Phys. Lett.* 89, 222112 (2006).
- [110] W. Gajewski, M. Hoth, F. Buth, B. Nickel, M. Stutzmann and J. A. Garrido, *Phys. Rev. B* 80, 235311 (2009).
- [111] J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, I. Martin, M. Vetter and R. Alcubilla, *Thin Solid Films* 427, 367 (2003).
- [112] F. Amy, C. Chan and A. Kahn, *Org. Electron.* 6, 85 (2005).
- [113] J. Lee, S. S. Kim, K. Kim, J. H. Kim and S. Im, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1701 (2004).
- [114] O. Ostroverkhova, S. Shcherbyna, D. G. Cooke, R. F. Egerton and F. A. Hegmann, *J. Appl. Phys.* 98, 033701 (2005).
- [115] R. He, N. G. Tassi, G. B. Blanchet and A. Pinczuk, *Appl. Phys. Lett.* 87, 103107 (2005).
- [116] R. Hesse, W. Hofberger and H. Bassler, *Chem. Phys.* 61, 125 (1981).
- [117] T. Jentzsch, H. J. Juepner, K. W. Brzezinka and A. Lau, *Thin Solids Films* 315, 273 (1998).
- [118] R. B. Campbell and J. M. Robertson, *Acta Crystallogr.* 15, 289 (1962).
- [119] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth and T. M. Klapwijk, *Synth. Met.* 104, 175 (1999).
- [120] H. L. Cheng, Y. S. Mai, W. Y. Chou, L. B. Chang and X. W. Liang, *Adv. Funct. Mater.* 17, 3639 (2007).

- [121] A. Ghosh and T. Feng, *J. Appl. Phys.* 49, 5982 (1978).
- [122] N. Karl, A. Bauer, J. Holzapfer, J. Marktanner, M. Mobus and F. Stolzle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 252, 243 (1994).
- [123] F. Feller and A. P. Monkman, *Appl. Phys. Lett.* 76, 664 (2000).
- [124] D. Kotowski, B. Kutrzeba-Kotowska, M. Obarowska, R. Signerski and J. Godlewski, *Org. Electron.* 6, 193 (2005).
- [125] A. S. Shehu, S. D. Quiroga, P. D' Angelo, C. Albonetti, F. Borgatti, M. Murgia, A. Scorzoni, P. Stoliar and F. Biscarini, *Phys. Rev. Lett.* 104, 246602 (2010).
- [126] A. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw and C. A. Rowe, Jr., *J. Appl. Phys.* 45, 230 (1974).
- [127] H. B. DeVore, *Phys. Rev.* 102, 86 (1956).
- [128] C. H. Lee, G. Yu and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 47, 15543 (1993).
- [129] H. Marcinak, M. Fiebig, M. Huth, S. Sciefer, B. Nickel, F. Selmaier and S. Lochbrunner, *Phys. Rev. Lett.* 99, 176402 (2007).
- [130] S. Yoo, W. J. Potscavage, Jr., B. Domercq, S. Han, T. Li, S. C. Jones R. Szoszkiewicz, D. Levi, E. Riedo, S. R. Marder and B. Kippelen *Solid-State Electron.* 51, 1367 (2007).
- [131] B. Park, P. Paoprasert, P. Goplan, Y. W. Wang, Y. S. Mai and F. C. Tang, *Adv. Funct. Mater.* 18, 285 (2008).
- [132] Y. Noh and D. Kim, *Solid-State Electron.* 51, 1052 (2007).
- [133] W. L. Kalb, K. Mattenberger and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* 78, 035334 (2008).
- [134] V. Nadazdy, R. Durny, J. Puigdollers, C. Voz, S. Cheylan and K. Gmucova, *Appl. Phys. Lett.* 90, 092112 (2007).
- [135] J. Puigdollers, A. Marsal, S. Cheylan, C. Voz and R. Alcubilla, *Org. Electron.* 11, 1333 (2010).
- [136] B. Fraboni, P. Cosseddu, Y. Q. Wang, R. K. Schulze, Z. F. Di, A. Cavallini, M. Nastasi and A. Bonfiglio, *Org. Electron.* 12, 1552 (2011).
- [137] D. Knipp, P. Kumar, A. R. Völkel and R. A. Street, *Synth. Met.* 155, 485 (2005).
- [138] D. Oberhoff, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach and B. Batlogg, *IEEE Trans. Electron Devices* 54, 17 (2007).
- [139] S. Verlaak, C. Rolin and P. Heremans, *J. Phys. Chem. B* 111, 139 (2007).
- [140] M. Tello, M. Chiesa, C. M. Duffy and H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3907 (2008).
- [141] M. C. J. M. Vessenberg and M. Matters, *Phys. Rev. B* 57, 12964 (1998).
- [142] G. Horowitz and P. Delannoy, *J. Appl. Phys.* 70, 469 (1991).
- [143] W. C. Germs, K. Guo, R. A. J. Janssen and M. Kemerink, *Phys. Rev. Lett.* 109, 016601 (2012).
- [144] P. Kounavis, *Phys. Rev. B* 65, 155207 (2002).
- [145] H. Naito, *J. Appl. Phys.* 80, 5089 (1996).
- [146] P. Grygiel, W. Tomaszewicz and G. Winsniewski, *Ser. Physic.* 38, 316 (2005).

- [147] *S. Gorgolis, A. Giannopoulou, D. Anastassopoulos and P. Kounavis, J. Appl. Phys. 112, 013101 (2012).*
- [148] *P. K. Singh, S. N. Singh and R. Kishore, Appl. Phys. Lett. 48, 127 (1986).*
- [149] *C. Longeaud and S. Tobbeche, J. Phys.: Condens. Matter 21, 045508 (2009).*
- [150] *J. Sworakowski, Braz. J. Phys. 29, 318 (2002).*
- [151] *S. Verlaak and P. Heremans, Phys. Rev. B 75, 115127 (2007).*
- [152] *P. Kounavis, J. Non-Cryst. Solids 299–302, 940 (2002).*
- [153] *S. Gorgolis, A. Giannopoulou and P. Kounavis, J. Appl. Phys. 113, 123102 (2013).*
- [154] *M. Breban, Ph.D. dissertation, University of Maryland, 2006.*

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ (PUBLICATIONS)

1. *Impact of pentacene film thickness on the photo response spectra: Determination of the photocarrier generation mechanism (July 2012).*

S. Gorgolis, A. Giannopoulou, D. Anastassopoulos and P. Kounavis

Journal of Applied Physics (Volume 112, Issue 1, Pages 013101 ~ 013101-11)

2. *Charge carriers' trapping states in pentacene films studied by modulated photocurrent (March 2013).*

S. Gorgolis, A. Giannopoulou and P. Kounavis

Journal of Applied Physics (Volume 113, Issue 12, Pages 123102 ~ 123102-6)