**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ
ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ
ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ, ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ**

Διδακτορική Διατριβή

Υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών

του

Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό

ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ ΠΑΠΑΕΥΘΥΜΙΟΥ

του Ιωάννη

Για την απόκτηση του τίτλου του

Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ 2005

Στους γονείς μου Ιωάννη και Ειρήνη

Στο Σπύρο

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης Επιφανειών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών από το Μάρτιο του 2000 έως το Μάρτιο του 2005, υπό την εποπτεία της Αναπλ. Καθηγήτριας του Τμήματος κ. Στέλλας Κέννου. Τα πειράματα της διατριβής έγιναν στο σύστημα υπερυψηλού κενού του ITE / ΕΙΧΗΜΥΘ.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σ' αυτούς που συνέβαλαν στην εκπόνηση της Διατριβής αυτής. Θέλω πρώτα να ευχαριστήσω την Αναπλ. Καθηγήτρια κ. Σ. Κέννου για την υπόδειξη του θέματος και τη συνεχή και ακούραστη καθοδήγηση της καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας. Εκτός της επιστημονικής της προσφοράς θέλω να την ευχαριστήσω και για την ανθρώπινη και φιλική συμπεριφορά της απέναντί μου σε όλο το χρονικό διάστημα της συνεργασίας αυτής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστώ θερμά την Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας-Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ITE / ΕΙΧΗΜΥΘ) κ. Α. Σιώκου, με την οποία συνεργάστηκα στα πρώτα στάδια της διατριβής μου, τόσο για την επιστημονική όσο και για την ηθική της υποστήριξη. Η βοήθειά της ήταν καταλυτική για την κατανόηση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποίησα, την εκτέλεση των πειραμάτων αλλά και την επεξεργασία και ερμηνεία των αποτελεσμάτων της διατριβής.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή κ. Γ. Χατζηϊωάννου και τον Δρ. κ. S. Veenstra από το Πανεπιστήμιο του Κρόνινγκεν της Ολλανδίας, για την παρασκευή και διάθεση του οργανικού υλικού (Ooct-OPV5) που χρησιμοποίησα στα πειράματα της διατριβής μου, καθώς και για τις χρήσιμες οδηγίες για τα σχέδια κατασκευής της πηγής εξάχνωσης του ολιγομερούς.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Σ. Λαδά μέλος της τριμελούς μου επιτροπής, για τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την επεξεργασία και ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κ. Καλλίτση μέλος της τριμελούς μου επιτροπής, καθώς και τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Β. Μαυραντζά, τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Σ. Σακκόπουλο, τον Καθηγητή κ. Π. Λιανό και τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Κ. Τσιτσιλιάνη, που είχαν την καλοσύνη να με τιμήσουν με την παρουσία τους και να συμβάλλουν στην παρούσα μορφή της εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την Φυσικό κ. Α. Σύγκελλου και τον Φυσικό κ. Ι. Δοντά για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας και χαίρομαι για την ειλικρινή φιλία που αναπτύχθηκε στο διάστημα της συνεργασίας μας. Ευχαριστώ επίσης τον καλό μου φίλο Χημικό κ. Δ. Κεφάλια για τη βοήθειά του στα πρώτα χρόνια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και όλους τους συναδέλφους μου, μεταπτυχιακούς και διπλωματικούς φοιτητές με τους οποίους συνυπήρξα και συνεργάστηκα κατά διαστήματα.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα το τεχνικό προσωπικό του ΙΤΕ / ΕΙΧΗΜΥΘ, κ. κ. Κ. Λαμπρόπουλο, κ. Ν. Λεκατσά, κ. Χ. Μάλλιαρη, Δ. Τσεκούρα και Β. Μπαρτζελά για την τεχνική τους υποστήριξη και βοήθειά τους όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ τον Ερευνητή του ΙΤΕ / ΕΙΧΗΜΥΘ Δρ. κ. Σ. Νεοφυτίδη για τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις και για την προθυμία με την οποία προσέφερε την βοήθεια του. Ευχαριστώ την Δρ. κ. Δ. Σωτηροπούλου για τις χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε και για την υπομονετική και αθόρυβη συμπαράστασή της.

Ευχαριστώ το ΙΤΕ / ΕΙΧΗΜΥΘ του οποίου ήμουν μεταπτυχιακή υπότροφος κατά τη διάρκεια της διατριβής. Επιπλέον ευχαριστώ τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την οικονομική υποστήριξη στα προγράμματα *ΠΕΝΕΔ* '99 (Αρ. Έργου: 99ΕΔ645) με τίτλο “Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων με δομή αδάμαντα / γραφίτη” και *ΠΕΝΕΔ* '02 (Αρ. Έργου: 01ΕΔ395) με τίτλο “Επιστρώσεις οπτικών και φωτονικών εφαρμογών”.

Επίσης ευχαριστώ τα αδέλφια μου Σπύρο και Γιώργο για την ηθική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια. Για τους γονείς μου, Ιωάννη και Ειρήνη, η ευγνωμοσύνη μου αποτελεί μικρή ανταπόδοση συγκριτικά με τις προσπάθειές τους να μου προσφέρουν ότι καλύτερο μπορούσαν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος ευχαριστώ το Σπύρο για την υπομονή του και για την βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια σε όλες τις δύσκολες στιγμές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατασκευή συσκευών μικροηλεκτρονικής με οργανικούς ημιαγωγούς όπως τρανζίστορες και φωτοεκπομποί δίοδοι οργανικών (FETs, OLEDs), αναπτύσσεται ταχύτατα τα τελευταία χρόνια. Οι φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στις διεπιφάνειες των οργανικών με τα ηλεκτρόδια παίζουν καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία τέτοιων συσκευών και επομένως η μελέτη της διεπιφανειακής ηλεκτρονικής δομής είναι σημαντική για την κατανόηση της λειτουργίας αυτών των διατάξεων.

Στην παρούσα εργασία η ηλεκτρονική δομή των διεπιφανειών ενός συζυγιακού олиγομερούς (Ooct-OPV5) με ανόργανα υποστρώματα, συγκεκριμένα το οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO), τον πολυκρυσταλλικό Au, την επιφάνεια Si(111) (Si με προσμίξεις τύπου -N και -P) και υπέρλεπτα υμένα SiO₂(1-5 nm) / Si(111), μελετήθηκε με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X και υπεριώδες (XPS, UPS). Το Ooct-OPV5 χρησιμοποιείται ως πρότυπο για το poly(p-phenylenevinylene) (PPV), ένα πολυμερές που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε συσκευές OLEDs. Το ITO χρησιμοποιείται ως άνοδος στα OLEDs επειδή είναι διαφανές και έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο χρυσός είναι αδρανές υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο στα FETs. Τέλος, η μελέτη διεπιφανειών του οργανικού με το Si παρουσιάζει ενδιαφέρον, προκειμένου να ενσωματωθούν οι οργανικοί ημιαγωγοί σε μικροηλεκτρονικές συσκευές με βάση το Si.

Η μελέτη έγινε σε σύστημα υπερυψηλού κενού (UHV) με τις τεχνικές XPS και UPS. Τα υποστρώματα καθαρίζονταν in-situ με ιοντοβολή με Ar⁺ και θέρμανση. Ακολούθως γινόταν σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς και παρασκευάζονταν υπέρλεπτα υμένα (πάχους ~10 nm) πάνω στα καθαρά υποστρώματα. Σε κάθε στάδιο της απόθεσης λαμβάνονταν τα φάσματα XPS του οργανικού και των υποστρωμάτων. Από την ανάλυση των φασμάτων αυτών προσδιορίζονται οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και η μεταβολή της κάμψης των ζωνών των ημιαγώγιμων υλικών. Με τη φασματοσκοπία UPS μελετάται η ζώνη σθένους της διεπιφάνειας και μετράται η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα. Από το συνδυασμό των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορούν να κατασκευάζονται σχηματικά διαγράμματα των ζωνών στις διεπιφάνειες.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

Στις διεπιφάνειες του ολιγομερούς με το ITO, τον Au, το Si (τύπου -p) και το SiO₂(1-1.8 nm)/Si(111) υπάρχει διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα (eD) ενώ στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/ Si (τύπου -n) όχι. Αυτά τα διεπιφανειακά δίπολα σχετίζονται με την ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων και εξυπηρετούν τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των υλικών που έρχονται σε επαφή στα πρώτα στάδια του σχηματισμού των διεπιφανειών. Κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/ Si (τύπου - p), το eD σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των μορίων του ολιγομερούς με τις επιφανειακές καταστάσεις του Si. Στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5/ με Au και Si, η μεταφορά φορτίου ολοκληρώνεται με τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού υμενίου κατά ~0.20 eV. Τα φράγματα έγχυσης οπών ($e\Phi_{bh}$) ή τα valence band offsets (ΔE_V) καθορίστηκαν επίσης σε όλες τις περιπτώσεις. Στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5 / Au το $e\Phi_{bh}$ μετρήθηκε ~1.05 eV και επομένως ο Au είναι ακατάλληλο ηλεκτρόδιο για την έγχυση οπών. Το ITO αποδεικνύεται επίσης ακατάλληλο ($e\Phi_{bh}$ =1.45 eV) και η επιφάνειά του θα πρέπει να υφίσταται κατεργασία προκειμένου να χρησιμοποιείται ως άνοδος σε συσκευές OLEDs. Στην περίπτωση του Si, το valence band offset μεταξύ αυτού και του ολιγομερούς βρέθηκε ~0.4 eV. Η παραπέρα τροποποίηση της επιφάνειας του Si(111) με υπέρλεπτα υμένια SiO₂ αυξάνει το ΔE_V κατά ~0.2 eV.

ABSTRACT

The development of organic-based devices, like transistors and light emitting diodes (FETs, OLEDs), is progressing rapidly over the past few years. A great deal of the physics and chemistry that govern the performance of such devices occur at the interfaces between the organic components and the inorganic electrodes, making the study of the interfacial electronic properties essential.

In this work, the electronic structure of the interface formed between a conjugated oligomer (Ooct-OPV5) and inorganic substrates, in particular indium-tin oxide (ITO), polycrystalline Au, the Si(111) surface (Si n- and p-doped), and ultrathin (1-5 nm) SiO₂ films on Si(111), was studied by X-ray and Ultraviolet photoelectron spectroscopies (XPS, UPS). Ooct-OPV5 is a model for poly(p-phenylenevinylene) (PPV), a polymer that has already been used in OLEDs. ITO is the common anode used in OLEDs because of its transparency and high electrical conductivity. Gold was

chosen due to its inert nature and because it is used as a source/drain in FETs. Finally, the study of organic/silicon structures is of great importance for the incorporation of organics in Si-based microelectronic systems.

All XPS and UPS measurements were carried out in an ultrahigh vacuum (UHV) apparatus. All substrates were cleaned in-situ by Ar^+ sputtering and annealing. High purity oligomer films of up to ~ 10 nm thickness were produced in-situ by stepwise deposition on the clean substrates. The evolution of the oligomer and substrate-related XPS peaks was followed during Ooct-OPV5 deposition on all substrates. Analysis of these spectra clarified the interfacial chemistry and band bending in the semiconducting materials. UPS spectroscopy is used for the determination of the valence band at the interface and the interfacial dipoles. The interfacial energy band diagrams were deduced in all cases from the combination of experimental results.

Based on our experimental data we reached the following conclusions:

Dipoles are formed at the interfaces of the oligomer with ITO, Au, Si (p-doped) and $\text{SiO}_2(1-1.8 \text{ nm})/\text{Si}(111)$, while the Ooct-OPV5/ Si (n-doped) interface is dipole free. These interface dipoles (eD) are related to the existence of interfacial states and serve for the charge transfer between the materials in contact at the initial stages of the interface formation. In the case of the Ooct-OPV5/ Si (p-doped) interface, eD is related to the interaction of the oligomer molecules with Si surface states. At the Ooct-OPV5/Au and Si interfaces, the charge transfer is completed with a band bending of ~ 0.20 eV in the oligomer film. The hole injection barriers ($e\Phi_{bh}$) or valence band offsets (ΔE_V) were also determined in all interfaces. This barrier was measured ~ 1.05 eV at the Ooct-OPV5/ Au interface, and thus Au is inappropriate electrode for hole injection. ITO is also proved a poor hole-injecting electrode ($e\Phi_{bh}=1.45$ eV), and thus its surface should be modified by treatments when used as an anode in OLEDs. On the other hand, the valence band offset between the Si substrate and the oligomer is measured ~ 0.4 eV. Modification of the Si(111) surface with ultra-thin SiO_2 layers increases ΔE_V by ~ 0.2 eV.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	vi
Abstract	vii

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1	Αντικείμενο της διατριβής	1
1.2	Εισαγωγή	2
1.3	Χρήση των συζυγιακών πολυμερών σε οπτικές συσκευές	9
1.4	Χρήση των συζυγιακών олиγομερών ως μοντέλων για τα συζυγιακά πολυμερή	14
1.5	Σύντομη περιγραφή των περιεχομένων της διατριβής	15
	Βιβλιογραφία	17

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

2.1	Εισαγωγή	19
2.1.1	Επιφανειακή ευαισθησία στις ηλεκτρονικές φασματοσκοπίες	20
2.1.2	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων Auger από ακτίνες-X (XPS και XAES)	23
2.1.3	Οργανολογία των τεχνικών XPS / XAES	26
2.1.4	Χαρακτηριστικά στοιχεία ενός φάσματος XPS/XAES	27
2.1.5	Επίπεδο αναφοράς στη μέτρηση της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας σύνδεσης	30
2.2	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS)	35
2.2.1	Εισαγωγή	35

2.2.2	Αρχή της φασματοσκοπίας UPS	36
2.2.3	Οργανολογία της τεχνικής UPS	37
2.2.4	Χαρακτηριστικά στοιχεία ενός φάσματος UPS	38
2.2.4.1	Ορισμός Έργου Εξόδου επιφάνειας	38
2.2.4.2	Μέτρηση του έργου εξόδου της επιφάνειας με τη φασματοσκοπία UPS	41
2.3	Μετρήσεις του δυναμικού επαφής (CPD) – Μέθοδος Kelvin Probe	45
2.3.1	Εισαγωγή	45
2.3.2	Μέτρηση του Έργου Εξόδου Επιφάνειας – Δυναμικό Επαφής	46
2.3.3	Οργανολογία της τεχνικής Kelvin Probe	47
2.4	Περιγραφή πειραματικής διάταξης	49
2.4.1	Πηγές παραγωγής ακτίνων X και υπεριώδους ακτινοβολίας	51
2.4.2	Συλλογή και καταγραφή των ηλεκτρονίων στις τεχνικές UPS και XPS	53
2.4.3	Πηγές εξάχνωσης	54
2.4.3.1	Πηγή εξάχνωσης οργανικού	55
2.4.3.2	Πηγή εξάχνωσης Au	56
2.4.4	Πειραματική διαδικασία	58
	Βιβλιογραφία	59

3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

3.1	Εισαγωγή	61
3.2	Βασικές έννοιες	63
3.2.1	Καθορισμός του επιπέδου κενού	63
3.2.2	Η ηλεκτρονική δομή ενός μοριακού στερεού	65
3.3	Μετατοπίσεις που συμβαίνουν στα φάσματα XPS και UPS κατά το σχηματισμό διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών	68
3.3.1	Ηλεκτροστατική φόρτιση	68
3.3.2	Χημικές αλληλεπιδράσεις	70
3.3.3	Φαινόμενα τελικής κατάστασης (final state screening)	71
3.3.4	Μεταβολή της κάμψης των ζωνών οργανικού ημιαγωγού (eV_b)	72
3.3.5	Διεπιφανειακή διπολική ροπή	75
3.4	Ηλεκτρονική δομή διεπιφανειών στερεών: χρήση φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων στη μελέτη διεπιφανειών οργανικού / μετάλλου και οργανικού / ανόργανου ημιαγωγού	78
3.4.1	Διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου	79
3.4.2	Διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού / ανόργανου ή οργανικού ημιαγωγού	83

Βιβλιογραφία	87
4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ Ooct-OPV5 / ITO (INDIUM TIN OXIDE)	
4.1 Εισαγωγή	91
4.1.1 PPV και Ooct-OPV5	91
4.1.2 Οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (Indium-Tin Oxide, ITO)	95
4.2 Πειραματική διαδικασία	98
4.3 Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS	99
4.4 Συζήτηση και συμπεράσματα	108
4.4.1 Ζώνη σθένους: PPV και Ooct-OPV5	108
4.4.2 Ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/ITO	112
Βιβλιογραφία	116
5 ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΧΡΥΣΟΥ - Ooct-OPV5	
5.1 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Au	119
5.1.1 Εισαγωγή	119
5.1.2 Πειραματική διαδικασία	120
5.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS	121
5.1.4 Συζήτηση και συμπεράσματα	129
5.2 Μελέτη της διεπιφάνειας Au/Ooct-OPV5	137
5.2.1 Εισαγωγή	137
5.2.2 Πειραματική διαδικασία	138
5.2.3 Πειραματικά αποτελέσματα XPS και UPS	140
5.2.4 Συζήτηση και συμπεράσματα	148
5.3 Γενικά συμπεράσματα: διεπιφάνειες Ooct-OPV5 /Au και Au / Ooct-OPV5	154
Βιβλιογραφία	156
6 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ Ooct-OPV5/Si(111)	
6.1 Εισαγωγή	159
6.2 Η επιφάνεια Si(111)	161
6.3 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111)	163
6.3.1 Πειραματική διαδικασία	163

6.4	Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111) (Si τύπου-N)	163
6.4.1	Αποτελέσματα XPS, UPS	163
6.4.2	Συζήτηση και συμπεράσματα	171
6.5	Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111)(με προσμίξεις τύπου-P)	179
6.5.1	Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS	179
6.5.2	Συζήτηση και συμπεράσματα	186
6.6	Γενικά συμπεράσματα: διεπιφάνειες Ooct-OPV5 /Si (με προσμίξεις τύπου -N και -P)	191
	Βιβλιογραφία	193

7 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΥΠΕΡΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ SiO₂(1-10 nm) ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ Ooct-OPV5/Si(111)

7.1	Εισαγωγή	195
7.2	Επίδραση της παρεμβολής υπέρλεπτων υμενίων μονωτικών στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων / οργανικού σε συσκευές OLEDs.	197
7.2.1	Κάθοδος / μονωτικό / οργανικό.	198
7.2.2	Άνοδος/μονωτικό/οργανικό	199
7.3	Μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής υπέρλεπτων (1-10 nm) υμενίων SiO ₂ στις ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / Si(111)	202
7.3.1	Εισαγωγή	202
7.3.2	Πειραματική διαδικασία	202
7.3.3	Μελέτη της διεπιφάνειας SiO ₂ (1-10 nm)/Si(111)	203
7.3.3.1	Προσδιορισμός του τρόπου ανάπτυξης οργανικών υμενίων από πειραματικά δεδομένα XPS	203
7.3.3.2	Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS	206
7.3.3.3	Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/SiO ₂ /Si(111)	221
7.4	Γενικά συμπεράσματα: διεπιφάνειες Ooct-OPV5 /SiO ₂ (1-10 nm)/ Si(111)	235
	Βιβλιογραφία	237

8 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ Ooct-OPV5 / ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

8.1	Εξίσωση των επιπέδων Fermi κατά μήκος της διεπιφάνειας	239
8.2	Μεταφορά φορτίου στις διεπιφάνειες του Ooct-OPV5 με τα διάφορα υποστρώματα	245
8.3	Φράγματα έγχυσης φορέων στις διεπιφάνειες του οργανικού με τα διάφορα υποστρώματα	247

<i>Περιεχόμενα</i>	v
Βιβλιογραφία	250
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	251

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο της διατριβής

Στην εργασία αυτή μελετάται η ηλεκτρονική δομή των διεπιφανειών ενός συζυγιακού ολιγομερούς με διάφορα υποστρώματα (μέταλλα, ημιαγωγούς και υπέρλεπτα μονωτικά υμένια). Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται το ολιγομερές Ooct-OPV5 [(2,5-δισ (4-στύρυλο) στύρυλο) 1,4-διοκτυλόξυβενζόλιο], το οποίο αποτελεί δομικό μοντέλο για το PPV, ένα συζυγιακό πολυμερές που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε συσκευές οργανικής οθόνης. Σαν υποστρώματα επιλέγονται το ημιμεταλλικό οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου (indium-tin oxide, ITO), ο πολυκρυσταλλικός Au, η 7x7 αναδομημένη επιφάνεια του Si(111) (Si με προσμίξεις τύπου -n και -p) και υπέρλεπτα υμένια SiO₂/Si(111) (με πάχη από 1 έως 10 nm). Επίσης μελετάται και η διεπιφάνεια που σχηματίζεται με σταδιακή απόθεση Au πάνω σε λεπτό υμένιο του Ooct-OPV5 που έχει αναπτυχθεί σε οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου. Οι μελέτες έγιναν σε συνθήκες υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum, UHV) με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές.

Κύριος στόχος αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση της ηλεκτρονικής δομής και ο καθορισμός του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στις διεπιφάνειες του ολιγομερούς με τα διάφορα υποστρώματα. Εξετάζουμε τον τρόπο ανάπτυξης του οργανικού υμενίου πάνω στα υποστρώματα και την πιθανότητα διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης, που συνήθως σχετίζεται με την ύπαρξη διεπιφανειακής διπολικής ροπής. Ο καθορισμός του φράγματος για την έγχυση οπών στις διεπιφάνειες μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την επιλογή κατάλληλων υλικών για διάφορες εφαρμογές.

Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων και μετρήσεις του δυναμικού επαφής (CPD) με τη μέθοδο του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin Probe). Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της χημικής κατάστασης της επιφάνειας, την εκτίμηση του πάχους του υμενίου του αποθέματος καθώς και του τρόπου ανάπτυξής του πάνω στο υπόστρωμα. Επίσης παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού της μεταβολής της κάμψης των ζωνών ημιαγώγιμων υλικών. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της δομής της ζώνης σθένους και τον προσδιορισμό της θέσης της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης της ζώνης σθένους των ημιαγώγιμων υλικών, καθώς και την εύρεση της απόλυτης τιμής του έργου εξόδου των εξεταζόμενων επιφανειών. Οι μεταβολές του έργου εξόδου κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας επιβεβαιώνονται σε κάποιες περιπτώσεις και με τη μέτρηση του δυναμικού επαφής με τη μέθοδο Kelvin Probe.

1.2 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει βρεθεί ότι τα πολυμερικά υλικά -που χρησιμοποιούνταν παραδοσιακά ως διηλεκτρικά και ηλεκτρικοί μονωτές- παρουσιάζουν αγωγιμότητα, πιεζοηλεκτρικές ή πυροηλεκτρικές ιδιότητες, μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και μπορεί μετά από διέγερση να εκπέμπουν φως. Συγκεκριμένα, από το 1977, που οι Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid, Hidik Shirakawa και οι συνεργάτες τους κατάφεραν να εισάγουν προσμίξεις στο

πολυακετυλένιο προσδίδοντάς του ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξεως των $10^{+3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1]. Μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα περιστρέφεται γύρω από τη χρήση ημιαγώγιμων πολυμερών σε συσκευές μικροηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής. Η σημασία των αγώγιμων πολυμερικών υλικών στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών υπογραμμίζεται από την απονομή του Nobel χημείας για το 2000 στους ερευνητές που αναφέραμε παραπάνω, για την ανακάλυψη και ανάπτυξη του κλάδου της χημείας που αφορά σε τέτοια υλικά.

Στα γραμμικά πολυμερικά μόρια που δεν είναι συζυγιακά, η κύρια αλυσίδα των μακρομορίων αποτελείται από σ-δεσμούς ή / και εντοπισμένες π-ηλεκτρονικές καταστάσεις. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα (7 έως 10 eV) αυτών των υλικών τα καθιστά μονωτικά και διαφανή στο ορατό. Στα συζυγιακά πολυμερή, κατά μήκος της κύριας ανθρακικής αλυσίδας περιέχεται σύστημα εναλλασσόμενων απλών (C-C) και διπλών δεσμών άνθρακα (C=C). Δεν αποκλείεται βέβαια και η ύπαρξη ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς όπως συμβαίνει π.χ. στα πολυπυρρόλια, πολυθειοφαίνεια κ.ά. πολυμερή. Η αλληλοεπικάλυψη των π-τροχιακών δημιουργεί ένα συνεχές σύστημα ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος του μορίου. Η έκταση της αλληλοεπικάλυψης (συζυγιακό μήκος) καθορίζει το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών αυτών, το οποίο βρίσκεται συνήθως στην περιοχή του ορατού φάσματος (1-3 eV). Προκειμένου το ποσοστό αλληλοεπικάλυψης του συστήματος των π-ηλεκτρονίων να είναι μεγάλο, θα πρέπει να μην υπάρχουν μεγάλες γωνίες περιστροφής στους δεσμούς της κύριας αλυσίδας. Το πραγματικό συζυγιακό μήκος είναι μια μέση τιμή που καθορίζεται από την τυχαία διαμόρφωση ή τις χημικές ατέλειες στην αλυσίδα του οργανικού και είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Οι μοναδικές λοιπόν ηλεκτρονικές ιδιότητες των συζυγιακών πολυμερών προκύπτουν από την παρουσία π-ηλεκτρονίων που βρίσκονται απεντοπισμένα σε μεγάλα τμήματα ή / και ολόκληρη την πολυμερική αλυσίδα όταν αυτή είναι σχεδόν επίπεδη. Με κατάλληλη επιλογή του συζυγιακού μήκους και του χημικού συστήματος μπορούν να ελεγχθούν οι φωτονικές ιδιότητες των υλικών αυτών.

Τα συζυγιακά πολυμερή είναι δυνατό να παρουσιάσουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα με την προσθήκη προσμίξεων που παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες και δρουν ως οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα, αποσπώντας ή προσφέροντας αντίστοιχα ηλεκτρόνια στα μακρομόρια. Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή και η

συγκέντρωση των προσμίξεων μπορεί να ρυθμίζεται χωρίς να χρειάζεται επανασύνθεση του υλικού. Έτσι είναι δυνατόν οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών να μεταβάλλονται με συνεχή τρόπο από την κατάσταση μονωτή μέχρι την κατάσταση μετάλλου [2-4]. Η σύνθεση λοιπόν και η κατεργασία των συζυγιακών πολυμερών μπορεί πλέον να ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε το τελικό υλικό να έχει συγκεκριμένες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και η αγωγιμότητά τους να κυμαίνεται μεταξύ ευρέων ορίων. Καλύτερη ευθυγράμμιση των μακρομοριακών αλυσίδων και κατάλληλες τεχνικές προσθήκης προσμίξεων μπορούν να οδηγήσουν σε βελτιωμένη μηχανική αντοχή και σταθερότητα των υμενίων των συζυγιακών πολυμερών.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού καθορίζονται άμεσα από την ηλεκτρονιακή δομή του. Η θεωρία που κατά κύριο λόγο εξηγεί την ηλεκτρονιακή δομή στερεών είναι η Θεωρία των ζωνών. Σύμφωνα με αυτή, τα ατομικά τροχιακά του κάθε ατόμου του στερεού επικαλύπτονται με τα αντίστοιχης ενέργειας και συμμετρίας τροχιακά των γειτονικών του ατόμων με αποτέλεσμα τη δημιουργία μοριακών τροχιακών αντίστοιχα με εκείνα των απλών μορίων (βλ. παράγραφο 3.2.2). Σε ένα στερεό ο αριθμός των ατομικών τροχιακών είναι της τάξης των $10^{12}/\text{cm}^3$, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλου πλήθους μοριακών τροχιακών παραπλήσιας ενέργειας, που δημιουργούν μια συνεχή ενεργειακή ζώνη. Ο αριθμός και οι τιμές ενέργειας των ηλεκτρονίων τέτοιων ζωνών εξαρτώνται από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των τροχιακών που τις συνθέτουν. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται από τον τρόπο πλήρωσης των σχηματιζόμενων ζωνών. Εάν η στοιβάδα σθένους είναι μερικώς κατειλημμένη από τα ηλεκτρόνια ή αν οι δύο στοιβάδες αλληλοεπικαλύπτονται έτσι ώστε να μην υπάρχει ενεργειακό χάσμα (αγωγοί), η εφαρμογή δυναμικού οδηγεί στη μετάβαση ηλεκτρονίων στα κενά ενεργειακά επίπεδα, όπου είναι ελεύθερα να κινούνται δια μέσου του στερεού δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Αν το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό (ημιαγώγιμα υλικά), τότε η θερμική διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οδηγεί στην εμφάνιση αγωγιμότητας στο υλικό. Τέλος, όταν οι ζώνες είναι κενές ή πλήρεις δεν υφίσταται αγωγιμότητα για το συγκεκριμένο υλικό.

Στα πολυσυζυγιακά συστήματα, τα π-τροχιακά αλληλοεπικαλύπτονται και σχηματίζουν τις στοιβάδες σθένους και αγωγιμότητας. Τα άτομα στις μακρομοριακές αλυσίδες είναι συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς ενώ οι γειτονικές αλυσίδες με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Στα πολυμερή λοιπόν η ηλεκτρονική αγωγιμότητα απαιτεί την κίνηση ηλεκτρονίων κυρίως κατά μήκος της κύριας αλυσίδας σε αντίθεση με τα στερεά όπου η κίνηση ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει σε όλο το πλέγμα. Αν θεωρήσουμε λοιπόν ότι όλοι οι δεσμοί ενός συζυγιακού πολυμερούς έχουν το ίδιο μήκος και μερικώς χαρακτήρα διπλού δεσμού, η αλληλοεπικάλυψη των στοιβάδων θα έδινε στο υλικό αγώγιμες ιδιότητες και συμπεριφορά μονοδιάστατου μετάλλου. Στην πραγματικότητα, ένα τέτοιο σύστημα είναι ασταθές και υπόκειται σε παραμορφώσεις της αλυσίδας με εναλλασσόμενη συμπίεση και επέκταση του μήκους της. Η φύση του ενεργειακού συστήματος καθορίζει τη χωρική επέκταση της γεωμετρικής παραμόρφωσης του ηλεκτρονικού νέφους. Δημιουργείται λοιπόν (θεώρημα Peierls) ένα ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα τα πολυμερή να συμπεριφέρονται είτε σαν ημιαγωγοί είτε σαν μονωτές. Στα συζυγιακά πολυμερή το ενεργειακό χάσμα είναι από 1 έως 3.5 eV και οι ενέργειες ιονισμού κοντά στα 5 eV [5].

Τα ημιαγώγιμα πολυμερή λειτουργούν με ένα «περίεργο» τρόπο άγοντας το ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς όμως να χαρακτηρίζονται από μερικά πληρωμένες ζώνες. Αν και εμφανίζουν χαρακτηριστικά ημιαγώγιμων υλικών στη θεμελιώδη τους κατάσταση, παρουσιάζουν ωστόσο ένα εξαιρετικά πλούσιο ηλεκτρονικό φάσμα διηγερμένης κατάστασης έναντι των ανόργανων ημιαγωγών, εξαιτίας της σημαντικής συσχέτισης μεταξύ ηλεκτρονικής και μακρομοριακής δομής. Η διαφοροποίηση αυτή έγκειται στο ότι οι διηγερμένες καταστάσεις και οι κυρίαρχοι μηχανισμοί αποθήκευσης φορέων στα ημιαγώγιμα πολυμερή είναι διαφορετικοί από εκείνους των ανόργανων ημιαγωγών, εξαιτίας της εύκαμπτης φύσης των μακρομοριακών αλυσίδων έναντι του άκαμπτου τρισδιάστατου πλέγματος. Η παρουσία λοιπόν ηλεκτρικού φορτίου, προκαλεί τοπικές παραμορφώσεις στο πλέγμα και κατά συνέπεια οδηγεί σε εντοπισμένες αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή. Οι φορείς φορτίου δεν είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές αλλά φαινομενικά σωματίδια (quasi-particles) που το καθένα τους αποτελεί μία οντότητα που περιέχει φορτίο και παραμόρφωση του πλέγματος. Αυτοί οι φορείς φορτίου μπορεί να προκύψουν π.χ. με απορρόφηση

φωτός από το ουδέτερο σύστημα ή λόγω προσμίξεων. Η δημιουργία τέτοιων φορέων φορτίου οδηγεί στην εμφάνιση εντοπισμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα (gap states). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι λοιπόν δύσκολο να εξηγηθούν ικανοποιητικά με εφαρμογή της απλής θεωρίας των ζωνών. Για παράδειγμα, η απλή θεωρία των ζωνών δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί κάποιοι φορείς φορτίου στα συζυγιακά πολυμερή δεν έχουν spin οπότε είναι απαραίτητη η χρήση εννοιών της φυσικής όπως τα πολαρόνια, διπολαρόνια και σολιτόνια.

Ένα ελεύθερο ιόν το οποίο απεντοπίζεται μερικά σε περιορισμένο αριθμό στοιχειωδών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας πολώνοντας το μέσο που το περιβάλλει καλείται πολαρόνιο [6-10]. Δεδομένου ότι πρόκειται για ελεύθερο ιόν, το πολαρόνιο έχει spin $S=+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από μία ουδέτερη πολυμερική αλυσίδα οδηγεί στη δημιουργία ενός πολαρονίου ηλεκτρονίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 (Α και Β) [11]. Η προσθήκη ή απομάκρυνση ενός δεύτερου ηλεκτρονίου από το ήδη οξειδωμένο πολυμερές μπορεί να γίνει είτε από ένα άλλο στοιχειώδες τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας με τη δημιουργία ενός νέου πολαρονίου, είτε από το προϋπάρχον ενεργειακό επίπεδο του πολαρονίου με τη δημιουργία ενός δι-ιόντος. Το δι-ιόν που σχηματίζεται στη δεύτερη περίπτωση (σχήμα 1.1 Γ) καλείται διπολαρόνιο και έχει συνολικό spin $S=0$. Η δημιουργία ενός διπολαρονίου συνοδεύεται επίσης από παραμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας, η οποία μάλιστα είναι εντονότερη από αυτή που προκαλούν τα πολαρόνια εξαιτίας του μεγαλύτερου φορτίου του. Τα φορτία του διπολαρονίου λειτουργούν σαν ζεύγος και μπορούν με την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου να κινούνται κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (όπως και τα πολαρόνια), με επαναδιευθέτηση των απλών και διπλών δεσμών του συζυγιακού συστήματος. Οι φορείς φορτίου βρίσκονται τόσο σε θέσεις κατά μήκος των αλυσίδων όσο και μεταξύ αυτών. Στα πολυμερικά υλικά με χαμηλά επίπεδα προσμίξεων δημιουργούνται συνήθως ανεξάρτητα πολαρόνια ενώ αυξημένες προσμίξεις οδηγούν σε διπολαρόνια. Αν σε μία πολυμερική αλυσίδα δημιουργηθεί μεγάλος αριθμός διπολαρονίων τα ενεργειακά τους επίπεδα αλληλοεπικαλύπτονται και δημιουργείται μία ζώνη διπολαρονίων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Τέλος, υπάρχουν πολυμερή (όπως το πολυακετυλένιο) που εμφανίζουν ενεργειακά εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση,

δηλαδή η κύρια αλυσίδα τους εμφανίζει δύο δομές οι οποίες διαφέρουν μόνο κατά την εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών. Στα πολυμερή αυτά, τα διπολαρόνια διασπώνται σε δύο ανεξάρτητα ιόντα που προκαλούν μία διαταραχή σε περιοχή 15-20 στοιχειωδών μονάδων της αλυσού και ονομάζονται σολιτόνια.

Σχήμα 1.1: Διάγραμμα των ενεργειακών καταστάσεων σε συζυγιακά πολυμερή: (Α) ουδέτερο πολυμερές (Β) δημιουργία πολαρωνίου ηλεκτρονίου και (Γ) δημιουργία διπολαρονίου με spin $S=0$ [11].

Η διέγερση των συζυγιακών πολυμερών με φως, δημιουργεί απλά διεγερμένα πολαρόνια-εξιτόνια (singlet excitons (SEs)). Τα SEs είναι σωματίδια με συνολικό φορτίο ίσο με το μηδέν, που αποτελούνται από ζεύγη πολαρωνίων ηλεκτρονίων και πολαρωνίων οπών με αντιπαράλληλα spin τα οποία συγκρατούνται με δυνάμεις Coulomb κατά μήκος των αλυσίδων (βλέπε σχήμα 1.2). Η επανασύνδεση των φορτίων των εξιτονίων οδηγεί στην εκπομπή φωτός και είναι υπεύθυνη για τη φωτοφωταύγεια τέτοιων υλικών. Οι αντιδράσεις που εμπλέκονται στο μηχανισμό αυτής της «ουδέτερης» εκπομπής φωτός είναι αρκετά περίπλοκες. Έχει βρεθεί ότι αυξανόμενου του μήκους συζυγίας ενός πολυμερούς / ολιγομερούς, το μέγιστο της

φωτοφωταύγειας μετατοπίζεται προς το κόκκινο. Αυτή η συμπεριφορά δείχνει ότι η διέγερση των SEs γίνεται κατά μήκος της αλυσίδας και μάλιστα έχει βρεθεί ότι εκτείνεται σε ~6-7 μονομερή αυτής. Τα SEs γειτονικών αλυσίδων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δημιουργούνται τριπλά διηγεργμένα εξιτόνια (triplet excitons (TEs)). Τα TEs είναι σαφώς πιο εντοπισμένα από τα SEs (έχει βρεθεί ότι στο poly(para-phenylenevinylene), PPV, είναι εντοπισμένα σε ένα βενζολικό δακτύλιο) και επομένως δεν επηρεάζονται από το μήκος του μορίου. Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος όσον αφορά τη σύνθεση πολυμερών με έλεγχο του χρώματος της φωταύγειας σε όλο το εύρος του ορατού φάσματος.

Σχήμα 1.2: Αλληλεπίδραση πολaronίου οπής ($P^+(h)$)- πολaronίου ηλεκτρονίου ($P^-(h)$) για τη δημιουργία πολaronίου-εξιτονίου [11].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συζυγιακών πολυμερών είναι συνάρτηση του αριθμού των φορέων φορτίου, του φορτίου σε κάθε φορέα και της κινητικότητας των φορέων. Οι μηχανισμοί μεταφοράς φορέων όπως η ταχύτητα μεταφοράς, η διασπορά τους στη μάζα του πολυμερικού υλικού, οι διαδικασίες παγίδευσης και οι τρόποι επανασύνδεσής τους είναι περίπλοκοι και χρειάζονται διευκρίνιση. Για την περιγραφή της μεταφοράς των φορέων αυτών σε διάφορες συσκευές, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μοντέλα, όπως το μοντέλο μεταφοράς μέσω του φαινομένου σήραγγος (tunnelling model), το μοντέλο υπερπήδησης σε μεταβλητή έκταση (variable range hopping model), η μεταφορά πολaronίου, σολιτονίου, η θερμιοτική εκπομπή κτλ [12,13].

Συνοψίζοντας, σε ένα συζυγιακό πολυμερές:

- (α) Το ενεργειακό χάσμα είναι σχετικά μικρό ($\sim 1-3.5$ eV) και παρουσιάζει συμπεριφορά ημιαγωγού.
- (β) Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν εύκολα να οξειδωθούν και να αναχθούν.
- (γ) Η κινητικότητα των φορέων στην οξειδωμένη κατάσταση είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- (δ) Τέλος, οι φορείς φορτίου δεν είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές αλλά «οιονεί» σωματίδια (quasi-particles) που μπορούν να μετακινούνται ελεύθερα στο υλικό ή τουλάχιστον σε τμήματά του όπου δεν διακόπτεται η συζυγία.

1.3 Χρήση των συζυγιακών πολυμερών σε οπτικές συσκευές.

Η ενσωμάτωση των συζυγιακών πολυμερών καθώς και άλλων οργανικών υλικών στις μικρο- και όπτο-ηλεκτρονικές διατάξεις παρουσιάζει σημαντικό τεχνολογικό ενδιαφέρον. Καθώς η ποσότητα των ηλεκτρονικών συστατικών αυξάνει ραγδαία τα τελευταία χρόνια, το μέγεθος των συσκευών αναμένεται να φθάσει τα ~ 50 με 60 nm και αυτό των ηλεκτρονικών στοιχείων (π.χ. των τρανζίστορ) να πλησιάσει τη μοριακή κλίμακα (~ 1 nm). Επιπλέον, η τεχνολογία του πυριτίου απαιτεί ακριβές τεχνικές υψηλών θερμοκρασιών, υλικά πολύ υψηλής καθαρότητας και μεθόδους ασυνεχούς επεξεργασίας σε μικρές επιφάνειες. Γίνεται λοιπόν σημαντική προσπάθεια για την ενσωμάτωση πολυμερικών υλικών ή άλλων οργανικών μορίων σε πληθώρα διατάξεων. Η χρήση οργανικών μορίων σαν επιμέρους συστατικά και ακολούθως σαν κύρια συστατικά ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, φαίνεται να λύνει τα προβλήματα της ανεπάρκειας της απαιτούμενης ποσότητας ανόργανων ημιαγωγών καθώς και του απαιτούμενου μεγέθους των συσκευών. Τα πολυμερικά υλικά είναι εύκαμπτα και εύκολα επεξεργάσιμα υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες. Η παρασκευή πολυμερικών υμενίων μπορεί να γίνει με απλές και φθηνές τεχνικές χαμηλής θερμοκρασίας που επιτρέπουν παραγωγή με συνεχείς μεθόδους. Επιπλέον τα οργανικά υλικά έχουν το πλεονέκτημα ότι με απλή τροποποίηση της χημικής τους δομής είναι δυνατή η μεταβολή των ηλεκτρικών και οπτικών τους ιδιοτήτων για συγκεκριμένες εφαρμογές. Λεπτά υμένα πολυμερικών υλικών μπορούν έτσι να αναπτυχθούν σε διάφορα υποστρώματα δίνοντας τη δυνατότητα παραγωγής λυχνιών

και επιπέδων οθονών απεικόνισης. Θα πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι η κινητικότητα των φορέων στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των ανόργανων και έτσι δεν αναμένεται να συμβεί πλήρης αντικατάσταση των ανόργανων ημιαγωγών από οργανικούς. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των συσκευών αυτών για την περαιτέρω χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές, απαιτεί την έρευνα σε βάθος για την κατανόηση των φαινομένων που συμβαίνουν στα επιμέρους τμήματά τους. Τα τελευταία χρόνια έχουν κατασκευασθεί τρανζίστορ και ολοκληρωμένα κυκλώματα [14-16] φωτοβολταϊκά [17,18], φωτοεκπομποί δίοδοι [3] καθώς και λέιζερ [19-22] πολυμερών. Παρακάτω παρουσιάζουμε ενδεικτικά κάποια παραδείγματα επιμέρους τμημάτων διατάξεων και συσκευών που έχουν ήδη κυκλοφορήσει στο εμπόριο και όπου χρησιμοποιούνται τα συζυγιακά πολυμερή αλλά και άλλα οργανικά μόρια.

Σχήμα 1.3: Φωτοεκπομπός δίοδος οργανικού.

Μια ιδιότητα των ημιαγώγιμων πολυμερών που χρησιμοποιείται σε φωτονικές εφαρμογές είναι η ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence), η εκπομπή δηλαδή φωτός που οφείλεται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα τους. Από λεπτά υμένα συζυγιακών αγωγίμων οργανικών μορίων μαζί με υμένα ανόργανων ημιαγωγών και μετάλλων έχουν κατασκευαστεί διατάξεις όπως φωτοεκπομποί δίοδοι και τρανζίστορ πολυμερών. Στο σχήμα 1.3 φαίνεται η δομή μιας φωτοεκπομπού δίοδου οργανικού (organic light emitting diode, OLED). Για την κάθοδο, η οποία εγχέει ηλεκτρόνια μέσα στη διάταξη, συνήθως χρησιμοποιούνται

υλικά χαμηλού έργου εξόδου όπως Ca, κράμα Mg/Ag, κ.ά. Για την άνοδο, η οποία εγγέει οπές, είναι κατάλληλα υλικά μεγάλου έργου εξόδου όπως ο Au, η Pt και κυρίως χρησιμοποιείται το οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO), το οποίο παρουσιάζει επιπλέον υψηλή διαφάνεια. Για να είναι αποτελεσματικό ένα ηλεκτρόδιο θα πρέπει να είναι αγωγίμο, σταθερό, να παρέχει μικρό φράγμα έγχυσης φορέων στο πολυμερές και να μην παρεμποδίζει τη λειτουργία του οργανικού όταν αποτίθεται πάνω σε αυτό. Συζυγιακά πολυμερή ή ολιγομερή ή και άλλα ημιαγώγιμα οργανικά μόρια κατάλληλα για εφαρμογή σε φωτονικές διατάξεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε στρώματα εκπομπής φωτός.

Η διαδικασία παραγωγής φωτός σε μία συσκευή OLED περιγράφεται στο σχήμα 1.4. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, γίνεται έγχυση ηλεκτρονίων και οπών από τα ηλεκτρόδια στη στοιβάδα του φωτονικού πολυμερούς, όπου σχηματίζονται αρνητικά και θετικά πολάρνια. Οι φορείς αυτοί κινούνται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και όταν συναντηθούν σχηματίζουν πολaronικά εξιτόνια και εκπέμπεται φως.

Σχήμα 1.4: Η διαδικασία παραγωγής φωτός σε μία δίοδο πολυμερούς.

Για την ανάπτυξη των φωτοεκπομπών διόδων πολυμερών η ερευνητική προσπάθεια έχει επικεντρωθεί σε δύο τομείς:

- A) τη σύνθεση υλικών με υψηλή απόδοση στην ηλεκτροφωταύγεια.
- B) τη δημιουργία σταθερών συσκευών που να λειτουργούν με μικρές τάσεις και υψηλές αποδόσεις.

Για τη βελτίωση των συσκευών αυτών, είναι απαραίτητη η εξισορρόπηση του ρυθμού έγχυσης οπών και ηλεκτρονίων στο υμένιο εκπομπής φωτός, έτσι ώστε

φορείς του ενός φορτίου να συναντούν ισάριθμους φορείς του αντίθετου φορτίου στο πολυμερές. Η κινητικότητα των φορέων φορτίου στις συσκευές OLED επηρεάζεται από τη συγκέντρωση προσμίξεων του οργανικού, τα φράγματα έγχυσης φορέων στις διεπιφάνειες του οργανικού με τα ηλεκτρόδια, την παγίδευση φορέων σε διάφορα μέρη της συσκευής και το ηλεκτρικό πεδίο. Η εξισορροπημένη έγχυση από τα ηλεκτρόδια εξασφαλίζεται αν το φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων και οπών από αυτά προς το πολυμερές είναι χαμηλό, για λειτουργία με μικρή διαφορά δυναμικού. Επιπλέον, επειδή η ευκινησία των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα στα οργανικά δεν είναι συνήθως ίδια, δημιουργούνται περιοχές συσσώρευσης φορέων εκτός του στρώματος εκπομπής. Επειδή είναι δύσκολο να βρεθεί ένα μεμονωμένο υλικό που να επιτελεί όλες αυτές τις επιμέρους λειτουργίες, δοκιμάζονται συνδυασμοί ανόργανων-οργανικών υλικών για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος [23]. Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η λεπτομερής μελέτη της χημικής και ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας οργανικού / ηλεκτροδίων και οργανικού/ οργανικού είναι σημαντική για την κατανόηση της συμπεριφοράς και την βελτιστοποίηση της λειτουργίας τέτοιων διατάξεων.

Σχήμα 1.5: Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου οργανικού.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται ένα οργανικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field effect transistor, OFET). Η κατασκευή μιας τέτοιας διάταξης ξεκινά με τη μονωτική στοιβάδα που μπορεί να είναι ανόργανο μονωτικό στρώμα (συνήθως SiO_2/Si) ή και κάποιος οργανικός μονωτής (π.χ. πολύ (τερεφθαλικός αιθυλεστέρας), PET). Πάνω στη μονωτική στοιβάδα «τυπώνεται» μέσω κατάλληλου εκμαγείου το ηλεκτρόδιο της πύλης (gate) που επίσης καλύπτεται με κατάλληλο τρόπο από το

μονωτικό υμένιο. Ακολούθως προστίθεται το ημιαγώγιμο οργανικό υμένιο και τέλος τυπώνονται τα ηλεκτρόδια της πύλης (source) και της καταβόθρας (drain) που συνήθως είναι μέταλλα (π.χ. Au) [24]. Η χρήση μονωτικών και ημιαγώγιμων πολυμερών σε τέτοιου είδους διατάξεις έχει το πλεονέκτημα της αυξημένης αντοχής σε μηχανικές καταπονήσεις και του σχετικά μειωμένου κόστους, αλλά συνήθως εμφανίζει μικρότερη ευκινησία φορέων (field effect mobility) που συνεπάγεται και μικρότερη ταχύτητα για τις διατάξεις αυτές.

Η δυνατότητα εναπόθεσης ενός πλέγματος συνδέσεων μεταξύ στοιχείων εικόνας επάνω σε ένα στρώμα φωτονικού πολυμερούς ή άλλου φωτονικού οργανικού, σημαίνει ότι μπορεί να εφαρμοστεί έλεγχος των στοιχείων αυτών του τύπου TFT (thin film transistor), αλλά με χαμηλό κόστος κατασκευής και αυξημένη αξιοπιστία. Τα φωτονικά οργανικά είναι δυνατό να σχηματίσουν μία λεπτότερη ελαφρότερη και πολύ πιο εύκολη στην κατασκευή φωτοεκπομπό επιφάνεια, από ότι οι άλλες τεχνολογίες. Η μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα των φωτονικών οργανικών εμποδίζει την διαρροή ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ γειτονικών στοιχείων επάνω στην οθόνη. Το στρώμα του οργανικού μπορεί να αποτεθεί σε υγρή κατάσταση ή να τυπωθεί πάνω στο υπόβαθρο. Οι μικρές ηλεκτρικές τάσεις και τα μικρά ρεύματα που χρειάζονται τα φωτονικά οργανικά μόρια για να εκπέμψουν φως, εξασφαλίζουν την μικρή κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος.

Στις οθόνες οργανικών, η ποιότητα εικόνας -την οποία εκθειάζουν ήδη από τώρα οι ερευνητές- θα επισκιάσει οτιδήποτε έχουμε γνωρίσει ως σήμερα. Αυτό συμβαίνει γιατί η εκπομπή φωτός είναι ενεργή (active) και όχι παθητική (passive) όπως συμβαίνει με τις οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD). Λαμπρότητα, φωτεινότητα και οξύτητα θα περάσουν σε νέες διαστάσεις. Γωνίες θέασης σχεδόν μέχρι και 180°, καθώς και ταχύτατοι χρόνοι απόκρισης, 100- έως 1000-φορές μικρότεροι των οθονών LCD, εντυπωσιάζουν και προσελκύουν τους ερευνητές και αργότερα και το ευρύ κοινό που θα μπορέσει να τις χρησιμοποιήσει τα τελικά προϊόντα. Η νέα τεχνολογία, εκτός των ριζοσπαστικών βελτιώσεων στην ποιότητα εικόνας, προσφέρει κι άλλα σπουδαία χαρακτηριστικά, όπως είναι η χαμηλή κατανάλωση, το χαμηλό βάρος των οθονών, καθώς και η ανθεκτικότητα σε κραδασμούς, που ευνοούν κυρίως τις φορητές συσκευές. Επιπλέον, επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα και εύκαμπτο πλαστικό, θα είναι εφικτός ο σχεδιασμός οθονών οποιουδήποτε σχήματος, πάνω σε

οποιαδήποτε επιφάνεια. Στο μέλλον οι οθόνες υπολογιστών θα είναι χάριν των νέων υλικών κατά πολύ λεπτότερες κι από τις λεπτότερες σημερινές οθόνες TFT. Πρωτοπόρος της νέας τεχνολογίας υπήρξε η Kodak. Ο C. Tang, επιστήμονας του ερευνητικού τμήματος της αμερικάνικης εταιρείας, παρατήρησε το 1979 κατά τη διάρκεια εργασιών με ηλιακές συστοιχίες ένα μπλε φως από οργανική ύλη. Αυτό σήμανε την αρχή μιας νέας τεχνολογίας, παρόλο που χρειάστηκε να περάσουν ακόμη 11 χρόνια, μέχρι να ανακαλυφθεί η ηλεκτροφωταύγεια και στα πολυμερή. Το 1990 κατασκευάστηκε η πρώτη φωτοεκπομπός δίοδος από αγώγιμο πολυμερές υψηλής καθαρότητας (PPV), το οποίο εμφανίζει ισχυρή ηλεκτροφωταύγεια. Αυτή η επιτυχία, προκάλεσε την προηγούμενη δεκαετία έναν αγώνα δρόμου για την δημιουργία της οθόνης του μέλλοντος. Ο πίνακας των εταιρειών που πειραματίζονται με OLEDs είναι χαρακτηριστικός για τη βιομηχανία των υπολογιστών και ηλεκτρονικών. Παράλληλα με τα ερευνητικά κέντρα των μεγάλων εταιρειών όπως Sony, Toshiba, Sanyo, Xerox, και Philips πειραματίζονται και ερευνητικά ινστιτούτα σε όλο τον κόσμο με τις περιζήτητες οθόνες. Το τεράστιο ενδιαφέρον δεν είναι αδικαιολόγητο. OLEDs τοποθετούνται ήδη σε τύπους συσκευών με σχετικά μικρή διάρκεια ζωής. Σε συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα, ή ραδιοκασετόφωνα αυτοκινήτων, εύκολα προβλέπεται ότι η οθόνη δεν θα ξεπεράσει τις 10.000 ώρες λειτουργίας. Εδώ μπορεί λοιπόν να χρησιμοποιηθεί η νέα τεχνολογία. Έρευνες προβλέπουν για το 2005 αγορές της τάξης των 3 δις ευρώ, ενώ για το 2010 αποτιμώνται στα 20 δις ευρώ.

1.4 Χρήση των συζυγιακών ολιγομερών ως μοντέλων για τα συζυγιακά πολυμερή

Οι οπτικές ιδιότητες και η μεταφορά φορτίων στη μάζα των συζυγιακών πολυμερών είναι δύσκολο να συσχετισθούν με τη μικροσκοπική δομή τους, λόγω των χημικών και δομικών ατελειών τους [25]. Γι' αυτό το λόγο, συζυγιακά ολιγομερή χρησιμοποιούνται ως μοντέλα για τη μελέτη των αντίστοιχων συζυγιακών πολυμερών. Τα ολιγομερή αυτά αποτελούνται από μόρια καθορισμένης δομής και μεγέθους (άρα και μήκους συζυγίας) που προσομοιάζουν τη δομή της κύριας αλυσίδας των αντίστοιχων πολυμερών. Η κύρια αλυσίδα των ολιγομερών δεν

περιέχει ατέλειες και διαταραχές και τα υμένιά τους παρουσιάζουν συνήθως μικρή πυκνότητα ατελειών και μεγάλη κινητικότητα φορέων φορτίου, καθιστώντας ιδανική τη μελέτη και χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές [26]. Επιπλέον, το καθορισμένο μέγεθος τέτοιων μορίων επιτρέπει την εφαρμογή υπολογιστικών μοντέλων και έτσι συνδυάζονται οι θεωρητικές προβλέψεις με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η ατμόσφαιρα στην οποία βρίσκονται τα δείγματα κατά την παρασκευή και το χαρακτηρισμό μιας διεπιφάνειας οργανικού / υποστρώματος επηρεάζει τη διεπιφανειακή ηλεκτρονική δομή. Όταν το σύστημα εκτίθεται στον αέρα ή σε χαμηλό κενό, η επιφάνειά του μπορεί να προσροφήσει μόρια όπως το οξυγόνο και το νερό. Κατά την παρασκευή πολυμερικών υμενίων με τη μέθοδο του spin-coating, δεν είναι εύκολη η απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών και άλλων ακαθαρσιών από το οργανικό υμένιο [27-29]. Οι πραγματικές συσκευές συνήθως κατασκευάζονται σε τέτοιες συνθήκες και είναι γνωστή η επίδραση της ατμόσφαιρας σε διάφορες ηλεκτρικές ιδιότητες [30]. Επιπλέον με αυτή τη μέθοδο δεν είναι εύκολος ο έλεγχος του πάχους των σχηματιζόμενων υμενίων. Η βασική έρευνα της ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας οργανικού / υποστρώματος γίνεται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHV) όπου γίνεται παρασκευή των δειγμάτων in-situ. Η μελέτη λοιπόν τέτοιων διεπιφανειών μπορεί να γίνει για μοριακά υλικά που μπορούν να εξαχνωθούν υπό κενό, όπως τα ολιγομερή [31,32]. Τα ολιγομερή αποτελούνται από τμήματα που διατηρούν την ταυτότητά τους όταν εξαχνώνονται από την αέρια φάση για την παρασκευή λεπτών υμενίων. Στα πειράματα που γίνονται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, πριν από κάθε απόθεση γίνεται συνήθως απαερίωση της πηγής εξάχνωσης (κελί knudsen) και του ίδιου του ολιγομερούς και έτσι το οργανικό καθαρίζεται από τις συνήθεις ακαθαρσίες [33,34]. Παρασκευάζονται έτσι λεπτά υμένια υψηλής καθαρότητας και με ελεγχόμενο πάχος πάνω σε διάφορα καθαρά υποστρώματα. Τέλος, στις μελέτες της ηλεκτρονικής δομής τέτοιων διεπιφανειών με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, στα λαμβανόμενα φάσματα υπάρχει καλύτερος διαχωρισμός των κορυφών από ότι σε αυτά των αντιστοίχων πολυμερών.

1.5 Σύντομη περιγραφή των περιεχομένων της διατριβής

Το περιεχόμενο της διατριβής μπορεί να χωριστεί σε δύο κύρια μέρη. Στο πρώτο μέρος αναφέρονται οι βασικές αρχές των πειραματικών τεχνικών και συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, καθώς και κάποιες βασικές θεωρητικές έννοιες που διευκολύνουν την κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 2 αναφέρονται ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών XPS, UPS και Kelvin Probe. Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται η κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών σε διεπιφάνειες οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου ή ανόργανου ημιαγωγού με χρήση των παραπάνω τεχνικών, όπου δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στα επιμέρους φυσικά μεγέθη που σχετίζονται με τέτοιου είδους διαγράμματα.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής περιλαμβάνει τα πειραματικά αποτελέσματα και χωρίζεται σε πέντε επιμέρους κεφάλαια. Στα κεφάλαια 4-7 περιγράφονται αντίστοιχα τα πειράματα ανάπτυξης ενός υπέρλεπτου υμενίου του ολιγομερούς Oct-OPV5 σε οξειδίο Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO), σε πολυκρυσταλλικό Au, στην 7x7 αναδομημένη επιφάνεια του Si(111) (Si με προσμίξεις τύπου -N και -P) και σε υπέρλεπτα υμένια SiO₂/Si(111) (με πάχη από 1 έως 10 nm). Σε όλες τις περιπτώσεις η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών XPS UPS οδηγεί στην κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στις διεπιφάνειες του οργανικού με τα διάφορα υποστρώματα. Στο κεφάλαιο 5 παρατίθενται επίσης τα αποτελέσματα της μελέτης της διεπιφάνειας που σχηματίζεται με σταδιακή απόθεση Au πάνω σε λεπτό υμένιο του Oct-OPV5, που συγκρίνονται με αυτά της αντίστροφα σχηματιζόμενης διεπιφάνειας. Τέλος, στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των σχηματιζόμενων διεπιφανειών, και ιδιαίτερα αυτά που αφορούν στους τρόπους με τους οποίους γίνεται η μεταφορά φορτίου στις διεπιφάνειες του οργανικού με τα διάφορα υποστρώματα αλλά και στο μέγεθος των μετρούμενων φραγμάτων έγχυσης φορέων, που σχετίζεται άμεσα με πρακτικές εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

-
- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Mac Diarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
- [2] Σ. Σακκόπουλος, 'Αγώγιμα-φωτονικά πολυμερή' Πάτρα 1999.
- [3] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, E.G.J. Staring, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, Nature 397 (1998) 121.
- [4] L. B. Smilowitz, "Conjugated Polymers: Modern Electronic Materials" Circuits and Devices (1994).
- [5] Γ. Χατζηϊωάννου, Ι. Καλλίτσης, Χημικά Χρονικά 5 (1998) 136
- [6] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1698.
- [7] J.L. Bredas, G.B. Street, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 319.
- [8] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 781.
- [9] M.J. Rice, Phys. Lett. A 71 (1979) 152.
- [10] S.A. Brazovskii, N. Kirova, JEPT Lett. 33 (1981) 1.
- [11] W.R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Bredas, Physics Reports 319 (1999) 231-251
- [12] V. Saxena, B. D. Malhotra Current Applied Physics 3 (2003) 293.
- [13] D. Braun, Journ. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys. 41 (2003) 2622.
- [14] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, Science 280 (1998) 1741.
- [15] A.R. Brown, A. Pomp, C.M. Hart, D.M.d. Leeuw, Science 270 (1995) 972.
- [16] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, Science 265 (1994) 684.
- [17] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, Science 258 (1992) 1474.
- [18] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Nature 376 (1995) 498.
- [19] F. Hide, M.A. Diaz-Garcia, B. Schwartz, M.R. Andersson, Q. Pei, A.J. Heeger, Science 273 (1996) 1833.
- [20] N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, Nature 382 (1996) 695.
- [21] S.V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellerman, Z.V. Vardeny, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1371.
- [22] M.A. Diaz-Garcia, F. Hide, B.J. Schwartz, M.R. Andersson, Q.B. Pei, A.J. Heeger, Synth. Met. 84 (1997) 455.
- [23] T. M. Brown, F. Cacialli, Journ. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 41 (2003) 2694.
- [24] Γ. Καρανικολόπουλος, Χημικά Χρονικά 3 (2002) 79.
- [25] H. J. Brouwer, V.V. Krasnikov, T.A. Pham, R.E. Gill, P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, Chemical Physics 227 (1998) 65.
- [26] K. Mullen, G. Wegner (Eds.), Electronic Materials: The Oligomer Approach, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [27] W. R. Salaneck, S. Stafström, J. L. Bredas, Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces: Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting Devices, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [28] K. Konstadinidis, F. Papadimitrakopoulos, M. Galvin, R. L. Opila, J. Appl. Phys. 77 (1995) 5642.
- [29] K. Xing, M. Fahlman, J. Löglund, D. A. dos Santos, P. V. R. Lazzaroni, J.-L. Bredas, R. W. Gymer, W. R. Salaneck, Adv. Mater. 8 (1996) 971.
- [30] M. Martin, J. J. Andre, J. Simon, J. Appl. Phys. 54 (1983) 2792.

-
- [31] V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 2689.
- [32] K. Seki, in Optical Techniques to Characterize Polymer Systems (Ed: H. Baessler), Elsevier, Amsterdam (1989).
- [33] G. Gustafson, C.M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colameri, A.J. Heeger, Synth. Met. 55 (1993) 4123.
- [34] G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Deloffre, J.L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valat, V. Wintgens, A. Yassar, Adv. Mat. 6 (1994) 752.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ.

2.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός της χημικής και ηλεκτρονικής δομής στη διεπιφάνεια ενός οργανικού ημιαγωγού με ένα ανόργανο ή οργανικό υπόστρωμα απαιτεί τη σταδιακή (σε κλίμακα μονοστρωμάτων) ανάπτυξη του οργανικού στο καθαρό υπόστρωμα και τη χρήση μίας ή περισσότερων επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών ανάλυσης. Τα τελευταία χρόνια, οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X και υπεριώδους (X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopies, XPS / UPS) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη τέτοιων διεπιφανειών, διότι είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μη καταστροφικές για τα οργανικά υλικά και είναι επιφανειακά ευαίσθητες. Τέλος, πληροφορίες για τις μεταβολές του έργου εξόδου κατά το σχηματισμό των διεπιφανειών παρέχονται και με μετρήσεις του δυναμικού επαφής με τη μέθοδο του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin Probe).

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας υπερυψηλού κενού (UHV) από τα μέσα της δεκαετίας του '60, έχει παίξει καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη και τη λειτουργία σε

ευρεία κλίμακα των επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών. Σε ένα σύστημα υπερυψηλού κενού η πίεση είναι τέτοια ($P \sim 10^{-10}$ mbar), ώστε ο ρυθμός με τον οποίο άτομα ή μόρια από την περιβάλλουσα αέρια φάση προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος να θεωρείται αμελητέος κατά τη χρονική διάρκεια της μέτρησης. Σε τέτοιες συνθήκες μπορεί να παρασκευασθεί και να διατηρηθεί μία καθαρή επιφάνεια για μεγάλο χρονικό διάστημα.

2.1.1 Επιφανειακή ευαισθησία στις ηλεκτρονικές φασματοσκοπίες.

Βασικό χαρακτηριστικό των επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών είναι ότι στηρίζονται στη δυνατότητα ανίχνευσης σωματιδίων που προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού δηλαδή από τα λίγα πρώτα ατομικά στρώματα του στερεού. Η επιφανειακή ευαισθησία τους βασίζεται στη μεγάλη πιθανότητα που έχουν ηλεκτρόνια συγκεκριμένης ενεργειακής περιοχής (5-2000 eV) να υποστούν ανελαστικές σκεδάσεις κατά τη διέλευσή τους μέσα από το στερεό. Το μέσο βάθος από το οποίο προέρχονται τα ηλεκτρόνια χωρίς να χάσουν ενέργεια λόγω σκεδάσεων, είναι η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή αυτών (inelastic mean free path, IMFP), λ . Η τιμή του λ αντιστοιχεί στη μέση απόσταση που μπορεί να διανύσει ένα ηλεκτρόνιο συγκεκριμένης ενέργειας μεταξύ δύο διαδοχικών ανελαστικών σκεδάσεων και προσδιορίζεται βάσει πειραματικών οπτικών δεδομένων [1].

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η εξασθένιση ενός σήματος ηλεκτρονίων καθώς αυτά κινούνται μέσα σε ένα κρυσταλλικό στερεό εξαρτάται και από άλλα φαινόμενα, όπως η ελαστική σκέδαση. Τα φαινόμενα αυτά έχουν επίπτωση στην επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών εκπομπής ηλεκτρονίων. Μια νέα παράμετρος, το μήκος εξασθένισης λ_{AL} (attenuation length) συμπεριλαμβάνει αυτά τα φαινόμενα διορθώνοντας τις τιμές της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής [2]. Τα λ και λ_{AL} θα ήταν ίσα με απουσία ελαστικών σκεδάσεων στο στερεό. Γενικά μια προσεγγιστική σχέση που συνδέει τα λ και λ_{AL} με τον ατομικό αριθμό / μοριακό βάρος (Z) και την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι [3]:

$$\lambda_{AL} / \lambda = (1 - 0.028 Z^{0.5})(0.501 + 0.068 \ln E) \quad (2.1)$$

Σχήμα 2.1: Το μήκος εξασθένισης των ηλεκτρονίων σε οργανικά στερεά, συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας.

Προκειμένου να προσδιοριστεί το μήκος εξασθένισης, συλλέγονται πειραματικές τιμές στις οποίες προσαρμόζονται θεωρητικές καμπύλες. Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η γενικευμένη καμπύλη μεταβολής του μήκους εξασθένισης (λ_{AL} , σε nm) των ηλεκτρονίων σε οργανικές ενώσεις συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας [4]. Η καμπύλη αυτή περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\lambda_{AL} = (10^3/\rho) (49 E^{-2} + 0.11 E^{0.5}) \quad (2.2)$$

όπου ρ η πυκνότητα της οργανικής ένωσης σε $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.1, για την περιοχή ενεργειών 5-1500 eV το λ_{AL} είναι μικρότερο από ~3 nm. Επίσης, η μέγιστη επιφανειακή ευαισθησία αντιστοιχεί σε κινητική ενέργεια περίπου 20 eV, όπου $\lambda_{AL} \sim 0.6$ nm. Από το σχήμα αυτό είναι προφανές ότι τα δεδομένα είναι περιορισμένα και παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά, εξαιτίας της πληθώρας των ενώσεων και της χρήσης διαφορετικών πειραματικών τεχνικών.

Χρησιμοποιώντας τα χαρακτηριστικά λ ή λ_{AL} , μπορούμε ενδεικτικά να προσδιορίσουμε το βάθος ανάλυσης της τεχνικής XPS, καθώς και των τεχνικών XAES και UPS. Αν I_0 ένα σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από βάθος h στο δείγμα προς την κατεύθυνση του αναλύτη και I σήμα ανάλογο προς το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που συλλέγονται τελικά από τον αναλύτη, τότε ισχύει με καλή προσέγγιση η σχέση (νόμος του Beer) :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda \cdot \cos\theta}\right) \quad (2.3)$$

όπου

θ : η γωνία που σχηματίζει ο αναλύτης με την κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος.

λ : η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων με ενέργεια E .

