ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
«Εργαστήριο Επιστήμης Επιφανειών»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΗΨΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ITO-PET ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ NiPc/ITO-PET ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΕΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

ΤΣΙΚΡΙΤΖΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΤ. ΚΕΝΝΟΥ

ΠΑΤΡΑ

2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα……i-iv

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της εργασίας……1

1.2 Εισαγωγή……1

1.3 Ιδιότητες και εφαρμογές των οργανικών ημιαγωγών……5

1.3.1 OLEDs (Δίοδος εκπομπής φωτός από οργανικά υλικά)……5

1.3.2 OFETs (Οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου)……7

1.3.3 OPVs (Φωτοβολταϊκά στοιχεία από οργανικά υλικά)……9

1.3.4 Ιδιότητες των συζυγών πολυμερών……10

1.4 Οργανικά Υλικά- Φθαλοκυανίνες Μετάλλων……21

1.4.1 Οργανικά υλικά……21

1.4.2 Φθαλοκυανίνες Μετάλλων (Metal Phthalocyanines, MePcs)……24

1.5 Αναφορές……30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Επιφανειακά Ευαίσθητες Τεχνικές και Εφαρμογές τους στη Μελέτη Διεπιφανειών

2.1 Εισαγωγή……32

2.1.1 Επιφανειακή ευαισθησία των ηλεκτρονικών φασματοσκοπιών……34

2.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ……40

2.2.1 Αρχή λειτουργίας……40

2.2.2 Φαινόμενα που επηρεάζουν τα φάσματα XPS……50

2.2.3 Καθορισμός του επιπέδου αναφοράς για τη μέτρηση της ενέργειας σύνδεσης……53

2.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS)……55

2.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά……55

2.3.2 Παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας……56

2.3.3 Ορισμός του έργου εξόδου και μέτρησή του με UPS……56

2.4 Μελέτη διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με ανόργανα υποστρώματα……..58

2.4.1 Ηλεκτρονική δομή των μοριακών στερεών……58

2.4.2 Μελέτη με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες ακτινοβολία της διεπιφάνειας οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου……60

2.4.3 Διεπιφανειακό δίπολο……62

2.5 Αναφορές……64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Περιγραφή της πειραματικής συσκευής……65

3.1.1 Πηγή παραγωγής ακτίνων-Χ……66

3.1.2 Πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας……69

3.1.3 Αναλύτης ηλεκτρονίων……70

3.1.4 Πηγή εξάχνωσης οργανικού υλικού……72

3.2 Προσδιορισμός του πάχους οργανικού υμενίου……74

3.3 Αναφορές……77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ι. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ITO-PET ΙΙ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ NiPc/ITO-PET

Ι. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ITO-PET……..78

4.1 Οξείδιο Ινδίου Κασσιτέρου πάνω σε γυαλί (ITO-glass)……78

4.2 Οξείδιο Ινδίου Κασσιτέρου πάνω σε πλαστικό υπόστρωμα polyethylene terephthalate (PET)……80

4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με μελέτες Sputtering με ιόντα Ar^+ και χημικές επεξεργασίες……81

4.4 Μελέτη της επιφάνειας ITO-PET με χημικές και άλλες επεξεργασίες……84

4.4.1 Εισαγωγή……84

4.4.2 Πειραματική διαδικασία……85
4.4.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση……86
4.4.5 Συζήτηση – Συμπεράσματα……104

ΙΙ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ NiPc/ITO-PET……107
4.5 Εισαγωγή……107
4.6 Φθαλοκυανίνη Νικελίου (Nickel Phthalocyanine, NiPc)……107
4.6.1 Πειραματική διαδικασία……108
4.6.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση……110
4.7 Μελλοντικά σχέδια……122
4.8 Αναφορές……123

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι αρχικά να μελετηθεί η επιφάνεια του οξειδίου ινδίου κασσιτέρου που έχει αποτεθεί σε υπόστρωμα PET και να γίνουν πάνω σε αυτήν χημικές επεξεργασίες αλλά και ιοντοβολή, ώστε να παρατηρηθούν τι επιδράσεις έχουν αυτές οι κατεργασίες στην επιφάνεια και ενδεχομένως στο έργο εξόδου. Οι κατεργασίες επιλέχθηκαν επειδή είναι γνωστή από την βιβλιογραφία η επίδρασής τους στο ITO που όμως έχει αποτεθεί σε γυαλί, και η σύγκριση με τα δικά μας αποτελέσματα θα δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τις διαφορές των δύο υλικών καθώς και αν οι κατεργασίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αν είναι χρήσιμες για την αύξηση του έργου εξόδου του ITO-PET.

Επίσης, στη συνέχεια έγιναν αποθέσεις οργανικού ημιαγώγιμου υλικού πάνω στο υπόστρωμα ITO-PET το οποίο είχε επεξεργαστεί χημικά, με σκοπό να προσδιοριστεί η ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας του οργανικού και του υποστρώματος, ώστε να μελετηθεί η επίδραση του ITO-PET στην συμπεριφορά της διεπιφάνειας και να διαπιστωθεί η πιθανή εφαρμογή τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις.

1.2 Εισαγωγή

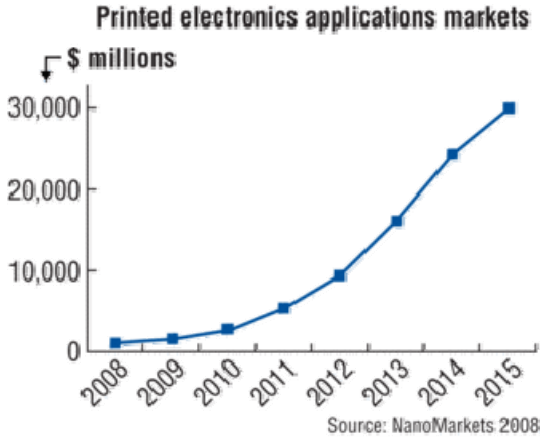
Τα τελευταία σαράντα χρόνια οι ανόργανοι ημιαγωγοί από πυρίτιο και αρσενικούχο γάλλιο (gallium arsenide), μονωτές από οξείδιο του πυριτίου και μέταλλα όπως το αλουμίνιο και ο χαλκός είναι η ραχοκοκαλιά για την βιομηχανία των ημιαγωγών και της μικροηλεκτρονικής. Ωστόσο, υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρων στο τομέα των «οργανικών ηλεκτρονικών» με σκοπό να βελτιώσουν τις ημιαγώγιμες, αγώγιμες και οπτικές ιδιότητες των οργανικών (πολυμερή και ολιγομερή) και των υβριδίων (μείγματα οργανικών και ανόργανων) μέσω πρωτοποριακών τεχνικών σύνθεσης και αυτό-οργάνωσης. Η μεγιστοποίηση της απόδοσης που σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα οργανικά υλικά είναι δυνατό να επεξεργάζονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, σε μεγάλες επιφάνειες και πάνω σε υλικά όπως το χαρτί ή πλαστικά υποστρώματα, ίσως να οδηγήσει σε καινοτομίες και σε νέες εφαρμογές. Η σημασία των ημιαγώγιμων οργανικών υλικών στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών υπογραμμίζεται από την απονομή του Nobel χημείας για το 2000 στους Alan J.Heeger, Alan G.MacDiarmid και Hideki Shirakawa για την ανακάλυψη και ανάπτυξη αυτών των υλικών [1].

Εάν κάνουμε μια επισκόπηση για την ανάπτυξη της βιομηχανίας ηλεκτρονικών, θα παρατηρήσουμε ότι διάφορα καινοτόμα οργανικά υλικά είχαν ουσιαστικό ρόλο την τεράστια αύξηση της απόδοσης των ημιαγώγιμων κυκλωμάτων, στην αποθήκευση πληροφορίας και στις οθόνες και στο να μειωθούν οι τιμές αυτών των προϊόντων. Παρόλα αυτά, τα περισσότερα από αυτά τα οργανικά υλικά χρησιμοποιούνται στην φωτολιθογραφία ως μάσκες (photoresists) ή ως μονωτές και ουσιαστικά δεν έχουν κάποιον ενεργό ρόλο στην ηλεκτρονική λειτουργία μιας συσκευής. Τα υλικά αυτά δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα ώστε να συμπεριφέρονται ως διακόπτες ή ως καλώδια, ούτε εκπέμπουν φως. Η δυνατότητα των χημικών να βελτιστοποιούν τις ιδιότητες των οργανικών υλικών ήταν καταλυτικής σημασίας ωστόσο, είναι πιθανόν σύντομα να φτάσουμε σε τέλμα όσο αναφορά την αύξηση της απόδοσης των συσκευών από πυρίτιο, που θα είναι εμπορικά διαθέσιμες σε λογικό κόστος.

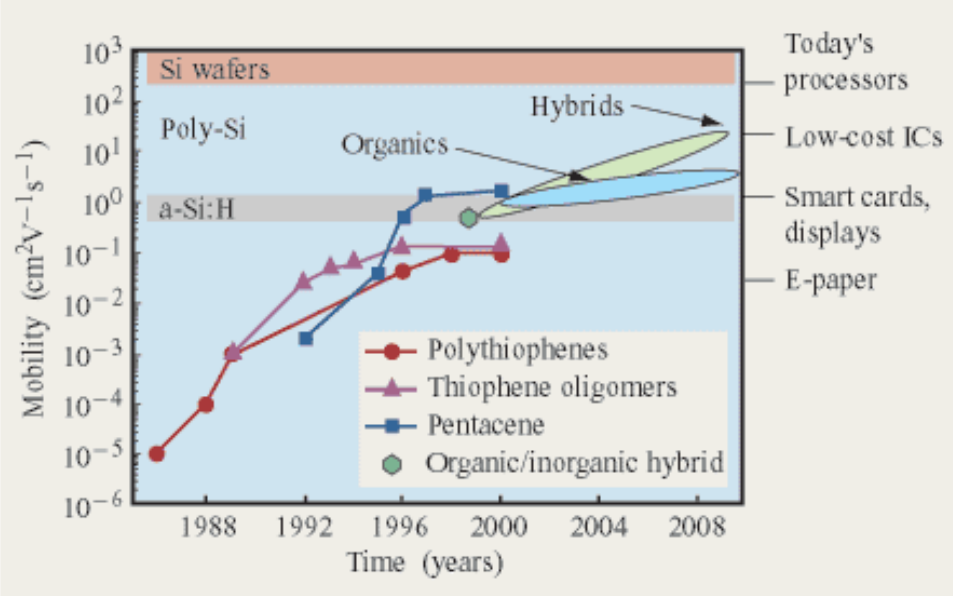
Καινούργια υλικά όπως συζυγή πολυμερή, μικρού μήκους ολιγομερή και σύνθετα οργανικά-ανόργανα υλικά αναπτύσσονται που είναι ικανά να εκπέμπουν φως, να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και να συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί. Η δυνατότητα αυτών των υλικών να μεταφέρουν φορείς φορτίων (οπές και ηλεκτρόνια) λόγω της επικάλυψης των π-τροχιακών γειτονικών μορίων, τους προσφέρει τις ημιαγώγιμες ιδιότητές τους. Η αυτοργάνωση και ο οργανωμένος, σκόπιμος προσανατολισμός των μορίων προς μια κατεύθυνση (ordering) αυτών των υλικών ενισχύει την επικάλυψη των π-τροχιακών με αποτέλεσμα να ενισχύεται η κινητικότητα των φορέων. Η επανασύνδεση των φορέων φορτίου υπό την επίδραση ενός πεδίου μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση ενός εξιτόνιου (exciton) που στη συνέχεια αποσυντίθεται και εκπέμπεται φως. Επίσης, εκτός από τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, τα λεπτά φιλμ των υλικών αυτών διαθέτουν καλές μηχανικές ιδιότητες όπως ελαστικότητα και γίνεται να επεξεργασθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες με τεχνικές που είναι γνώριμες στην βιομηχανία ημιαγωγών και εκτύπωσης, όπως η εξάχνωση σε κενό, solution casting, ink-jet printing and stamping. Αυτές οι ιδιότητες ενδέχεται να χρησιμοποιηθούν ώστε μέσω παρασκευής με την τεχνική roll-to-roll να παρασκευασθούν προϊόντα χαμηλού κόστους όπως οθόνες πάνω σε ευλύγιστα υποστρώματα, φωτοβολταϊκά στοιχεία, τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) και ετικέτες αναγνώρισης συχνότητας (radio-frequency identification (RFID) tags). Υπάρχουν ήδη εμπορικές συσκευές που ενσωματώνουν τέτοια υλικά όπως κινητά τηλέφωνα και οθόνες ηλεκτρονικών συσκευών [2] και όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1 η αγορά για printable electronics δηλαδή για ηλεκτρονικές συσκευές, που παρασκευάζονται με εκτύπωση, έχει αυξητικές τάσεις και θα αποτελεί σημαντικό κομμάτι της ανάπτυξης της οικονομίας .

Η έρευνα πάνω στα οργανικά υλικά έχει οδηγήσει σε εξαιρετική βελτίωση της απόδοσης τους μέσω των νέων μεθόδων επεξεργασίας και σύνθεσης που προσφέρει η επιστήμη της χημείας, όπως και στη συνεχώς αναπτυσσόμενη

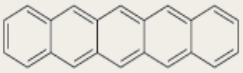
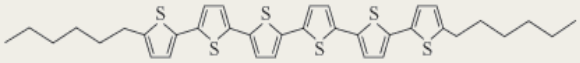
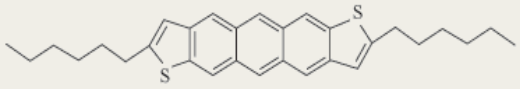
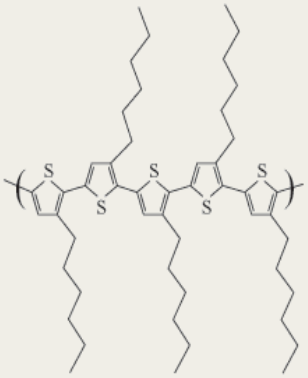
κατανόηση στο τρόπο και στον έλεγχο της αυτοργάνωσης και του ordering των οργανικών. Οι ερευνητικές προσπάθειες σε ημιαγώγιμα συζυγή, οργανικά ολιγομερή και πολυμερή της θειοφίνης (thiophene), καθώς και με το μόρια της πεντασίνης (pentacene), οδήγησε σε βελτίωση στην ευκινησία φορέων φορτίου (mobility) αυτών των υλικών έως και πέντε τάξεις μεγέθους τα τελευταία 15 χρόνια όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.2. Στο σχήμα 1.3 φαίνονται οι χημικές δομές και οι ευκινησίες φορέων που έχουν αναφερθεί διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων οργανικών υλικών και σε σύγκριση με ανόργανα πυριτίου.



Σχήμα 1.1: Πρόβλεψη για την αγορά των printed electronics.



Σχήμα 1.2: Σύγκριση της ευκινησίας φορέων μεταξύ οργανικών και του πυριτίου και η αύξηση της απόδοση τους με τα χρόνια.

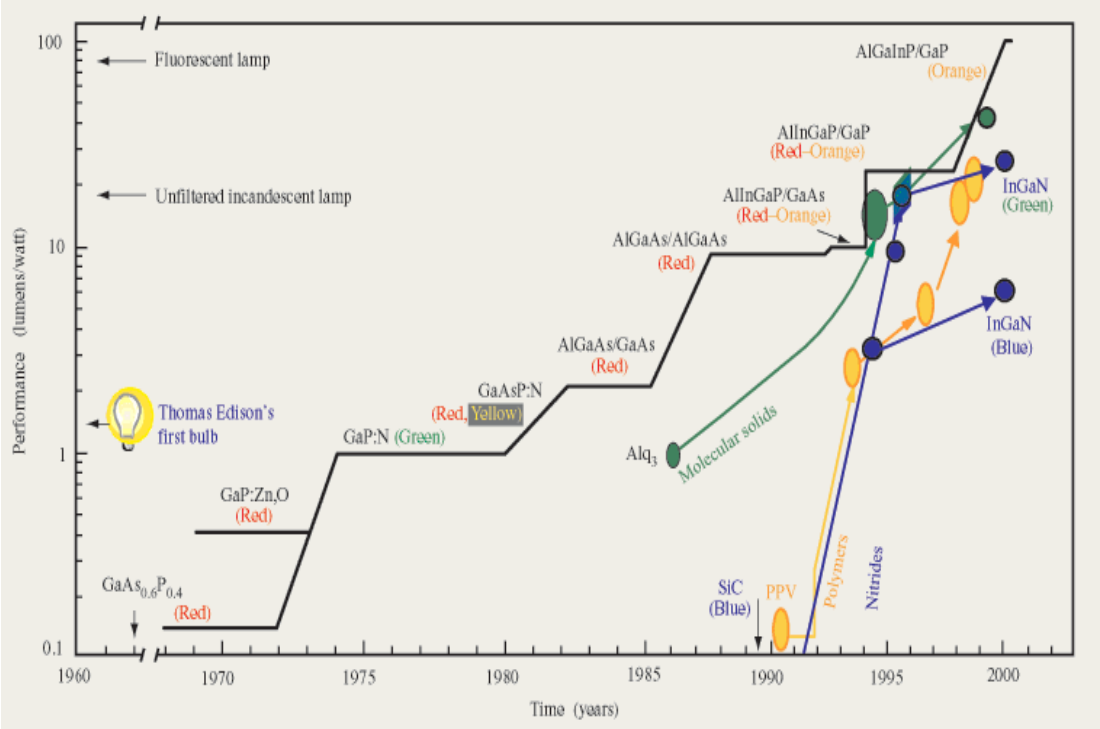
Semiconductor	*Representative chemical structure*	*Mobility* ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)
Silicon	Silicon crystal	300–900
	Polysilicon	50–100
	Amorphous silicon	~1
Pentacene		~1
α,ω-dihexyl-sexithiophene		10^{-1}
α,ω-dihexylanthra-dithiophene		10^{-1}
Regioregular poly(3-hexylthiophene)		10^{-1}
Organic–inorganic hybrid	Phenethylamine–tin iodide	~1

Σχήμα 1.3: Χημικές δομές και ευκινησίες φορέων διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων οργανικών υλικών και σε σύγκριση με ανόργανα πυριτίου.

Από το σχήμα 1.3 φαίνεται ότι φιλμ πεντασίνης από εξάχνωση έχουν περίπου ευκινησία φορέων συγκρίσιμες με αυτές του άμορφου πυριτίου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τρανζίστορ λεπτών υμενίων (thin films transistors) και που βρίσκουν εφαρμογή στις επίπεδες οθόνες. Οι ευκινησίες αυτές που έχουν τα οργανικά υλικά απέχουν πολύ από αυτές του μονοκρύσταλλου πυριτίου που χρησιμοποιούνται στους μικροεπεξεργαστές και δεν φαίνεται ότι πρόκειται να τις φτάσουν. Ωστόσο, τα οργανικά υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που δεν χρειάζονται υψηλές ταχύτητες on-off.

Ωστόσο, η πλειοψηφία των ημιαγώγιμων οργανικών υλικών είναι p-τύπου, δηλαδή μεταφέρουν οπές αντί για ηλεκτρόνια. Ημιαγώγιμα οργανικά υλικά n-τύπου είναι πιο δύσκολο να παραχθούν και είναι σαφώς πιο λίγα, αλλά υπάρχει αρκετό ενδιαφέρον για τέτοια υλικά με σκοπό να δημιουργηθούν p-n junctions και συμπληρωματικά λογικά κυκλώματα (complementary logic).

Παρόμοιες αυξήσεις στην απόδοση έχουν επιτευχθεί και στις οργανικούς διόδους εκπομπής φωτός (organic light emitting diodes, OLEDs). Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η εξέλιξη και η απόδοση σε φωτεινότητα των OLEDs και σε σύγκριση με τα ανόργανα LED για μια χρονική περίοδο 15 χρόνων. Πρωτοπόροι σε αυτόν τον τομέα ήταν η Eastman Kodak το 1988 [3].



Σχήμα 1.4: Η απόδοση και η εξέλιξη σε φωτεινότητα των οργανικών OLED σε σύγκριση με τα ανόργανα.

1.3 Ιδιότητες και εφαρμογές των οργανικών ημιαγωγών.

1.3.1 OLEDs (Δίοδος εκπομπής φωτός από οργανικά υλικά)

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα που παρουσιάζουν τα ημιαγώγιμα οργανικά υλικά είναι η ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence) [4], η εκπομπή δηλαδή φωτός που εμφανίζεται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διαπεράσει την μάζα τους. Διατάξεις που εκμεταλλεύονται αυτή την ιδιότητα είναι οι οργανικοί φωτοεκπομποί δίοδοι (OLEDs) η δομή των οποίων φαίνεται στο σχήμα 1.5.

Οι OLEDs αποτελούνται από:

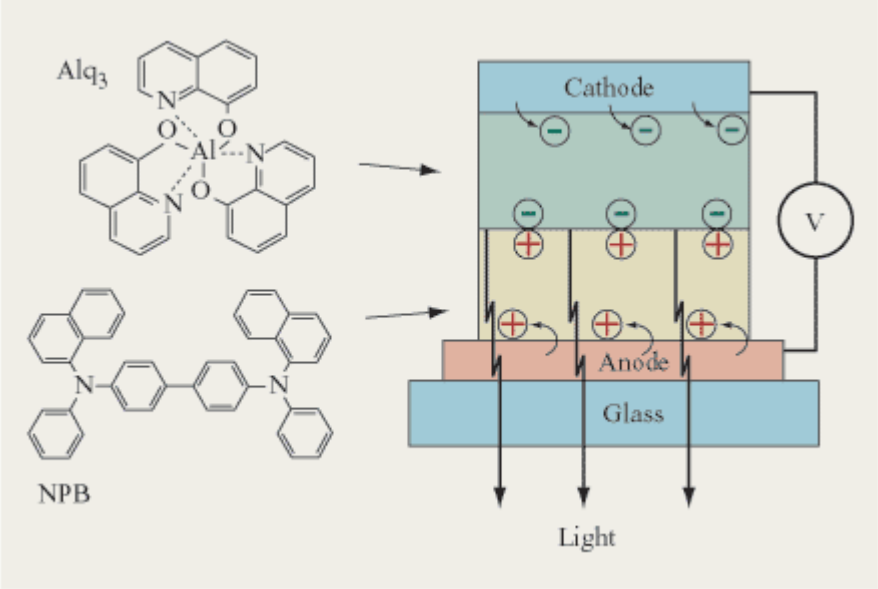
α) Το υπόστρωμα που μπορεί να είναι γυαλί ή πλαστικό και υποστηρίζει την συσκευή.

β) Την άνοδο που εγχέει οπές στη διάταξη. Κατάλληλα υλικά ανόδου είναι αυτά που εμφανίζουν υψηλή διαφάνεια και έχουν μεγάλο έργο εξόδου όπως : οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO),οξείδιο Τιτανίου (TiO_2), χρυσός (Au), πλατίνα (Pt) κ.ά.

γ) Οργανικά στρώματα εκπομπής φωτός. Στις οργανικές αυτές περιοχές γίνεται η μεταφορά και επανασύνδεση των φορέων που εκπέμπονται από τα ηλεκτρόδια της διάταξης, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός, το οποίο εξέρχεται από τη διάταξη μέσω του διαπερατού ηλεκτροδίου.

δ) Την κάθοδο η οποία τροφοδοτεί την διάταξη με ηλεκτρόνια. Κατάλληλα υλικά για την κάθοδο είναι αυτά με χαμηλό έργο εξόδου όπως : ασβέστιο (Ca), κράμα Μαγνησίου/Αλουμινίου (Mg/Al) κ.ά..

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. Τα OLEDs έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα ήδη διαδεδομένα ανόργανα LEDs. Συγκεκριμένα, τα οργανικά στρώματα των OLEDs είναι λεπτότερα, πιο ελαφριά και πιο εύκαμπτα από τα κρυσταλλικά στρώματα των LEDs. Επίσης το υπόστρωμα των OLEDs μπορεί να είναι κάποιο εύκαμπτο πλαστικό σε αντίθεση με τα LEDs που είναι γυαλί. Τέλος τα OLEDs είναι πιο εύκολο να κατασκευαστούν και σε μεγάλα μεγέθη, καθώς τα πλαστικά μπορούν να εκτυπωθούν σε μεγάλα λεπτά φύλλα, ενώ είναι πιο δύσκολο να κατασκευαστούν μεγάλα φύλλα με τόσους πολλούς υγρούς κρυστάλλους. Ωστόσο τα OLEDs εμφανίζουν μερικά προβλήματα. Τα οργανικά υμένια που εκπέμπουν πράσινο και κόκκινο φως έχουν ικανοποιητικό χρόνο ζωής (10000 - 40000 h), ενώ τα οργανικά που εκπέμπουν μπλε εμφανίζουν μικρό χρόνο ζωής (~ 1000 h). Πρόσφατα, ωστόσο, πειράματα δείχνουν ότι είναι δυνατόν να αυξηθεί ο χρόνος ζωής των μπλε OLEDs και αναμένεται να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα [5]. Ένα άλλο πρόβλημα που εμφανίζουν τα OLEDs είναι η ευαισθησία που έχουν στο νερό, με αποτέλεσμα να απαιτείται στεγανοποίηση των διατάξεων αυτών ώστε να προστατευθούν από την υγρασία, κάτι όμως που αυξάνει το κόστος και περιορίζει την ευλυγισία τους.



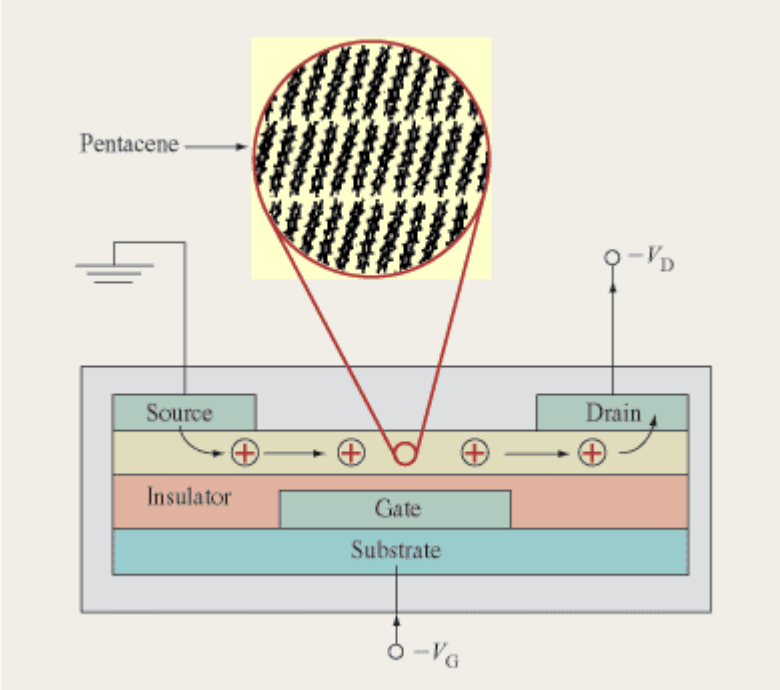
Σχήμα 1.5: Χαρακτηριστική δομή OLED, όπου χρησιμοποιεί Alq_3, tris(8-hydroxylinato)aluminium, ως το στρώμα που μεταφέρει ηλεκτρόνια και που γίνεται η εκπομπή φωτός, και NPB, N,N'-di(naphthalene-l-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine.

1.3.2. OFETs (Οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου)

Οι ερευνητές έχουν εστιάσει τις προσπάθειές τους στο να αντικαταστήσουν τους ανόργανους ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται στα τρανζίστορ όπως Ga και Ge από οργανικούς ημιαγωγούς. Έχουν ήδη αναπτυχθεί οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Organic Field Effect Transistor, OFET) με σκοπό να υλοποιήσουν χαμηλού κόστους ηλεκτρονικές συσκευές. Η χρήση οργανικών μορίων σαν επιμέρους συστατικά και ακολούθως σαν κύρια συστατικά ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, φαίνεται να λύνει τα προβλήματα ανεπάρκειας της απαιτούμενης ποσότητας ανόργανων ημιαγωγών, καθώς και του απαιτούμενου μεγέθους των συσκευών. Τα οργανικά υλικά είναι εύκαμπτα και εύκολα επεξεργάσιμα υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες. Η παρασκευή οργανικών 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.

Τα OFETs κατασκευάζονται με διάφορες γεωμετρίες. Η πιο συνηθισμένη είναι αυτή που η πύλη είναι στην βάση και οι επαφές στην κορυφή όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.6. 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 τετραφθαλικός αιθυλεστέρας (PET)). Πάνω στη

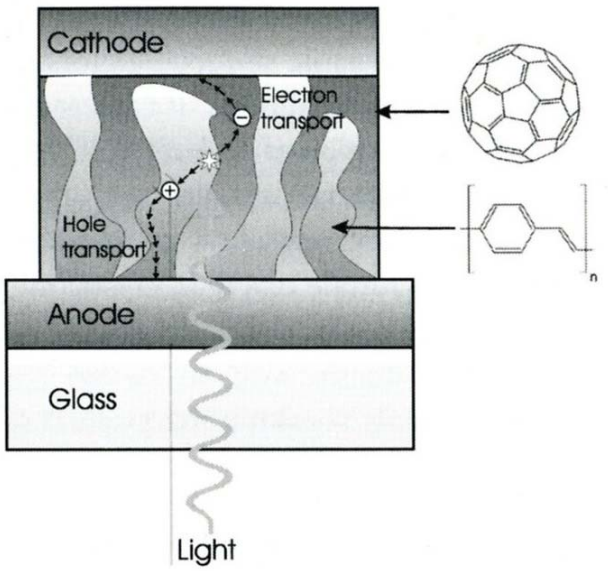
μονωτική στοιβάδα τυπώνεται μέσω κατάλληλου εκμαγείου το ηλεκτρόδιο της πύλης (Gate) που επίσης καλύπτεται με κατάλληλο τρόπο από το μονωτικό υμένιο. Ακολούθως προστίθεται το ημιαγώγιμο οργανικό υμένιο και τέλος τυπώνονται τα ηλεκτρόδια της πηγής (Source) και της καταβόθρας (Drain) που συνήθως είναι μέταλλα π.χ. χρυσός. Η χρήση μονωτικών και ημιαγώγιμων οργανικών σε τέτοιους είδους διατάξεις έχει το πλεονέκτημα 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.