Η επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών εξαρτάται από την πιθανότητα που έχει ένα ηλεκτρόνιο να διανύσει την απόσταση από το άτομο μέχρι τον ανιχνευτή χωρίς να χάσει ενέργεια με τυχαίο τρόπο. Δεδομένου ότι τα πειράματα γίνονται σε χώρο υπερυψηλού κενού και δεν υπάρχουν συγκρούσεις στην αέρια φάση, η απόσταση την οποία πρέπει να διανύσει το ηλεκτρόνιο χωρίς να χάσει ενέργεια είναι ουσιαστικά η απόσταση από το άτομο από το οποίο διαφεύγει μέχρι την επιφάνεια του στερεού. Αν f είναι το κλάσμα του συνολικού αριθμού των ηλεκτρονίων τα οποία προέρχονται από βάθος μικρότερο ή ίσο του h τότε αυτό θα δίνεται από την σχέση [5]

$$f = \frac{\int_0^h \left(\frac{I}{I_0}\right) dh}{\int_0^\infty \left(\frac{I}{I_0}\right) dh} = 1 - \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.4)$$

όπου I/I_0 η ένταση όπως υπολογίζεται από την σχέση (2.3).

Από την σχέσεις (2.3) και (2.4) υπολογίζεται εύκολα ότι το 95% της έντασης I θα προέρχεται από βάθος h μικρότερο η ίσο του $3\lambda \cos\theta$. Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στις φασματοσκοπίες φωτοεκπομπής κυμαίνεται γενικά από 1 – 4 nm [6] γεγονός που καθιστά το βάθος ανάλυσης σε κάθε περίπτωση μικρότερο από 12 nm. Συμπερασματικά λοιπόν καταλήγουμε ότι οι

φασματοσκοπίες φωτοεκπομπής (XPS, XAES, UPS) δίνουν πληροφορίες μόνο για τα πρώτα επιφανειακά στρώματα του στερεού και όχι για τον κύριο όγκο του (bulk).

2.1.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων Auger από ακτίνες-X (XPS και XAES)

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα ήταν γνωστό ότι όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν προσπέσει σε ένα υλικό, προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων από αυτό, ένα φαινόμενο γνωστό με τον όρο *φωτοηλεκτρικό φαινόμενο*. Μισό αιώνα μετά οι αρχές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου βρίσκουν εφαρμογή στη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων. Σημαντικό ρόλο σε αυτό είχε η ομάδα του Siegbahn, που βελτίωσε τη διακριτική ικανότητα των ανιχνευτών ηλεκτρονίων ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποίησε σαν ακτινοβολία διέγερσης μαλακές ακτίνες X. Ο συνδυασμός αυτός οδήγησε στην τεχνική που ονομάζεται σήμερα φασματοσκοπία ηλεκτρονίων από ακτίνες-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Στον Siegbahn για αυτή του την εργασία απονεμήθηκε το βραβείο Nobel το 1981.

Με την φασματοσκοπία XPS παρέχονται πληροφορίες για τις ενέργειες σύνδεσης που είχαν τα ηλεκτρόνια στο άτομο πριν το φωτοϊονισμό. Αν σαν αναφορά στην ενέργεια θεωρήσουμε το επίπεδο Fermi, τότε η σχέση που συνδέει την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου (E_K) όταν εξέρχεται από το άτομο (όπως θα δούμε στη συνέχεια, στην περίπτωση του στερεού υπάρχει συνεισφορά και από το έργο εξόδου) με την ενέργεια σύνδεσης (E_B) είναι :

$$E_B = h\nu - E_K \quad (2.5)$$

όπου :

h : η σταθερά Planck και

ν : η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Οι ενέργειες σύνδεσης που προκύπτουν από την εξίσωση (2.5) και οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για τα άτομα κάθε στοιχείου, δεν αντικατοπτρίζουν πλήρως την ενέργεια που είχαν τα ηλεκτρόνια μέσα στο άτομο πριν τον φωτοϊονισμό.

Φαινόμενα τελικής κατάστασης (μετά τον σχηματισμό της οπής) επηρεάζουν την κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων.

Σε ένα πείραμα φωτοϊονισμού, αν αγνοήσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του ατόμου, τότε η μετρούμενη ενέργεια σύνδεσης E_B ενός ηλεκτρονίου το οποίο εκπέμπεται από το ενεργειακό επίπεδο ε_v , είναι η διαφορά στην ενέργεια του αρχικού συστήματος των N ηλεκτρονίων (E_N) και της ενέργειας του τελικού απομένοντα συστήματος των $N-1$ ηλεκτρονίων, E_{N-1} (total energy approach), δηλαδή [7]:

$$E_B = E_N - E_{N-1} = \varepsilon_v \quad (2.6)$$

Η ενέργεια ε_v στην σχέση (2.6) όμως, δεν περιγράφει πλήρως την κατάσταση διότι αρχικά έχουμε υποθέσει ότι η ενέργεια του ηλεκτρονίου επηρεάζεται μόνο από το ελκτικό δυναμικό του πυρήνα, αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων. Ένας τρόπος για να υπολογιστούν οι σοβαρές συνέπειες των απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι η προσέγγιση Hartree-Fock. Σύμφωνα με την μέθοδο, όλα τα υπόλοιπα ($N-1$) ηλεκτρόνια του ατόμου συμβάλλουν στην ενέργεια του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου μέσω της εισαγωγής ενός ενεργού δυναμικού, που συμπεριλαμβάνει τις δυνάμεις των υπολοίπων ηλεκτρονίων και του πυρήνα στο εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου μετά την εισαγωγή του ενεργού δυναμικού είναι τώρα διαφορετική, έστω ε . Αν τα $N-1$ ηλεκτρόνια θεωρηθούν “παγωμένα” στις θέσεις τους μετά την εκπομπή του φωτοηλεκτρονίου (θεώρημα Koopman), η ενέργεια σύνδεσης του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου θα είναι ίση με την ενέργεια της στάθμης από όπου προέρχεται (ε).

Στην πραγματικότητα όμως ούτε και η εισαγωγή του ενεργού δυναμικού μπορεί να συνδέσει άμεσα τις θεωρητικά υπολογιζόμενες ενέργειες με αυτές που καταγράφονται σε ένα πείραμα φωτοϊονισμού. Η παρουσία της οπής η οποία απέμεινε στη θέση του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου, επιβάλλει στα υπόλοιπα ηλεκτρόνια του ατόμου να αναδιαταχθούν έτσι ώστε το σύστημα να αποκτήσει την ελάχιστη συνολική ενέργεια. Η αναδιάταξη αυτή επηρεάζει αυξητικά την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου στην εξίσωση (2.5) κατά ένα όρο E_R ο οποίος ονομάζεται ενέργεια εφησυχασμού (relaxation energy). Τελικά, η μετρούμενη ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου σε ένα πείραμα φωτοϊονισμού δεν είναι μόνο η αρχική ενέργεια (ε)

της στάθμης από όπου προέρχεται (όπως ορίζεται αυτή στην προσέγγιση Hartree-Fock), αλλά περιλαμβάνει και ένα όρο που περιγράφει τη θωράκιση της δημιουργούμενης οπής, δηλαδή του φαινομένου εφησυχασμού [8] :

$$E_B = \varepsilon - E_R \quad (2.7)$$

Οποιαδήποτε μεταβολή στις ενεργειακές στάθμες του ατόμου πριν τον ιονισμό, π.χ. λόγω δημιουργίας χημικού δεσμού, αντικατοπτρίζεται στην ενέργεια ε (φαινόμενα αρχικής κατάστασης). Ο όρος E_R εμπεριέχει όλες τις μεταβολές που σχετίζονται με την θωράκιση (screening) της δημιουργούμενης οπής από το άτομο και το περιβάλλον γύρω από αυτό (φαινόμενα τελικής κατάστασης). Τα φαινόμενα τελικής κατάστασης μπορεί να επιφέρουν σημαντικές μετατοπίσεις στις φωτοκορυφές, που θα συζητηθούν λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο. Στα φαινόμενα τελικής κατάστασης -πέρα από το φαινόμενο θωράκισης- ανήκει και το φαινόμενο διαχωρισμού σπιν-τροχιάς (spin-orbit splitting), το οποίο οδηγεί στην εμφάνιση ενεργειακών σταθμών (που έχουν κβαντικό αριθμό της στροφορμής $l > 1$) με την μορφή διπλών κορυφών (doublets) σε χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ τους και με χαρακτηριστικό λόγο εντάσεων.

Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων Auger (AES), έχει τη δική της ξεχωριστή ιστορία. Το 1925 ο Pierre Auger, ανακάλυψε ότι πάνω σε φωτογραφικές πλάκες που εκθέτονταν σε ακτίνες-X, έμεναν ίχνη που οφείλονταν σε ηλεκτρόνια. Σήμερα είναι γνωστό ότι τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από μια διεργασία εφησυχασμού (relaxation) του ατόμου μετά τον ιονισμό, που χαρακτηρίζεται σαν μετάπτωση Auger. Όταν η αρχική οπή σχηματίζεται από βομβαρδισμό δέσμης ηλεκτρονίων η τεχνική ονομάζεται φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES), ενώ όταν δημιουργείται από ακτίνες X καλείται φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger από ακτίνες-X (X-ray induced Auger Electron Spectroscopy, XAES). Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που απαιτείται στην φασματοσκοπία XAES είναι ο ίδιος με αυτόν της τεχνικής XPS.

Η απορρόφηση του φωτονίου που έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου κατά την φασματοσκοπία XPS αφήνει στο εσωτερικό του ατόμου μια κενή θέση ηλεκτρονίου (οπή). Ένας από τους τρόπους που μπορεί να συμπληρωθεί η κενή θέση στο άτομο είναι ακολουθώντας την μετάβαση Auger. Μετά τον ιονισμό,

δημιουργείται οπή στο εσωτερικό του ατόμου και ηλεκτρονική δομή του ιόντος αναδιατάσσεται με τέτοιο τρόπο ώστε η αρχική οπή να συμπληρωθεί από ηλεκτρόνιο το οποίο προέρχεται από ενεργειακά υψηλότερη στάθμη. Αυτή η μετάβαση μπορεί να συνοδεύεται από την εκπομπή ενός φωτονίου χαρακτηριστικής ενέργειας ή, η επιπλέον ενέργεια να μεταβιβαστεί σε ένα άλλο ηλεκτρόνιο της ίδιας ή ανώτερης στάθμης. Το ηλεκτρόνιο που απορροφά την ενέργεια εκπέμπεται με χαρακτηριστική κινητική ενέργεια, αφήνοντας τελικά το άτομο με δύο οπές σε μια διπλά ιονισμένη κατάσταση. Το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger και έχει καλά καθορισμένη κινητική ενέργεια που συνδέεται απ' ευθείας με τις διαφορές των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο φαινόμενο. Είναι φανερό ότι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητη από την ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Οι μεταπτώσεις Auger ενός στοιχείου A συμβολίζονται $A(ijk)$, όπου ijk τα ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν στο φαινόμενο. Έχει επικρατήσει στην ονοματολογία των επιπέδων ijk να χρησιμοποιείται ο συμβολισμός της ατομικής φασματοσκοπίας. Στην περίπτωση που συμμετέχουν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους (Valence Band) τότε αυτά παριστάνονται με το σύμβολο V .

2.1.3 Οργανολογία των τεχνικών XPS / XAES

Η πειραματική διάταξη της φασματοσκοπίας XPS και XAES, περιλαμβάνει πηγή παραγωγής ακτινοβολίας, αναλύτη και ανιχνευτή ηλεκτρονίων καθώς και πολλαπλασιαστή του σήματος όπως φαίνονται στο σχήμα 2.2. Ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία που παράγεται από κατάλληλη πηγή προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος και προκαλεί εξαγωγή ηλεκτρονίων από αυτό. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται σε μια ορισμένη στερεά γωνία, συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια από αναλύτη ηλεκτρονίων. Στην συνέχεια εστιάζονται σε ανιχνευτή-πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα. Τέλος, το πλήθος των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας καταγράφεται από κατάλληλο λογισμικό που συνδέεται μέσω υπολογιστή στο σύστημα. Τα όργανα

παραγωγής και μέτρησης των ηλεκτρονίων βρίσκονται εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV).

Σχήμα 2.2. Σχηματική πειραματική διάταξη της τεχνικής XPS

2.1.4 Χαρακτηριστικά στοιχεία ενός φάσματος XPS/XAES

Η ανάλυση των φασμάτων XPS / XAES προϋποθέτει την κατανόηση των χαρακτηριστικών που εμφανίζουν οι κορυφές που καταγράφονται. Στο σχήμα 2.3 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (wide scan) που λήφθηκε από την επιφάνεια του οξειδίου Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO coated glass), με διεγείρουσα ακτινοβολία την γραμμή AlKα με ενέργεια 1486.6 eV.

Σε ένα φάσμα ευρείας σάρωσης μπορεί να διακρίνει κανείς μια σειρά από κορυφές πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο. Το υπόβαθρο προκαλείται από ηλεκτρόνια που έχουν χάσει ενέργεια από μη ελαστικές σκεδάσεις μέσα στο υλικό (δευτερογενή e^-). Οι κορυφές που διακρίνονται πάνω από το υπόβαθρο, χωρίζονται σε δύο τύπους που ο κάθε ένας από αυτούς οφείλεται σε διαφορετικό μηχανισμό εκπομπής των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα διακρίνουμε :

- i. **Κορυφές φωτοηλεκτρονίων**, που είναι συνήθως οι στενότερες και εντονότερες κορυφές του φάσματος (XPS).
- ii. **Κορυφές Auger**, που προκύπτουν από εκπομπή ηλεκτρονίων Auger (XAES). Το σχήμα των κορυφών Auger είναι συνήθως πιο πολύπλοκο από αυτό των

κορυφών φωτοηλεκτρονίων και οι κορυφές αυτές έχουν μεγαλύτερο εύρος. Οι κορυφές Auger είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο γιατί εμφανίζονται πάντα στην ίδια κινητική ενέργεια, ανεξάρτητα από την διεγείρουσα ακτινοβολία.

Συνήθως τα φάσματα ευρείας σάρωσης λαμβάνονται για να εκτιμηθεί η γενική κατάσταση του δείγματος και στην συνέχεια οι επιμέρους κορυφές που ενδιαφέρουν εξετάζονται ξεχωριστά με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Στο ένθετο του σχήματος 2.3 φαίνεται σε λεπτομέρεια η κορυφή XPS που οφείλεται σε ηλεκτρόνια από το τροχιακό του οξυγόνου : O 1s. Στο ίδιο σχήμα επισημαίνονται και τα κύρια χαρακτηριστικά μιας κορυφής XPS, που είναι το πλάτος, το εμβαδόν ή το ύψος, καθώς και η ενέργεια στο μέγιστο της κορυφής.

Σχήμα 2.3. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης από την επιφάνεια του οξειδίου Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO).

Από το εμβαδόν (ή το ύψος) των κορυφών XPS λαμβάνονται ποσοτικές πληροφορίες για τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης. Επιπλέον, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τον τρόπο ανάπτυξης ενός υμενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην

βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό του τρόπου ανάπτυξης με φασματοσκοπία XPS βασίζονται είτε στην καταγραφή των εντάσεων αποθέματος και υποστρώματος σαν συνάρτηση του χρόνου απόθεσης ή στην καταγραφή της έντασης του αποθέματος σαν συνάρτηση της έντασης του υποστρώματος [3, 5].

Το μέγιστο της κορυφής XPS αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων που προέρχονται από το συγκεκριμένο τροχιακό και δεν έχουν υποστεί μη ελαστικές σκεδάσεις. Οι κορυφές XPS εμπεριέχουν πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων και είναι πολλές φορές χρήσιμη η ανάλυσή τους σε συνιστώσες που αντιστοιχούν στις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις που βρίσκεται το άτομο στο προς εξέταση δείγμα. Η ανάλυση αυτή γίνεται –όποτε αυτό είναι δυνατό– βάσει εσωτερικών προτύπων, δηλαδή κορυφών που έχουν μετρηθεί στο ίδιο σύστημα και κάτω από τις ίδιες συνθήκες με το προς εξέταση υλικό και αντιπροσωπεύουν ενώσεις στις οποίες το άτομο βρίσκεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Επειδή αυτό δεν είναι δυνατόν για την πληθώρα των ενώσεων και οξειδωτικών καταστάσεων που μελετώνται, συχνά η ανάλυση βασίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα. Προκειμένου να γίνει η ανάλυση σε συνιστώσες χρησιμοποιείται κατάλληλο λογισμικό. Στην περίπτωση μας, προκειμένου να αναλυθούν οι κορυφές XPS χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα XPS peak fit. Όλες οι κορυφές αναλύθηκαν σε μεικτές Gaussian-Lorentzian, μετά από αφαίρεση του υποβάθρου με τη μέθοδο Shirley.

Το πλάτος στο μέσον της κορυφής XPS (FWHM) είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας της πειραματικής συσκευής και της ενεργειακής στάθμης από όπου προέρχεται το ηλεκτρόνιο. Η πειραματική διάταξη επηρεάζει το πλάτος εξαιτίας δυο παραγόντων : α) του ενεργειακού εύρους της γραμμής των ακτίνων-X που διεγείρουν τα ηλεκτρόνια, και β) μέσω της διακριτικής ικανότητας του αναλύτη. Για μονωτικά υλικά, μπορεί να εμφανιστεί αυξημένο πλάτος στην φωτοκορυφή, επίσης λόγω μη ομοιόμορφης φόρτισης στην περιοχή ανάλυσης [6].

Όσο και να βελτιωθεί η διακριτική ικανότητα της πειραματικής συσκευής όμως, το πλάτος των κορυφών δεν γίνεται μηδέν αφού κάθε ενεργειακή στάθμη έχει ένα ορισμένο εύρος (ΔE_{nat}) που καθορίζεται από την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg. Έτσι, αν ο χρόνος ζωής της σχηματιζόμενης οπής κατά τον ιονισμό είναι Δt , τότε η αβεβαιότητα στην ενέργεια ΔE_{nat} θα δίνεται από την σχέση $\Delta E_{\text{nat}} \cdot \Delta t \approx h$. Όσο τα τροχιακά πλησιάζουν προς τον πυρήνα του ατόμου τόσο αυξάνει το πλάτος

ΔE_{nat} . Αυτό είναι απόρροια του γεγονότος ότι τα εσωτερικά τροχιακά έχουν βραχύτερο χρόνο ζωής της οπής Δt και άρα ευρύτερο πλάτος ΔE_{nat} . Το πλάτος ΔE_{nat} ανέρχεται συνήθως σε μερικά δέκατα του eV.

Η συνεισφορά των τριών παραγόντων στο πλάτος μιας κορυφής XPS συνοψίζεται στην παρακάτω σχέση :

$$(\text{FWHM})^2 = (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_{\text{an}})^2 + (\Delta E_{\text{nat}})^2 \quad (2.8)$$

όπου :

ΔE_x : το ενεργειακό πλάτος της γραμμής των ακτινών-X

ΔE_{an} : η διακριτική ικανότητα του αναλύτη και

ΔE_{nat} : το φυσικό πλάτος της ενεργειακής στάθμης από την οποία προέρχεται το φωτοηλεκτρόνιο.

2.1.5 Επίπεδο αναφοράς στη μέτρηση της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας σύνδεσης

Για να καθοριστεί η ενέργεια σύνδεσης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων με βάση την μέτρηση της κινητικής τους ενέργειας, πρέπει να προηγηθεί βαθμονόμηση της κλίμακας ενεργειών με επιλογή κατάλληλου επιπέδου αναφοράς. Για διευκόλυνση της μέτρησης στις φασματοσκοπίες φωτοεκπομπής στα στερεά σαν επίπεδο αναφοράς (επίπεδο όπου η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων ορίζεται κατά σύμβαση μηδέν) επιλέγεται το επίπεδο Fermi (Fermi level) του δείγματος. Οι ενέργειες σύνδεσης θα έχουν αρνητικό πρόσημο και η τιμή τους θα αυξάνεται (κατ' απόλυτη τιμή) όσο τα τροχιακά των ηλεκτρονίων πλησιάζουν προς τον πυρήνα του ατόμου.

Στη φυσική στερεάς κατάστασης είναι πάγια τακτική να αντικαθίσταται το χημικό δυναμικό του ηλεκτρονίου με το επίπεδο Fermi [9]. Στους 0 K, η ενέργεια του επιπέδου Fermi ισοδυναμεί με το χημικό δυναμικό του ηλεκτρονίου (μ_e). Στα μέταλλα, το επίπεδο Fermi ορίζεται σαφώς σαν η τελευταία κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση του υλικού στους 0 K, ενώ για τους 300 K η μετατόπιση στο επίπεδο δεν ξεπερνά το 0.003 % [10]. Εφόσον λοιπόν η εξάρτηση του μ_e από τη θερμοκρασία στα

μέταλλα θεωρείται αμελητέα, σε πεπερασμένες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται εναλλακτικά και οι δύο όροι (E_F και μ_e). Στην περίπτωση ημιαγωγίων δειγμάτων, το επίπεδο Fermi προσδιορίζεται κάπου ενδιάμεσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού χωρίς να είναι σαφώς εντοπισμένο, γεγονός που καθιστά περισσότερο σύνθετο το πρόβλημα ορισμού του επιπέδου αναφοράς. Σε τέτοια υλικά δεν υπάρχουν πραγματικές ενεργειακές στάθμες στο E_F . Με βάση λοιπόν το συνήθη ορισμό για το E_F σαν την ενέργεια που χωρίζει τις κατειλημμένες από τις άδειες ενεργειακές στάθμες, δεν μπορεί να οριστεί επίπεδο Fermi για εγγενείς (πόσο μάλλον για εξωγενείς) ημιαγωγούς. Ο όρος αυτός πάντως χρησιμοποιείται τόσο στους ανόργανους όσο και στους οργανικούς ημιαγωγούς [11]. Επομένως, όπου αναφέρεται στην παρούσα εργασία ο όρος « E_F ημιαγωγού», υπονοείται το χημικό δυναμικό του ηλεκτρονίου (ή ηλεκτροχημικό δυναμικό, αν υπάρχει συνεισφορά ηλεκτροστατικού δυναμικού στην ελεύθερη ενέργεια του ηλεκτρονίου) [12]. Παρακάτω θα περιγράψουμε τον τρόπο με τον οποίο βαθμονομείται η κλίμακα των ενεργειών σύνδεσης για μέταλλα και ημιαγωγούς.

α) Δείγματα με μεταλλική ηλεκτρική αγωγιμότητα

Στην περίπτωση που το δείγμα είναι ηλεκτρονικά αγωγίμο όπως τα μέταλλα, τότε έρχεται σε ηλεκτρική επαφή με τον αναλύτη, συνήθως γειώνοντας ταυτόχρονα δείγμα και αναλύτη. Αυτό έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα την εξίσωση των επιπέδων Fermi (E_F) δείγματος και αναλύτη. Αν ένα ηλεκτρόνιο έχει ενέργεια σύνδεσης E_B και $h\nu$ είναι η ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας, τότε σύμφωνα με το σχήμα 2.4 η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που εξέρχονται (E_K^δ) θα είναι

$$E_K^\delta = h\nu - E_B - e\phi_\delta \quad (2.9)$$

όπου $e\phi_\delta$ το έργο εξόδου του δείγματος.

Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που μετρά ο αναλύτης (E_K) θα είναι ανεξάρτητη από το έργο εξόδου του δείγματος και θα δίνεται από την σχέση :

$$E_K = h\nu - E_B - e\phi_{av} \quad (2.10)$$

όπου $e\phi_{av}$ το έργο εξόδου του αναλύτη.

Σχήμα 2.4. Ενεργειακό διάγραμμα δείγματος και αναλύτη, για δείγματα με μεταλλική ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Στην πράξη το $e\phi_{av}$ θεωρείται σταθερό και για την διευκόλυνση του υπολογισμού των ενεργειών σύνδεσης εφαρμόζεται στον αναλύτη δυναμικό ίσο και αντίθετο με το $e\phi_{av}$. Ο υπολογισμός της ενέργειας σύνδεσης απλοποιείται τώρα στην σχέση :

$$E_B = h\nu - E_K \quad (2.11)$$

η οποία έχει την ίδια απλή μορφή με την εξίσωση (2.5). Το επίπεδο Fermi λαμβάνεται σαν το μηδέν της κλίμακας των ενεργειών σύνδεσης και σύμφωνα με την παραπάνω σχέση θα ισχύει σε αυτό :

$$E_B = 0 \text{ και } E_K = h\nu \quad (2.12)$$

Το έργο εξόδου του αναλύτη παραμένει πρακτικά σταθερό όταν ο αναλύτης βρίσκεται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού. Με έκθεση όμως σε δραστικά αέρια ή στην ατμόσφαιρα, διάφορα είδη μπορούν να ροφηθούν και να μεταβάλουν το έργο εξόδου $e\phi_{av}$. Έτσι, ο τακτικός έλεγχος της κλίμακας με βάση μια γνωστή ενέργεια σύνδεσης (π.χ. της κορυφής Au $4f_{7/2}$ με ενέργεια 84.00 eV) κρίνεται αναγκαίος [3].

β) Μη αγώγιμα δείγματα

Σχήμα 2.5. Ενεργειακό διάγραμμα δείγματος και αναλύτη για μη αγώγιμα δείγματα.

Στην περίπτωση μη αγώγιμων δειγμάτων, το επίπεδο Fermi (E_F) εντοπίζεται μεταξύ της ζώνης σθένους (valence band) και της ζώνης αγωγιμότητας (conduction band) και δεν είναι δυνατόν να οριστεί η θέση του σε σχέση με το E_F του αναλύτη ηλεκτρονίων εφόσον δεν υπάρχει επαρκής αριθμός ηλεκτρονίων για να φέρει σε

ισορροπία τα δυο επίπεδα Fermi. Η ενεργειακά υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση στο δείγμα, δηλαδή το μέγιστο της ζώνης σθένους (E_V) βρίσκεται γενικά σε μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης (βλ. σχήμα 2.5). Παρατηρούμε επίσης ότι το E_V δεν είναι σταθερό σε όλο τον όγκο του υλικού, γεγονός που οφείλεται στην περιορισμένη ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Η διαφορά ($E_F^{av} - E_V$) εξαρτάται κάθε φορά από την κατάσταση του υλικού και τις συνθήκες του πειράματος και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Στην περίπτωση αυτή μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει σαν εσωτερική αναφορά μια φωτοκορυφή με γνωστή ενέργεια σύνδεσης όπως η κορυφή C 1s (285 eV) ή Ar 2p (241.5 eV), προσμίξεων άνθρακα και αργού που σε πολλές περιπτώσεις υπάρχουν στην επιφάνεια.

2.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS)

2.2.1 Εισαγωγή

Οι Eastman και Cashion το 1971, χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σαν ακτινοβολία διέγερσης, για να εξετάσουν με περισσότερη λεπτομέρεια τη ζώνη σθένους. Η φασματοσκοπία στην οποία χρησιμοποιείται σαν πηγή διέγερσης η υπεριώδης ακτινοβολία είναι γενικά γνωστή σα φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS). Τυπικές πηγές φωτός είναι η εκκένωση ευγενών αερίων και μονοχρωματική ακτινοβολία από διατάξεις σύγχροτρον.

Με τη φασματοσκοπία UPS είναι δυνατή η λεπτομερής εξέταση μεταβολών στη ζώνη σθένους και μετατοπίσεων του επιπέδου κενού που συμβαίνουν κατά το σχηματισμό διεπιφανειών στερεών υλικών. Επομένως, έχει εκτεταμένα χρησιμοποιηθεί στη μελέτη διεπιφανειών ανόργανων ημιαγωγών και μετάλλων καθώς και τη μελέτη υμενίων διαφόρων μοριακών και πολυμερικών οργανικών υλικών. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η παρατεταμένη ακτινοβολήση υμενίων οργανικών με ακτίνες-X ή ακτινοβολία UV, έχει βρεθεί ότι μπορεί να επιφέρει αλλαγές στα μόρια του οργανικού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στο κρυσταλλικό του πλέγμα [13-17]. Η αλληλεπίδραση λοιπόν της ακτινοβολίας με τα μόρια του οργανικού μπορεί να δημιουργήσει μερική οξειδωση ή και αναγωγή των οργανικών μορίων με αποτέλεσμα τη δημιουργία φορέων φορτίου που συνεισφέρουν στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ημιαγώγιμου υλικού (βλέπε και παράγραφο 3.3.4). Έχει επίσης βρεθεί ότι η παρατεταμένη ακτινοβολήση oligομερών του PPV οδηγεί στη μερική καταστροφή των βινυλέν-ομάδων [18].

2.2.2 Αρχή της φασματοσκοπίας UPS

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής UPS είναι ίδια με αυτή της φασματοσκοπίας XPS, δηλαδή απορρόφηση του φωτονίου από το άτομο που προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων σύμφωνα με την εξίσωση Einstein. Η μόνη διαφορά στις τεχνικές εντοπίζεται στην ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας, που στην περίπτωση του UPS είναι υπεριώδης ακτινοβολία (UV). Λόγω της μικρής ενέργειας των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας (20-40 eV), από το δείγμα εκπέμπονται ηλεκτρόνια που έχουν μικρές ενέργειες σύνδεσης ή, όπως συνήθως περιγράφονται, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους.

Σχήμα 2.6: Φάσματα της ζώνης σθένους του ολιγομερούς Oct-OPV5, που ελήφθησαν με τη χρήση φασματοσκοπιών XPS (MgK α , $h\nu=1253.6$ eV) και UPS (HeI, $h\nu=21.2$ eV).

Παρά το ότι ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους εκπέμπονται και με την χρήση μαλακών ακτίνων-X, εν τούτοις η τεχνική UPS παρουσιάζει δυο κύρια πλεονεκτήματα έναντι της τεχνικής XPS. Το πρώτο είναι ότι οι πηγές ακτινοβολίας

UV που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο έχουν πολύ μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα (energy resolution), γεγονός που οδηγεί σε μικρό πλάτος FWHM των κορυφών στη ζώνη σθένους. Επίσης, η ενεργός διατομή ιονισμού (ionization cross-section) για τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους είναι πολύ μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία με ενέργεια στην περιοχή του υπεριώδους [7,19].

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η διαφορά στη διακριτική ικανότητα των δύο φασματοσκοπιών, στο σχήμα 2.6 παρουσιάζονται τα φάσματα της ζώνης σθένους του ολιγομερούς Oct-OPV5, που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος με τη χρήση φασματοσκοπιών XPS ($MgK\alpha$, $h\nu=1253.6$ eV) και UPS (HeI , $h\nu=21.2$ eV). Το σχήμα της ζώνης σθένους στο UPS λαμβάνεται σε πολύ μικρότερο πάχος του υμενίου σε σχέση με αυτό στο XPS. Σε αυτά τα σχήματα είναι ξεκάθαρη η διαφορά τόσο στο σχήμα όσο και την ένταση των κορυφών που λαμβάνεται με τις δύο φασματοσκοπίες. Παρ' όλα αυτά, είναι χρήσιμο πολλές φορές να λαμβάνεται η δομή της ζώνης σθένους και με το XPS και ιδιαίτερα όταν τα προς εξέταση δείγματα είναι μονωτικά. Σε τέτοια δείγματα παρουσιάζονται συχνά προβλήματα ηλεκτροστατικής φόρτισης στο UPS, εξαιτίας της μεγάλης έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

2.2.3 Οργανολογία της τεχνικής UPS

Η πειραματική διάταξη ενός πειράματος UPS, αποτελείται από την πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας και αναλύτη-ανιχνευτή ηλεκτρονίων που συλλέγει και καταμετρά τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια. Τα παραπάνω είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο UHV που τις περισσότερες φορές είναι εξοπλισμένος και με άλλες τεχνικές. Το σύστημα αναλύτη-ανιχνευτή των ηλεκτρονίων είναι το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στην τεχνική XPS. Αυτό που είναι διαφορετικό στην τεχνική UPS είναι η αρχή λειτουργίας της πηγής παραγωγής της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Ο μηχανισμός παραγωγής της ακτινοβολίας βασίζεται στην αποδιέγερση ατόμων, που διεγέρθηκαν με ηλεκτρική εκκένωση. Κατά την εκκένωση τα άτομα π.χ. He που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση (He^*) αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία σύμφωνα με την σχέση :

Το φάσμα εκπομπής κυριαρχείται από ακτινοβολία με ενέργεια 21.22 eV που ονομάζεται και ακτινοβολία He I. Αν η πίεση He στο θάλαμο εκκένωσης ελαττωθεί τότε αυξάνεται η εκπομπή ακτινοβολίας από την αποδιέγερση ιονισμένων ατόμων He (He^+), τα οποία εκπέμπουν σε ενέργεια 40.81 eV (He II) [7]. Εκτός από τις κύριες γραμμές ακτινοβολίας He I και He II, το φάσμα εκπομπής μιας λάμπας εκκένωσης περιλαμβάνει και άλλες γραμμές με πολύ μικρότερη ένταση. Οι κυριότερες από αυτές είναι η He Iβ και η He Iγ, με ενέργειες 23.09 και 23.74 eV αντίστοιχα. Η ένταση των δύο γραμμών είναι 2% της κύριας γραμμής για την He Iβ και 0.5 % για την He Iγ. Αν η πίεση του He μειωθεί, το ποσοστό των εντάσεων αυξάνει ελαφρά και μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση δορυφορικών κορυφών στο φάσμα [20].

2.2.4 Χαρακτηριστικά στοιχεία ενός φάσματος UPS

2.2.4.1 Ορισμός Έργου Εξόδου επιφάνειας

Μια μακροσκοπική ηλεκτρονική ιδιότητα μιας επιφάνειας που μπορεί να μετρηθεί με αρκετή ακρίβεια είναι το έργο εξόδου, eΦ. Αποτελεί μια βασική έννοια για το χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση των επιφανειών των στερεών βάσει της ηλεκτρονιακής τους συμπεριφοράς, δηλαδή της κατανομής των επιφανειακών ηλεκτρικών φορτίων και της επίδρασης επιφανειακών ηλεκτροστατικών δυναμικών σε αυτά. Επιπλέον, αποτελεί σημαντική παράμετρο σε περιπτώσεις μετακίνησης ηλεκτρικών φορτίων από και προς την επιφάνεια ενός στερεού όπως π.χ. κατά τη θερμοϊονική εκπομπή, το φωτοϊονισμό, ή τη δημιουργία δυναμικού επαφής μεταξύ δύο στερεών.

Σύμφωνα με έναν απλό ορισμό, το έργο εξόδου μιας μεταλλικής επιφάνειας είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των εξής δύο καταστάσεων : ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται «ακίνητο» στο κενό, μόλις έξω από την επιφάνεια του μετάλλου και ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στο εσωτερικό του, στο επίπεδο Fermi. Γενικότερα,

για ένα κρυσταλλικό στερεό, το έργο εξόδου μπορεί να ορισθεί σαν την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο καταστάσεων: ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται «ακίνητο» στο κενό - μόλις έξω από την επιφάνεια του στερεού και ενός ασθενώς δεσμευμένου ηλεκτρονίου μέσα στο στερεό [21]. Κατ' αντιστοιχία με το φαινόμενο της φωτοεκπομπής που αναλύσαμε στις αρχές αυτού του κεφαλαίου, η αρχική κατάσταση είναι η βασική κατάσταση του στερεού που συμπεριλαμβάνει N ηλεκτρόνια με ενέργεια E_N . Στην τελική κατάσταση ένα ηλεκτρόνιο έχει απομακρυνθεί από την επιφάνεια του στερεού και έχει ηλεκτροστατική ενέργεια αντίστοιχη του ενεργειακού επιπέδου κενού (vacuum level, $VL_{(s)}$). Στο στερεό απομένουν $N-1$ ηλεκτρόνια και βρίσκεται σε μια νέα κατάσταση ενέργειας E_{N-1} . Έτσι, σε μηδενική θερμοκρασία το έργο εξόδου θα είναι [22]:

$$e\Phi = E_{N-1} + VL_{(s)} - E_N \quad (2.13)$$

Για σταθερή θερμοκρασία αυτή η διαδικασία μεταβολής των καταστάσεων του στερεού περιγράφεται θερμοδυναμικά αντικαθιστώντας τη διαφορά ($E_{N-1} - E_N$) με την παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας F ως προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων N (όπου $T, V = \text{σταθ.}$). Η παράγωγος $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων (ή αλλιώς όπως είδαμε και προηγουμένως, η ενέργεια Fermi E_F στη συγκεκριμένη θερμοκρασία). Επομένως θα είναι :

$$e\Phi = VL_{(s)} - \mu = VL_{(s)} - E_F \quad (2.14)$$

Γενικότερα το έργο εξόδου $e\Phi$ μιας επιφάνειας ενός στερεού ορίζεται σαν η διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού μ των ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό και της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας $e\psi_0$ των ηλεκτρονίων ακριβώς έξω από την επιφάνεια, όπως φαίνεται και στην παρακάτω σχέση :

$$e\Phi = e\psi_0 - \mu \quad (2.15)$$

Η δυσκολία που προκύπτει στις παραπάνω εκφράσεις του έργου εξόδου έγκειται στον καθορισμό του πόσο έξω από την επιφάνεια θεωρείται το ηλεκτρόνιο

στη περίπτωση που εξετάζουμε. Σύμφωνα με την ηλεκτροστατική θεωρία, ένα φορτίο $-e$ έξω από έναν αγωγό έλκεται από ένα (φανταστικό) φορτίο «ειδώλου» (image charge) $+e$ που βρίσκεται στον αντίποδα της θέσης του πρώτου, μέσα στο αγωγίμο επίπεδο. Εάν το φορτίο $-e$ βρίσκεται σε απόσταση z από το επίπεδο αυτό, η δύναμη «ειδώλου» θα είναι :

$$F = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z^2} \quad (2.16)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά στον ελεύθερο χώρο. Αυτή η δύναμη προέρχεται από το αντίστοιχο ηλεκτροστατικό δυναμικό, το δυναμικό «ειδώλου» (image potential). Η επίδραση αυτής της δύναμης στο φορτίο γίνεται πρακτικά αμελητέα για αποστάσεις z μεγαλύτερες των 10^{-7} m από την επιφάνεια και εκεί συνήθως ορίζεται το έργο εξόδου. Από την άλλη μεριά για πολύ μικρές αποστάσεις της τάξης των 0.1 nm και λιγότερο, χρειάζεται πια κβαντομηχανική αντιμετώπιση όσον αφορά την αλληλεπίδραση με τα εναπομείναντα στην επιφάνεια φορτία [21].

Εκτός από το δυναμικό «ειδώλου», υπάρχει συνεισφορά στο έργο εξόδου και από την επιφανειακή διπλοστοιβάδα φορτίου ή επιφανειακή διπολική ροπή, που προκαλείται από την εξάπλωση του ηλεκτρονιακού νέφους έξω από το γεωμετρικό χώρο που ορίζει το επιφανειακό εξώτατο στρώμα πυρήνων των θετικών ιόντων. Τόσο το πρόσημο όσο και το μέγεθος αυτής της διπλοστοιβάδας εξαρτάται από τη μορφή του εξωτερικού επιφανειακού στρώματος, δηλαδή από τον προσανατολισμό της επιφάνειας [22]. Συγκεκριμένα, οι πυκνές κρυσταλλικές επιφάνειες θα παρουσιάζουν μεγαλύτερο έργο εξόδου από τις ανοιχτές επιφάνειες ή αυτές που παρουσιάζουν κρυσταλλικές ατέλειες [5].

Το έργο εξόδου μιας επιφάνειας μεταβάλλεται με τη ρόφηση ειδών στην επιφάνεια, είτε πρόκειται για χημειορρόφηση (chemisorption) είτε για φυσιορρόφηση (physisorption). Στην πρώτη περίπτωση συμβαίνει μεταφορά φορτίου από / προς το υπόστρωμα προς / από το ροφούμενο άτομο ή μόριο, που δημιουργεί επιπρόσθετες διπλοστοιβάδες, οπότε συμβαίνει μεταβολή του έργου εξόδου κατά $e\Delta\Phi$. Στη δεύτερη περίπτωση, δημιουργούνται φορτία ειδώλου κάτω από την επιφάνεια προκειμένου να θωρακιστεί το φορτίο του ροφούμενου είδους, που επίσης προκαλούν τη δημιουργία διπλοστοιβάδων και τη μεταβολή του έργου εξόδου.

Στην περίπτωση ημιαγώγιμης επιφάνειας, στη μεταβολή του έργου εξόδου υπάρχει συνεισφορά και από τη μεταβολή της κάμψης των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού (band bending) [22]. Γενικά σε έναν ημιαγωγό η συνολική έκφραση του έργου εξόδου της επιφάνειας δίδεται ως εξής :

$$e\Phi = \chi + eV_s + (E_C - E_F)_{bulk} \quad (2.17)$$

όπου χ είναι η ηλεκτρονοσυγγένεια, V_s είναι η κάμψη των ενεργειακών ζωνών (band bending) στην επιφάνεια, E_C η ακμή της ζώνης αγωγιμότητας στο εσωτερικό και E_F η ενέργεια Fermi. Κατά τη ρόφηση ατόμων ή μορίων στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού, τα δημιουργούμενα δίπολα μεταβάλλουν την ηλεκτρονοσυγγένεια και εμφανίζεται μεταβολή στην κάμψη των ζωνών, ΔV_s . Επομένως η μεταβολή στο έργο εξόδου της ημιαγώγιμης επιφάνειας θα είναι :

$$e\Delta\Phi = \Delta\chi + e\Delta V_s = e\Delta\Phi_{ads} + e\Delta V_s \quad (2.18)$$

όπου $\Delta\Phi_{ads}$ είναι η συνεισφορά των διπόλων που δημιουργούνται από τα ροφούμενα είδη, στη μεταβολή του έργου εξόδου.

2.2.4.2 Μέτρηση του έργου εξόδου της επιφάνειας με τη φασματοσκοπία UPS

Με τη φασματοσκοπία UPS μπορεί άμεσα να μετρηθεί το έργο εξόδου της επιφάνειας ενός δείγματος. Στο σχήμα 2.7 φαίνεται σχηματικά το ενεργειακό διάγραμμα δείγματος (με μεταλλική ηλεκτρική αγωγιμότητα) που βρίσκεται σε ηλεκτρική ισορροπία με τον αναλύτη ηλεκτρονίων κατά την μέτρηση UPS. Στη φασματοσκοπία UPS η επιλογή του επιπέδου αναφοράς στην ενέργεια των ηλεκτρονίων, γίνεται όπως και στην φασματοσκοπία XPS, επιλέγοντας δηλαδή ως μηδέν της κλίμακας το επίπεδο Fermi του αναλύτη.

Στην παράγραφο 2.1.5 αποδείξαμε ότι η κινητική ενέργεια που καταγράφεται από τον αναλύτη ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητη από το έργο εξόδου του δείγματος ($e\phi_s$) και συνδέεται άμεσα με την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων στο άτομο

($E_K = h\nu - E_B - e\phi_{av}$ σχέση (2.9)). Το μέγεθος που συνδέεται με το $e\phi_{av}$ είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων πάνω από το δείγμα (E_K^δ), σύμφωνα με τη σχέση $E_K^\delta = h\nu - E_B - e\phi_{av}$ (2.19). Τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στον ανιχνευτή με τη μέγιστη κινητική ενέργεια ($E_K(\max)$) είναι αυτά που βρίσκονται στο επίπεδο Fermi του μετάλλου. Η περιοχή κοντά στο επίπεδο Fermi οφείλεται σε πρωτογενή ηλεκτρόνια τα οποία δεν έχουν υποστεί ανελαστικές σκεδάσεις. Τέλος, τα ηλεκτρόνια που ανιχνεύονται με τη μικρότερη (σχεδόν μηδενική) κινητική ενέργεια ($E_K(\min)$) είναι αυτά που έχουν ακριβώς τόση ενέργεια όση απαιτείται για να εξέλθουν από το στερεό, να φθάσουν δηλαδή στο επίπεδο κενού του στερεού, $VL_{(s)}$. Αυτά τα ηλεκτρόνια είτε διεγείρονται άμεσα από μία κατειλημμένη κατάσταση ή είναι ηλεκτρόνια μεγαλύτερης ενέργειας που έχουν χάσει ενέργεια λόγω σκεδάσεων. Τα ηλεκτρόνια με $E_K(\min)$ ονομάζονται δευτερογενή και σχηματίζουν το κατώφλι (cut-off) χαμηλής κινητικής ενέργειας στο φάσμα UPS. Η ελάχιστη κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων αυτών διατηρείται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού.

Σχήμα 2.7 Ενεργειακό διάγραμμα δείγματος και αναλύτη κατά την μέτρηση UPS.

Τα ηλεκτρόνια με την μέγιστη κινητική ενέργεια (ηλεκτρόνια πάνω στο επίπεδο Fermi) έχουν πρακτικά μηδενική ενέργεια σύνδεσης και άρα από την σχέση (2.19) προκύπτει:

$$E_K(\max) = h\nu - \phi_{av} \quad (2.20)$$

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια στο cut-off όταν εξέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος θα έχουν πρακτικά μηδενική κινητική ενέργεια ($E_K^\delta = 0$) και άρα από τις σχέσεις (2.8) και (2.9) θα έχουμε για το ελάχιστο της κινητικής ενέργειας που μετράει ο αναλύτης:

$$E_K(\min) = \phi_\delta - \phi_{av} \quad (2.21)$$

Θα πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι η $E_K(\min)$ δε σχετίζεται με το επίπεδο κενού σε άπειρη απόσταση από το δείγμα ($VL_{(\infty)}$, βλέπε και παράγραφο 3.2.1) και καθορίζεται άμεσα από την ενεργειακή διαφορά των επιπέδων κενού δείγματος ($VL_{(s)}$) και αναλύτη ($VL_{(an)}$). Αν θεωρήσουμε ότι η θέση του $VL_{(an)}$ δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια ενός πειράματος, οι μεταβολές στην $E_K(\min)$ οφείλονται σε μεταβολές στο $VL_{(s)}$ που μπορούν να προκληθούν π.χ. από την ύπαρξη επιφανειακών διπόλων.

Το εύρος του φάσματος UPS (ΔE) που καταγράφεται είναι η διαφορά των σχέσεων (2.20) και (2.21) δηλαδή :

$$\Delta E = [E_K(\max) - E_K(\min)] = h\nu - \phi_\delta \quad (2.22)$$

και άρα το έργο εξόδου του δείγματος θα δίνεται από την σχέση (βλ. και σχήμα 2.7)

$$\phi_\delta = h\nu - \Delta E \quad (2.23)$$

Πρακτικά, για να διαχωρίσουμε τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που οφείλονται στον αναλύτη από αυτά που προέρχονται από το δείγμα, επιβάλλουμε στο δείγμα αρνητικό δυναμικό μερικών Volt. Με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόνια του δείγματος μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες ενώ αυτά που οφείλονται στον αναλύτη παραμένουν σταθερά στην θέση τους. Στο σχήμα 2.8 παρουσιάζεται ο τρόπος εύρεσης του έργου εξόδου από ένα χαρακτηριστικό φάσμα UPS υμενίου του

ολιγομερούς Ooct-OPV5 πάχους 5 nm. Το φάσμα αυτό έχει ληφθεί με ακτινοβολία διέγερσης HeI (21.2 eV) και με την εφαρμογή τάσης ίσης με 12.28 eV.

Σχήμα 2.8: Φάσμα UPS της επιφάνειας υμενίου του ολιγομερούς Ooct-OPV5 πάχους 5 nm.

Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι σε όλες τις μετρήσεις με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων όπως στην απόλυτη μέτρηση των θέσεων των φωτοκορυφών, της ενέργειας ιονισμού και του έργου εξόδου μίας επιφάνειας, θα πρέπει να περιλαμβάνεται ένα σφάλμα της τάξεως των ± 0.1 eV. Όσον αφορά την εύρεση της θέσης των επιπέδων καρδιάς με τη φασματοσκοπία XPS, και δεδομένου ότι ο λόγος της εντάσεως μίας τέτοιας κορυφής ως προς το θόρυβο είναι μεγάλος, τα σφάλματα μπορούν να θεωρηθούν της τάξεως του ± 0.05 eV. Επιπλέον, για την εύρεση της μεταβολής της κάμψης των ζωνών ενός ημιαγώγιμου υλικού καθώς και σε μετρήσεις των διεπιφανειακών δυναμικών / διπόλων και φραγμάτων έγχυσης φορέων στις διεπιφάνειες των οργανικών με διάφορα υποστρώματα, όπου χρησιμοποιούνται διαφορές μεταξύ των απόλυτων τιμών που μετρώνται με τις φασματοσκοπίες, τα σφάλματα στις μετρήσεις θεωρούνται επίσης της τάξεως των ± 0.05 eV.

2.3 Μετρήσεις του δυναμικού επαφής (CPD) – Μέθοδος Kelvin Probe

2.3.1 Εισαγωγή

Όπως είδαμε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, με την τεχνική UPS είναι δυνατή η μέτρηση της απόλυτης τιμής του έργου εξόδου μιας επιφάνειας. Σε πολλές περιπτώσεις, μας ενδιαφέρει και η μέτρηση μεταβολών του έργου εξόδου κατά την εξέλιξη διαφόρων διεργασιών όπως ο σχηματισμός μίας διεπιφάνειας, θερμάνσεις, ρόφηση ή εκρόφηση αερίων, χημικές αντιδράσεις. Ήδη από τα τέλη του προ-προηγούμενου αιώνα [23], για την έμμεση μέτρηση των μεταβολών του έργου εξόδου μιας επιφάνειας είχε προταθεί για πρώτη φορά η τεχνική μετρήσεων του δυναμικού επαφής με τη μέθοδο του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin Probe). Μόνο όμως μετά τα μέσα του περασμένου αιώνα, και βάσει μελετών για τις επιφανειακές καταστάσεις των κρυσταλλικών στερεών και για φαινόμενα όπως η φωτοεκπομπή και η ρόφηση σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού (UHV), υπήρξε σοβαρή εξέλιξη στην ανάλυση του θεωρητικού υπόβαθρου που συνδέει το έργο εξόδου με τα ηλεκτροστατικά δυναμικά που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των κρυσταλλικών στερεών.

2.3.2 Μέτρηση του Έργου Εξόδου Επιφάνειας – Δυναμικό Επαφής

Μία αρκετά διαδεδομένη μέθοδος έμμεσης μέτρησης μεταβολών του έργου εξόδου είναι η μέθοδος του παλλόμενου πυκνωτή, που προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Kelvin το 1898 [24]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση του δυναμικού επαφής (Contact Potential Difference, CPD) μεταξύ δύο επιφανειών που βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή. Ο μηχανισμός της μεθόδου γίνεται κατανοητός αν υποθέσουμε ότι έχουμε δύο μεταλλικές επιφάνειες (δείγμα και επιφάνεια αναφοράς) που βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος (βλέπε σχήμα 2.9). Η συνθήκη θερμοδυναμικής ισορροπίας επιβάλλει την εξισορρόπηση του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε όλο το σύστημα, η οποία επιτυγχάνεται με ροή ηλεκτρικού φορτίου από το ένα υλικό στο άλλο, προκειμένου να ευθυγραμμιστούν τα επίπεδα Fermi των δύο υλικών. Επομένως, αν E_S και E_R είναι οι ενέργειες Fermi του δείγματος και του ηλεκτροδίου αναφοράς αντίστοιχα, θα είναι τελικά:

$$E_S = E_R \quad (2.24)$$

Το έργο εξόδου μίας επιφάνειας δίνεται όπως είδαμε από τη σχέση (2.14):

$$e\Phi = VL_{(s)} - E_F$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.14 και 2.24 προκύπτει:

$$E_S = VL_{(s)} - e\Phi_S = VL_{(R)} - e\Phi_R = E_S \quad (2.25)$$

Παρατηρούμε ότι η διαφορά των δύο έργων εξόδου ισούται με τη διαφορά των ηλεκτροστατικών δυναμικών (ΔV) ακριβώς έξω από την επιφάνεια, δηλαδή:

$$\Delta V = VL_{(s)} - VL_{(R)} = e\Phi_S - e\Phi_R \quad (2.26)$$

Επομένως, εάν εφαρμοστεί σε αυτό το σύστημα μία εξωτερική τάση V_{ex} με σκοπό την ευθυγράμμιση των επιπέδων κενού (vacuum levels) το μέγεθος eV_{ex} θα είναι ίσο και

αντίθετο με τη διαφορά των έργων εξόδου των δύο επιφανειών, δηλαδή το δυναμικό επαφής :

$$eV_{ex} = -(e\Phi_S - e\Phi_R) \quad (2.27)$$

Με αυτόν τον τρόπο αν το έργο εξόδου της μιας επιφάνειας διατηρηθεί σταθερό (επιφάνεια αναφοράς) τότε οι μεταβολές του έργου εξόδου της άλλης επιφάνειας θα καταμετρούνται σαν μεταβολές στο δυναμικό επαφής, άρα και στο εξωτερικά επιβαλλόμενο δυναμικό eV_{ex} που θα πρέπει να επιβληθεί εκ νέου, ώστε να προκύπτει ισορροπία στο σύστημα [22,32].

Σχήμα 2.9: (α) Δύο μεταλλικές επιφάνειες (δείγμα και επιφάνεια αναφοράς) σε επαφή. (β), (γ) Σχηματική αναπαράσταση της βασικής αρχής λειτουργίας μιας διάταξης Kelvin Probe.

2.3.3 Οργανολογία της τεχνικής Kelvin Probe

Η οργανολογία της μεθόδου του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin probe) είναι σχετικά απλή και στηρίζεται στην ανίχνευση ροής φορτίου μεταξύ των πλακών ενός πυκνωτή. Οι πλάκες του πυκνωτή είναι η επιφάνεια του δείγματος και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.9 (α). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει την ικανότητα να πάλλεται (βλέπε σχήμα 2.9 (β)) οδηγούμενο από ένα σύστημα με

πιεζοηλεκτρικά στοιχεία και μία πηγή εναλλασσόμενης τάσης. Όταν το ηλεκτρόδιο αναφοράς πάλλεται, μεταβάλλεται η χωρητικότητα C του πυκνωτή. Έτσι το κύκλωμα που βλέπουμε στο παρακάτω σχήμα θα διαρρέεται από ρεύμα i_{ac} , το οποίο συνδέεται με τη χωρητικότητα και τη διαφορά δυναμικού (U) μεταξύ των δύο πλακών με την εξής σχέση:

$$i_{ac} = U (dC / dt) \quad (2.28)$$

Αν σε σειρά με τον πυκνωτή έχουμε μια πηγή εναλλασσόμενης τάσης, τότε η διαφορά δυναμικού U μεταξύ των δύο πλακών θα ισούται με το άθροισμα του δυναμικού επαφής των δύο πλακών και της τάσης U_C από την εξωτερική πηγή. Δηλαδή θα είναι :

$$U = \Delta\Phi + U_C \quad (2.29)$$

Για να καθορίσουμε το $\Delta\Phi$, θα πρέπει να ρυθμίσουμε με τέτοιο τρόπο την διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο πλακών του πυκνωτή, ώστε το κύκλωμα να μην διαρρέεται από ρεύμα όταν η χωρητικότητα του πυκνωτή μεταβάλλεται. Οπότε τότε θα είναι :

$$U = \Delta\Phi + U_C = 0 \quad (2.30)$$

Επομένως

$$U_C = - \Delta\Phi \quad (2.31)$$

Επομένως, η τιμή στην οποία ρυθμίσαμε την εξωτερική εναλλασσόμενη πηγή τάσης ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο πλακών να μηδενιστεί, μας δίνει τη διαφορά των έργων εξόδου. Γνωρίζοντας έτσι το έργο εξόδου του ηλεκτροδίου, προσδιορίζουμε το έργο εξόδου της επιφάνειας του δείγματος και φυσικά τις πιθανές μεταβολές του σε διάφορες διεργασίες. Συνήθως σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται χρυσός και οι μετρήσεις έργου εξόδου με τη μέθοδο Kelvin πραγματοποιούνται με ηλεκτρονικά μέσα, που μας δίνουν την ευχέρεια να καταγράφουμε αυτόματα το δυναμικό επαφής και τις μεταβολές του.

2.4 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Σχήμα 2.10. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης [25].

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (σχήμα 2.10 [25]) αποτελείται από δύο θαλάμους υπερυψηλού κενού και ειδική διάταξη ταχείας εισαγωγής του δείγματος από ατμοσφαιρική πίεση στο υπερυψηλό κενό. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική θέση (επίπεδη πλάκα από ανοξείδωτο χάλυβα) η οποία είναι τμήμα κυλινδρικής ράβδου από ανοξείδωτο χάλυβα. Η ράβδος έχει την δυνατότητα κίνησης προς την διεύθυνση x, ενώ πάνω σε αυτή υπάρχουν συνολικά τρεις ξεχωριστές θέσεις υποδοχής δείγματος. Η κίνηση της ράβδου γίνεται πάνω σε μια σειρά από παρεμβάσματα, τα οποία εφαρμόζουν τέλεια στην επιφάνεια της

ράβδου, καθιστώντας την έτσι φραγή για την είσοδο και έξοδο κάθε θαλάμου, απομονώνοντας με αυτό τον τρόπο τους θαλάμους μεταξύ τους.

Το δείγμα μπορούσε να θερμανθεί μέχρι τους 1200 K από ωμική αντίσταση η οποία ήταν τοποθετημένη στο εσωτερικό της πλάκας στήριξης, ακριβώς κάτω από το δείγμα. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνονταν με θερμοστοιχείο τύπου –K, το οποίο ήταν επίσης τοποθετημένο στο εσωτερικό της πλάκας στήριξης.

Το δείγμα στερεωνόταν πάνω στην πλάκα και σταδιακά εισάγονταν από την ατμόσφαιρα στους διάφορους θαλάμους της συσκευής. Ο πρώτος θάλαμος στον οποίο εισέρχεται το δείγμα (*Θάλαμος Ταχείας Εισαγωγής Δείγματος*) αντλείται από μηχανική αντλία και έχει πίεση 1×10^{-3} mbar. Στο θάλαμο αυτό υπάρχει η δυνατότητα να εισαχθούν αέρια σε μεγάλες πιέσεις πάνω από το δείγμα χωρίς να μεταβληθεί η πίεση στους υπόλοιπους θαλάμους της συσκευής. Ο αμέσως επόμενος θάλαμος (*Θάλαμος Προπαρασκευής*) αντλείται από σύστημα τουρμπομοριακής και μηχανικής αντλίας και έχει βασική πίεση $< 1 \times 10^{-9}$ mbar. Στο θάλαμο αυτό είναι εγκατεστημένα κανόνι ιονισμού ιόντων που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό του δείγματος, βαλβίδες εισαγωγής αερίων, καθώς και οι πηγές εξάχνωσης διαφόρων υλικών. Τέλος, ο τελευταίος θάλαμος (*Θάλαμος Ανάλυσης*) αντλείται ξεχωριστά μέσω δεύτερης τουρμπομοριακής αντλίας σε σειρά με μηχανική αντλία, ενώ η βασική πίεση σε αυτόν είναι της τάξεως των $5-10 \times 10^{-10}$ mbar. Στο θάλαμο αυτό υπάρχουν οι τεχνικές XPS AES και UPS καθώς επίσης και διάταξη μέτρησης μεταβολών του έργου εξόδου της επιφάνειας (Kelvin Probe).

Η μετακίνηση του δείγματος από τον θάλαμο προετοιμασίας στον θάλαμο ανάλυσης γίνεται άμεσα, με στιγμιαία (μερικά δευτερόλεπτα) αύξηση της πίεσης στους δύο θαλάμους, ενώ κατά την εισαγωγή του δείγματος από την ατμόσφαιρα στον θάλαμο προετοιμασίας η πίεση αυξάνει προς στιγμή σε $\sim 1 \times 10^{-7}$ mbar αλλά σε χρονικό διάστημα περίπου 2 ωρών φτάνει στα κανονικά επίπεδα UHV του συστήματος (για τα δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία). Στα πειράματα σταδιακής απόθεσης οργανικού ή μετάλλου στο υπόστρωμα, οι αποθέσεις γίνονταν στο θάλαμο προετοιμασίας όπου το δείγμα τοποθετούταν μπροστά από την πηγή εξάχνωσης, ενώ στην συνέχεια προωθούνταν αμέσως στον θάλαμο ανάλυσης όπου γίνονταν οι μετρήσεις.

Οι τεχνικές μελέτης επιφανειών που βρίσκονται στην πειραματική διάταξη του σχήματος 2.10 και χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι:

- **Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS).** Το σύστημα αποτελείται από πηγή παραγωγής ακτινοβολίας X διπλής ανόδου (Mg, Al). Ο αναλύτης ηλεκτρονίων ήταν ημισφαιρικού τύπου της εταιρίας LEYBOLD (LHS 10). Στα πειράματα XPS ο αναλύτης λειτουργούσε με σταθερή ενέργεια διέλευσης και άρα σταθερή διακριτική ικανότητα, σε όλες τις ενέργειες (0.2 eV). Η περιοχή ανάλυσης στην επιφάνεια του δείγματος είναι 4×7 mm.
- **Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS).** Για τις μετρήσεις UPS η πηγή παραγωγής ακτινοβολίας ήταν λάμπα εκκένωσης He με κύρια ακτινοβολία τις γραμμές He I (21.22 eV) και He II (40.82 eV). Η συλλογή και ανάλυση των ηλεκτρονίων γινόταν με τον αναλύτη που χρησιμοποιήθηκε και στην τεχνική XPS, ο οποίος όμως αυτή τη φορά λειτουργούσε με σταθερό λόγο επιβράδυνσης ($\Delta E/E = \text{σταθερό}$). Αυτός ο τρόπος λειτουργίας παρέχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα του οργάνου στις χαμηλές ενέργειες σύνδεσης (0.16 eV).
- **Μετρήσεις του δυναμικού επαφής με τη μέθοδο Kelvin Probe.** Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι φτιαγμένο από πλέγμα χρυσού, διαμέτρου 2.5 mm και κατά τη λειτουργία της διάταξης πάλλεται με τη βοήθεια πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου σε μέση απόσταση περίπου 1mm από το δείγμα, με πλάτος περίπου 0.5 mm. Το δυναμικό επαφής εξισορροπείται μέσω ενός δυναμικού αντιστάθμισης που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και η αντιστάθμιση αυτή γίνεται είτε με ηλεκτρονικό αυτοματισμό είτε με το χέρι.

2.4.1 Πηγές παραγωγής ακτίνων X και υπεριώδους ακτινοβολίας

α) Η πηγή παραγωγής των ακτίνων -X

Η πηγή ακτίνων -X είναι διπλής ανόδου (Mg και Al) με δυνατότητα επιλογής μεταξύ των γραμμών $MgK\alpha$ ($h\nu=1253.6$ eV) και $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV). Στο σχήμα 2.11 φαίνεται σε τομή η γεωμετρία της πηγής παραγωγής ακτίνων -X. Οι δύο πλευρές της ανόδου είναι καλυμμένες με Al και Mg αντίστοιχα, ενώ απέναντι σε κάθε πλευρά υπάρχει από ένα θερμαινόμενο νήμα (κάθοδος). Οι ακτίνες-X παράγονται με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας που εκπέμπονται από το θερμαινόμενο νήμα της καθόδου και επιταχύνονται προς την άνοδο που βρίσκεται σε υψηλή τάση της τάξεως των 10-15 kV. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την κάθοδο

βομβαρδίζουν μόνο την πλευρά της ανόδου που είναι πλησιέστερα προς αυτή. Οι μαλακές ακτίνες $-X$ που δημιουργούνται στην άνοδο περνούν διαμέσων ενός ανοίγματος, και προσπίπτουν πάνω στο υπό εξέταση δείγμα. Το άνοιγμα είναι καλυμμένο από ένα λεπτό φύλλο αλουμινίου (πάχους $\sim 2 \mu\text{m}$) που προφυλάσσει το δείγμα από κάθε είδος μόλυνσης που προέρχεται από την πηγή των ακτίνων- X . Λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται, η άνοδος κατά την διάρκεια της λειτουργίας της ψύχεται με συνεχή ροή νερού.

Σχήμα 2.11 Σχηματικό διάγραμμα σε τομή της πηγής ακτίνων- X διπλής ανόδου.

β) Η πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας

Η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας στην τεχνική UPS, είναι μια λάμπα εκκένωσης ευγενούς αερίου (He, Ne, Ar). Το ευγενές αέριο (στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη He) εισρέει στο χώρο εκκένωσης όπου η πίεση του φτάνει τα μερικά δέκατα του mbar. Στην συνέχεια επιβάλλεται υψηλή τάση (ignition voltage) στην άνοδο (5000 V) που προκαλεί την έναρξη της εκκένωσης. Η ομαλή μετάβαση της πίεσης από ~ 0.1 mbar τον θάλαμο εκκένωσης, στα 1×10^{-10} mbar στον κυρίως θάλαμο όπου είναι τοποθετημένο το δείγμα, επιτυγχάνεται με σύστημα διαφορικής άντλησης (βλέπε σχήμα 2.12). Η ακτινοβολία που παράγεται στο χώρο εκκένωσης οδηγείται μέσω τριχοειδούς σωλήνα από χαλαζία στην επιφάνεια του δείγματος.

Σχήμα 2.12. Πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε στην τεχνική UPS.

2.4.2 Συλλογή και καταγραφή των ηλεκτρονίων στις τεχνικές UPS και XPS

Ο αναλύτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν ημισφαιρικού ομοκεντρικού τύπου (Concentric Hemispherical Analyser, CHA) σχηματική αναπαράσταση του οποίου φαίνεται στο σχήμα 2.13. Το σύστημα αποτελείται από μια σειρά ηλεκτροστατικών φακών, δύο ημισφαιρικά ηλεκτρόδια και ανιχνευτή-πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων. Μετά την έξοδο τους από το δείγμα τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια εστιάζονται από τους ηλεκτροστατικούς φακούς στην είσοδο του αναλύτη. Τα δύο ημισφαίρια του αναλύτη είναι πολωμένα με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε στο εσωτερικό τους να δημιουργείται ισοδυναμική επιφάνεια με δυναμικό V . Όσα ηλεκτρόνια εισέρχονται εφαπτομενικά υπό γωνία α με κινητική ενέργεια E , θα διαγράψουν κυκλική τροχιά και θα εστιαστούν στην έξοδο του αναλύτη όπου βρίσκεται ο ανιχνευτής. Τα ηλεκτρόνια με διαφορετικές ενέργειες θα διαγράψουν τροχιές με διαφορετική ακτίνα και δεν θα φτάσουν στον ανιχνευτή. Στην πραγματικότητα στον ανιχνευτή θα εστιαστούν επίσης και ηλεκτρόνια που εισέρχονται με γωνία $\delta\alpha$ σε σχέση με την εφαπτομενική διεύθυνση και με διαφορά ενέργειας ΔE από την ενέργεια διέλευσης [3]. Το εύρος του ΔE καθορίζει και την διακριτική ικανότητα του αναλύτη (ΔE_{an}).

Τα ηλεκτρόνια που εστιάζονται τελικά στον ανιχνευτή παράγουν ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού τους. Στην συνέχεια το σήμα πολλαπλασιάζεται και καταγράφεται σε ψηφιακή μορφή μέσω υπολογιστή.

Σχήμα 2.13. Σύστημα συλλογής και καταγραφής των φωτοηλεκτρονίων.

2.4.3 Πηγές εξάχνωσης

Για την απόθεση του Ooct-OPV5 πάνω στα διάφορα υποστρώματα κατασκευάστηκε στο εργαστήριο πηγή εξάχνωσης οργανικού. Η χρήση της πηγής αυτής επιτρέπει τη δημιουργία υμενίων του οργανικού ελεγχόμενου πάχους και απαλλαγμένων από προσμίξεις. Επιπλέον στο εργαστήριο έχει κατασκευαστεί [25] πηγή εξάχνωσης χρυσού, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τη σταδιακή απόθεση Au σε υμένιο του οργανικού Ooct-OPV5. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι δύο προαναφερθείσες πηγές εξάχνωσης.

2.4.3.1 Πηγή εξάχνωσης οργανικού

Σχήμα 2.14: Πηγή εξάχνωσης οργανικού.

Η πηγή εξάχνωσης οργανικού φαίνεται στο σχήμα 2.14. Το οργανικό τοποθετείται μέσα στην πηγή σε γυάλινο σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 2.5 mm. Ο σωλήνας αυτός τοποθετείται μέσα σε χάλκινο χωνευτήριο (crucible) και συγκρατείται μέσα σ' αυτό, με χάλκινο «καπάκι» το οποίο έχει οπή διαμέτρου 1 mm. Το χάλκινο χωνευτήριο στηρίζεται πάνω σε μονωτικό κεραμικό, που με τη σειρά του στηρίζεται σε μεταλλική βάση. Η βάση αυτή είναι αναρτημένη σε φλάντζα κατάλληλη για υπερυψηλό κενό, δια μέσω της οποίας υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης με τροφοδοτικό συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος. Το χάλκινο χωνευτήριο θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται στη βάση του χάλκινου χωνευτηρίου, από θερμοστοιχείο που είναι κατάλληλο για υπερυψηλό κενό. Για την αποφυγή εκτεταμένης μόλυνσης του περιβάλλοντος χώρου

από τα μέρη του οργανικού, η πηγή περιβάλλεται από μεταλλικό κλωβό (shield) που στηρίζεται πάνω στη φλάντζα. Ο κύλινδρος αυτός καταλήγει σε χοάνη με έκκεντρη οπή διαμέτρου 2 mm και έχει ανοίγματα για να μπορεί να αντλείται το εσωτερικό του. Η πηγή τοποθετείται οριζόντια στο θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος και απέχει απόσταση περίπου 3 cm από το υπόστρωμα.