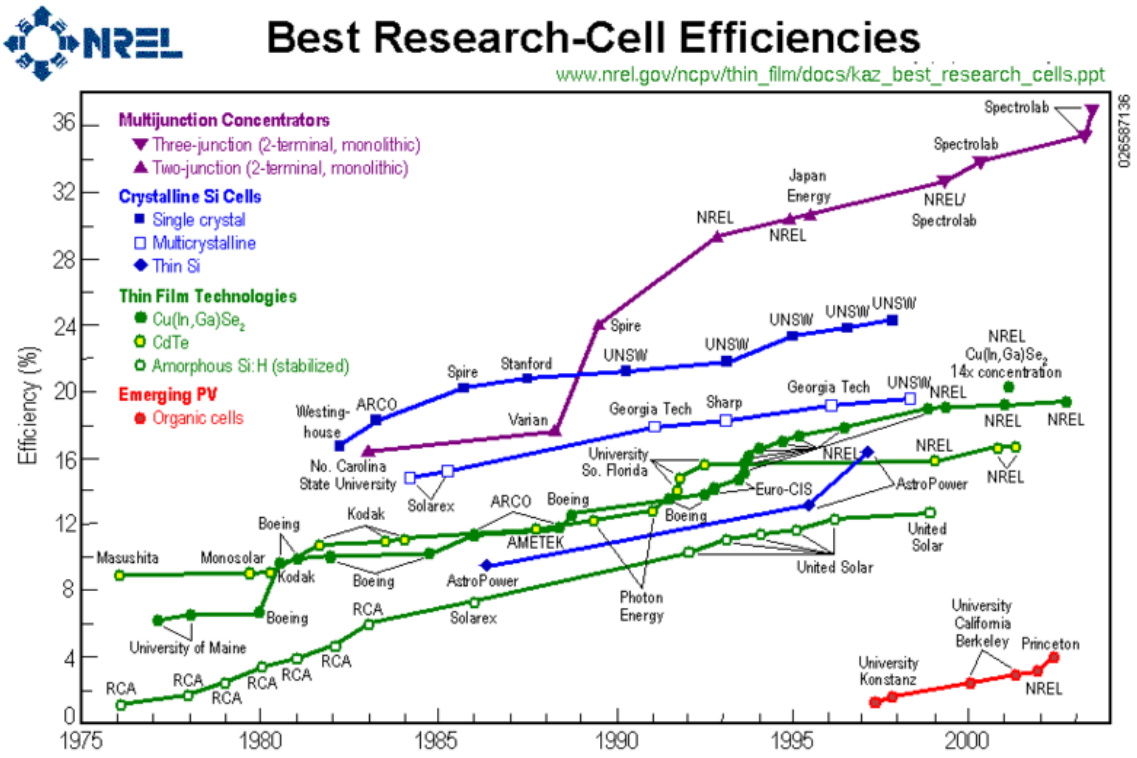
Σχήμα 1.6: Χαρακτηριστική δομή ενός οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET).

1.3.3. OPVs (Φωτοβολταϊκά στοιχεία από οργανικά υλικά)

Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις (Photovoltaics, PVs) μοιάζουν στην κατασκευή με τις φωτοεκπομπές διόδους. Η βασική τους διαφορά είναι ότι η λειτουργία τους βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο και το οποίο περιλαμβάνει την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από την απορρόφηση φωτός, ενώ οι δίοδοι μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε φως. Η δομή της διάταξης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου φαίνεται στο σχήμα 1.7 και αποτελείται από ένα μίγμα πολυμερών (δότη και δέκτη ηλεκτρονίων) το οποίο τοποθετείται μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων. Με οπτική διέγερση μεταφέρονται ηλεκτρόνια από την χαμηλότερη μη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη του πολυμερούς που αποτελεί τον δότη ηλεκτρονίων, στο αντίστοιχο τροχιακό του δέκτη ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τα σχηματιζόμενα εξιτόνια να διαχωρίζονται σε ελεύθερους φορείς φορτίων. Με την εφαρμογή τάσης στα ηλεκτρόδια το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται διαχωρίζει τα αντίθετα φορτία μεταφέροντάς τα, τις οπές στη φάση του δότη και τα ηλεκτρόνια στη φάση του δέκτη. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να παραχθεί απευθείας ηλεκτρική ενέργεια από τον ήλιο. Προς το παρόν, η απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών είναι αρκετά χαμηλότερη σε σύγκριση με τα κελιά πυριτίου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8, όμως γίνονται πολλές προσπάθειες για να αυξηθεί η απόδοση των οργανικών PVs και παράλληλα να μειωθεί το κόστος παραγωγής τους ώστε να είναι ανταγωνιστικά σε σχέση με τα ανόργανα PVs.[7,8].



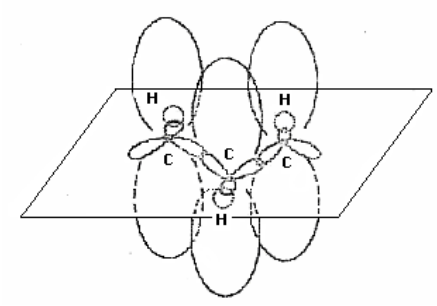
Σχήμα 1.7: Η δομή της διάταξης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου αποτελούμενου από μίγμα οργανικών υλικών.



Σχήμα 1.8: Η εξέλιξη στην απόδοση των ανόργανων και των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών τα τελευταία χρόνια.

1.3.4. Ιδιότητες των συζυγών πολυμερών

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα οργανικά υλικά και η οποία κυμαίνεται από την περιοχή του μονωτή μέχρι του μετάλλου οφείλεται στις π-ηλεκτρονιακές καταστάσεις που περιέχουν κατά μήκος της κύριας ανθρακικής αλυσίδας τους και εμφανίζεται πιο ξεκάθαρα στα συζυγή συστήματα, δηλαδή όταν υπάρχει εναλλαγή μεταξύ απλών και διπλών δεσμών στα άτομα του άνθρακα της αλυσίδας. Επομένως, για να κατανοήσουμε την χημεία των πολυμερών και να αναζητήσουμε μηχανισμούς για την βελτίωση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων θα περιγράψουμε ένα απλό μόριο, το πολυακετυλένιο, η χημική δομή του οποίου δίνεται στο σχήμα 1.9.

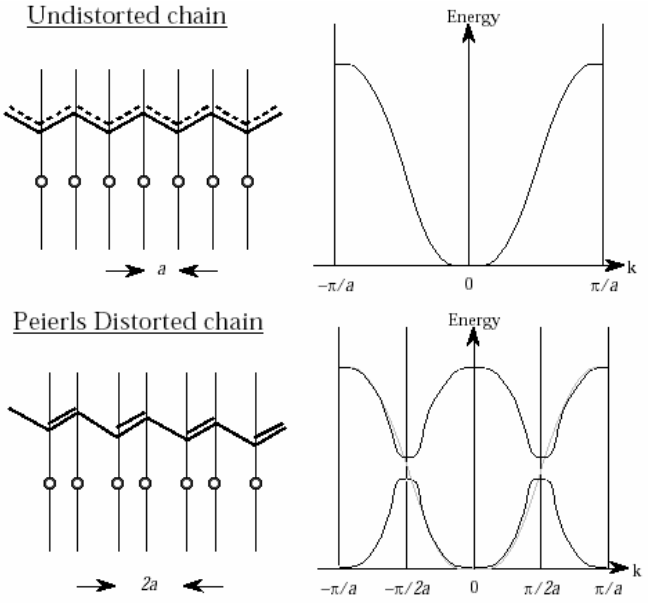


Σχήμα 1.9: Η χημική δομή του πολυακετυλενίου.

Στο πολυακετυλένιο, τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν τρεις κορεσμένους σ-δεσμούς, στους οποίους συμμετέχουν τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά και επίσης μένουν και τρία p_z τροχιακά. Αυτά τα εναπομείναντα p_z τροχιακά μπορούν να επικαλυφτούν με αυτά γειτονικών ατόμων άνθρακα σχηματίζοντας έτσι π- δεσμούς οι οποίοι εκτείνονται κάθετα στο επίπεδο. Οι δεσμοί αυτοί είναι ακόρεστοι καθώς περιλαμβάνουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο ανά τροχιακό p_z, ενώ αυτό θα μπορούσε να φέρει μέχρι δύο ηλεκτρόνια. Εάν το μοναδικό ηλεκτρόνιο του τροχιακού p_z είχε τη δυνατότητα να κινείται από το ένα άτομο στο άλλο κατά μήκος της αλυσίδας αλλά και μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων σε πολυσυζυγή συστήματα, τα π-ηλεκτρόνια θα γέμιζαν κατά το ήμισυ μια ενεργειακή ζώνη, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10, οπότε το υλικό θα εμφάνιζε ενδογενή μεταλλική αγωγιμότητα χωρίς να απαιτείται η προσθήκη προσμίξεων σε αυτό. Αυτό όμως θα συνέβαινε, αν οι διπλοί δεσμοί ήταν διάχυτοι και τα μήκη των δεσμών του άνθρακα ήταν παντού σταθερά και ίσα με μια τιμή έστω α. Η κατάσταση όμως αυτή δεν είναι ενεργειακά σταθερή, οπότε η αλυσίδα του πολυμερούς υπόκειται σε παραμόρφωση Peierls. Σε απλά, ακόρεστα πολυμερή μεγάλης αλυσίδας, όπως το πολυακετυλένιο λαμβάνει χώρα η παραμόρφωση Peierls που εξασφαλίζει ότι το υλικό θα συμπεριφέρεται περισσότερο ως ημιαγωγός αντί ως μέταλλο. Αυτή η παραμόρφωση εκδηλώνεται ως αλλαγή στο μήκος στο δεσμών με αποτέλεσμα οι διπλοί δεσμοί (=) να είναι κοντύτεροι από τους μονούς δεσμούς (-). Δηλαδή, η αλυσίδα μεταβαίνει προς μια κατάσταση χαμηλότερης συμμετρίας, στην οποία απλοί και διπλοί δεσμοί εναλλάσσονται κατά μήκος της αλυσίδας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10 και η σταθερά αυτής μεταβάλλεται από α σε 2α. Αυτό επιβεβαιώνεται από περίθλαση ακτίνων-Χ, με την οποία προκύπτει ότι το μήκος των γειτονικών δεσμών μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα διαφέρει κατά ≈0.03 Α [9]. Έτσι, η ζώνη εμφανίζει ενεργειακό χάσμα στη θέση $k_F = \pi/2\alpha$, όπου k_F το κυματάνυσμα Fermi. Οπότε, στους μονούς δεσμούς η π-επικάλυψη είναι λιγότερη ενώ στους διπλούς δεσμούς η π-επικάλυψη είναι περισσότερη. Το ενεργειακό χάσμα έχει εύρος 1.4 eV για το trans-πολυακετυλένιο και γενικά για τα συζυγή πολυμερή κυμαίνεται μεταξύ 1.5 - 3.0 eV, δηλαδή σημαντικά μικρότερο από το χάσμα 7-10 eV που εμφανίζουν τα κορεσμένα πολυμερή. Μπορούμε να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο ότι η γεωμετρία των οργανικών μορίων εξαρτάται από την ιοντική κατάσταση του μορίου, γεγονός που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την προσθήκη προσμείξεων (doping) στα συζυγή πολυμερή, όπως θα δούμε παρακάτω.

Να σημειώσουμε ότι η αλληλοεπικάλυψη των p_z τροχιακών δίνει ενεργειακή ζώνη εύρους της τάξεως ~ 10 eV, ενώ η αλληλοεπικάλυψη αυτών των τροχιακών μεταξύ γειτονικών αλυσίδων δίνει ζώνη μικρότερου εύρους κατά μία τάξη μεγέθους, γεγονός που επιτρέπει στους φορείς να μεταβαίνουν από τη μία αλυσίδα στην άλλη μετακινούμενοι σε τρεις διαστάσεις. Τα πολυμερή που περιέχουν π-ηλεκτρονιακές καταστάσεις κατά μήκος της αλυσίδας τους παρουσιάζουν χρήσιμες ηλεκτρικές ιδιότητες και αποτελούν τα συζυγή (conjugated) πολυμερή, ενώ είναι

δυνατό με την προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων να εμφανίσουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [10].



Σχήμα 1.10: Σχηματικό διάγραμμα της παραμόρφωσης Peierls η οποία οδηγεί στη δημιουργία ενός ενεργειακού χάσματος προσδίδοντας έτσι ημιαγώγιμο χαρακτήρα στο πολυμερές [9].

Τα sp^2 και τα p_z ατομικά τροχιακά έχουν διαφορετικές συμμετρίες (είναι κάθετα μεταξύ τους) οπότε, τα μοριακά τροχιακά που δημιουργούνται θα αποτελούνται από σ-καταστάσεις εξαιτίας των sp^2 τροχιακών, και από π-καταστάσεις εξαιτίας των απομεινάντων p_z τροχιακών. Εφόσον, οι σ-δεσμοί είναι ισχυρότεροι από του π-δεσμούς, το ενεργειακό χάσμα των σ-σ* δεσμών θα είναι μεγαλύτερο από το ενεργειακό χάσμα των π-π*, άρα οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις π-π* καθορίζουν τις χαμηλότερες ενεργειακά οπτικές ιδιότητες. Βέβαια, να μην ξεχνάμε ότι οι σ και οι π καταστάσεις συνεισφέρουν στην συνολική κατάσταση του μορίου (άρα καθορίζουν και την γεωμετρία του) και δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους οπότε αν έχουμε μια ενεργειακή μεταβολή στις π καταστάσεις π.χ. με την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου, τότε και οι σ δεσμοί θα επηρεαστούν με αποτέλεσμα να έχουμε μια παραμόρφωση στην γεωμετρία του μορίου.

Η διαφορά των συζυγών πολυμερών με τους παραδοσιακούς ανόργανους ημιαγωγούς έγκειται στο ότι παρουσιάζουν διαφορετικό μηχανισμό προσθήκης προσμίξεων (doping) αλλά και αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος. Στους ανόργανους ημιαγωγούς, η διαδικασία προσθήκης προσμίξεων γίνεται με αντικατάσταση ατόμων του πλέγματος με άλλα άτομα διαφορετικού αριθμού ηλεκτρονίων σθένους. Στην περίπτωση των πολυμερών, αυτό γίνεται με παρεμβολή ομάδων ή ατόμων μέσα στις αλυσίδες τους δρώντας σαν οξειδωτικά (αποσπώντας ηλεκτρόνια από την αλυσίδα) ή αναγωγικά μέσα (προσφέροντας ηλεκτρόνια) κάτι που

ευνοείται από την παρουσία των π-δεσμών, ενώ οι σ-δεσμοί διατηρούν την κύρια αλυσίδα ανέπαφη συγκρατώντας τα άτομα στη θέση τους. Να σημειώσουμε ότι οι σ-δεσμοί συνιστούν μια πλήρως κατειλημμένη ζώνη ενεργειακών σταθμών χαμηλής ενέργειας, η οποία χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια ιονισμού σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη των π-ηλεκτρονίων. Επιπλέον, παρουσιάζουν μεγαλύτερο χάσμα ενέργειας από τα π-ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν ουσιαστικά στις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του μορίου. Επίσης, η διαδικασία προσθήκης προσμίξεων είναι αντιστρεπτή στα πολυμερή σε αντίθεση με τους εμπορικούς ανόργανους ημιαγωγούς, μεταβάλλοντας το υλικό κατά βούληση από την κατηγορία του μονωτή σε αυτή του μετάλλου-αγωγού ως προς τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες.

Η δυνατότητα της αντιστρεπτής προσθήκης προσμίξεων στα πολυμερή οφείλεται στο ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων είναι ασθενείς, γεγονός που επιτρέπει τη διάχυση των μορίων της πρόσμιξης ανάμεσα τους. Ταυτόχρονα οι ισχυρές δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα διατηρούν την ακεραιότητα του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της διάχυσης και εξασφαλίζουν την αντιστρεπτότητα της προσθήκης προσμίξεων. Έτσι, είναι δυνατό να αυξήσουμε ή να μειώσουμε το ποσοστό των προσμίξεων σε ένα δείγμα πολυμερούς με χημικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους, χωρίς να χρειαστεί ανασύνθεση του υλικού. Στην πρώτη περίπτωση η προσθήκη γίνεται με έκθεση του πολυμερούς (σε μορφή λεπτού υμενίου ή σε διάλυμα) σε ατμούς ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων (οξειδωτικό μέσο) όπως είναι το I_2 ή δότη ηλεκτρονίων (αναγωγικό μέσο) όπως είναι οι ατμοί των μετάλλων των αλκαλίων. Στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής διαδικασίας, η οξείδωση ή η αναγωγή του πολυμερούς λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρικό στοιχείο, στο οποίο το πολυμερές αποτελεί το ένα ηλεκτρόδιο. Η ηλεκτρική ουδετερότητα εξασφαλίζεται με την απορρόφηση ενός ιόντος αντίθετου φορτίου που υπάρχει στον ηλεκτρολύτη. Μερικά πολυμερή είναι δυνατό να σχηματιστούν με ταυτόχρονη ηλεκτροχημική οξείδωση και πολυμερισμό του μονομερούς στην άνοδο του ηλεκτρικού στοιχείου [11].

Βασικό κριτήριο για την εκλογή ενός πολυμερούς, το οποίο θα είναι δυνατό να καταστεί αγώγιμο, είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί η αλυσίδα του. Σε αυτό οφείλεται εν μέρει το γεγονός ότι αγώγιμα γίνονται τα συζυγή πολυμερή, ακριβώς λόγω της ύπαρξης ακόρεστων π-δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας. Αυτοί οι ακόρεστοι δεσμοί μπορούν εύκολα να χάσουν ή να κερδίσουν ένα ηλεκτρόνιο μετατρέποντας έτσι την αλυσίδα σε ένα πολυμερικό ιόν, χωρίς να επηρεάζονται σχεδόν καθόλου οι κορεσμένοι σ-δεσμοί που συγκρατούν το πολυμερές και είναι υπεύθυνοι για τις μηχανικές του ιδιότητες. Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά των αγώγιμων πολυμερών, είναι ότι η οξείδωση ή η αναγωγή μιας αλυσίδας συνοδεύεται από διαταραχή των χημικών δεσμών, η οποία περιβάλλει την οπή ή το επιπλέον ηλεκτρόνιο που προσφέρθηκε από την πρόσμιξη. Αυτές οι διαταραχές προκαλούν την εμφάνιση επιπλέον ενεργειακών σταθμών

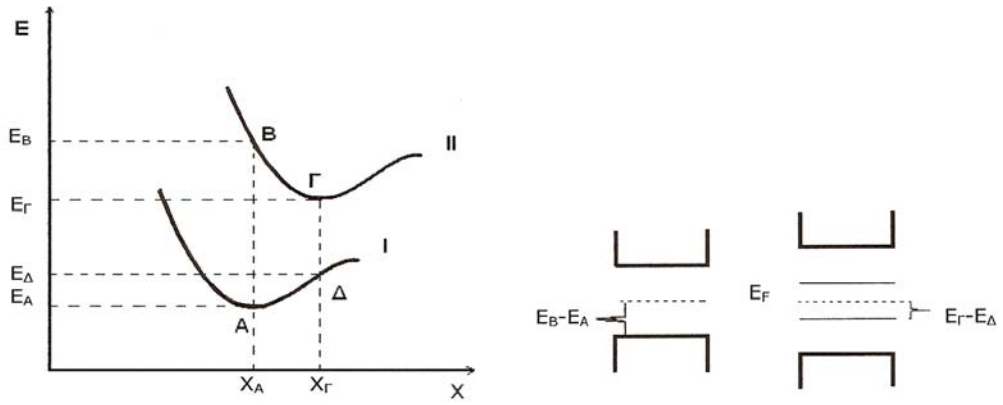
μέσα στο ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι διαταραγμένες περιοχές που περιβάλλουν τις οπές ή τα επί πλέον ηλεκτρόνια αποτελούν διαφορετικά είδη φορέων αγωγιμότητας, όπως είναι τα πολαρόνια, διπολαρόνια και σολιτόνια. Η αγωγιμότητα των πολυμερικών υλικών βασίζεται αποκλειστικά σε αυτούς τους φορείς, τους οποίους θα μελετήσουμε αναλυτικά παρακάτω.

Ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στα πολυμερικά συστήματα είναι πιο σύνθετος από αυτόν που ισχύει στα ανόργανα στερεά. Στην περίπτωση των στερεών, τα τροχιακά του ατόμου αλληλεπικαλύπτονται με τα αντίστοιχης ενέργειας και συμμετρίας τροχιακά γειτονικών ατόμων σχηματίζοντας έτσι μοριακά τροχιακά. Εφόσον ο αριθμός των ατομικών τροχιακών σε ένα στερεό είναι της τάξης των $10^{12}/cm^3$ η περιοχή που θα καταλάβουν αυτά τα τροχιακά θα είναι αρκετά ευρεία ώστε να θεωρηθεί ως μια συνεχής ενεργειακή ζώνη. Έτσι ανάλογα με την ενέργεια των τροχιακών και τον αριθμό των ηλεκτρονίων που περιλαμβάνουν αυτά ορίζεται η υψηλότερης ενέργειας πλήρης ενεργειακή ζώνη και η χαμηλότερης ενέργειας μη πλήρης ζώνη, ενώ η ενεργειακή απόσταση μεταξύ τους ορίζει το ενεργειακό χάσμα και καθορίζει την αγωγιμότητα του υλικού.

Στην περίπτωση των συζυγών πολυμερών η αγωγιμότητα που παρουσιάζουν δεν μπορεί να ερμηνευθεί με την θεωρία των ενεργειακών ζωνών που ισχύει στα στερεά. Αρχικά, η πειραματική παρατήρηση ότι τα συζυγή πολυμερή καθίστανται αγώγιμα με την προσθήκη προσμίξεων, θεωρήθηκε ως αποτέλεσμα της απόσπασης ηλεκτρονίων από την κορυφή της ζώνης σθένους ή της προσθήκης ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, όπως συμβαίνει στους ανόργανους ημιαγωγούς. Η υπόθεση αυτή γρήγορα ανατράπηκε όταν ανακαλύφθηκε ότι στο πολυακετυλένιο η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται όχι σε φορείς με spin όπως είναι τα ηλεκτρόνια και οι οπές, αλλά σε κάποιου άλλου είδους φορείς που δεν έχουν τροχιακή στροφορμή.

Σε ένα συνηθισμένο ημιαγωγό, η απόσπαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους ή η προσθήκη ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας, δεν συνοδεύεται συνήθως από παραμόρφωση του πλέγματος. Αντίθετα, η απόσπαση ή η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στις π-καταστάσεις ενός συζυγούς πολυμερούς, αντί να δημιουργήσει έναν ελεύθερο φορέα μέσα στην αδιατάρακτη αλυσίδα είναι ενεργειακά πιο συμφέρον να περιορίσει τη δυνατότητα κίνησης του φορέα δημιουργώντας γύρω του μια παραμορφωμένη περιοχή. Η περιοχή αυτή εκτείνεται σε μήκος μερικών μονάδων της αλυσίδας και η παραμόρφωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των χημικών δεσμών και την εμφάνιση συγκεκριμένων ενεργειακών σταθμών εντός του ενεργειακού χάσματος. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να κατανοηθεί από το διάγραμμα μιας τυπικής αλυσίδας αγώγιμου πολυμερούς που φαίνεται στο σχήμα 1.11. Στον οριζόντιο άξονα παρίσταται η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την αλυσίδα, ενώ στον κάθετο άξονα δίνεται η ενέργεια των χημικών

δεσμών. Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι όταν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι ουδέτερη (καμπύλη I), το σύστημα βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση με την ελάχιστη ενέργεια για μια ορισμένη απόσταση X_A των ατόμων. Εάν αφαιρεθεί (ή προστεθεί) από την αλυσίδα ένα ηλεκτρόνιο, τότε η ενέργεια αυξάνεται από E_A (στην ευσταθή κατάσταση) σε E_B. Επειδή όμως στη θέση Β η ιονισμένη αλυσίδα δε χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ενέργεια, οπότε η κατάσταση δεν είναι ευσταθής, παραμορφώνεται έτσι ώστε να φθάσει στη θέση Γ, η οποία χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ενέργεια και στην οποία αντιστοιχεί μια νέα κατάσταση $X_Γ$ [12,13].

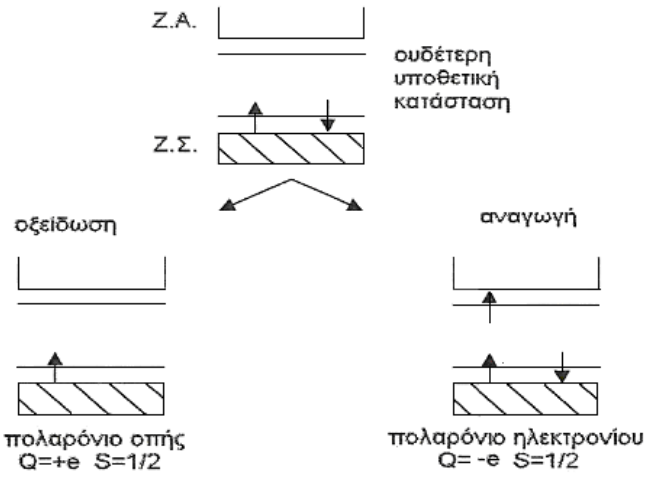


(α) (β)

Σχήμα 1.11: (α) Διάγραμμα Franck-Condon μιας τυπικής αλυσίδας αγώγιμου πολυμερούς. Η καμπύλη I αντιστοιχεί στην ουδέτερη αλυσίδα ενώ η II στην ανηγμένη ή οξειδωμένη αλυσίδα. (β) Μετατόπιση ενεργειακών σταθμών λόγω παραμόρφωσης της αλυσίδας [13].

Η ενεργειακή μετάβαση της αλυσίδας από την κατάσταση Α στην Γ μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται και με μια διαφορετική διαδρομή. Υποθέτουμε ότι αρχικά παραμορφώνεται η αλυσίδα μεταβαίνοντας από την κατάσταση Α στην Δ και κατόπιν με ιονισμό καταλήγει στη Γ κατάσταση. Μια τέτοια διαδικασία όμως θα είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών όπως φαίνεται στο σχήμα 1.11(β). Επομένως μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η παραμόρφωση της αλυσίδας προκαλεί την εμφάνιση ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, οι οποίες είναι εντοπισμένες στην περιοχή της διαταραχής και βρίσκονται εκατέρωθεν της στάθμης Fermi. Οι στάθμες αυτές, απέχουν σχεδόν εξίσου από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και την κορυφή της ζώνης σθένους και προέρχονται από την απόσπαση ενεργειακών καταστάσεων από τις αντίστοιχες γειτονικές ζώνες. Έτσι, η ενέργεια που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου μειώνεται κατά μια ποσότητα *Δε*. Στην περίπτωση τώρα όπου η *Δε* είναι μεγαλύτερη της ενέργειας E_{dis} που απαιτείται για να προκληθεί η παραμόρφωση της αλυσίδας γύρω από το φορτίο, τότε η διαδικασία εντοπισμού του φορτίου είναι ενεργειακά προτιμητέα σε σύγκριση με εκείνη που συμβαίνει σε

ένα συνηθισμένο ημιαγωγό. Το διαταραγμένο τμήμα της αλυσίδας μαζί με το φορτίο που περικλείει ονομάζεται πολαρόνιο (polaron) και είναι ένα ιόν με σπιν s=±1/2 [13,14]. Η ποσότητα Δε - E_{dis} αποτελεί ένα μέτρο της σταθερότητας του πολαρονίου και υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η δημιουργία ενός πολαρονίου είναι ενεργειακά συμφέρουσα σε όλα τα συζυγή πολυμερή. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου 0.03 eV στο πολυπαραφενυλένιο, 0.05 eV στο πολυακετυλένιο και 0.12 eV στην πολυπυρρόλη. Κατά το σχηματισμό ενός πολαρονίου, η ζώνη σθένους παραμένει πλήρης ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Κάθε μια από τις στάθμες πολαρονίου μπορεί να φέρει μέχρι δύο ηλεκτρόνια αντίθετου spin. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η στάθμη χαμηλότερης ενέργειας έχει αποσπαστεί από την κορυφή της γεμάτης με ηλεκτρόνια ζώνης σθένους, ενώ η άλλη προέρχεται από την κενή ζώνη αγωγιμότητας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κατάληψη η_1=2, η_2=1 η οποία έχει προκύψει κατόπιν αναγωγής της αλυσίδας, θα χαρακτηρίζεται από ηλεκτρικό φορτίο Q=-e, spin S=1/2 και ονομάζεται πολαρόνιο ηλεκτρονίου, ενώ η κατάληψη η_1=1, η_2=0 που έχει προκύψει κατόπιν οξείδωσης της αλυσίδας θα χαρακτηρίζεται από Q=+e, spin S=1/2 και ονομάζεται πολαρόνιο οπής [14]. Τα παραπάνω φαίνονται αναλυτικά στο σχήμα 1.12, όπου είναι σχεδιασμένη επιπλέον μια ενδιάμεση ουδέτερη υποθετική κατάσταση για ευκολότερη κατανόηση. Ο σχηματισμός πολαρονίων οπής πιστοποιείται από την εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή του οπτικού φάσματος, οι οποίες αντιστοιχούν σε μεταβάσεις ηλεκτρονίων από την κορυφή της ζώνης σθένους στις δύο στάθμες πολαρονίων αλλά και από την κάτω πολαρονική στάθμη στην επάνω. Στα πολαρόνια ηλεκτρονίου εμφανίζονται δύο απορροφήσεις, αφού η κάτω πολαρονική στάθμη είναι πλήρης [14].