Πριν από κάθε πείραμα γινόταν απαερίωση της πηγής με θέρμανση για αρκετές ώρες στους 150 °C. Το Ooct-OPV5 εξαχνώνεται στην πηγή σε θερμοκρασίες 260-270 °C και στην συνέχεια προσπίπτει πάνω στα υποστρώματα όπου συμπυκνώνεται ξανά. Η πίεση του θαλάμου UHV κατά τη διάρκεια των αποθέσεων δεν ξεπερνούσε τα 8×10^{-8} mbar. Οι συνθήκες ρεύματος και υψηλής τάσης στην πηγή διατηρούνταν σταθερές και έτσι η αποτιθέμενη ποσότητα αυξομειωνόταν μεταβάλλοντας μόνο το χρόνο απόθεσης. Έτσι, μπορούμε πρακτικά να θεωρήσουμε ότι η ροή της πηγής ήταν σταθερή κάθε φορά. Η σταθερότητα στην ροή της πηγής ελεγχόταν κάνοντας ίσες χρονικά αποθέσεις, σε διάφορα στάδια των πειραμάτων.

2.4.3.2 Πηγή εξάχνωσης Au

Η πηγή εξάχνωσης χρυσού που χρησιμοποιήθηκε για την απόθεση του Au πάνω στο υμένιο του Ooct-OPV5 φαίνεται στο σχήμα 2.15 [25]. Η πηγή αυτή αποτελείται από ένα τριπλό σύρμα βολφραμίου (W) διαμέτρου 0.25 mm που σχηματίζει σπείρες. Το W επιλέχθηκε διότι είναι γνωστό ότι διαβρέχεται από τον Au και χρησιμοποιήθηκε τριπλό σύρμα για αύξηση της διαβρεχόμενης επιφάνειας. Το σύρμα χρυσού διαμέτρου 0.1 mm και καθαρότητας 99.999 %, τυλίγεται γύρω από τις σπείρες του σύρματος. Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό ρεύμα στο νήμα προκαλούμε ωμική θέρμανση και σε κάποια κρίσιμη θερμοκρασία επέρχεται τήξη του Au (σημείο τήξεως 1336 K) και διαβροχή του στις σπείρες του W.

Σχήμα 2.15: Πηγή εξάχνωσης Au.

Το σύρμα βολφραμίου τοποθετήθηκε πάνω σε μεταλλική φλάντζα κατάλληλη για υπερυψηλό κενό, δια μέσω της οποίας υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης με τροφοδοτικό συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος. Το νήμα περικλείεται από μεταλλικό κλωβό (από Ta) ο οποίος έχει οπή διαμέτρου μερικών mm στο πάνω μέρος του. Τα άτομα Au που εξαχνώνονται με την θέρμανση του νήματος διέρχονται από την οπή και επικάθονται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

2.4.4 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων ήταν η ακόλουθη:

- Εισαγωγή ολιγομερούς στην πηγή εξάχνωσης οργανικού. Ακολουθούσε διαδικασία έψησης του συστήματος για αρκετές ώρες. Η πηγή εξάχνωσης θερμαινόταν επιπλέον για αρκετές ώρες πριν από κάθε πείραμα στους 160 °C, για να εκροφηθούν τυχόν ακαθαρσίες από την πηγή ή / και τη σκόνη του οργανικού.
- Εισαγωγή του υποστρώματος στο σύστημα υπερυψηλού κενού.
- Καθαρισμός του υποστρώματος στον θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος (συνήθως με ιοντοβολή με ιόντα Ar ή / και θέρμανση). Εξακρίβωση της καθαρότητας του υποστρώματος με φασματοσκοπίες XPS/UPS.
- Σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο καθαρό υπόστρωμα. Ο ρυθμός απόθεσης ρυθμίζονταν έτσι ώστε να λαμβάνουμε αρχικά υπομονοστρωματικές καλύψεις του οργανικού πάνω στο υπόστρωμα. Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει η ανάπτυξη σε στρώματα είναι να γίνονται οι καλύψεις σε μικρές δόσεις (σιγά-σιγά). Πειράματα όπου έγινε με μιας κάλυψη του υποστρώματος με πάνω από ένα μονόστρωμα του ολιγομερούς, έδειξαν ότι για κάλυψη περίπου 2 μονοστρωμάτων του υλικού δεν υπήρξε φόρτιση, αλλά το έργο εξόδου δεν είχε πάρει την τελική του τιμή όπως συνέβη με σταδιακή εξάχνωση. Άρα τα μόρια του ολιγομερούς δεν κάθονταν με τάξη πάνω στο υπόστρωμα. Επιπλέον, για κάλυψη περίπου 4.5 μονοστρωμάτων του υλικού, υπήρξε φόρτιση που δεν παρατηρήθηκε σε αντίστοιχη κάλυψη που συνέβη με σταδιακή εξάχνωση.
- Σε κάθε στάδιο της απόθεσης λαμβάνονταν φάσματα XPS/UPS. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι σε κάθε πείραμα προσπαθούσαμε ο χρόνος ακτινοβολήσης του οργανικού υμενίου να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος για την αποφυγή καταστροφής του υλικού από την ακτινοβολήση. Το τέλος κάθε πειράματος σηματοδοτούνταν από την εξαφάνιση των χαρακτηριστικών του υποστρώματος αλλά και την εμφάνιση φόρτισης στα φάσματα XPS/UPS του υμενίου του οργανικού.

Βιβλιογραφία

-
- [1] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 21 (1994) 165.
- [2] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, (1979) 2.
- [3] D. Briggs and M.P. Seah, Practical Surface Analysis, vol. 1, ed., John Wiley & Sons, N.Y (1992).
- [4] D. Briggs, Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge University Press, (1998).
- [5] Σ. Κέννου, Σημειώσεις Επιστήμης Επιφανειών, Τμ. Χημ. Μηχανικών, Παν/μιο Πατρών (1999).
- [6] J. C. Vickerman, Surface Analysis- The Principal Techniques, John Wiley & Sons Ltd (1997).
- [7] G.Ertl, J. Kupperts in “Low Energy Electrons and Surface Chemistry”, Ed. VCH (1985).
- [8] W. R. Egelhoff, Surf. Sci. Rep. 6 (1987) 253.
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders, Philadelphia, PA 1976.
- [10] R.H. Bube in “Electrons in Solids”, μετάφραση Γ. Θεοδώρου, εκδ. ΕΣΠΙ, Αθήνα (1995).
- [11] W. R. Salaneck, S. Stafstrom, J-L. Bredas, Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces, Cambridge University Press, (1996).
- [12] D. Cahen, A. Kahn, Adv. Mater. 15 (2003) 271.
- [13] P. E. Laibinis, R. L. Graham, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, Science 254 (1991) 981.
- [14] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, M. Grunze, Langmuir 16 (2000) 2697.
- [15] M. Zharnikov, W. Geyer, A. Götzhäuser, S. Frey, M. Grunze, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 3163.
- [16] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, and A. Ulman, Langmuir 17 (2001) 8.
- [17] M. Zharnikov, M. Grunze, J. Vac. Sci. Technol. B 20 (2002) 1793.
- [18] V. -E. Choong, Y. Park, B. R. Hsieh, Y. Gao, Phys. Rev. B. 55 (1997) 15460.
- [19] J. Niemantsverdriet in “Spectroscopy in Catalysis”, Ed. VCH (1993).
- [20] R. Matzdorf, Surf. Sci. Rep. 30 (1998) 153.
- [21] H. Luth, “Surfaces and Interfaces of Solid Materials”, Eds. Springer (1997) Germany.
- [22] M. Prutton, “Introduction to Surface Physics”, Eds. Oxford University Press, (1994) N.Y., USA.
- [23] Kelvin, Phil. Mag. 46 (1898) 82
- [24] Εισαγωγή στην Κρυσταλλογραφία και στην Δομική Χημεία, Maurice van Meerssche, Janine Feneau-Dupont, Univ. De Louvain, Απόδοση στα ελληνικά: Στ. Βολιώτης (1976) Πανεπ. Πατρών.
- [25] Σ. Ζαφειράτος. Διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας οργανικών ημιαγωγών με ανόργανα υποστρώματα

3.1 Εισαγωγή

Ο πειραματικός προσδιορισμός του έργου εξόδου ($e\Phi$) και των σχετιζόμενων με αυτό χαρακτηριστικών μιας στερεής επιφάνειας -όπως η ηλεκτρονιοσυγγένεια (A) και η ενέργεια ιονισμού (I)- είναι σημαντικός για την πρόβλεψη και την κατανόηση της σχετικής θέσης των ενεργειακών ζωνών σε διεπιφάνειες του στερεού με άλλα υλικά [1-3]. Στις ελεύθερες επιφάνειες η θέση των ζωνών επηρεάζει την εκπομπή φορέων και άλλους βασικούς μηχανισμούς της ηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής απόκρισης των υλικών. Στις μικροηλεκτρονικές συσκευές η σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών επηρεάζει τη μεταφορά των φορέων κάτω από διάφορες συνθήκες λειτουργίας.

Η μελέτη των διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με διάφορα ανόργανα ή / και οργανικά υποστρώματα είναι ένα θέμα που έχει απασχολήσει τους ερευνητές τα τελευταία λίγα χρόνια [4,5]. Η κατανόηση των επιμέρους διεργασιών που συμβαίνουν στις διεπιφάνειες αυτές είναι δύσκολη και αργή διαδικασία, που θυμίζει την έρευνα που γινόταν επί πολλά έτη στις διεπιφάνειες ανόργανων ημιαγωγών / μετάλλων. Πριν από 25 χρόνια, το βασικό επιστημονικό πρόβλημα στις διεπιφάνειες αυτές αφορούσε την κατανόηση του μηχανισμού της δημιουργίας του φράγματος Schottky. Τα πρώτα μοντέλα που αναπτύχθηκαν ήταν αυτά των Schottky και Bardeen ενώ ακολούθησε το μοντέλο των ατελειών (defect model) [6,7] και αυτό των επαγόμενων καταστάσεων από το μέταλλο της επαφής (MiGS) [8,9]. Τα τελευταία χρόνια θεωρείται ότι αν μία διεπιφάνεια ανόργανου ημιαγωγού / μετάλλου δεν έχει

πολλές ατέλειες, η δημιουργία του φράγματος Schottky ελέγχεται από διεπιφανειακές καταστάσεις που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση των δύο υλικών που έρχονται σε επαφή [5].

Προκειμένου να διασαφηνιστεί η ηλεκτρονική δομή των διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών / ανόργανων ή / και οργανικών υποστρωμάτων, έχουν επίσης αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια διάφορα μοντέλα. Αρχικά, οι ερευνητές θεωρούσαν ότι ίσχυε σε αυτές τις διεπιφάνειες το μοντέλο Schottky–Mott (ότι συμβαίνει δηλαδή ευθυγράμμιση των επιπέδων κενού), που προϋπέθετε την απουσία διεπιφανειακών διπολικών στοιβάδων, μία υπόθεση που σύντομα αποδείχτηκε πειραματικά ότι δεν ισχύει σε πολλά συστήματα [4,10-12]. Όταν συμβαίνει χημική αντίδραση μεταξύ των οργανικών μορίων και του υποστρώματος, δημιουργούνται διεπιφανειακές καταστάσεις που μπορεί να «καθλώνουν» το επίπεδο Fermi στη διεπιφάνεια, κάτι ανάλογο με το μοντέλο των ατελειών στις διεπιφάνειες ανόργανων ημιαγωγών / μετάλλων [13]. Τέλος, σε σχετικά «απότομες» διεπιφάνειες –όπως είναι συνήθως οι διεπιφάνειες των οργανικών, εξαιτίας της αδρανούς φύσης των μορίων αυτών- και όταν η πυκνότητα κινητών φορέων στα δύο υλικά είναι μεγάλη, συμβαίνει μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια και επέρχεται ισορροπία με εξίσωση των επιπέδων Fermi κατά μήκος αυτής [4].

Για τον καθορισμό της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών στερεών είναι απαραίτητη η γνώση βασικών αρχών της φυσικής στερεάς κατάστασης και της επιστήμης επιφανειών. Στο κεφάλαιο αυτό ασχολούμαστε αρχικά με κάποιες βασικές έννοιες (καθορισμός του επιπέδου κενού, προσδιορισμός των I , A , και $e\Phi$) που χρησιμοποιούνται στα ενεργειακά διαγράμματα των ζωνών στις διεπιφάνειες στερεών. Επιπλέον, βάσει της ηλεκτρονικής δομής ενός στερεού περιγράφεται η εύρεση της ηλεκτρονικής δομής διεπιφανειών στερεών και συγκεκριμένα διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με μέταλλα και ημιαγωγούς, με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων. Προκειμένου να γίνει αυτό, αναλύονται προηγουμένως κάποιες έννοιες όπως η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα, η μεταβολή της κάμψης των ζωνών ημιαγώγιμων υλικών και μετατοπίσεις που συμβαίνουν στα φάσματα XPS και UPS εξαιτίας φαινομένων αρχικής και τελικής κατάστασης και ηλεκτροστατικής φόρτισης.

3.2 Βασικές έννοιες

3.2.1 Καθορισμός του επιπέδου κενού

Όταν ένα απομονωμένο ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ηρεμία στο κενό, θεωρούμε ότι βρίσκεται στο επίπεδο κενού (vacuum level, VL). Το επίπεδο κενού για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε άπειρη απόσταση από δεδομένο σύστημα ($VL_{(\infty)}$), συχνά λαμβάνεται σαν σταθερή ενεργειακή αναφορά και δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί πειραματικά. Το επίπεδο κενού που εμπλέκεται στις μετρήσεις των I, A, και $e\Phi$ αντιστοιχεί στην ενέργεια ενός ηλεκτρονίου ακριβώς έξω από το στερεό (σε απόσταση μικρότερη από 100 nm) και επηρεάζεται από το δυναμικό του στερεού [14-16]. Αυτό το επίπεδο κενού το αναφέρουμε σαν επιφανειακό επίπεδο κενού ($VL_{(s)}$) [17]. Το $VL_{(s)}$ είναι χαρακτηριστικό της επιφάνειας και εξαρτάται (μέσω του ηλεκτρονικού επιφανειακού διπόλου) από την ατομική, χημική και ηλεκτρονική δομή των εξωτερικών ατομικών στρωμάτων του στερεού [18,19]. Η ενεργειακή διαφορά των $VL_{(s)}$ και $VL_{(\infty)}$ στα μέταλλα οφείλεται όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο στην επιφανειακή διπολική στοιβάδα που δημιουργείται από την προέκταση (tailing) του νέφους των ηλεκτρονίων στη επιφάνεια, που φορτίζει αρνητικά την πλευρά του κενού [20, 21]. Στην περίπτωση μη μεταλλικών στερεών, τα επιφανειακά δίπολα δημιουργούνται από φορτία που συσσωρεύονται στην επιφάνεια.

Η έννοια του επιπέδου κενού στο εσωτερικό ενός στερεού ή σε διεπιφάνειες στερεών κανονικά δεν έχει φυσική υπόσταση, εφόσον δεν υπάρχει χάσμα κενού ούτε η δυνατότητα διαφυγής ενός ηλεκτρονίου από το στερεό διαμέσου μιας επιφάνειας [5]. Ο καθορισμός του επιπέδου κενού σε διεπιφάνειες μπορεί να αποβεί χρήσιμος αν και δεν είναι βέβαια πειραματικά μετρήσιμος. Πολλές φορές χρησιμοποιείται η έννοια του υποθετικού αυτού επιπέδου κενού [22] σε ενεργειακά διαγράμματα των ζωνών στις διεπιφάνειες στερεών. Στο σχήμα 3.1 φαίνεται ένα τέτοιο ενεργειακό διάγραμμα για τη διεπιφάνεια δύο ημιαγωγών με προσμίξεις τύπου -N και -P [5]. Το τοπικό επίπεδο κενού στη διεπιφάνεια ($VL_{(loc)}$) ορίζεται από τη σχέση 3.1:

$$V_{L(\text{loc})} = \alpha - e\psi \quad (3.1)$$

όπου α είναι μία σταθερά που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ του E_F και του $V_{L(\infty)}$, ψ το ηλεκτροστατικό δυναμικό και e η απόλυτη τιμή του φορτίου του ηλεκτρονίου. Επειδή το $V_{L(\infty)}$ δεν είναι επίσης δυνατόν να οριστεί σε διεπιφάνειες στερεών, αντικαθίσταται από ένα επίπεδο κενού αναφοράς (E_{REF}), το οποίο βρίσκεται σε καθορισμένη ενεργειακή απόσταση b από το επίπεδο Fermi του συστήματος.

Σχήμα 3.1: Ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια δύο ανόργανων ημιαγωγών με προσμίξεις τύπου -N και -P. Επίπεδο κενού ($V_{L(\text{loc})}$) σε διεπιφάνειες στερεών [5].

Υπάρχει συνήθως σύγχυση όσον αφορά το πιο επίπεδο κενού μετριέται με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS). Στη φασματοσκοπία αυτή, η ανίχνευση γίνεται σε πολύ μεγάλη -σε σχέση με τις ατομικές διαστάσεις- απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος και μεγάλη συγκρινόμενη με τη διάσταση του δείγματος. Η ύπαρξη ενός επιπέδου κενού αναφοράς E_{REF} που αναφέραμε παραπάνω ταιριάζει απόλυτα με την πειραματική μέτρηση στο UPS, όπου λαμβάνεται σαν αναφορά το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων, που βρίσκεται σε ηλεκτρική ισορροπία με το εξεταζόμενο δείγμα (βλέπε και παράγραφο 2.1.5).

Στα πειράματα μέτρησης του δυναμικού επαφής με Kelvin Probe, μετριέται το $VL_{(s)}$ σε σχέση με το $VL_{(αναφοράς)}$ [5]. Το ηλεκτρόδιο χρυσού στην περίπτωση αυτή βρίσκεται ~ 0.1 mm από την επιφάνεια του δείγματος, απόσταση μεγάλη σε σχέση με τις διαστάσεις του επιφανειακού διπόλου αλλά μικρή σε σχέση με τις διαστάσεις του δείγματος [23-25]. Το probe λοιπόν στην πραγματικότητα «βλέπει» το $VL_{(s)}$ και η μέτρηση δίνει τη διαφορά $VL_{(s)} - VL_{(tip)}$ που όπως είδαμε είναι γνωστή ως διαφορά δυναμικού επαφής των δύο επιφανειών.

3.2.2 Η ηλεκτρονική δομή ενός μοριακού στερεού.

Για την κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής των στερεών, θα εξετάσουμε αρχικά το πιο απλό άτομο, το άτομο του υδρογόνου. Η ηλεκτρονική δομή του υδρογονοατόμου φαίνεται στο σχήμα 3.2 α [4], όπου τεταγμένη είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων. Το πηγάδι ηλεκτροστατικού δυναμικού του ατόμου αυτού περιέχει διάφορα ατομικά τροχιακά (AOs). Στο άτομο του υδρογόνου, ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το χαμηλότερο $1s$ τροχιακό. Το οριζόντιο τμήμα του πηγαδιού δυναμικού είναι το επίπεδο κενού (VL), πάνω από το οποίο το ηλεκτρόνιο μπορεί να διαφύγει από το άτομο.

Το σχήμα 3.2 β απεικονίζει την ηλεκτρονική δομή ενός πολυατομικού μορίου ή μίας απλής πολυμερικής αλυσίδας. Το πηγάδι δυναμικού σε αυτή την περίπτωση δημιουργείται από τους ατομικούς πυρήνες και τα ηλεκτρόνια των ατόμων που υπάρχουν στα άτομα του μορίου. Τα πηγάδια των πυρήνων συγχωνεύονται στο ανώτερο τμήμα και δημιουργείται ένα πλατύ πηγάδι. Τα AOs που βρίσκονται βαθιά είναι ακόμα εντοπισμένα στο ατομικό πηγάδι δυναμικού (επίπεδα καρδιάς) ενώ τα ανώτερα AOs αλληλεπιδρούν και δημιουργούν μοριακά τροχιακά (MOs). Το οριζόντιο τμήμα του πηγαδιού δυναμικού είναι και πάλι το επίπεδο κενού (VL). Η ενεργειακή διαφορά του VL από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) ή το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) είναι η ενέργεια ιονισμού της αέριας φάσης (I_g) και η ηλεκτρονιοσυγγένεια (A_g) του μορίου αντίστοιχα.

Όταν πολλά μόρια ή πολυμερικές αλυσίδες δημιουργούν ένα οργανικό στερεό, η ηλεκτρονική δομή παίρνει τη μορφή του σχήματος 3.2 γ. Εφόσον τα μόρια αλληλεπιδρούν μόνο με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας είναι συνήθως εντοπισμένες σε κάθε μόριο, με στενά διαμοριακά πλάτη ζωνών (< 0.1 eV) [26]. Επομένως, η ηλεκτρονική δομή ενός οργανικού στερεού διατηρεί σε μεγάλο βαθμό αυτή ενός απλού μορίου ή μιας απλής πολυμερικής αλυσίδας και η εγκυρότητα της συνηθισμένης θεωρίας των ζωνών –που υποθέτει περιοδεύοντα ηλεκτρόνια– είναι συχνά περιορισμένη. Το ανώτερο τμήμα της ζώνης σθένους και το κατώτερο τμήμα της ζώνης αγωγιμότητας και σε αυτή την περίπτωση ονομάζονται HOMO και LUMO, σε αντιστοιχία με τη μοριακή κατάσταση. Το σχήμα 3.2 γ συνήθως παρουσιάζεται απλοποιημένο όπως φαίνεται στα σχήματα 3.2 δ και ε.

Σχήμα 3.2: Ηλεκτρονική δομή α) υδρογωνατόμου β) πολυατομικού μορίου γ) οργανικού στερεού δ) και ε) απλουστευμένη αναπαράσταση του (γ) [4].

Στην περίπτωση μορίων, το A ορίζεται σαν την ενέργεια που λαμβάνεται όταν ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) του αρχικά ουδέτερου μορίου (βλέπε σχήμα 3.2 δ). Η τιμή του A μπορεί να

υπολογιστεί σαν η ενεργειακή διαφορά του ουδέτερου μορίου και της ρίζας του ανιόντος. Η ενέργεια ιονισμού (I) ορίζεται σαν την ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους (HOMO) στο VL και μπορεί να υπολογιστεί σαν η ενεργειακή διαφορά του ουδέτερου μορίου και της ρίζας του κατιόντος [5]. Στην περίπτωση ενός μετάλλου, τα A και I ταυτίζονται με το έργο εξόδου του. Τα μόρια είναι όμως μικρά συστήματα πεπερασμένου αριθμού (N) ηλεκτρονίων, που διαταράσσονται σημαντικά με την προσθήκη ($N \rightarrow N+1$) ή αφαίρεση ($N \rightarrow N-1$) ενός ηλεκτρονίου. Αντιθέτως λοιπόν με τα μη μοριακά στερεά, όπου τα ηλεκτρόνια και οι οπές στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας είναι απεντοπισμένα και η προσθήκη ή αφαίρεση φορτίου δεν αλλάζει σημαντικά τα ηλεκτρονικά επίπεδα, στα μικρά μόρια συμβαίνουν σημαντικές ηλεκτρονικές και ατομικές μεταβολές (που προκαλούν μετατοπίσεις της τάξεως του 0.5-1 eV) κατά το σχηματισμό μοριακού ιόντος. Επομένως, στη συμπυκνωμένη κατάσταση η πόλωση των μορίων που περιβάλλουν το ιονισμένο μόριο σταθεροποιεί το ιόν, χαμηλώνοντας την ενέργεια ιονισμού και αυξάνοντας την ηλεκτρονιοσυγγένεια σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της στην αέρια φάση [27,28].

Αν θεωρήσουμε μία επιφάνεια απείρων διαστάσεων, το έργο εξόδου ορίζεται ως η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο καταστάσεων: στη μία το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στο επίπεδο Fermi, και στην άλλη το στερεό είναι ιονισμένο και το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ηρεμία στο $VL_{(\infty)}$ [29]. Αν θεωρήσουμε μία (πραγματική) επιφάνεια πεπερασμένων διαστάσεων (όπως είναι ένα μοριακό στερεό, σχήμα 3.2 δ), το έργο εξόδου ορίζεται σαν η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του E_F και του $VL_{(s)}$. Θεωρούμε δηλαδή ότι το στερεό είναι ιονισμένο και το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ηρεμία στο κενό ακριβώς έξω από το στερεό [29].

3.3 Μετατοπίσεις που συμβαίνουν στα φάσματα XPS και UPS κατά το σχηματισμό διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών.

Η μελέτη διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με διάφορα υποστρώματα και ο καθορισμός των ενεργειακών διαγραμμάτων στις διεπιφάνειες τέτοιων υλικών είναι συνήθως μία περίπλοκη διαδικασία. Οι μετατοπίσεις που συμβαίνουν στα φάσματα XPS και UPS προκαλούνται συνήθως από συνδυασμό φαινομένων αρχικής και τελικής κατάστασης. Ένα σημαντικό πρόβλημα που ενέχεται σε τέτοιου είδους μελέτες είναι ο σαφής προσδιορισμός της κάμψης των ζωνών των ημιαγωγικών υλικών. Οι μετατοπίσεις που οφείλονται στην κάμψη των ζωνών θα πρέπει σαφώς να διαχωρίζονται από μετατοπίσεις που οφείλονται σε διάφορα άλλα αίτια όπως την αλληλεπίδραση των δύο υλικών (χημικές μετατοπίσεις), σε φαινόμενα φόρτισης και μετατοπίσεις λόγω προάσπισης των σχηματιζόμενων κατά το φωτοϊονισμό οπών (φαινόμενα τελικής κατάστασης). Παρακάτω επιχειρούμε μία ανάλυση των επιμέρους αυτών διεργασιών.

3.3.1 Ηλεκτροστατική φόρτιση

Στις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, το δείγμα γειώνεται προκειμένου να αναπληρώνονται τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από την επιφάνειά του κατά τη διαδικασία του φωτοϊονισμού. Όταν όμως το δείγμα είναι μη αγωγίμο (με ηλεκτρική αντίσταση της τάξεως των MΩ), η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από την επιφάνειά του δεν αναπληρώνεται μέσω της γείωσής του, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται σε αυτή έλλειμμα ηλεκτρονίων, να παρουσιάζει δηλαδή ηλεκτροστατική φόρτιση (electrostatic charging). Επιπλέον, όταν το θετικό φορτίο που παραμένει στην επιφάνεια δεν κατανέμεται ομοιόμορφα, παρατηρείται διαφορική φόρτιση (differential charging), με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το σχήμα των κορυφών ή ακόμα και να εμφανίζονται νέες κορυφές.

Η φορτισμένη επιφάνεια ενός μη αγωγίμου δείγματος μπορεί να αποφορτίζεται εν' μέρει από ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (stray electrons) που υπάρχουν στο περιβάλλον του υπερυψηλού κενού. Τα ηλεκτρόνια αυτά παράγονται

κυρίως από διέγερση των τοιχωμάτων του θαλάμου από τις ακτίνες-X ή την ακτινοβολία bremsstrahlung της πηγής των ακτίνων-X και διεγείρουν διαδοχικά άλλα ηλεκτρόνια στο θάλαμο UHV. Δημιουργείται λοιπόν μία δυναμική ισορροπία μεταξύ των ηλεκτρονίων που εξέρχονται από το δείγμα και αυτών που τα αναπληρώνουν προερχόμενα από διάφορες πηγές [30]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το μέγεθος της φόρτισης να σταθεροποιείται μερικά δευτερόλεπτα από την στιγμή που φωτίζεται το δείγμα από την διεγείρουσα ακτινοβολία. Είναι προφανές πως η ελάττωση της παραγωγής των ελεύθερων ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας στο θάλαμο αυξάνει την φόρτιση της επιφάνειας. Αυτό συμβαίνει κυρίως όταν χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας στις ακτίνες-X, ακτινοβολία διέγερσης που προέρχεται από σύγχροτρον, ή και όταν χρησιμοποιείται πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας (τεχνική UPS) [31]. Όταν συμβαίνει διαφορική φόρτιση, η αποφόρτιση της επιφάνειας γίνεται συνήθως με βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας ταυτόχρονα με την πρόσπτωση της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κατάλληλες πηγές ηλεκτρονίων (flood gun) η χρήση των οποίων πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή [32].

Η ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας ενός δείγματος οδηγεί στη μετατόπιση των κορυφών XPS και UPS προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης. Στην περίπτωση μελέτης διεπιφανειών που συμμετέχουν μη αγώγιμα υλικά, θα πρέπει σαφώς να μπορούμε να διαχωρίσουμε μετατοπίσεις που οφείλονται σε φαινόμενα φόρτισης των υμενίων από μετατοπίσεις που οφείλονται σε άλλα αίτια (φαινόμενα αρχικής και τελικής κατάστασης, μεταβολή της κάμψης των ζωνών ημιαγώγιμων υλικών). Ένας απλός τρόπος για να γίνει αυτό στις μελέτες διεπιφανειών οργανικών, είναι η σύγκριση πειραμάτων απόθεσης του ίδιου οργανικού ημιαγωγού πάνω σε υποστρώματα (κατά προτίμηση μέταλλα) με διαφορετικά έργα εξόδου. Η φόρτιση των οργανικών υμενίων είναι συνάρτηση του πάχους αυτών και κατά συνέπεια δεν εξαρτάται από το υπόστρωμα. Έτσι, αν υπάρχει φόρτιση, αυξανόμενου του πάχους του οργανικού θα παρουσιάζονται παρόμοιες μετατοπίσεις των φασμάτων του αποθέτη, ανεξαρτήτως του υποστρώματος. Επίσης, η φόρτιση των οργανικών υμενίων συνοδεύεται συνήθως από αύξηση του πλάτους των κορυφών του οργανικού τόσο στο XPS όσο και στο UPS.

3.3.2 Χημικές αλληλεπιδράσεις

Η ενέργεια σύνδεσης που καταγράφεται με την φασματοσκοπία XPS εμπεριέχει πληροφορίες και για την χημική κατάσταση του στοιχείου από όπου προέρχεται το ηλεκτρόνιο. Αυτό βασίζεται στο ότι η ηλεκτρονική δομή του ατόμου εξαρτάται από το χημικό του περιβάλλον και αυτό επηρεάζει και την ενέργεια σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων. Γενικά, η ενέργεια σύνδεσης ενός ατόμου αυξάνει, αυξανόμενης της οξειδωτικής του κατάστασης. Το μέγεθος των χημικών μετατοπίσεων φθάνει μέχρι και τα 10 eV [33].

Κατά το σχηματισμό διεπιφανειών στερεών, η χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών που έρχονται σε επαφή μπορεί να προκαλέσει χημικές μετατοπίσεις στις κορυφές των ατόμων του υποστρώματος ή του αποθέματος που συμμετέχουν στην αντίδραση. Σε συστήματα που προκύπτουν με απόθεση οργανικών σε διάφορα ανόργανα υποστρώματα, η χημική αλληλεπίδραση –αν υπάρχει- αφορά συνήθως τα πρώτα στάδια του σχηματισμού των διεπιφανειών. Αυτό συμβαίνει γιατί τα οργανικά μόρια έχουν μεγάλο μέγεθος που δεν ευνοεί τη διάχυσή τους μέσα σε άλλα υλικά και επιπλέον είναι συνήθως αδρανή και δεν αλληλεπιδρούν με τα επιφανειακά άτομα των στερεών επιφανειών. Η μεταφορά φορτίου ακριβώς στη διεπιφάνεια θα μεταβάλλει το χημικό περιβάλλον των επιφανειακών ατόμων του υποστρώματος καθώς και των μορίων του αποθέματος δημιουργώντας νέες κορυφές στα φάσματα XPS των δύο υλικών.

Σε συστήματα που προκύπτουν με απόθεση μετάλλων σε οργανικά υμένια, η κατάσταση είναι τελείως διαφορετική. Σε αυτή την περίπτωση οι σχηματιζόμενες διεπιφάνειες δεν είναι συνήθως απότομες, καθώς τα μόρια του μετάλλου εισχωρούν μέσα στο οργανικό υμένιο. Εάν το αποτιθέμενο μέταλλο είναι δραστικό (π.χ. Li, Mg, Ca κτλ), συμβαίνει εκτεταμένη χημική αλληλεπίδραση που οδηγεί στη δημιουργία νέων κορυφών στο XPS, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.2.

Στη φασματοσκοπία UPS, η ύπαρξη χημικών αλληλεπιδράσεων οδηγεί στη μεταβολή του σχήματος της ζώνης σθένους και τη δημιουργία νέων καταστάσεων σε αυτή. Εάν μελετώνται ημιαγώγιμα ή μονωτικά υλικά, η ύπαρξη χημικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία καταστάσεων μέσα στο

ενεργειακό χάσμα (gap states). Τέτοιου είδους φαινόμενα παρουσιάζονται επίσης κατά την απόθεση μετάλλων πάνω σε οργανικά υμένια.

3.3.3 Φαινόμενα τελικής κατάστασης (*final state screening*)

Η προάσπιση των οπών που σχηματίζονται κατά το φωτοϊονισμό (φαινόμενα τελικής κατάστασης, *final state screening*) συμβαίνει σε όλα τα πειράματα φωτοεκπομπής σε στερεές επιφάνειες, εξαιτίας της ύπαρξης ενός πολικού μέσου στο οποίο βρίσκεται η σχηματιζόμενη οπή. Η προάσπιση των οπών γίνεται από ηλεκτρόνια που βρίσκονται είτε μέσα στο ίδιο το άτομο και συγκεκριμένα σε εξωτερικά σε σχέση με την οπή τροχιακά (*intra-atomic relaxation*) είτε από τα γειτονικά άτομα (*extra-atomic relaxation*). Η εμφάνιση οπής σε ένα ατομικό τροχιακό επιφέρει λοιπόν την ανακατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου με αποτέλεσμα τη μείωση της μετρούμενης ενέργειας σύνδεσης.

Όσον αφορά τις διεπιφάνειες στερεών, η ύπαρξη μετατοπίσεων λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης στα φάσματα φωτοεκπομπής μελετήθηκε διεξοδικά για πρώτη φορά από τους Kaindl *et al.* [34] σε ένα ειδικά σχεδιασμένο πείραμα σταδιακής απόθεσης του ευγενούς αερίου Xe στην (001) επιφάνεια του Pd. Σε αυτό το πείραμα παρατηρήθηκε σημαντική (>1 eV) μετατόπιση της κορυφής XPS Xe 4d του πρώτου μονοστρώματος του αποθέματος προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης, σε σχέση με την τιμή της σε μεγαλύτερες καλύψεις. Η μετατόπιση αυτή συσχετίστηκε με την εντονότερη προάσπιση των οπών που σχηματίζονται κατά το φωτοϊονισμό στα άτομα του Xe, από το ηλεκτρονιακό νέφος του μετάλλου. Οι μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης είναι εντονότερες μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου στρώματος του ευγενούς αερίου [35]. Αργότερα έγιναν παρόμοια πειράματα απόθεσης ευγενών αερίων σε διάφορα μεταλλικά υποστρώματα με παρόμοια αποτελέσματα [36-40].

Μία εκτίμηση της συνεισφοράς των φαινομένων τελικής κατάστασης στις χημικές μετατοπίσεις μπορεί να γίνει από την ενέργεια εφησυχασμού (*extra-atomic relaxation energy*). Η τιμή της ενέργειας εφησυχασμού είναι κατά προσέγγιση ανάλογη της ικανότητας για προάσπιση των σχηματιζόμενων οπών από το περιβάλλον μέσο. Η ικανότητα προάσπισης των οπών καθορίζεται σε μακροσκοπικά

μοντέλα από το φορτίο πόλωσης $(1-1/\epsilon) e$, όπου ϵ ($\epsilon=1/4\pi k$) είναι η διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου. Επιπλέον, σε διεπιφάνειες στερεών, η ικανότητα προάσπισης των οπών από το υπόστρωμα είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης από την επιφάνειά του ($e^2/4r$). Επομένως, για τον προσδιορισμό τέτοιου είδους μετατοπίσεων στις διεπιφάνειες στερεών είναι σημαντική η γνώση τόσο της απόστασης από το υπόστρωμα όσο και της φύσης αυτού. Στις διεπιφάνειες που προκύπτουν με απόθεση οργανικών ημιαγωγών σε μέταλλα, οι μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης θεωρείται ότι ολοκληρώνονται με την ολοκλήρωση του πρώτου μονοστρώματος του ημιαγωγού [41]. Στις διεπιφάνειες οργανικών / ανόργανων ημιαγωγών με παρόμοιες διηλεκτρικές σταθερές έχει βρεθεί ότι δεν παρουσιάζονται μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης [41, 42].

Κατά το σχηματισμό διεπιφανειών οργανικών / μετάλλων, η προάσπιση των οπών από το περιβάλλον μέσο μετατοπίζει τις κορυφές του αποθέτη προς μικρότερες ενέργειες σύνδεσης. Στις κορυφές Auger, οι μετατοπίσεις στην κινητική ενέργεια είναι τριπλάσιες από τις παρατηρούμενες μετατοπίσεις στις φωτοκορυφές. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τη διαδικασία Auger υπάρχει προάσπιση από το υπόστρωμα τόσο της αρχικά σχηματιζόμενης οπής, όσο και των δύο εναπομεινάντων οπών που σχηματίζονται στην τελική κατάσταση [40]. Τέλος, από κάποιους ερευνητές υποστηρίζεται ότι η χρήση μετρήσεων με τη μέθοδο Kelvin Probe ταυτόχρονα με τις μετρήσεις UPS μπορεί να διαλευκάνει το κατά πόσο οι παρατηρούμενες μετατοπίσεις οφείλονται ή όχι σε φαινόμενα τελικής κατάστασης [43,44]. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τη μέτρηση του δυναμικού επαφής δε χρησιμοποιείται διεγείρουσα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να μην αναμένονται μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης ή ηλεκτροστατικής φόρτισης [45].

3.3.4 Μεταβολή της κάμψης των ζωνών οργανικού ημιαγωγού (eV_b)

Ο όρος «κάμψη των ζωνών» στους οργανικούς ημιαγωγούς χρησιμοποιείται ανάλογα με τον αντίστοιχο όρο στους ανόργανους ημιαγωγούς. Η μεταβολή της κάμψης των ζωνών (eV_b) είναι ηλεκτροστατικής φύσεως και εκφράζει την επίδραση επιφανειακού φορτίου σε όλα τα ηλεκτρονικά επίπεδα (ζώνες) ενός ημιαγωγού. Για

να υπάρχει μεταβολή της κάμψης των ζωνών θα πρέπει να υπάρχουν φορείς φορτίου που να μετακινούνται ελεύθερα μέσα στο υλικό και ακίνητα αντιθέτου φορτίου ιόντα.

Κατά τη μελέτη διεπιφανειών οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου ή ανόργανου ημιαγωγού, εάν το έργο εξόδου των δύο υλικών είναι διαφορετικό, συμβαίνει ροή και ανακατανομή φορτίου έως ότου τα επίπεδα Fermi των δύο υλικών να ευθυγραμμιστούν. Σε μία τέτοια ανακατανομή φορτίου, η κατανομή δυναμικού στη διεπιφάνεια καθορίζεται από την εξίσωση Poisson [46]. Για την εκτίμηση της πυκνότητας φορέων (dopant density) του οργανικού που απαιτούνται για τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών, γίνεται επίλυση της εξίσωσης Poisson ως προς το δυναμικό V_0 (μεταβολή της κάμψης των ζωνών, σε eV). Ο γενικός τύπος αυτής της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση 3.2:

$$d^2V / dx^2 = -dE / dx = eN_D / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (3.2)$$

όπου: N_D είναι η πυκνότητα φορέων, e το φορτίο του ηλεκτρονίου (1.602×10^{-19} C), ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του οργανικού μέσου και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$ C/V cm)

Η ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης θέτοντας $x=w$ (όπου w είναι το πλάτος της στοιβάδας όπου συμβαίνει η μεταβολή της κάμψης των ζωνών) δίνει την τιμή του N_D (σχέση 3.3):

$$N_D = (2\epsilon_r \epsilon_0 V_0) / (e(w)^2) \quad (3.3)$$

Η πυκνότητα καταστάσεων και η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγίμου υλικού καθορίζει το εύρος της περιοχής όπου συμβαίνει η κάμψη των ζωνών. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί η μεταβολή της κάμψης των ζωνών είναι ο διαθέσιμος συνολικός αριθμός κινητών φορέων φορτίου στο οργανικό υμένιο να είναι αρκετά μεγάλος (να πρόκειται δηλαδή για ένα αρκετά παχύ υμένιο ή το οργανικό να έχει αρκετά καλές ημιαγωγίμες ιδιότητες) [4,46]. Εξαιτίας της χαμηλής αγωγιμότητας των οργανικών υλικών η ύπαρξη της μεταβολής της κάμψης των ζωνών αμφισβητείται από διάφορους ερευνητές [12,43,47- 52]. Τιμές του N_D της

τάξεως των $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ θεωρούνται αρκετά μεγάλες για ένα οργανικό υλικό [53,54]. Η πυκνότητα φορέων ενός οργανικού ημιαγωγού μπορεί επίσης να αυξάνει με την παρουσία προσμίξεων στο υλικό που δεν είναι εγγενείς σε αυτό αλλά προέρχονται από ακαθαρσίες ή ατέλειες που προϋπάρχουν στο οργανικό υμένιο (όπως π.χ. στην περίπτωση πολυμερικών υμενίων που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του spin-coating) ή δημιουργούνται σε αυτό εξαιτίας της ακτινοβολίας με ακτίνες-X ή ακτινοβολία UV [55].

Κατά το σχηματισμό μιας διεπιφάνειας οργανικού ημιαγωγού / ανόργανου υποστρώματος, το eV_b δεν μπορεί να συμβαίνει σε καλύψεις του οργανικού ημιαγωγού μικρότερες από ένα μονόστρωμα, όπου υπάρχουν απομονωμένα μόρια στην επιφάνεια και επομένως δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του οργανικού. Σε τόσο μικρές καλύψεις δεν μπορούμε λοιπόν να θεωρούμε τη δημιουργία ζωνών στο οργανικό –που είναι ιδιότητα του παχέως υλικού–, πόσο μάλλον τη μεταβολή αυτών [56,57]. Η παρατήρηση αυτή έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά [41]. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι κατά την απόθεση οργανικού (CuPC) πάνω στην (100) επιφάνεια του Au, το πλάτος της κορυφής του HOMO του οργανικού αυξάνει κατά 0.2 eV, αυξανόμενου του πάχους του οργανικού από υπομονοστρωματικές ποσότητες σε ποσότητες μεγαλύτερες του μονοστρώματος. Η διαπλάτυνση αυτή της κορυφής του HOMO έχει αποδοθεί στη δημιουργία ζωνών στο οργανικό υμένιο. Οι μετατοπίσεις λοιπόν που συμβαίνουν σε ποσότητες του οργανικού μικρότερες από ένα μονόστρωμα, σχετίζονται με την ύπαρξη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων ή και με φαινόμενα τελικής κατάστασης. Στους οργανικούς ημιαγωγούς η μεταβολή της κάμψης των ζωνών γίνεται λοιπόν σταδιακά (απαιτούνται αρκετά μονοστρώματα του οργανικού μορίου για να ολοκληρωθεί) ενώ στις διεπιφάνειες μετάλλου / ανόργανου ημιαγωγού η διαδικασία της κάμψης των ζωνών ολοκληρώνεται μετά από απόθεση λίγων μονοστρωμάτων του μετάλλου.

Αν θεωρήσουμε ότι υπάρχει μεταβολή της κάμψης των ζωνών σε οργανικούς ημιαγωγούς, θα παρατηρείται σε μία σταδιακή μετατόπιση όλων των ζωνών (επίπεδα καρδιάς, ζώνη σθένους και αγωγιμότητας) του ημιαγωγικού υλικού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Ένας απλός τρόπος για να διακρίνει κανείς τις μετατοπίσεις που οφείλονται στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών, είναι να κάνει απόθεση του οργανικού ημιαγωγού σε διάφορα υποστρώματα με διαφορετικά έργα

εξόδου. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας της μεταβολής της κάμψης των ζωνών επιβεβαιώνεται εάν η τελική τιμή της ενέργειας σύνδεσης των φωτοκορυφών και των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του οργανικού είναι η ίδια κατά την απόθεση ενός παχέως υμενίου του πάνω σε διάφορα υποστρώματα. Αντιθέτως, εάν κατά την απόθεση του οργανικού υμενίου σε διάφορα υποστρώματα οι τελικές θέσεις των ενεργειακών επιπέδων του δεν συγκλίνουν (όπως παρατηρήθηκε π.χ. κατά την απόθεση των p-sexiphenylene και Coronene στα HOPG και SnS₂ [54]) θεωρείται ότι η διαδικασία της μεταβολής της κάμψης των ζωνών δεν έχει ολοκληρωθεί στο εξεταζόμενο πάχος του οργανικού.

3.3.5 Διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα

Στις πρώτες μελέτες διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με ανόργανα υποστρώματα θεωρούνταν από τους ερευνητές ότι συμβαίνει ευθυγράμμιση των επιπέδων κενού στις διεπιφάνειες (κανόνας Schottky–Mott). Ο υπολογισμός των διεπιφανειακών δυναμικών γινόταν σε αυτές τις περιπτώσεις από τη διαφορά του έργου εξόδου του μετάλλου και της ενέργειας ιονισμού του οργανικού ημιαγωγού, κάτι που σύντομα αποδείχτηκε εσφαλμένο σε πολλά συστήματα [4]. Η ύπαρξη διπολικής στοιβάδας (eD) στις διεπιφάνειες των οργανικών ημιαγωγών με ανόργανα υποστρώματα προτάθηκε για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του K. Seki [47,58] και υποστηρίχθηκε από διάφορους ερευνητές [12,48-52]. Η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας επίπεδος πυκνωτής μεταξύ των πλακών του οποίου υπάρχει διαφορά δυναμικού. Κατά συνέπεια, η ύπαρξη διπολικής στοιβάδας δημιουργεί μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού στη διεπιφάνεια που ανιχνεύεται σαν μία απότομη μεταβολή στο επίπεδο κενού στα φάσματα UPS. Η προέλευση της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας δεν είναι σαφώς καθορισμένη.

Στα σχήματα 3.3 α-ε περιγράφονται σχηματικά κάποιοι παράγοντες στους οποίους πιθανόν οφείλεται η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα κατά το σχηματισμό διεπιφανειών οργανικών μορίων με μεταλλικά υποστρώματα [4]. Θεωρούμε ότι κατά το σχηματισμό μίας τέτοιας διεπιφάνειας η πόλωση των μορίων του οργανικού συμβαίνει στο πρώτο στρώμα του, όπου δεν συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των

ζωνών του οργανικού υμενίου [56,57]. Μπορούμε επίσης να θεωρήσουμε χωρίς σημαντικό σφάλμα, ότι για τόσο μικρές καλύψεις του οργανικού τα μεμονωμένα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Στο σχήμα 3.3 α συμβαίνει μεταφορά φορτίου μεταξύ του υποστρώματος και του οργανικού και διαχωρισμός φορτίων στη διεπιφάνεια. Τέτοια συμπεριφορά αναμένεται στην περίπτωση επαφής ισχυρού δέκτη ηλεκτρονίων και ενός μετάλλου χαμηλού έργου εξόδου (σχήμα 3.3 α1) ή ισχυρού δότη ηλεκτρονίων και ενός μετάλλου μεγάλου έργου εξόδου (σχήμα 3.3 α2).

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση διαφόρων παραγόντων στους οποίους πιθανόν οφείλεται η προέλευση της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας κατά το σχηματισμό διεπιφανειών οργανικών /μετάλλων. [4]

Ένας δεύτερος παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία διπόλου είναι η επίδραση ειδώλου (image effect) ή η τροποποίηση του επιφανειακού διπόλου μιας μεταλλικής επιφάνειας. Κατά την απόθεση ενός οργανικού ημιαγωγού σε ένα μέταλλο, μπορεί να συμβεί πόλωση του ηλεκτρονικού νέφους των οργανικών μορίων καθώς έλκονται από το φορτίο ειδώλου που δημιουργείται στο μέταλλο. Παρουσιάζεται έτσι έλλειμμα ηλεκτρονίων που οδηγεί στη μείωση του VL στην πλευρά του κενού (σχήμα 3.3 β). Όταν ταυτόχρονα συμβαίνει μεταφορά φορτίου όπως περιγράφεται στο σχήμα 3.3 α 1, θα λειτουργεί σε συνδυασμό με τον προαναφερθέν μηχανισμό, μειώνοντας το VL. Η αλληλεπίδραση λόγω μεταφοράς φορτίου που περιγράφεται με το σχήμα 3.3 α2 αντιτίθεται σε αυτή του σχήματος 3.3

β, οπότε για ισχυρούς δέκτες ηλεκτρονίων αναμένεται μετατόπιση του VL προς τα πάνω.

Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία διεπιφανειακού διπόλου είναι η ύπαρξη διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης ή κατάστασης (σχήματα 3.3 γ, δ). Στη διεπιφάνεια μπορεί να συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στην αναδιάταξη των υπαρχόντων ή τη δημιουργία νέων χημικών δεσμών. Τέτοιου είδους διεπιφανειακές καταστάσεις είναι γνωστές στους ανόργανους ημιαγωγούς και αποδίδονται σε διάφορες εσωτερικές και εξωτερικές αιτίες όπως καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού που επάγονται από το μέταλλο (MIGS) και δημιουργούνται από τη διείσδυση των κυματοσυναρτήσεων του μετάλλου στο υμένιο του ημιαγωγού [9,59,60]. Αν και η προέλευση των διεπιφανειακών καταστάσεων στην περίπτωση επαφών οργανικού / μετάλλου μπορεί να είναι τελείως διαφορετική, φαίνεται να υπάρχει κάποιος αντίστοιχος μηχανισμός που ρυθμίζει την τιμή της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας. Έτσι, κατά την απόθεση οργανικών ημιαγωγών πάνω σε ημιαγώγιμα υποστρώματα μπορεί να παρατηρηθεί η ύπαρξη διεπιφανειακών «κβαντικών» διπόλων που οφείλονται σε μεταφορά φορέων μέσω του φαινομένου σήρραγος (tunneling) διαμέσου των band offsets [61]. Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι τα οργανικά μόρια στα οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως είναι μη πολικά. Στην περίπτωση πολικών οργανικών μορίων ο προσανατολισμός της διπολικής στοιβάδας μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλο διεπιφανειακό δίπολο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3ε.

Ένα ζήτημα που συνήθως τίθεται σε μελέτες της ηλεκτρονικής δομής διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με διάφορα υποστρώματα είναι εφόσον και αν η μεταβολή της κάμψης των ζωνών θα πρέπει να λαμβάνεται ή όχι υπ' όψιν στην τιμή της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας. Όπως είδαμε και παραπάνω, η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα αφορά τα πρώτα στάδια του σχηματισμού τέτοιων διεπιφανειών, ενώ η μεταβολή της κάμψης των ζωνών γίνεται στο παχύ υμένιο του οργανικού ημιαγωγού. Έχει βρεθεί όμως ότι τα οργανικά υλικά παρουσιάζουν μία ιδιαιτερότητα όσον αφορά την κατανομή των φορέων φορτίου στη μάζα τους [62]. Θεωρητικές μελέτες [63-65] έχουν δείξει ότι η κατανομή των καταστάσεων HOMO και LUMO των οργανικών υλικών είναι τέτοια (εκθετική ή Gaussian), που επιτρέπει την ύπαρξη της κάμψης των ζωνών ακόμα και σε πολύ μικρή απόσταση από την

επιφάνεια του υποστρώματος. Σε τέτοια συστήματα αναμένεται λοιπόν να υπάρχει συνεισφορά της μεταβολής της κάμψης των ζωνών στη μετατόπιση του επιπέδου κενού, ακόμα και σε αποστάσεις 2 nm από τη διεπιφάνεια [66].

3.4 Ηλεκτρονική δομή διεπιφανειών στερεών: χρήση φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων στη μελέτη διεπιφανειών οργανικού / μετάλλου και οργανικού / ανόργανου ημιαγωγού

Οι ιδιότητες της επιφάνειας των πολυμερικών υλικών σε πολλές περιπτώσεις καθορίζουν την απόδοσή τους σε διάφορες εφαρμογές. Η φυσική και χημική δομή των επιφανειών των πολυμερών επηρεάζει την προσκόλλησή τους, την ηλεκτρική τους συμπεριφορά, τη μηχανική τους αντοχή, την οπτική τους συμπεριφορά, τη βιολογική συμβατότητα, τη διαπερατότητα και τη χημική τους δραστηριότητα [67]. Επιπλέον, όπως είδαμε και στο εισαγωγικό κεφάλαιο, προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση διαφόρων διατάξεων με οργανικούς ημιαγωγούς είναι απαραίτητη η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών οργανικών με διάφορα ανόργανα ή / και οργανικά υποστρώματα. Η βασική έρευνα πάνω σε τέτοια συστήματα δεν ακολούθησε τη ραγδαία ανάπτυξη που επιτελέστηκε τα τελευταία χρόνια όσον αφορά την κατασκευή των συσκευών. Έτσι παραμένουν αναπάντητα διάφορα ερωτήματα που αφορούν τόσο τα ίδια τα οργανικά υλικά και τις ιδιαιτερότητές τους, όσο και τις συσκευές και τον τρόπο λειτουργίας τους.

Η διεπιφάνεια δύο στερεών μπορεί να δημιουργηθεί είτε με επαφή των υλικών ή με απόθεση του ενός υλικού στην επιφάνεια του άλλου. Η ελεγχόμενη απόθεση σε συνθήκες υπερυψηλού κενού είναι ένας τρόπος για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής διεπιφανειών στερεών [59]. Οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X και υπεριώδους (X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopies, XPS / UPS) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη διεπιφανειών οργανικού / μετάλλου, ανόργανου ή οργανικού ημιαγωγού. Οι πληροφορίες που παίρνουμε από το συνδιασμό των δύο φασματοσκοπιών είναι συμπληρωματικές και χρησιμεύουν στον καθορισμό της σχετικής θέσης των ενεργειακών ζωνών στις ετεροεπαφές. Συνήθως γίνεται σταδιακή ανάπτυξη ενός

υπέρλεπτου υμενίου του ενός υλικού πάνω στο άλλο με σταδιακή εξάχνωση σε συνθήκες υπερυψηλού κενού και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες της διεπιφάνειας μελετώνται μετά από κάθε στάδιο της απόθεσης. Όπως είδαμε στο εισαγωγικό κεφάλαιο, επειδή η εξάχνωση πολυμερούς δεν είναι εφικτή σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε τέτοιες μελέτες χρησιμοποιούνται ολιγομερή που είναι πρότυπα μόρια για τα αντίστοιχα πολυμερή. Παρέχεται έτσι η δυνατότητα παρασκευής υπέρλεπτων υμενίων υψηλής καθαρότητας και ελεγχόμενου πάχους πάνω σε καθαρά υποστρώματα.

3.4.1 Διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου

Πολλές μελέτες της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών αφορούν τις διεπιφάνειες που προκύπτουν με σταδιακή απόθεση ενός οργανικού ημιαγωγού στην επιφάνεια ενός μετάλλου (βλέπε κεφάλαιο 5). Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών για μία τέτοια υποθετική διεπιφάνεια. Στο πάνω τμήμα του σχήματος αυτού φαίνεται η εξέλιξη των φασμάτων XPS και UPS που λαμβάνονται κατά την ανάπτυξη του υμενίου του οργανικού ημιαγωγού πάνω στο μέταλλο, ενώ στο κάτω μέρος παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των δύο φασματοσκοπιών. Σε όλες τις μετρήσεις θεωρούμε επίπεδο μηδενικής δυναμικής ενέργειας το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων, που στην προκειμένη περίπτωση ταυτίζεται με το E_F του γειωμένου μετάλλου.

Η επιφάνεια του μετάλλου συνήθως καθαρίζεται αρχικά σε συνθήκες υπερυψηλού κενού και λαμβάνονται τα φάσματα XPS και UPS αυτής. Όπως φαίνεται από το ανώτερο τμήμα του σχήματος 3.4, κατά την απόθεση της αρχικής ποσότητας του οργανικού πάνω στο μέταλλο παρατηρούμε την εμφάνιση νέων κορυφών στο XPS και νέων χαρακτηριστικών στη ζώνη σθένους που παίρνουμε από το UPS. Καθώς αυξάνεται η ποσότητα του οργανικού, μπορεί να παρουσιαστεί αλλαγή στο σχήμα ή / και τη θέση των κορυφών XPS τόσο του αποθέματος όσο και του υποστρώματος καθώς και αλλαγές στο σχήμα της ζώνης σθένους και μετατόπιση στο επίπεδο κενού στο UPS. Η εξαφάνιση των χαρακτηριστικών του υποστρώματος από

τα φάσματα XPS και UPS καθώς και η σταθεροποίηση της ενέργειας των σχηματιζόμενων κορυφών, σηματοδοτεί το τέλος της ανάπτυξης της διεπιφάνειας.

Επειδή τα δύο υλικά έχουν συνήθως διαφορετικό έργο εξόδου (στο σχήμα 3.4 επιλέγεται $e\Phi_{\text{μέταλλου}} > e\Phi_{\text{οργανικού}}$), κατά τη σταδιακή απόθεση του οργανικού στο μέταλλο συμβαίνει ανακατανομή φορτίου έως ότου να ευθυγραμμιστούν τα επίπεδα Fermi αυτών. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι να υπάρχει ικανός αριθμός κινητών φορέων φορτίου στο υμένιο του οργανικού ημιαγωγού. Οι μετατοπίσεις που συμβαίνουν στις φωτοκορυφές και τις κορυφές της ζώνης σθένους των δύο υλικών καθώς και στο κατώφλι της μεγάλης ενέργειας σύνδεσης στα φάσματα UPS, μας δίνουν όλες τις πληροφορίες που χρειαζόμαστε για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στη διεπιφάνεια των δύο υλικών. Για την ολοκληρωμένη κατασκευή ενός τέτοιου διαγράμματος απαιτείται επιπλέον μόνο η γνώση της σχετικής θέσης του LUMO από το επίπεδο Fermi, που βρίσκεται από το ενεργειακό χάσμα του οργανικού ημιαγωγού (E_g). Ο υπολογισμός της τιμής του E_g γίνεται είτε με οπτικές μετρήσεις είτε με φασματοσκοπία αντίστροφης φωτοεκπομπής (Inverse Photoemission Spectroscopy, IPES).

Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της χημικής κατάστασης της επιφάνειας, την εκτίμηση του πάχους του υμενίου του οργανικού καθώς και του μηχανισμού ανάπτυξής του πάνω στο υπόστρωμα. Η μελέτη του τρόπου ανάπτυξης του οργανικού είναι σημαντική, γιατί οι τιμές που βρίσκουμε για τα διάφορα ενεργειακά μεγέθη επηρεάζονται από δυναμικά που αναπτύσσονται λόγω ανομοιογένειας της επιφάνειάς του. Το σχήμα και η ενέργεια των κορυφών XPS είναι καλά καθορισμένα και η ανάλυσή τους μας δίνει πληροφορίες για τη φύση των δεσμών των ατόμων στα οργανικά μόρια. Επιπλέον, από τις χημικές μετατοπίσεις των φωτοκορυφών λαμβάνουμε πληροφορίες για το είδος της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης, εφόσον υπάρχει. Για το σαφή προσδιορισμό των μετατοπίσεων που συμβαίνουν σε ένα τέτοιο σύστημα θα πρέπει η πρώτη απόθεση του οργανικού να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρή (αρκετά μικρότερη από ένα μονόστρωμα υλικού).

Ας δούμε αρχικά ποιες μετατοπίσεις μπορεί να συμβούν στις κορυφές XPS του υποστρώματος και του αποθέματος κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Κατά την απόθεση του οργανικού ημιαγωγού στο μεταλλικό υπόστρωμα δε συμβαίνουν μετατοπίσεις λόγω ηλεκτροστατικής φόρτισης ή εξαιτίας φαινομένων τελικής

κατάστασης στις φωτοκορυφές του γειωμένου μετάλλου. Οι μόνες μετατοπίσεις που μπορεί λοιπόν να συμβούν στις κορυφές αυτές είναι χημικές μετατοπίσεις εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του μετάλλου με το οργανικό. Επειδή τα οργανικά υλικά είναι συνήθως αδρανή, η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση –αν υπάρχει– είναι ασθενής και αφορά τα πρώτα στάδια του σχηματισμού της διεπιφάνειας. Έτσι δεν παρουσιάζεται συνήθως αισθητή μεταβολή στις κορυφές του υποστρώματος, καθώς το ποσοστό των ατόμων του μετάλλου που επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση είναι πολύ μικρό (κάποια επιφανειακά άτομα) ώστε να μεταβάλλει το σχήμα της κορυφής XPS που προέρχεται από το παχύ (bulk) μέταλλο.

Σχήμα 3.4: Ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου, που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X και υπεριώδους.

Στις φωτοκορυφές του οργανικού συμβαίνουν μετατοπίσεις που μπορεί να οφείλονται σε φαινόμενα φόρτισης, φαινόμενα τελικής κατάστασης, χημικές μετατοπίσεις και στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του. Τα φαινόμενα ηλεκτροστατικής φόρτισης συμβαίνουν συνήθως σε μεγάλα πάχη του οργανικού υμενίου. Αντιθέτως, η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση και τα φαινόμενα τελικής κατάστασης συμβαίνουν έως ολοκλήρωσης του πρώτου μονοστρώματος του

οργανικού. Έτσι, εάν συμβαίνει σταδιακή μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων του οργανικού που αφορά αρκετά στρώματα του υλικού (δηλ. το παχύ υμένιο) μπορεί να αποδοθεί (όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4) στη μεταβολή της κάμψης των ενεργειακών ζωνών του οργανικού ημιαγωγού (eV_b).

Η φασματοσκοπία UPS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής της ζώνης σθένους των δύο υλικών, την εύρεση του έργου εξόδου ($e\Phi$) αυτών, καθώς και για τον προσδιορισμό της θέσης της κορυφής του HOMO. Κανονικά από τα φάσματα UPS θα μπορούσαμε θεωρητικά να πάρουμε όλες τις πληροφορίες που χρειάζονται για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.4, η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού παρουσιάζεται και σε σταδιακή μετατόπιση των κορυφών του στο UPS. Συνήθως όμως είναι δύσκολη η διασαφήνιση όλων των φαινομένων που συμβαίνουν σε τέτοιες διεπιφάνειες μόνο από τα φάσματα UPS. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές UPS είναι πιο ευρείες από τις φωτοκορυφές και δεν έχουν μελετηθεί ευρέως ώστε να υπάρχει μεγάλη βάση δεδομένων για αυτές.

Η εύρεση της θέσης της κορυφής του HOMO του οργανικού ημιαγωγού είναι σημαντική για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών, εφόσον χρησιμοποιείται όπως θα δούμε για την εύρεση του φράγματος έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια. Στα πρώτα στάδια του σχηματισμού της διεπιφάνειας του οργανικού ημιαγωγού με το υπόστρωμα, το σχήμα της κορυφής του HOMO επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του υποστρώματος και μπορεί επίσης να διαταράσσεται από τη μη ομοιόμορφη διασπορά των μορίων του οργανικού και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικού και υποστρώματος [54,68]. Έτσι, η θέση της κορυφής αυτής προσδιορίζεται συνήθως από παχιά υμένια του οργανικού [67], δεδομένου βέβαια ότι η ανάπτυξή του πάνω στο υπόστρωμα είναι ομοιόμορφη. Στα ενεργειακά διαγράμματα των ζωνών του οργανικού χρησιμοποιούμε τη θέση του κατωφλιού του HOMO ($HOMO_{cut-off}$) αντί για το μέγιστο της κορυφής αυτής, γιατί η κορυφή μπορεί να πλαταίνει λόγω αύξησης του πλάτους της ζώνης και δονητικές διεγέρσεις δηλαδή με μεταβολή εγγενών ιδιοτήτων του υμενίου. Επιπλέον, θεωρείται ότι η θέση του $HOMO_{cut-off}$ μπορεί να συσχετισθεί καλύτερα με τα φαινόμενα μεταφοράς και έγχυσης φορέων σε συσκευές μικροηλεκτρονικής [69].

Στα φάσματα UPS, αλλαγές που συμβαίνουν στην πυκνότητα καταστάσεων της ζώνης σθένους και στο έργο εξόδου, συνυπάρχουν με μετατοπίσεις ολόκληρου του φάσματος που οφείλονται στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών. Αλλαγές στη θέση του επιπέδου κενού μπορεί να οφείλονται στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών ή και στην παρουσία διεπιφανειακών διπόλων (eD) (σχήμα 3.4), εφόσον βέβαια έχει αποκλεισθεί η περίπτωση της ηλεκτροστατικής φόρτισης του υμενίου. Με το σχηματισμό της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας, υπάρχει απότομη μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος της, που οδηγεί σε μετατόπιση του VL στη διεπιφάνεια. Τέτοιου είδους μετατοπίσεις είναι γνωστές στον τομέα της επιστήμης επιφανειών, καθώς συμβαίνουν συνήθως κατά την απόθεση και προσρόφηση μικρών μορίων σε μεταλλικές επιφάνειες, καλείται δε μεταβολή του έργου εξόδου ή του επιφανειακού δυναμικού του μετάλλου.

Εφόσον λοιπόν το eV_b έχει υπολογιστεί από τις μετατοπίσεις των κορυφών XPS, η τιμή του επιφανειακού διπόλου (αν υπάρχει) υπολογίζεται με αφαίρεση της τιμής του eV_b από τη συνολική μετατόπιση που παίρνουμε από το UPS για το επίπεδο κενού. Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.4, το φράγμα για την έγχυση οπών ($e\Phi_{bh}$) στη διεπιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού με το μέταλλο προσδιορίζεται αν από τη θέση του $HOMO_{cut-off}$ αφαιρεθεί το eV_b . Τέλος, το φράγμα για την έγχυση ηλεκτρονίων $e\Phi_{be}$ είναι δυνατό να υπολογιστεί με αφαίρεση του $e\Phi_{bh}$ από το ενεργειακό χάσμα του οργανικού ημιαγωγού.

3.4.2 Διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού / ανόργανου ή οργανικού ημιαγωγού

Στο σχήμα 3.5 [61] παρουσιάζεται η διαδικασία καθορισμού της σχετικής θέσης των ενεργειακών ζωνών σε μία ετεροεπαφή δύο οργανικών ημιαγωγών A και B. Η διαδικασία κατασκευής τέτοιων διαγραμμάτων είναι ακριβώς η ίδια αν πρόκειται και για ετεροεπαφή οργανικού / ανόργανου ημιαγωγού. Στο ανώτερο τμήμα του σχήματος αυτού παρουσιάζεται η υποθετική εξέλιξη των φασμάτων XPS και UPS που λαμβάνονται κατά την ανάπτυξη του υμενίου του οργανικού ημιαγωγού B πάνω στον A, ενώ στο κάτω μέρος παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των δύο φασματοσκοπιών. Σε όλες τις

μετρήσεις θεωρούμε σαν επίπεδο μηδενικής δυναμικής ενέργειας, το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων.

Σχήμα 3.5: Ενεργειακό διάγραμμα που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X και υπεριώδους, κατά την ανάπτυξη διεπιφάνειας οργανικών ημιαγωγών [61].

Αρχικά, το υμένιο του οργανικού ημιαγωγού Α που χρησιμοποιείται σαν υποστρώμα χαρακτηρίζεται με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ και υπεριώδους. Προκειμένου να γίνει μία τέτοια μελέτη, θα πρέπει το υμένιο του υποστρώματος Α να έχει τέτοιο πάχος ώστε να εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά του στα φάσματα XPS και UPS αλλά επιτρέποντας ταυτόχρονα τις περαιτέρω μετρήσεις, χωρίς για παράδειγμα να παρουσιάζει φαινόμενα ηλεκτροστατικής φόρτισης. Κατά την απόθεση της αρχικής ποσότητας του αποθέματος Β πάνω στο Α παρατηρούμε την εμφάνιση νέων κορυφών στο XPS και νέων χαρακτηριστικών στη ζώνη σθένους που παίρνουμε από το UPS (ανώτερο τμήμα του σχήματος 3.5). Καθώς αυξάνεται η ποσότητα του υλικού Β, μπορεί να παρουσιαστεί αλλαγή στο σχήμα ή / και τη θέση των κορυφών XPS τόσο του αποθέματος όσο και του υποστρώματος καθώς και

αλλαγές στο σχήμα της ζώνης σθένους και μετατόπιση στο επίπεδο κενού στο UPS. Η εξαφάνιση των χαρακτηριστικών του υποστρώματος από τα φάσματα XPS και UPS καθώς και η σταθεροποίηση της ενέργειας των σχηματιζόμενων κορυφών, σηματοδοτεί το τέλος της ανάπτυξης της διεπιφάνειας.

Το ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 3.5 αναφέρεται σε «απότομη» διεπιφάνεια, όπου δε συμβαίνει εκτεταμένη χημική αλληλεπίδραση ή αντίδραση. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο σε διεπιφάνειες οργανικών ημιαγωγών, εφόσον τα οργανικά μόρια είναι συνήθως αδρανή. Θεωρούμε επίσης ότι το ποσοστό διεπιφανειακών καταστάσεων είναι τέτοιο ώστε να μη συμβαίνει «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi στη διεπιφάνεια. Επιπλέον, στις διεπιφάνειες ημιαγωγών με παρόμοιες διηλεκτρικές σταθερές δεν συμβαίνουν συνήθως μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση θεωρούμε ότι τα οργανικά υλικά έχουν αρκετούς φορείς έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία κατά μήκος της διεπιφάνειας.

Επειδή τα δύο υλικά έχουν διαφορετικό έργο εξόδου (στο σχήμα 3.5 επιλέγεται $\Phi(B) > \Phi(A)$), συμβαίνει ανακατανομή φορτίου έως ότου να επέλθει ηλεκτρική ισορροπία και να ευθυγραμμιστούν τα επίπεδα Fermi τους. Δημιουργείται έτσι μία περιοχή στη διεπιφάνεια των ημιαγωγικών υλικών όπου παρατηρείται κάμψη των ενεργειακών τους ζωνών. Από τις μετατοπίσεις στις ενέργειες σύνδεσης των κορυφών XPS κατά την ανάπτυξη της διεπιφάνειας, προσδιορίζεται η τιμή της κάμψης των ζωνών (V_b) των δύο ημιαγωγικών υλικών, εφόσον βέβαια μπορεί να διαχωριστεί από μετατοπίσεις που οφείλονται σε φαινόμενα ηλεκτροστατικής φόρτισης. Επειδή το απόθεμα υπόκειται στο δυναμικό του υποστρώματος, η μεταβολή στην ενέργεια σύνδεσης των κορυφών XPS του αποθέματος θα αντιπροσωπεύει τη συνολική κάμψη των ζωνών στα δύο υλικά $V_{b(A,2)} + V_{b(B)}$ μετά την πρώτη απόθεση. Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή (λ) των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από το A είναι συνήθως αρκετά μεγάλη μέσα στο B έτσι ώστε να μπορεί να μετρηθεί ανεξάρτητα η κάμψη των ζωνών του υποστρώματος. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5, η μόνη μεταβολή που δεν περιέχεται στις μετατοπίσεις των κορυφών XPS του αποθέματος είναι η αρχική κάμψη των ζωνών του υποστρώματος $eV_{b(A,1)}$, που βρίσκεται από την αρχική μετατόπιση στις κορυφές του υποστρώματος. Η συνολική κάμψη των ζωνών θα δίνεται από τη σχέση 3.4:

$$V_{b(tot)} = V_{b(A,1)} + V_{b(A,2)} + V_{b(B)}. \quad (3.4)$$

Η φασματοσκοπία UPS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής της ζώνης σθένους των δύο υλικών, την εύρεση του έργου εξόδου (Φ) αυτών, καθώς και για τον προσδιορισμό της θέσης των κορυφών του HOMO των δύο ημιαγωγίμων υλικών. Εφόσον το $V_{b(tot)}$ έχει υπολογιστεί από το XPS η τιμή του επιφανειακού διπόλου (αν υπάρχει) θα δίνεται από τη σχέση 3.5:

$$eD = \Phi_{(B)} - \Phi_{(A)} - V_{b(tot)} \quad (3.5)$$

Το φράγμα για την έγχυση οπών ($\Delta HOMO_{cut-off}$) και η ενέργεια ιονισμού E_{ion} του οργανικού ημιαγωγού B υπολογίζονται αντίστοιχα από τις σχέσεις

$$\Delta HOMO_{cut-off} = HOMO_{cut-off(B)} - HOMO_{cut-off(A)} - V_{b(tot)} \quad (3.6), \text{ και}$$

$$E_{ion} = \Phi_{(B)} + HOMO_{cut-off(B)}. \quad (3.7)$$

Τέλος, το φράγμα για την έγχυση ηλεκτρονίων είναι δυνατό να υπολογιστεί - εφόσον είναι γνωστή η τιμή του ενεργειακού χάσματος E_g των υλικών- μέσω της σχέσης 3.8:

$$\Delta LUMO_{cut-off} = \Delta HOMO_{cut-off} - E_{g(B)} - E_{g(A)} \quad (3.8)$$

Βιβλιογραφία

- [1] A. G. Milnes, D. L. Feucht, Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions, Academic, New York 1972.
- [2] W. Mönch, Semiconductors surfaces and interfaces, 2nd ed., Springer, Berlin 1995.
- [3] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, 3rd ed., Springer, Heidelberg 1998.
- [4] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Advanced Materials 11 (1999) 605.
- [5] D. Cahen, A. Kahn, Adv. Mater. 15 (2003) 271.
- [6] R. T. Tung, Mater. Sci. Engineer. R 35 (2001) 1.
- [7] W. E. Spicer et al., Appl. Surf. Sci. 41 (1989) 1.
- [8] C. Tejedor, E. Louis, F. Flores, J. Phys. C 10 (1977) 2163.
- [9] W. Mönch, Surf. Sci. 299/300 (1994) 928.
- [10] C. Schen, A. Kahn, in: W. Salaneck et al., (Eds.), Conjugated Polymer and Molecular Interfaces, Dekker, pp. 351–400.
- [11] S. Narioka et al., Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1899.
- [12] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, and Y. Hu, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 662.
- [13] C. Schen, J. Schwartz, A. Kahn, J. Appl. Phys. 89 (2001) 449.
- [14] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, Cambridge 1986.
- [15] N. Karl, in Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17i (Eds: O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss), Springer, Berlin 1985.
- [16] K. Wandelt, in Thin Metal Films and Gas Chemisorption (Ed: P. Wissmann), Elsevier, Amsterdam 1987.
- [17] C. B. Duke, L. B. Schein, Phys. Today 1980, 33, 42.
- [18] R. A. Strayer, W. Mackie, L. W. Swanson, Surf. Sci. 1973, 34, 225.
- [19] Σ. Κέννου, «Σημειώσεις Επιστήμης Επιφανειών» Τμ. Χημ. Μηχανικών, Παν/στήμιο Πατρών, Πάτρα 1999.
- [20] N. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 1970, 1, 4555.
- [21] N. D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 1971, 3, 1215.
- [22] A.H. Marshak, IEEE Trans. Electron Devices 1989, ED-36, 1764.
- [23] K. Besocke, S. Berger, Rev. Sci. Instrum. 1976, 47, 840.
- [24] N.A. Surplice, R.J. D'Arcy, J. Phys. E: Sci. Instrum. 1970, 3, 477.
- [25] L. Kronik, Y. Shapira, Surf. Sci. Rep. 1999, 37, 1.
- [26] K. C. Kao, W. Hwang, Electrical Transport in Solids, Pergamon, Oxford 1981.
- [27] L. E. Lyons, J. Chem. Soc. 1957, 5001.
- [28] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 1981, 77, 1621.
- [29] K. Wandelt, Appl. Surf. Sci. 1997, 111, 1.
- [30] H. Gonska, H.J. Freund and G. Hohlneicher, J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena 12 (1977) 435.
- [31] W.F. Egelhoff, Surf. Sci. Rep. 6 (1987) 253.
- [32] D. Briggs and M.P. Seah, Practical Surface Analysis, vol. 1, ed., John Wiley & Sons, N.Y (1992).
- [33] G.Ertl, J.Kuppers, in Low Energy Electrons and Surface Chemistry, (Eds.VCH) Weinheim, Germany 1985.

-
- [34] G. Kaindl, T.-C. Chiang, D.E. Eastman, F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. 45 (22) (1980) 1808.
- [35] K. Jacobi, Phys. Rev. B 38 (1988) 5869.
- [36] K. Wandelt, J. Vac. Sci. Technol. A 2 (2) (1984) 802.
- [37] K. Wandelt, W. Jacob, N. Memmel, V. Dose, Phys. Rev. Lett. 57 (13) (1986) 1643.
- [38] H.H. Rotermund, K. Jacobi, Solid State Comm. 44 (4) (1982) 493.
- [39] H.H. Rotermund, K. Jacobi, Surf. Sci. 126 (1983) 32.
- [40] K. Jacobi, Phys. Rev. B 38 (1988) 6291.
- [41] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, J. Fink, Journ. Appl. Phys. 91 (2002) 4872.
- [42] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, Surf. Sci. 420 (1999) L122.
- [43] H. Ishii, H. Oji, E. Ito, N. Hayashi, D. Yoshimura, K. Seki, Journ. Lumin. 87-89 (2000) 61.
- [44] E. Ito, H. Oji, N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Appl. Surf. Sci. 175-176 (2001) 407.
- [45] N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, Journ. Appl. Phys. 92 (2002) 3784.
- [46] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [47] H. Ishii, K. Sugiyama, and K. Seki, Proc. SPIE 3148 (1997) 228.
- [48] A. Rajagopal, A. Kahn, J. Appl. Phys. 84 (1998) 355.
- [49] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, J. Appl. Phys. 84 (1998) 3236.
- [50] S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1593.
- [51] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2763.
- [52] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, Journ. Appl. Phys. 88 (2000) 889.
- [53] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, Org. Electr. 2 (2001) 97.
- [54] P. G. Schroeder, C. B. France, B. A. Parkinson, R. Schlaf, Journ. Appl. Phys. 91 (2002) 9095.
- [55] P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, R. Schlaf, Surf. Sci. 459 (2000) 349.
- [56] H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2400.
- [57] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1825.
- [58] H. Ishii, K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices 44 (1997) 1295.
- [59] L. J. Brillson, Surf. Sci. Rep. 2 (1982) 123.
- [60] L. J. Brillson, Surf. Sci. 299/300 (1994) 909.
- [61] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, Journ. Appl. Phys. 86, (1999) 1499.
- [62] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, S. Scheinert, Journ. Appl. Phys. 93 (2003) 6084.
- [63] M. C. J. M. Vissenberg, M. Matters, Phys. Rev. B 57 (1998) 12964.
- [64] S. D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, G. Leising Phys. Rev. B 62 (2000) 7934.
- [65] G. Paasch, P. H. Nguyen, S. -L. Drechsler, Synth. Met. 97 (1998) 255.

[66] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, Th. Schmidt, Journ. Appl. Phys. 93 (2003) 9683.

[67] D. Briggs “Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS” Cambridge University Press, Cambridge (1998).

[68] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, Journ. Phys. Chem. B 103 (1999) 2984.

[69] T. M. Brown, F. Cacialli, Journ. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 41 (2003) 2694.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / ITO (Indium Tin Oxide).

4.1 Εισαγωγή

4.1.1 PPV και Ooct-OPV5

Το poly(para-phenylenevinylene), ή PPV (σχήμα 4.1) είναι ένα συζυγιακό πολυμερές που έχει χρησιμοποιηθεί σαν υμένιο μεταφοράς οπών σε συσκευές εκπομπής φωτός [1,2]. Το ενεργειακό χάσμα του PPV έχει βρεθεί με οπτικές μετρήσεις ~ 2.5 eV [3] και εκπέμπει στο κίτρινο-πράσινο κατά την ηλεκτροφωταύγεια. Πειράματα περίθλασης νετρονίων έχουν δείξει ότι το πολυμερές είναι σχεδόν επίπεδο: η γωνία περιστροφής των βενζολικών δακτυλίων σε σχέση με την κύρια αλυσίδα είναι $7 \pm 6^\circ$ [4]. Το PPV δεν είναι διαλυτό σε κοινούς οργανικούς διαλύτες με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η επεξεργασία του και η δημιουργία λεπτών υμενίων [5]. Για την παρασκευή υμενίων του πολυμερούς αυτού χρησιμοποιείται συνήθως ένα διαλυτό πρόδρομο (precursor) μη συζυγιακό πολυμερές, το οποίο μπορεί με θέρμανση να μετατραπεί στο PPV. Τα χημικά υποκατεστημένα παράγωγα του PPV είναι διαλυτά και επομένως είναι εύκολα επεξεργάσιμα με τη χρήση τεχνικών όπως το spin coating [1].

Σχήμα 4.1: Συντακτικός τύπος του συζυγιακού πολυμερούς PPV.

Σχήμα 4.2: Συντακτικός τύπος του oligομερούς Ooct-OPV5.

Έχει βρεθεί ότι το «αποτελεσματικό» μήκος συζυγίας για το PPV είναι 4-5 επαναλαμβανόμενες μονάδες (μονομερή). Έτσι, οι οπτικές ιδιότητες (μήκος κύματος της απορρόφησης, μέγιστο φωτοφωταύγειας) πενταμερών του PPV είναι παρόμοιες με αυτές του πολυμερούς [2-6]. Το oligομερές Ooct-OPV5 [(2,5-δισ(4-στυρυλ) στυρυλ) 1,4-διοκτυλόξυβενζόλιο] που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι ένα πενταμερές του PPV, του οποίου ο συντακτικός τύπος παρουσιάζεται στο σχήμα 4.2. Το oligομερές αυτό παρασκευάστηκε στο εργαστήριο του κ. Γ. Χατζηϊωάννου, στο Κρόνινγκεν της Ολλανδίας [7]. Το μέγιστο απορρόφησης του Ooct-OPV5 έχει βρεθεί με οπτικές μετρήσεις (UV-vis), στα 422 nm. Το Ooct-OPV5 εκπέμπει στο κίτρινο-πράσινο, με μέγιστο εκπομπής περίπου στα 530 nm. Σε σχέση με τα φάσματα απορρόφησης / εκπομπής του PPV, τα φάσματα του oligομερούς παρουσιάζονται ελάχιστα μετατοπισμένα προς το μπλε. Φαίνεται λοιπόν ότι οι οπτικές ιδιότητες του oligομερούς προσομοιάζουν αυτές του αντίστοιχου πολυμερούς και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σα μοντέλο για το PPV. Η κβαντική απόδοση του oligομερούς στην ηλεκτροφωταύγεια βρέθηκε 90% [7]. Τα λεπτά υμένια του oligομερούς έχουν επίσης υψηλές κβαντικές αποδόσεις στη φωτοφωταύγεια [8].

Το Ooct-OPV5 παρασκευάζεται με αντίδραση Wittig μεταξύ του 2,5 δις(4-στύρυλ)1,4-διοκτυλόξυβενζολίου (μιας φαινυλ-διαλδεϋδης υποκατεστημένης με δύο οκτυλόξυ ομάδες), με το 4-(στύρυλ) βένζυλ τριφαινυλ φωσφονικό βρωμίδιο. Η αντίδραση αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3 [7].

Σχήμα 4.3: Αντίδραση Wittig για την παρασκευή του Ooct-OPV5.

Η παρουσία των δύο η-οκτυλόξυ υποκαταστατών στο μεσαίο βενζολικό δακτύλιο του μορίου του Ooct-OPV5, αυξάνει τη διαλυτότητά του σε σχέση με αυτή του PPV. Έτσι, το oligομερές διαλύεται στους κοινούς οργανικούς διαλύτες (όπως το χλωροφόρμιο και το τετραϋδροφουράνιο ή THF). Το Ooct-OPV5 κρυσταλλώνεται από μείγμα THF / μεθανόλης, σε κίτρινους κρυστάλλους. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα δείχνουν ότι το oligομερές κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα και σε κάθε θεμελιώδη κυψελίδα περιέχονται 8 μόρια (βλέπε σχήμα 4.4) [7]. Οι κύριες αλυσίδες των μορίων βρίσκονται παράλληλα μεταξύ τους και χωρισμένες από ένα στρώμα στο οποίο βρίσκονται οι αλειφατικές αλυσίδες. Η απόσταση ανάμεσα σε δύο κύριες αλυσίδες αυξάνει στα $b/2 = 3.77 \text{ \AA}$ σε σχέση με αυτή που έχει βρεθεί για π -stacking ($3.3\text{-}3.4 \text{ \AA}$), εξαιτίας των πλευρικών αλυσίδων. Μετρήσεις με οπτικό μικροσκόπιο και AFM έχουν δείξει ότι λεπτά υμένια του oligομερούς που έχουν παρασκευασθεί με εξάχνωση υπό κενό (10^{-6} mbar) έχουν κοκκώδη δομή χωρίς ατέλειες (pinholes) και παρουσιάζουν περιοχές με κρυσταλλικότητα. Μετρήσεις TGA (thermogravimetric analysis) έδειξαν ότι το μόριο του Ooct-OPV5 παραμένει σταθερό με θέρμανση έως τους $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Οι καλές οπτικές ιδιότητες του oligομερούς αυτού κίνησαν το ερευνητικό ενδιαφέρον για πρακτικές εφαρμογές. Το oligομερές σε όλες τις συσκευές περιγράφονται παρακάτω, έχει πάχος μεγαλύτερο των 100 nm και έχει αποτεθεί με τη

μέθοδο του spin-coating. Κατασκευάστηκαν λοιπόν φωτοεκπομποί δίοδοι με διάταξη ITO/Ooct-OPV5/Ca, που εκπέμπουν πράσινο-κίτρινο χρώμα και έχουν απόδοση στη ηλεκτροφωταύγεια που φτάνει το 0.15 % [8]. Επίσης κατασκευάστηκαν συσκευές OLED με διάταξη Al/Ooct-OPV5:PS/ITO [6, 10]. Το PS (πολυστυρένιο) είναι μη συζυγιακό πολυμερές και χρησιμεύει σα διαφανής μήτρα που επιτρέπει την παρασκευή ομογενών υμενίων του Ooct-OPV5 αυξάνοντας τη μηχανική αντοχή καθώς και το πάχος τους. Η ανάμειξη του ολιγομερούς με το PS γίνεται επίσης για να περιορίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων του οργανικού. Βρέθηκε ότι στις συσκευές αυτές οι φορείς πλειονότητας είναι οπές. Η κινητικότητα των οπών είναι $\mu \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Υπολογίστηκε επίσης ότι το Ooct-OPV5 έχει προσμίξεις τύπου-P με συγκέντρωση της τάξεως των 10^{17} cm^{-3} . Η διηλεκτρική σταθερά του ολιγομερούς βρέθηκε $\epsilon=3$ [6].

Σχήμα 4.4: Κρυσταλλική δομή του Ooct-OPV5.

Έχουν κατασκευαστεί συσκευές FET με διάταξη Al/Si(με προσμίξεις τύπου -P)/SiO₂(100 nm)/Au/Ooct-OPV5]. Το πυρίτιο που χρησιμοποιήθηκε είχε μεγάλη συγκέντρωση προσμίξεων τύπου -P και το πάχος του SiO₂ ήταν μεγαλύτερο των 100 nm. Η (μέγιστη) κινητικότητα των φορέων που μετρήθηκε στη συσκευή FET ήταν $\mu_{FE}=9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [10,11]. Επίσης έχουν κατασκευασθεί ηλιακά κελιά οργανικών με διάταξη ITO/Ooct-OPV5:PS: C₆₀/Al. Το C₆₀ λειτουργεί στη συσκευή σα δέκτης ενώ το ολιγομερές σα δότης ηλεκτρονίων. Η χρήση του μείγματος Ooct-OPV5/C₆₀ αυξάνει την ενεργό επιφάνεια δότη-δέκτη με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της συσκευής [12]. Τέλος, έχει βρεθεί ότι η διέγερση με laser υψηλής ενέργειας, μπορεί να προκαλέσει εκπομπή τόσο από μονοκρυστάλλους όσο και από λεπτά υμένια του ολιγομερούς αυτού [8].

4.1.2 Οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (Indium-Tin Oxide, ITO)

Το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (Indium-Tin Oxide, ITO) είναι ένα μεικτό οξείδιο που περιέχει 9-10% mole SnO_x σε In₂O₃. Το ITO είναι εκφυλισμένος ημιαγωγός με προσμίξεις τύπου-N και με ενεργειακό χάσμα μεταξύ 3.3 και 4.3 eV, που εμφανίζει εξαιρετική διαπερατότητα στο ορατό και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ($10-10^3 \text{ S/cm}$) σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιείται ευρέως σε ηλεκτρόδια, βιοαισθητήρες, φωτοεκπομπούς διόδους πολυμερών (OLEDs), ηλιακά κελιά καυσίμων και σε άλλες ηλεκτρονικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Η ραγδαία ανάπτυξη των φωτοεκπομπών διόδων πολυμερών έχει εντείνει τις ερευνητικές προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων τους. Στα OLEDs το ITO (συνήθως πάνω σε γυαλί, ITO coated glass) χρησιμοποιείται σαν άνοδος και επιλέγεται να είναι το διαπερατό στο φως ηλεκτρόδιο. Η μορφολογία και η σύσταση της επιφάνειας του ITO ποικίλλουν ανάλογα με τις τεχνικές παρασκευής των υμενίων του, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται διαφορές τόσο στις ιδιότητες των υμενίων όσο και στα χαρακτηριστικά των παραγόμενων συσκευών [13].

Σχήμα 4.5: Σχηματικό μοντέλο της κάθετης τομής της επιφάνειας του ITO [1].

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται μία αναπαράσταση της κάθετης τομής της επιφάνειας του ITO [13]. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, το In βρίσκεται στη μάζα του ITO με τη μορφή In_2O_3 , ενώ ο Sn εισάγεται σαν υποκαταστάτης στο πλέγμα. Κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies sites) και άτομα του κασσιτέρου που λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων, δημιουργούν ενεργειακά επίπεδα που επάγουν πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας. Το Sn στο ITO θεωρείται ότι υφίσταται σε τρεις πιθανές οξειδωτικές καταστάσεις που καθορίζονται από τη χημική ιστορία του υμενίου καθώς και από τη συγκέντρωση του οξυγόνου. Τα ηλεκτρικά ‘ενεργά’ άτομα Sn πιστεύεται ότι είναι συνδεδεμένα με τρία άτομα οξυγόνου στο πλέγμα και δίνουν ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας που αποτελείται κυρίως από τα 5s τροχιακά του In, απενεργοποιούνται δε, με αντίδραση με το οξυγόνο του πλέγματος. Στις υψηλές συγκεντρώσεις φορέων που είναι συνήθεις στο εμπορικό ITO αυτός είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός για την παραγωγή ελεύθερων φορέων φορτίου. Οι άλλοι δύο τύποι ατόμων Sn είναι συνδεδεμένα σε ηλεκτρικά ανενεργές θέσεις με οξυγόνα του πλέγματος και άτομα Sn [14]. Το εξώτατο στρώμα της επιφάνειας του ITO αποτελείται από υδροξείδια

του In (όπως υδροξείδιο $\text{In}(\text{OH})_3$ και οξυ-υδροξείδιο InOOH) που δημιουργούνται κατά την έκθεσή της στην ατμόσφαιρα. [15].

Αν και τα υμένια του ITO παράγονται εμπορικά και χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, παρουσιάζουν και κάποια προβλήματα. Συγκεκριμένα, διάφορες μελέτες σε πρότυπες συσκευές OLEDs έχουν δείξει ότι η πολική υδρόφιλη επιφάνεια του ITO είναι συχνά χημικά ασύμβατη με τα μη πολικά οργανικά μόρια. Η επιφανειακή τραχύτητα του υμενίου του ITO μπορεί επίσης να δημιουργήσει τοπικά αυξημένα ηλεκτρικά πεδία που προκαλούν βραχυκυκλώματα στις συσκευές. Επιπλέον, η επιφάνεια του ITO έχει σχετικά μικρό έργο εξόδου (για επιφάνειες που δεν έχουν υποστεί κατεργασία έχει βρεθεί μεταξύ 4.2 και 4.4 eV) και οι διεπιφάνειές του με τα οργανικά παρουσιάζουν μεγάλα φράγματα έγχυσης φορέων δίνοντας ανορθωτικές διόδους. Ένα ακόμα πρόβλημα του ITO είναι η χημική αστάθεια της επιφάνειάς του: πολλές φορές συμβαίνει διάχυση οξυγόνου ή / και ινδίου μέσα στη μάζα των πολυμερών) καθιστά αναγκαία τη χημική τροποποίησή της [15- 39]. Η βελτίωση της διαβροχής του ITO από τα οργανικά, η αύξηση του έργου εξόδου της επιφάνειάς του και η βελτίωση των φραγμάτων έγχυσης φορέων επιτυγχάνονται με κατεργασία της επιφάνειας του ITO (με οξέα, βάσεις, θέρμανση, κατεργασία με πλάσμα κτλ) και με την τροποποίηση της επιφάνειάς του με κατάλληλα οργανικά ή ανόργανα υμένια [15-31].

Έχουν ήδη γίνει αρκετές εργασίες με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων που αφορούν στην επίδραση διαφόρων κατεργασιών της επιφάνειας του ITO στο έργο εξόδου της επιφάνειάς του [π.χ. 13,29,32,37,40,41]. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες όμως της διεπιφάνειας του ITO με οργανικούς ημιαγωγούς δεν έχουν μελετηθεί ιδιαίτερος [22,42,43]. Αυτό το μέρος της διατριβής ασχολείται με τη μελέτη της διεπιφάνειας που σχηματίζεται μετά από απόθεση του συζυγιακού ολιγομερούς Oct-OPV5 σε υμένιο ITO, σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Προκειμένου να γίνει αυτό, είναι αναγκαίος ο καθαρισμός της επιφάνειας του ITO από συνήθεις ακαθαρσίες άνθρακα, που επιτρέπει την παρακολούθηση των χημικών αλληλεπιδράσεων καθώς και τον καθορισμό της σχετικής θέσης των ενεργειακών ζωνών στη διεπιφάνεια του ITO με το οργανικό.

4.2 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι ένα υμένιο ITO σε γυαλί, αντίστασης $\sim 10 \Omega/\text{cm}^2$. Η επιφάνεια του ITO καθαρίστηκε πριν από την εισαγωγή του στο υπερυψηλό κενό με αιθανόλη και απιονισμένο νερό. Επιπλέον έγινε ήπια ιοντοβολή με Ar^+ στο UHV ($2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 0.5 KeV, 45 min) για την εξάλειψη των ακαθαρσιών του άνθρακα από την επιφάνειά του. Οι συνθήκες αυτές για την ιοντοβολή επιλέχθηκαν επειδή δεν προκαλούν καταστροφή του πλέγματος του οξειδίου και εκτεταμένη αναγωγή του οξυγόνου [13]. Η καθαρότητα του υποστρώματος εξετάστηκε με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων.

Στο θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος έγινε σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς από πηγή εξάχνωσης οργανικού που κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας (βλέπε παράγραφο 2.4.3.1). Η θερμοκρασία απόθεσης ρυθμίζονταν στους 260-265 °C και η πίεση του θαλάμου UHV κατά τη διάρκεια των αποθέσεων δεν ξεπερνούσε τα 8×10^{-8} mbar. Η προετοιμασία της πηγής οργανικού πριν την απόθεση γίνονταν πάντα με τις ίδιες συνθήκες. Σε κάθε απόθεση το ρεύμα και η τάση παρέμεναν αυστηρά στις αρχικά προκαθορισμένες τιμές και η αποτιθέμενη ποσότητα αυξομειωνόταν μεταβάλλοντας μόνο το χρόνο απόθεσης. Έτσι, μπορούμε πρακτικά να θεωρήσουμε ότι η ροή της πηγής ήταν σταθερή κάθε φορά. Η σταθερότητα στη ροή της πηγής ελέγχθηκε κάνοντας ίσες χρονικά αποθέσεις σε διάφορα στάδια του πειράματος. Τα φάσματα XPS και UPS που ελήφθησαν είχαν παρόμοια ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη της σταθερότητας στη ροή της πηγής. Έγιναν 14 διαδοχικές αποθέσεις και παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια του ολιγομερούς συνολικού πάχους ~ 5 nm στην καθαρή επιφάνεια του ITO. Η εκτίμηση της ποσότητας του ολιγομερούς που αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια έγινε από τα πειραματικά δεδομένα XPS. Το πάχος των υμενίων του οργανικού υπολογίστηκε λοιπόν από τις μεταβολές στην ένταση των κορυφών XPS των ηλεκτρονίων καρδιάς του ολιγομερούς (C1s) και του υποστρώματος (In3d). Ο υπολογισμός αυτός έγινε με την υπόθεση ανάπτυξης του ολιγομερούς σε στρώματα στα αρχικά στάδια της απόθεσής του. Το πάχος ενός μονοστρώματος του οργανικού μπορεί επίσης να θεωρηθεί ίσο με το μέγεθος α του

μορίου του ολιγομερούς. Η τιμή του a μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση $a^3=M/\rho N$, όπου M είναι το μοριακό βάρος, ρ η πυκνότητα (kg/m^3) και N ο αριθμός Avogadro. Το μέγεθος του μορίου του ολιγομερούς βρίσκεται λοιπόν 1 nm.

Σε κάθε στάδιο της απόθεσης λαμβάνονταν τα φάσματα XPS των ηλεκτρονίων καρδιάς και τα φάσματα UPS της ζώνης σθένους. Στα πειράματα XPS χρησιμοποιήθηκε ως ακτινοβολία διέγερσης η γραμμή Kα του Al με ενέργεια 1486.6 eV. Τα φάσματα UPS ελήφθησαν με την γραμμή HeI με ενέργεια 21.2 eV. Οι μετρήσεις του έργου εξόδου με το UPS έγιναν με την εφαρμογή τάσης στο δείγμα ίσης με 12.28 V, προκειμένου να διαχωριστούν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια του δείγματος από αυτά του αναλύτη ηλεκτρονίων. Οι ενέργειες σύνδεσης (BE) των ηλεκτρονίων μετρήθηκαν βάσει της κορυφής $\text{Au}4f_{7/2}$ ενός καθαρού ελάσματος Au, που βρίσκεται σε $\text{BE}=84.05\pm0.05$ eV. Η σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών του ολιγομερούς σε σχέση με το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων, προσδιορίστηκε με συνδυασμό των μετρήσεων XPS και UPS. Πρέπει να σημειώσουμε, ότι η λήψη μιας πλήρους σειράς φασμάτων XPS και UPS, υπερέβαινε κάθε φορά τη 1.30 ώρα.

4.3 Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS

Αρχικά μελετήσαμε τη μεταβολή που υφίσταται το υμένιο του ITO κατά την ιοντοβολή του με Ar^+ . Βρέθηκε ότι με την ιοντοβολή οι ακαθαρσίες του άνθρακα εξαφανίστηκαν πλήρως (βλέπε κατώτερο φάσμα του σχήματος 4.9). Επιπλέον δε μεταβλήθηκε το σχήμα και η θέση των κορυφών XPS του υποστρώματος O1s, Sn3d και In3d που παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Φαίνεται λοιπόν πραγματικά ότι το υμένιο του ITO δεν καταστρέφεται κατά την ιοντοβολή. Η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια παραμένει πρακτικά σταθερή. Η μόνη μεταβολή που παρατηρήσαμε ήταν μία αύξηση στο λόγο των ατομικών συγκεντρώσεων $[\text{In}]/[\text{Sn}]$ στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα, ο λόγος αυτός αυξήθηκε από 7.6 πριν την ιοντοβολή σε 13.7 μετά από αυτή. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των φωτοηλεκτρονίων $\lambda_{\text{Sn}}^{\text{C}} \cong \lambda_{\text{In}}^{\text{C}} \cong 1.7$ nm [44] είναι ίδια, αυτή η μεγάλη αύξηση στη

συγκέντρωση του In στην επιφάνεια μπορεί μόνο να αποδοθεί στην επιλεκτική ιοντοβολή των ατόμων Sn από το πλέγμα του ITO. Τέλος, προκειμένου να εκτιμηθεί η στοιχειομετρία της καθαρής επιφάνειας του ITO, υπολογίστηκε ο λόγος των ατομικών συγκεντρώσεων $[O]/(1.5[In]+2[Sn])$. Για την απολύτως στοιχειομετρική επιφάνεια ο λόγος αυτός θα έπρεπε να είναι μονάδα, ενώ για την καθαρή επιφάνεια του ITO βρέθηκε 0.76. Η παρατηρούμενη απόκλιση αποδίδεται σε έλλειψη οξυγόνου στο υμένιο του ITO, που όπως είδαμε θεωρείται υπεύθυνη για την αγωγιμότητά του.

Σχήμα 4.6: Η κορυφή XPS In3d της καθαρής επιφάνειας του ITO.

Στα σχήματα 4.6 και 4.7 παρουσιάζονται αντίστοιχα οι κορυφές XPS In3d και Sn3d της καθαρής επιφάνειας του ITO. Η κορυφή XPS In3d_{5/2} (σχήμα 4.6) έχει πλάτος FWHM=2.4 eV και βρίσκεται σε BE=486.85±0.05 eV. Η κορυφή αυτή αναλύθηκε σε δύο συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 445 και 446.3±0.05 eV, που αποδίδονται στο In₂O₃ και σε ομάδες In-OH αντίστοιχα [45]. Οι ομάδες In-OH πιθανόν δημιουργούνται από την αντίδραση της επιφάνειας του ITO με το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά τον καθαρισμό του. Η κορυφή XPS Sn3d_{5/2} (σχήμα 4.7) έχει

πλάτος $FWHM=2.5$ eV και βρίσκεται σε $BE=486.85\pm0.05$ eV. Η πλατιά αυτή κορυφή αποδίδεται στα οξείδια SnO_2 και SnO [46].

Σχήμα 4.7: Η κορυφή XPS Sn3d της καθαρής επιφάνειας του ITO.

Στο κατώτερο φάσμα του σχήματος 4.8 παρουσιάζεται η κορυφή XPS O1s του καθαρού ITO. Η κορυφή αυτή εμφανίστηκε σε ενέργεια σύνδεσης ~ 530.8 eV και αναλύθηκε σε δύο συνιστώσες: η κύρια κορυφή στα 530.65 eV αντιστοιχεί σε O συνδεδεμένο με In και / ή Sn, ενώ η κορυφή στα 532.35 ± 0.05 eV αποδίδεται στις επιφανειακές ομάδες $-OH$. Έχει βρεθεί [13] ότι η παρατεταμένη ιοντοβολή της επιφάνειας του ITO προκαλεί την αφαίρεση των επιφανειακών υδροξυλομάδων. Πραγματικά κατά την ιοντοβολή, αν και η συγκέντρωση του οξυγόνου παραμένει πρακτικά σταθερή, η σχετική ένταση της συνιστώσας που οφείλεται στις επιφανειακές υδροξυλομάδες μειώθηκε κατά $\sim 5\%$. Η εξαφάνιση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια δεν ήταν σκοπός της παρούσας μελέτης εφόσον η παρατεταμένη ιοντοβολή θα μπορούσε να προκαλέσει μερική καταστροφή του πλέγματος του οξειδίου. Επιπλέον η επιφάνεια του ITO είναι τόσο δραστική, που έκθεσή της σε ατμοσφαιρικές συνθήκες – πράγμα που συμβαίνει στις συσκευές OLEDs-, προκαλεί την άμεση επανεμφάνιση των ομάδων $-OH$ [13].

Σχήμα 4.8: Η κορυφή XPS O1s της καθαρής επιφάνειας του ITO και του υμενίου του ολιγομερούς ~5nm.

Οι μεταβολές που συμβαίνουν στην ενέργεια σύνδεσης (BE) και το πλάτος (FWHM) των κορυφών XPS καθώς αυξάνεται η ποσότητα του οργανικού στην επιφάνεια του ITO, μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τη χημική κατάσταση του αποθέματος και του υποστρώματος. Η ένταση των κορυφών XPS In3d και Sn3d του υποστρώματος μειώνεται κατά τη διάρκεια των αποθέσεων του ολιγομερούς, ενώ το σχήμα και η θέση τους παραμένουν πρακτικά αμετάβλητα. Επιπλέον, δεν υπήρξε κάποια ένδειξη για διάχυση μεταλλικού In στο οργανικό υμένιο, όπως έχει αναφερθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες [45, 47].

Η θέση της κορυφής XPS O1s δε μεταβλήθηκε στα πρώτα στάδια της απόθεσης του ολιγομερούς πάνω στο καθαρό υμένιο του ITO. Επιπλέον, η αναλογία των συνιστωσών της κορυφής αυτής παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη. Γενικά, είναι δύσκολο να μελετήσουμε μεταβολές στο σχήμα και την ένταση της κορυφής αυτής στα πρώτα στάδια της απόθεσης του ολιγομερούς, γιατί παρουσιάζει πολύ χαμηλή ένταση λόγω της

μικρής αναλογίας των ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα του ολιγομερούς (1 άτομο οξυγόνου προς 27 άτομα άνθρακα). Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι αποφεύγεται η λήψη μεγάλου αριθμού σαρώσεων της κορυφής αυτής, εφόσον η παρατεταμένη ακτινοβολήση μπορεί να επιφέρει μεταβολές στο οργανικό υμένιο. Στο ανώτερο φάσμα του σχήματος 4.8 φαίνεται η κορυφή XPS O1s του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~5 nm. Για την ανάλυση της κορυφής αυτής σε συνιστώσες διατηρήθηκε σταθερή η αναλογία των συνιστωσών του οξυγόνου που αποδίδονται στο ITO. Παρατηρούμε λοιπόν την εμφάνιση μίας νέας συνιστώσας χαμηλής έντασης, που βρίσκεται σε $BE \approx 533.3$ eV και έχει πλάτος $FWHM = 1.85$ eV. Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής αυτής συμφωνεί με βιβλιογραφικές τιμές για τους δεσμούς C-O-C [44] και επίσης με την BE που έχει βρεθεί για το οξυγόνο του ολιγομερούς σε πειράματα απόθεσής του πάνω σε διάφορα υποστρώματα, που παρουσιάζονται αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Η κορυφή XPS C1s παρουσιάζεται μετά από την πρώτη απόθεση του ολιγομερούς και η έντασή της αυξάνεται κατά τη διάρκεια των αποθέσεων. Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS C1s του οργανικού ημιαγωγού, που ελήφθησαν κατά τη σταδιακή απόθεσή του πάνω στην καθαρή επιφάνεια του ITO. Τα φάσματα παρουσιάζονται κανονικοποιημένα, για μεγαλύτερη ευκρίνεια στις μικρές καλύψεις. Το κατώτερο φάσμα του σχήματος 4.9 αντιστοιχεί στο καθαρό υμένιο του ITO. Η κορυφή C1s που εμφανίζεται μετά την πρώτη απόθεση του ολιγομερούς, παρουσιάζει μέγιστο περίπου στα 285.5 eV και έχει πλάτος $FWHM \approx 2.4$ eV. Όλα τα φάσματα αναλύθηκαν σε τρεις ή και περισσότερες συνιστώσες. Όπως φαίνεται από τα φάσματα που αντιστοιχούν σε καλύψεις 0.3 και 1 ML (1 ML $\approx$ 1 nm), στα πρώτα στάδια της απόθεσης η κορυφή C1s αποτελείται από τέσσερις συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 285.3 eV, 286 eV, 287.5 και 289.5 eV. Η συνιστώσα της κορυφής XPS C1s στα 289.5 eV έχει χαμηλή ένταση και δεν φαίνεται πλέον στα φάσματα XPS όταν το πάχος του ολιγομερούς ξεπεράσει το ένα μονόστρωμα.

Σχήμα 4.9: Εξέλιξη της κανονικοποιημένης κορυφής XPS C1s κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο ITO.

Η κορυφή C1s του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~5 nm (ανώτερο φάσμα του σχήματος 4.9) αναλύεται σε τρεις συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 285.05 eV, 285.75 eV και 287.15 ± 0.05 eV που αντιστοιχούν στην κύρια συζυγιακή αλυσίδα του Ooct-OPV5, τις πλευρικές αλυσίδες $-\text{CH}_2-$ και τις αιθερικές ομάδες $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ [44]. Όπως φαίνεται και από το συντακτικό τύπο του μορίου του ολιγομερούς (βλ. σχήμα 4.2), η αναλογία των ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας ως προς αυτά των πλευρικών αλυσίδων και αυτά που είναι συνδεδεμένα με οξυγόνο είναι 36:14:4. Η ανάλυση των κορυφών XPS C1s του οργανικού έγινε έτσι ώστε η σχετική αναλογία των τριών συνιστωσών να είναι αντιπροσωπευτική της στοιχειομετρίας του μορίου του ολιγομερούς. Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι σε μικρές καλύψεις του οργανικού η σχετική αναλογία των τριών συνιστωσών της κορυφής C1s του ολιγομερούς διαταράσσεται και η στοιχειομετρία του μορίου του ολιγομερούς επιτυγχάνεται μόνο

μετά από απόθεση ~ 2 ML του οργανικού. Συγκεκριμένα, η ένταση των συνιστωσών με ενέργειες σύνδεσης 286 eV και 287.5 eV αυξάνει σημαντικά σε σχέση με αυτή της κύριας συζυγιακής αλυσίδας του ολιγομερούς (285.3 eV). Επιπλέον στα πρώτα στάδια της απόθεσης του ολιγομερούς και μέχρι τη συμπλήρωση ενός μονοστρώματος, η κορυφή XPS C1s είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης κατά ~ 0.25 eV. Η μετατόπιση αυτή θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω.

Στα φάσματα UPS σημαντικές πληροφορίες εμπεριέχονται στις μεταβολές του σχήματος της ζώνης σθένους του υποστρώματος και του αποθέματος καθώς και στις μετατοπίσεις του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης που σχετίζονται με τις μεταβολές του έργου εξόδου της επιφάνειας. Στο σχήμα 4.10 (κεντρικό τμήμα) παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα UPS που ελήφθησαν κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/ITO. Η πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi φαίνεται σε μεγέθυνση στα δεξιά, ενώ η περιοχή του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης φαίνεται κανονικοποιημένη στα αριστερά του σχήματος 4.10. Στο κατώτερο φάσμα φαίνεται η ζώνη σθένους του ITO πριν από την ιοντοβολή, στην οποία υπάρχει μία φαρδιά κορυφή με μέγιστο στα ~ 6 eV που αντιστοιχεί σε τροχιακά O2p καθώς και στα τροχιακά της ζώνης σθένους του άνθρακα των ακαθαρσιών. Όπως φαίνεται και από το αμέσως επόμενο φάσμα, το σχήμα της ζώνης σθένους του ITO αλλάζει δραστικά κατά την ιοντοβολή του υμενίου με Ar^+ . Παρατηρούμε ότι μειώνεται η πυκνότητα καταστάσεων σε BE μεταξύ 6 και 10 eV που οφείλεται στα τροχιακά της ζώνης σθένους του άνθρακα και παρουσιάζεται μία λεπτότερη κορυφή με μέγιστο στα ~ 4.4 eV που αντιστοιχεί στα τροχιακά O2p. Η αφαίρεση των ακαθαρσιών από την επιφάνεια του ITO μας δίνει μια πιο ξεκάθαρη εικόνα της περιοχής κοντά στο επίπεδο Fermi: η πυκνότητα καταστάσεων στο E_F αυξάνεται και εμφανίζεται πυκνότητα καταστάσεων στα ~ 1.40 eV που αποδίδεται σε ατέλειες οξυγόνου στο πλέγμα που δημιουργούν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα [20,48]. Η αύξηση στην πυκνότητα καταστάσεων μπορεί επίσης να οφείλεται και στη δημιουργία κενών οξυγόνου στη επιφάνεια, που δημιουργούνται από τη διαδικασία της ιοντοβολής.

Σχήμα 4.10: Εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο ITO. Στο ένθετο παρουσιάζεται ο τρόπος εύρεσης της θέσης του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του υμενίου του ολιγομερούς.

Στα πρώτα στάδια της απόθεσης του Ooct-OPV5, παρατηρούμε αύξηση της πυκνότητας καταστάσεων στην περιοχή της ζώνης σθένους με ενέργειες μεταξύ 5 και 10 eV. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του ολιγομερούς -και ιδιαίτερα εκείνα που βρίσκονται σε σχετικά υψηλές BE (5-10 eV) και δεν θα έπρεπε να επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του υποστρώματος- εμφανίζονται μόνο μετά από απόθεση ~1 ML του ολιγομερούς. Επιπλέον, η πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi εξαφανίζεται μόνο μετά από απόθεση ~2 ML του ολιγομερούς. Στο ίδιο πάχος εμφανίζεται και το χαρακτηριστικό σχήμα της ζώνης σθένους του Ooct-OPV5. Όπως φαίνεται και από τη διάστικτη γραμμή, κατά την

απόθεση του οργανικού στο ITO δεν παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών της ζώνης σθένους του ολιγομερούς. Το ανώτερο φάσμα του σχήματος 4.10 αντιστοιχεί στο υμένιο ολιγομερούς πάχους 5 nm, από όπου βρίσκεται το $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ (υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους) στα 1.45 ± 0.05 eV (ένθετο σχήματος 4.10). Η ανάλυση της κορυφής αυτής έγινε με προσαρμογή μίας Gaussian συνιστώσας.

Σχήμα 4.11: Μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας του δείγματος συναρτήσει του πάχους του ολιγομερούς, όπως μετρήθηκε από τη φασματοσκοπία UPS.

Από τα φάσματα UPS είναι δυνατός ο προσδιορισμός του έργου εξόδου και της θέσης του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ (υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους). Το έργο εξόδου της επιφάνειας (eΦ) υπολογίζεται με αφαίρεση του συνολικού εύρους κάθε φάσματος UPS (που μετριέται από το επίπεδο Fermi του αναλύτη έως το κατώφλι υψηλής ενέργειας σύνδεσης), από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($h\nu=21.2$ eV). Το έργο εξόδου της επιφάνειας του ITO δεν παρουσίασε μεταβολή κατά την ιοντοβολή και βρέθηκε $e\Phi_{\text{ITO}}=4.20 \pm 0.05$ eV. Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζονται οι μεταβολές του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης, που μετρήθηκαν με το UPS συναρτήσει του πάχους του ολιγομερούς. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η συνολική

μετατόπιση είναι 0.20 ± 0.05 eV. Η μετατόπιση αυτή εκφράζει την μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας του δείγματος κατά την απόθεση του οργανικού πάνω στο υπόστρωμα. Μετά από απόθεση ~ 1 ML ολιγομερούς, το έργο εξόδου λαμβάνει την τιμή του ολιγομερούς που είναι $e\Phi_{\text{olig}} = 4.00 \pm 0.05$ eV. Η ενέργεια ιονισμού του Ooct-OPV5 (η απόσταση ανάμεσα στο επίπεδο κενού και το $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$) υπολογίστηκε $I_{\text{olig}} = 5.45 \pm 0.1$ eV.

4.4 Συζήτηση και συμπεράσματα

4.4.1 Ζώνη σθένους: PPV και Ooct-OPV5

Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους συμμετέχουν ενεργά στη δημιουργία χημικού δεσμού. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας UPS παρέχουν λοιπόν άμεσες πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που εξετάζονται. Ένας τρόπος ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι η σύγκριση με φάσματα του ίδιου στοιχείου που υπάρχουν στην βιβλιογραφία και των οποίων η χημική κατάσταση είναι γνωστή. Ένας άλλος περισσότερο περίπλοκος τρόπος είναι να συγκρίνουμε τα φάσματα UPS της ζώνης σθένους με αποτελέσματα που προκύπτουν από θεωρητικούς υπολογισμούς, όταν βέβαια αυτοί είναι διαθέσιμοι.

Η εύρεση με σαφήνεια της ηλεκτρονικής δομής πολυμερών με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους δεν είναι συνήθως εφικτή, εφόσον τα πολυμερικά υμένα που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του spin-coating έχουν αφ' ενός μεγάλο πάχος με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα ηλεκτροστατικής φόρτισης στα φάσματα και αφ' ετέρου δεν είναι καθαρά ώστε να λαμβάνονται καλά διαχωρισμένες κορυφές. Το PPV είναι από τα λίγα πολυμερή που είναι δυνατόν να παρασκευαστούν υπό κενό, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η λεπτομερής μελέτη της ηλεκτρονικής δομής του με φασματοσκοπία UPS [49].

Σχήμα 4.12: Φάσματα UPS (He I, HeII) του PPV καθώς και θεωρητικοί υπολογισμοί της πυκνότητας καταστάσεων της ζώνης σθένους του [50].

Στο ανώτερο τμήμα του σχήματος 4.12 παρουσιάζονται τα φάσματα UPS (He I και He II) της ζώνης σθένους του PPV και συγκρίνονται με θεωρητικούς υπολογισμούς της πυκνότητας καταστάσεων της ζώνης σθένους (κατώτερο τμήμα του σχήματος) [49,50]. Οι κορυφές στις μεγάλες ενέργειες σύνδεσης (17.4, 13.8 και 12.4 ± 0.1 eV) προκύπτουν από ηλεκτρόνια των σ-ζωνών ενώ η κορυφή 8.8 ± 0.1 eV έχει συνεισφορά τόσο τις σ- όσο και π- ζώνες. Οι κορυφές στα 4.0 και 2.4 ± 0.1 eV που βρίσκονται σε χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης προκύπτουν από τις υψηλότερες κατειλημμένες π-στάθμες. Η κορυφή στα 4.0 ± 0.1 eV αντιστοιχεί σε π-ηλεκτρονικές στάθμες εντοπισμένες στους δεσμούς των ατόμων άνθρακα των φαινολικών δακτυλίων. Γενικά οι επίπεδες (μη διεσπαρμένες) ζώνες αντιστοιχούν σε μεγάλο αριθμό διακριτών καταστάσεων ανά

μονάδα ενέργειας και δίνουν κορυφές μεγάλης έντασης. Η μεγαλύτερη διασπορά της υψηλότερης κατειλημμένης π-ζώνης οδηγεί στη δημιουργία κορυφών UPS μικρότερης έντασης (κορυφή στα 2.4 ± 0.1 eV). Η θέση του κατωφλιού της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης ($\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$) του PPV βρίσκεται σε απόσταση ~ 1.5 eV από το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων.

Όσον αφορά τα υποκατεστημένα παράγωγα του PPV, πολύ νωρίς έγιναν μελέτες με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους και θεωρητικοί υπολογισμοί για την εύρεση των μεταβολών που επιφέρει η υποκατάσταση, στη δομή της ζώνης σθένους [51]. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι τα 2,5 αλκυλ-υποκατεστημένα παράγωγα του πολυμερούς παρουσιάζουν αυξημένη ένταση στην περιοχή μεταξύ 6 και 11 eV που αντιστοιχεί στις σ-καταστάσεις των αλκυλίων. Στα φάσματα HeII παρουσιάζονται επίσης κορυφές μεταξύ των 12 και 20 eV εξαιτίας των υποκαταστατών. Σε αυτά τα παράγωγα οι άλκυλ-υποκαταστάτες εισάγουν στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλεί τοπική περιστροφή της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται και ο απεντοπισμός των π-ηλεκτρονίων κατά μήκος της αλυσίδας. Έτσι οι δύο ανώτερες π-ζώνες του πολυμερούς δε διαχωρίζονται πλήρως.

Η υποκατάσταση του PPV με αλκόξυ-ομάδες οδηγεί σε τελείως διαφορετικά αποτελέσματα. Η πυκνότητα καταστάσεων στα ~ 11 eV αυξάνει εξαιτίας των τροχιακών του $\text{O}2p$. Και σε αυτή την περίπτωση, αυξάνεται η ένταση των σ-καταστάσεων ανάλογα με τον αριθμό των αλκυλομάδων που περιέχονται στον αλκόξυ-υποκαταστάτη. Έχει βρεθεί [52] ότι το οξυγόνο των αλκόξυ ομάδων κάνει δεσμούς υδρογόνου με τις βινύλ-ομάδες και έτσι το μόριο παραμένει επίπεδο. Η παρουσία όμως των ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα αποσταθεροποιεί τις δύο ανώτερες π-ζώνες και ιδιαίτερα την εσωτερική και μπορεί να τις μετατοπίζει και να τις κάνει πιο ευρείες. Αυτό συμβαίνει γιατί το οξυγόνο αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των φαινολικών δακτυλίων. Έτσι στα αλκόξυ-υποκατεστημένα παράγωγα του πολυμερούς οι δύο ανώτερες στάθμες της ζώνης σθένους δε διαχωρίζονται πλήρως.

Σχήμα 4.13: Φάσματα UPS (He I, HeII) του Ooct-OPV5.

Στην παρούσα διατριβή, ελήφθησαν τα φάσματα UPS της ζώνης σθένους υμενίων του ολιγομερούς Ooct-OPV5, το τοπίο είναι ένα αλκόξυ-υποκατεστημένο παράγωγο του PPV. Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζονται τα φάσματα της ζώνης σθένους ενός υμενίου του οργανικού με πάχος ~ 5 nm, που ελήφθησαν με ακτινοβολίες διέγερσης τις γραμμές HeI ($h\nu = 21.2$ eV) και HeII ($h\nu = 40.8$ eV). Η σύγκριση των σχημάτων 4.12 και 4.13 μας δείχνει ότι πραγματικά η ζώνη σθένους αυτού του ολιγομερούς είναι παρόμοια με αυτή του PPV. Η θέση των κορυφών του ολιγομερούς είναι η ίδια με αυτές του πολυμερούς ενώ μεταβάλλεται η σχετική έντασή τους. Οι κορυφές στα 8.8 και 6.7 ± 0.1 eV αντιστοιχούν σε ηλεκτρόνια που είναι εντοπισμένα στους βενζολικούς δακτυλίους. Αυτή η περιοχή ($BE > 5$ eV) περιέχει επίσης τη συνεισφορά των σ-καταστάσεων που σχετίζονται με τις πλευρικές αλκόξυ αλυσίδες. Παρατηρούμε ότι η

ένταση στην περιοχή μεταξύ 6 και 11 eV είναι αυξημένη εξαιτίας των σ-καταστάσεων των αλκυλομάδων και των τροχιακών του O2p. Οι κορυφές στα 2.6 και 4.0 ± 0.1 eV αντιστοιχούν σε εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια των βενζολικών δακτυλίων και στα μη εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια του μορίου. Παρατηρούμε ότι η σχετική ένταση των δύο αυτών κορυφών μειώνεται σε σχέση με το πολυμερές. Φαίνεται λοιπόν ότι πραγματικά η παρουσία του οξυγόνου αποσταθεροποιεί το σύστημα των π-ηλεκτρονίων στους βενζολικούς δακτυλίους, με αποτέλεσμα η ζώνη στα ~ 4 eV να μην είναι πλέον τόσο διακριτή. Η θέση του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του ολιγομερούς βρίσκεται σε απόσταση ~ 1.45 eV από το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων. Φαίνεται λοιπόν ότι τα ενεργειακά επίπεδα του ολιγομερούς βρίσκονται ακριβώς στις ίδιες θέσεις με αυτές του PPV, καθιστώντας το ιδανικό σαν πρότυπο μόριο για τη μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του πολυμερούς με διάφορα υποστρώματα.

4.4.2 Ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας *Oct-OPV5/ITO*

Η επίδραση της ιοντοβολής με Ar^+ στις ιδιότητες της επιφάνειας του ITO μελετήθηκε με τις φασματοσκοπίες XPS και UPS. Κατά την ιοντοβολή, δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στη θέση και το σχήμα των κορυφών XPS ή στο έργο εξόδου της επιφάνειας. Το σχήμα της ζώνης σθένους μεταβάλλεται όμως αισθητά, αφ' ενός εξαιτίας της αφαίρεσης των ακαθαρσιών του άνθρακα και αφ' εταίρου λόγω της δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια, που αυξάνουν την αγωγιμότητα του υμενίου. Η διαδικασία της ιοντοβολής μπορεί λοιπόν να προκαλέσει τη δημιουργία θέσεων παγίδευσης φορέων στην επιφάνεια, όπως φαίνεται και από την αύξηση της έντασης της πυκνότητας καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Τα εμπορικά υμένα του ITO συνήθως περιέχουν μεγάλο αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου, που δημιουργούν πυκνότητα καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα. Αυτές οι καταστάσεις θεωρείται ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση του ITO με οργανικά υλικά.

Όπως είδαμε κατά την ανάλυση της κορυφής XPS C1s για μικρές καλύψεις του οργανικού (σχήμα 4.9), παρουσιάζεται μία συνιστώσα σε μεγάλες BE. Η εξαφάνιση της

συνιστώσας αυτής μετά από απόθεση ενός μονοστρώματος του οργανικού μας δείχνει ότι δεν μπορεί να αποδοθεί σε χημική μετατόπιση που είναι «εγγενής» στο υμένιο του ολιγομερούς, αλλά μάλλον είναι μία διεπιφανειακή κατάσταση [53]. Η διεπιφανειακή αυτή κατάσταση προκύπτει από τη χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του ολιγομερούς που πέφτουν αρχικά πάνω στην επιφάνεια και στο ITO. Αυτή η κορυφή αντιπροσωπεύει άτομα άνθρακα που είναι θετικά φορτισμένα και επομένως δείχνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το οργανικό προς το υπόστρωμα [54]. Συγκεκριμένα, από τη βιβλιογραφία [44] βρίσκουμε ότι η ενέργεια σύνδεσης της συνιστώσας που εμφανίζεται σε μεγάλη BE, αντιστοιχεί στη δημιουργία καρβοξυλομάδων ($-\text{COOH}$). Η δημιουργία τέτοιων ομάδων έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές, κατά την απόθεση ITO σε υμένιο του πολυμερούς PPV [55]. Τα ηλεκτρόνια του ολιγομερούς που σχετίζονται με αυτή τη μεταφορά φορτίου είναι πιθανότατα τα χαλαρά συνδεδεμένα π -ηλεκτρόνια, που θεωρούνται υπεύθυνα για τη δραστική φύση των συζυγιακών πολυμερών και ολιγομερών [56]. Επιπλέον το οξυγόνο -που είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο της αλυσίδας του ολιγομερούς- αναμένεται να σχετίζεται με τη διεπιφανειακή αντίδραση. Δυστυχώς στο πείραμά μας είναι δύσκολο να διακρίνουμε τις ομάδες $-\text{C}-\text{O}$ και $-\text{C}=\text{O}$ στην κορυφή XPS O1s, γιατί η ενέργεια σύνδεσής τους είναι αρκετά κοντά (532.8 και 532 eV αντίστοιχα) και η έντασή τους σε αυτές τις μικρές καλύψεις του οργανικού είναι πολύ μικρή. Όπως θα δούμε και στη συνέχεια, τέτοιου είδους διεπιφανειακές καταστάσεις σχετίζονται με την ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων.

Στα φάσματα UPS, η μη εμφάνιση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του ολιγομερούς μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση των μορίων του με την επιφάνεια του ITO. Εφόσον τα μόρια του ολιγομερούς αλληλεπιδρούν με το υπόστρωμα, το σχήμα της ζώνης σθένους του υλικού δε θα είναι αυτό που αναμένεται για το παχύ υλικό. Αυτό πραγματικά συμβαίνει έως απόθεσης ~ 2 μονοστρωμάτων του οργανικού. Με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας XPS. Βέβαια, η μη εμφάνιση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του ολιγομερούς στα φάσματα UPS, μπορεί να αποδοθεί επίσης στη μη ομοιόμορφη ανάπτυξη του υμενίου του Ooct-OPV5 πάνω στο υπόστρωμα. Είναι αξιοσημείωτο ότι σε πειράματα απόθεσης του ίδιου ολιγομερούς πάνω σε καθαρή επιφάνεια SiO_2 , που περιγράφονται αναλυτικά στο

κεφάλαιο ..., αν και υπάρχει ασθενής διεπιφανειακή αλληλεπίδραση, τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του ολιγομερούς εμφανίζονται σε καλύψεις μικρότερες του ενός μονοστρώματος. Είναι λοιπόν πιθανό ότι η έντονη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση που συμβαίνει κατά την απόθεση των πρώτων μορίων του ολιγομερούς πάνω στο ITO μειώνει την κινητικότητα των μορίων του οργανικού, με αποτέλεσμα η ανάπτυξη του στα πρώτα στάδια της απόθεσης να μην είναι ομοιόμορφη.

Για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/ITO, θα πρέπει προηγουμένως να καθορίσουμε με σαφήνεια την προέλευση των μετατοπίσεων που μετρήθηκαν τόσο από τις φασματοσκοπίες XPS και UPS. Στην κορυφή XPS C1s παρουσιάζεται μία μετατόπιση κατά ~ 0.25 eV προς μεγαλύτερες BE. Όπως έχουμε αναφέρει και στο υποκεφάλαιο 3.3.4 η μετατόπιση αυτή δεν μπορεί να οφείλεται στην κάμψη των ζωνών του οργανικού υμενίου, εφόσον σε τόσο μικρές καλύψεις του οργανικού δεν έχουν ακόμα δημιουργηθεί ενεργειακές ζώνες. Επίσης, η μετατόπιση αυτή δεν μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα τελικής κατάστασης, γιατί το σχεδόν μεταλλικό υπόστρωμα φαίνεται λιγότερο 'ικανό' να προασπίσει τις οπές που σχηματίζονται στο οργανικό από το ίδιο το ημιαγωγικό υλικό. Εξάλλου, η επίδραση των φαινομένων τελικής κατάστασης οδηγεί σε μετατοπίσεις αντίθετης φοράς από αυτή που παρατηρήθηκε εδώ [57]. Επομένως, η αρχική μετατόπιση αποδίδεται στη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση.

Η συνολική μεταβολή στο έργο εξόδου κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/ITO, μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό διπολικής στοιβάδας (eD) στη διεπιφάνεια εφόσον δεν συμβαίνει κάμψη των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού. Είναι λοιπόν, $eD=0.20\pm 0.05$ eV. Ένας από τους προτεινόμενους μηχανισμούς για τη διεπιφανειακή διπολική ροπή, που φαίνεται να συμφωνεί και με τα δικά μας αποτελέσματα, την αποδίδει σε διεπιφανειακές καταστάσεις που λειτουργούν σαν ενδιάμεσο στάδιο για τη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στο ITO και το οργανικό υμένιο [58]. Η συνιστώσα στις μεγάλες BE που εμφανίζεται στην κορυφή C1s σε μικρές καλύψεις του ολιγομερούς ενισχύει την υπόθεση της μεταφοράς φορτίου. Αυτή η κορυφή αντιπροσωπεύει άτομα άνθρακα που είναι θετικά φορτισμένα, πράγμα που είναι

συνεπές και με την κατεύθυνση των διπόλων που είναι αρνητικά στην πλευρά του ITO και θετικά στην πλευρά του ολιγομερούς.

Στο σχήμα 4.14 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών για τη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/ITO, που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών XPS και UPS. Το φράγμα για την έγχυση οπών στη διεπιφάνεια, $e\Phi_{bh}$, υπολογίζεται με αφαίρεση της τιμής του eV_b από την τιμή του $HOMO_{cut-off}$. Είναι λοιπόν: $e\Phi_{bh} = 1.45 \pm 0.05$ eV, τιμή που συμφωνεί με αντίστοιχες εργασίες που αφορούν την απόθεση άλλων οργανικών σε ‘ακατέργαστες’ επιφάνειες του ITO [42,43]. Όπως θα δούμε και στα επόμενα κεφάλαια, η τιμή αυτή του $e\Phi_{bh}$ είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με τις τιμές που μετρώνται σε διάφορα άλλα υποστρώματα. Φαίνεται λοιπόν ότι τα ‘ακατέργαστα’ υμένια ITO δεν είναι κατάλληλα για την έγχυση οπών. Η έγχυση των φορέων στη διεπιφάνεια οργανικού / ITO μπορεί να παρεμποδίζεται από το μεγάλο φράγμα για την έγχυση οπών. Η τροποποίηση της επιφάνειας του ITO με διάφορες κατεργασίες πιθανότατα οδηγεί στη μείωση του φράγματος αυτού και την εξισορρόπηση της έγχυσης των φορέων στη συσκευή. Η διεπιφανειακή αντίδραση μπορεί να εξαλειφθεί και το φράγμα για την έγχυση των οπών να μειωθεί με την παρεμβολή υμενίων υπέρλεπτων υμενίων αδρανών μονωτικών (SiO_2 , LiF , Al_2O_3 , MgO , KCl), στη διεπιφάνεια του ITO με το οργανικό.

Σχήμα 4.14: Ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/ITO.

Βιβλιογραφία

- [1] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, E.G.J. Staring, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1998) 121.
- [2] W.R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Bredas, *Physics Reports* 319 (1999) 231-251
- [3] H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattrocchi, J. L. Bredas, R. Schenk, K. Miillen, *Synth. Met.* 59 (1993) 13.
- [4] G. Mao, J. E. Fischer, F. E. Karasz, M. J. Winokur, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 712.
- [5] W.R. Salaneck, I. Lundstrom, B. Ranby (Eds.), *Nobel Symposium in Chemistry: Conjugated Polymers and Related Materials; The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Oxford Sci., Oxford, 1993, p. 285.
- [6] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander, *Journ. Appl. Phys.* 89 (2001) 3804.
- [7] R. E. Gill, A. Meetsma, G. Hadziioannou, *Advanced Materials* 8 (3) 1996, 212.
- [8] H. J. Brouwer, V.V. Krasnikov, T.A. Pham, R.E. Gill, P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, *Chemical Physics* 227 (1998) 65.
- [9] D. Tsamouras, G. Palasantzas, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4528.
- [10] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, J. Nijs, R. Mertens, *Synthetic Metals* 122 (2001) 153.
- [11] W. Geens, D. Tsamouras, J. Poortmans, G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* 122 (2001) 191.
- [12] W. Geens, J. Poortmans, S. C. Jain, J. Nijs, R. Mertens, S. C. Veenstra, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61 (2000) 43.
- [13] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, *Thin Solid Films* 445 (2003) 342.
- [14] T. Osada, Th. Kugler, W. R. Salaneck, P. Bröms, *Synth. Metals* 96 (1998) 77.
- [15] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N.R. Armstrong, *Langmuir* 18 (2002) 450.
- [16] J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, *Journ.of Appl.Phys.*84 (1998) 6859.
- [17] J. S. Kim, B. Lagel, E. Moons, N. Johansson, I. D. Baikie, W. R. Salaneck, R. H. Friend, F. Cacialli, *Synth. Met.* 111 (2000) 311.
- [18] J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, *Journ. Appl. Phys.* 86 (1999) 2774.
- [19] C. Ganzorig, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 4211.
- [20] C. Ganzorig, K. J. Kwak, K. Yagi, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 272.
- [21] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 410.
- [22] T. Kugler, W. R. Salaneck, H. Rost, A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 391.
- [23] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W. R. Salaneck, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 121 (2001) 1.
- [24] Q. T. Le, F. Nuesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Y. L. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1357.

-
- [25] Q. T. Le, F. M. Avendano, E. W. Forsythe, L. Yan, Y. L. Gao, C. W. Tang, J. Vac. Sci. Technol. a-Vac. Surf. Films 17 (1999) 2314.
- [26] R. A. Hatton, M. R. Willis, M. A. Chesters, F. J. M. Rutten, D. Briggs, J. Mater. Chem. 13 (2003) 38.
- [27] V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P. J. Dobson, O. V. Salata, G. Beamson, R. G. Egdell, Journ. Appl. Phys. 88 (2000) 5180.
- [28] E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz, Y. L. Gao, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3948.
- [29] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, J. Appl. Phys. 87 (2000) 572.
- [30] K. L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz, S. L. Bernasek, J. Amer. Chem. Soc. 122 (2000) 1808.
- [31] E. L. Bruner, N. Koch, A. R. Span, S. L. Bernasek, A. Kahn, J. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 124 (2002) 3192.
- [32] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, J. Appl. Phys. 87(2000)295.
- [33] J. A. Chaney, P. E. Pehrsson, Appl. Surf. Sci. 180 (2001) 214.
- [34] J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, P. Lee, N. R. Armstrong, T. J. Marks, Adv. Mater. 13 (2001) 1476.
- [35] J. E. Malinsky, J. G. C. Veinot, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, P. Lee, A. G. Richter, A. L. Burin, M. A. Ratner, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, N. Peyghambarian, Chem. Mater. 14 (2002) 3054.
- [36] Y. H. Liau, N. F. Scherer, K. Rhodes, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3282.
- [37] R. Schlaf, H. Murata, Z. H. Kafafi, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 120 (2001) 149.
- [38] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A. M. Hor, H. Aziz, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2595.
- [39] F. Wünsch, J. -N. Chazalviel, F. Ozanam, P. Sigaud, O. Stéphan, Surf. Sci. 489 (2001) 191.
- [40] F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Quoc Toan Le, Yongli Gao, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 880.
- [41] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2699.
- [42] H. Peisert, T. Schwieger, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, Journ. Appl. Phys. 88 (2000) 1535.
- [43] Quoc Toan Le, F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Yongli Gao, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1357.
- [44] D. Briggs, *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [45] T. P. Nguyen, J. Ip, Appl. Surf. Sci. 195 (2002) 251.
- [46] V. Jiménez, A. Fernández, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe, Surf. Sci. 350 (1996) 123.
- [47] M. P. de Jong, D. P. L. Simons, M. A. Reijme, L. J. van IJzendoorn, A. W. Denier van der Gon, M. J. A. de Voigt, H. H. Brongersma, R. W. Gymer, Synth. Met. 110 (2000) 1.