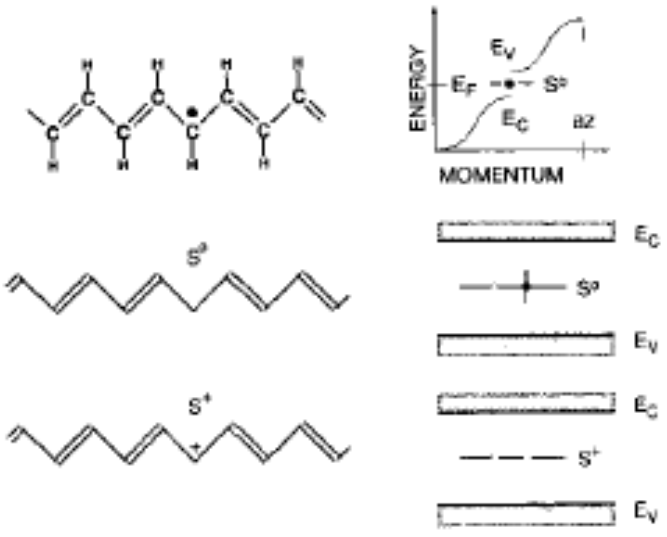


Σχήμα 1.12: Πολαρόνιο οπής και πολαρόνιο ηλεκτρονίου

Για μια πολυμερική αλυσίδα μία ατέλεια μπορεί να εμφανιστεί στην εναλλαγή των δεσμών όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.13. Το άτομο του άνθρακα πού εμφανίζεται η ατέλεια είναι ενωμένο με δύο μονούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα

του άνθρακα και ένα με ένα δεσμό με άτομο του υδρογόνου και μένει ένα μη δεσμευμένο ηλεκτρόνιο. Έτσι η τελεία στο σχήμα 1.13 αναπαριστά ένα αδέσμευτο spin ή όπως αναφέρεται στη χημεία, μια ελεύθερη ρίζα. Εάν κάπου αλλού στην πολυμερική αλυσίδα εμφανιστεί μια τέτοια ατέλεια τότε το ολικό spin της αλυσίδας διατηρείται σταθερό, το σύστημα είναι ηλεκτρονιακά ουδέτερο και οι ατέλειες αντιστοιχούν σε ουδέτερες ενεργειακές καταστάσεις, S^0, κοντά στο ενεργειακό χάσμα, με την κάθε μία να έχει ½ spin. Αυτές οι καταστάσεις ονομάζονται σολιτόνια (solitons) λόγω των μαθηματικών που τις περιγράφουν [15].

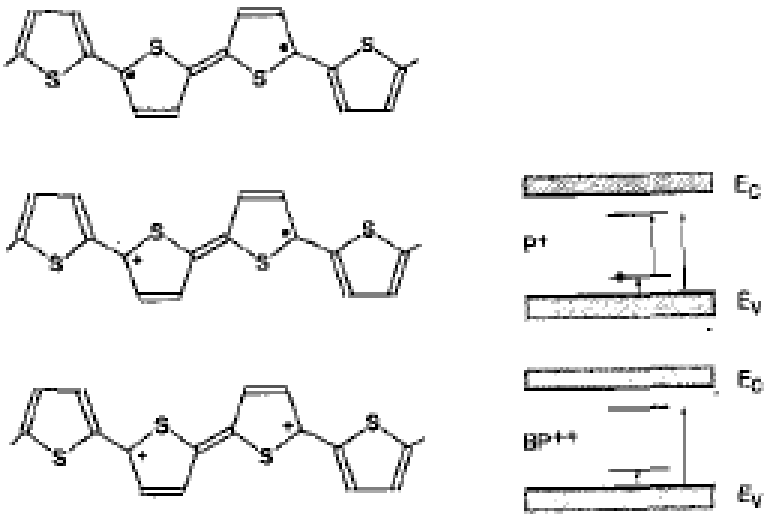
Η S^0 κατάσταση μπορεί να φορτιστεί προσθέτοντας ένα ηλεκτρόνιο (n-doping) ή αφαιρώντας ένα ηλεκτρόνιο (p-doping). Αυτές οι ατέλειες παράγονται (με απορροφήσεις ή από μεταφορά φορτίου με doping) σε ζευγάρια και αυτές οι φορτισμένες ενεργειακές καταστάσεις είναι οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις του πολυμερικού συστήματος όπου το περισσεύον φορτίο μπορεί να πάει. Ένα θετικά φορτισμένο σολιτόνιο S^+ προκύπτει αν αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο όπου η S^+ κατάσταση μπορεί να οδηγήσει σε δύο εκφυλισμένες οπτικές μεταβάσεις με ενέργειες φωτονίου (hv) μικρότερες του ενεργειακού χάσματος, που ορίζεται ως $E_g = E_v - E_c$, και που είναι: $hv = E_v - E_{s+}$ και $hv = E_{s+} - Ec$. Να τονίσουμε ότι οι ενεργειακές καταστάσεις των σολιτονίων δεν βρίσκονται ακριβώς στο μέσο του ενεργειακού χάσματος και το σχήμα 1.13 είναι απλοποιημένο για ευκολία στην κατανόηση. Η S^+ κατάσταση έχει φορτίο q=e και spin s=0 και η κατάσταση S^- ,από συμμετρία, έχει φορτίο q=-e και spin s=0. Τα σολιτόνια είναι η χαμηλότερες ενεργειακά διεγερμένες καταστάσεις που μεταφέρουν φορτίο που προκαλούνται στην πολυμερική αλυσίδα από doping, αλλά είναι και οι καταστάσεις που προκύπτουν από την αποδιέγερση ενός ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου που δημιουργήθηκε από απορρόφηση[16].



Σχήμα 1.13: Πάνω αριστερά φαίνεται ένα αζευγάρωτο spin σε μια ουδέτερη αλυσίδα polyacetylene, με την αντίστοιχη μονοδιάστατη ενεργειακή διάταξη των ζωνών στα δεξιά. Οι παράμετροι είναι E_v: η ενέργεια στην ζώνη σθένους, E_c: η

ενέργεια στη ζώνη αγωγιμότητας, E_F: η ενέργεια του επιπέδου Fermi, BZ είναι η πρώτη ζώνη Brillouin, και S^0 είναι η κατάσταση ενός αζευγάρωτου spin (ουδέτερο σολιτόνιο) με ενέργεια E_S^0. Στη μέση άλλη μια αναπαράσταση της αλυσίδας και το ενεργειακό διάγραμμα δίπλα και κάτω η περίπτωση που έχουμε ένα θετικά φορτισμένο σολιτόνιο.

Για να το καταλάβουμε καλύτερα στο σχήμα 1.14 μελετάμε το μόριο της πολυθειοφίνης. Στο πάνω μέρος του σχήματος 1.14 υπάρχουν δύο ελεύθερες ρίζες. Η γεωμετρία των δεσμών μεταξύ των δύο τελείων είναι υψηλότερης ενέργειας, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ελεύθερων ριζών, και να σχηματίζεται ένα ζευγάρι από σχετικά περιορισμένες τοπικά ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Ένα ζευγάρι από ελεύθερες ρίζες που έχουν αλληλεπιδράσει, μπορεί να είναι φορτισμένο και τότε ονομάζονται πολαρόνια (P^+ ή P^-) ή να είναι διπλά φορτισμένα και τότε ονομάζονται διπολαρόνια (BP^{++} ή BP^{--}) για θετικά και αρνητικά φορτισμένα αντίστοιχα. Στο σχήμα 1.14 παρουσιάζονται θετικά φορτισμένα πολαρόνια και διπολαρόνια. Η εμφάνιση πολαρονίων οδηγεί σε τρεις νέες οπτικές μεταβάσεις με ενέργειες φωτονίου ενώ τα διπολαρόνια σε δύο οπτικές μεταβάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα.

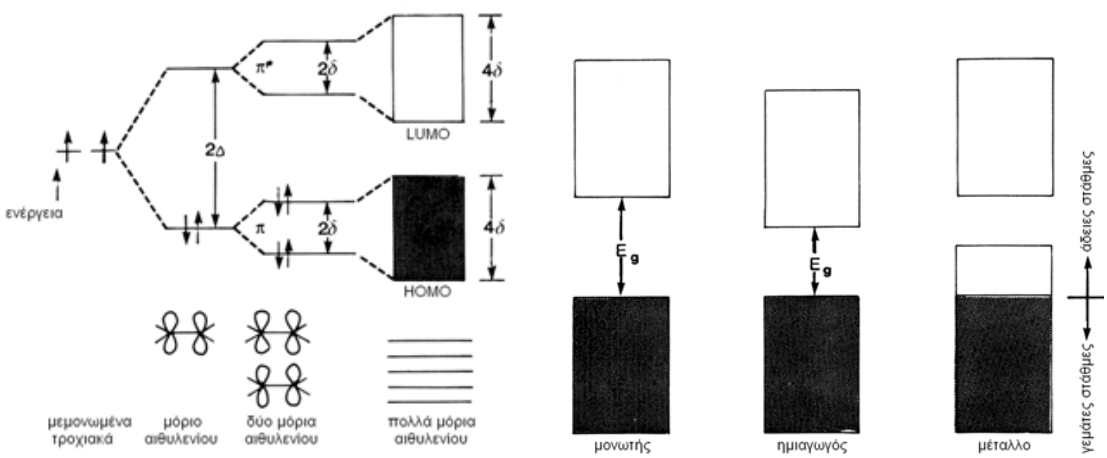


Σχήμα 1.14: Πάνω σε αναλογία με το σχήμα 1.13 φαίνονται δύο αζευγάρωτα spin. Στη μέση, η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου προκαλεί τον σχηματισμό ενός θετικά φορτισμένου πολαρονίου, P^+ , τα βέλη δεξιά δείχνουν τις τρεις νέες οπτικές μεταβάσεις που είναι πιθανές με τον σχηματισμό του πολαρονίου. Κάτω, η απομάκρυνση και των δύο ηλεκτρονίων οδηγεί στον σχηματισμό ενός θετικά φορτισμένου διπολαρονίου, BP^{++}, τα βέλη δεξιά δείχνουν τις δύο οπτικές μεταβάσεις που είναι πιθανές με τον σχηματισμό του διπολαρονίου.

Συμπερασματικά λοιπόν, στα συζυγή πολυμερή τα άτομα του άνθρακα της κύριας αλυσίδας έχουν sp^2 υβριδισμό, δηλαδή κάθε άτομο άνθρακα έχει τρεις σ-δεσμούς και ένα ελεύθερο p-ηλεκτρόνιο που παρουσιάζει π-επικάλυψη με τα γειτονικά άτομα άνθρακα, δημιουργώντας απεντοπισμένες π-ηλεκτρονιακές καταστάσεις κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας. Σε ένα σύστημα με μονοδιάστατη περιοδικότητα αυτές οι π-καταστάσεις δημιουργούν τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας με ενεργειακό χάσμα $Eg(\pi)<Eg(\sigma)$ [17]. Η παρουσία καταστάσεων εντός του ενεργειακού χάσματος πιστοποιείται από ενεργειακές μεταβάσεις (η δημιουργία πολαρονίων συνοδεύεται από οπτικές απορροφήσεις, ενώ η δημιουργία εξιτονίων από εκπομπή φωτονίων-ηλεκτροφωταύγεια). Έτσι ένα συζυγές πολυμερές καθίσταται δυνατό να παρουσιάσει αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτή των εμπορικών ανόργανων ημιαγωγών μέσω οξείδωσης ή αναγωγής των πολυμερικών αλυσίδων. Παρόλα αυτά, οι φορείς φορτίου είναι φαινομενικά σωματίδια που μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο υλικό όπου δεν διακόπτεται η συζυγία, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα επιτυγχάνεται με μεταπήδηση (hopping transport) των φορέων μεταξύ των εντοπισμένων καταστάσεων των γειτονικών αλυσίδων. Το μοντέλο με το οποίο ερμηνεύεται η ύπαρξη αγωγιμότητας στους οργανικούς ημιαγωγούς ονομάζεται Θεωρία Ομοιάζουσα με τη Θεωρία Ζωνών (Band-like Transport Theory) και είναι ο μηχανισμός που δεσπόζει στα φαινόμενα μεταφοράς κατά μήκος της κατεύθυνσης του κρυστάλλου με π-π* τροχιακή επικάλυψη. Στο σχήμα 1.15, παρουσιάζεται σχηματικά αυτή η θεωρία για το μόριο του αιθυλενίου, όπου με σκούρο χρώμα σχεδιάζονται οι κατειλημμένες ζώνες και με άσπρο οι κενές ενεργειακές καταστάσεις Έτσι, οι ιδιότητες των συζυγών πολυμερών που περιέχουν π-ηλεκτρονιακές καταστάσεις είναι οι εξής: α) το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) των π-συζυγών πολυμερών προέρχονται από π δεσμούς τροχιακών και από π* αντιδεσμούς τροχιακών αντίστοιχα, β) εφόσον οι δεσμοί που σχηματίζονται από τα σ τροχιακά είναι σημαντικά ισχυρότεροι από τους π δεσμούς, τα πολυμερή δεν αποσταθεροποιούνται όταν τροχιακά π*-αντιδεσμών γίνονται κατειλημμένα ή όταν τροχιακά π-δεσμών χάνουν ηλεκτρόνια, γ) το ηλεκτρονιακό ενεργειακό χάσμα (Eg) λόγω των π ηλεκτρονίων είναι σχετικά μικρό (1-1.5 eV) με μικρές ενέργειες εκπομπής και ημιαγώγιμη συμπεριφορά, δ) τα μόρια του πολυμερούς μπορούν εύκολα να οξειδωθούν ή να αναχθούν με προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων και να παράγουν έτσι αγώγιμα πολυμερή, ε) οι ευκινησίες ουδέτερων φορέων φορτίου στην αγώγιμη κατάσταση είναι αρκετά μεγάλες ώστε να παρέχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ζ) οι φορείς φορτίου δεν είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές αλλά σωματίδια τα οποία έχουν τη δυνατότητα να κινούνται σχετικά ελεύθερα μέσα στο υλικό.

Επίσης, η προσθήκη φορέων φορτίου οδηγεί σε μια τοπική χημική και γεωμετρική αλλαγή στην αλυσίδα του πολυμερούς, που στην συνέχεια προκαλεί αλλαγές στις ηλεκτρονική δομή στο μόριο του πολυμερούς. Νέες ενεργειακές

καταστάσεις, που φαίνονται ως ατέλειες στην δομή των δεσμών, εμφανίζονται μέσα στο απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα. Αυτές οι ατέλειες, τα σολιτόνια, πολαρόνια και διπολαρόνια, που περιγράφτηκαν πιο πάνω, είναι οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις μεταφοράς φορτίου στο πολυμερές και είναι αυτές που καθορίζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών.



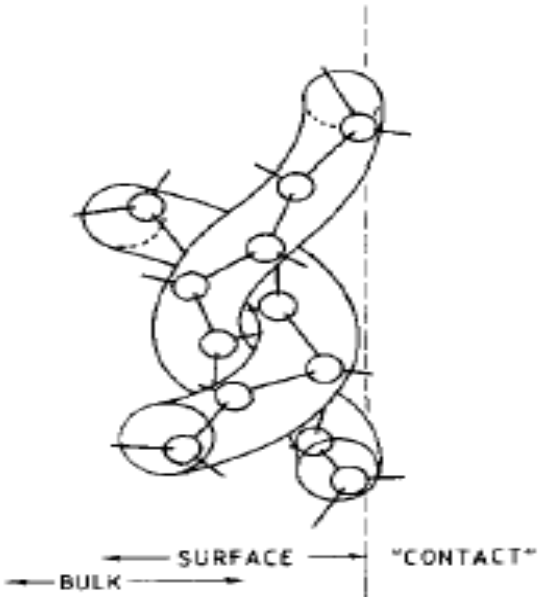
Σχήμα 1.15: Οι αρχές της θεωρίας ζωνών. Οι σκούρες περιοχές αντιστοιχούν σε ζώνες κατειλημμένες πλήρως από ηλεκτρόνια και οι άσπρες σε ζώνες διαθέσιμες για ηλεκτρόνια.

Κάτι ακόμα που θα πρέπει να τονιστεί είναι ότι η ιδανική επιφάνεια ενός πολυμερούς διαφέρει κατά πολλούς τρόπους από αυτή των ανόργανων ημιαγωγών. Πρώτον, η πολυμερική επιφάνεια, όπως και το εσωτερικό, μπορεί να είναι από μερικώς πολυκρυσταλλική έως και άμορφη. Γενικά, μονοκρυσταλλικές επιφάνειες πολυμερών δεν φαίνεται να υπάρχουν σε αντίθεση με τα ανόργανα.