-
- [48] C. S. Fang, F. M. Pan, W. S. Tse and S. R. Horng, Surface Science 211/212 (1989) 279
- [49] M. Logdlund and W. R. Salaneck, Surf. Sci. Spectra, 3 (4), 384 (1997).
- [50] M. Logdlund, W.R. Salaneck, F. Meyers, J.L. Bredas, G.A. Arbuckle, H.R. Friend, A.B. Holmes, G. Froyer, Macromolecules 26 (1993) 3815.
- [51] M. Fahlman, M. Logdlund, S. Stafstrom, W.R. Salaneck, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, K. Kaeriyama, Y. Sonoda, O. Lhost, F. Meyers, J. L. Bredas, Macromolecules 28 (1995) 1959.
- [52] O. Lhost, J. L. Bredas, J. Chem. Phys. 96 (1992) 5279.
- [53] Y. Park, V.-E. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, T. Wehrmeister, K. Mullen, Y. Gao, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2574.
- [54] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, J. Appl. Phys. 86 (1999) 1499.
- [55] N. Johansson, F. Cacialli, K. Z. Xing, G. Beamson, D. T. Clark, R. H. Friend, W. R. Salaneck, Synth. Met. 92 (1998) 207.
- [56] W. R. Salaneck, S. Stafstrom and J-L. Bredas, *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [57] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, J. Fink, Journ. Appl. Phys. 91 (2002) 4872.
- [58] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Adv. Mater. 11 (1999), 605.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Διεπιφάνεια Χρυσού - Ooct-OPV5

5.1 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Au

5.1.1 Εισαγωγή

Στις περισσότερες μελέτες της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με ανόργανα υλικά που έχουν γίνει με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα μέταλλα [1-36]. Η επιλογή των μεταλλικών υποστρωμάτων δεν είναι τυχαία: όπως είδαμε και στα προηγούμενα κεφάλαια τα μέταλλα χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρόδια στις συσκευές οργανικών. Συγκεκριμένα, στα OLEDs η διεπιφάνεια μετάλλου / οργανικού υμενίου ελέγχει την έγχυση ηλεκτρονίων και επομένως παίζει καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία τους [37,38]. Είναι επίσης σημαντικό το ότι υπάρχει προηγούμενη εμπειρία από μελέτες της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών ανόργανων ημιαγωγών / μετάλλων με

φασματοσκοπίες XPS και UPS, που βοηθά στην κατανόηση και εξήγηση των αποτελεσμάτων και στις περιπτώσεις των διεπιφανειών οργανικών / μετάλλων. Τέλος, δεν παρουσιάζεται συνήθως εκτεταμένη χημική αλληλεπίδραση ή διάχυση μεταξύ των μορίων του οργανικού και του υποστρώματος, δηλαδή οι σχηματιζόμενες διεπιφάνειες είναι ως επί το πλείστον «απότομες». Καθίσταται έτσι δυνατή η κατασκευή ενεργειακών διαγραμμάτων της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών αυτών.

Αυτό το μέρος της εργασίας ασχολείται με τη μελέτη της διεπιφάνειας που σχηματίζεται με απόθεση του ολιγομερούς Ooct-OPV5 σε έλασμα πολυκρυσταλλικού χρυσού, σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Η διεπιφάνεια Ooct-OPV5 / Au λειτουργεί σαν πρότυπο για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας ανάμεσα στο PPV και υποστρώματα αδρανών μετάλλων. Ο χρυσός είναι ένα αδρανές μέταλλο με αρκετά μεγάλο έργο εξόδου (~5.20 eV) που χρησιμοποιείται ευρέως σαν ηλεκτρόδιο σε συσκευές FETs. Βέβαια, σε τέτοιες συσκευές γίνεται συνήθως εξάχνωση του μετάλλου πάνω στο οργανικό υμένιο. Για αυτό το λόγο έγινε επιπλέον μελέτη της σταδιακής απόθεσης Au σε υμένιο του Ooct-OPV5. Τα αποτελέσματα από τη μελέτη αυτή παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5.2. Τέλος, στην παράγραφο 5.3 συγκρίνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των διεπιφανειών οργανικού / Au και Au / οργανικού.

5.1.2 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα έλασμα πολυκρυσταλλικού χρυσού καθαρότητας 99.999 %. Το έλασμα Au καθαρίστηκε στο θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος, με βομβαρδισμό με ιόντα Ar^+ (5 KeV, 7 μA) για αρκετές ώρες. Κατά τη διάρκεια της ιοντοβολής το έλασμα θερμαινόταν στους 673 K. Η καθαρότητα του υποστρώματος εξετάστηκε με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων. Στο θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος έγινε σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς από πηγή εξάχνωσης οργανικού που κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας (βλέπε παράγραφο 2.4.3.1). Η προετοιμασία της πηγής οργανικού πριν την απόθεση γίνονταν πάντα με τις ίδιες συνθήκες. Η θερμοκρασία απόθεσης

ρυθμίζονταν στους 260-265 °C και η πίεση του θαλάμου UHV κατά τη διάρκεια των αποθέσεων δεν ξεπερνούσε τα 8×10^{-8} mbar.

Σε κάθε στάδιο της απόθεσης λαμβάνονταν τα φάσματα XPS των ηλεκτρονίων καρδιάς και τα φάσματα UPS της ζώνης σθένους. Η λήψη μιας πλήρους σειράς φασμάτων XPS και UPS, υπερέβαινε κάθε φορά τη 1.30 ώρα. Στα πειράματα XPS χρησιμοποιήθηκε ως ακτινοβολία διέγερσης η γραμμή K α του Mg με ενέργεια 1253.6 eV. Τα φάσματα UPS ελήφθησαν με την γραμμή HeI με ενέργεια 21.2 eV. Οι μετρήσεις του έργου εξόδου με το UPS έγιναν με την εφαρμογή τάσης στο δείγμα ίσης με 12.28 V, προκειμένου να διαχωριστούν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια του δείγματος από αυτά του αναλύτη ηλεκτρονίων. Οι ενέργειες σύνδεσης (BE) των ηλεκτρονίων μετρήθηκαν βάσει της κορυφής Au4f_{7/2} του καθαρού ελάσματος του Au, στα 84.05 ± 0.05 eV. Η σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών του ολιγομερούς σε σχέση με το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων, προσδιορίστηκε με συνδυασμό των μετρήσεων XPS και UPS. Οι μετρήσεις του δυναμικού επαφής με τη μέθοδο του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin Probe) γινόταν αμέσως μετά την απόθεση του οργανικού και πριν την ακτινοβολία UV ή με ακτίνες – X. Οι μετρήσεις αυτές δίνουν επιπρόσθετα στοιχεία για τον καθορισμό της ηλεκτρονικής δομής στη διεπιφάνεια.

Η εκτίμηση της ποσότητας του ολιγομερούς που αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια έγινε από τα πειραματικά δεδομένα XPS. Το πάχος των υμενίων του οργανικού υπολογίστηκε λοιπόν από τις μεταβολές στην ένταση των κορυφών XPS των ηλεκτρονίων καρδιάς του ολιγομερούς (C1s) και του υποστρώματος (Au4f). Ο υπολογισμός αυτός έγινε με την υπόθεση στρωματικής ανάπτυξης του ολιγομερούς στα αρχικά στάδια της απόθεσής του.

5.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS

Οι μεταβολές που συμβαίνουν στην ενέργεια σύνδεσης (BE) και το πλάτος (FWHM) των κορυφών XPS καθώς αυξάνεται η ποσότητα του οργανικού στην επιφάνεια του χρυσού, μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τη χημική κατάσταση του αποθέματος και του υποστρώματος. Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS Au4f που ελήφθησαν κατά την

απόθεση του οργανικού στον Au. Η κορυφή XPS Au4f του καθαρού χρυσού φαίνεται στο κατώτερο φάσμα του σχήματος αυτού. Η κορυφή αυτή είναι διπλή εξαιτίας του φαινομένου σπιν – τροχιάς που εμφανίζεται σε όλες τις φωτοκορυφές με μη μηδενική τροχιακή στροφορμή. Οι κορυφές Au4f_{7/2} και Au4f_{5/2} βρίσκονται σε ενέργειες σύνδεσης 84.05 ± 0.05 eV και 87.70 ± 0.05 eV και έχουν πλάτος FWHM=1.65 eV [39]. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η ένταση της κορυφής XPS Au4f μειώνεται κατά τη διάρκεια των αποθέσεων, ενώ το σχήμα και η θέση της παραμένουν πρακτικά αμετάβλητα.

Σχήμα 5.1: Φάσματα της κορυφής XPS Au4f που ελήφθησαν κατά την απόθεση του Oct-OPV5 στο χρυσό.

Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS C1s του οργανικού ημιαγωγού, που ελήφθησαν κατά τη σταδιακή απόθεσή του πάνω στο υπόστρωμα. Τα φάσματα αυτά παρουσιάζονται κανονικοποιημένα ως προς αυτό που αντιστοιχεί σε πάχος οργανικού 8.5 nm, έτσι ώστε να είναι περισσότερο εμφανείς οι μεταβολές στο σχήμα και τη θέση της κορυφής. Η κορυφή XPS C1s παρουσιάζεται μετά από την απόθεση ποσότητας του

ολιγομερούς ίσης με 0.5 nm και η έντασή της αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια των αποθέσεων. Επιπλέον η κορυφή αυτή παρουσιάζει μία σταδιακή μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης, η οποία θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω.

Σχήμα 5.2: Η κανονικοποιημένη κορυφή XPS C1s του ολιγομερούς που λαμβάνεται κατά τη σταδιακή απόθεσή του πάνω στο καθαρό έλασμα χρυσού.

Το κατώτερο φάσμα του σχήματος 5.2 αντιστοιχεί στο καθαρό έλασμα του πολυκρυσταλλικού χρυσού. Η κορυφή C1s που εμφανίζεται μετά την πρώτη απόθεση του ολιγομερούς, παρουσιάζει μέγιστο περίπου στα 284.9 eV και έχει πλάτος FWHM=2.2 eV. Όπως φαίνεται από τα φάσματα που αντιστοιχούν σε καλύψεις 0.5 και 1.1 ML (1 ML $\cong$ 1 nm), στα πρώτα στάδια της απόθεσης η κορυφή C1s αποτελείται από τέσσερις συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 284.55 eV, 285.25 eV, 286.5 και 288.4 eV. Η συνιστώσα της κορυφής XPS C1s στα 288.4 eV έχει χαμηλή ένταση και δεν φαίνεται πλέον στα φάσματα XPS όταν το πάχος του ολιγομερούς ξεπεράσει το ένα μονόστρωμα. Καθώς αυξάνεται το πάχος του οργανικού, η κορυφή

XPS C1s παρουσιάζει μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης που φθάνει σε μία σταθερή τιμή για το παχύ υμένιο του οργανικού. Έτσι, για το υμένιο πάχους ~8.5 nm που φαίνεται στο ανώτερο φάσμα του σχήματος 5.2, η κορυφή XPS C1s αναλύεται σε τρεις συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 285.05 ± 0.05 eV (κύρια συζυγική αλυσίδα του Ooct-OPV5), 285.75 ± 0.05 eV (πλευρικές αλυσίδες $-\text{CH}_2-$) και 287.1 ± 0.05 eV (αιθερικές ομάδες, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$). Η σχετική αναλογία των τριών κορυφών είναι αντιπροσωπευτική της στοιχειομετρίας του μορίου του ολιγομερούς.

Σχήμα 5.3: Η κορυφή XPS O1s του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~8.5 nm.

Η κορυφή XPS O1s εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης ~532.7 eV και παρουσιάζει παρόμοια μετατόπιση με αυτή του C1s, αλλά έχει αισθητά χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της μικρής αναλογίας των ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα του ολιγομερούς (1 άτομο οξυγόνου προς 27 άτομα άνθρακα). Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι αποφεύγεται η λήψη μεγάλου αριθμού σαρώσεων της κορυφής αυτής, επειδή η παρατεταμένη ακτινοβολία μπορεί να επιφέρει μεταβολές στο οργανικό υμένιο. Η κορυφή λοιπόν αυτή «εμφανίζεται» μετά από απόθεση ~2 nm του οργανικού και παρουσιάζει παρόμοια μετατόπιση με αυτή του C1s κατά την ανάπτυξη του

οργανικού υμενίου. Για το υμένιο του Ooct-OPV5 πάχους ~ 8.5 nm, η κορυφή O1s φαίνεται στο σχήμα 5.3 και βρίσκεται σε $BE=533.2\pm 0.05$ eV, τιμή που συμφωνεί με βιβλιογραφικές τιμές για τους δεσμούς C-O-C [40].

Σχήμα 5.4: Μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης της κορυφής XPS C1s, συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς.

Οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή της. Η μετατόπιση της κορυφής XPS C1s συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4. Παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή δε μετατοπίζεται έως απόθεσης οργανικού πάχους ~ 0.7 nm, ενώ παρουσιάζει σημαντική μετατόπιση κατά ~ 0.35 μετά από απόθεση ~ 0.9 nm (που αντιστοιχεί σε ποσότητα του ολιγομερούς περίπου ίσης ένα μονόστρωμα). Η συνολική μετατόπιση της κορυφής είναι 0.50 ± 0.05 eV, ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ποσότητας του ολιγομερούς ~ 3.5 nm και παραμένει πρακτικά σταθερή έως απόθεσης ~ 14 nm. Όπως φαίνεται από το σχήμα, μετά από απόθεση ~ 14 nm του οργανικού υπάρχει μία επιπλέον μετατόπιση των φωτοκορυφών κατά ~ 0.15 eV.

Στα φάσματα UPS σημαντικές πληροφορίες εμπεριέχονται στις μεταβολές του σχήματος της ζώνης σθένους του υποστρώματος και του αποθέματος καθώς και στις μετατοπίσεις του κατώφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης που σχετίζονται με τις μεταβολές του έργου εξόδου της επιφάνειας. Στο σχήμα 5.5 (κεντρικό τμήμα) παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα UPS που ελήφθησαν κατά τη σταδιακή απόθεση του Ooct-OPV5 στο χρυσό. Στο δεξί τμήμα του σχήματος αυτού φαίνεται σε μεγέθυνση η ζώνη σθένους ενώ στο αριστερό παρουσιάζεται κανονικοποιημένη η περιοχή του κατώφλιού (cut-off) στις μεγάλες ενέργειες σύνδεσης. Στο κατώτερο φάσμα φαίνεται η ζώνη σθένους του χρυσού, όπου επικρατούν τα 5d τροχιακά του στα 2.8, 4.3 και 6.1 eV. Η μετάβαση του σχήματος της ζώνης σθένους από αυτό του καθαρού χρυσού σε αυτό του ολιγομερούς φαίνεται καθαρά στα επόμενα φάσματα. Στα πρώτα στάδια της απόθεσης, (μέχρι ~0.9 nm) τα χαρακτηριστικά του φάσματος UPS δεν αλλάζουν δραστικά, με μόνη εξαίρεση το κατώφλι στις μεγάλες BE που μετατοπίζεται σημαντικά προς μεγαλύτερες ενέργειες. Επιπλέον, μετά από απόθεση ποσότητας του ολιγομερούς ~0.9 nm -τιμή που αντιστοιχεί περίπου στο ένα μονόστρωμα του οργανικού- εμφανίζεται η κορυφή του ολιγομερούς στα ~8.4 eV. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής είναι μία ένδειξη ότι το ολιγομερές αναπτύσσεται σε στρώματα πάνω στην επιφάνεια του χρυσού. Βέβαια, στις χαμηλές καλύψεις του ολιγομερούς τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του δεν είναι εμφανή, εξαιτίας της εκπομπής από τα d- τροχιακά του χρυσού που παρουσιάζουν μεγάλη ένταση. Η ένταση στο επίπεδο Fermi καθώς και αυτή των κορυφών Au5d σταδιακά εξασθενεί και τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του χρυσού εξαφανίζονται πλήρως μετά από απόθεση ~3.5 nm του ολιγομερούς. Η ζώνη σθένους του Ooct-OPV5 είναι παρόμοια με αυτή του πολυμερούς PPV (βλέπε παράγραφο 4.4.1).

Παρατηρούμε ότι οι κορυφές της ζώνης σθένους του ολιγομερούς παρουσιάζουν μετατόπιση που είναι παρόμοια με αυτή των κορυφών XPS για τις αντίστοιχες καλύψεις του οργανικού. Συγκεκριμένα, όπως τονίζεται με βέλη, παρατηρείται μία συνολική μετατόπιση κατά 0.4 ± 0.1 eV στην κορυφή του οργανικού που βρίσκεται αρχικά σε $BE \approx 8.4$ eV. Η μετατόπιση αυτή συμφωνεί με τις μετατοπίσεις που παρατηρούνται στα φάσματα XPS για τα αντίστοιχα πάχη οργανικού, που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4. Φαίνεται λοιπόν ότι όλα τα ενεργειακά επίπεδα του ολιγομερούς μετατοπίζονται κατά τον ίδιο τρόπο.

Σχήμα 5.5: Εξέλιξη των φασμάτων UPS ($h\nu=21.2$ eV) της ζώνης σθένους κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο χρυσό. Η εμφάνιση της κορυφής UPS του ολιγομερούς στα ~ 8.4 eV τονίζεται με βέλη.

Από τα φάσματα UPS είναι δυνατός ο προσδιορισμός του έργου εξόδου και της θέσης του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ (υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους) του ολιγομερούς. Το έργο εξόδου της επιφάνειας υπολογίζεται με αφαίρεση του συνολικού εύρους κάθε φάσματος UPS (που μετρείται από το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων έως το κατώφλι υψηλής ενέργειας σύνδεσης) από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($h\nu=21.2$ eV). Το έργο εξόδου του ελάσματος του χρυσού βρέθηκε λοιπόν $\Phi_{\text{Au}} = 5.20 \pm 0.05$ eV. Από το φάσμα UPS που αντιστοιχεί σε πάχος οργανικού ~ 6 nm, το έργο εξόδου και το $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του ολιγομερούς βρέθηκαν στα 4.00 ± 0.05 eV και 1.45 ± 0.05 eV αντίστοιχα από το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων.

Σχήμα 5.6: Μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας του δείγματος συναρτήσει του πάχους του ολιγομερούς, όπως μετρήθηκε από τη φασματοσκοπία UPS και τις μετρήσεις του δυναμικού επαφής με Kelvin Probe.

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται οι μεταβολές του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης που μετρήθηκαν με το UPS και οι μεταβολές του δυναμικού επαφής που μετρήθηκαν με το Kelvin Probe, συναρτήσει του πάχους του ολιγομερούς. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η συνολική μετατόπιση στο UPS είναι 1.20 ± 0.05 eV. Η μετατόπιση αυτή εκφράζει την μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας του δείγματος κατά την απόθεση του οργανικού πάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα. Η τιμή του έργου εξόδου του ολιγομερούς λαμβάνεται μετά από απόθεση ~ 1 ML υλικού, επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη του ολιγομερούς σε στρώματα στην επιφάνεια του χρυσού. Η συνολική μεταβολή που βρίσκουμε στο CPD (1.22 ± 0.05 eV) είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτή που βρέθηκε από το UPS.

5.1.4 Συζήτηση και συμπεράσματα

Όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, η ανάλυση της κορυφής XPS C1s του οργανικού στα πρώτα στάδια της απόθεσής του πάνω στο έλασμα του χρυσού και έως ολοκλήρωσης του μονοστρώματος, μας δείχνει την εμφάνιση μίας επιπλέον συνιστώσας. Η συνιστώσα αυτή δεν υφίσταται πλέον στις μεγάλες καλύψεις του οργανικού και επομένως δεν μπορεί να αποδοθεί σε χημική μετατόπιση που είναι «εγγενής» στο υμένιο του ολιγομερούς, αλλά είναι μάλλον μία διεπιφανειακή κατάσταση [41]. Η διεπιφανειακή αυτή κατάσταση προκύπτει από τη χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του ολιγομερούς που πέφτουν αρχικά πάνω στην επιφάνεια και στο χρυσό. Η κορυφή αυτή βρίσκεται σε μεγάλη ενέργεια σύνδεσης, αντιπροσωπεύοντας άτομα άνθρακα που είναι θετικά φορτισμένα και επομένως δείχνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το οργανικό προς το μεταλλικό υπόστρωμα [4,8, 42]. Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε αυτή τη διαδικασία μεταφοράς φορτίου είναι πιθανότατα τα ασθενώς συνδεδεμένα π-συζυγιακά ηλεκτρόνια. Θα περίμενε ίσως κανείς ότι κατά την απόθεση των πρώτων μορίων του οργανικού, όπου και παρατηρείται η εμφάνιση διεπιφανειακής κατάστασης στην κορυφή XPS C1s του ολιγομερούς, να εμφανίζεται αντίστοιχα νέα κορυφή ή / και διαπλάτυνση των κορυφών του υποστρώματος. Η μη εμφάνιση τέτοιων ενδείξεων πιθανότατα οφείλεται στο μικρό αριθμό επιφανειακών ατόμων του χρυσού που επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση, που δεν είναι ικανός να προκαλέσει μεταβολή του σχήματος της κορυφής Au4f. Τέλος, στα φάσματα UPS, η ύπαρξη διεπιφανειακής αντίδρασης οδηγεί στη μεταβολή του σχήματος της ζώνης σθένους και τη δημιουργία νέων καταστάσεων σε αυτή. Όπως θα δούμε και στην επόμενη παράγραφο, ιδιαίτερα έντονες μεταβολές στο σχήμα της ζώνης παρατηρούνται κατά την απόθεση δραστικών μετάλλων σε οργανικά υμένια όπου συμβαίνει συνήθως εκτεταμένη διεπιφανειακή αντίδραση. Στην παρούσα περίπτωση, η αλληλεπίδραση των μορίων του οργανικού με το υπόστρωμα είναι ασθενής και η μεγάλη ένταση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του χρυσού δεν επιτρέπει την παρατήρηση κάποιας μεταβολής του σχήματός της που να μπορεί να αποδοθεί στη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση.

Για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/Au, θα πρέπει προηγουμένως να καθορίσουμε με σαφήνεια την προέλευση των μετατοπίσεων που μετρήθηκαν τόσο με τις φασματοσκοπίες XPS και UPS όσο και από τις μετρήσεις του δυναμικού επαφής. Η συνολική μετατόπιση των φωτοκορυφών και των κορυφών της ζώνης σθένους του οργανικού είναι ~ 0.5 eV. Η μετατόπιση αυτή ξεκινά μετά από απόθεση ~ 0.7 ML του οργανικού γίνεται ~ 0.35 eV στα ~ 1.1 ML και ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~ 3.5 ML του οργανικού. Η συνολική μεταβολή ωστόσο στο έργο εξόδου της επιφάνειας όπως μετράται τόσο με το UPS όσο και με το Kelvin Probe είναι ~ 1.2 eV.

Οι μετατοπίσεις που παρατηρούνται στις φωτοκορυφές του οργανικού μπορούν να αποδοθούν στην ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειάς του, σε φαινόμενα τελικής κατάστασης ή στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Οι μετατοπίσεις αυτές δεν είναι πάντα εύκολο να διαχωριστούν σαφώς. Παρακάτω επιχειρούμε μία αποσαφήνιση της προέλευσης των παρατηρούμενων μετατοπίσεων.

Όπως είδαμε και στην παράγραφο 3.3.1, η ηλεκτροστατική φόρτιση των υμενίων του οργανικού ημιαγωγού μετατοπίζει τα φάσματα XPS προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης. Στις πρώτες αποθέσεις του οργανικού στο χρυσό η ενέργεια σύνδεσης των φωτοκορυφών του οργανικού αυξάνει σταδιακά, αλλά σταθεροποιείται για πάχη οργανικού μεταξύ 4 και 14 nm. Η εμφάνιση πλατώ στις BE μας δείχνει ότι οι μετατοπίσεις που παρατηρούνται έως πάχους 14 nm δεν οφείλονται στην ηλεκτροστατική φόρτιση των υμενίων του οργανικού. Επιπλέον, η θέση των φωτοκορυφών του οργανικού σε αυτά τα πάχη είναι αυτή που αναμένεται από τη βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο υλικό και επιβεβαιώνεται και κατά την απόθεση του ίδιου οργανικού σε διάφορα άλλα αγώγιμα υποστρώματα (κεφάλαια 4, 6). Είναι αξιοσημείωτο ότι η ηλεκτροστατική φόρτιση των οργανικών υμενίων είναι συνάρτηση του πάχους τους και κατά συνέπεια δεν εξαρτάται από το υπόστρωμα. Αν υπάρχει λοιπόν φόρτιση, αυξανόμενου του πάχους του οργανικού θα παρουσιάζονται παρόμοιες μετατοπίσεις των φασμάτων του κατά την απόθεσή του σε διάφορα υποστρώματα. Όπως βλέπουμε όμως στα κεφάλαια 4, 6 και 7, οι μετατοπίσεις που συμβαίνουν στα αρχικά στάδια του σχηματισμού των διεπιφανειών του οργανικού με διάφορα υποστρώματα διαφέρουν από πείραμα σε πείραμα. Μπορούμε λοιπόν να

θεωρήσουμε με βεβαιότητα ότι κατά την απόθεση του οργανικού στον Au, η ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας του παχέως υμενίου του οργανικού ημιαγωγού συμβαίνει μετά από απόθεση ~ 14 nm του οργανικού, όπου παρατηρείται επιπλέον μετατόπιση των φωτοκορυφών προς μεγαλύτερες BE (βλέπε σχήμα 5.4).

Οι μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης εμφανίζονται κατά την απόθεση ημιαγωγικών υλικών σε αγώγιμο υποστρώματα και οφείλονται στην εντονότερη προάσπιση από το αγώγιμο υπόστρωμα των οπών που σχηματίζονται κατά το φωτοιονισμό στον οργανικό ημιαγωγό. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι μετατοπίσεις αυτές συμβαίνουν στα πρώτα στάδια του σχηματισμού των διεπιφανειών (έως ολοκλήρωσης του πρώτου μονοστρώματος του οργανικού). Οι μετατοπίσεις που οφείλονται στα φαινόμενα τελικής κατάστασης θα πρέπει σαφώς να διαχωρίζονται από μετατοπίσεις που οφείλονται στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών των ημιαγωγικών υλικών.

Εφόσον συμβαίνει προάσπιση των οπών του οργανικού ημιαγωγού από το αγώγιμο υπόστρωμα, θα μετατοπίζει τις φωτοκορυφές του ημιαγωγού προς μικρότερες BE στα αρχικά στάδια της απόθεσης. Όπως είδαμε και στην παράγραφο 3.3.3 οι μετατοπίσεις αυτές συμβαίνουν κυρίως έως ολοκλήρωσης του πρώτου μονοστρώματος του αποθέτη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4, στα πρώτα στάδια της απόθεσης του Ooct-OPV5 στο Au, η κορυφή του οργανικού βρίσκεται σε μικρές BE και παρουσιάζει μετατόπιση κατά ~ 0.35 eV προς μεγαλύτερες ενέργειες έως ολοκλήρωσης του μονοστρώματος. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να αποδοθεί λοιπόν σε φαινόμενα τελικής κατάστασης, εφόσον σε τόσο μικρές καλύψεις του οργανικού δεν υπάρχουν αρκετοί φορείς στον οργανικό ημιαγωγό για τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του.

Όπως είδαμε στην παράγραφο 3.3.3, εφόσον συμβαίνουν φαινόμενα τελικής κατάστασης κατά την απόθεση του οργανικού, οι μετατοπίσεις στην κινητική ενέργεια των κορυφών Auger αναμένονται να είναι τριπλάσιες από τις παρατηρούμενες μετατοπίσεις στις φωτοκορυφές. Οι κορυφές αυτές θα μπορούσαν λοιπόν να επιβεβαιώσουν την ύπαρξη ή μη μετατοπίσεων λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης στο οργανικό. Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα φάσματα XAES C(KLL) της καθαρής επιφάνειας του χρυσού και του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~ 8.5 nm. Από τα φάσματα αυτά είναι φανερό πως το σχήμα της κορυφής

Auger του αποθέτη είναι τέτοιο που δεν επιτρέπει την παρακολούθηση μετατοπίσεων της τάξεως των λίγων eV.

Σχήμα 5.7: Φάσματα XAES C(KLL) της καθαρής επιφάνειας του χρυσού και του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~8.5 nm.

Μετά τη συμπλήρωση του πρώτου μονοστρώματος του οργανικού, παρατηρείται μία επιπλέον μετατόπιση των φωτοκορυφών του προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης κατά ~0.15 eV. Η μετατόπιση αυτή ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~3.5 nm του οργανικού και μπορεί να αποδοθεί στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του (eV_b) κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Είναι λοιπόν $eV_b = 0.15 \pm 0.05$ eV. Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 3.3.4 η πυκνότητα φορέων (N_D) δίνεται από τη σχέση:

$$N_D = (2\epsilon_r \epsilon_0 V_0) / (e(w)^2)$$

Για το Oct-OPV5 ξέρουμε ότι $\epsilon_r=3$ [43]. Θεωρώντας λοιπόν ότι όλοι οι δότες φορέων είναι ενεργοί και για να συμβεί κάμψη των ζωνών της τάξεως των $eV_b = V_0 = 0.15$ eV το $w = 4 \times 10^{-7}$ cm, το N_D υπολογίζεται από την παραπάνω σχέση ίσο με $N_D \cong 8 \times 10^{18}$ cm⁻³. Η τιμή αυτή προσεγγίζει ικανοποιητικά την τιμή του N_D του Oct-OPV5 που έχει βρεθεί $N_D = 10^{17}$ cm⁻³. Η παρατηρούμενη απόκλιση στην πυκνότητα φορέων μπορεί να οφείλεται σε φορείς που προέρχονται από ακαθαρσίες ή / και σε φορείς που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των μορίων του οργανικού με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και δεν ανιχνεύονται με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων.

Η ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας του οργανικού εμφανίζεται συνήθως σε μικρότερες καλύψεις στα φάσματα UPS από ότι στα φάσματα XPS, εξαιτίας της μεγαλύτερης έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η ηλεκτροστατική φόρτιση μετατοπίζει τα φάσματα προς μεγαλύτερες BE και αλλάζει τη θέση των ενεργειακών ζωνών του οργανικού. Επιπλέον, μία μετατόπιση ολόκληρου του φάσματος UPS προς μεγαλύτερες BE προκαλεί και τη μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας, εφόσον αυξάνει το συνολικό εύρος του φάσματος που μετράται από το –σταθερό– επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων έως το κατώφλι της υψηλής BE. Οι μετρήσεις του δυναμικού επαφής με τη μέθοδο Kelvin Probe μπορούν να μας βοηθήσουν να κατανοήσουμε την προέλευση των παρατηρούμενων μετατοπίσεων. Επειδή στις μετρήσεις του δυναμικού επαφής με το Kelvin Probe δεν χρησιμοποιείται διεγείρουσα ακτινοβολία, δεν υπεισέρχονται μετατοπίσεις λόγω ηλεκτροστατικής φόρτισης [1]. Παρατηρούμε ότι κατά την απόθεση του οργανικού στον χρυσό, η συνολική μεταβολή του έργου εξόδου που μετράται με τις δύο τεχνικές είναι η ίδια (βλέπε σχήμα 5.6). Φαίνεται λοιπόν ότι η συνολική μεταβολή του έργου εξόδου που μετρήθηκε με το UPS δεν επηρεάζεται από φαινόμενα ηλεκτροστατικής φόρτισης.

Οι μετατοπίσεις του επιπέδου κενού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας εμπεριέχουν τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών και την ύπαρξη επιφανειακών διπόλων, εφόσον δεν υπάρχει ηλεκτροστατική φόρτιση. Στις μετρήσεις του δυναμικού επαφής με το Kelvin Probe οι μετατοπίσεις του επιπέδου κενού δεν επηρεάζονται από φαινόμενα τελικής κατάστασης [13,17]. Η αρχική (μέχρις συμπλήρωσης δύο μονοστρωμάτων) μετατόπιση κατά ~ 1 eV (σχήμα 5.6) οφείλεται

όπως θα δούμε παρακάτω στην ύπαρξη διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας. Η σταδιακή μετατόπιση κατά ~ 0.2 eV που παρατηρούμε ακολούθως, επιβεβαιώνει τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας.

Αμέσως μετά τη συμπλήρωση του πρώτου μονοστρώματος του οργανικού, το έργο εξόδου της επιφάνειας είναι πλέον αυτό του οργανικού υμενίου. Να παρατηρήσουμε εδώ ότι η διαφορά του έργου εξόδου των δύο υλικών είναι αρκετά μεγάλη (~ 1.2 eV) και αν έμενε ακάλυπτο μέρος της επιφάνειας του χρυσού, το έργο εξόδου θα ήταν αρκετά μεγαλύτερο. Φαίνεται λοιπόν ότι το ολιγομερές αναπτύσσεται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του χρυσού.

Ένα άλλο ζήτημα που συνήθως τίθεται σε τέτοιου είδους μελέτες είναι εφόσον και αν η μεταβολή της κάμψης των ζωνών θα πρέπει να λαμβάνεται ή όχι υπ' όψιν στην τιμή της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας. Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 3.3.5 η κατανομή των φορέων φορτίου στη μάζα των οργανικών είναι τέτοια, που αναμένεται να υπάρχει συνεισφορά της μεταβολής της κάμψης των ζωνών στη μετατόπιση του επιπέδου κενού, ακόμα και στα πρώτα στάδια του σχηματισμού της διεπιφάνειας. Η μεταβολή λοιπόν της κάμψης των ζωνών κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας συνεισφέρει και στη μετατόπιση του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης στο UPS. Η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα (eD) υπολογίζεται τότε με αφαίρεση του eV_b από τη συνολική μεταβολή του έργου εξόδου. Εφόσον λοιπόν η συνολική μεταβολή του έργου εξόδου είναι 1.20 eV, η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα θα είναι:

$$eD = 1.20 \text{ eV} - 0.15 \text{ eV} = 1.05 \pm 0.05 \text{ eV}$$

Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η τιμή αυτή είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με τις τιμές των eD που μετρώνται κατά την απόθεση του οργανικού σε άλλα υποστρώματα και θα δούμε εκτενέστερα στα επόμενα κεφάλαια.

Η προέλευση της αρχικής διπολικής στοιβάδας δεν είναι σαφής. Ένας από τους προτεινόμενους μηχανισμούς, που φαίνεται να συμφωνεί και με τα δικά μας αποτελέσματα, την αποδίδει σε διεπιφανειακές καταστάσεις που λειτουργούν σαν ενδιάμεσο στάδιο για τη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στο μέταλλο και το οργανικό υμένιο [44]. Η αδρανής φύση του χρυσού δε δικαιολογεί τέτοιου είδους

Η θέση των ενεργειακών ζωνών του παχέως υμενίου του οργανικού ($\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$, I_{olig} , θέσεις των φωτοκορυφών C1s, O1s) επιβεβαιώνεται όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια και από άλλα πειράματα απόθεσης του οργανικού σε διάφορα αγώγιμα και ημιαγώγιμα υποστρώματα. Το φράγμα για την έγχυση οπών στη διεπιφάνεια, $e\Phi_{\text{bh}}$, υπολογίζεται με αφαίρεση της τιμής του eV_{b} από την τιμή του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$. Είναι λοιπόν,

$$e\Phi_{\text{bh}} = 1.45 \text{ eV} - 0.15 \text{ eV} = 1.30 \pm 0.1 \text{ eV}$$

Η τιμή αυτή του φράγματος έγχυσης οπών είναι αρκετά μεγάλη συγκρινόμενη με τις τιμές που μετρώνται κατά την απόθεση του οργανικού σε άλλα υποστρώματα (κεφάλαια 4,6,7).

5.2 Μελέτη της διεπιφάνειας Au/Oct-OPV5

5.2.1 Εισαγωγή

Κατά την κατασκευή φωτονικών διατάξεων οργανικών, τα μεταλλικά ηλεκτρόδια αποτίθενται στα οργανικά υμένια. Η διαδικασία αυτή επιφέρει διάφορα προβλήματα στις διατάξεις αυτές. Έτσι, πολλές φορές συμβαίνει διάχυση των ατόμων του μετάλλου στα πρώτα στρώματα του οργανικού ή / και χημική αλληλεπίδρασή τους με τα άτομα του υποστρώματος [38,45-47]. Ο σχηματισμός διεπιφανειακών καταστάσεων στις επαφές μετάλλου / οργανικού έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία θέσεων μέσα στη συσκευή όπου ευνοείται η μη φωτοεκπομπός επανασύνδεση των φορέων (quenching sites), με άμεση συνέπεια την ελάττωση στην απόδοση της διάταξης.

Τα μέταλλα είναι κρυσταλλικά υλικά με μεγάλη πυκνότητα, ενώ τα οργανικά μόρια συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, σχηματίζοντας εν γένει ανοικτές δομές [48]. Κατά συνέπεια τα άμορφα υμένια πολυμερών / ολιγομερών εμφανίζουν εξαιρετικά μεγάλο ελεύθερο όγκο, που επιτρέπει στα άτομα του μετάλλου να διεισδύουν στα οργανικά υμένια και να σχηματίζουν ακόμα και συσσωματώματα μέσα σε αυτά. Τα πιο δραστικά μέταλλα (Na, Mg, Ca) αντιδρούν με τα πρώτα στρώματα των οργανικών υμενίων

δημιουργώντας ένα στρώμα που παρεμποδίζει την επιπλέον διάχυση του μετάλλου. Στην περίπτωση απόθεσης αδρανών μετάλλων (όπως ο Au, η Pt, ο Ag) σε οργανικά υμένια, όπου η αλληλεπίδραση μετάλλου-οργανικού είναι ασθενής σε σχέση με τις ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις μετάλλου-μέταλλου, παρατηρείται συνήθως η δημιουργία συσσωματωμάτων του μετάλλου μέσα στο οργανικό. Σε όλες τις περιπτώσεις πάντως η σχηματιζόμενη διεπιφάνεια δεν είναι απότομη, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η δημιουργία ενεργειακών διαγραμμάτων. Σε τέτοιες μελέτες οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων βοηθούν στην εύρεση της έκτασης της διάχυσης καθώς και του είδους της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα δύο υλικά [18,20,26,28,41,46-56]. Υπάρχουν βέβαια περιπτώσεις στις οποίες σχεδιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια και απλώς περιέχει μία περιοχή όπου συμβαίνει η διάχυση ή / και χημική αλληλεπίδραση.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της μελέτης της ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας που προκύπτει με απόθεση του ολιγομερούς Ooct-OPV5 σε υμένιο πολυκρυσταλλικού χρυσού. Σε αυτό το μέρος της εργασίας μελετήθηκε με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων η διεπιφάνεια που σχηματίζεται με σταδιακή εξάχνωση Au σε ένα υμένιο του ολιγομερούς Ooct-OPV5, πάχους ~5 nm σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Το τελικό πάχος του υμενίου του ολιγομερούς επαρκεί για την εμφάνιση των χαρακτηριστικών του στα φάσματα XPS και UPS καθώς επίσης και για την αποφυγή ηλεκτροστατικής φόρτισης, που συνήθως εμφανίζεται στα φάσματα UPS για υμένια του ολιγομερούς πάχους > 6 nm. Τέλος, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συγκρίνονται (βλέπε παράγραφο 5.3) με αυτά της απόθεσης του οργανικού σε έλασμα πολυκρυσταλλικού Au.

5.2.2 Πειραματική διαδικασία

Το υμένιο του ολιγομερούς που χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα στην παρούσα μελέτη είχε προηγουμένως αναπτυχθεί πάνω στο ITO (βλέπε κεφάλαιο 4). Η επιφάνεια του υμενίου αυτού χαρακτηρίστηκε με τις φασματοσκοπίες XPS και UPS. Η σταδιακή απόθεση του Au στο υμένιο του ολιγομερούς έγινε από πηγή εξάχνωσης μετάλλου που ήταν αναρτημένη στο θάλαμο προπαρασκευής του

δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα χρυσού καθαρότητας 99.999 %. Οι αποθέσεις του οργανικού ρυθμίστηκαν βάσει του χρόνου απόθεσης. Ο ρυθμός της απόθεσης ήταν σταθερός (~ 0.03 nm / min, $P \leq 10^{-8}$ mbar) και καθορίστηκε από την ανάπτυξη ενός υμενίου Au πάνω σε καθαρό έλασμα πολυκρυσταλλικού μολυβδενίου (Mo). Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι, για λόγους ευκολίας, στα πειραματικά αποτελέσματα και σχήματα χρησιμοποιήθηκαν οι όροι «ονομαστική» κάλυψη (nominal coverage) του Au και ποσότητα του χρυσού σε «ισοδύναμα» μονοστρώματα (ML). Οι δύο αυτοί όροι εκφράζουν την ποσότητα σε nm ή ML που έχει μετρηθεί βάσει του ρυθμού απόθεσης του Au πάνω στο Mo. Το πάχος ενός μονοστρώματος χρυσού θεωρούμε ότι αντιστοιχεί στο μέγεθος (d) του ατόμου του Au που υπολογίζεται από τον τύπο:

$$1000 \rho N d^3 = A \quad [57]$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του μετάλλου ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$), N ο αριθμός Avogadro και A το Ατομικό Βάρος του μετάλλου. Υπολογίζεται έτσι ότι το ένα (ισοδύναμο) ML Au αντιστοιχεί σε πάχος $d \cong 0.26$ nm Au. Έγιναν λοιπόν συνολικά 35 αποθέσεις Au στο υμένιο του οργανικού, μέχρι ονομαστικής κάλυψης ~ 18 nm ή ~ 70 ισοδύναμων ML.

Σε κάθε στάδιο της απόθεσης μελετήθηκε η σχηματιζόμενη διεπιφάνεια με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X και υπεριώδους (XPS, UPS). Στα πειράματα XPS χρησιμοποιήθηκε η γραμμή K α του Al με ενέργεια 1486.6 eV. Οι γωνιακές μετρήσεις XPS (angle resolved XPS) έγιναν με περιστροφή του δείγματος κατά $\theta=30^\circ$ (ή σε γωνία $\theta=30^\circ$ ως προς την κάθετο στην επιφάνεια). Τα φάσματα UPS ελήφθησαν με την γραμμή HeI ($h\nu=21.2$ eV). Πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι η λήψη μιας πλήρους σειράς φασμάτων XPS και UPS υπερέβαινε κάθε φορά τις 2 ώρες.

5.2.3 Πειραματικά αποτελέσματα XPS και UPS

Σχήμα 5.9: Εξέλιξη της κορυφής XPS C1s κατά την απόθεση του Au πάνω στο υμένιο του Oct-OPV5.

Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS C1s που ελήφθησαν κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Au / Oct-OPV5. Η κορυφή C1s του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~5 nm (κατώτερο φάσμα του σχήματος 5.9) αποτελείται από τρεις συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 285.05 ± 0.05 eV (κύρια συζυγιακή αλυσίδα του Oct-OPV5), 285.75 ± 0.05 eV (πλευρικές αλυσίδες $-\text{CH}_2-$) και 287.15 ± 0.05 eV (αιθερικές ομάδες, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$). Η σχετική αναλογία των τριών συνιστωσών συμφωνεί με τη στοιχειομετρία του μορίου του ολιγομερούς. Κατά την απόθεση του Au, παρατηρούμε μία μικρή αύξηση του λόγου της έντασης της κορυφής των $-\text{CH}_2-$ έναντι αυτής της κύριας αλυσίδας του υμενίου του Oct-OPV5. Φαίνεται λοιπόν ότι συμβαίνει μερική μετατροπή των

διπλών δεσμών του ολιγομερούς σε μονούς. Συμβαίνει επίσης μία σταδιακή μετατόπιση της κορυφής C1s του οργανικού προς μικρότερες BE, που θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω. Τέλος, δεν παρατηρείται η εμφάνιση νέων κορυφών που θα δικαιολογούσαν αντίδραση των ατόμων του Au με το ολιγομερές, σε συμφωνία με μελέτες απόθεσης χρυσού σε διάφορα άλλα οργανικά υλικά [38,47].

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.9, η κορυφή C1s του ολιγομερούς δεν εξαφανίζεται ούτε μετά από απόθεση ποσότητας Au ονομαστικής κάλυψης ~17 nm. Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων του άνθρακα μέσα στο χρυσό υπολογίζεται $\lambda_C^{Au}=1.87$ nm [57]. Εάν λοιπόν η απόθεση του μετάλλου συνέβαινε σε στρώματα, θα περίμενε κανείς η κορυφή του C1s να εξαφανιστεί μετά από απόθεση ποσότητας μετάλλου ίσης με $3 \lambda_C^{Au} = 5.6$ nm (βλ. παράγραφο 2.1.1).

Σχήμα 5.10: Η γεωμετρία της ανίχνευσης ηλεκτρονίων κατά τις γωνιακές μετρήσεις XPS. Θεωρούμε ότι το υμένιο του Au απλώνεται ομοιόμορφα πάνω στο οργανικό και δεν υπάρχει επιφανειακή διάχυση.

Όπως είδαμε και στην εισαγωγή, κατά την απόθεση αδρανών μετάλλων στην επιφάνεια οργανικών υμενίων συμβαίνει συνήθως διάχυση των ατόμων του μετάλλου. Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν συμβαίνει διάχυση των ατόμων του χρυσού κατά την απόθεσή του στο υμένιο του Ooct-OPV5, έγιναν γωνιακές μετρήσεις XPS σε κάθε στάδιο της απόθεσης. Ο τρόπος ανίχνευσης των

φωτοηλεκτρονίων κατά τις γωνιακές μετρήσεις XPS παρουσιάζεται στο σχήμα 5.10. Στο σχήμα αυτό, θεωρούμε ότι το υμένιο του Au απλώνεται ομοιόμορφα πάνω στο οργανικό και δεν υπάρχει επιφανειακή διάχυση. Η γωνία θ που παρουσιάζεται στο σχήμα είναι η γωνία εκπομπής (στην παρούσα περίπτωση $\theta=0^\circ$ ή $\theta=30^\circ$). Το μετρούμενο πάχος (d) σχετίζεται με το πάχος που μετράται για κανονική εκπομπή (d^0 , $\theta=0^\circ$) με τη σχέση:

$$d = d^0 \cos\theta$$

Στην περίπτωση λοιπόν κανονικής εκπομπής ($\theta=0^\circ$), $\cos 0^\circ=1$. Επειδή για όλες τις γωνίες $\theta>0^\circ$ ισχύει $\cos 0^\circ=1>\cos\theta$, το μετρούμενο πάχος στις γωνιακές μετρήσεις θα είναι μικρότερο από το πάχος που μετράμε για κανονική εκπομπή, δηλαδή οι γωνιακές μετρήσεις είναι πιο επιφανειακά ευαίσθητες.

Σχήμα 5.11: Λόγος των εντάσεων των κορυφών XPS Au4f και C1s (I_{Au4f}/I_{C1s}) συναρτήσει της ονομαστικής κάλυψης του Au, για γωνίες εκπομπής $\theta=0^\circ$ και $\theta=30^\circ$ ως προς την κάθετο στην επιφάνεια.

Στο σχήμα 5.11, απεικονίζεται ο λόγος των εντάσεων των κορυφών XPS Au4f και C1s (I_{Au4f}/I_{C1s}) συναρτήσει της ονομαστικής κάλυψης του Au, για γωνίες περιστροφής του δείγματος $\theta=0^\circ$ και $\theta=30^\circ$. Παρατηρούμε ότι ο λόγος των εντάσεων που μετρήθηκε σε $\theta=30^\circ$ είναι συνεχώς μικρότερος από αυτόν που μετρείται σε $\theta=0^\circ$. Αυτή είναι απόδειξη της εκτεταμένης διάχυσης των ατόμων του Au στο υμένιο του ολιγομερούς, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω.

Σχήμα 5.12: Η κανονικοποιημένη κορυφή XPS Au4f που λαμβάνεται κατά την απόθεση Au σε υμένιο του Ooct-OPV5.

Στο σχήμα 5.12 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS Au4f που ελήφθησαν κατά την απόθεση του Au στο υμένιο του Ooct-OPV5. Τα φάσματα αυτά παρουσιάζονται κανονικοποιημένα, για μεγαλύτερη ευκρίνεια στις μικρές καλύψεις. Η κορυφή XPS Au4f_{7/2} εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης ~84.75 eV και η έντασή της αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια των αποθέσεων. Είναι αξιοσημείωτο ότι τόσο η ενέργεια σύνδεσης όσο και το πλάτος της είναι μεγαλύτερα συγκρινόμενα με την κορυφή Au4f_{7/2} του μεταλλικού χρυσού.

Επιπλέον η κορυφή αυτή παρουσιάζει μία σταδιακή μετατόπιση προς μικρότερες BE κατά τη διάρκεια των αποθέσεων.

Στο σχήμα 5.13 απεικονίζεται η μεταβολή του πλάτους (FWHM) της κορυφής XPS Au4f_{7/2} συναρτήσει της ονομαστικής κάλυψης της επιφάνειας του οργανικού υμενίου. Το αρχικό πλάτος της κορυφής αυτής είναι $\sim 2.3 \pm 0.05$ eV ενώ μετά από απόθεση ~ 5 ισοδύναμων μονοστρωμάτων χρυσού γίνεται 1.9 ± 0.05 eV. Η τιμή αυτή συμφωνεί με το πλάτος ενός μεταλλικού ελάσματος Au που -μετρημένο με την ίδια ακτινοβολία διέγερσης (AlK α)- βρέθηκε 1.85 ± 0.05 eV.

Σχήμα 5.13: Μεταβολή του πλάτους της κορυφής XPS Au4f συναρτήσει της ονομαστικής κάλυψης του χρυσού.

Οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για το είδος των χημικών αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης των κορυφών XPS C1s και Au4f συναρτήσει της ονομαστικής κάλυψης του Au. Όπως φαίνεται από την κάτω καμπύλη του σχήματος 5.14, η κορυφή XPS Au4f_{7/2} μετατοπίζεται σταδιακά κατά 0.60 ± 0.05 eV προς μικρότερες ενέργειες σύνδεσης

κατά τη διάρκεια των αποθέσεων. Η μετατόπιση αυτή ολοκληρώνεται με απόθεση ~2 ισοδύναμων ML χρυσού.

Όσον αφορά τώρα τις μετατοπίσεις της φωτοκορυφής C1s (ανώτερη καμπύλη του σχήματος 5.14), στα πρώτα στάδια της απόθεσης (έως ~1 ισοδύναμο ML χρυσού) παρατηρούμε μία αύξηση της BE της κορυφής, κατά ~0.10 eV. Ακολούθως, καθώς αυξάνει η κάλυψη του Au, η κορυφή αυτή εμφανίζει σταδιακή μετατόπιση κατά 0.50 ± 0.05 eV προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή προς μικρότερες BE. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η μετατόπιση αυτή ολοκληρώνεται μετά από κάλυψη ~10 ισοδύναμων ML χρυσού.

Σχήμα 5.14: Μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης των κορυφών XPS C1s και Au4f συναρτήσει της ονομαστικής κάλυψης του Au.

Η κορυφή XPS O1s του υμενίου του ολιγομερούς (βλέπε σχήμα 4.8 σελ. 102) εμφανίζεται σε BE 533.3 ± 0.05 eV. Η κορυφή αυτή φαίνεται να μετατοπίζεται αρχικά προς μεγαλύτερες BE, όπως και η κορυφή του C1s. Η χαμηλή ένταση όμως της κορυφής O1s δεν μας επιτρέπει την παρατήρηση των μετατοπίσεων που συμβαίνουν

σε μεγαλύτερες καλύψεις του χρυσού πάνω στο οργανικό υμένιο. Μετά από απόθεση ~40 ισοδύναμων ML χρυσού, η κορυφή αυτή δεν φαίνεται πλέον στα φάσματα XPS. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι σε κάθε στάδιο της απόθεσης λαμβάνονταν και τα φάσματα XPS του υποστρώματος ITO (In3d, Sn3d) των οποίων το σχήμα και η θέση δεν μεταβάλλονταν αλλά η ένταση μειωνόταν σταδιακά κατά τη διάρκεια των αποθέσεων.

Σχήμα 5.15: Εξέλιξη των φασμάτων UPS της ζώνης σθένους που ελήφθησαν κατά την απόθεση του Au στο υμένιο του Oct-OPV5.

Στο σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η εξέλιξη κάποιων αντιπροσωπευτικών φασμάτων UPS της ζώνης σθένους, που ελήφθησαν κατά την απόθεση του Au στο υμένιο του Oct-OPV5. Η θέση του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ βρέθηκε από το φάσμα του καθαρού υμενίου του ολιγομερούς (κατώτερο φάσμα του σχήματος 5.15) στα 1.45 ± 0.05 eV. Παρατηρούμε ότι αμέσως μετά την πρώτη απόθεση του χρυσού, εξασθενίζουν τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του ολιγομερούς στα ~1.9 και 2.7 eV που

σχετίζονται με ηλεκτρόνια που βρίσκονται απεντοπισμένα στους βενζολικούς δακτυλίους και τις βινυλ-ομάδες. Το σχήμα των κορυφών στις μεγαλύτερες BE (~4.2, 6.8 και 8.9 eV) φαίνεται να επηρεάζεται μόνο μετά από απόθεση ~9.5 ισοδύναμων ML χρυσού. Επιπλέον, η πυκνότητα καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi, χαρακτηριστική του μεταλλικού Au, εμφανίζεται μόνο μετά από απόθεση ~5 ισοδύναμων ML χρυσού. Τα χαρακτηριστικά όμως της ζώνης σθένους του μεταλλικού Au (που φαίνεται για σύγκριση στο ανώτερο φάσμα του σχήματος 5.15) δε διακρίνονται καθαρά ούτε μετά από απόθεση ~70 ισοδύναμων ML χρυσού. Επιπλέον, ακόμα και σε μεγάλες καλύψεις του χρυσού υπάρχει στα φάσματα μία κορυφή στα ~8-10 eV, η οποία δεν υφίσταται στο φάσμα της ζώνης σθένους του μεταλλικού Au και οφείλεται σε χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του ολιγομερούς.

Σχήμα 5.16: Μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας του δείγματος που μετρήθηκε με τη φασματοσκοπία UPS, συναρτήσει του πάχους του ολιγομερούς.

Το έργο εξόδου της επιφάνειας υπολογίζεται με αφαίρεση του συνολικού εύρους κάθε φάσματος UPS (που μετρείται από το επίπεδο Fermi του αναλύτη έως το κατώφλι υψηλής ενέργειας σύνδεσης) από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($h\nu=21.2$ eV). Στο σχήμα 5.16 παρουσιάζονται οι μεταβολές του

κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης που μετρήθηκαν με το UPS, συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου Au. Το έργο εξόδου της επιφάνειας του ολιγομερούς βρέθηκε 4.00 ± 0.05 eV. Κατά την απόθεση ~ 0.2 ισοδύναμων ML χρυσού πάνω στο ολιγομερές παρατηρούμε μία μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας κατά ~ 0.35 eV που παραμένει σταθερή μέχρι απόθεσης ~ 0.7 ισοδύναμων ML χρυσού. Έπειτα παρατηρούμε μία σταδιακή αύξηση του έργου εξόδου κατά ~ 0.6 eV που ολοκληρώνεται στα ~ 5 ισοδύναμα ML χρυσού. Η τιμή του έργου εξόδου της επιφάνειας σταθεροποιείται στα ~ 4.25 eV έως απόθεσης ~ 30 ισοδύναμων ML χρυσού. Είναι αξιοσημείωτο ότι αυξανόμενης επιπλέον της ποσότητας του αποτιθέμενου Au, παρατηρούμε μία μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας κατά ~ 0.25 eV.

5.2.4 Συζήτηση και συμπεράσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι κατά την απόθεση χρυσού στο υμένιο του Oct-OPV5 συμβαίνει εκτεταμένη διάχυση των ατόμων του Au στο υμένιο του ολιγομερούς. Εάν συνέβαινε στρωματική απόθεση του χρυσού πάνω στο υμένιο του οργανικού, η κορυφή XPS C1s θα εξαφανιζόταν μετά από απόθεση ~ 5.6 nm Au. Η κορυφή αυτή φαίνεται όμως στα φάσματα XPS, ακόμα και μετά από απόθεση ποσότητας χρυσού ίσης με 17 nm. Η μεγάλη παρατηρούμενη απόκλιση μπορεί να οφείλεται στη διάχυση των ατόμων Au στο υμένιο του ολιγομερούς ή τη δημιουργία συσσωματωμάτων του μετάλλου στην επιφάνεια ή ακόμα και σε συνδυασμό των δύο αυτών φαινομένων. Οι γωνιακές μετρήσεις XPS επιβεβαιώνουν την εκτεταμένη διάχυση των ατόμων του μετάλλου στο οργανικό υμένιο. Όπως βλέπουμε στο σχήμα 5.11, στις γωνιακές μετρήσεις ($\theta=30^\circ$), ο λόγος των εντάσεων των κορυφών XPS του αποθέματος και του υποστρώματος είναι συνεχώς μικρότερος από αυτόν που μετράται σε κανονική εκπομπή. Αν δεν υπήρχε διάχυση θα αναμενόταν ο λόγος των εντάσεων να είναι μεγαλύτερος στη γωνιακή μέτρηση.

Η εκτεταμένη διάχυση των ατόμων του μετάλλου επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις UPS. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.15, τα χαρακτηριστικά του υμενίου του ολιγομερούς δεν εξαφανίζονται ακόμα και μετά από απόθεση ποσότητας χρυσού

ίσης με 70 ισοδύναμα ML. Επιπλέον, σε τόσο μεγάλες καλύψεις του μετάλλου δε διακρίνονται καθαρά τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του μεταλλικού χρυσού που παρουσιάζονται για σύγκριση στο ανώτερο φάσμα του σχήματος 5.15. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.16, το έργο εξόδου δεν λαμβάνει την τιμή του μεταλλικού χρυσού που έχει μετρηθεί στο σύστημά μας και έχει βρεθεί 5.20 ± 0.05 eV (βλέπε παράγραφο 5.1.3). Το έργο εξόδου που μετράται εδώ είναι η μέση τιμή του έργου εξόδου των σωματιδίων του χρυσού και του ολιγομερούς. Η τελική τιμή του έργου εξόδου (~ 4.10 eV) είναι πιο κοντά σε αυτή του ολιγομερούς παρά σε αυτή του μετάλλου, πράγμα που επίσης μας δείχνει εκτεταμένη διάχυση των ατόμων του μετάλλου στο υμένιο του ολιγομερούς.

Ας δούμε τώρα πώς κατανέμονται τα σωματίδια του χρυσού μέσα στη μάζα του οργανικού υμενίου. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.13, η κορυφή XPS $\text{Au}4f_{7/2}$ παρουσιάζει μία αρχική διαπλάτυνση κατά ~ 0.45 eV έως απόθεσης ~ 5 ισοδύναμων ML χρυσού. Η παρατηρούμενη αυτή αύξηση του πλάτους της κορυφής είναι χαρακτηριστική του μικρού μεγέθους και της ανομοιομορφίας στην κατανομή των σωματιδίων του Au [58]. Επιπλέον, η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής XPS $\text{Au}4f$ (κατώτερη καμπύλη του σχήματος 5.14) λαμβάνει πολύ γρήγορα την τιμή του μεταλλικού χρυσού. Τέλος, η πυκνότητα καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi - χαρακτηριστική του μεταλλικού Au- εμφανίζεται στα φάσματα UPS μετά από απόθεση ~ 5 ισοδύναμων ML χρυσού. Φαίνεται λοιπόν ότι τα σωματίδια του χρυσού αποκτούν μεταλλικές ιδιότητες μετά από απόθεση ~ 5 ισοδύναμων ML Au. Κατά την απόθεση λοιπόν του Au, τα άτομά του διαχέονται μέσα στη μάζα του οργανικού υλικού και σύντομα (μετά από απόθεση ~ 5 ισοδύναμων ML χρυσού) δημιουργούν αρκετά μεγάλα σωματίδια που έχουν μεταλλικές ιδιότητες. Είναι όμως αξιοσημείωτο ότι οι κορυφές της ζώνης σθένους του χρυσού αρχίζουν να εμφανίζονται στο UPS μετά από απόθεση ~ 10 ισοδύναμων ML χρυσού. Σε αυτή την περιοχή καλύψεων έχουν ολοκληρωθεί και οι μετατοπίσεις όλων των φωτοκορυφών (σχήμα 5.14). Φαίνεται λοιπόν ότι η ασθενής αλληλεπίδραση που συμβαίνει μεταξύ των μορίων του οργανικού και του χρυσού επιτρέπει στα μεταλλικά συσσωματώματα να βυθίζονται όλο και πιο βαθιά μέσα στη μάζα του οργανικού. Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε ότι το οργανικό συμπεριφέρεται σαν ένα «σφουγγάρι» που ρουφάει όλο και

περισσότερη ποσότητα μετάλλου. Ο κορεσμός της μάζας του οργανικού από χρυσό φαίνεται να επέρχεται μετά από την απόθεση ~10 ισοδύναμων ML χρυσού.

Οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών, των κορυφών της ζώνης σθένους καθώς και οι μεταβολές του έργου εξόδου κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Au/Oct-OPV5, μας δίνουν πληροφορίες για το είδος της ασθενούς διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης. Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι το σύστημα που μελετάμε είναι αρκετά περίπλοκο, εξαιτίας της εκτεταμένης διάχυσης των ατόμων του χρυσού. Έτσι η προέλευση των παρατηρούμενων μετατοπίσεων δεν μπορεί να γίνει με μεγάλη βεβαιότητα και μάλλον θα επιχειρηθεί μία ποιοτική ερμηνεία τους.

Σχήμα 5.17: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιούμε πειραματικά.

Κατά την απόθεση του χρυσού πάνω στο υμένιο του οργανικού, συμβαίνει μεταφορά φορτίου έτσι ώστε να επέλθει εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi των δύο υλικών. Από το σχήμα 5.15 βλέπουμε ότι μετά την απόθεση ~5 ισοδύναμων ML χρυσού, το επίπεδο Fermi του Au βρίσκεται στην ίδια θέση με αυτό του ITO και συνεπώς και με αυτό του αναλύτη ηλεκτρονίων. Θα έλεγε λοιπόν κανείς ότι το υπάρχει ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi κατά μήκος της ετεροεπαφής. Επιπλέον οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών και των κορυφών της ζώνης σθένους σχεδόν ολοκληρώνονται όπως είδαμε σε αυτή την περιοχή των αποθέσεων. Στο σχήμα 5.17 παρουσιάζεται μία σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιείται πειραματικά. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, επειδή τα άτομα του χρυσού διαχέονται μέσα στο υμένιο του οργανικού, είναι πιθανόν κάποια από αυτά να φθάνουν και στη διεπιφάνεια Oct-OPV5/ITO ή / και πάνω στη γείωση του δείγματος που βρίσκεται μεταξύ του οργανικού ημιαγωγού και του ITO. Επομένως, η

εκτεταμένη διάχυση των ατόμων του χρυσού στο υμένιο του οργανικού και η επαφή του με την επιφάνεια του ITO ή/και τη γείωση του δείγματος, οδηγεί στην εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi κατά μήκος της ετεροεπαφής.

Ας δούμε τώρα που οφείλονται οι επιμέρους μετατοπίσεις. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.14, η κορυφή XPS Au4f παρουσιάζει μία συνολική μετατόπιση κατά ~ 0.60 eV προς μικρότερες BE στα πρώτα στάδια της απόθεσης. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [59, 60], ότι τέτοιου είδους μετατοπίσεις οφείλονται σε συνδυασμό φαινομένων αρχικής και τελικής κατάστασης, επηρεάζονται δε από το σχήμα και το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων και από τη φύση του υποστρώματος.

Η ερμηνεία των μετατοπίσεων της κορυφής XPS C1s του οργανικού είναι αρκετά πιο περίπλοκη. Η αρχική αύξηση κατά ~ 0.1 eV που παρατηρούμε στην ενέργεια σύνδεσης της κορυφής XPS C1s, μπορεί να αποδοθεί σε μεταφορά ηλεκτρονίων από τα μόρια του ολιγομερούς προς τα άτομα του Au, που διαχέονται μέσα στη μάζα του οργανικού και παρουσιάζουν ηλεκτρονιακό έλλειμμα. Όπως φαίνεται από την μεταβολή στις σχετικές εντάσεις των συνιστωσών του άνθρακα (σχήμα 5.9) αλλά και από την εξασθένιση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους στα ~ 1.9 και 2.7 eV (σχήμα 5.15), τα ηλεκτρόνια του ολιγομερούς που σχετίζονται με αυτή τη μεταφορά φορτίου είναι τα χαλαρά συνδεδεμένα π-ηλεκτρόνια. Εξάλλου είναι γνωστό ότι αυτά τα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για την δραστική φύση των συζυγιακών ολιγομερών / πολυμερών [38]. Η αρχική απότομη μείωση του έργου εξόδου (σχήμα 5.16) ενισχύει την παραπάνω υπόθεση, εφόσον η μεταβολή του έργου εξόδου σχετίζεται γενικά με την ύπαρξη διεπιφανειακών δίπολων. Φαίνεται λοιπόν να σχηματίζονται αρχικά μέσα στη μάζα του οργανικού τοπικά δίπολα τα οποία είναι αρνητικά προς τη μεριά των ατόμων του χρυσού.

Καθώς αυξάνεται η ποσότητα του αποτιθέμενου χρυσού, παρατηρούμε σταδιακή μείωση στην ενέργεια σύνδεσης της κορυφής C1s κατά ~ 0.5 eV, που συμβαίνει κυρίως έως απόθεσης ~ 5 ισοδύναμων ML χρυσού. Παρόμοιες μετατοπίσεις εμφανίζονται στα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του ολιγομερούς στο UPS όπως φαίνεται από τις μετατοπίσεις της κορυφής του ολιγομερούς στα ~ 8.9 eV (σχήμα 5.15). Η ταυτόχρονη μετατόπιση των κορυφών της ζώνης σθένους και των επιπέδων καρδιάς μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα τελικής κατάστασης,

δηλαδή στην προάσπιση των οπών που σχηματίζονται στα άτομα του οργανικού από τα συσσωματώματα του Au που έχουν αποκτήσει πλέον μεταλλικές ιδιότητες.

Σχήμα 5.18: Εικόνα AFM της επιφάνειας του δείγματος που προκύπτει με απόθεση Au πάνω σε υμένιο του Ooct-OPV5.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.16, η τιμή του έργου εξόδου της επιφάνειας σταθεροποιείται στα ~ 4.25 eV, για καλύψεις από 5 έως 30 ισοδύναμα ML χρυσού. Ενώ θα περίμενε κανείς αυξανόμενης της ποσότητας του αποτιθέμενου χρυσού να αυξάνει το έργο εξόδου της επιφάνειας προσεγγίζοντας την τιμή του μεταλλικού χρυσού (~ 5.20 eV), για ονομαστικές καλύψεις >30 ML παρατηρείται μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας αυξανόμενης της κάλυψης του μετάλλου, καθώς είναι γνωστό [61] ότι οι πιο τραχείες επιφάνειες παρουσιάζουν χαμηλότερη τιμή του έργου εξόδου. Είναι δηλαδή πιθανό σε αυτές τις μεγάλες καλύψεις ο χρυσός να σχηματίζει συσσωματώματα και πάνω στην επιφάνεια του οργανικού. Για να επιβεβαιωθεί αυτό, μετά το τέλος του πειράματος ελήφθησαν εικόνες με Μικροσκόπιο Ατομικής

Δύναμης (AFM, Atomic Force Microscopy). Μία τέτοια εικόνα φαίνεται στο σχήμα 5.18. Παρατηρούμε ότι πραγματικά η επιφάνεια είναι τραχεία και υπάρχουν ανά τόπους μεγάλα μεταλλικά συσσωματώματα. Οι εικόνες αυτές επιβεβαιώνουν λοιπόν την υπόθεση μείωσης του έργου εξόδου λόγω αύξησης της επιφανειακής τραχύτητας. Η διεπιφανειακή αντίδραση μπορεί να εξαλειφθεί και το φράγμα για την έγχυση των οπών να μειωθεί με την παρεμβολή υμενίων υπέρλεπτων υμενίων αδρανών μονωτικών (SiO_2 , LiF , Al_2O_3 , MgO , KCl) στη διεπιφάνεια του Au με το οργανικό.

5.3

*Γενικά συμπεράσματα:**διεπιφάνειες Ooct-OPV5 /Au και Au / Ooct-OPV5*

Η σύγκριση της μελέτης των διεπιφανειών του χρυσού με το oligομερές οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η διεπιφάνεια που σχηματίζεται με απόθεση του οργανικού ημιαγωγού Ooct-OPV5 πάνω σε έλασμα πολυκρυσταλλικού χρυσού είναι απότομη, δηλαδή δεν υπάρχει εκτεταμένη χημική αντίδραση ή διάχυση. Επιπλέον, ο συνδυασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών XPS και UPS μας δείχνει ότι οργανικό αναπτύσσεται σε στρώματα πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου. Αντιθέτως, κατά την απόθεση του Au στο Ooct-OPV5 συμβαίνει η εκτεταμένη διάχυση των ατόμων του μετάλλου στο υμένιο του οργανικού και δημιουργία μεταλλικών συσσωματωμάτων μέσα σε αυτό. Είναι αξιοσημείωτο δε, ότι ακόμα και η απόθεση μεγάλων ποσοτήτων του μετάλλου δε δημιουργεί ένα μεταλλικό υμένιο πάνω στο οργανικό αλλά μεγάλα μεταλλικά συσσωματώματα πάνω στο ήδη κορεσμένο με μέταλλο οργανικό υμένιο.
- Οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών και των κορυφών της ζώνης σθένους μπορούν να καθοριστούν σαφώς κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 /Au. Αντιθέτως, η εκτεταμένη διάχυση που συμβαίνει κατά την απόθεση Au στο υμένιο του Ooct-OPV5, καθιστά το σύστημα περίπλοκο και την ερμηνεία των παρατηρούμενων μετατοπίσεων δύσκολη.
- Οι μετατοπίσεις που συμβαίνουν στο επίπεδο κενού κατά την απόθεση του οργανικού πάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα ολοκληρώνονται έως τη συμπλήρωση του πρώτου μονοστρώματος του αποθέτη. Κατά την απόθεση όμως του μετάλλου στο οργανικό υμένιο, οι μετατοπίσεις συμβαίνουν σε όλη τη διάρκεια των αποθέσεων και προς διάφορες κατευθύνσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο είδος των σχηματιζόμενων διεπιφανειών: κατά την απόθεση Ooct-OPV5 στο μέταλλο η σχηματιζόμενη διεπιφάνεια είναι απότομη ενώ κατά την αντίστροφη διαδικασία συμβαίνει εκτεταμένη διάχυση του μετάλλου στο οργανικό υμένιο. Η μη ομοιόμορφη κάλυψη του οργανικού

ευνοεί τη δημιουργία τοπικών διπόλων που συνεισφέρουν στις παρατηρούμενες μετατοπίσεις.

- Το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια Oct-OPV5 / Au καθορίζεται σαφώς με συνδυασμό των πειραματικών αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών XPS και UPS. Αντιθέτως, κατά την απόθεση Au στο Oct-OPV5, η εκτεταμένη διάχυση των μορίων του μετάλλου δεν επιτρέπει την κατασκευή ενεργειακού διαγράμματος της διεπιφάνειας αυτής.

Βιβλιογραφία

-
- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* 11 (1999) 605.
- [2] N. Johansson, F. Cacialli, K. Z. Xing, G. Beamson, D. T. Clark, R. H. Friend, W. R. Salaneck, *Synth. Metals* 92 (1998) 207.
- [3] S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 670.
- [4] R. Schlaf, C. D. Merritt, L. A. Crisafulli, Z. H. Kafafi, *Journ. Appl. Phys.* 86 (1999) 5678.
- [5] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 354.
- [6] I. G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn, *Organic Electronics* 1 (2000) 5.
- [7] P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, R. Schlaf, *Surf. Sci.* 459 (2000) 349.
- [8] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, C. D. Merritt, L. A. Crisafulli, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Surf. Sci.* 450 (2000) 142.
- [9] N. Papageorgiou, J. C. Mossoyan, M. Mossoyan-Deneux, G. Terzian, E. Janin, M. Göthelid, L. Giovanelli, J. M. Layet, G. Le Lay, *Appl. Surf. Sci.* 162-163 (2000) 178.
- [10] S. C. Veenstra, U. Stalmach, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou, H. T. Jonkman, A. Heeres, G. A. Sawatzky, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 2253.
- [11] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1825.
- [12] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, *Journ. Appl. Phys.* 88 (2000) 889.
- [13] H. Ishii, H. Oji, E. Ito, N. Hayashi, D. Yoshimura, K. Seki, *Journ. Lumin.* 87-89 (2000) 61.
- [14] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal, Jr., *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 181.
- [15] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Org. Electr.* 2 (2001) 97.
- [16] A. J. Mäkinen, I. G. Hill, T. Noda, Y. Shirota, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 670.
- [17] E. Ito, H. Oji, N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Appl. Surf. Sci.* 175-176 (2001) 407.
- [18] W. R. Salaneck, M. Lögdlund, M. Fahlman, G. Greczynski, Th. Kugler, *Mat. Sci. Engin. R* 34 (2001) 121.
- [19] R. Schlaf, C. D. Merritt, L. C. Picciolo, Z. H. Kafafi, *Journ. Appl. Phys.* 90 (2001) 1903.
- [20] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, H. Ishii *Thin Solid Films* 393 (2001) 298
- [21] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman and W.R. Salaneck. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 121 (2001) 1.
- [22] M. Tengelin-Nilsson, L. Ilver, J. Kanski, *Org. Electr.* 3 (2002) 73.
- [23] P. G. Schroeder, C. B. France, B. A. Parkinson, R. Schlaf, *Journ. Appl. Phys.* 91 (2002) 9095.
- [24] H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2400.
- [25] H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, *Surf. Sci.* 515 (2002) 491.
- [26] N. J. Watkins, L. Yan, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4384.
- [27] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, J. Fink, *Journ. Appl. Phys.* 91 (2002) 4872.
- [28] S. K. Sengupta, H. Ahn, J. E. Whitten *Surf. Sci.* 520 (2002) 207.

-
- [29] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N. R. Armstrong. *Langmuir* 18 (2002) 450.
- [30] J.E. Malinsky, J.G.C. Veinot, G.E. Jabbour, S.E. Shaheen, J.D. Anderson, P. Lee, A.G. Richter, A.L. Burin, M.A. Ratner, T.J. Marks, N.R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta and N. Peyghambarian. *Chem. Mater.* 14 (2002) 3054.
- [31] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, S. Scheinert, *Journ. Appl. Phys.* 93 (2003) 6084.
- [32] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, Th. Schmidt, *Journ. Appl. Phys.* 93 (2003) 9683.
- [33] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, *Thin Solid Films* 445 (2003) 342.
- [34] S. M. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* 50 (2003) 201.
- [35] T. M. Brown, F. Cacialli, *Journ. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 2694.
- [36] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, B. A. Parkinson, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 2253.
- [37] G. Hadziioannou, P. F. Van Hutten, *Semiconducting Polymers*, WILEY-VCH, (2000).
- [38] W. R. Salaneck, S. Stafstrom, J-L. Bredas, *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press (1996).
- [39] C. D. Wagner *et al.* *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation.
- [40] D. Briggs, *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [41] Y. Park, V.-E. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, T. Wehrmeister, K. Mullen, Y. Gao, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 2574.
- [42] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1499.
- [43] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander, *Journ. Appl. Phys.* 89 (2001) 3804.
- [44] K. Seki, E. Ito, H. Ishii, *Synthetic Metals* 91 (1997) 137.
- [45] L. S. Liao, L. F. Cheng, M. K. Fung, C. S. Lee, S. T. Lee, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. W. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 405.
- [46] S. Li, E. T. Kang, K. G. Neoh, Z. H. Ma, K. L. Tan, W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 181 (2001) 201.
- [47] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, *Phys. Rev. B* 54 (19) (1996) 13748.
- [48] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, *Journ. Appl. Phys.* 84 (1998) 3236.
- [49] L. J. Gerenser, K. E. Goppert-Berarducci, R. C. Baetzold, J. M. Pochan, *Journ. Chem. Phys.* 95 (1991) 4641.
- [50] P. Dannetun, M. Boman, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, C. Fredriksson, J. L. Brédas, R. Zamboni, C. Taliani, *Journ. Chem. Phys.* 99 (1993) 664.
- [51] Y. Hirose, C. I. Wu, V. Aristov, P. Soukiassian, A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* 113/114 (1997) 291.
- [52] S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1593.

-
- [53] F. Baier, F. V. Ludowig, A. Soukopp, C. Väterlein, J. Laubender, P. Bäuerle, M. Sokolowski, E. Umbach, *Opt. Mater.* 12 (1999) 285.
- [54] L. S. Liao, L. F. Cheng, M. K. Fung, C. S. Lee, S. T. Lee, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. W. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 405.
- [55] S. Li, E. T. Kang, K. G. Neoh, Z. H. Ma, K. L. Tan, *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 990.
- [56] H. Ahn, J. E. Whitten, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6565.
- [57] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd ed. (WILEY, New York, 1996).
- [58] T. T. P. Cheung, *Surf. Sci.* 140 (1984) 151.
- [59] Ch. Kuhrt, M. Harsdorff, *Surf. Sci.* 245 (1991) 173.
- [60] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 231.
- [61] Σ. Κέννου, «Σημειώσεις Επιστήμης Επιφανειών» Τμ. Χημ. Μηχανικών, Παν/στήμιο Πατρών, Πάτρα 1999.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111).

6.1 Εισαγωγή

Είναι γνωστό ότι οι ανόργανοι ημιαγωγοί (όπως το Si, GaAs, Ge) είναι τα βασικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στις συσκευές μικροηλεκτρονικής. Το πυρίτιο (Si) είναι ο πιο διαδεδομένος ημιαγωγός στη φύση, καθώς οι ενώσεις του απαρτίζουν το 25 % του φλοιού της γης. Χρησιμοποιείται ευρέως σε συσκευές μικροηλεκτρονικής γιατί είναι εφικτή η παραγωγή μονοκρυστάλλων του Si με καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.99999999 %, στην επιφάνειά του αναπτύσσεται θερμικά οξείδιο υψηλής ποιότητας και οι ηλεκτρονικές ιδιότητές του ρυθμίζονται εύκολα με την υποκατάσταση μικρού κλάσματος των ατόμων του πλέγματός του από άλλα στοιχεία. Το πυρίτιο είναι λοιπόν το πιο μελετημένο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και η τεχνολογία του πυριτίου είναι αυτή τη στιγμή η πιο προηγμένη τεχνολογία ημιαγωγού [1].

Η εξέλιξη της τεχνολογίας επιτάσσει την παρασκευή συσκευών με όλο και πιο μικρές διαστάσεις. Η νανοτεχνολογία είναι μία ραγδαία αναπτυσσόμενη επιστήμη που ασχολείται με τη μελέτη υλικών που έχουν διαστάσεις της τάξεως των nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Όσον αφορά τις συσκευές μικροηλεκτρονικής, προβλέπεται ότι μέχρι το 2014 οι

πλευρικές τους διαστάσεις θα φθάσουν τα 35 nm ενώ το ύψος τους θα είναι ακόμα μικρότερο [2]. Η ανάγκη για το πακετάρισμα όλο και περισσότερων τρανζίστορς σε πολύ μικρό χώρο (ήδη ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα μπορεί να περιέχει ένα δισεκατομμύριο τρανζίστορς σε τσιπάκια μικρότερα από 1 in² [3,4]) οδήγησε στην ενσωμάτωση των μοριακών υλικών στην τεχνολογία του πυριτίου [5, 6]. Το πυρίτιο δε χρησιμοποιείται μόνο στα τρανζίστορς: στις συσκευές OLEDs έχει επίσης προταθεί η αντικατάσταση του ITO από το Si. Έχει λοιπόν βρεθεί με ηλεκτρικές μετρήσεις σε πρότυπες συσκευές, ότι η αντικατάσταση αυτή επιφέρει βελτίωση στην απόδοσή τους παρακάμπτοντας προβλήματα όπως η διάχυση O και In από το ITO στα οργανικά υμένια, τα μεγάλα φράγματα έγχυσης φορέων κτλ [7,8].

Αν και έχουν γίνει πολλές μελέτες της ηλεκτρονικής δομής διεπιφανειών οργανικού / μετάλλου με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων (βλέπε υποκεφάλαιο 5.1.1), οι διεπιφάνειες οργανικού / ανόργανου ημιαγωγού δεν έχουν ακόμα διερευνηθεί εκτενώς [9-19]. Το πυρίτιο είναι ένα ιδανικό υπόστρωμα για τη μελέτη τέτοιων διεπιφανειών, καθώς υπάρχει μεγάλη τεχνογνωσία όσον αφορά την κατεργασία της επιφάνειάς του και επιπλέον έχουν μελετηθεί ευρέως οι διεπιφάνειές του με διάφορα ανόργανα υλικά.

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάμε τη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μετά από απόθεση του ολιγομερούς Oct-OPV5 στην επιφάνεια του Si(111), σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Στην παράγραφο 6.2 παρατίθεται μία σύντομη περιγραφή της επιφάνειας Si (111) που χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα στην παρούσα μελέτη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της επίδρασης του τύπου των προσμίξεων στα ενεργειακά διαγράμματα των ζωνών στις διεπιφάνειες του οργανικού με ημιαγώγιμα υποστρώματα. Για αυτό το λόγο, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα κρύσταλλοι πυριτίου με προσμίξεις τύπου -N (βλέπε υποκεφάλαιο 6.4 [21]) και -P (βλέπε υποκεφάλαιο 6.5). Η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής στη διεπιφάνεια του οργανικού με τα δύο υποστρώματα γίνεται με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων. Τέλος, στην παράγραφο 6.6 συζητούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των σχηματιζόμενων διεπιφανειών.

6.2 Η επιφάνεια *Si(111)*.

Το πυρίτιο κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα με τη δομή του αδάμαντα και πλεγματική σταθερά $a=5.42 \text{ \AA}$. Η κρυσταλλική δομή του πυριτίου παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1. Στο σχήμα 6.2 φαίνεται μία τομή του κρυστάλλου κατά τη διεύθυνση (111) [22]. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η τομή της επιφάνειας δημιουργεί ακόρεστους δεσμούς στα επιφανειακά άτομα, καθιστώντας την ασταθή. Προκειμένου να ελαττωθεί η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια, συμβαίνει αναδιοργάνωση των ατόμων της επιφάνειας. Η πιο σταθερή αναδόμηση στην περίπτωση της επιφάνειας *Si(111)*, είναι η 7×7 .

Σχήμα 6.1: Η κρυσταλλική δομή του πυριτίου [22].

Σχήμα 6.2: Η διάταξη των ατόμων του πυριτίου κατά τη διεύθυνση (111) [22].

Η θεμελιώδης κυψελίδα της επιφάνειας Si(111) 7x7 αποτελείται από δύο τριγωνικές μονάδες οι οποίες είναι καθ' όλα όμοιες εκτός από μία δομική ατέλεια σε μία από αυτές [23]. Η ακολουθία των ατομικών επιπέδων στη δεξιά τριγωνική μονάδα είναι κανονική ενώ μία δομική ατέλεια εμφανίζεται μεταξύ των δύο τελικών ατομικών επιπέδων στην αριστερή μονάδα. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής 7x7 αποτελείται από 49 άτομα που βρίσκονται όλα στο πρώτο επιφανειακό επίπεδο. Η αναδομημένη επιφάνεια Si(111)-7x7 περιγράφεται από το μοντέλο DAS (Dimer-Adatom-Stacking fault) που προτάθηκε από τους Takayanagi *et al.* [24]. Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζονται η κάτοψη και η πλάγια όψη της επιφάνειας, σύμφωνα με το μοντέλο DAS. Στο μοντέλο αυτό θεωρείται ότι σχηματίζονται διμερή Si-Si με αποτέλεσμα να υπάρχουν στο πρώτο επιφανειακό επίπεδο μόνο 42 άτομα. Από αυτά τα 36 είναι κορεσμένα και τα 6 ακόρεστα. Καθένα όμως από τα 12 μεμονωμένα άτομα έχει επίσης έναν ακόρεστο δεσμό και κάθε γωνιακό άτομο (είτε είναι κενή θέση είτε όχι) συνεισφέρει έναν ακόρεστο δεσμό ανά μοναδιαία κυψελίδα. Έτσι τελικά ο αριθμός των ακόρεστων δεσμών μειώνεται από 49 σε 19.

Σχήμα 6.3: Το μοντέλο DAS (Dimer-Adatom-Stacking) της αναδομημένης επιφάνειας Si(111) (7x7).

6.3 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111).

6.3.1 Πειραματική διαδικασία

Οι κρύσταλλοι του Si(111) με προσμίξεις τύπου-N και -P που χρησιμοποιήθηκαν σαν υποστρώματα είχαν ειδική αντίσταση 1-2 Ohm·cm και 11-22 Ohm·cm αντίστοιχα. Τα υποστρώματα καθαρίστηκαν με χημική κατεργασία ex-situ με τη μέθοδο Shiraki [25] και με κύκλους ιοντοβολής και θέρμανσης (1100 K) στο θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος. Ακολούθησε ψύξη των κρυστάλλων με σταθερό ρυθμό (~2 K/sec). Η καθαρότητα των κρυστάλλων εξετάστηκε με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων.

Έγινε σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς (συνολικά 14 αποθέσεις) και παρασκευάστηκαν υμένια του Ooct-OPV5 συνολικού πάχους ~15 nm στις καθαρές επιφάνειες του Si. Σε κάθε στάδιο της απόθεσης λαμβάνονταν τα φάσματα XPS των ηλεκτρονίων καρδιάς και τα φάσματα UPS της ζώνης σθένους. Για τις μετρήσεις XPS κατά την απόθεση του οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου-N και -P χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία διέγερσης με ενέργεια 1253.6 eV (MgKα) και 1486.6 eV (AlKα) αντίστοιχα. Για τις μετρήσεις UPS χρησιμοποιήθηκε η γραμμή HeI με ενέργεια 21.2 eV.

6.4 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111) (Si τύπου-N)

6.4.1 Αποτελέσματα XPS, UPS

Η καταγραφή των μεταβολών των φασμάτων XPS και UPS καθώς αυξάνεται η ποσότητα του οργανικού στην επιφάνεια, μας δίνει στοιχεία για τη χημική κατάσταση του αποθέματος και του υποστρώματος. Σε ένα φάσμα XPS σημαντικές πληροφορίες εμπεριέχονται στις μεταβολές της ενέργειας σύνδεσης (BE) και του πλάτους (FWHM) των κορυφών. Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα XPS της κορυφής Si2p του υποστρώματος, που λαμβάνονται αυξανόμενης της ποσότητας του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Όλες οι

κορυφές αναλύονται σε δύο συνιστώσες μετά από αφαίρεση του υποβάθρου με τη μέθοδο Shirley. Το κατώτερο φάσμα του σχήματος αυτού αντιστοιχεί στην κορυφή XPS Si2p του καθαρού Si. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η κορυφή αυτή αναλύεται σε δύο επιμέρους συνιστώσες. Η κύρια κορυφή εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 99.5 ± 0.05 eV και έχει πλάτος FWHM=1.65 eV. Η συνιστώσα της κορυφής Si2p που εμφανίζεται σε BE= 101.3 ± 0.05 eV (FWHM=2 eV), έχει αισθητά χαμηλότερη ένταση (~10 %) από την κύρια κορυφή του πυριτίου και προέρχεται από ακαθαρσίες (SiO_x ή SiC_x) που είναι ισχυρά προσροφημένες στην επιφάνεια του Si. Η ύπαρξη ακαθαρσιών SiC_x μπορεί να αποκλεισθεί εφόσον δεν ανιχνεύεται άνθρακας στην κορυφή C1s του καθαρού υποστρώματος (βλέπε κατώτερο φάσμα του σχήματος 6.5), ενώ αντίθετα ανιχνεύονται ίχνη οξυγόνου στην κορυφή O1s. Με ποσοτική ανάλυση -βάσει του λόγου των εντάσεων της κορυφής O1s των ακαθαρσιών και της κορυφής του Si2p- υπολογίζεται ότι οι ακαθαρσίες αποτελούν μόνο το 14% ενός μονοστρώματος.

Σχήμα 6.4: Η εξέλιξη της κορυφής XPS Si2p κατά την απόθεση του Oct-OPV5 στο Si(111) με προσμίξεις τύπου N.

Κατά την απόθεση του οργανικού πάνω στο πυρίτιο, παρατηρούμε ότι η ένταση της κορυφής XPS Si2p μειώνεται σταδιακά. Η αναλογία των εντάσεων και το πλάτος των δύο συνιστωσών της κορυφής αυτής παραμένουν όμως πρακτικά σταθερά. Επιπλέον, δεν εμφανίζονται νέες κορυφές και επομένως δεν φαίνεται να υπάρχει χημική αλληλεπίδραση του υποστρώματος με το ολιγομερές. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων η κορυφή Si2p μετατοπίζεται σταδιακά κατά 0.2 eV προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω.

Σχήμα 6.5: Η εξέλιξη της κορυφής XPS C1s κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο Si(111) με προσμίξεις τύπου N.

Μετά την πρώτη απόθεση του ολιγομερούς στην καθαρή επιφάνεια του Si, εμφανίζεται η κορυφή XPS C1s του ολιγομερούς, της οποίας η ένταση αυξάνει αυξανόμενης της ποσότητας του αποτιθέμενου οργανικού. Στο σχήμα 6.5 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής αυτής καθώς αυξάνεται η ποσότητα του ολιγομερούς. Τα φάσματα XPS παρουσιάζονται κανονικοποιημένα για μεγαλύτερη ευκρίνεια στις μικρές καλύψεις. Το κατώτερο φάσμα αντιστοιχεί στο καθαρό πυρίτιο. Σε όλες τις καλύψεις του οργανικού, η

κορυφή C1s αναλύεται σε τρεις συνιστώσες που αποδίδονται στα επιμέρους τμήματα του μορίου του ολιγομερούς. Η ανάλυση δείχνει ότι δεν υπάρχει συνιστώσα της κορυφής C1s που να οφείλεται σε διεπιφανειακή κατάσταση λόγω αλληλεπίδρασης του μορίου με το υπόστρωμα. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σταδιακά προς μεγαλύτερες BE, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω. Μετά από απόθεση ~10 nm του ολιγομερούς, οι ενέργειες σύνδεσης των τριών συνιστωσών είναι 285.05 (κύρια αλυσίδα του ολιγομερούς), 285.75 (πλευρικές αλυσίδες: -CH₂) και 287.15 eV (αιθερικές ομάδες: -C-O-C-). Η αναλογία των εντάσεων των κορυφών αυτών είναι αντιπροσωπευτική της στοιχειομετρίας του ολιγομερούς.

Σχήμα 6.6: Η γραφική παράσταση του FWHM της κορυφής C1s συναρτήσει του πάχους του Oct-OPV5.

Η εξάρτηση του πλάτους (FWHM) της κορυφής XPS C1s από το πάχος του αποτιθέμενου ολιγομερούς παρουσιάζεται στο σχήμα 6.6. Παρατηρούμε ότι το πλάτος της κορυφής αυτής είναι αρχικά ~2.1 eV, ενώ σταδιακά μειώνεται και λαμβάνει την τελική του τιμή (1.80 ± 0.05 eV) μετά από απόθεση περίπου 4 nm του οργανικού. Η αρχική αύξηση του πλάτους της φωτοκορυφής αυτής οφείλεται εν μέρει στο ότι στις μικρές καλύψεις τα σωματίδια του οργανικού δεν έχουν ακόμα αποκτήσει τα χαρακτηριστικά του υλικού. Άλλωστε, για τον ίδιο λόγο, η αναλογία

των συνιστωσών της κορυφής αυτής διαταράσσεται σε μικρές καλύψεις του οργανικού σε σχέση με αυτή στο παχύ υμένιο (βλέπε π.χ. το φάσμα Ooct-OPV5 (~0.5 nm) /Si στο σχήμα 6.5). Η παρατηρούμενη αύξηση του πλάτους της κορυφής θα συζητηθεί εκτενέστερα αργότερα.

Η κορυφή XPS O1s του ολιγομερούς έχει αισθητά χαμηλότερη ένταση από αυτή του C1s λόγω της μικρής αναλογίας των ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα του ολιγομερούς (1 άτομο οξυγόνου προς 27 άτομα άνθρακα). Η κορυφή αυτή «εμφανίζεται» μετά από απόθεση ~2 nm του οργανικού. Όπως φαίνεται παρακάτω, η κορυφή O1s παρουσιάζει παρόμοια μετατόπιση με αυτή του C1s κατά την ανάπτυξη του οργανικού υμενίου. Για υμένιο του ολιγομερούς πάχους ~10 nm, η κορυφή αυτή (σχήμα 6.7) έχει πλάτος 1.80 ± 0.05 eV και βρίσκεται σε ενέργεια σύνδεσης ~533.3 eV τιμή που συμφωνεί τιμές για τους δεσμούς C-O-C από τη βιβλιογραφία [26].

Σχήμα 6.7: Κορυφή O1s του υμενίου του Ooct-OPV5 πάχους ~10 nm.

Οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για το είδος των αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Οι μετατοπίσεις της κορυφής Si2p του υποστρώματος καθώς και των κορυφών C1s και O1s του οργανικού συναρτήσκει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς,

παρουσιάζονται στο σχήμα 6.8. Όσον αφορά το υπόστρωμα, στα πρώτα στάδια της απόθεσης και μέχρι να συμπληρωθεί το πρώτο μονόστρωμα του ολιγομερούς, η κορυφή Si2p δεν παρουσιάζει μετατόπιση. Ακολούθως, η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σταδιακά προς μεγαλύτερες BE κατά ~ 0.20 eV. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, η μετατόπιση της κορυφής του υποστρώματος ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~ 8 nm του ολιγομερούς. Η κορυφή C1s του ολιγομερούς παρουσιάζει σταδιακή μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης που φθάνει τα ~ 0.45 eV μετά από απόθεση οργανικού πάχους ~ 8 nm και στη συνέχεια παραμένει πρακτικά σταθερή έως τα ~ 15 nm. Η κορυφή XPS O1s εμφανίζεται όπως είπαμε μετά από απόθεση περίπου 2 ML του οργανικού. Θεωρώντας ότι η ήδη υπάρχουσα μετατόπιση της κορυφής αυτής είναι αντίστοιχη με αυτή του C1s, ταυτίζουμε τα σημεία των καμπυλών της μετατόπισης της BE των φωτοκορυφών, για πάχος ολιγομερούς 2 nm. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η κορυφή O1s παρουσιάζει παρόμοια μετατόπιση με αυτή του C1s, μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

Σχήμα 6.8: Μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης των φωτοκορυφών C1s, O1s και Si2p συναρτήσει του πάχους του Ooct-OPV5.

Σχήμα 6.9: Εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111) (με προσμίξεις τύπου-N). Στο ένθετο παρουσιάζεται ο τρόπος εύρεσης του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του ολιγομερούς.

Στο σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά τη διάρκεια των αποθέσεων. Στο δεξί τμήμα του σχήματος 6.9 φαίνεται σε μεγέθυνση η ζώνη σθένους ενώ στο αριστερό παρουσιάζεται κανονικοποιημένη η περιοχή του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης. Το κατώτερο φάσμα του σχήματος 6.9 αντιστοιχεί στη ζώνη σθένους του καθαρού Si. Όπως φαίνεται σε μεγέθυνση στα δεξιά, κοντά στο επίπεδο Fermi εμφανίζονται τρεις επιφανειακές καταστάσεις *a*, *b*, *c* με ενέργειες σύνδεσης 1.9, 0.9 και 0.4 eV αντίστοιχα. Οι επιφανειακές αυτές καταστάσεις είναι χαρακτηριστικές της 7x7 αναδομημένης επιφάνειας του πυριτίου. Η επιφανειακή κατάσταση *c* που βρίσκεται κοντά στο επίπεδο Fermi (E_F) του αναλύτη (που σε αυτή την περίπτωση ταυτίζεται με το E_F του πυριτίου), δείχνει το μεταλλικό χαρακτήρα της 7x7 αναδομημένης επιφάνειας του Si(111). Οι κορυφές στα ~4 και 7.5 eV από το E_F , οφείλονται στα sp^3 υβριδικά τροχιακά [27]. Μετά την απόθεση ~0.5 nm του ολιγομερούς, οι επιφανειακές καταστάσεις εξαφανίζονται. Επίσης, αμέσως μετά την πρώτη απόθεση (~0.4 nm) εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του οργανικού που βρίσκονται σε μεγάλες BE (>3 eV), ενισχύοντας τη θεώρηση της ανάπτυξης του οργανικού σε στρώματα πάνω στο

υπόστρωμα. Η κορυφή του HOMO του οργανικού εμφανίζεται μετά από απόθεση ~ 1 ML του οργανικού. Η ένταση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του οργανικού αυξάνει αυξανόμενης της ποσότητάς του. Παρατηρούμε ότι οι κορυφές της ζώνης σθένους του ολιγομερούς παρουσιάζουν μετατόπιση που είναι παρόμοια με αυτή των κορυφών XPS για τις αντίστοιχες καλύψεις του οργανικού. Συγκεκριμένα, όπως τονίζεται στο σχήμα με βέλη, παρατηρείται μία συνολική μετατόπιση κατά ~ 0.2 eV στην κορυφή του οργανικού που βρίσκεται αρχικά σε ενέργεια σύνδεσης ~ 8.8 eV. Η μετατόπιση αυτή συμφωνεί με τις μετατοπίσεις που παρατηρούνται στα φάσματα XPS για τα αντίστοιχα πάχη οργανικού (βλέπε σχήμα 6.8). Η δομή της ζώνης σθένους του υμενίου του Ooct-OPV5 πάχους ~ 4 nm είναι παρόμοια με αυτή του PPV (βλέπε παράγραφο 4.4.1). Η θέση του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του ολιγομερούς προσδιορίζεται όπως φαίνεται στο ένθετο του σχήματος 6.9, από το υμένιο πάχους ~ 4 nm και βρίσκεται στα ~ 1.45 eV από το E_F του αναλύτη.

Σχήμα 6.10: Μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς.

Το έργο εξόδου της καθαρής επιφάνειας του Si βρίσκεται 4.40 ± 0.05 eV, σε συμφωνία με τιμές από τη βιβλιογραφία [27]. Στο σχήμα 6.10 παρουσιάζεται η μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου

ολιγομερούς. Παρατηρούμε ότι αμέσως μετά την πρώτη απόθεση ολιγομερούς, το έργο εξόδου μειώνεται κατά ~ 0.35 eV. Μετά από απόθεση ~ 0.5 ML του οργανικού, το έργο εξόδου λαμβάνει την τελική του τιμή (4.00 ± 0.05 eV) ενισχύοντας τη θεώρηση της ανάπτυξης του οργανικού σε στρώματα πάνω στο υπόστρωμα. Παρατηρούμε ότι μετά από απόθεση ~ 6 nm του οργανικού, το κατώφλι της υψηλής ενέργειας σύνδεσης στο UPS μετατοπίζεται πάλι προς μεγαλύτερες BE κατά ~ 0.3 eV (ανώτερο φάσμα του σχήματος 6.8). Η μετατόπιση αυτή αντιστοιχεί σε επιπλέον μείωση του eΦ, η οποία αποδίδεται σε ηλεκτροστατική φόρτιση του οργανικού υμενίου. Η ενέργεια ιονισμού του ολιγομερούς υπολογίστηκε $I_{\text{olig}} = (4.00 + 1.45)$ eV = 5.45 ± 0.1 eV.

6.4.2 Συζήτηση και συμπεράσματα

Η ειδική αντίσταση του κρυστάλλου Si(111) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν $1-2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. Το επίπεδο των προσμίξεων στον κρύσταλλο υπολογίστηκε από διαγράμματα της ειδικής αντίστασης συναρτήσει του επιπέδου των προσμίξεων για το Si με προσμίξεις τύπου-N και βρέθηκε $N_D \approx 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Η θέση του επιπέδου Fermi στο εσωτερικό του κρυστάλλου υπολογίζεται από τον τύπο:

$$E_C - E_F = kT \ln(N_C / N_D) \quad (1)$$

όπου $E_C - E_F$ είναι η θέση της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το επίπεδο Fermi και

N_C είναι η διαθέσιμη πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας. Το N_C για το πυρίτιο σε θερμοκρασία δωματίου (300 K) έχει βρεθεί $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Η θέση λοιπόν της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το επίπεδο Fermi υπολογίζεται ~ 0.22 eV. Επειδή το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου είναι $E_{g(\text{Si})} = 1.12$ eV, το επίπεδο Fermi θα βρίσκεται ~ 0.9 eV από την υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους του πυριτίου (VBM). Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ του VBM και της στάθμης Si2p είναι 98.85 eV [28] και επομένως η κορυφή Si2p στο καθαρό πυρίτιο αναμένεται να βρίσκεται σε ενέργεια σύνδεσης ~ 99.75 eV. Η μετρούμενη όμως πειραματικά τιμή της ενέργειας σύνδεσης της κορυφής Si2p είναι 99.5 eV (σχήμα 6.4). Οι τιμή αυτή της BE συμφωνεί με τιμές που έχουν βρεθεί για κρυστάλλους με

αντίστοιχο ποσοστό προσμίξεων [28]. Θα πρέπει να παρατηρήσουμε εδώ ότι το επίπεδο Fermi μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετική θέση στην επιφάνεια μονοκρυστάλλων του ίδιου υλικού και της ίδιας επιφανειακής δομής. Αυτό συμβαίνει γιατί η θέση του στο εσωτερικό του κρυστάλλου καθορίζεται από το επίπεδο των προσμίξεων που υπάρχουν σε αυτόν, ενώ η ύπαρξη των επιφανειακών καταστάσεων θεωρείται ότι «καρφώνει» το επίπεδο Fermi στην επιφάνεια, επιφέροντας μεταβολή της κάμψης των ζωνών του Si. Επιπλέον, η θέση του E_F στην επιφάνεια εξαρτάται από προσμίξεις και ατέλειες που βρίσκονται σε αυτήν ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις [28]. Στην καθαρή επιφάνεια του Si παρατηρείται λοιπόν ένα «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi περίπου στα 0.25 eV κάτω από τη θέση στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Εξαιτίας αυτής της μετατόπισης, η θέση του VBM στην επιφάνεια του κρυστάλλου είναι ~0.65 eV από το επίπεδο Fermi. Η μεταβολή αυτή συμβαίνει στον καθαρό κρύσταλλο πριν την απόθεση του οργανικού. Η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού προς τα πάνω οφείλεται στην ύπαρξη των επιφανειακών καταστάσεων του Si. Στο σχήμα 6.11 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα της επιφάνειας του πυριτίου πριν από την απόθεση του οργανικού.

Σχήμα 6.11: Ενεργειακό διάγραμμα της καθαρής επιφάνειας του Si(111) τύπου -N.

Για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στη διεπιφάνεια Oct-OPV5/Si(111), θα πρέπει προηγουμένως να καθορίσουμε με σαφήνεια την προέλευση των μετατοπίσεων που μετρήθηκαν από τις φασματοσκοπίες XPS και UPS. Η συνολική μετατόπιση των φωτοκορυφών του οργανικού είναι ~ 0.45 eV και ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~ 8 nm. Στην κορυφή XPS C1s συμβαίνει μία αρχική μετατόπιση κατά ~ 0.1 eV μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου μονοστρώματος του οργανικού και έπειτα μία σταδιακή μετατόπιση κατά ~ 0.35 eV που ξεκινά μετά από απόθεση ~ 2 ML και ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~ 8 ML του οργανικού. Επειδή στα φάσματα UPS παρατηρείται φόρτιση μετά από απόθεση ~ 6 nm του οργανικού, δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί στο πείραμα αυτό η συνολική μετατόπιση των φωτοκορυφών από αυτή των κορυφών της ζώνης σθένους. Πάντως φαίνεται οι μετατοπίσεις όλων των κορυφών να είναι ανάλογες (~ 0.2 eV) για αντίστοιχα πάχη οργανικού (έως ~ 4 nm). Η συνολική μεταβολή στο έργο εξόδου της επιφάνειας είναι ~ 0.4 eV και ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~ 1 ML του ολιγομερούς.

Αρχικά θα πρέπει να διασαφηνίσουμε την προέλευση της μετατόπισης της κορυφής XPS C1s προς μεγαλύτερες BE κατά ~ 0.1 eV, που παρατηρείται έως τη συμπλήρωση του πρώτου μονοστρώματος του οργανικού (βλέπε σχήμα 6.8). Στα φάσματα UPS φαίνεται να συμβαίνει αντίστοιχη μετατόπιση, όπως τονίζεται με βέλη στο σχήμα 6.9. Η αρχική μετατόπιση της κορυφής C1s δεν μπορεί να οφείλεται στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας, εφόσον σε τόσο μικρές καλύψεις του οργανικού δεν έχουν σχηματιστεί ακόμα οι «ζώνες» του οργανικού ημιαγωγού.

Η αρχική αυτή μετατόπιση μπορεί κατά πρώτον να αποδοθεί σε φαινόμενα τελικής κατάστασης. Το πυρίτιο που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη έχει προσμίξεις τύπου $-N$, δηλαδή οι ελεύθεροι φορείς φορτίου είναι ηλεκτρόνια. Κατά την απόθεση λοιπόν του οργανικού ημιαγωγού πάνω στην επιφάνεια του Si, και επειδή το υπόστρωμα είναι σχεδόν αγωγίμο, μπορεί να συμβούν μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης. Όπως είδαμε και στην παράγραφο 3.3.3, η προάσπιση των οπών από το πυρίτιο θα μετατόπιζε τις φωτοκορυφές του οργανικού προς μικρότερες BE στα αρχικά στάδια της απόθεσης. Επιπλέον, τέτοιου είδους μετατοπίσεις συμβαίνουν συνήθως έως ολοκλήρωσης του πρώτου μονοστρώματος του αποθέτη. Αν όμως συνέβαινε κάτι τέτοιο, θα περίμενε κανείς να παρουσιαστούν

μετατοπίσεις και στα ενεργειακά επίπεδα του πυριτίου για αντίστοιχες καλύψεις του οργανικού. Συγκεκριμένα, θα περίμενε κανείς ότι η συσσώρευση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ανόργανου ημιαγωγού για την προάσπιση των οπών που σχηματίζονται στο οργανικό, θα μείωνε την ενέργεια σύνδεσης του Si2p. Όπως φαίνεται όμως από το σχήμα 6.8, δεν παρατηρείται καμία μετατόπιση της φωτοκορυφής αυτής στα πρώτα στάδια της απόθεσης. Οι παρατηρούμενες λοιπόν μετατοπίσεις δεν φαίνονται να προέρχονται από φαινόμενα τελικής κατάστασης.

Η αρχική μετατόπιση της κορυφής C1s μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση των μορίων του oligομερούς με το υπόστρωμα στα πρώτα στάδια του σχηματισμού της διεπιφάνειας. Η φορά της μετατόπισης υποδηλώνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το οργανικό προς το πυρίτιο, πράγμα που επιβεβαιώνεται και από την απότομη μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας στα αρχικά στάδια της απόθεσης. Παρατηρούμε όμως ότι η κορυφή Si2p δεν υφίσταται καμία μεταβολή σε αυτές τις καλύψεις του οργανικού. Αυτό μπορεί να συμβαίνει γιατί το ποσοστό των ατόμων που αλληλεπιδρά είναι πολύ μικρό σε σχέση με το συνολικό ποσοστό ατόμων που ανιχνεύεται με το XPS. Επιπλέον, δεν εμφανίζονται νέες καταστάσεις στη ζώνη σθένους που θα συνδέονταν με τη δημιουργία νέων χημικών δεσμών. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι η δημιουργία νέων χημικών δεσμών στη διεπιφάνεια, θα άλλαζε σημαντικά το σχήμα της ζώνης σθένους του οργανικού. Η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση είναι λοιπόν πιθανό να αφορά τις επιφανειακές καταστάσεις του πυριτίου που όπως βλέπουμε και από τα αποτελέσματα UPS «εξαφανίζονται» αμέσως μετά την πρώτη απόθεση του οργανικού. Όσον αφορά το οργανικό υλικό, η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση είναι πιθανό να αφορά τα π-απεντοπισμένα ηλεκτρόνια του συζυγιακού συστήματος που συνήθως συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις. Αν θεωρήσουμε λοιπόν ότι η αρχική μετατόπιση οφείλεται στη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση, δεν θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στις μετατοπίσεις που συμβαίνουν εξαιτίας της μεταβολής της κάμψης των ζωνών στη διεπιφάνεια, που θα δούμε εκτενέστερα παρακάτω.

Οι μετατοπίσεις των κορυφών XPS που παρατηρούνται για καλύψεις του oligομερούς μεγαλύτερες από 2 nm, σχετίζονται με την κάμψη των ζωνών των δύο ημιαγωγικών υλικών εφόσον σε αυτή την περιοχή δεν υφίσταται μετατόπιση εξαιτίας της χημικής αλληλεπίδρασης των δύο υλικών ή μετατοπίσεις λόγω φαινομένων τελικής κατάστασης. Η συνολική μετατόπιση της κορυφής Si2p που συμβαίνει για

καλύψεις του οργανικού μεγαλύτερες των 2 nm αποδίδεται λοιπόν στην κάμψη των ζωνών του Si, $eV_{b(Si)} = 0.20 \pm 0.05$ eV. Επειδή το οργανικό υλικό βρίσκεται υπό την επίδραση του δυναμικού του υποστρώματος εξαιτίας της ηλεκτρικής τους επαφής, η συνολική μετατόπιση των κορυφών C1s και O1s θα αντιστοιχεί στη συνολική κάμψη των ζωνών του οργανικού και του ανόργανου ημιαγωγού. Εάν λάβουμε υπ' όψιν μας ότι η αρχική μετατόπιση της κορυφής C1s κατά ~ 0.1 eV οφείλεται στη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση, η συνολική μετατόπιση της κορυφής C1s που σχετίζεται με τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών των δύο ημιαγωγικών υλικών είναι $\Delta E = 0.35$ eV. Επειδή $eV_{b(Si)} = 0.20$ eV, η κάμψη των ζωνών του οργανικού υλικού θα είναι $eV_{b(olig)} = (0.35 - 0.20)$ eV $= 0.15 \pm 0.05$ eV. Η κάμψη των ζωνών του οργανικού υλικού οφείλεται σε φορείς που διαχέονται στην διεπιφάνεια για να εξισορροπήσουν την διαφορά στο δυναμικό επαφής των δύο υλικών. Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 3.3.4 η πυκνότητα φορέων (N_D) δίνεται από τη σχέση:

$$N_D = (2\epsilon_r \epsilon_0 V_0) / (e(w)^2) \quad (6.1)$$

Για το Ooct-OPV5 ξέρουμε ότι $\epsilon_r = 3$ [29]. Θεωρώντας λοιπόν ότι όλοι οι δότες φορέων είναι ενεργοί και για να συμβεί κάμψη των ζωνών της τάξεως των $eV_b = V_0 = 0.15$ eV το $w = 8 \times 10^{-7}$ cm, το N_D υπολογίζεται από την παραπάνω σχέση ίσο με $N_D \cong 10^{18}$ cm⁻³. Η τιμή αυτή είναι σε συμφωνία με την τιμή του N_D του Ooct-OPV5 που έχει βρεθεί 10^{17} cm⁻³ [29,30]. Η παρατηρούμενη μικρή απόκλιση στην πυκνότητα φορέων μπορεί να οφείλεται σε φορείς που προέρχονται από ακαθαρσίες ή / και σε φορείς που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των μορίων του οργανικού με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και δεν ανιχνεύονται με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων.

Εφόσον έχουμε πλέον καθορίσει με σαφήνεια τις μετατοπίσεις που συνδέονται με τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών των ημιαγωγικών υλικών κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας, θα ασχοληθούμε με τις μετατοπίσεις που αφορούν το επίπεδο κενού. Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 3.3.5 η κατανομή των φορέων φορτίου στη μάζα των οργανικών είναι τέτοια, που αναμένεται να υπάρχει συνεισφορά της μεταβολής της κάμψης των ζωνών στη μετατόπιση του επιπέδου κενού, ακόμα και στα πρώτα στάδια του σχηματισμού της διεπιφάνειας. Η συνολική μεταβολή του έργου εξόδου σχετίζεται λοιπόν με την ύπαρξη διεπιφανειακών

δίπολων και τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών των δύο ημιαγωγικών υλικών, εφόσον αποκλείονται φαινόμενα ηλεκτροστατικής φόρτισης. Παρατηρούμε ότι η συνολική μεταβολή στο έργο εξόδου (0.40 ± 0.05 eV) είναι ίση –στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος– με τη συνολική κάμψη των ζωνών των δύο ημιαγωγικών υλικών (0.35 ± 0.05 eV). Συνολικά φαίνεται λοιπόν ότι δεν υπάρχει διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα και η μεταβολή του έργου εξόδου προέρχεται από την κάμψη των ζωνών των δύο ημιαγωγών. Υπάρχει όμως μία λογική ασυνέπεια, που έγκειται στα διαφορετικά πάχη του υμενίου του οργανικού στα οποία συμβαίνουν οι επιμέρους μεταβολές. Συγκεκριμένα, η καμπύλη της μετατόπισης των κορυφών XPS Si2p, C1s και O1s δεν είναι συμμετρική της καμπύλης της μεταβολής του έργου εξόδου (βλέπε σχήματα 6.8 και 6.10 αντίστοιχα). Ενώ λοιπόν η μεταβολή του έργου εξόδου ολοκληρώνεται έως απόθεσης ενός ML του οργανικού, οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών σταθεροποιούνται μετά από απόθεση ~ 8 ML.

Η απόκλιση των καμπυλών του έργου εξόδου και αυτής της μετατόπισης των φωτοκορυφών έχει αποδοθεί από κάποιους ερευνητές στη διαφορά στο βάθος ανίχνευσης των ηλεκτρονίων στις δύο μετρήσεις [10]. Το κατώφλι της μεγάλης ενέργειας σύνδεσης στο UPS προκύπτει από μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που φθάνουν στον αναλύτη με κινητική ενέργεια περίπου ίση με το μηδέν. Αντιθέτως, τα φωτοηλεκτρόνια που ανιχνεύονται στις κορυφές XPS και τις κορυφές της ζώνης σθένους στο UPS δεν έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας. Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των φωτοηλεκτρονίων του C 1s με κινητική ενέργεια $E \cong 970$ eV μέσα από το οργανικό υπολογίζεται περίπου 3.1 nm [26]. Είναι γνωστό [31] ότι το κλάσμα f του συνολικού αριθμού των ηλεκτρονίων που προέρχονται από βάθος μικρότερο ή ίσο απόστασης d μέσα στο στερεό δίνεται από τη σχέση:

$$f = 1 - \exp(-d / \lambda) \quad (2)$$

Ο δεύτερος όρος της σχέσης αυτής εκφράζει την πιθανότητα να διανύσει ένα ηλεκτρόνιο απόσταση d μέσα στο στερεό χωρίς απώλεια ενέργειας. Αν θέσουμε για παράδειγμα όπου $d = \lambda = 3.1$ nm, βρίσκουμε $\exp(-d / \lambda) = 0.37$. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση, το 37% των ηλεκτρονίων που συνεισφέρει στην ένταση της κορυφής C1s προέρχονται από βάθος 3.1 nm. Αντίστοιχα, όταν $d = 2 \lambda$, το 13% των ηλεκτρονίων που συνεισφέρει στην ένταση της κορυφής C 1s προέρχονται από βάθος

6.2 nm. Εφόσον λοιπόν συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών σε ένα βάθος ~8 nm στο οργανικό υμένιο, η κορυφή C1s θα περιέχει συνεισφορά από ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε άτομα που υπόκεινται σε διαφορετικό δυναμικό. Αυτό όμως έχει σα συνέπεια η θέση της κορυφής C1s να μην εκφράζει το δυναμικό των ατόμων του ανώτερου στρώματος του οργανικού και το πλάτος της –ιδιαίτερα σε μικρές καλύψεις του οργανικού- να είναι μεγαλύτερο από αυτό που θα αναμενόταν εάν δεν υπήρχε η μεταβολή της κάμψης των ζωνών. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.6, το FWHM της κορυφής αυτής είναι πραγματικά μεγαλύτερο κατά ~0.3 eV έως απόθεσης ~4 ML του οργανικού σε σχέση με αυτό στο παχύ υμένιο.

Κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο πυρίτιο, η κορυφή XPS Si2p μετατοπίζεται σταδιακά κατά ~0.2 eV προς μεγαλύτερες BE. Φαίνεται λοιπόν ότι κατά την επαφή με τα μόρια του οργανικού, συμβαίνει μεταφορά φορτίου που οδηγεί την επιφάνεια του πυριτίου σταδιακά προς αποφόρτιση. Συγκεκριμένα οι ζώνες του πυριτίου κάμπτονται προς τα κάτω και μάλιστα έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία με το εσωτερικό του κρυστάλλου (flat band condition). Στο σχήμα 6.12 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/Si (με προσμίξεις τύπου -N) που προσδιορίστηκε με συνδυασμό των αποτελεσμάτων XPS και UPS. Το valence band offset (ΔE_v) υπολογίζεται με αφαίρεση της τιμής της συνολικής κάμψης των ζωνών των δύο ημιαγωγικών υλικών και της απόστασης του VBM (υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους του Si) από την τιμή του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του οργανικού. Είναι λοιπόν:

$$\Delta E_v = \text{HOMO}_{\text{cut-off}} - \text{VBM} - (eV_{\text{b(Si)}} + eV_{\text{b(olig)}}) = 1.45 \text{ eV} - 0.65 \text{ eV} - (0.20 \text{ eV} + 0.15 \text{ eV}) \Rightarrow \Delta E_v = 0.45 \pm 0.05 \text{ eV}.$$

Το ΔE_v αντιστοιχεί στο φράγμα έγχυσης οπών στη διεπιφάνεια του οργανικού με το Si. Παρατηρούμε ότι η τιμή του είναι αρκετά μικρή σε σχέση με τα μετρούμενα φράγματα έγχυσης φορέων στις διεπιφάνειες του ίδιου οργανικού με το ITO και τον Au (βλέπε κεφάλαια 4 και 5). Φαίνεται λοιπόν ότι το πυρίτιο είναι καλύτερο ηλεκτρόδιο για τη μεταφορά οπών σε ένα OLED σε σχέση με τα άλλα υποστρώματα που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί.

Σχήμα 6.12: Ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/ Si(111) τύπου -N.

6.5 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111)(με προσμίξεις τύπου-P)

6.5.1 Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS

Κατά τη σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς Ooct-OPV5 στην επιφάνεια Si(111) (τύπου -P), η καταγραφή των μεταβολών των φασμάτων XPS και UPS μας δίνει στοιχεία για τη χημική κατάσταση του αποθέματος και του υποστρώματος. Στα φάσματα XPS μελετώνται λεπτομερώς οι μεταβολές της ενέργειας σύνδεσης (BE) και του πλάτους (FWHM) των φωτοκορυφών. Στο σχήμα 6.13 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS Si2p του υποστρώματος, που λαμβάνονται αυξανόμενης της ποσότητας του αποτιθέμενου Ooct-OPV5. Το κατώτερο φάσμα του σχήματος 6.13 αντιστοιχεί στην κορυφή XPS Si2p του καθαρού Si. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η κορυφή αυτή αναλύεται σε δύο επιμέρους συνιστώσες. Η κύρια κορυφή του πυριτίου εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 99.7 ± 0.05 eV και έχει πλάτος $\text{FWHM} = 1.75 \pm 0.05$ eV. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η θέση της κορυφής αυτής διαφέρει σε σχέση με αυτή που βρέθηκε στο Si με προσμίξεις τύπου -N, πράγμα που οφείλεται στο «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi στην επιφάνεια του ανόργανου ημιαγωγού, όπως θα δούμε εκτενέστερα αργότερα. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι η διαφορά που παρουσιάζεται στην απόλυτη τιμή του πλάτους τόσο της κορυφής αυτής όσο και των άλλων φωτοκορυφών μεταξύ των δύο πειραμάτων απόθεσης του οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου -N και -P, οφείλεται στο διαφορετικό φυσικό πλάτος της χρησιμοποιούμενης γραμμής ακτινοβολίας (βλέπε παράγραφο 2.1.4). Η συνιστώσα της κορυφής Si2p εμφανίζεται σε $\text{BE} = 101.15 \pm 0.05$ eV και έχει πλάτος $\text{FWHM} = 2$ eV. Η συνιστώσα αυτή έχει αισθητά χαμηλότερη ένταση από την κύρια κορυφή του πυριτίου και προέρχεται από ακαθαρσίες (SiO_x ή SiC_x) που είναι ισχυρά προσροφημένες στην επιφάνεια του Si. Η ποσότητα των ακαθαρσιών υπολογίζεται με ποσοτική ανάλυση -βάσει του λόγου των εντάσεων της κορυφών των ακαθαρσιών και της κορυφής του Si2p- και βρίσκεται ότι αποτελούν το 15% ενός μονοστρώματος.

Η ένταση της κορυφής XPS Si2p μειώνεται σταδιακά κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο πυρίτιο. Η αναλογία των εντάσεων και το πλάτος των δύο

συνιστωσών της κορυφής αυτής παραμένουν όμως πρακτικά σταθερά. Επιπλέον, δεν εμφανίζονται νέες κορυφές και επομένως δεν φαίνεται να υπάρχει χημική αλληλεπίδραση του υποστρώματος με το ολιγομερές. Είναι αξιοσημείωτο ότι η κορυφή Si2p δεν υφίσταται μετατόπιση κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο Si με προσμίξεις τύπου -P. Να υπενθυμίσουμε εδώ ότι κατά την απόθεση του ίδιου οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου -N, η κορυφή Si2p μετατοπίζεται σταδιακά κατά 0.2 eV προς μεγαλύτερες BE.

Σχήμα 6.13: Εξέλιξη της κορυφής XPS Si2p κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο Si(111) με προσμίξεις τύπου P.

Στο σχήμα 6.14 παρουσιάζονται κανονικοποιημένα κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της κορυφής XPS C1s του ολιγομερούς συναρτήσει της ποσότητας του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Το κατώτερο φάσμα αντιστοιχεί στην κορυφή C1s του καθαρού πυριτίου. Η κορυφή C1s του ολιγομερούς εμφανίζεται μετά την πρώτη απόθεση του οργανικού (πάχους ~0.25 nm) στην καθαρή επιφάνεια του Si. Η ένταση της κορυφής

Σχήμα 6.14: Εξέλιξη της κορυφής XPS C1s κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο Si(111) με προσμίξεις τύπου -P.

αυτής αυξάνει αυξανόμενης της ποσότητας του αποτιθέμενου οργανικού. Όπως φαίνεται από το σχήμα 6.14, όλα τα φάσματα C1s αναλύονται σε τρεις επιμέρους συνιστώσες που αποδίδονται στα επιμέρους τμήματα του μορίου του ολιγομερούς. Η ανάλυση δείχνει ότι δεν υπάρχει συνιστώσα της κορυφής C1s που να οφείλεται σε διεπιφανειακή κατάσταση λόγω αλληλεπίδρασης του μορίου με το υπόστρωμα. Το πλάτος (FWHM) της κορυφής XPS C1s μεταβάλλεται και σε αυτή την περίπτωση σε συνάρτηση του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Συγκεκριμένα, το FWHM της κορυφής αυτής είναι αρχικά ~ 2.2 eV, ενώ σταδιακά μειώνεται και λαμβάνει την τελική του τιμή (1.95 ± 0.05 eV) μετά από απόθεση ~ 4 nm του οργανικού. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σταδιακά προς μεγαλύτερες BE, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω. Μετά από απόθεση ~ 8 nm του ολιγομερούς (άνωτερο φάσμα του σχήματος

6.14), οι ενέργειες σύνδεσης των τριών συνιστωσών είναι 285.15 ± 0.05 eV (κύρια αλυσίδα του ολιγομερούς), 285.85 ± 0.05 eV (πλευρικές αλυσίδες, $-\text{CH}_2$) και 287.25 ± 0.05 eV (αιθερικές ομάδες, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$). Η αναλογία των εντάσεων των κορυφών αυτών είναι αντιπροσωπευτική της στοιχειομετρίας του ολιγομερούς.

Η κορυφή XPS O1s του ολιγομερούς εμφανίζεται μετά από απόθεση ~ 2.9 nm του οργανικού εξαιτίας της χαμηλότερης έντασής της σε σχέση με την κορυφή C1s. Η κορυφή αυτή που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.15 για το υμένιο του ολιγομερούς πάχους ~ 8 nm, βρίσκεται σε ενέργεια σύνδεσης 533.4 ± 0.05 eV [26] και έχει πλάτος $\text{FWHM} = 2.00 \pm 0.05$ eV. Όπως φαίνεται παρακάτω, κατά την ανάπτυξη του οργανικού υμενίου πάνω στο Si με προσμίξεις τύπου $-\text{P}$, η κορυφή O1s παρουσιάζει παρόμοια μετατόπιση με αυτή του C1s.

Σχήμα 6.15: Κορυφή O1s του υμενίου του *Oct-OPV5* πάχους ~ 8 nm.

Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων του οργανικού πάνω στο Si, οι φωτοκορυφές του οργανικού μετατοπίζονται σταδιακά προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης. Οι

μετατοπίσεις αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 6.16 σε συνάρτηση του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Οι μετατοπίσεις των φωτοκορυφών μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για το είδος των αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Η κορυφή C1s παρουσιάζει σταδιακή μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης που φθάνει τα ~ 0.20 eV μετά από απόθεση ~ 8 nm του ολιγομερούς και στη συνέχεια παραμένει πρακτικά σταθερή έως πάχους ~ 11 nm του οργανικού. Η κορυφή XPS O1s εμφανίζεται όπως είπαμε μετά από απόθεση του οργανικού πάχους ~ 2.9 nm. Θεωρώντας ότι η ήδη υπάρχουσα μετατόπιση της κορυφής αυτής είναι αντίστοιχη με αυτή του C1s, ταυτίζουμε τα σημεία των καμπυλών της μετατόπισης της BE των φωτοκορυφών για πάχος ολιγομερούς 2.9 nm. Παρατηρούμε λοιπόν ότι οι φωτοκορυφές του οργανικού παρουσιάζουν παρόμοια μετατόπιση μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Είναι αξιοσημείωτο ότι στην παρούσα περίπτωση α) η κορυφή C1s δεν παρουσιάζει μετατόπιση στα αρχικά στάδια της απόθεσης και β) η συνολική μετατόπιση των φωτοκορυφών είναι κατά ~ 0.25 eV μικρότερη, σε σχέση με το πείραμα απόθεσης του οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου -N.

Σχήμα 6.16: Μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης των φωτοκορυφών C1s, O1s και Si2p συναρτήσει του πάχους του Ooct-OPV5.

Σχήμα 6.17: Εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας *Oct-OPV5/Si(111)* (τύπου-P). Στο ένθετο παρουσιάζεται ο τρόπος εύρεσης του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του ολιγομερούς.

Στο σχήμα 6.17 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα UPS που ελήφθησαν κατά την απόθεση του οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου -P. Στο δεξί τμήμα του σχήματος 6.17 φαίνεται σε μεγέθυνση η ζώνη σθένους ενώ στο αριστερό παρουσιάζεται κανονικοποιημένη η περιοχή του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης. Το κατώτερο φάσμα του σχήματος 6.17 αντιστοιχεί στη ζώνη σθένους του καθαρού Si. Όπως φαίνεται σε μεγέθυνση στα δεξιά, κοντά στο επίπεδο Fermi εμφανίζονται οι τρεις επιφανειακές καταστάσεις *a*, *b*, *c* του πυριτίου, με ενέργειες σύνδεσης 1.9, 0.9 και 0.4 eV αντίστοιχα. Μετά την πρώτη απόθεση (~0.25 nm) του ολιγομερούς, εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του που βρίσκονται σε BE μεγαλύτερες από 3 eV. Και σε αυτή την περίπτωση οι επιφανειακές καταστάσεις του

πυριτίου εξαφανίζονται αμέσως μετά την πρώτη απόθεση του υλικού. Επιπλέον, δεν εμφανίζονται νέες καταστάσεις στη ζώνη σθένους που θα δικαιολογούσαν τη χημική αλληλεπίδραση των δύο υλικών. Η κορυφή του HOMO του οργανικού εμφανίζεται μετά από απόθεση ~ 1 ML του οργανικού. Η ένταση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του οργανικού αυξάνει αυξανόμενης της ποσότητάς του. Παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση, οι κορυφές της ζώνης σθένους του ολιγομερούς παρουσιάζουν παρόμοια μετατόπιση με αυτή των φωτοκορυφών για τις αντίστοιχες καλύψεις του οργανικού. Η δομή της ζώνης σθένους του υμενίου του Ooct-OPV5 πάχους ~ 4 nm είναι παρόμοια με αυτή του PPV (βλέπε παράγραφο 4.4.1). Η θέση του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του ολιγομερούς προσδιορίζεται όπως φαίνεται στο ένθετο του σχήματος 6.17, από το υμένιο πάχους ~ 4 nm και βρίσκεται στα ~ 1.45 eV από το E_F του αναλύτη.

Σχήμα 6.18: Μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς.

Το έργο εξόδου της καθαρής επιφάνειας του Si βρίσκεται 4.50 ± 0.05 eV. Στο σχήμα 6.18 παρουσιάζεται η μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Παρατηρούμε ότι αμέσως μετά την πρώτη απόθεση του ολιγομερούς, το έργο εξόδου μειώνεται κατά ~ 0.25 eV. Μετά από απόθεση ~ 0.85 ML του οργανικού, το έργο εξόδου λαμβάνει την τελική του τιμή (4.00 ± 0.05 eV) επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη του οργανικού σε στρώματα πάνω στο υπόστρωμα. Η ενέργεια ιονισμού του ολιγομερούς υπολογίστηκε $I_{\text{olig}} = (4.00 + 1.45)$ eV = 5.45 ± 0.1 eV. Παρατηρούμε ότι μετά από απόθεση ~ 6 nm του οργανικού, το κατώφλι της υψηλής BE μετατοπίζεται πάλι. Η μετατόπιση αυτή οδηγεί σε επιπλέον μείωση του $e\Phi$ και αποδίδεται στην ηλεκτροστατική φόρτιση του υμενίου του οργανικού.

6.5.2 Συζήτηση και συμπεράσματα

Η ειδική αντίσταση του κρυστάλλου Si με προσμίξεις τύπου-P που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν $11\text{-}22$ $\Omega\cdot\text{cm}$. Το επίπεδο των προσμίξεων στον κρύσταλλο υπολογίστηκε από διαγράμματα της ειδικής αντίστασης συναρτήσει του επιπέδου των προσμίξεων και βρέθηκε $N_D \cong 7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Η θέση του επιπέδου Fermi στο εσωτερικό του κρυστάλλου υπολογίζεται από τον τύπο:

$$E_V - E_F = kT \ln(N_V/N_D) \quad (6.2)$$

όπου $E_V - E_F$ είναι η θέση της ζώνης σθένους σε σχέση με το επίπεδο Fermi και

N_V είναι η διαθέσιμη πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη σθένους.

Το N_C για το πυρίτιο σε θερμοκρασία δωματίου (300 K) έχει βρεθεί $1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Το VBM στο εσωτερικό του κρυστάλλου βρίσκεται σε απόσταση ~ 0.19 eV από το επίπεδο Fermi. Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ του VBM και της στάθμης Si2p είναι 98.85 eV και επομένως η κορυφή Si2p στο καθαρό πυρίτιο αναμένεται να βρίσκεται σε ενέργεια σύνδεσης ~ 99.05 eV. Η πειραματικά μετρούμενη όμως τιμή της ενέργειας σύνδεσης της κορυφής Si2p είναι 99.7 eV (σχήμα 6.13). Οι τιμή αυτή της BE συμφωνεί με τιμές που έχουν βρεθεί για κρυστάλλους με αντίστοιχο ποσοστό προσμίξεων [28]. Παρατηρείται λοιπόν ένα «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi στην επιφάνεια του Si και

περίπου 0.65 eV κάτω από τη θέση του στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Η μεταβολή αυτή συμβαίνει στον καθαρό κρύσταλλο πριν την απόθεση του οργανικού. Εξαιτίας αυτής της μετατόπισης, η θέση του VBM στην επιφάνεια του κρυστάλλου είναι ~0.85 eV από το επίπεδο Fermi. Είναι αξιοσημείωτο σε αυτή την περίπτωση ότι ενώ ο κρύσταλλος έχει προσμίξεις τύπου -P, στην επιφάνειά του το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού προς τα κάτω οφείλεται στις επιφανειακές καταστάσεις του Si. Στο σχήμα 6.19 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα της επιφάνειας του πυριτίου πριν από την απόθεση του οργανικού.

Σχήμα 6.19: Ενεργειακό διάγραμμα της επιφάνειας του πυριτίου με προσμίξεις τύπου -P πριν από την απόθεση του οργανικού.

Και σε αυτό το πείραμα απόθεσης του οργανικού Ooct-OPV5 πάνω στην επιφάνεια Si(111) θα μας απασχολήσει η προέλευση των παρατηρούμενων μετατοπίσεων τόσο των φωτοκορυφών όσο και των κορυφών της ζώνης σθένους και του κατωφλιού της μεγάλης BE στο UPS. Η διασαφήνιση της προέλευσης των παρατηρούμενων μετατοπίσεων θα μας βοηθήσει τόσο στην κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος

των ζωνών στη διεπιφάνεια όσο και στη συζήτηση των ομοιοτήτων / διαφορών που παρουσιάζονται κατά την απόθεση του οργανικού στην επιφάνεια των δύο κρυστάλλων Si που έχουν διαφορετικό είδος προσμίξεων.

Η συνολική μετατόπιση των φωτοκορυφών του Ooct-OPV5 είναι ~ 0.20 eV (σχήμα 6.16). Παρατηρούμε ότι για καλύψεις του οργανικού μικρότερες του ενός μονοστρώματος η κορυφή XPS C1s δεν παρουσιάζει μετατόπιση, ενώ μετά από απόθεση ~ 2 ML του οργανικού μετατοπίζεται σταδιακά προς μεγαλύτερες BE κατά ~ 0.20 eV. Η μετατόπιση της κορυφής αυτής ολοκληρώνεται (όπως και κατά την απόθεσή του πάνω στο Si με προσμίξεις τύπου -N) μετά από απόθεση ~ 8 ML οργανικού.

Οι μετατοπίσεις των κορυφών XPS που παρατηρούνται για καλύψεις του ολιγομερούς μεγαλύτερες από 2 nm, σχετίζονται με την κάμψη των ζωνών των δύο ημιαγωγικών υλικών. Στην παρούσα περίπτωση, όπως είδαμε δεν συμβαίνει μετατόπιση της κορυφής Si2p και επομένως δεν συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Η συνολική μετατόπιση των κορυφών XPS C1s και O1s που συμβαίνει για καλύψεις του οργανικού μεγαλύτερες των 2 nm αποδίδεται στην κάμψη των ζωνών ($eV_{b(olig)}$) του Ooct-OPV5. Είναι λοιπόν $eV_{b(olig)} = 0.20 \pm 0.05$ eV. Η τιμή αυτή συμφωνεί –στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος– με τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειάς του με το Si με προσμίξεις τύπου -N, που βρέθηκε $eV_{b(olig)} = 0.15 \pm 0.05$ eV.

Η πυκνότητα φορέων (N_D) στο οργανικό υμένιο θα δίνεται από τη σχέση:

$$N_D = (2\epsilon_r \epsilon_0 V_0) / (e(w)^2)$$

Για το Ooct-OPV5 ξέρουμε ότι $\epsilon_r = 3$ [29]. Θεωρώντας λοιπόν ότι όλοι οι δότες φορέων είναι ενεργοί και για να συμβεί κάμψη των ζωνών της τάξεως των $eV_b = V_0 = 0.20$ eV το $w = 8 \times 10^{-7}$ cm, το N_D υπολογίζεται από την παραπάνω σχέση ίσο με $N_D \approx 10^{18}$ cm⁻³. Η τιμή αυτή προσεγγίζει ικανοποιητικά την τιμή του N_D του Ooct-OPV5 που έχει βρεθεί 10^{17} cm⁻³. Η παρατηρούμενη μικρή απόκλιση στην πυκνότητα φορέων μπορεί να οφείλεται σε φορείς που προέρχονται από ακαθαρσίες ή από την αλληλεπίδραση των

μορίων του οργανικού με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και δεν ανιχνεύονται με τις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων.

Η μετατόπιση του έργου εξόδου σχετίζεται με την ύπαρξη διεπιφανειακής διπόλικής ροπής, εφόσον ληφθεί υπ' όψιν η κάμψη των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού (βλέπε παράγραφο 3.4.2). Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 3.3.5 η κατανομή των φορέων φορτίου στη μάζα των οργανικών είναι τέτοια, που αναμένεται να υπάρχει συνεισφορά της μεταβολής της κάμψης των ζωνών στη μετατόπιση του επιπέδου κενού, ακόμα και στα πρώτα στάδια του σχηματισμού της διεπιφάνειας. Η μεταβολή λοιπόν της κάμψης των ζωνών κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας συνεισφέρει και στην μετατόπιση του κατωφλιού της υψηλής ενέργειας σύνδεσης στο UPS. Η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα (eD) υπολογίζεται τότε με αφαίρεση του eV_b από τη συνολική μεταβολή του έργου εξόδου. Η απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ των καμπυλών XPS και UPS, μπορεί να αποδοθεί όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, στη διαφορά στο βάθος ανίχνευσης των δύο τεχνικών. Εφόσον λοιπόν η συνολική μεταβολή του έργου εξόδου είναι 0.50 ± 0.05 eV και η κάμψη των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού είναι 0.20 ± 0.05 eV, η διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα υπολογίζεται: $eD = 0.50 \text{ eV} - 0.20 \text{ eV} = 0.30 \pm 0.05$ eV.