Δεύτερον, οι πολυμερικές αλυσίδες είναι μακριές, εύκαμπτες και περιπλέκονται μεταξύ τους. Η επιφάνεια που σχηματίζουν αποτελείται από καμπύλα μέρη του πολυμερούς και ίσως και κάποια άκρα του. Στο σχήμα 1.16 παρουσιάζεται μια άποψη της επιφάνεια ενός πολυμερούς. Λόγω διαφόρων φαινομένων στην επιφανειακή ενέργεια που έχουν διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες κάποιες εμφανίζουν τάση να προσανατολίζονται προς τα έξω της επιφάνειας ενώ άλλες προς τα μέσα. Ωστόσο, η περιοχή που ονομάζουμε ως επιφάνεια είναι δύσκολο να προσδιοριστεί επακριβώς και μπορεί να κυμαίνεται από 1 Å έως το μήκος μιας τυπικής ακτίνας ενός βρόγχου πολυμερικής αλυσίδας που είναι της τάξης των 100 με 1000 Å [16].

Στην επιφάνεια ενός ανόργανου ημιαγωγού η τρισδιάστατη περιοδικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος διακόπτεται απότομα, κάτι όμως που δεν συμβαίνει στις πολυμερικές επιφάνειες οπότε δεν εμφανίζονται σπασμένοι ή ελλιπής δεσμοί στην επιφάνειες των τελευταίων με αποτέλεσμα οι σχηματιζόμενες επιφάνειες των

ανόργανων και των πολυμερικών υλικών να εμφανίζουν αρκετή διαφορά μεταξύ τους τόσο στη δομή όσο και στη συμπεριφορά. Γενικά, στις πραγματικές πολυμερικές επιφάνειες μπορούν να παρατηρηθούν ότι: α) οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται σε κάποια πολυμερή βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια, β) η χημική ενεργότητα ίσως είναι διαφορετική στην επιφάνεια εξαιτίας ,εκτός άλλων παραγόντων, ότι κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες αποκτούν ορισμένο προσανατολισμό στην επιφάνεια, γ) ότι η επιφάνειες οξειδώνονται (σκόπιμα ή κατά λάθος) και δ) ακόμα και στις πολυμερικές επιφάνειες γίνεται να εμφανιστούν ακόρεστοι δεσμοί μέσω χημικής επεξεργασίας ή κατά την δημιουργία του πολυμερούς [16].



Σχήμα 1.16: Η επιφάνεια ενός πολυμερούς

1.4 Οργανικά Υλικά- Φθαλοκυανίνες Μετάλλων

1.4.1 Οργανικά υλικά

Τα πολυμερικά υλικά μπορούν να αναπτυχθούν σε υμένια από διάλυμα με τη μέθοδο της εναπόθεσης με σταγόνα (drop casting), με περιστροφή (spin coating), με τεχνική εκτύπωσης (printing techniques) ή με την τεχνική Langmuir-Blodgett, ενώ υμένια μικρών οργανικών μορίων αλλά και των μονομερών από τα οποία συντίθενται τα πολυμερή παρασκευάζονται με τήξη ή με εξάχνωση. Στα πειράματα που πραγματοποιούνται με σκοπό τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών αλλά και των διεπιφανειών που αυτά δημιουργούν με ανόργανα υποστρώματα, επιλέγονται τα μονομερή μόρια των πολυμερών ή μικρά οργανικά

μόρια τα οποία είναι εύκολο να εξαχνωθούν σε συνθήκες υπερυψηλού κενού με σκοπό την παρασκευή υπέρλεπτων υμενίων με υψηλή καθαρότητα.

Παρακάτω αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά μόρια οργανικών υλικών τα οποία αποτελούν αντικείμενο εκτενούς μελέτης και ήδη εφαρμόζονται στη μικροηλεκτρονική. Ο μοριακός τύπος τους δίνεται στο σχήμα 1.17.

• **Poly(para-phenylenevinylene) (PPV).** Είναι το πρώτο αγώγιμο πολυμερές που εφαρμόστηκε σε OLEDs [18]. Οι αξιόλογες οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν ικανό για εφαρμογές ως ενεργό κανάλι και σε άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως τρανζίστορ και ηλιακά στοιχεία [19,20].

• **Polyfluorene (PFO).** Έχει τη μορφή άοσμων λευκών κρυσταλλιτών, είναι φθορίζον υλικό, αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, εφαρμόζεται ως φωτοεκπομπός σε OLEDs και συμπολυμερή του εξετάζονται για εφαρμογή σε ηλιακά στοιχεία [21,22].

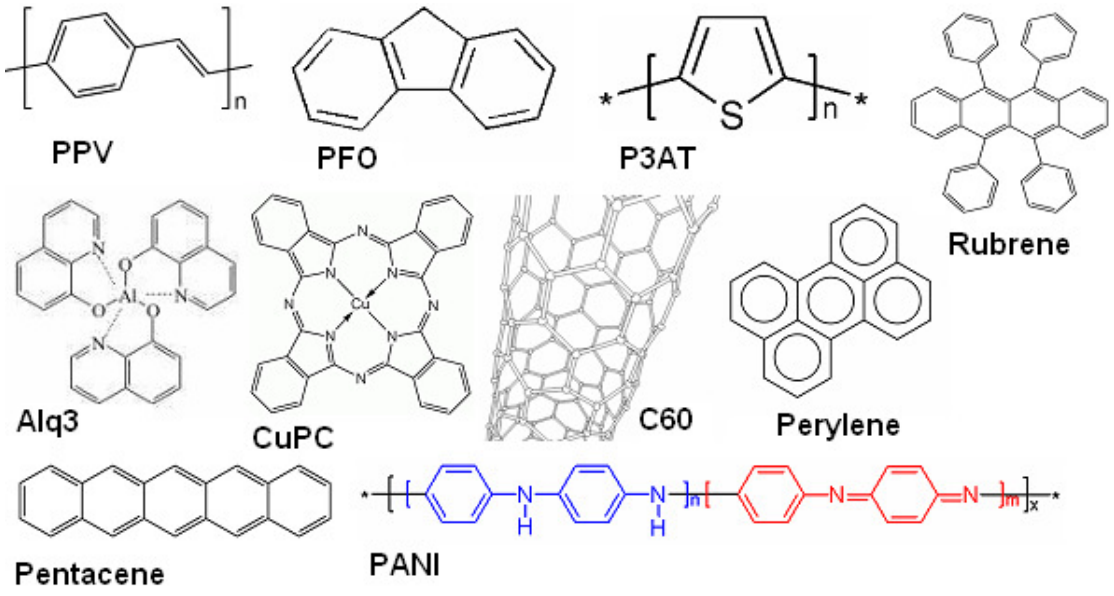
• **Poly(3-alkylthiophene) (P3AT).** Ανήκει στα πολυθειοφαίνια (PTs) των οποίων η αγωγιμότητα βελτιώνεται σημαντικά με προσθήκη κατάλληλων προσμίξεων στις π-ηλεκτρονιακές τους καταστάσεις, γι’ αυτό και ονομάζονται συνθετικά μέταλλα (synthetic metals). Επίσης οι οπτικές τους ιδιότητες καθορίζονται σημαντικά από την παρουσία απεντοπισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων και επηρεάζονται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και την επίδραση εξωτερικού δυναμικού. Οι μεταβαλλόμενες ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες καθιστούν αυτά τα υλικά ελκυστικά για εφαρμογές σε ηλεκτρονικούς αισθητήρες, τρανζίστορ, διόδους, ηλιακά στοιχεία, φωτοχημικούς αντιστάτες και μπαταρίες [23].

• **Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3).** Εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές και αποτελεί το πρώτο υλικό που εφαρμόστηκε σε OLEDs το 1987 και αργότερα σε τρανζίστορ [3]. Είναι το πρώτο υλικό στο οποίο παρατηρήθηκε ότι με αλλαγή των υποκαταστατών στους δακτυλίους του μορίου του μεταβάλλονται οι φωτοαγώγιμες ιδιότητές του και επηρεάζεται η λειτουργία της διάταξης, όπου αυτό εφαρμόζεται [24].

• **Fullerene (C60).** Τα φουλλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 και είναι μόρια αποτελούμενα εξολοκλήρου από άνθρακα με δομή κοίλης σφαίρας, ελλειψοειδούς ή σωλήνα (γνωστοί και ως νανοσωλήνες, nanotubes). Το C60 λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων σε διατάξεις με κανάλια οργανικών μορίων όπως είναι το PPV και τα παράγωγά του, όπου παρατηρείται ότι διευκολύνεται η μεταφορά του επαγόμενου φορτίου βελτιώνοντας την απόδοση της διάταξης [25].

• **Pentacene.** Ανήκει στην ομάδα των oligoacenes (athracene, tetracene, pentacene), είναι ένα μόριο πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των καλών ιδιοτήτων του στη διαδικασία μεταφοράς φορέων φορτίου. Αναπτύσσεται ομοιόμορφα σε υπέρλεπτα υμένια, ενώ με τη μέθοδο της εναπόθεσης με εξάχνωση σε κενό παράγονται υπερκαθαρά υμένια του ολιγομερούς αυτού τα οποία και χρησιμοποιούνται σε διατάξεις μικροηλεκτρονικής (τρανζίστορ, ηλιακά στοιχεία) [26,27].

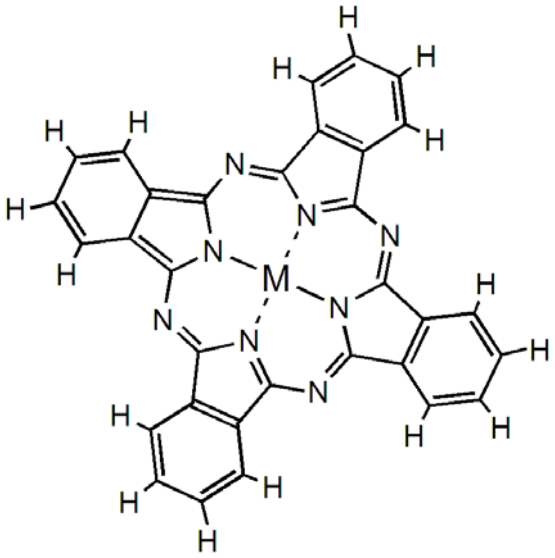
- **Perylene**. Παράγωγό του είναι το PTCDA (3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic dianhydrite). Είναι ένα καφέ στερεό που παρουσιάζει μπλε φθορισμό και χρησιμοποιείται σε OLEDs [28]. Παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στα 434 nm και χαμηλή υδατοδιαλυτότητα (1.2 x 10^{-5} mmol/l) όπως άλλωστε και η πλειοψηφία των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων.
- **Rubrene (5,6,11,12-Tetraphenyltetracene).** Είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας κόκκινου χρώματος σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης, που χρησιμοποιείται ως οργανικός ημιαγωγός σε διόδους, τρανζίστορ και αισθητήρες. Το ρουμπρένιο είναι ο οργανικός ημιαγωγός με την μεγαλύτερη ευκινησία φορέων φορτίου (~30 cm^2 / Vs σε RT) που έχει αναφερθεί για εφαρμογή σε FET [29].
- **Polyaniline (PANI).** Εμφανίζεται σε ενώσεις με πολυακετυλένια και πολυπυρόλες. Η καθαρή πολυανιλίνη έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα 100 S/cm ενώ η τιμή αυτή μεταβάλλεται από 10^{-10} μέχρι 10 S/cm ανάλογα με την διαδικασία παρασκευής που ακολουθείται [30].



Σχήμα 1.17: Μοριακή δομή διάφορων οργανικών μορίων.

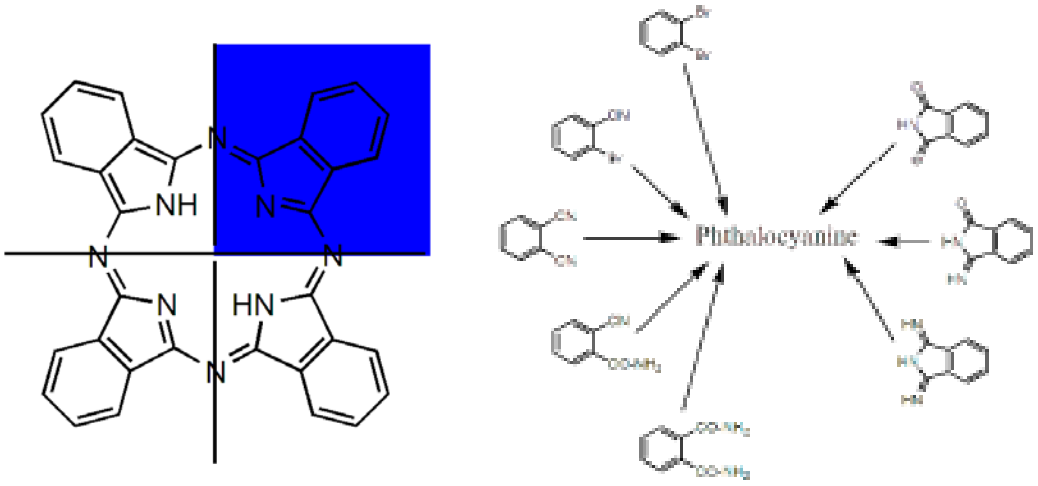
1.4.2 Φθαλοκυανίνες Μετάλλων (Metal Phthalocyanines, MePcs)

Οι φθαλοκυανίνες (Pcs) είναι μακροκυκλικές ενώσεις αποτελούμενες από δακτυλίους με εναλλασσόμενα άτομα άνθρακα και αζώτου. Στις ενώσεις αυτές υπάρχει η δυνατότητα αντικατάστασης του κεντρικού στοιχείου που συνδέεται με τέσσερα άτομα αζώτου, με άτομα υδρογόνου αλλά και με κατιόντα μετάλλων συντελώντας στη σύνθεση μεγάλου αριθμού οργανικών μορίων παράγωγων των φθαλοκυανινών. Στο σχήμα 1.18 δίνεται ο μοριακός τύπος της φθαλοκυανίνης όπου με M συμβολίζεται το κεντρικό στοιχείο το οποίο μπορεί να είναι : H_2 (προκύπτει η μη μεταλλική φθαλοκυανίνη H_2Pc), μέταλλο (Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Li, Mg, κ.ά.), μεταλλικό αλογόνο ή υδροξείδιο (AlClPc, AlOHPc, TiOPc, $SiCl_2Pc$, $Si(OH)_2Pc$) κ.ά [31,32].



Σχήμα 1.18: Μοριακή δομή φθαλοκυανίνης

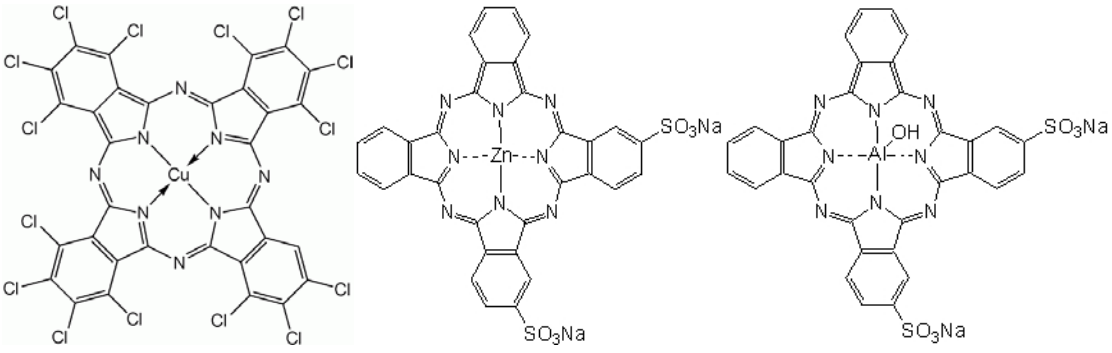
Η πρώτη αναφορά σε αυτά τα υλικά έγινε το 1907 με την μη μεταλλική φθαλοκυανίνη (H_2Pc) και αργότερα το 1927 όπου ερευνητές στη Σουηδία παρασκεύασαν από “λάθος” την μέχρι τότε άγνωστη φθαλοκυανίνη χαλκού (CuPc), της οποίας η επίσημη ανακάλυψη έγινε αργότερα σε εργαστήριο χρωστικών στην Σκωτία, όταν προέκυψε ένα μπλε υλικό από αντίδραση στην οποία αναμενόταν άσπρο προϊόν. Όπως φαίνεται και από τον μοριακό τύπο, η φθαλοκυανίνη αποτελείται από τέσσερα όμοια τμήματα (βλέπε σχήμα 1.19 (α)) οπότε και η στρατηγική της σύνθεσής της βασίζεται σε ενώσεις που αντιστοιχούν σε αυτά τα τμήματα, όπως είναι τα : φθαλικό οξύ, φθαλονιτρίλιο, φθαλιμίδιο, φθαλικός ανυδρίτης κ.ά. όπως φαίνεται στο σχήμα 1.19 (β) [32,33].



α) β)

Σχήμα 1.19: α) Τα τέσσερα όμοια τμήματα από τα οποία αποτελείται η Pc και β) Στοιχεία από τα οποία μπορεί να γίνει η σύνθεση των φθαλοκυανινών.

Οι φθαλοκυανίνες είναι μόρια δυσδιάλυτα στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες και η παρασκευή υμενίων από αυτά τα υλικά πραγματοποιείται συνήθως με τη μέθοδο της εξάχνωσης. Ωστόσο, η αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου των βενζολικών δακτυλίων με διάφορους υποκαταστάτες (θειϊκές ομάδες, αμίδια, αλογονίδια κ.ά.) αυξάνει τη διαλυτότητα, καθιστώντας έτσι πιο εύχρηστα αυτά τα υλικά (σχήμα 1.20).

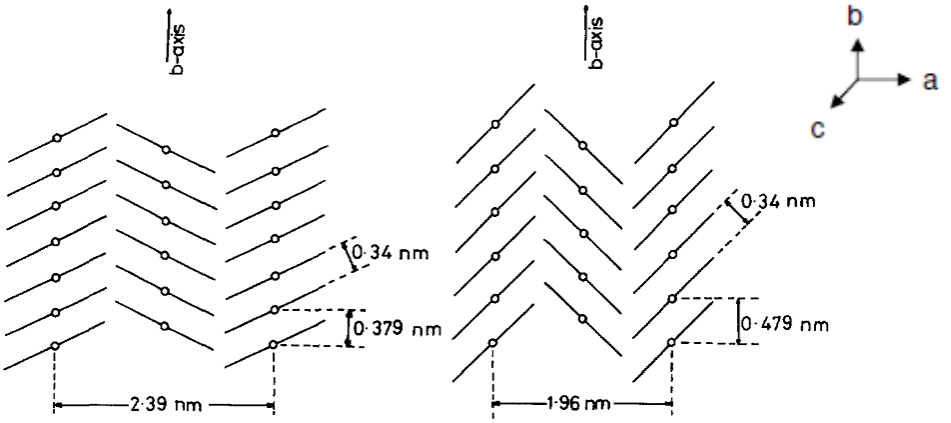


Σχήμα 1.20: Μόρια φθαλοκυανινών με διάφορους υποκαταστάτες.

Οι Φθαλοκυανίνες χαρακτηρίζονται από αξιόλογη θερμική και χημική σταθερότητα (η CuPc παρουσιάζεται αμετάβλητη ακόμα και στους 580°C ενώ διαλύεται σε θειϊκό οξύ χωρίς επανασύνθεση), παρουσιάζουν χρωστική ικανότητα και φωτεινό χρώμα από το έντονο μπλε έως το πράσινο (οι διάφοροι χρωματισμοί εξαρτώνται από το κεντρικό μεταλλικό στοιχείο που υπάρχει στον χημικό τους τύπο,

τον τύπο της κρυσταλλοδομής, το μέγεθος του μορίου και τους διαφορετικούς υποκαταστάτες). Επίσης παρουσιάζουν εξαιρετική απορροφητική ικανότητα στο ορατό και το υπέρυθρο μέρος του φάσματος. Ο συνδυασμός των παραπάνω ιδιοτήτων είναι ιδιαίτερα δύσκολο να βρεθεί σε άλλη κατηγορία χρωστικών ουσιών, με αποτέλεσμα αυτά τα υλικά να είναι ιδιαίτερα ελκυστικά για βιομηχανικές εφαρμογές και χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες (pigments) καθώς και στις επικαλύψεις των CD και λοιπών οπτικών δίσκων. Για παράδειγμα οι φυσικές χρωστικές ουσίες όπως είναι η χλωροφύλλη και η χένα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες ουσίες και καταστρέφονται εύκολα από το φως, την θέρμανση και από ήπια χημικά αντενεργά. Οι φθαλοκυανίνες ωστόσο, χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί τύπου-p με χαμηλή συγκέντρωση και αρκετά μεγάλη ευκινησία φορέων, ενώ παρουσιάζουν αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες για εφαρμογές και στον τομέα της μικροηλεκτρονικής σε μοριακές ηλεκτρονικές διατάξεις. Πολλές από τις παραπάνω ιδιότητες μπορούν να βελτιστοποιηθούν με την προσθήκη υποκαταστατών αλλά και με αντικατάσταση του κεντρικού στοιχείου στο μόριο της φθαλοκυανίνης.

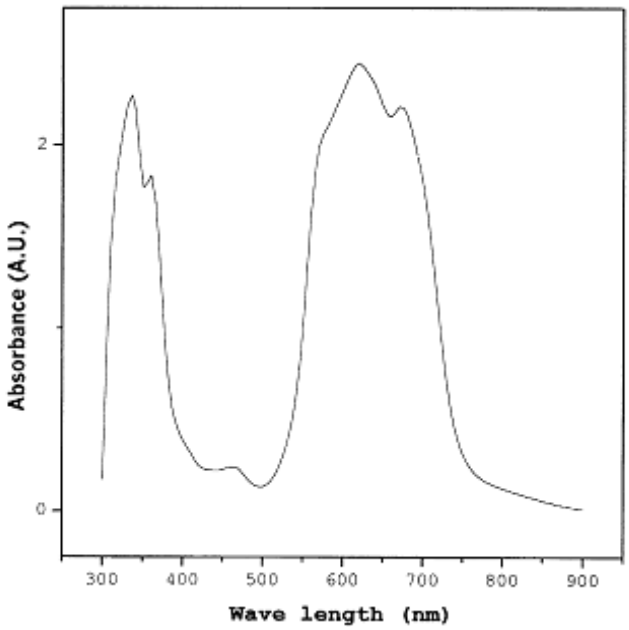
Αν και έχουν παρασκευαστεί πολλά μεταλλικά παράγωγα των Pcs, το πιο διαδεδομένο ως προς τις εφαρμογές είναι η φθαλοκυανίνη χαλκού (CuPc). Το παράγωγο αυτό παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα και χαρακτηρίζεται από έντονο κυανό χρώμα. Άλλες μεταλλικές Pcs είναι λιγότερο σταθερές και/ή δίνουν πράσινο και λιγότερο φωτεινό χρώμα, κάτι που οφείλεται στην ζώνη απορρόφησης Soret, μέρος της οποίας εκτείνεται και στο ορατό μέρος του φάσματος. Οι περισσότερες Pcs, συμπεριλαμβανομένης και της CuPc, παρουσιάζουν πολυμορφισμό, δηλαδή εμφανίζουν συνήθως δύο κρυσταλλικές δομές ως αποτέλεσμα ασθενών ενδομοριακών δυνάμεων. Ο πολυμορφισμός είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό φαινόμενο, καθώς δεν επηρεάζει μόνο το χρώμα αλλά και την φωτοαγωγιμότητα των φθαλοκυανινών. Σε αυτές τις πολυμορφικές δομές τα επίπεδα μόρια στέκονται παράλληλα μεταξύ τους σχηματίζοντας μοριακές στήλες κατά μήκος του άξονα b, ο συνδυασμός των οποίων συνθέτει τον κρύσταλλο. Η βασική διαφορά μεταξύ των α- και β- δομών είναι η γωνία μεταξύ του άξονα του επίπεδου μορίου και της κατεύθυνσης της στήλης που σχηματίζεται (δηλαδή του b-άξονα) και είναι περίπου 25° για την α-δομή και 45°-48° για την β-δομή. Συνεπώς αναμένονται και οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις να είναι μεγαλύτερες στην β-δομή που είναι και η θερμοδυναμικά σταθερή, από αυτές που παρατηρούνται στην ασταθή α-δομή [33]. Όσων αφορά την CuPc είναι γνωστές 5 κρυσταλλικές δομές με τις ονομασίες α- , β- , γ- , δ- και ε- CuPc. Η β- CuPc είναι ο θερμοδυναμικά σταθερός τύπος και προκύπτει απευθείας από τις άλλες ασταθείς μορφές με σύνθεση ή ανακρυστάλλωση. Οι διατάξεις των μορίων της CuPc στις κρυσταλλικές δομές α- και β- δίνονται στο σχήμα 1.21.



Σχήμα 1.21: Κρυσταλλικές μοριακές δομές α- (αριστερά) και β- τύπου (δεξιά) για το μόριο της CuPc.

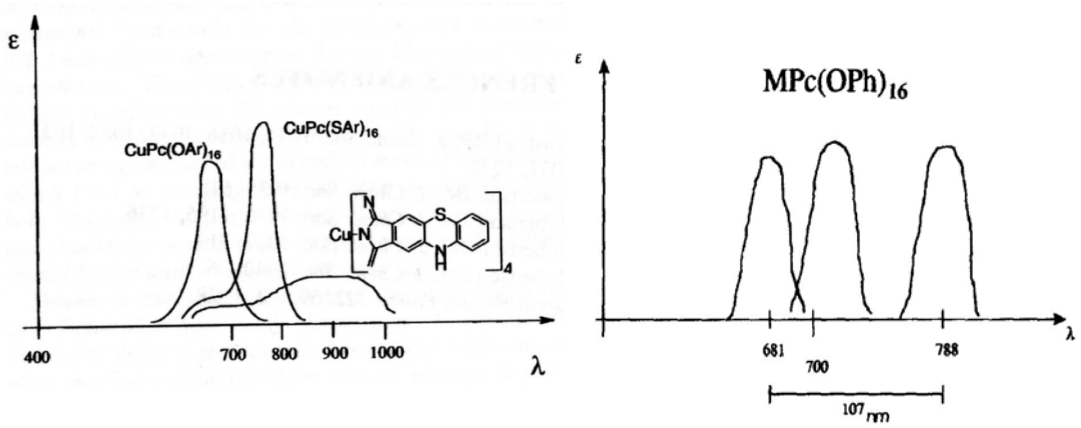
Ο καθορισμός της κρυσταλλικής δομής σχετίζεται άμεσα με την αγωγιμότητα του υλικού. Η ενδογενής αγωγιμότητα των διαφόρων δομών διαφέρει καθώς υπεισέρχονται πρόσθετοι παράγοντες που την επηρεάζουν. Για παράδειγμα η α-δομή έχει μεγαλύτερη κλίση στην απορρόφηση O_2 σε σύγκριση με την β-δομή. Έχει ωστόσο βρεθεί πειραματικά ότι η β-δομή των περισσότερων Pcs είναι μονοκλινής ενώ η α- εμφανίζεται ως τετραγωνική, ορθορομβική αλλά και μονοκλινής. Τα υμένια που σχηματίζονται υπό θερμοκρασία δωματίου έχουν συνήθως την ασταθή α-δομή, αλλά με κατάλληλες συνθήκες θέρμανσης μπορούν να μεταβούν στην θερμοδυναμικά σταθερή β-δομή.

Όσων αφορά τις απορροφητικές ιδιότητες των Pcs οι Edwards και Gouterman μελέτησαν το φάσμα απορρόφησης πολλών φθαλοκυανινών και παρατήρησαν ότι παρουσιάζουν δύο ζώνες απορρόφησης, μια στην ορατή περιοχή του φάσματος στα 600-700 nm η οποία ονομάστηκε ζώνη-Q και μια δεύτερη στο εγγύς υπεριώδες (near-UV) στα ~300-400 nm την ζώνη Soret [34]. Οι θεωρητικές μελέτες των μοριακών τροχιακών των Pcs, που έγιναν αργότερα, απέδειξαν ότι η ζώνη απορρόφησης στο ορατό (Q-band) οφείλεται σε μετάβαση π→π* μεταξύ μη εντοπισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων στον δακτύλιο των Pcs. Συγκεκριμένα, η μετάβαση π→π* αναφέρεται σε μεταφορά φορτίου από τους εξωτερικούς βενζολικούς δακτυλίους της Pc στον εσωτερικό δακτύλιο. Παρακάτω δίνεται το χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υμενίου φθαλοκυανίνης νικελίου (NiPc) πάχους 2000 Å, στο οποίο φαίνεται η ζώνη Soret λόγω των μεταβάσεων π→π* μεταξύ 300 και 450 nm και η ζώνη Q στην ορατή περιοχή του φάσματος στα 600-700 nm (σχήμα 1.22) [35].



Σχήμα 1.22: Φάσμα απορρόφησης υμενίου NiPc πάχους 2000 Å.

Το κεντρικό μεταλλικό στοιχείο φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη θέση του μέγιστου στο φάσμα απορρόφησης. Σύμφωνα με το σχήμα 1.23 (α) παρατηρείται μετατόπιση του λ_{max} ακόμα και κατά 100 nm για τα στοιχεία Fe και Mn. Οι υποκαταστάτες παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο στη θέση του μεγίστου απορρόφησης. Οι CuPcs με υποκαταστάτες S και S/N απορροφούν ακτινοβολία υψηλότερου μήκους κύματος από την CuPc (~700 nm) και παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε ενεργειακές μετατροπές και οπτικές εφαρμογές (σχήμα 1.23 (β)). Για παράδειγμα, σε οπτικές διατάξεις για αποθήκευση πληροφορίας χρησιμοποιούνται SPcs που απορροφούν ακτινοβολία μήκους κύματος 780 nm για να ταιριάζουν με τα lasers ημιαγωγών που εφαρμόζονται σε αυτές τις διατάξεις και τα οποία απορροφούν στην περιοχή των 780-830 nm. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι οι φθαλοκυανίνες με υποκαταστάτη άτομα οξυγόνου παρουσιάζουν απορρόφηση σε μικρότερα μήκη κύματος από ότι με S- ή S/N υποκαταστάτες όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.23 (β) [36].



(α) (β)

Σχήμα 1.23: α) Φάσμα απορρόφησης των Fe-,Cu- και Mn-Pcs και β) Φάσμα απορρόφησης των O-,S- και S/N- CuPc υπέρυθρων απορροφητών.