Κατά την απόθεση του οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου -P, και επειδή το έργο εξόδου του ολιγομερούς είναι μεγαλύτερο από αυτό του υποστρώματος, αναμένεται να υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων προς το πυρίτιο. Κάτι τέτοιο θα προκαλούσε επιπλέον κάμψη των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού προς τα κάτω. Να σημειώσουμε βέβαια ότι σε αυτή την περίπτωση η προϋπάρχουσα μεταβολή της κάμψης των ζωνών είναι ήδη αρκετά μεγάλη. Όπως και στην περίπτωση της απόθεσης του οργανικού στο Si με προσμίξεις τύπου -N θα αναμενόταν επιπλέον μετατόπιση των ζωνών προς τα κάτω. Το ήδη συσσωρευμένο όμως στην επιφάνεια φορτίο δεν επιτρέπει μάλλον την επιπλέον μεταβολή της κάμψης των ζωνών. Αντ' αυτού συμβαίνει μεταφορά φορτίου ακριβώς στη διεπιφάνεια και δημιουργία μιας διπλοστοιβάδας. Η προέλευση της αρχικής διπολικής στοιβάδας δεν είναι σαφής. Από τις μεταβολές του σχήματος της ζώνης σθένους φαίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση συμβαίνει αλληλεπίδραση των π-απεντοπισμένων ηλεκτρονίων του οργανικού με τις επιφανειακές καταστάσεις του πυριτίου. Η ασθενής

αυτή αλληλεπίδραση δημιουργεί διεπιφανειακά δίπολα που είναι αρνητικά στην πλευρά του πυριτίου και θετικά στην πλευρά του ολιγομερούς.

Οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής στη διεπιφάνεια. Στο σχήμα 6.20 δίνεται το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών XPS και UPS για τη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/Si (με προσμίξεις τύπου -P). Το valence band offset (ΔE_v) βρίσκεται με αφαίρεση της τιμής της συνολικής κάμψης των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού και της απόστασης του VBM του Si από την τιμή του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του οργανικού. Είναι λοιπόν:

$$\Delta E_v = \text{HOMO}_{\text{cut-off}} - \text{VBM} - eV_{b(\text{olig})} = 1.45 \text{ eV} - 0.85 \text{ eV} - 0.20 \text{ eV} = 0.40 \pm 0.05 \text{ eV}.$$

Η τιμή αυτή συμφωνεί πλήρως και με τη μετρούμενη κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si με προσμίξεις τύπου -N.

Σχήμα 6.20: Το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/Si με προσμίξεις τύπου -P.

6.6 Γενικά συμπεράσματα:

διεπιφάνειες Ooct-OPV5 /Si (με προσμίξεις τύπου -N και -P)

Στο κομμάτι αυτό της διατριβής μελετήθηκαν οι ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111) με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) και υπεριώδους (UPS). Η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των σχηματιζόμενων διεπιφανειών μας δίνει πληροφορίες για τις ομοιότητες και τις διαφορές τους:

- Στις καθαρές επιφάνειες του Si παρατηρείται ένα «κάρφωμα» του επιπέδου Fermi σε διαφορετική θέση από αυτή στην οποία βρίσκεται στο εσωτερικό των κρυστάλλων, που οφείλεται στις επιφανειακές καταστάσεις του Si. Το «κάρφωμα» του E_F επιφέρει και στις δύο περιπτώσεις τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού και μάλιστα προς αντίθετες κατευθύνσεις. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, οι επιφανειακές καταστάσεις του πυριτίου επηρεάζουν και τις ιδιότητες της διεπιφάνειας του Si με το οργανικό.
- Η ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XPS (βλέπε παράγραφο 7.3.3.1) δείχνει ανάπτυξη του ολιγομερούς σε στρώματα πάνω στην (111) επιφάνεια του Si. Η στρωματική ανάπτυξη του οργανικού επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα UPS, όπου λαμβάνεται η τιμή του έργου εξόδου και τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του οργανικού υμενίου μετά από απόθεση ενός μονοστρώματος του ολιγομερούς.
- Η θέση των ζωνών του οργανικού (θέση των επιπέδων καρδιάς, $HOMO_{cut-off}$, $e\Phi_{olig}$) σε σχέση με το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων είναι η ίδια κατά την απόθεσή του πάνω στα υποστρώματα πυριτίου με διαφορετικό είδος προσμίξεων. Όπως θα δούμε όμως εκτενέστερα παρακάτω, παρουσιάζονται κάποιες διαφορές στο ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών κατά το σχηματισμό των δύο διεπιφανειών.
- Κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 με το Si τύπου-N η μεταφορά φορτίου μεταξύ των δύο υλικών συμβαίνει με μεταβολή της κάμψης των ζωνών τόσο του οργανικού ($eV_{b(olig)}=0.15$ eV) όσο και του ανόργανου ημιαγωγού ($eV_{b(Si)}=0.20$ eV). Κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο Si τύπου-P παρατηρείται μεταβολή της κάμψης των ζωνών μόνο στον οργανικό ημιαγωγό

κατά ~ 0.20 eV. Και στις δύο περιπτώσεις, η συνολική μεταβολή της κάμψης των ζωνών στο οργανικό υμένιο ολοκληρώνεται μετά από απόθεση ~ 8 nm του ολιγομερούς.

- Κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 με το Si με προσμίξεις τύπου-N δεν υπάρχει διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα. Κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο Si με προσμίξεις τύπου-P, η διπολική στοιβάδα στη διεπιφάνεια υπολογίζεται $eD=0.30$ eV και προκαλείται πιθανότατα από την αλληλεπίδραση των π - ηλεκτρονίων του οργανικού με τις επιφανειακές καταστάσεις του πυριτίου.
- Το valence band offset (ΔE_v) μεταξύ ανόργανου και οργανικού ημιαγωγού είναι το ίδιο και στις δύο διεπιφάνειες ($\Delta E_v = 0.40 \pm 0.05$ eV).

Βιβλιογραφία

-
- [1] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1985).
 - [2] International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, 1999
 - [3] S.A.Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford, New York, 1996.
 - [4] C. Y. Chang, S. M. Sze (Eds.), *ULSI Technology*, Mc Graw-Hill, New York, 1996.
 - [5] J. T. Yates Jr., *Science* 279 (1998) 335.
 - [6] R. J. Hamers, *Nature* 412 (2001) 489.
 - [7] F. Wünsch, J. -N. Chazalviel, F. Ozanam, P. Sigaud, O. Stéphan, *Surf. Sci.* 489 (2001) 191.
 - [8] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, Z. H. Xiong, X. M. Ding, X. Y. Hou, F. G. Tao C. E. Zhou, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 609.
 - [9] T. Shimada, H. Hamaguchi, A. Koma, F. S. Ohuchi, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1869.
 - [10] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, *Journ. Appl. Phys.* 86, (1999) 1499.
 - [11] H. Rensmo, K. Westermarck, S. Södergren, O. Kohle, P. Persson, S. Lunell, H. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2744.
 - [12] P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, R. Schlaf, *Surf. Sci.* 459 (2000) 349.
 - [13] M. Tengelin-Nilsson, L. Ilver, J. Kanski, *Surf. Sci.* 464 (2000) 265.
 - [14] L. Lozzi, L. Ottaviano, S. Santucci, *Surf. Sci.* 470 (2000) 265.
 - [15] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, J. Fink, *Journ. Appl. Phys.* 91 (2002) 4872.
 - [16] G. Liu, W. Jaegermann, J. He, V. Sundström, L. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 5814.
 - [17] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, B. A. Parkinson, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 2253.
 - [18] N. J. Watkins, Y. Gao, *Journ. Appl. Phys.* 94 (2003) 5782.
 - [19] K. P. Weidkamp, C. A. Hacker, M. P. Schwartz, X. Cao, R. M. Tromp, R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 11142.
 - [20] J. Ivanco, J. R. Krenn, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, T. Haber, R. Resel, A. Haase, B. Stadlober, G. Jacopic, *Journ. Appl. Phys.* 96 (2004) 2716.
 - [21] V. Papaefthimiou, A. Siokou and S. Kennou, *Journ. Appl. Phys.* 91 (2002) 4213.
 - [22] Stacey F. Bent, *Surface Science* 500 (2002) 879.
 - [23] D. Haneman, *Pep. Prog. Phys.* 50 (1987) 1045.
 - [24] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Surf. Sci.* 164 (1985) 367.
 - [25] A. Ishizaka, K. Nakagawa and Y. Shiraki, in *Proceedings of the 2nd International Symposium MBE-CST 2*, 183 (1985).
 - [26] D. Briggs, *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
 - [27] P. Martensson, W.-X. Ni and G. V. Hansson, *Phys. Rev. B* 36 (11), 5974 (1987).

-
- [28] R. Schlaf, R. Hinogami, M. Fujitani, S. Yae and Y. Nakato, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1), 164 (1999).
- [29] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander, Journ. Appl. Phys. 89 (2001) 3804.
- [30] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, J. Nijs, R. Mertens, Synthetic Metals 122 (2001) 153.
- [31] Σ. Κέννου, «Σημειώσεις Επιστήμης Επιφανειών» Τμ. Χημ. Μηχανικών, Παν/στήμιο Πατρών, Πάτρα 1999.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής υπέρλεπτων υμενίων SiO₂ (1-10 nm) στις ιδιότητες της διεπιφάνειας Oct-OPV5/Si(111)-7x7.

7.1 Εισαγωγή

Η κατασκευή και μελέτη μικρο- και όπτο-ηλεκτρονικών διατάξεων με οργανικούς ημιαγωγούς έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Εκτεταμένη χρήση των οργανικών ημιαγωγών έχει γίνει όπως είδαμε στις φωτοεκπομπούς διόδους οργανικών (OLEDs). Στις συσκευές αυτές, δοκιμάζονται συνδυασμοί υλικών με απώτερο στόχο τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα στη μάζα των οργανικών δεν είναι συνήθως ίδια, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιοχές συσσώρευσης φορέων εκτός του στρώματος εκπομπής. Αυτή η συσσώρευση φορτίου έχει ως συνέπεια τη μείωση της ηλεκτροφωταύγειας και της απόδοσης των OLEDs. Για να εξουδετερωθούν τέτοιου είδους προβλήματα παρεμβάλλονται στις διατάξεις λεπτά υμένια οργανικών (στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων / οπών) που βοηθούν στην καλύτερη έγχυση των φορέων στο στρώμα εκπομπής. Ωστόσο, ένα μέρος της

επανασύνδεσης των φορέων μπορεί να συμβαίνει μέσα στα «βοηθητικά» αυτά υμένια, με αποτέλεσμα την αλλαγή του εκπεμπόμενου χρώματος. Επιπλέον, το πάχος των παρεμβλλόμενων οργανικών υμενίων είναι σχετικά μεγάλο, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου των συσκευών.

Σαν εναλλακτική λύση για τη βελτίωση της απόδοσης των OLEDs έχει προταθεί η παρεμβολή υπέρλεπτων (4-20 Å) υμενίων μονωτικών (LiF, Al₂O₃, MgO, MgF₂, CsF, KCl, SiO₂) ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τα οργανικά υμένια. Ηλεκτρικές μετρήσεις σε πρότυπες συσκευές έχουν δείξει ότι πραγματικά η παρεμβολή των υπέρλεπτων υμενίων των διηλεκτρικών έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της απόδοσης τέτοιων συσκευών [1-10]. Ο ρόλος των μονωτικών στη βελτίωση της λειτουργίας τέτοιων συσκευών δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Όπως θα δούμε και παρακάτω, όταν τα υμένια αυτά παρεμβάλλονται μεταξύ καθόδου και οργανικού υμενίου παρεμποδίζουν τη διάχυση του μετάλλου της καθόδου στο οργανικό, που όπως αναφέραμε στο κεφάλαιο 5 δημιουργεί στη συσκευή θέσεις απόσβεσης της ηλεκτροφωταύγειας. Όταν τα μονωτικά υμένια παρεμβάλλονται μεταξύ ανόδου και οργανικού, μειώνουν τα φράγματα έγχυσης οπών και βοηθούν στην καλύτερη προσκόλληση των οργανικών στο υλικό της ανόδου.

Η ενσωμάτωση των οργανικών στην τεχνολογία του πυριτίου μπορεί να βοηθήσει στη μείωση του μεγέθους των συσκευών και την επίτευξη των επιθυμητών νάνο-διαστάσεων. Η ερευνητική προσπάθεια έχει τελευταία προσανατολιστεί στην κατασκευή τρανζίστορ οργανικών (OFETs). Έχουν κατασκευαστεί λοιπόν από διάφορες ερευνητικές ομάδες κάποια πρότυπα OFETs και έχουν μελετηθεί κυρίως οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες [βλέπε π.χ. 11-17]. Μία σχηματική απεικόνιση ενός FET οργανικού παρουσιάζεται στο σχήμα 1.5 του εισαγωγικού κεφαλαίου.

Το οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) χρησιμοποιείται στα τρανζίστορ ως μονωτικό υλικό μεταξύ της πύλης και του οργανικού. Οι μέθοδοι παρασκευής του SiO₂ και βελτίωσης των ιδιοτήτων των υμενίων του έχουν μελετηθεί ευρέως. Στη τεχνολογία του Si έχει επιτευχθεί η δημιουργία διεπιφανειών SiO₂/Si με πυκνότητα ατελειών μικρότερη από μία ατέλεια ανά 10⁴-10⁵ διεπιφανειακούς δεσμούς. Κάτι τέτοιο είναι πολύ δύσκολο, δεδομένου ότι η απόσταση του δεσμού Si-Si είναι κατά 30% μεγαλύτερη στην α-SiO₂ σε σχέση με ένα μονοκρυστάλλο Si. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.5, η διεπιφάνεια μεταξύ SiO₂ και οργανικού είναι ιδιαίτερης σημασίας για

τέτοιου είδους διατάξεις. Η μείωση του μεγέθους των συσκευών επιτάσσει τη χρήση υμενίων του οξειδίου με πάχος της τάξεως των λίγων nm. Η μελέτη λοιπόν της διεπιφάνειας που σχηματίζεται ανάμεσα σε υπέρλεπτα υμένια του SiO₂ και σε οργανικούς ημιαγωγούς παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τέτοιων συσκευών.

Στο κομμάτι αυτό της διατριβής, παρουσιάζονται αρχικά συνοπτικά τα αποτελέσματα εργασιών που ασχολούνται με τη διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο η παρεμβολή υπέρλεπτων υμενίων μονωτικών επηρεάζει τις ιδιότητες φωτοεκπομπών διόδων πολυμερών. Οι μελέτες αυτές έχουν γίνει με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων ή / και με ηλεκτρικές μετρήσεις. Κατόπιν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, όπου αρχικά διερευνάται με φασματοσκοπίες XPS και UPS η ηλεκτρονική δομή επιφανειών SiO₂/Si(111) όπου το πάχος του οξειδίου είναι από 1 έως 10 nm. Ακολούθως, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης της εισαγωγής των υπέρλεπτων αυτών υμενίων στις ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111). Τέλος, παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα της μελέτης.

7.2 Επίδραση της παρεμβολής υπέρλεπτων υμενίων μονωτικών στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων / οργανικού σε συσκευές OLEDs.

Η παρεμβολή υπέρλεπτων υμενίων μονωτικών υλικών στις διεπιφάνειες οργανικού / ηλεκτροδίων σε συσκευές OLEDs, επιφέρει όπως αναφέραμε προηγουμένως βελτίωση στις ιδιότητές τους. Τέτοιου είδους υμένια που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε αγώγιμα υποστρώματα μπορούν να μελετηθούν με φασματοσκοπίες XPS και UPS. Για την ολοκληρωμένη μελέτη συνήθως εξετάζεται αρχικά με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων η διεπιφάνεια χωρίς το μονωτικό υλικό και στη συνέχεια η επίδραση της εισαγωγής του μονωτικού στις ιδιότητές της. Η αλλαγή που συμβαίνει στη θέση του HOMO του οργανικού εξαιτίας της παρεμβολής του διηλεκτρικού, επιφέρει μεταβολή στα φράγματα έγχυσης φορέων στη συσκευή.

7.2.1 Κάθοδος / μονωτικό / οργανικό.

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι στους οποίους μπορεί να οφείλεται η βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσκευών OLED με την παρεμβολή υπέρλεπτων υμενίων μονωτικών (LiF, Al₂O₃, MgO, MgF₂, CsF, KCl, SiO₂ κ.ά). Ένα από τα υλικά που έχει μελετηθεί ευρέως είναι το LiF ($E_g=13.6-14.5$ eV). Ο μηχανισμός δράσης του έχει μελετηθεί με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων για διάφορα συστήματα μετάλλου / οργανικού [1- 6] και εξαρτάται από το είδος των υλικών που μελετάται κάθε φορά. Η αυξημένη απόδοση της ηλεκτροφωταύγειας έχει αποδοθεί στην παρεμπόδιση της διάχυσης του μετάλλου της καθόδου στο οργανικό υμένιο είτε / και στη μείωση του φράγματος έγχυσης ηλεκτρονίων (έως και 1.5 eV) και επομένως τη μείωση του δυναμικού λειτουργίας της συσκευής. Η μείωση του φράγματος έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια του μετάλλου της καθόδου με το οργανικό μπορεί να οφείλεται:

1. Στην πτώση τάσης που συμβαίνει μέσα στη μάζα του μονωτικού.
2. Στη μείωση του επιφανειακού δυναμικού του στρώματος εκπομπής φωτός εξαιτίας της μεγάλης τιμής της διπολικής στοιβάδας του LiF (6.33 D). Έχει εξάλλου βρεθεί ότι το έργο εξόδου επιφανειών μετάλλων μπορεί να αλλάξει σημαντικά με την απόθεση στην επιφάνειά τους μονοστρωμάτων αυτο-διατασσόμενων (self-assembled) πολικών μορίων [18].
3. Στην αλληλεπίδραση των ιόντων Li⁺ που προέρχονται από τη διάσπαση του LiF με το μέταλλο της καθόδου ή / και το οργανικό στρώμα. Η μεταβολή του φράγματος έγχυσης ηλεκτρονίων σε αυτή την περίπτωση είναι αντίστοιχη με αυτή που παρατηρείται με απόθεση μετάλλου χαμηλού έργου εξόδου. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά υψηλού έργου εξόδου (Au, Ag) για την κάθοδο και με αυτόν τον τρόπο να παραγκωνισθούν τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην σταθερότητα των συσκευών λόγω της ευκολίας οξείδωσης των μετάλλων που χρησιμοποιούνται συνήθως (Mg, Ca). Επίσης, τα ιόντα Li⁺ μπορεί να αντιδρούν με τα μόρια του οργανικού δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο στρώμα που ελέγχει την έγχυση των φορέων στο στρώμα εκπομπής φωτός.

7.2.2 Άνοδος/μονωτικό/οργανικό.

Έχει παρατηρηθεί με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) ότι η επιφάνεια της ανόδου συσκευών OLEDs (συνήθως ITO) παρουσιάζει ανωμαλίες που μπορεί να προκαλούν ανομοιογένεια στην κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια ανόδου / οργανικού κατά τη λειτουργία της συσκευής. Η απόθεση του μονωτικού πιστεύεται ότι βοηθά στην πιο ομογενή προσκόλληση του υμενίου μεταφοράς οπών πάνω στην άνοδο. Επίσης, παρατηρείται και αύξηση στη φωτεινότητα, που μπορεί να οφείλεται στη μείωση των θέσεων απόσβεσης της ηλεκτροφωταύγειας. Τέλος, η αύξηση της απόδοσης των συσκευών μπορεί και σε αυτή την περίπτωση να οφείλεται στην εξισορρόπηση της έγχυσης των φορέων στη συσκευή, με μεταβολή των φραγμάτων έγχυσης των φορέων στη διεπιφάνεια ανόδου / οργανικού.

Η παρεμβολή υμενίων SiO_2 πάχους ~ 1 nm στη διεπιφάνεια ITO (άνοδος) / οργανικό έχει βρεθεί ότι επιφέρει σημαντική βελτίωση στην απόδοση και φωτεινότητα συσκευών OLEDs [7,8,19]. Η απόδοση της ηλεκτροφωταύγειας μειώνεται όταν το πάχος του SiO_2 γίνεται μεγαλύτερο από 1.5 nm, ενώ όταν το πάχος υπερβεί τα 30 nm δεν παρατηρείται πλέον ηλεκτροφωταύγεια πιθανότατα εξαιτίας της μεγάλης αύξησης της αντίστασης σε σειρά [9]. Ο καθαρισμός της ανόδου καθώς και του υμενίου του SiO_2 από τις συνήθεις ακαθαρσίες (άνθρακας) φαίνεται επίσης να βελτιώνει τη σταθερότητα και την απόδοση τέτοιων συσκευών.

Μία συστηματική μελέτη της επίδρασης του πάχους του οξειδίου SiO_2 στις ιδιότητες της διεπιφάνειας ενός οργανικού (TPD) με το ITO έγινε από τους J. E. Malinsky *et al.* [20]. Η ερευνητική αυτή ομάδα έφτιαξε υμένια SiO_2 πάνω σε ITO, χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση το $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$. Μετρήσεις με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, μικροσκοπία AFM καθώς και ηλεκτροχημικές μετρήσεις δείχνουν ότι αυτός ο τρόπος παρασκευής δίνει συνεχόμενα υμένια οξειδίου με μικρή τραχύτητα και πυκνές δομές χωρίς πολλές ατέλειες. Η ανάπτυξη του οξειδίου γίνεται σε στρώματα πάνω στο ITO και σε κάθε στάδιο της απόθεσης δημιουργείται στην επιφάνεια ένα υμένιο οξειδίου που αποτελείται από τρία στρώματα SiO_2 (που θα αναφέρουμε από δω και πέρα σαν $(\text{SiO}_2)_3$) και έχει πάχος ~ 0.8 nm. Εξετάστηκαν λοιπόν τέσσερα υμένια οξειδίου με πάχη ~ 0.8 , 1.7, 2.5 και 3.3 nm. Οι μετρήσεις με

UPS δείχνουν μεταβολή του έργου εξόδου της επιφάνειας του ITO κατά την εισαγωγή των υμενίων του διηλεκτρικού, στην οποία θα αναφερθούμε εκτενέστερα παρακάτω. Επίσης έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις σε συσκευές OLEDs με δομές ITO/((SiO₂)₃)_x (με x μεταξύ 1 και 4)/TPD/Alq/(Al ή Mg). Οι μετρήσεις αυτές έδειξαν σημαντική βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσκευών (κβαντική απόδοση στην ηλεκτροφωταύγεια, τάση λειτουργίας) με την παρεμβολή των υμενίων διηλεκτρικού με πάχη έως ~2.5 nm ανάμεσα στην άνοδο και το στρώμα μεταφοράς οπών (TPD). Παρατηρήθηκε επιπλέον ότι αυξανόμενου του πάχους του διηλεκτρικού υπάρχει μείωση της ροής οπών στη συσκευή. Συγκεκριμένα, μεγάλη μείωση της έγχυσης οπών παρατηρείται με την παρεμβολή του πρώτου και δεύτερου στρώματος του διηλεκτρικού (με πάχη ~0.8 και 1.7 nm), ενώ παραμένει πρακτικά σταθερή για υμένια SiO₂ με πάχος ~2.5 και 3.3 nm. Προκειμένου να εξηγηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής, οι J. E. Malinsky *et al.* προτείνουν ένα μοντέλο που επιβεβαιώνεται και με θεωρητικούς υπολογισμούς. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η παρεμβολή των υμενίων του οξειδίου καταστέλλει την έγχυση οπών στη συσκευή σε τέτοιο βαθμό ώστε τα ηλεκτρόνια να γίνονται οι φορείς πλειονότητας. Αυξανόμενου του πάχους του διηλεκτρικού, επιτυγχάνεται ένα όριο όπου η ροή φορέων στη συσκευή εξισορροπείται και επομένως υπάρχει αυξημένη απόδοση στην έγχυση ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός αυτός προϋποθέτει την ύπαρξη διαφοράς δυναμικού (eV_B) μέσα στο υμένιο του οξειδίου, που προκαλείται από την εναλλαγή επιπέδων αρνητικών / θετικών φορτισμένων στρωμάτων που αποτελούνται από άτομα O / Si ή H. Η αύξηση του πάχους του υμενίου του διηλεκτρικού οδηγεί στην αύξηση του δυναμικού στο εσωτερικό του. Το ποιοτικό μοντέλο των J. E. Malinsky *et al.* παρουσιάζεται στο σχήμα 7.1. Σε αυτό το σχήμα η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το δυναμικό απουσία του υμενίου (SiO₂)_x και η μονοκόμματη γραμμή τη μεταβολή στο δυναμικό εξαιτίας της παρεμβολής του διηλεκτρικού. Τα V_B και U είναι αντίστοιχα το δυναμικό μέσα στο οξύδιο και η επιβαλλόμενη τάση στη συσκευή.

Σχήμα 7.1: ποιοτικό μοντέλο για την τροποποίηση του δυναμικού συσκευών OLED με την παρεμβολή διηλεκτρικών υμενίων στη διεπιφάνεια μεταξύ της ανόδου και του οργανικού υμενίου [20].

7.3 Μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής υπέρλεπτων (1-10 nm) υμενίων SiO₂ στις ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / Si(111).

7.3.1 Εισαγωγή

Στο κομμάτι αυτό της διατριβής μας ενδιαφέρει η μελέτη των διεπιφανειών που σχηματίζονται με απόθεση του συζυγιακού ολιγομερούς Ooct-OPV5 σε επιφάνειες SiO₂ / Si(111), όπου το πάχος των οξειδίων κυμαίνεται από 1 έως 10 nm. Η επιλογή του υποστρώματος SiO₂ / Si(111) έγινε γιατί όπως είδαμε χρησιμοποιείται σε μονωτικό σε τρανζίστορ οργανικού. Έχει μάλιστα κατασκευαστεί ένα OFET με το ολιγομερές Ooct-OPV5 [21]. Επιπλέον, στα OLEDs το SiO₂ βοηθά στην εξισορρόπηση της έγχυσης φορέων στη διεπιφάνεια ανόδου (ITO, Si) / οργανικού. Τέλος, από πλευράς βασικής έρευνας μας ενδιαφέρει η μεταβολή που επιφέρει η παρεμβολή των υμενίων του διηλεκτρικού στις ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / Si(111), που μελετήθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα πάχη του οξειδίου επιλέχθηκαν έτσι ώστε να μη δημιουργείται ηλεκτροστατική φόρτιση στην επιφάνειά τους, που όπως θα δούμε καθιστά αδύνατη τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών του οξειδίου με το οργανικό. Επιπλέον, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, αυτή είναι η κλίμακα παχών στην οποία παρατηρείται βελτίωση των αποδόσεων πραγματικών συσκευών.

7.3.2 Πειραματική διαδικασία

Οι επιφάνειες SiO₂ / Si(111) που χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα πρέπει να είναι φασματοσκοπικά καθαρές, έτσι ώστε να μελετηθεί η ηλεκτρονική δομή των διεπιφανειών τους με το οργανικό. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, το πάχος των υμενίων του οξειδίου θέλουμε να κυμαίνεται από 1 έως 10 nm. Προκειμένου να γίνει αυτό, χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα το εγγενές οξείδιο SiO₂ μέσου πάχους ~2.5 nm που βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια Si (111) με προσμίξεις τύπου -N και ειδικής αντίστασης 1-2 Ohm·cm. Τα υποστρώματα καθαρίστηκαν από τις συνήθεις ακαθαρσίες ex-situ, με θέρμανση στους 80-90°C για 10 min σε διάλυμα H₂O, H₂O₂, NH₄OH με αναλογία όγκων 5:1:1 [22]. Επιπλέον, τα δείγματα καθαρίστηκαν στο

θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος με ήπια ιοντοβολή με ιόντα Ar ($V=0.5$ KeV, $P_{Ar}=1 \times 10^{-6}$ mbar, $I_{\text{δειγμ}} \cong 2$ $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Η παρασκευή υμενίων του οξειδίου με πάχος μικρότερο από 2.5 nm έγινε επίσης με ήπια ιοντοβολή των υμενίων αυτών. Για την παρασκευή των υμενίων SiO₂ με πάχος μεγαλύτερο των 2.5 nm, έγινε θέρμανση (830 K) των υποστρωμάτων SiO₂/Si στην ατμόσφαιρα για αρκετές ώρες και έπειτα ιοντοβολή in-situ για τον καθαρισμό των επιφανειών και την παρασκευή του επιθυμητού πάχους οξειδίου. Με την παραπάνω διαδικασία παρασκευάστηκαν υμένια του οξειδίου με πάχη 1.1, 1.5, 1.8, 2.8, 3.6, 5 και 10 nm, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των διεπιφανειών του οργανικού με το SiO₂/Si.

Η σταδιακή απόθεση του ολιγομερούς γίνονταν στο θάλαμο προπαρασκευής του δείγματος. Σε όλες τις περιπτώσεις απόθεσης του οργανικού πάνω στις επιφάνειες των οξειδίων παρασκευάστηκαν υμένια του Ooct-OPV5 συνολικού πάχους ~10 nm. Στα πειράματα XPS χρησιμοποιήθηκε ως ακτινοβολία διέγερσης η γραμμή K α του Al με ενέργεια 1486.6 eV. Η εκτίμηση της ποσότητας του ολιγομερούς που αποτίθεται πάνω στις επιφάνειες των οξειδίων έγινε από την αναλογία των εντάσεων των κορυφών XPS των ηλεκτρονίων καρδιάς του υποστρώματος (Si2p) και του αποθέματος (C1s), με την υπόθεση ανάπτυξης του ολιγομερούς σε στρώματα. Η συστηματική μελέτη της ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας του ολιγομερούς με υποστρώματα SiO₂/Si(111) όπου το πάχος οξειδίου κυμαίνεται από 1 έως 10 nm, θα συζητηθεί στην επόμενη ενότητα. Όπως θα δούμε, η ηλεκτροστατική φόρτιση που παρατηρείται κατά την ακτινοβολή των υμενίων SiO₂ πάχους ~5 και 10 nm, καθιστά αδύνατη την κατασκευή διαγραμμάτων της ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας του ολιγομερούς με αυτά τα υποστρώματα.

7.3.3 Μελέτη της διεπιφάνειας SiO₂(1-10 nm)/Si(111).

7.3.3.1 Προσδιορισμός του τρόπου ανάπτυξης οργανικών υμενίων από πειραματικά δεδομένα XPS.

Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην βιβλιογραφία για την μελέτη του τρόπου ανάπτυξης υπέρλεπτων υμενίων in situ,

είναι η φασματοσκοπία Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES), η φασματοσκοπία XPS και η μικροσκοπία STM [23]. Στην παρούσα διατριβή, ο τρόπος ανάπτυξης του οργανικού υμενίου πάνω σε διάφορα υποστρώματα μελετήθηκε με τη φασματοσκοπία XPS. Κατά την απόθεση του οργανικού πάνω σε διάφορα υποστρώματα, η ένταση των κορυφών που προέρχονται από αυτό αυξάνεται, ενώ ταυτόχρονα αυτών του εκάστοτε υποστρώματος εξασθενεί. Βασιζόμενοι σε αυτή την ιδιότητα μπορούμε να προσομοιώσουμε τις πειραματικές καμπύλες των εντάσεων σε διάφορα στάδια της απόθεσης με υπολογιστικά μοντέλα ανάπτυξης και να προσδιορίσουμε έτσι (κατά προσέγγιση) τον τρόπο ανάπτυξης. Βασική προϋπόθεση είναι η απουσία κάθε είδους χημικής αντίδρασης ή αμοιβαίας διάχυσης στην επιφάνεια.

Σχήμα 7.2: Πειραματικά δεδομένα των εντάσεων των κορυφών XPS Si2p των υποστρωμάτων Si(111), Si(100) και SiO₂/Si(100), διορθωμένα βάσει της κορυφής I_{Si2p}⁰ του καθαρού Si συναρτήσει α) του χρόνου απόθεσης και β) του πάχους του αποτιθέμενου οργανικού. Η διάστικτη καμπύλη παρουσιάζει τη θεωρητική καμπύλη για ανάπτυξη του οργανικού σε στρώματα πάνω στο υπόστρωμα.

Παρακάτω παρατίθενται κάποια πειραματικά αποτελέσματα ανάπτυξης υμενίου του ολιγομερούς Ooct-OPV5 στις επιφάνειες Si(111), Si(100) και

SiO₂/Si(100). Για τη μελέτη του τρόπου ανάπτυξης του οργανικού χρησιμοποιήθηκε κρύσταλλος Si(100) (με προσμίξεις τύπου-P) και ειδικής αντίστασης 11-22 Ohm·cm, κρύσταλλος Si(111) (με προσμίξεις τύπου-N) και ειδικής αντίστασης 1-2 Ohm·cm και ένα άμορφο υμένιο SiO₂ πάχους ~100 Å σε Si(100). Όλα τα υποστρώματα είχαν προηγουμένως καθαριστεί από τις συνήθεις ακαθαρσίες όπως περιγράφεται στα αντίστοιχα κεφάλαια.

Για να διερευνήσουμε τον τρόπο ανάπτυξης του οργανικού υμενίου πάνω στα τρία διαφορετικά υποστρώματα, σε κάθε στάδιο της απόθεσης του ολιγομερούς λαμβάνονταν τα φάσματα XPS C1s και Si2p. Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται η μείωση της έντασης της κορυφής Si2p του υποστρώματος (I_{Si2p}/I_{Si2p}^0 , όπου I_{Si2p}^0 η ένταση του καθαρού Si) συναρτήσει του χρόνου απόθεσης και του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Η γραφική παράσταση του I_{Si2p}/I_{Si2p}^0 έναντι του t δίνει ευθεία στα πρώτα στάδια της απόθεσης, δηλαδή έως την συμπλήρωση ενός μονοστρώματος. Από το σχήμα 7.2 μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το πρώτο μονόστρωμα του ολιγομερούς σχηματίζεται έως $t \sim 30$ sec, εφόσον για αυτή τη χρονική περίοδο ο λόγος I_{Si2p}/I_{Si2p}^0 είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου απόθεσης [24].

Το μέσο πάχος του υμενίου του ολιγομερούς για τα πρώτα στάδια της απόθεσης (για $t < 30$ sec) μπορεί να υπολογιστεί αν υποθέσουμε ότι το οργανικό αναπτύσσεται σε στρώματα πάνω στο υπόστρωμα. Θεωρούμε λοιπόν ότι η μείωση του πάχους είναι εκθετική συνάρτηση της μείωσης της έντασης του υποστρώματος για τα πρώτα στάδια της απόθεσης. Η εξασθένηση του σήματος του υποστρώματος, Si2p, θα ακολουθεί τότε την εκθετική εξίσωση:

$$I_{Si2p}/I_{Si2p}^0 = \exp(-d/\lambda^{olig}_{(Si2p)}),$$

όπου το $\lambda^{olig}_{(Si2p)}$ για οργανικές ενώσεις υπολογίζεται από τον τύπο $\lambda^{olig}_{(Si2p)} = 49 E^{-2} + 0.11 E^{0.5} = 3.74 \text{ mg/m}^2$ (όπου E η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων του Si2p). Δεδομένου λοιπόν ότι η πυκνότητα του ολιγομερούς είναι 1.107 g/cm^3 [25], το $\lambda^{olig}_{(Si2p)}$ βρίσκεται 34 Å.

Στα πρώτα στάδια της απόθεσης του ολιγομερούς το πάχος που υπολογίστηκε από την εξίσωση (1) είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, υποδεικνύοντας σταθερή ταχύτητα απόθεσης. Αυτός ο ρυθμός απόθεσης διατηρήθηκε σταθερός κατά

τη διάρκεια του πειράματος και παρείχε ένα ανεξάρτητο τρόπο μέτρησης του πάχους του αποτιθέμενου υμενίου για καλύψεις μεγαλύτερες του μονοστρώματος. Από το σχήμα 1 είναι φανερό ότι το πάχος του ολιγομερούς που αντιστοιχεί σε κάλυψη ενός μονοστρώματος (ML) είναι $d \sim 10 \text{ \AA}$.

Το πάχος ενός μονοστρώματος του οργανικού μπορεί επίσης να θεωρηθεί ίσο με το μέγεθος α του μορίου του ολιγομερούς. Η τιμή του α μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση $\alpha^3 = M/\rho N$, όπου M είναι το μοριακό βάρος, ρ η πυκνότητα και N ο αριθμός Avogadro. Το μέγεθος του μορίου του ολιγομερούς βρίσκεται λοιπόν $10 \text{ \AA}$, τιμή που συμφωνεί με αυτή που εξήχθη πειραματικά.

Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται επίσης και η καμπύλη που προκύπτει θεωρητικά από την εξίσωση (2.13) θεωρώντας δηλαδή στρωματική ανάπτυξη του ολιγομερούς στα υποστρώματα. Τα πειραματικά σημεία που προκύπτουν από την απόθεση του ολιγομερούς στο Si(111) και το SiO₂/Si(100) συμπίπτουν με τη θεωρητική καμπύλη, υποδεικνύοντας στρωματική ανάπτυξη του ολιγομερούς σε αυτά τα δύο υποστρώματα. Κατά τη μελέτη λοιπόν της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών Ooct-OPV5/Si(111) και Ooct-OPV5/SiO₂ αποφεύγεται η ύπαρξη ανομοιογενών δυναμικών που θα οδηγούσαν σε λανθασμένες τιμές κατά τον υπολογισμό των διεπιφανειακών δυναμικών.

Τελειώνοντας, πρέπει να διευκρινίσουμε ότι ο προσδιορισμός του τρόπου ανάπτυξης από φασματοσκοπίες XPS ή AES, αποτελεί ένα έμμεσο τρόπο για να βγάλουμε ποιοτικά συμπεράσματα για την δομή του αναπτυσσόμενου φιλμ και μόνο έτσι πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Με την ανάπτυξη της μικροσκοπίας STM, την δεκαετία του 80, έγινε φανερό ότι η υπόθεση ότι το φιλμ του αποθέματος είναι ομοιόμορφο, πολύ λίγες φορές συμπίπτει με την πραγματική εικόνα που καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την μικροδομή της επιφάνειας του υποστρώματος [26].

7.3.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα XPS, UPS.

Για την κατανόηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / SiO₂, είναι απαραίτητη η προηγούμενη μελέτη των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας του οξειδίου με το υπόστρωμα του Si. Μελετήθηκαν λοιπόν με

φασματοσκοπίες XPS και UPS τα υποστρώματα SiO₂/Si(111), όπου το πάχος του οξειδίου κυμαίνεται μεταξύ 1.1 και 10 nm. Τα υποστρώματα αυτά είχαν προηγουμένως καθαριστεί σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Στα φάσματα XPS μας ενδιαφέρει η μεταβολή που επιφέρει η αύξηση του πάχους του οξειδίου τόσο στο πλάτος όσο και στη θέση των κορυφών του υποστρώματος (Si) και του υμενίου SiO₂.

Σχήμα 7.3: κορυφή XPS Si2p του υποστρώματος SiO₂/Si(111), με πάχος οξειδίου α) ~1.5 nm και β) ~5 nm.

Στο σχήμα 7.3 α παρουσιάζεται η κορυφή XPS Si2p του καθαρού υποστρώματος SiO₂/Si(111) με πάχος οξειδίου ~1.5 nm. Η κορυφή αυτή αναλύεται σε τρεις συνιστώσες που βρίσκονται σε ενέργειες σύνδεσης 99.55±0.05 eV, 101.10±0.05 eV και 102.55±0.05 eV και έχουν πλάτη (FWHM) 1.75 eV, 1.9 eV και

1.9 eV αντίστοιχα. Η συνιστώσα με τη μεγαλύτερη ένταση (που παρουσιάζεται στο σχήμα σαν Si⁰) προέρχεται από το υπόστρωμα του πυριτίου. Η συνιστώσα που βρίσκεται σε BE=101.10 eV αποδίδεται σε υποξείδια του Si (SiO_x, x<2) που υπάρχουν όπως είναι γνωστό στα δύο με τρία πρώτα ατομικά στρώματα της διεπιφάνειας SiO₂/Si(111) [27]. Τέλος, η συνιστώσα της κορυφής Si2p στα 102.55 eV αποδίδεται στο SiO₂. Στο σχήμα 7.3 β παρουσιάζεται η κορυφή XPS Si2p του καθαρού υποστρώματος SiO₂/Si(111) με πάχος οξειδίου ~5 nm. Η κορυφή αυτή αναλύεται επίσης σε τρεις συνιστώσες που βρίσκονται σε BEs 100±0.05 eV (FWHM=1.9 eV), 102.35±0.05 eV (FWHM=2.3 eV) και 105.15±0.05 eV (FWHM=2.8 eV) και αποδίδονται στο υπόστρωμα του πυριτίου (Si⁰), σε υποξείδια του Si (SiO_x, x<2) και στο SiO₂ αντίστοιχα. Όπως είναι αναμενόμενο, η ένταση της συνιστώσας του SiO₂ είναι σε αυτή την περίπτωση μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του υποστρώματος με πάχος οξειδίου 1.5 nm (σχήμα 7.3 α). Παρατηρούμε ότι το πλάτος των συνιστωσών της κορυφής Si2p του οξειδίου πάχους ~5 nm είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό του οξειδίου πάχους ~1.5 nm. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, αυτή η αύξηση του πλάτους οφείλεται στην ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας του οξειδίου αυτού. Επιπλέον, οι ενέργειες σύνδεσης τόσο της κύριας κορυφής Si⁰2p όσο και της συνιστώσας του SiO₂ διαφέρουν για τα υποστρώματα με πάχος οξειδίου 1.5 και 5 nm που παρουσιάστηκαν στα σχήματα 7.3 α και β. Διαφορές στις τιμές των BE των κορυφών αυτών βρίσκουμε για όλα τα χρησιμοποιούμενα πάχη οξειδίου, όπως θα συζητηθεί λεπτομερέστερα στη συνέχεια.

Το μέσο πάχος των υμενίων του οξειδίου υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις από την αναλογία των εντάσεων των κορυφών XPS Si2p των οξειδίων SiO_x (x≤2) και της κορυφής Si⁰, με την υπόθεση της ύπαρξης ομογενούς στρώματος οξειδίου. Το μέσο πάχος του υμενίου του οξειδίου (d) υπολογίστηκε λοιπόν θεωρώντας ότι για τις εντάσεις των συνιστωσών του υποστρώματος (Si⁰) και του υμενίου του οξειδίου (SiO_x, x≤2) ισχύουν οι εκθετικές εξισώσεις:

$$I_{Si^0}/I_{Si^0}^0 = \exp(-d/\lambda_{(Si^0)}^{SiO_x}),$$

$$I_{Si^0}^{SiO_x}/I_{SiO_x}^0 = 1 - \exp(-d/\lambda_{(SiO_x)}^{SiO_x})$$

όπου η αναλογία $I_{Si^0}^0 / I_{SiO_x}^0$ των εντάσεων των κορυφών ενός καθαρού κρυστάλλου πυριτίου και ενός υμενίου οξειδίου πάχους ~10 nm μετρήθηκε στο σύστημά μας και βρέθηκε 1.64. Επιπλέον, οι τιμές της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής των φωτοηλεκτρονίων του Si και του οξειδίου μέσα στο SiO_x ($x \leq 2$) υπολογίστηκαν $\lambda_{(Si^0)}^{SiO_x} \cong \lambda_{(SiO_x)}^{SiO_x} = 3.26 \text{ nm}$ [28].

Σχήμα 7.4: Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Si⁰2p, συναρτήσει του πάχους των οξειδίων των υποστρωμάτων SiO₂/Si(111). Στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και η BE της κορυφής Si2p του καθαρού Si(111)-(7x7) που έχει μετρηθεί στο σύστημά μας, καθώς και αυτή που έχει υπολογιστεί για το εσωτερικό του κρυστάλλου.

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Si⁰ στο εσωτερικό του κρυστάλλου του Si, έχει υπολογιστεί μέσω της ειδικής αντίστασής του [29] και βρέθηκε ~99.75 eV. Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Si⁰ στην επιφάνεια του καθαρού Si(111) με προσμίξεις τύπου -N έχει μετρηθεί 99.50 eV (βλέπε παράγραφο 6.4.1). Φαίνεται λοιπόν ότι στον καθαρό κρύσταλλο πυριτίου συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού προς τα πάνω κατά ~0.25 eV, εξαιτίας της ύπαρξης των επιφανειακών καταστάσεων. Ας δούμε τώρα πώς επηρεάζεται η θέση της κορυφής του υποστρώματος (Si⁰2p) αυξανόμενου του πάχους του οξειδίου στην επιφάνεια. Στο σχήμα 7.4 απεικονίζεται η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Si⁰2p, συναρτήσει του

πάχους των οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, αυξανόμενου του πάχους του οξειδίου η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής Si⁰2p αυξάνει γρήγορα κατά ~0.30 eV και σταθεροποιείται στα 99.9±0.1 eV για πάχος οξειδίου μεγαλύτερο των 1.5 nm. Αρχικά παρατηρούμε λοιπόν μία αύξηση της BE της κορυφής Si⁰2p, που αντιστοιχεί σε μείωση της προϋπάρχουσας κάμψης των ζωνών του καθαρού Si. Παρατηρούμε μάλιστα ότι για οξείδια πάχους μεγαλύτερου των 1.5 nm, η κάμψη των ζωνών του υποστρώματος έχει σταθεροποιηθεί και έχει αντίθετη φορά από την προϋπάρχουσα στον καθαρό κρύσταλλο. Επομένως, για οξείδια πάχους μεγαλύτερου των 1.5 nm, η διεπιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος του Si και του αναπτυσσόμενου οξειδίου φαίνεται να έχει αποκτήσει πλέον σταθερές ιδιότητες.

Σχήμα 7.5: Χημική μετατόπιση της συνιστώσας SiO₂ της κορυφής Si2p σε σχέση με την κύρια κορυφή Si⁰2p, συναρτήσει του πάχους των χρησιμοποιούμενων οξειδίων.

Στο σχήμα 7.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση της χημικής μετατόπισης της συνιστώσας SiO₂ της κορυφής Si2p σε σχέση με την κύρια κορυφή Si⁰ (που θα ονομάζουμε Si2p(SiO₂)), συναρτήσει του πάχους των χρησιμοποιούμενων οξειδίων. Η χημική μετατόπιση της κορυφής αυτής βρέθηκε να αυξάνει σταδιακά από 3 σε 4 eV για πάχη οξειδίου από 1.5 έως 2.8 nm. Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές κατά τη μελέτη υπέρλεπτων υμενίων SiO₂ με φασματοσκοπία

XPS και έχει αποδοθεί σε διάφορες αιτίες, όπως τη χημική τροποποίηση του υμενίου του οξειδίου κοντά στη διεπιφάνεια SiO₂/Si, την επίδραση του δευτέρου κοντινότερου γειτονικού οξυγόνου, την ηλεκτρική φόρτιση των υμενίων του SiO₂ εξαιτίας της ακτινοβολήσης με ακτίνες-X ή ακόμα και στην προάσπιση από το αγωγίμο υπόστρωμα των οπών που σχηματίζονται στο υμένιο του οξειδίου κατά το φωτοϊονισμό [27]. Ακολουθώντας, παρατηρούμε ότι υπάρχει μία σταθεροποίηση της θέσης της κορυφής Si2p_(SiO₂) έως πάχους οξειδίου ~3.6 nm, ενώ για το υμένιο SiO₂ με πάχος ~5 nm η χημική μετατόπιση της κορυφής Si2p_(SiO₂) αυξάνει επιπλέον κατά ~1.2 eV. Αυτή η σημαντική αύξηση οφείλεται όπως θα δούμε στη συνέχεια στην ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας του υμενίου αυτού.

Στις μετρήσεις με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, η εκπομπή ηλεκτρονίων προκαλεί τη θετική φόρτιση της επιφάνειας των δειγμάτων. Στην περίπτωση μη αγωγίμων δειγμάτων, η συσσώρευση θετικών φορτίων στην επιφάνεια μπορεί να προκαλέσει ένα επιφανειακό δυναμικό από 0.1 έως αρκετές εκατοντάδες eV. Όπως είδαμε στην παράγραφο 3.3.1 ένα μέρος της επιφανειακής φόρτισης εξουδετερώνεται από τα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (stray electrons) που υπάρχουν μέσα στο θάλαμο του κενού. Το μέγεθος λοιπόν του επιφανειακού φορτίου εξαρτάται από την εξισορρόπηση του ρεύματος ηλεκτρονίων από και προς την επιφάνεια του δείγματος.

Τα υμένια του SiO₂ δεν είναι συνήθως ομογενή με αποτέλεσμα κατά την ακτινοβολήση να συσσωρεύεται θετικό φορτίο όχι μόνο στην επιφάνειά τους, αλλά και σε παγίδες φορέων (συνήθως δομικές ατέλειες ή ακαθαρσίες) που υπάρχουν στη διεπιφάνεια SiO₂/Si [27]. Για την εξουδετέρωση μέρους του σχηματιζόμενου θετικού φορτίου συμβαίνει ροή ηλεκτρονίων από το εσωτερικό του γειωμένου Si προς τη διεπιφάνεια SiO₂/Si, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του ανόργανου ημιαγωγού. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι μέσα στη μάζα υπέρλεπτων υμενίων SiO₂ μπορεί να συμβαίνει μεταφορά φορτίου μέσω του φαινομένου σήραγγας. Επιπλέον, όπως είπαμε και παραπάνω, κάποια από τα θετικά φορτία της επιφάνειας εξουδετερώνονται από ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο θάλαμο υπερυψηλού κενού (stray electrons). Όπως είδαμε και από το σχήμα 7.1 σε ομογενή υμένια SiO₂ αναμένεται η ύπαρξη ενός συνεχώς αυξανόμενου δυναμικού, αυξανόμενου του πάχους του διηλεκτρικού. Στην πειραματική μας όμως διάταξη, η

μερική αποφόρτιση της επιφάνειας των οξειδίων οδηγεί στη δημιουργία μίας βαθμίδας αυξανόμενου ηλεκτροστατικού δυναμικού κάθετα στην επιφάνειά τους και με μέγιστο κάπου στο εσωτερικό των υμενίων.

Στις μετρήσεις με φασματοσκοπία XPS είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται σαν εσωτερική αναφορά για τη διόρθωση της φόρτισης η κορυφή XPS C1s των ακαθαρσιών άνθρακα που υπάρχουν συνήθως στην επιφάνεια των δειγμάτων. Η διόρθωση αυτή γίνεται θεωρώντας ότι η κορυφή αυτή βρίσκεται σε ενέργεια σύνδεσης 285 eV. Στην παρούσα μελέτη, κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στα υμένια των οξειδίων με πάχη έως 3.6 nm, η κορυφή C1s του ολιγομερούς βρισκόταν στα 284.8±0.1 eV (βλέπε επόμενη παράγραφο). Επομένως, η επιφάνεια του SiO₂ φαίνεται να αποφορτίζεται πλήρως. Αντιθέτως, κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στα υμένια SiO₂ πάχους ~5 και 10 nm, οι κορυφές XPS C1s του ολιγομερούς είναι πεπλατυσμένες και βρίσκονται σε ενέργειες σύνδεσης >285 eV, φανερώνοντας περίσσεια επιφανειακού ηλεκτροστατικού φορτίου. Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι η ηλεκτροστατική φόρτιση των υμενίων του οξειδίου με πάχη έως ~1.5 nm μπορεί να θεωρηθεί με βεβαιότητα αμελητέα, όπως φαίνεται από τη θέση της κορυφής του οξειδίου Si2p_(SiO2) (σχήμα 7.5). Για οξείδια με πάχη μεταξύ ~1.8 και 3.6 nm, η αύξηση κατά ~1 eV στη χημική μετατόπιση της κορυφής Si2p_(SiO2) (σχήμα 7.5) πιθανότατα οφείλεται σε πραγματική χημική μετατόπιση καθώς το οξείδιο αποκτά τις ιδιότητες του παχέως υμενίου αλλά και στην ύπαρξη μη εξουδετερωμένου θετικού φορτίου στη μάζα του οξειδίου. Παρατηρούμε ότι η μετατόπιση αυτή σταθεροποιείται για πάχη οξειδίου μεταξύ 2.8 και 3.6 nm. Όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα, η συνιστώσα Si2p_(SiO2) του υμενίου του οξειδίου πάχους ~5 nm μετατοπίζεται επιπλέον κατά ~1.2 eV, πιθανότατα εξαιτίας της μη αποτελεσματικής αποφόρτισης τόσο των εσωτερικών στρωμάτων όσο και της επιφάνειας του οξειδίου. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται και από τη σημαντική αύξηση του πλάτους της συνιστώσας Si2p_(SiO2) για αυτό το πάχος οξειδίου (σχήμα 7.3 β).

Οι κορυφές XPS O1s των υποστρωμάτων με πάχη οξειδίου ~1.5 και 5 nm παρουσιάζονται κανονικοποιημένες στο σχήμα 7.6. Οι κορυφές αυτές βρίσκονται σε BEs 532.2 eV και 534.4 eV και είναι αρκετά φαρδιές (FWHM=2.8 eV και 3 eV αντίστοιχα) εξαιτίας των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων του Si και των

επιφανειακών ομάδων –OH [30]. Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής XPS O1s μεταβάλλεται συναρτήσει του πάχους του οξειδίου στα υποστρώματα SiO₂/Si που μελετήθηκαν. Η μεταβολή αυτή ακολουθεί εν γένει την τάση που παρατηρείται στη μεταβολή της συνιστώσας Si2p_(SiO₂) της κορυφής Si2p. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέτρηση της διαφοράς $\Delta E_{(O1s-Si2p(SiO_2))}$ που αποτελεί τη διαφορά στις ενέργειες σύνδεσης της φωτοκορυφής O1s και της συνιστώσας Si2p_(SiO₂). Η τιμή της διαφοράς αυτής είναι ανεξάρτητη της ηλεκτροστατικής φόρτισης και επομένως αποτελεί ένα μέτρο για το πότε θα σταθεροποιηθούν οι ιδιότητες της διεπιφάνειας. Για τα μελετούμενα οξείδια, η τιμή του $\Delta E_{(O1s-Si2p(SiO_2))}$ μειώνεται από τα 429.8±0.1 eV στα 429.3±0.1 eV αυξανόμενου του πάχους των οξειδίων. Για ένα υμένιο οξειδίου πάχους ~10 nm η διαφορά αυτή έχει επίσης μετρηθεί στο εργαστήριό μας και έχει βρεθεί στα 429.3±0.1 eV. Φαίνεται λοιπόν ότι η παρατηρούμενη μεταβολή στη διαφορά των BE των κορυφών O1s και Si2p_(SiO₂) οφείλεται σε εσωτερικές χημικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά την ανάπτυξη του οξειδίου.

Σχήμα 7.6: Οι κανονικοποιημένες κορυφές XPS O1s των υμενίων SiO₂/Si πάχους ~1.5 και 5 nm.

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους χρησιμοποιείται για την εύρεση της θέσης της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης της ζώνης σθένους και του έργου εξόδου των επιφανειών των οξειδίων. Στις μετρήσεις με UPS, σαν επίπεδο μηδενικής δυναμικής ενέργειας λαμβάνεται το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων. Όταν λαμβάνονται τα φάσματα UPS μετάλλων, το επίπεδο Fermi των υλικών ταυτίζεται με αυτό του αναλύτη ηλεκτρονίων. Στους μονωτές και τους ημιαγωγούς η θέση του επιπέδου Fermi βρίσκεται κάπου ανάμεσα στη γεμάτη ζώνη σθένους και στην άδεια ζώνη αγωγιμότητας και εξαρτάται από το μέγεθος του επιφανειακού φορτίου.

Σχήμα 7.7: φάσματα UPS α) της (7x7) αναδομημένης επιφάνειας του Si(111) β) του οξειδίου SiO₂ πάχους ~1.5 nm και γ) του οξειδίου SiO₂ πάχους ~3.6 nm.

Στα σχήματα 7.7 α, β και γ απεικονίζονται αντίστοιχα τα φάσματα UPS της επιφάνειας του Si(111) (βλέπε παράγραφο 6.4.1) και των υμενίων των οξειδίων

πάχους ~1.5 και 3.6 nm. Η ζώνη σθένους του SiO₂ αποτελείται (όπως φαίνεται καλύτερα στο ανώτερο φάσμα του σχήματος 7.6) από δύο κορυφές, που αποδίδονται στα σ-αντιδεσμικά και δεσμικά τροχιακά της κορυφής του O2p [31]. Η υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους (VBM) των οξειδίων πάχους ~1.5 και 3.6 nm μετρήθηκε σε σχέση με το επίπεδο Fermi του αναλύτη και βρέθηκε -όπως φαίνεται στα σχήματα 7.7 β και γ- στα 4.8 και 5.8±0.1 eV αντίστοιχα. Η αύξηση στο σφάλμα σε αυτές τις μετρήσεις οφείλεται στο σχήμα του φάσματος της ζώνης σθένους των καθαρών οξειδίων. Όπως φαίνεται από το σχήμα 7.7 β, για πάχος οξειδίου ~1.5 nm υπάρχει πυκνότητα καταστάσεων μεταξύ της κορυφής του O2p και του επιπέδου Fermi, που οφείλεται στο υπόστρωμα του Si. Επομένως μπορεί να βρεθεί η θέση του VBM του Si, που προσδιορίζεται στα 0.7±0.1 από το επίπεδο Fermi του αναλύτη (βλέπε ένθετο του σχήματος 7.7). Για τα υποστρώματα με πάχος οξειδίου μεγαλύτερο των ~1.8 nm, δεν φαίνεται η πυκνότητα καταστάσεων του Si (βλέπε π.χ σχήμα 7.7γ). Το έργο εξόδου (eΦ) της επιφάνειας υπολογίζεται με αφαίρεση του συνολικού εύρους κάθε φάσματος UPS (που μετριέται από το επίπεδο Fermi του αναλύτη έως το κατώφλι υψηλής ενέργειας σύνδεσης) από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (hν=21.2 eV). Το έργο εξόδου του Si(111)-(7x7) έχει μετρηθεί 4.40±0.05 eV ενώ αυτό των οξειδίων με πάχη ~1.5 και 3.6 nm είναι 4.57 και 4.1±0.05 eV αντίστοιχα. Από τα σχήματα 7.7 β και γ παρατηρούμε ότι τόσο η θέση του VBM των οξειδίων όσο και το έργο εξόδου τους μεταβάλλεται συναρτήσει του πάχους τους.

Στο σχήμα 7.8 φαίνεται η θέση του VBM των οξειδίων συναρτήσει του πάχους των υμενίων του SiO₂. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, το VBM παραμένει πρακτικά σταθερό για οξείδια πάχους μεταξύ 1.1 και 1.8 nm, όπου λαμβάνει και την χαμηλότερη τιμή του (~4.7±0.1 eV). Για μεγαλύτερα πάχη η τιμή του VBM αυξάνει απότομα στα ~5.7±0.1 eV. Μία επιπλέον αύξηση στα 6.2 eV παρατηρείται για το υμένιο οξειδίου πάχους ~5 nm, όπου το σφάλμα αυξάνει στα ±0.2 eV εξαιτίας της παραμόρφωσης του σχήματος του φάσματος UPS που (όπως θα δούμε στη συνέχεια) οφείλεται στην επιφανειακή φόρτιση. Οι τιμές των VBM έχουν επιβεβαιωθεί σε κάποιες περιπτώσεις και με μετρήσεις UPS με τη γραμμή HeII (hν=40.8 eV).

Σχήμα 7.8: Η θέση του VBM των υμενίων $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ συναρτήσει του πάχους τους. Όλες οι τιμές προσδιορίζονται βάσει του επιπέδου Fermi του αναλύτη.

Οι διάφοροι παράγοντες που συνεισφέρουν στις παρατηρούμενες μεταβολές της θέσης του VBM των οξειδίων είναι:

1. Η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του υποστρώματος (Si).
2. Ενδογενείς μετατοπίσεις της θέσης του VBM εξαιτίας της αύξησης του πάχους των υμενίων των οξειδίων, που υφίστανται έως ότου να σχηματισθεί το πλήρως στοιχειομετρικό οξείδιο.
3. Μεταβολές στην ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας των υμενίων. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι γενικά τα φάσματα UPS ενός ημιαγώγιμου ή μονωτικού υλικού εμφανίζουν μετατοπίσεις λόγω ηλεκτροστατικής φόρτισης σε χαμηλότερες καλύψεις από ότι τα φάσματα XPS. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της μεγαλύτερης έντασης της πηγής UV σε σχέση με αυτή των ακτίνων-X. Η φόρτιση του υμενίου του οξειδίου μετατοπίζει τα φάσματα XPS και UPS προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης. Όταν το οργανικό αποτεθεί σε μία φορτισμένη επιφάνεια, οι κορυφές της ζώνης σθένους του θα πρέπει να εμφανίζονται σε μεγαλύτερες BE. Στην παρούσα περίπτωση όμως, κατά την απόθεση του ολιγομερούς στις επιφάνειες των οξειδίων με πάχη έως 3.6 nm, τα

χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του παρέμειναν στις ίδιες ενέργειες (βλέπε επόμενη παράγραφο). Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για αυτά τα πάχη οξειδίου υπάρχει αμελητέα ηλεκτροστατική φόρτιση και στα φάσματα UPS. Αντιθέτως, κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στο υμένιο SiO₂ πάχους ~5 nm, τα χαρακτηριστικά του ολιγομερούς εμφανίζονται μετατοπισμένα προς μεγαλύτερες BE και είναι αισθητά πεπλατυσμένα, φανερώνοντας ηλεκτροστατική φόρτιση της επιφάνειας του υμενίου αυτού.

Για πάχη οξειδίου έως 1.8 nm, όπου η ηλεκτροστατική φόρτιση τόσο της επιφάνειας όσο και του εσωτερικού των υμενίων των οξειδίων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, παρατηρούμε ότι και η θέση του VBM των οξειδίων παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Ας δούμε πώς θα έπρεπε να επηρεάσει η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του υποστρώματος του Si την θέση του VBM των οξειδίων. Όπως είδαμε από τις μεταβολές της κορυφής XPS Si⁰2p στο σχήμα 7.4, η αύξηση του πάχους του οξειδίου έως ~1.8 nm επιφέρει μείωση κατά ~0.3 eV της προϋπάρχουσας στο καθαρό πυρίτιο κάμψης των ζωνών. Επίσης, από τα φάσματα UPS είναι δυνατός ο προσδιορισμός της θέσης του VBM του υποστρώματος του Si (βλέπε π.χ. το ένθετο του σχήματος 7.7 για το οξείδιο πάχους 1.5 nm). Οι τιμές των VBM του Si για τα οξείδια με πάχη ~1.1, 1.5 και 1.8 nm βρέθηκαν 0.63, 0.7 και 0.8±0.1 eV αντίστοιχα από το επίπεδο Fermi του αναλύτη. Αυτή η αύξηση στην BE κατά 0.2±0.1 eV είναι σύμφωνη με την παρατηρούμενη στο XPS μείωση κατά ~0.3 eV της κάμψης των ζωνών του Si στα αντίστοιχα πάχη οξειδίου. Εφόσον το υμένιο του οξειδίου βρίσκεται υπό το δυναμικό του υποστρώματος, η μείωση της κάμψης των ζωνών του Si κατά 0.3±0.1 eV θα αναμενόταν να επιφέρει αντίστοιχη μείωση στις ενέργειες σύνδεσης όλων των χαρακτηριστικών κορυφών του οξειδίου. Παρατηρούμε όμως μία σταθεροποίηση της θέσης των VBM των οξειδίων για πάχη SiO₂ έως 1.8 nm. Φαίνεται λοιπόν ότι η κατά ~0.3 eV αναμενόμενη μετατόπιση προς μεγαλύτερες BE εξαιτίας της μεταβολής της κάμψης των ζωνών του υποστρώματος του Si, αντισταθμίζεται από ενδογενείς μετατοπίσεις της θέσης του VBM.

Για πάχη οξειδίου μεγαλύτερα από ~1.8 nm, τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του υποστρώματος του Si δεν είναι πλέον ευδιάκριτα στα φάσματα UPS και δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός της θέσης του VBM του Si. Επειδή η θέση της κορυφής Si⁰2p δεν μεταβάλλεται αισθητά για πάχη μεγαλύτερα των ~1.8 nm (βλέπε

σχήμα 7.4) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι και η θέση του VBM του Si παραμένει στα 0.8 ± 0.1 eV από το E_F του αναλύτη. Για πάχη οξειδίου μεταξύ 1.8 και 3.6 nm, η συνολική μετατόπιση της θέσης του VBM του οξειδίου κατά ~ 1 eV μπορεί λοιπόν να αποδοθεί σε συνδυασμό ενδογενών μετατοπίσεων εξαιτίας της ανάπτυξης των υμενίων SiO₂ και μετατοπίσεων λόγω ηλεκτροστατικής φόρτισης στο εσωτερικό των υμενίων. Όπως είδαμε και από τα αποτελέσματα XPS (σχήμα 7.5) και η θέση της συνιστώσας Si2p(SiO₂) της κορυφής Si2p μετατοπίζεται ανάλογα σε αυτά τα πάχη οξειδίου. Η επιπλέον μετατόπιση κατά ~ 0.6 eV που παρατηρείται για το υμένιο πάχους 5 nm, οφείλεται μάλλον στην αύξηση της επιφανειακής ηλεκτροστατικής φόρτισης.

Η θέση του VBM του οξειδίου μπορεί επίσης να δοθεί σε σχέση με το VBM του υποστρώματος του Si, δηλαδή από το valence band offset (ΔE_V) της διεπιφάνειας SiO₂/Si(111). Το valence band offset (ΔE_V) της διεπιφάνειας SiO₂/Si(111), έχει μετρηθεί με XPS υψηλής διαχωριστικής ικανότητας (HRXPS) [32] για πάχη οξειδίου 0.8-1.2 nm, και έχει βρεθεί 4.54 ± 0.06 eV. Θεωρώντας ότι το VBM του Si βρίσκεται 0.70 ± 0.1 eV από το E_F του αναλύτη (τιμή που συμφωνεί με αυτή που έχει βρεθεί κατά την προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια (111) του πυριτίου [33]), η θέση του VBM των υμενίων του SiO₂ θα έπρεπε να είναι περίπου στα (4.5 ± 0.7) eV = 5.2 eV από το επίπεδο Fermi του αναλύτη. Σύμφωνα με το σχήμα 7.8, οι τιμές του VBM που μετράμε έως πάχους οξειδίου ~ 1.8 nm είναι ~ 0.5 eV μικρότερες από την αναμενόμενη. Τέτοιες αποκλίσεις έχουν παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές και έχουν αποδοθεί στην παρουσία ομάδων -OH στη διεπιφάνεια SiO₂/Si(111) [34].

Στο σχήμα 7.9 απεικονίζεται η μεταβολή του έργου εξόδου συναρτήσει του πάχους των υμενίων του SiO₂. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το έργο εξόδου λαμβάνει την μεγαλύτερη τιμή του (~ 4.6 eV) για πάχη οξειδίου έως 1.5 nm ενώ ακολούθως παρουσιάζει μία σταδιακή μείωση κατά ~ 0.4 eV για υμένια οξειδίου με πάχη έως 3.6 nm. Για το υμένιο SiO₂ πάχους ~ 5 nm παρατηρούμε μία επιπλέον μείωση στο έργο εξόδου, του οποίου η τιμή είναι ~ 2.6 eV. Οι διάφοροι παράγοντες που συνεισφέρουν στις παρατηρούμενες μεταβολές του έργου εξόδου των οξειδίων είναι:

1. Η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του υποστρώματος του Si.
2. Η ύπαρξη επιφανειακών διπόλων.

3. Ενδογενείς μετατοπίσεις των ενεργειακών ζωνών του οξειδίου, που υφίστανται έως ότου να σχηματισθεί το πλήρως στοιχειομετρικό οξείδιο.
4. Μεταβολές στην επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση των υμενίων.

Αν θεωρήσουμε λοιπόν ότι για τα υμένια οξειδίου με πάχη έως ~1.8 nm δεν υπάρχει επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση, θα πρέπει να δούμε πώς οι υπόλοιποι παράγοντες επηρεάζουν τις παρατηρούμενες μεταβολές στο έργο εξόδου. Όπως είδαμε προηγουμένως, σε αυτά τα πάχη οξειδίου η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του Si αντισταθμίζεται από τις ενδογενείς μετατοπίσεις λόγω αύξησης του πάχους των υμενίων των οξειδίων. Όπως φαίνεται όμως στο σχήμα 7.9 α, σε πάχος οξειδίου 1.5 nm παρατηρείται μία αρχική αύξηση του eΦ κατά ~0.1 eV σε σχέση με το έργο εξόδου της καθαρής επιφάνειας του Si(111)-(7x7). Σε αυτά τα πάχη οξειδίου λοιπόν, και εφόσον δεν υπάρχει ηλεκτροστατική φόρτιση, η παρατηρούμενη μεταβολή του eΦ μπορεί να εξηγηθεί μόνο με την ύπαρξη ενός αρνητικού διπόλου της τάξεως του 0.1 eV που όπως αναφέραμε και προηγουμένως σχετίζεται πιθανότατα με την ύπαρξη δεσμών Si-OH στη διεπιφάνεια. Μεταβολές στο eΦ λεπτών υμενίων οξειδίων έχουν παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία και έχουν συσχετισθεί και με τη δημιουργία διπολικών στοιβάδων λόγω ατελειών στην περιοχή των SiO_x (x<2) [35].

Για πάχη οξειδίου μεταξύ 1.8 nm και 3.6 nm (σχήμα 7.9 α) παρατηρούμε μία επιπλέον μείωση του έργου εξόδου κατά 0.3 eV. Η μείωση αυτή του eΦ αποδίδεται σε. Στο υμένιο SiO₂ πάχους ~5 nm, παρατηρείται επιπλέον μείωση του έργου εξόδου κατά 1.4 eV (σχήμα 7.9 α), που οφείλεται κυρίως στην περίσσεια ηλεκτροστατικού φορτίου στην επιφάνεια αυτού του υμενίου. Η περίπτωση της μετατόπισης λόγω μεταβολής των επιφανειακών διπόλων δεν μπορεί βέβαια να αποκλεισθεί και σε αυτή την περίπτωση.

Οι J. E. Malinsky *et al.* έκαναν μετρήσεις UPS σε υμένια SiO₂ / ITO με πάχη ~0.8, 1.7, 2.5 και 3.3 nm [20]. Τα αποτελέσματα UPS δείχνουν ότι η εισαγωγή του πρώτου στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια του ITO οδηγεί σε σημαντική αύξηση του έργου εξόδου του κατά 2.2 eV (από 4.9 σε 7.1 eV). Η περαιτέρω εξάρτηση του έργου εξόδου από την αύξηση του πάχους του υμενίου SiO₂ φαίνεται στο σχήμα 7.9 β. Στο σχήμα αυτό φαίνεται ότι υπάρχει μία αρχική αύξηση του eΦ κατά ~0.3 eV όταν το πάχος του οξειδίου αυξάνεται από 0.8 σε 1.7 nm. Ακολούθως, παρατηρείται μία μείωση του eΦ κατά ~0.5 eV, για πάχη οξειδίου μεγαλύτερα από 1.7 nm. Οι

μεταβολές αυτές αποδόθηκαν από τους ερευνητές στην ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων. Όπως φαίνεται από τα σχήματα 7.9 α και β, υπάρχει συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων, εκτός της μεγαλύτερης αρχικής αύξησης του έργου εξόδου, που πιθανότατα οφείλεται στο διαφορετικό πάχος του αρχικά χρησιμοποιούμενου οξειδίου. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι αν και οι παρατηρούμενες μεταβολές του ϕ με το πάχος του οξειδίου είναι παρόμοιες και στις δύο περιπτώσεις, η απόλυτη τιμή του έργου εξόδου του υμενίου του οξειδίου είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που έχουμε μετρήσει εμείς για αντίστοιχα πάχη SiO₂, πιθανότατα εξαιτίας της πιο πυκνής δομής του.

Η ενέργεια ιονισμού του οξειδίου (το άθροισμα του έργου εξόδου και της τιμής του VBM) υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις και βρέθηκε να ποικίλλει από 9.2 ± 0.2 eV για τα υμένια οξειδίου πάχους έως 1.8 nm σε 9.8 ± 0.1 eV για τα υμένια πάχους 2.8 και 3.6 nm. Για το οξείδιο πάχους 5 nm η ενέργεια ιονισμού μετριέται 8.8 ± 0.1 eV. Η τιμή της ενέργειας ιονισμού είναι ανεξάρτητη της ηλεκτροστατικής φόρτισης και διεπιφανειακών επιδράσεων όπως η μεταβολή της κάμψης των ζωνών του υποστρώματος και η ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων. Η τιμή λοιπόν αυτή καθορίζεται από ενδογενή χαρακτηριστικά των υμενίων των οξειδίων και από επιφανειακά δίπολα. Η αυξημένη κατά ~ 0.6 eV τιμή της ενέργειας ιονισμού των οξειδίων με πάχη 2.8 και 3.6 nm μπορεί να οφείλεται στην ανάπτυξη των χαρακτηριστικών του υμενίου του οξειδίου έως ότου να ληφθούν οι ιδιότητες του παχέως (bulk) υμενίου.

Συνοψίζοντας λοιπόν, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχει αμελητέα επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση στα φάσματα XPS και UPS των υμενίων SiO₂, αν και η απουσία φόρτισης και στο εσωτερικό των υμενίων μπορεί να αποκλεισθεί μόνο για πάχη οξειδίων έως 1.5 nm. Επιπλέον, στα υμένια του οξειδίου υπάρχει μία βαθμίδα αυξανόμενου ηλεκτροστατικού δυναμικού με μέγιστο κάπου στο εσωτερικό τους, που μπορεί να επηρεάζει τις ιδιότητες της διεπιφάνειας που σχηματίζεται με απόθεση του ολιγομερούς στα οξείδια. Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της ηλεκτρονικής δομής της διεπιφάνειας του Oct-OPV5 με τα υποστρώματα SiO₂ με πάχη από 1.1 έως 5 nm, με φασματοσκοπίες XPS και UPS. Για λόγους συντομίας επιλέξαμε να παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα από τη μελέτη της απόθεσης του οργανικού στο οξείδιο πάχους ~ 1.5 nm, ενώ παράλληλα θα

συζητήσουμε και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις διεπιφάνειες του Ooct-OPV5 με τα υπόλοιπα οξείδια.

Σχήμα 7.9: Το έργο εξόδου των υμενίων SiO₂/ Si(111) συναρτήσει του πάχους τους όπως έχει μετρηθεί α) στην παρούσα εργασία και β) από τους J. E. Malinsky *et al.*

7.3.3.3 Μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/SiO₂/Si(111).

Η καταγραφή των μεταβολών των φασμάτων XPS και UPS καθώς αυξάνεται η ποσότητα του οργανικού στις επιφάνειες των οξειδίων, μας δίνει στοιχεία για τη χημική κατάσταση του αποθέματος και των υποστρωμάτων κατά το σχηματισμό των διεπιφανειών. Στα φάσματα XPS σημαντικές πληροφορίες εμπεριέχονται στις μεταβολές της ενέργειας σύνδεσης (BE) και του πλάτους (FWHM) των κορυφών.

Κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στα υμένια του οξειδίου με διαφορετικά πάχη, η ένταση της κορυφής XPS Si2p των υποστρώματων μειώνεται σταδιακά. Το σχήμα και η θέση των κορυφών αυτών παραμένει όμως πρακτικά αμετάβλητο κατά τη διάρκεια των αποθέσεων σε όλα τα πειράματα.

Η κορυφή XPS C1s παρουσιάζεται μετά από την πρώτη απόθεση του ολιγομερούς σε όλα τα υποστρώματα και η έντασή της αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια των αποθέσεων. Στο σχήμα 7.10 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα XPS της κορυφής C1s που λαμβάνονται κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο υπόστρωμα με πάχος οξειδίου ~1.5 nm. Τα φάσματα αυτά παρουσιάζονται κανονικοποιημένα, για μεγαλύτερη ευκρίνεια στις μικρές καλύψεις. Όλα τα φάσματα αναλύθηκαν σε τρεις ή και περισσότερες συνιστώσες.

Το κατώτερο φάσμα του σχήματος 7.10 αντιστοιχεί στην κορυφή XPS C1s του καθαρού υμενίου SiO₂/Si (~1.5 nm). Όπως φαίνεται από το αμέσως επόμενο φάσμα που αντιστοιχεί σε πάχος ολιγομερούς ~0.4 nm, η κορυφή XPS C1s αναλύεται σε τέσσερις συνιστώσες. Από αυτές, οι τρεις αποδίδονται σε τμήματα του μορίου του οργανικού. Η συνιστώσα όμως που εμφανίζεται σε μεγάλες ενέργειες σύνδεσης (~288.3 eV) έχει χαμηλή ένταση και -όπως φαίνεται από τα φάσματα (γ) και (δ) του σχήματος αυτού- δεν φαίνεται πλέον όταν το πάχος του ολιγομερούς ξεπεράσει το μισό μονόστρωμα (1 ML≅1 nm). Η εξαφάνιση της συνιστώσας αυτής μας δείχνει ότι δεν μπορεί να αποδοθεί σε χημική μετατόπιση που είναι «εγγενής» στο υμένιο του ολιγομερούς αλλά μάλλον είναι μία διεπιφανειακή κατάσταση. Η διεπιφανειακή αυτή κατάσταση προκύπτει από τη χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του ολιγομερούς που πέφτουν αρχικά πάνω στην επιφάνεια και το υπόστρωμα. Αυτή η κορυφή αντιπροσωπεύει άτομα άνθρακα που είναι θετικά φορτισμένα και επομένως δείχνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το οργανικό προς το υπόστρωμα. Πειράματα απόθεσης του ίδιου ολιγομερούς πάνω στην 7x7 αναδομημένη επιφάνεια του Si(111) (βλέπε παράγραφο 6.6) έδειξαν ότι τα μόρια του ολιγομερούς δεν αλληλεπιδρούν με το πυρίτιο. Επομένως, αυτή η καινούργια συνιστώσα της κορυφής C1s μπορεί να συσχετισθεί με τη δημιουργία δεσμών C-O-[36] που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των μορίων του ολιγομερούς με τα άτομα του οξυγόνου του υποστρώματος. Η ύπαρξη διεπιφανειακής κατάστασης έχει παρατηρηθεί και κατά τον σχηματισμό των διεπιφανειών Oct-OPV5/ITO, Au

(βλέπε κεφάλαια 4 και 5). Τέτοιου είδους διεπιφανειακές καταστάσεις σχετίζονται συνήθως με την ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων [18]. Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτή η καινούργια κορυφή εμφανίζεται μόνο κατά την απόθεση του ολιγομερούς στα υμένια SiO₂ με πάχη ~1.1 και 1.5 nm. Επιπλέον, η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση είναι ασθενής και όχι εκτεταμένη. Η διεπιφάνεια είναι λοιπόν σχετικά «απότομη» δηλαδή το υπόστρωμα δεν είναι δραστικό όπως π.χ. το LiF.

Oct-OPV5/SiO₂(1.5 nm)/Si(111)

Σχήμα 7.10: Εξέλιξη της κανονικοποιημένης κορυφής XPS C1s κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο υπόστρωμα με πάχος οξειδίου ~1.5 nm.

Στο σχήμα 7.10 παρατηρούμε επίσης ότι για τις μικρές καλύψεις ολιγομερούς (έως 0.5 ML), ολόκληρη η κορυφή C1s είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης κατά ~0.2 eV. Η αρχική αυτή μετατόπιση δεν μπορεί να αποδοθεί στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας, εφόσον δεν υπάρχουν αρκετοί φορείς για να συντελεστεί κάμψη των ζωνών σε τόσο μικρές καλύψεις του ολιγομερούς. Η μετατόπιση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην ανεπαρκή θωράκιση των οπών που

σχηματίζονται κατά τον φωτοϊονισμό. Αυτό δεν συμβαίνει στην παρούσα περίπτωση, εφόσον η επίδραση των φαινομένων τελικής κατάστασης οδηγεί σε μετατοπίσεις αντίθετης φοράς από αυτή που παρατηρήθηκε εδώ [37]. Επομένως, τόσο η μετατόπιση προς υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης όσο και η νέα κορυφή μπορούν να αποδοθούν στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα μόρια του ολιγομερούς που φθάνουν αρχικά στην επιφάνεια προς το υπόστρωμα του οξειδίου. Τα ηλεκτρόνια του ολιγομερούς που σχετίζονται με αυτή τη μεταφορά φορτίου είναι τα χαλαρά συνδεδεμένα π-ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην κύρια αλυσίδα του οργανικού και είναι υπεύθυνα για τη δραστική φύση των συζυγιακών ολιγομερών [38]. Η αρχική μετατόπιση της κορυφής XPS C1s υπάρχει μόνο στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5 / SiO₂ (~1.1 και 1.5 nm) όπου εμφανίζεται και η διεπιφανειακή κατάσταση. Εκτός από την προαναφερθείσα αρχική μετατόπιση, οι κορυφές XPS C1s δεν παρουσιάζουν άλλη μετατόπιση κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στα υμένα των οξειδίων.

Η κορυφή C1s του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~8.5 nm (ανώτερο φάσμα του σχήματος 7.10) εμφανίζεται σε BE ~284.8 eV (FWHM $\cong$ 2 eV) κατά την απόθεσή του στο υμένιο οξειδίου με πάχος ~1.5 nm. Η κορυφή αυτή αναλύεται σε τρεις συνιστώσες με ενέργειες σύνδεσης 284.75 $\pm$ 0.05 eV (κύρια συζυγιακή αλυσίδα του Ooct-OPV5), 285.45 $\pm$ 0.05 eV (πλευρικές αλυσίδες -CH₂-) και 286.85 $\pm$ 0.05 eV (αιθερικές ομάδες, -C-O-C-). Η σχετική αναλογία των τριών κορυφών συμφωνεί με τη στοιχειομετρία του μορίου του ολιγομερούς. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι ενέργειες σύνδεσης των συνιστωσών της κορυφής C1s του υμενίου του ολιγομερούς είναι μικρότερη κατά 0.3 eV από αυτή που μετρήθηκε κατά την απόθεση ίδιας ποσότητας Ooct-OPV5 πάνω στο Si (111)-(7x7), το ITO και στο υμένιο Au (βλέπε κεφάλαια 4, 5 και 6). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα απόθεσης του ολιγομερούς στα υποστρώματα SiO₂ / Si. Έτσι, κατά την απόθεση του οργανικού στα υμένα οξειδίου με πάχη έως 3.6 nm, οι ενέργειες σύνδεσης των κορυφών XPS C1s των παχέων υμενίων του οργανικού είναι μικρότερες κατά 0.2-0.3 eV από αυτές που μετρήθηκαν σε προηγούμενα πειράματα. Η μετατόπιση αυτή των φωτοκορυφών του οργανικού προς μικρότερες BE οφείλεται στην παρουσία των υμενίων SiO₂ στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/Si(111), που όπως θα δούμε παρακάτω αλλάζει τη σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών του οργανικού ημιαγωγού σε σχέση με το υπόστρωμα του πυριτίου. Κατά την απόθεση του οργανικού στα υμένα του οξειδίου με πάχη ~5

και 10 nm, η κορυφή XPS C1s του παχέως υμενίου του οργανικού εμφανίζεται πεπλατυσμένη (FWHM $\cong$ 2.4 eV) και σε BE>285.5 eV. Η αύξηση στην BE της κορυφής αυτής δείχνει ότι το οργανικό υμένιο είναι φορτισμένο, πιθανότατα επειδή βρίσκεται πάνω στην ήδη φορτισμένη επιφάνεια των οξειδίων (βλέπε προηγούμενη παράγραφο).

Σχήμα 7.11: Οι κορυφές XPS O1s του παχέως οργανικού υμενίου πάνω στα υποστρώματα SiO₂/Si με πάχη οξειδίου ~1.5 και 5 nm.

Η κορυφή XPS O1s του ολιγομερούς είναι δύσκολο να αναλυθεί για τις μικρές καλύψεις του οργανικού στα εν λόγω πειράματα για δύο λόγους. Το ποσοστό των ατόμων του οξυγόνου στο μόριο του ολιγομερούς σε σχέση με αυτό του άνθρακα είναι 1:27, με αποτέλεσμα η ένταση της κορυφής του O1s να είναι πολύ μικρή, ιδιαίτερα για μικρές καλύψεις του ολιγομερούς. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι αποφεύγεται η λήψη μεγάλου αριθμού σαρώσεων της κορυφής αυτής, εφόσον η παρατεταμένη ακτινοβολήση μπορεί να επιφέρει μεταβολές στο οργανικό υμένιο.

Επιπλέον, η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής O1s στο ολιγομερές είναι πολύ κοντά σε αυτή του υποστρώματος SiO₂ δυσχεραίνοντας έτσι την ανάλυση της κορυφής σε συνιστώσες. Η ανάλυση της κορυφής XPS O1s -ιδιαίτερα σε μικρές καλύψεις του οργανικού- θα μπορούσε να μας δώσει στοιχεία για το είδος της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης. Συγκεκριμένα, θα καταλαβαίναμε εάν το οξυγόνο του ολιγομερούς εμπλέκεται ή όχι στη διεπιφανειακή αντίδραση που παρατηρείται ανάμεσα στο οργανικό και τα υποστρώματα του οξειδίου με πάχη 1.1 και 1.5 nm.

Οι κορυφές O1s του παχέως υμενίου του οργανικού, που λαμβάνονται κατά την απόθεσή του στα υμένια των οξειδίων πάχους ~1.5 και 5 nm, παρουσιάζονται κανονικοποιημένες στο σχήμα 7.11. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.11 α, η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε BE 532.85 eV και έχει πλάτος FWHM=2.3 eV για απόθεση του οργανικού στο οξείδιο πάχους ~1.5 nm. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η κορυφή O1s του ολιγομερούς βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης σε σχέση με την τιμή (533.3 eV) που μετρήθηκε κατά την απόθεσή στο Si(111), το ITO και τον Au (βλέπε κεφάλαια 4, 5 και 6). Παρόμοια τάση παρατηρείται για την κορυφή O1s του οργανικού κατά την απόθεσή του σε όλα τα οξείδια με πάχη έως 3.6 nm. Αυτή η γενική τάση συμφωνεί και με τη μείωση που παρατηρείται στην BE της κορυφής XPS C1s του ολιγομερούς σε όλες τις περιπτώσεις. Αντιθέτως, η κορυφή O1s του οργανικού στο υμένιο SiO₂(5 nm)/Si εμφανίζεται σε BE 533.8 eV και έχει πλάτος FWHM=3 eV (σχήμα 7.11 β). Η κορυφή αυτή παρουσιάζεται λοιπόν πεπλατυσμένη και σε μεγάλη BE επιβεβαιώνοντας την ηλεκτροστατική φόρτιση του οργανικού υμενίου κατά την απόθεσή του πάνω στο συγκεκριμένο υπόστρωμα.

Για την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος των ζωνών στη διεπιφάνεια του οργανικού με τα υποστρώματα SiO₂/Si(111) λαμβάνονται πληροφορίες και από τα φάσματα UPS. Στο σχήμα 7.12 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα UPS που λαμβάνονται κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο υμένιο του οξειδίου πάχους ~1.5 nm. Τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του Ooct-OPV5 εμφανίζονται μετά από απόθεση ~1 ML, επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη του ολιγομερούς σε στρώματα στο υμένιο του οξειδίου αυτού. Η ζώνη σθένους του υμενίου του ολιγομερούς πάχους ~5 nm, φαίνεται στο ανώτερο φάσμα του σχήματος 7.12 και τα χαρακτηριστικά της μοιάζουν με αυτά του PPV (βλέπε παράγραφο 4.4.1). Είναι όμως αξιοσημείωτο ότι όλα τα

χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του οργανικού παρουσιάζονται μετατοπισμένα κατά 0.2 eV προς το E_F του αναλύτη, σε σχέση με τα πειράματα απόθεσής του στον Au, το ITO και το Si(111)-(7x7) (βλέπε κεφάλαια 4, 5 και 6). Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται από το ένθετο του σχήματος 7.12, η θέση του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του οργανικού βρίσκεται στα 1.25 ± 0.05 eV από το E_F του αναλύτη, ενώ η αντίστοιχη τιμή του στα προηγούμενα πειράματα ήταν 1.45 ± 0.05 eV.

Σχήμα 7.12: Εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στο υμένιο του οξειδίου SiO_2 (~1.5 nm)/Si(111). Στο ένθετο παρουσιάζεται ο τρόπος εύρεσης της θέσης του $\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$ του υμενίου του ολιγομερούς πάνω στο υπόστρωμα με πάχος οξειδίου ~1.5 nm.

Η εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά την απόθεση του ολιγομερούς σε όλα τα υποστρώματα Si με πάχη οξειδίου έως 3.6 nm έδειξε ότι τα χαρακτηριστικά της ζώνης σθένους του Ooct-OPV5 εμφανίζονται σε όλες τις περιπτώσεις μετά από απόθεση ~1 ML του ολιγομερούς. Η σύγκριση του σχήματος της ζώνης σθένους του

Ooct-OPV5 με τα προηγούμενα πειράματα μας έδειξε σε όλες τις περιπτώσεις μία μετατόπιση ολόκληρου του φάσματος UPS του ολιγομερούς προς μικρότερες BE, δηλαδή προς το E_F του αναλύτη ηλεκτρονίων. Για πάχη οξειδίου ~1.1, 1.8, 2.8 και 3.6 nm, η θέση του HOMO_{cut-off} βρέθηκε ~1.35, 1.4, 1.3 και 1.3 eV αντίστοιχα από το επίπεδο Fermi του αναλύτη. Συνοψίζοντας λοιπόν, κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στα οξείδια διαφορετικού πάχους, παρατηρούμε μία μετατόπιση ολόκληρου του φάσματος της ζώνης σθένους του ολιγομερούς –άρα και του HOMO_{cut-off} προς το επίπεδο Fermi του αναλύτη.

Από τα φάσματα UPS είναι δυνατός ο προσδιορισμός του έργου εξόδου της επιφάνειας (eΦ). Στο σχήμα 7.13 παρουσιάζεται η μεταβολή του έργου εξόδου κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/SiO₂(1.5 nm), συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς. Η συνολική μεταβολή του έργου εξόδου κατά την απόθεση του ολιγομερούς στο υπόστρωμα SiO₂(1.5 nm)/ Si ήταν ~0.45 eV. Η μετατόπιση αυτή εκφράζει τη μείωση του έργου εξόδου της επιφάνειας του δείγματος κατά την απόθεση του οργανικού πάνω στο υπόστρωμα. Μετά από απόθεση ~1 ML ολιγομερούς, το έργο εξόδου σταθεροποιείται και λαμβάνει την τιμή του ολιγομερούς που βρέθηκε 4.15±0.05 eV. Είναι αξιοσημείωτο ότι στα πειράματα απόθεσης του Ooct-OPV5 στο Si(111) τον Au και το ITO, το έργο εξόδου του ολιγομερούς είχε βρεθεί 4.00±0.05 eV (βλέπε κεφάλαια 4, 5 και 6).

Οι μεταβολές του έργου εξόδου στη διεπιφάνεια σχετίζονται με την ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων και τη μεταβολή της κάμψης των ζωνών ημιαγωγικών υλικών. Κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω στα καθαρά υποστρώματα συμβαίνει μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια για την εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi των δύο διαφορετικών υλικών που έρχονται σε επαφή. Η μεταβολή της κάμψης των ζωνών κατά την απόθεση του ολιγομερούς πάνω σε ένα υπόστρωμα, προκαλεί μια σταδιακή μετατόπιση των φασμάτων του ολιγομερούς τόσο στο XPS όσο και στο UPS και επομένως μπορεί να αποκλεισθεί στην παρούσα περίπτωση. Επομένως, η παρατηρούμενη μεταβολή στο έργο εξόδου μπορεί μόνο να αποδοθεί στο σχηματισμό διπολικής στοιβάδας στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/SiO₂. Η κατεύθυνση του παρατηρούμενου διπόλου δείχνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το ολιγομερές προς το υπόστρωμα, που είναι συνεπής και με την ύπαρξη της συνιστώσας υψηλής BE στην κορυφή XPS C1s (σχήμα 7.10).

Σχήμα 7.13: Μεταβολή του έργου εξόδου κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/SiO₂(1.5 nm) συναρτήσει του πάχους του αποτιθέμενου ολιγομερούς.

Ας δούμε τώρα πώς μεταβάλλεται το έργο εξόδου κατά την απόθεση του οργανικού πάνω στα υπόλοιπα οξειδία με πάχη έως 3.6 nm. Η συνολική μεταβολή του eΦ για τη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/ SiO₂ (1.1 nm) βρέθηκε 0.45±0.05 eV. Κατά την απόθεση του οργανικού στο υμένιο οξειδίου πάχους ~1.8 nm η μεταβολή του eΦ μειώνεται στα ~0.2 eV, ενώ δεν παρατηρείται καμία μεταβολή κατά την απόθεσή του στα υμένια με πάχη 2.8 και 3.6 nm. Εφόσον σε καμία περίπτωση δεν συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού, η παρατηρούμενη μεταβολή στο έργο εξόδου (όπου υπάρχει) αποδίδεται στο σχηματισμό διπολικών στοιβάδων στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5/SiO₂. Είναι αξιοσημείωτο πως η μέγιστη διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα μετράται στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5/ SiO₂ (1.1 και 1.5 nm), όπου παρατηρείται και η διεπιφανειακή κατάσταση. Κατά την απόθεση του οργανικού σε όλα τα υποστρώματα με πάχη οξειδίου από 1.1 έως 3.6 nm το έργο εξόδου λαμβάνει την τελική του τιμή μετά από απόθεση ~1ML του ολιγομερούς, υποδεικνύοντας στρωματική ανάπτυξη του υμενίου του ολιγομερούς σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, το τελικό έργο εξόδου του ολιγομερούς ήταν πάντα 0.1-0.2 eV μεγαλύτερο από αυτό που μετρήθηκε σε προηγούμενα πειράματα. Αντιθέτως, η ενέργεια ιονισμού του οργανικού (η απόσταση ανάμεσα στο επίπεδο κενού και το

$\text{HOMO}_{\text{cut-off}}$) υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις $I_{\text{olig}}=5.40\pm0.1\text{eV}$, τιμή που συμφωνεί και με τα προηγούμενα πειράματα.

Σχήμα 7.14: Τα φάσματα UPS που λαμβάνονται κατά την απόθεση ενός υμενίου του οργανικού πάχους ~4 nm, στο υπόστρωμα SiO_2 (~5 nm) και στο Si(111) 7x7.

Στο σχήμα 7.14 παρουσιάζεται το φάσμα UPS που λαμβάνεται κατά την απόθεση ενός υμενίου του οργανικού πάχους ~4 nm, στο υπόστρωμα SiO_2 (~5 nm)/Si και στην επιφάνεια Si(111) 7x7. Παρατηρούμε ότι ολόκληρο το φάσμα UPS του οργανικού είναι μετατοπισμένο προς μεγαλύτερες BE όταν αποτίθεται σε αυτό το υμένιο του οξειδίου. Η μετατόπιση αυτή οδηγεί σε σημαντική μείωση του έργου εξόδου ($e\Phi \cong 2.5 \text{ eV}$). Επιπλέον όλες οι κορυφές του οργανικού φαίνονται μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες BE αλλά και πεπλατυσμένες. Κάποιες από αυτές

καλύπτονται μάλιστα από την ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Επομένως, δε διακρίνεται το χαρακτηριστικό σχήμα της ζώνης σθένους του οργανικού και το φάσμα αυτό δεν ενδείκνυται για την εύρεση της θέσης του HOMO_{cut-off} του οργανικού. Αυτή η μετατόπιση και διαπλάτυνση των χαρακτηριστικών της ζώνης σθένους του οργανικού αποδίδεται σε ηλεκτροστατική φόρτιση του υμενίου. Η φόρτιση αυτή οφείλεται στο ότι το οργανικό υμένιο υπόκειται στο δυναμικό του θετικά φορτισμένου υποστρώματος. Αντίστοιχα αποτελέσματα λαμβάνονται και κατά την απόθεση του οργανικού στο υμένιο SiO₂ / Si πάχους 10 nm. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι σε τέτοιου είδους διεπιφάνειες δεν είναι δυνατή η κατασκευή ενεργειακών διαγραμμάτων των ζωνών του οργανικού με το υπόστρωμα με χρήση των φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων.

Στο σχήμα 7.15 παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα των ζωνών που προκύπτουν με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών XPS και UPS για τις διεπιφάνειες Oct-OPV5/SiO₂(1.1–3.6 nm)/Si(111). Όλες οι πειραματικά μετρούμενες τιμές βρίσκονται βάσει του επιπέδου Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων. Από το σχήμα αυτό φαίνεται πως τα ενεργειακά διαγράμματα των διεπιφανειών του οργανικού με τα υμένια του οξειδίου με πάχη έως 1.8 nm παρουσιάζουν διαφορές ενώ για πάχη SiO₂ 2.8 και 3.6 nm είναι τα ίδια. Μπορούμε να πούμε λοιπόν ότι με την παρεμβολή υμενίων SiO₂ με πάχος ~3 nm η διεπιφάνεια Oct-OPV5/SiO₂ φαίνεται να έχει αποκτήσει σταθερές ιδιότητες. Όπως είδαμε και στην προηγούμενη παράγραφο, για αυτά τα πάχη οξειδίου και η διεπιφάνεια του οξειδίου με το υπόστρωμα του Si φαίνεται να έχει επίσης σταθερές ιδιότητες.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα των ζωνών στις διεπιφάνειες του οργανικού με το οξύδιο, η παρεμβολή των υμενίων SiO₂ προκαλεί μία μετακίνηση του ενεργειακού διαγράμματος του ολιγομερούς προς τα πάνω σε σχέση με προηγούμενα πειράματα απόθεσης του οργανικού στο Si, τον Au και το ITO. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται κατά την απόθεση του ολιγομερούς σε όλα τα οξείδια διαφορετικού πάχους. Φαίνεται λοιπόν ότι η μεταφορά φορτίου (ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi) μεταξύ του ολιγομερούς και του αναλύτη δεν επιτελείται σε αυτή την περίπτωση, εξαιτίας της παρεμβολής των οξειδίων στη διεπιφάνεια. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι δεν έχει μεταβληθεί η θέση του E_F του οργανικού εξαιτίας κάποιας μεταβολής στη συγκέντρωση των προσμίξεων του οργανικού ημιαγωγού.

Μία πιθανή ερμηνεία της μετακίνησης του επιπέδου Fermi στο ολιγομερές είναι η ύπαρξη ενός μόνιμου δυναμικού στο υπόστρωμα, στο οποίο υπόκεινται συνεχώς τα μόρια του ολιγομερούς. Όπως είδαμε προηγουμένως, πραγματικά στο υμένιο του οξειδίου υπάρχει μία βαθμίδα αυξανόμενου ηλεκτροστατικού δυναμικού κάθετα στην επιφάνειά του και με μέγιστο κάπου στο εσωτερικό του υμενίου. Στα πρώτα στάδια της απόθεσης του οργανικού, τα μόριά του τείνουν να δώσουν ηλεκτρόνια στο υπόστρωμα του οξειδίου έτσι ώστε να ευθυγραμμιστεί το επίπεδο Fermi του υλικού με αυτό του αναλύτη ηλεκτρονίων. Αυτό φαίνεται καθαρά στα υποστρώματα με πάχη οξειδίου 1.1 και 1.5 nm, όπου συμβαίνει διεπιφανειακή αντίδραση η οποία σχετίζεται και με την ύπαρξη διεπιφανειακών διπόλων. Η ύπαρξη όμως του μόνιμου δυναμικού στη διεπιφάνεια SiO₂/Si(111) φαίνεται να εμποδίζει την ολοκλήρωση της διαδικασίας μεταφοράς φορτίου από τα μόρια του οργανικού προς το οξύδιο, με αποτέλεσμα το επίπεδο Fermi του ολιγομερούς να βρίσκεται τελικά σε υψηλότερη θέση από την αναμενόμενη.

Η εύρεση της τιμής του valence band offset μεταξύ του VBM του Si και της θέσης του HOMO_{cut-off} του οργανικού είναι σημαντική γιατί μας δίνει πληροφορίες για το πώς η παρεμβολή του υμενίου του οξειδίου επηρεάζει τις ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111). Βασιζόμενοι στα ενεργειακά διαγράμματα του σχήματος 7.15 μπορούμε να υπολογίσουμε σε όλες τις περιπτώσεις τις τιμές του ΔE_v. Για τις διεπιφάνειες του οργανικού με τα οξείδια με πάχη από ~1.5 nm έως 3.6 nm το ΔE_v είναι 0.55±0.05 eV. Για τη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/SiO₂(1.1 nm) η τιμή του ΔE_v υπολογίζεται 0.75±0.05 eV. Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο η τιμή του ΔE_v για τη διεπιφάνεια Ooct-OPV5/Si είναι 0.40±0.05 eV. Επομένως, για όλα τα πάχη των παρεμβλλόμενων οξειδίων, η τιμή του ΔE_v (≥0.55 eV) είναι μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε κατά την απόθεση του οργανικού στην καθαρή επιφάνεια του πυριτίου. Επομένως, η έγχυση οπών στη διεπιφάνεια παρεμποδίζεται εξαιτίας της παρουσίας του SiO₂. Τα αποτελέσματά μας μπορούν να συσχετισθούν και με ηλεκτρικές μετρήσεις που έχουν γίνει σε πρότυπες συσκευές OLED και όπου η παρεμβολή οξειδίων φαίνεται να βελτιώνει τα χαρακτηριστικά των συσκευών [7,8,9,19]. Μία αύξηση του φράγματος για την έγχυση οπών στη διεπιφάνεια της ανόδου με το οργανικό υμένιο δεν είναι επιθυμητή, εφόσον η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που εγγείι οπές στις συσκευές αυτές. Η αύξηση που παρατηρούμε όμως

Σχήμα 7.15: Ενεργειακά διαγράμματα των ζωνών για τις διεπιφάνειες Oct-OPV5 / SiO_2 (~1.1 έως 3.6 nm) /Si(111).

στα συγκεκριμένα πειράματα δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική (~0.15 eV). Επιπλέον, η παρεμβολή των υμενίων των οξειδίων μπορεί να βοηθά στην βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσκευών αυτών με άλλους τρόπους. Κατά πρώτον, η μικρή αυτή αύξηση στο ΔE_V μπορεί να βοηθήσει στην εξισορρόπηση του ρυθμού έγχυσης των φορέων σε μία πραγματική συσκευή OLED. Η βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσκευών μπορεί επίσης να οφείλεται στην πιο ομαλή προσκόλληση του

οργανικού στο οξείδιο, σε σχέση με το υλικό της ανόδου. Κάτι τέτοιο δεν έχει παρατηρηθεί βέβαια στη δικιά μας περίπτωση όπου το οργανικό φαίνεται να απλώνεται ομοιόμορφα τόσο στο υλικό της ανόδου (Si) όσο και στο οξείδιο. Στις ηλεκτρικές μετρήσεις όμως σε πρότυπες συσκευές OLEDs χρησιμοποιείται σαν άνοδος το ITO, όπου όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 4 η ανάπτυξη του οργανικού δεν είναι ομοιόμορφη.

7.4 Γενικά συμπεράσματα:

διεπιφάνειες Ooct-OPV5 /SiO₂ (1-10 nm)/ Si(111)

Στο κομμάτι αυτό της διατριβής μελετήθηκε με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) και υπεριώδους (UPS), η επίδραση της παρεμβολής υπέρλεπτων υμενίων SiO₂ στις ιδιότητες της διεπιφάνειας Ooct-OPV5/Si(111). Τα πάχη οξειδίου που χρησιμοποιούνται είναι 1.1, 1.5, 1.8, 2.8, 3.6, 5 και 10 nm. Η επιφάνεια των οξειδίων με πάχη 5 και 10 nm φορτίζεται ηλεκτροστατικά στα πειράματα φωτοεκπομπής και επομένως δεν είναι δυνατή η κατασκευή ενεργειακών διαγραμμάτων στις διεπιφάνειες του οργανικού με αυτά τα υποστρώματα. Η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των διεπιφανειών του οργανικού με τα οξείδια με πάχη έως 3.6 nm μας δίνει τις εξής πληροφορίες:

- Η ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XPS (βλέπε π.χ. παράγραφο 7.3.3.1) καθώς και η λήψη των χαρακτηριστικών του ολιγομερούς στα φάσματα UPS μετά από απόθεση ενός μονοστρώματος του ολιγομερούς (~1 nm), δείχνουν ανάπτυξη του ολιγομερούς σε στρώματα πάνω σε όλες τις επιφάνειες των οξειδίων.
- Κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 με τα υποστρώματα SiO₂/Si δε συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών στον οργανικό ημιαγωγό. Η μεταφορά φορτίου στις διεπιφάνειες γίνεται λοιπόν με τη δημιουργία διεπιφανειακών διπόλων. Η διπολική στοιβάδα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της (0.45 ± 0.05 eV) στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5/ SiO₂ (1.1 και 1.5 nm). Η ύπαρξη διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας (eD) σε αυτά τα οξείδια σχετίζεται και με την ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων που αποδίδονται στην αλληλεπίδραση ατόμων άνθρακα του οργανικού με το οξυγόνο του υποστρώματος. Το eD γίνεται ~0.2 eV κατά την απόθεση του οργανικού στο υμένιο οξειδίου πάχους ~1.8 nm, ενώ στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5 / SiO₂ (2.8 και 3.6 nm) δεν υπάρχει διπολική στοιβάδα.
- Η θέση των ζωνών του οργανικού (θέση των επιπέδων καρδιάς, HOMO_{cut-off}, eΦ_{olig}) σε σχέση με το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων παρουσιάζεται μετατοπισμένη σε σχέση με προηγούμενα πειράματα. Συγκεκριμένα, το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών του οργανικού είναι μετατοπισμένο προς τα πάνω κατά ~0.1-0.2 eV σε όλες τις περιπτώσεις. Η

μετατόπιση αυτή αποδίδεται στην ύπαρξη ενός σταθερού δυναμικού στο υπόστρωμα, στο οποίο υπόκεινται συνεχώς τα μόρια του οργανικού.

- Το valence band offset (ΔE_v) μεταξύ του VBM του Si και της θέσης του HOMO_{cut-off} του οργανικού υπολογίζεται σε όλες τις περιπτώσεις και η τιμή του είναι $\Delta E_v \geq 0.55$ eV. Η τιμή του ΔE_v που είχε προσδιοριστεί για τη διεπιφάνεια Ooct-OPV5 / Si(111) ήταν ~ 0.40 eV. Φαίνεται λοιπόν ότι η παρεμβολή των υμενίων του διηλεκτρικού μεταβάλλει τα φράγματα για την έγχυση φορέων στη διεπιφάνεια, δυσχεραίνοντας τη μεταφορά οπών. Κάτι τέτοιο μπορεί να ρυθμίσει την έγχυση των φορέων σε μία πραγματική συσκευή με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσής της.

Βιβλιογραφία

-
- [1] M. G. Mason, C. W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S. -T. Lee, L. S. Liao, L. F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, Jour. Appl. Phys. 89, 2756 (2001).
- [2] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, Jour. Appl. Phys. 84, 6729 (1998).
- [3] G. Greczynski, M. Fahlman, W. R. Salaneck, Appl. Surf. Sci. 166, 380 (2000).
- [4] Q. T. Le, L. Yan, Y. Gao, M. G. Mason, D. J. Giesen, C. W. Tang, Journ. Appl. Phys. 87, 375 (2000).
- [5] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, N. R. Armstrong, Journ. Appl. Phys. 84, 2324 (1998).
- [6] D. Yoshimura, T. Yokoyama, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, S. Hasegawa, K. Seki, Synth. Met. 102, 1145 (1999).
- [7] Z. B. Deng, X. M. Ding, L. S. Liao, X. Y. Hou, S.T. Lee, Displays 21, 79 (2000).
- [8] X. M. Ding, L. M. Hung, L. F. Cheng, Z. B. Deng, X. Y. Hou, C. S. Lee, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. 76, 2704 (2000).
- [9] Z. B. Deng, X. M. Ding, S. T. Lee, W. A. Gambling, Appl. Phys. Lett. 74, 2227 (1999).
- [10] J. E. Malinsky, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, A. G. Richter, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, N. Peyghambarian, Adv. Mater. 11 (1999) 227.
- [11] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1004.
- [12] S. Scheinert, G. Paasch, M. Schroeder, H.-K. Roth, S. Sensfuß, Th. Doll, J. Appl. Phys. 92 (2002) 330.
- [13] M. D. Austin and S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4431.
- [14] J. Fraxedas, Adv. Mater. 14 (2002) 1603.
- [15] A. Salleo, M. L. Chabinyc, M. S. Yang, R. A. Street, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4383.
- [16] P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muyres, and S. D. Theiss, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3964.
- [17] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, J. Appl. Phys. 92 (2002) 5259.
- [18] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Adv. Mater. 11, 605 (1999).
- [19] N. J. Watkins, Yongli Gao, Journal of Applied Physics 94 (9) 5782 (2003).
- [20] J. E. Malinsky, J. G. C. Veinot, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, P. Lee, A. G. Richter, A. L. Burin, M. A. Ratner, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, N. Peyghambarian, Chemistry of Mater. 14 (2002) 3054.
- [21] W. Geens, D. Tsamouras, J. Poortmans, G. Hadziioannou, Synthetic metals 122 (2001) 191.
- [22] R. K. Iler, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry (Wiley-Interscience, Chichester, 1979).
- [23] C. Agrile, G.E. Rhead, Surf. Sci. Rep. 10 (1989) 277.
- [24] Σ. Ζαφειράτος, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα (2000).
- [25] R. E. Gill, A. Meetsma and G. Hadziioannou, Adv. Mater. 8 (3), 212 (1996).
- [26] C. J. Powell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phen. 47 (1988) 197.
- [27] S. Iwata, A. Ishizaka, Journ. Appl. Phys. 79, 6653 (1996).
- [28] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, 2nd ed. (WILEY, New York, 1996).

-
- [29] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [30] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, *Mater. Sci. Rep.* 1 (1986) 65.
- [31] J. Ivanco, J. R. Krenn, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, T. Haber, R. Resel, A. Haase, B. Stadlober, G. Jacopic, *Journ. Appl. Phys.* 96 (2004) 2716.
- [32] J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niimi, T. E. Madey, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (4) (1999) 1831.
- [33] W. Ranke, Y. R. Xing, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 2246.
- [34] P. Perfetti, C. Quaresima, C. Coluzza, C. Fortunato, G. Margaritonto, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2065
- [35] C. Raisin, E. Vieujot-Testemale, A. Ben Brahim, J. M. Palau and L. Lassabatere, *Solid State Electronics* 27 (1984) 413
- [36] D. Briggs: *Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [37] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, J. Fink, *Journ. Appl. Phys.* 91 (2002) 4872.
- [38] W. R. Salaneck, S. Stafstrom J-L. Bredas, *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Συγκριτικά αποτελέσματα:

διεπιφάνειες Ooct-OPV5 / ανόργανα υποστρώματα

8.1 Εξίσωση των επιπέδων Fermi κατά μήκος της διεπιφάνειας.

Κατά τη μελέτη διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών / ανόργανων υποστρωμάτων με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, ένα ζήτημα που τίθεται είναι εφόσον και αν στα πλαίσια ενός τέτοιου πειράματος και για τα εξεταζόμενα με τις τεχνικές αυτές πάχη, είναι δυνατόν να επέλθει στο σύστημα θερμοδυναμική ισορροπία. Δεδομένου ότι το δείγμα (υπόστρωμα και οργανικό) βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα πρέπει να είναι το ίδιο παντού [1]. Με άλλα λόγια θα πρέπει το επίπεδο Fermi του οργανικού να ευθυγραμμιστεί με αυτό του υποστρώματος. Η παρουσία καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του οργανικού, είτε λόγω της αυξημένης ποσότητας ακαθαρσιών ή λόγω της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης των δύο υλικών, θα τείνει να μειώσει την ικανότητα μετακίνησης του E_F μέσα σε αυτό. Μεγάλη πυκνότητα τέτοιων ενεργειακών καταστάσεων μπορεί ακόμα και να οδηγήσει στο «κάρφωμα» (pinning) του E_F στη διεπιφάνεια των δύο υλικών. Αντιθέτως, η απουσία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα του οργανικού επιτρέπει την ελεύθερη μετακίνηση του E_F μέσα σε αυτό.

Το oligομερές που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα μελέτη είναι υψηλής καθαρότητας ([2]). Επιπλέον, πριν από κάθε πείραμα απόθεσης του οργανικού

γινόταν απαερίωση της πηγής εξάχνωσης για την απομάκρυνση οργανικών ακαθαρσιών τόσο από την πηγή όσο και από τη σκόνη του οργανικού. Η καθαρότητα του οργανικού εξεταζόταν σε κάθε πείραμα με τις φασματοσκοπίες XPS και UPS. Σε όλα τα πειράματα απόθεσης του οργανικού σε αγωγίμα υποστρώματα (Au, Si, ITO), η θέση των ενεργειακών ζωνών (επίπεδα καρδιάς, κορυφές της ζώνης σθένους και έργο εξόδου) του παχέως υμενίου ήταν η ίδια, ανεξαρτήτως του υποστρώματος. Αυτό αποτελεί μία ισχυρή ένδειξη για την εξισορρόπηση του ηλεκτροχημικού δυναμικού κατά μήκος των διεπιφανειών αυτών: αν δεν γινόταν ευθυγράμμιση του E_F κατά μήκος των διεπιφανειών, η θέση των ενεργειακών ζωνών του οργανικού θα ήταν διαφορετική για τα διαφορετικά υποστρώματα [3]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το πείραμα απόθεσης του οργανικού στα υπέρλεπτα υμένια $SiO_2/Si(111)$, όπου όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 7 δεν επιτυγχάνεται εξίσωση των επιπέδων Fermi του οργανικού με το Si.

Εφόσον πρόκειται για ένα καθαρό υλικό, ο δεύτερος παράγοντας που παίζει καθοριστικό ρόλο στην εξίσωση ή μη του ηλεκτροχημικού δυναμικού κατά μήκος μιας τέτοιας διεπιφάνειας, είναι η ύπαρξη ικανού αριθμού φορέων φορτίου στη μάζα του οργανικού ώστε να επιτελεστεί μεταφορά φορτίου σε ένα υμένιό του της τάξεως των λίγων δεκάδων nm. Στα οργανικά με μικρή συγκέντρωση ελεύθερων φορέων φορτίου, συμβαίνει μεταφορά φορτίου με τη δημιουργία διεπιφανειακών διπόλων ακριβώς στη διεπιφάνειά τους με ένα υπόστρωμα, αλλά δεν επιτελείται πολλές φορές ευθυγράμμιση του επιπέδου Fermi κατά μήκος της διεπιφάνειας [4]. Το Ooct-OPV5 έχει πυκνότητα φορέων της τάξεως των 10^{17} cm^{-3} , τιμή που θεωρείται αρκετά μεγάλη για έναν οργανικό ημιαγωγό.

Ας θεωρήσουμε τώρα δύο περιπτώσεις που μπορεί να συμβούν κατά το σχηματισμό μίας διεπιφάνειας οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου. Στις σχέσεις που χρησιμοποιούνται παρακάτω θεωρούμε για απλούστευση ότι δε συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού. Στην πρώτη περίπτωση δεν υπάρχει διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα (σχήμα 8.1 (α)) και επομένως το επίπεδο κενού VL στη διεπιφάνεια είναι κοινό. Τα φράγματα για την έγχυση οπών και ηλεκτρονίων δίνονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις 8.1 και 8.2:

$$e\Phi_{bh} = I - e\Phi_m, \quad (8.1)$$

$$e\Phi_{be} = E_g - e\Phi_{bh}, (8.2)$$

όπου $e\Phi_m$ είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και E_g είναι το ενεργειακό χάσμα του οργανικού ημιαγωγού. Οι εξισώσεις 8.1 και 8.2 αποτελούν τον κανόνα Schottky-Mott [5] και αντιστοιχούν στην περίπτωση απλής επαφής. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, σε αυτή την περίπτωση δεν έχει συμβεί ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi κατά μήκος της διεπιφάνειας.

Όταν κατά το σχηματισμό μίας διεπιφάνειας μετάλλου / οργανικού ημιαγωγού υπάρχει διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα (σχήμα 8.1 (β)), τα φράγματα έγχυσης ηλεκτρονίων και οπών δίνονται από τις εξισώσεις 8.3 και 8.4:

$$e\Phi_{bh} = I - e\Phi_m - eD \quad (8.3)$$

$$e\Phi_{be} = E_g - e\Phi_{bh} \quad (8.4)$$

Παρατηρούμε ότι τα φράγματα έγχυσης τροποποιούνται σε αυτή την περίπτωση κατά την τιμή του eD συγκρινόμενα με τις εξισώσεις 8.1 και 8.2. Αυτή η τροποποίηση είναι σημαντική σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται η έγχυση φορέων, όπως οι συσκευές ηλεκτροφωταύγειας [6, 7].

Σχήμα 8.1: ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου: α) κανόνας Schottky-Mott (ευθυγράμμιση των επιπέδων κενού κατά μήκος της διεπιφάνειας) β) δημιουργία διεπιφανειακού διπόλου.

Στην πράξη, προκειμένου να εξεταστεί εάν ισχύει ο κανόνας Schottky-Mott σε διεπιφάνειες οργανικών / μετάλλων, γίνεται απόθεση του οργανικού σε διάφορα υποστρώματα με διαφορετικά έργα εξόδου [8]. Γίνεται λοιπόν η γραφική παράσταση της απόστασης του επιπέδου Fermi του οργανικού ημιαγωγού από το επίπεδο κενού ($E_F^{\text{vac}} = e\Phi_{\text{be}} + A$), συναρτήσει του έργου εξόδου του εκάστοτε υποστρώματος ($e\Phi$). Η κλίση αυτής της γραφικής παράστασης μας δίνει την τιμή της παραμέτρου S (slope parameter). Η παράμετρος αυτή ορίζεται λοιπόν από τη σχέση:

$$S = \delta e\Phi_{\text{be}} / \delta e\Phi = \delta E_F^{\text{vac}} / \delta e\Phi \quad (3.8)$$

Το S είναι μονάδα όταν ισχύει ο κανόνας Schottky-Mott. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του S , τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση για ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi του μετάλλου και του οργανικού στη διεπιφάνεια. Όταν το S είναι μηδέν, ισχύει το όριο Bardeen και συμβαίνει πλήρης ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi κατά μήκος της διεπιφάνειας. Η απόκλιση από τη μονάδα έχει συχνά παρατηρηθεί για ανόργανους ημιαγωγούς [9] και αποδίδεται στην παρουσία διεπιφανειακών καταστάσεων [10, 7]. Οι τιμές του S κυμαίνονται από μικρές (~ 0.1) για ομοιοπολικούς ημιαγωγούς όπως το Ge και το Si, έως ~ 1 για ιονικούς ημιαγωγούς [9]. Προκειμένου να κατανοήσουμε τη σπουδαιότητα της παραμέτρου αυτής, παρατίθεται παρακάτω ένα παράδειγμα εύρεσής της σε διεπιφάνειες οργανικών με διάφορα υποστρώματα.

Οι G. Greczynski *et al.* έκαναν απόθεση των οργανικών PFO [poly(9,9-dioctylfluorene)] και PEDOT-PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene) οξειδωμένο με poly(4-styrenesulfonate)] σε διάφορα υποστρώματα με διαφορετικά έργα εξόδου [8]. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Al ($\Phi_M = 3.9$ eV), SiO₂ ($\Phi_M = 4.4$ eV), PEDOT-PSS ($\Phi_M = 4.7$ eV) και Au ($\Phi_M = 5.4$ eV). Στο σχήμα 8.2 δίνεται η γραφική παράσταση της τιμής του E_F^{vac} των οργανικών αυτών συναρτήσει του έργου εξόδου διαφόρων υποστρωμάτων (Φ_M). Στην περίπτωση απόθεσης του PFO σε Al, SiO₂, PEDOT-PSS και Au, το E_F^{vac} αυξάνει ανάλογα με την αύξηση του έργου εξόδου των υποστρωμάτων. Μία τέτοια συμπεριφορά ($S \approx 1$) παρατηρείται όταν ισχύει ο κανόνας Schottky-Mott. Στην περίπτωση αυτή συμβαίνει ευθυγράμμιση των επιπέδων κενού

του οργανικού με τα υποστρώματα κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας και το «φαινομενικό» έργο εξόδου του οργανικού (E_F^{vac}) καθορίζεται κάθε φορά από αυτό του υποστρώματος. Αυτού του είδους η συμπεριφορά παρατηρείται σε λεπτά υμένια οργανικών με μικρή συγκέντρωση ελεύθερων φορέων φορτίου.

Σχήμα 8.2: γραφική παράσταση του E_F^{vac} των πολυμερών PFO και PEDOT-PSS συναρτήσει του έργου εξόδου (Φ_M) διαφόρων υποστρωμάτων (Al, SiO₂, PEDOT-PSS, και Au). Η διαγώνια γραμμή αντιστοιχεί στο όριο Schottky-Mott ενώ η οριζόντια σε μεταλλική συμπεριφορά (όριο Bardeen). Στα δεξιά φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα μίας διεπιφάνειας ημιαγωγού / μετάλλου [8].

Η μελέτη απόθεσης του PEDOT-PSS σε Al, SiO₂ και Au δίνει μία εντελώς διαφορετική εικόνα. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 8.2, το έργο εξόδου του PEDOT-PSS είναι ανεξάρτητο αυτού των υποστρωμάτων. Το S στην περίπτωση αυτή γίνεται μηδέν και ισχύει το όριο Bardeen, το οργανικό παρουσιάζει δηλαδή μεταλλική συμπεριφορά. Φαίνεται λοιπόν ότι η πυκνότητα φορέων σε αυτό το πολυμερικό μείγμα είναι τέτοια που επιτρέπει την εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi του οργανικού με το εκάστοτε υπόστρωμα μέσω μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια. Θα πρέπει να παρατηρήσουμε εδώ ότι στο PEDOT-PSS φαίνεται με φασματοσκοπία UPS το επίπεδο Fermi του οργανικού, πρόκειται δηλαδή για ένα αγώγιμο πολυμερές.

Ο σχεδιασμός λοιπόν διαγραμμάτων όπου απεικονίζεται η υπολογιζόμενη τιμή του έργου εξόδου του οργανικού συναρτήσει αυτού των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων, μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την απόκλιση ή όχι της

συμπεριφοράς του οργανικού από τον κανόνα Schottky-Mott [11]. Η κλίση του διαγράμματος αυτού συγκρίνεται με την προβλεπόμενη από τον κανόνα Schottky-Mott, υποδεικνύοντας την ικανότητα του E_F του οργανικού να μετακινείται μέσα στο ενεργειακό χάσμα στη διεπιφάνεια των δύο υλικών. Εάν η κλίση του διαγράμματος είναι $\cong 1$, ισχύει ο κανόνας Schottky-Mott που προβλέπει ευθυγράμμιση των επιπέδων κενού του οργανικού με τα υποστρώματα κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας. Αντιθέτως, όσο μικρότερη είναι η τιμή του S , τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση για ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi του μετάλλου και του οργανικού στη διεπιφάνεια.

Σχήμα 8.3: γραφική παράσταση του E_F^{vac} του ολιγομερούς Ooct-OPV5 συναρτήσει του έργου εξόδου διαφόρων υποστρωμάτων (Au, SiO₂/Si, Si και ITO). Η διαγώνια γραμμή αντιστοιχεί στο όριο Schottky-Mott ενώ η οριζόντια σε μεταλλική συμπεριφορά (όριο Bardeen). Στα δεξιά φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα μίας διεπιφάνειας ημιαγωγού / μετάλλου.

Στο σχήμα 8.3 δίνεται η γραφική παράσταση της απόστασης του επιπέδου κενού του Ooct-OPV5 από το επίπεδο Fermi του υποστρώματος / αναλύτη ηλεκτρονίων (E_F^{vac}), συναρτήσει του έργου εξόδου των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη: Au ($e\Phi_{Au} = 5.2 \text{ eV}$), SiO₂ (1.5 nm)/Si ($e\Phi_{SiO_2} = 4.6 \text{ eV}$), Si ($e\Phi_{Si} = 4.4 \text{ eV}$) και ITO ($e\Phi_{ITO} = 4.2 \text{ eV}$). Όπως φαίνεται και από το σχήμα, το έργο εξόδου του Ooct-OPV5 είναι ανεξάρτητο αυτού των υποστρωμάτων και λαμβάνει πάντα την τιμή $e\Phi_{olig} \cong 4.0 \text{ eV}$. Το S στην περίπτωση αυτή γίνεται μηδέν και ισχύει το όριο Bardeen, δηλαδή το οργανικό παρουσιάζει

μεταλλική συμπεριφορά. Φαίνεται λοιπόν ότι η πυκνότητα φορέων σε αυτό το oligομερές είναι τέτοια που επιτρέπει την εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi του οργανικού με το εκάστοτε υπόστρωμα.

8.2 Μεταφορά φορτίου στις διεπιφάνειες του Ooct-OPV5 με τα διάφορα υποστρώματα.

Κατά την απόθεση του oligομερούς πάνω στα καθαρά υποστρώματα, συμβαίνει μεταφορά φορτίου για την εξισορρόπηση του ηλεκτροχημικού δυναμικού κατά μήκος των διεπιφανειών. Η μεταφορά φορτίου γίνεται με δύο τρόπους:

A) με τη δημιουργία διεπιφανειακών καταστάσεων στα πρώτα στάδια της απόθεσης του οργανικού. Οι διεπιφανειακές καταστάσεις σχετίζονται με τη δημιουργία διεπιφανειακών διπολικών στοιβάδων.

B) Με μεταβολή της κάμψης των ζωνών των ημιαγωγών. Για να συμβεί μεταβολή της κάμψης των ζωνών στον οργανικό ημιαγωγό, θα πρέπει να έχει σχηματισθεί ένα υμένιο με πάχος τέτοιο που να περιέχει τον απαιτούμενο αριθμό φορέων φορτίου.

Κατά την απόθεση του oligομερούς Ooct-OPV5 στα υποστρώματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, συνέβη σε όλες τις περιπτώσεις μεταφορά φορτίου με τον ένα ή / και τον άλλο τρόπο. Συγκεκριμένα, στις διεπιφάνειες του οργανικού με τον Au, το ITO και το SiO₂ (1 και 1.5 nm)/ Si, δημιουργήθηκαν νέοι χημικοί δεσμοί που προέκυψαν από την αλληλεπίδραση των μορίων του oligομερούς με τα επιφανειακά άτομα των υποστρωμάτων. Είναι αξιοσημείωτο ότι και κατά το σχηματισμό της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / Si (με προσμίξεις τύπου -P) η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση δε σχετίζεται με την ύπαρξη διεπιφανειακών καταστάσεων αλλά προκαλείται πιθανότατα από την αλληλεπίδραση των π-ηλεκτρονίων του οργανικού με τις επιφανειακές καταστάσεις του πυριτίου. Η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση αφορά σε όλες τις περιπτώσεις το πρώτο στρώμα του oligομερούς και επομένως η αντίδραση δεν είναι εκτεταμένη. Τέτοιες διεπιφάνειες θεωρούνται «απότομες» (abrupt interfaces).

Σχήμα 8.4: Γραφική παράσταση της διπολικής στοιβάδας στις διεπιφάνειες του Ooct-OPV5 με τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία (Au, SiO₂ (1.5 nm)/Si, Si (τύπου -P) και ITO), συναρτήσει του έργου εξόδου αυτών.

Οι διεπιφανειακές καταστάσεις που δημιουργούνται στα πρώτα στάδια του σχηματισμού των διεπιφανειών που αναφέραμε παραπάνω, συνέβαλαν στη δημιουργία διεπιφανειακών διπολικών στοιβάδων. Είναι αξιοσημείωτο ότι στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5 / Si με προσμίξεις τύπου -N η μετρούμενη διπολική στοιβάδα είναι μηδέν, ενώ με αλλαγή του είδους των προσμίξεων (Si με προσμίξεις τύπου -P), η πειραματικά μετρούμενη τιμή του eD είναι ~0.30 eV. Επιπλέον, κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στα υποστρώματα SiO₂ / Si με πάχη οξειδίου μεταξύ 1 και 1.8 nm, οι μεταβολές στο έργο εξόδου αποδόθηκαν επίσης στο σχηματισμό διπολικών στοιβάδων. Σε αυτές τις διεπιφάνειες η μέγιστη διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα (~0.45 eV) εμφανίζεται κατά την απόθεση του Ooct-OPV5 στα οξείδια με πάχη ~1 και 1.5 nm. Στο σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετρούμενης πειραματικά διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας από το έργο εξόδου των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη: Au ($e\Phi_{Au}$ = 5.2 eV), SiO₂ (1.5 nm)/Si ($e\Phi_{SiO_2}$ = 4.6 eV), Si (με προσμίξεις τύπου -P) ($e\Phi_{Si}$ = 4.5 eV) και ITO ($e\Phi_{ITO}$ = 4.2 eV). Παρατηρούμε ότι αυξανόμενου του έργου εξόδου του υποστρώματος, αυξάνεται ανάλογα και η μετρούμενη πειραματικά διεπιφανειακή διπολική στοιβάδα. Φαίνεται λοιπόν ότι η μεταφορά φορτίου ακριβώς στη

διεπιφάνεια των δύο υλικών εξαρτάται όχι μόνο από τη φύση των υλικών αλλά και από το έργο εξόδου αυτών.

Εκτός από τη μεταφορά φορτίου ακριβώς στη διεπιφάνεια, συμβαίνει σε κάποιες περιπτώσεις και μεταφορά φορτίου από την κύρια μάζα (bulk) του οργανικού προς τα υποστρώματα, που οδηγεί στη μεταβολή της κάμψης των ζωνών του (eV_b). Το eV_b προσδιορίζεται σε όλες τις περιπτώσεις από την μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων του οργανικού που συμβαίνει σταδιακά και ολοκληρώνεται μετά από την απόθεση κάποιων μονοστρωμάτων του υλικού. Μεταβολή της κάμψης των ζωνών του Ooct-OPV5 συμβαίνει κατά το σχηματισμό των διεπιφανειών του με τον Au και το Si. Η μετρούμενη μεταβολή του eV_b είναι η ίδια (~ 0.20 eV) σε όλα τα υποστρώματα. Είναι αξιοσημείωτο ότι ανεξαρτήτως του τύπου των προσμίξεων του Si, συμβαίνει ακριβώς η ίδια μεταβολή της κάμψης των ζωνών στο οργανικό. Η μεταφορά φορτίου με αυτόν τον τρόπο επιτελείται στις περιπτώσεις όπου δεν έχει ολοκληρωθεί η μεταφορά φορτίου με τη δημιουργία διεπιφανειακών καταστάσεων. Εξαιρέση αποτελεί η διεπιφάνεια Ooct-OPV5 / SiO₂ / Si, όπου αν και δεν έχει ολοκληρωθεί η εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi οργανικού-αναλύτη ηλεκτρονίων, δε συμβαίνει μεταβολή της κάμψης των ζωνών του οργανικού ημιαγωγού. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μάλλον κάποιο δυναμικό στο υπόστρωμα, που παρεμποδίζει την επιπλέον μεταφορά φορτίου από το οργανικό.

8.3 Φράγματα έγχυσης φορέων στις διεπιφάνειες του οργανικού με τα διάφορα υποστρώματα.

Όπως είδαμε στην παράγραφο 1.3, καθοριστικός παράγοντας για τη λειτουργία μιας συσκευής OLED είναι η εξισορροπημένη έγχυση φορέων στο υμένιο εκπομπής φωτός, που καθορίζεται από τα φράγματα έγχυσης των φορέων στις διεπιφάνειες των ηλεκτροδίων με τα οργανικά και την κινητικότητά τους μέσα στα οργανικά υμένια. Όπως είδαμε στην παρούσα διατριβή, οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της απόλυτης τιμής τέτοιων φραγμάτων. Μελετήθηκε λοιπόν η ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας ενός συγκεκριμένου ολιγομερούς (Ooct-OPV5) με πληθώρα υποστρωμάτων με

διαφορετικές ιδιότητες (μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς και λεπτά μονωτικά υμένια) και σε όλες τις περιπτώσεις προσδιορίστηκαν τα φράγματα για την έγχυση οπών ($e\Phi_{bh}$). Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι το φράγμα για την έγχυση ηλεκτρονίων ($e\Phi_{be}$) δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με το συνδυασμό των φασματοσκοπιών XPS και UPS. Για την εκτίμηση της τιμής του $e\Phi_{be}$ είναι απαραίτητη η γνώση του ενεργειακού χάσματος, που βρίσκεται είτε με συνδυασμό των φασματοσκοπιών UPS και IPES είτε με οπτικές μετρήσεις.

Κατά την απόθεση του οργανικού σε επιφάνεια του ITO που δεν έχει υποστεί χημική κατεργασία, το $e\Phi_{bh}$ προσδιορίστηκε ~ 1.45 eV. Η τιμή αυτή του φράγματος έγχυσης οπών είναι αρκετά μεγάλη και καθιστά τη μη τροποποιημένη επιφάνεια του ITO μη κατάλληλη για χρήση σε συσκευές OLEDs. Βέβαια το ITO προτιμάται σε τέτοιου είδους διατάξεις επειδή είναι διαφανές και παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η απόδοση τέτοιων συσκευών έχουν γίνει διάφορες μελέτες με στόχο την αύξηση του έργου εξόδου της επιφάνειας του ITO που βοηθά στη μείωση του $e\Phi_{bh}$ στις διεπιφάνειές του με διάφορα οργανικά. Σαν εναλλακτική λύση έχει προταθεί η αντικατάσταση του ITO από άλλα υλικά (μεταξύ των οποίων και το πυρίτιο) στις συσκευές αυτές. Η μελέτη της διεπιφάνειας Ooct-OPV5 / Si έδειξε πραγματικά ότι το φράγμα έγχυσης οπών μειώνεται σημαντικά με τη χρήση του Si. Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι στις διεπιφάνειες του οργανικού με τους ημιαγωγούς (Si με προσμίξεις τύπου -N και -P) και τα υπέρλεπτα μονωτικά υμένια (SiO_2/Si) το φράγμα έγχυσης οπών αντιστοιχεί στο valence band offset (ΔE_V) μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης της ζώνης σθένους του οργανικού και του Si. Στις διεπιφάνειες Ooct-OPV5/Si, το ΔE_V υπολογίστηκε 0.40 eV, ανεξαρτήτως του είδους των προσμίξεων του υποστρώματος. Η παρεμβολή των υπέρλεπτων υμενίων του οξειδίου στην παραπάνω διεπιφάνεια, επέφερε αύξηση του ΔE_V κατά 0.15 eV. Κάτι τέτοιο σε πρώτη φάση φαίνεται μη επιθυμητό, εφόσον η αύξηση του $e\Phi_{bh}$ ισοδυναμεί με επιπλέον δυσκολία στην έγχυση των οπών από την άνοδο προς το οργανικό. Παρ' όλα αυτά, ηλεκτρικές μετρήσεις σε αρκετές συσκευές OLEDs έχουν δείξει ότι η παρεμβολή των υμενίων του SiO_2 βελτιώνει σημαντικά τα χαρακτηριστικά των συσκευών αυτών, πιθανότατα επειδή βοηθά στην εξισορρόπηση του ρυθμού έγχυσης φορέων στο οργανικό υμένιο ή / και στην πιο ομαλή προσκόλλησή του στο υλικό της

ανόδου. Τέλος, το φράγμα για την έγχυση οπών στη διεπιφάνεια Ooct-OPV5 / Au βρέθηκε επίσης αρκετά μεγάλο (~ 1.05 eV). Ο χρυσός δεν είναι λοιπόν κατάλληλο ηλεκτρόδιο για την έγχυση φορέων σε μία συσκευή OLED. Η μελέτη της διεπιφάνειας αυτής (καθώς και αυτής που δημιουργείται με απόθεση του Au σε υμένιο του οργανικού) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της εκτεταμένης χρήσης του χρυσού σε συσκευές OFETs.

Βιβλιογραφία

-
- [1] W. R. Salaneck, M. Lögdlund, M. Fahlman, G. Greczynski, Th. Kugler, Mat. Sci. Engin. R 34 (2001) 121.
 - [2] R. E. Gill, A. Meetsma, G. Hadziioannou, Adv. Mater. 8 (3) 1996, 212.
 - [3] P. G. Schroeder, C. B. France, B. A. Parkinson, R. Schlaf, Journ. Appl. Phys. 91 (2002) 9095.
 - [4] H. Ishii, K. Sugiyama E. Ito, K. Seki, Adv. Mater. 11 (1999) 605.
 - [5] W. Mönch, Surf. Sci. 299/300 (1994) 928.
 - [6] H. Ishii, K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices 44 (1997) 1295.
 - [7] K. Sugiyama, D. Yoshimura, E. Ito, T. Miyazaki, Y. Hamatani, I. Kawamoto, Y. Ouchi, K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996, 286, 239.
 - [8] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman and W.R. Salaneck. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 121 (2001) 1.
 - [9] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1985).
 - [10] L. J. Brillson, Surf. Sci. 299/300 (1994) 909.
 - [11] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn, Appl. Surf. Sci. 166 (2000) 354