1.5 Αναφορές

[1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/index.html

[2] http://www.oled-display.net/

[3] C. Tang, Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett* , 51, 913 (1988).

[4] J. L. Segura, *Acta Polym*. 49, 319-344 (1998).

[5] Yu-Hsuan Ho, Tien-Chun Lin, Chia-Fang Wu, and Jiun-Haw Lee, Proc. of SPIE Vol. 6333 633303-1.

[6] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro, IBM J. Res. & Dev., 45, (1), 11 (2001).

[7] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, M. J. Romero, and J. van de Lagemaat, Appl. Phys. Lett. 92, 013504 (2008).

[8]http://engineeringtv.com/blogs/etv/archive/2008/08/27/printed-solar-power.aspx

[9] W.Hayes, Contemporary Physics, 26 (9), (1985) 421.

[10] J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd Edition (1991) 399.

[11] H. Naarmann, Advanced Materials, 2 (1990) 345.

[12] A. R. Bishop, D. K. Campbell, K. Fesser, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 77: 1, 253 — 264.

[13] J. L. Bredas, G.B. Street, Accounts of Chemical Research, 18 (10), (1985) 309.

[14] W. R. Salaneck, S. Stafstrom, J-L Bredas, Conjugated polymer surfaces and interfaces, Cambridge University Press 1996.

[15] P. G. Drazin & R. S. Johnson, Solitons: An introduction, Cambridge University Press 1989.

[16] W. R. Salaneck, Rep. Prog. Phys. 54, 1215-1249 (1991).

[17] W. Brutting, Physics of Organic Semiconductors, Willey-VHC (2005).

[18] J. H. Burroughes, D. D .C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks et al., Nature 374 (1990) 539.

[19] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3804.

[20] R. E. Gill, A. Meetsma, G. Hadziioannou, Advanced Materials 8 (3), (1996), 212.

[21] F. Habrard, T. Ouisse, O. Stephan, L. Aubouy, Ph. Gerbier, L. Hirsch, N. Huby and A. Van der Lee Synthetic Metals 156 (18-20), (2006) 1262.

[22] H. Aarnio, M. Westerling, R. Osterbacka, M. Svensson, M. R. Andersson, T. Pascher, J. Pan, V. Sundstrom, H. Stubb, Synthetic Metals 155 (2), (2005) 299.

[23] C. Zanardi, R. Scanu, L. Pigani, M.I. Pilo, G. Sanna, R. Seeber, N. Spano, F. Terzi, A. Zucca, Synthetic Metals 156 (14-15), (2006) 984.

[24] M. Colle, R.E. Dinnebier, W. Brutting, "The structure of the blue luminescent – phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) (Alq3)" Chemical Communications (2002) 2908.

[25] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, Sience 258 (1992) 1474.

[26] K.-Y. Chen, H.H. Hsieh, C.-C. Wu, J.-J. Hwang, T.J. Chow, Chem. Commun. 10 (2007) 1065.
[27] N. Koch, ChemPhysChem, 8 (10), (2007) 1438.
[28] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, S.R. Forrest, Phys. Rev. B 54.
[29] D. A. Silva Filho, E.G. Kim, J. L. Bredas, Advanced Materials 17 (8), (2005) 1072.
[30] P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, J. J. Verbist, Synthetic Metals 16 (1986) 245.
[31] C. C. Leznoff, A.B.P. Lever, The Phthalocyanines (1-4), Wiley (1986-1993).
[32] N. B. Mckeown, "Phthalocyanine Materials - Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press (1998).
[33] F. Iwatsu, J. Phys. Chem. 92 (1988) 1678.
[34] K-Y Law, Chem. Rev. 93 (1993) 449.
[35] K. N. Narayanan Unni, C.S. Menon, Materials Letters 45 (2000) 326.
[36] P. Gregory, J. Porphyrins Phthalocyanines 4 (2000) 432.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΕΥΑΙΣΘΗΤΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

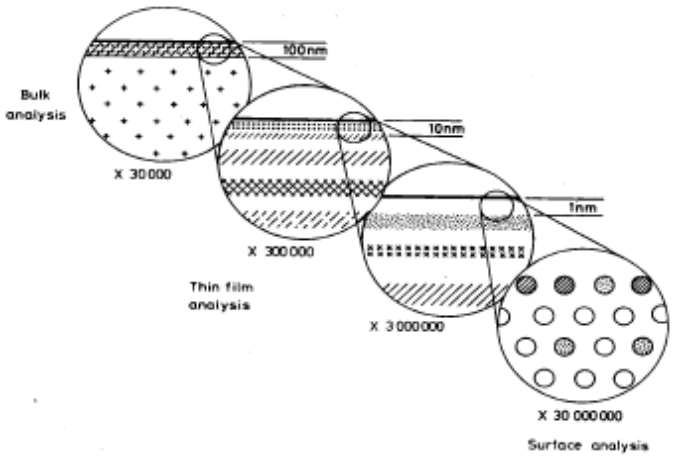
2.1 Εισαγωγή

Η Επιστήμη Επιφανειών, μια σύγχρονη επιστημονική περιοχή που αναπτύχθηκε ιδιαίτερα τα τελευταία 50 χρόνια, οφείλει την άνθησή της στην τεχνολογική επανάσταση των ηλεκτρονικών διατάξεων στερεάς κατάστασης. Το ενδιαφέρον των επιστημόνων προς τη μελέτη των επιφανειών παρακινήθηκε από τρεις βασικούς παράγοντες. Αρχικά, η ανάπτυξη φυσικών θεωριών όπως είναι της ηλεκτρονικής δομής και του χημικού δεσμού σε τρισδιάστατα στερεά υλικά παρακίνησαν τόσο τους θεωρητικούς όσο και τους πειραματικούς επιστήμονες να μελετήσουν την εφαρμογή των θεωριών αυτών και στις δισδιάστατες επιφάνειες των στερεών. Επιπλέον, αναπτύχθηκαν πειραματικές τεχνικές ικανές να καλύψουν σε σημαντικό βαθμό τις απαιτήσεις των νέων τεχνολογιών και να δώσουν λύση σε πολλά περίπλοκα τεχνολογικά προβλήματα που παρουσιάζονταν. Τέλος, η ανάπτυξη της τεχνολογίας του υπερυψηλού κενού (Ultra-High Vacuum, UHV) από τη δεκαετία του 1960 αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα για την εξέλιξη και ευρεία εφαρμογή των επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών.

Σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, όπου η πίεση είναι χαμηλότερη από 10^{-9} mbar, μια επιφάνεια μπορεί να παραμείνει ατομικά καθαρή για αρκετό χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Σε αυτές τις συνθήκες, ο ρυθμός πρόσπτωσης στην υπό μελέτη επιφάνεια ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση του θαλάμου του κενού όπου βρίσκεται το δείγμα είναι τόσο μικρός, ώστε κατά τη χρονική διάρκεια της μελέτης της επιφάνειας το ποσοστό κάλυψής της από σωματίδια που βρίσκονται στον θάλαμο να θεωρείται αμελητέος. Για την κατανόηση της σημασίας διατήρησης συνθηκών UHV στη μελέτη επιφανειών παρατίθεται ένα αριθμητικό παράδειγμα: Ο αριθμός των μορίων ενός αερίου με διάμετρο μερικών Å που μπορούν να καλύψουν 1 cm^2 επιφάνειας είναι ~10^{15}. Επομένως, όταν το υπό μελέτη δείγμα τοποθετηθεί σε θάλαμο κενού με βασική πίεση 10^{-6} mbar και θεωρώντας ότι όλα τα προσπίπτοντα μόρια μένουν στην επιφάνειά του, σε χρονικό διάστημα μόλις 3 sec η επιφάνεια θα έχει καλυφθεί από τα προσροφημένα μόρια. Αντίστοιχα, υπό πίεση 10^{-10} mbar απαιτείται χρονικό διάσημα μερικών ωρών για να καλυφθεί η επιφάνεια του δείγματος από ένα μονόστρωμα (monolayer-ML) προσροφημένων μορίων. Γίνεται επομένως σαφές ότι σε συνθήκες υπερυψηλού κενού μπορούμε να καθαρίσουμε μια επιφάνεια και να τη διατηρήσουμε καθαρή (με κάλυψη < 1% ML) για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να πραγματοποιήσουμε κάποιες μετρήσεις.

Η Επιστήμη Επιφανειών μελετάει την επιφάνεια των στερεών υλικών ως προς τη χημική ποιοτική και ποσοτική τους σύσταση, την διάταξη των ατόμων, την κατανομή των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια (χαρακτηριστικό που καθορίζει κυρίως τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού) αλλά και διεπιφανειακά φαινόμενα (διάχυση, αντίδραση, προσρόφηση κ.ά.) μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών που έρχονται σε επαφή. Με τον όρο επιφάνεια ορίζουμε το πρώτο ή τα λίγα πρώτα ατομικά στρώματα ενός στερεού, σημειώνοντας ότι το ατομικό στρώμα έχει πάχος μερικά δέκατα του νανομέτρου (1 nm= 10^{-9} m= 10 Å).Με βάση αυτό το σκεπτικό μπορούμε να ορίσουμε σαν διεπιφάνεια (interface) δύο στερεών που είναι σε επαφή, τα πρώτα λίγα ατομικά στρώματα εκατέρωθεν του γεωμετρικού επιπέδου που χωρίζει τις δύο στερεές φάσεις. Έτσι η επιφάνεια ενός στερεού μπορεί να ορισθεί εκ νέου και ισοδύναμα ως η διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού και μιας αέριας φάσης. Στην περίπτωση ορισμένων υλικών συμπεριλαμβανομένων και των πολυμερικών οι ιδιότητες της επιφάνειας (surface) μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από αυτές του εσωτερικού του (bulk), ενώ το βάθος ανάλυσης των κυριότερων σύγχρονων επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών ανάλυσης ποικίλει από ένα ατομικό στρώμα μέχρι μερικές δεκάδες μονοστρώματα. Σύμφωνα με το σχήμα 2.1 όπου φαίνονται οι διάφορες περιοχές βάθους ανάλυσης από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού, η επιφανειακή ανάλυση καλύπτει βάθος 0 - 5 nm, η περιοχή των λεπτών υμενίων (thin films) αντιστοιχεί σε βάθος ανάλυσης 5 -50 nm, ενώ σε βάθος μεγαλύτερο των 100 nm γίνεται πλέον ανάλυση του εσωτερικού του στερεού (bulk analysis) [1].

Οι παραπάνω τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης για τη μελέτη της διεπιφάνειας μεταξύ δύο στερεών υλικών σε διεύθυνση κάθετη προς την διεπιφάνεια, εφόσον η μία στερεά φάση έχει πάχος μικρότερο από το βάθος ανάλυσης της επιφανειακής τεχνικής που εφαρμόζεται. Να σημειώσουμε στο σημείο αυτό, ότι με τον όρο διεπιφάνεια εννοούμε τα λίγα ατομικά στρώματα στις πλευρές του επιπέδου που χωρίζει δύο στερεές φάσεις.

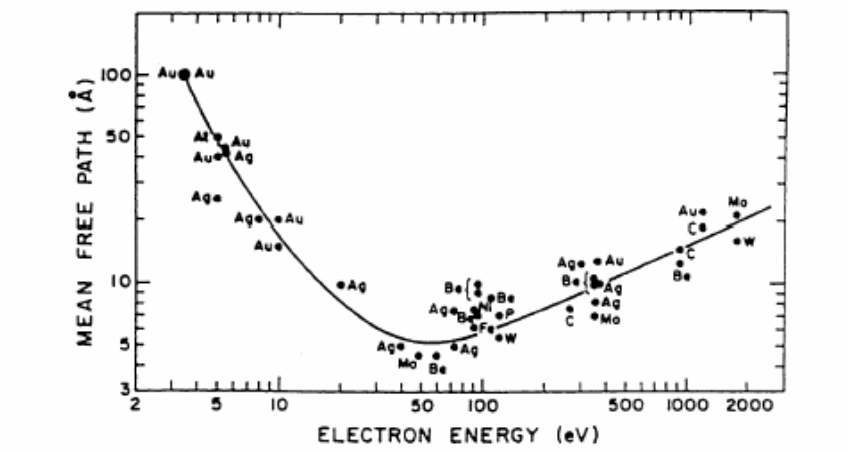


Σχήμα 2.1: Περιοχές βάθους ανάλυσης σε ένα στερεό.

2.1.1 Επιφανειακή ευαισθησία των ηλεκτρονικών φασματοσκοπιών

Οι κυριότερες επιφανειακά ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές βασίζονται στην ανίχνευση και καταμέτρηση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας τα οποία εκπέμπονται από την επιφάνεια. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης παρέχουν πληροφορίες για τα λίγα πρώτα ατομικά στρώματα της επιφάνειας και αυτό γίνεται συνήθως με την ανίχνευση και καταμέτρηση σωματιδίων και κυρίως ηλεκτρονίων που σκεδάζονται ή εκπέμπονται από την επιφάνεια του στερεού, ενώ είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους, όπως η κινητική ενέργεια ή η ορμή. Εφόσον η διεγείρουσα ακτινοβολία επηρεάζει μια μεγάλη σε βάθος περιοχή του δείγματος θα πρέπει τα ανιχνευόμενα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιεί κάθε τεχνική να προέρχονται από μικρό βάθος μέσα στο στερεό, ώστε να υπάρχει επιφανειακή ευαισθησία.

Στην παρούσα εργασία θα αναφερθούμε σε τεχνικές που χρησιμοποιούν ως πληροφορία την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, η οποία αντιπροσωπεύει την ενέργεια που είχαν τα ηλεκτρόνια τη στιγμή που δημιουργήθηκαν μέσα στο στερεό. Συνεπώς, η επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών αυτών εξαρτάται από την πιθανότητα που έχει το ηλεκτρόνιο να διανύσει την απόσταση από το άτομο που εκπέμπει μέχρι τον ανιχνευτή, χωρίς να χάσει ενέργεια λόγω ανελαστικών σκεδάσεων. Η διαδρομή αυτή του ηλεκτρονίου σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, όπου οι συγκρούσεις στην αέρια φάση είναι αμελητέες, ισοδυναμεί με την απόσταση από το άτομο που εκπέμπει μέχρι την επιφάνεια. Η πιθανότητα μη ελαστικής σκέδασης του ηλεκτρονίου μέσα σε ένα στερεό χαρακτηρίζεται από ένα μέγεθος που ονομάζεται μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή (Inelastic Mean Free Path- IMFP) και συμβολίζεται με λ, η τιμή του οποίου εξαρτάται από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου και από το είδος του στερεού. Στο σχήμα 2.2 δίνεται η γενικευμένη καμπύλη εξάρτησης της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής λ από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μέσα σε στερεά [2].



Σχήμα 2.2: Γενικευμένη καμπύλη εξάρτησης της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής $\boldsymbol{\lambda}$ από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μέσα σε στερεά.

Όπως φαίνεται από την καμπύλη του σχήματος, το *λ* δεν εξαρτάται τόσο από το είδος του στερεού όσο από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ενώ η μέγιστη ευαισθησία παρατηρείται για κινητική ενέργεια περίπου 50 eV και αντιστοιχεί σε τιμή μέσης ελεύθερης διαδρομής ίσης με περίπου 0.5 nm. Αντίστοιχα, σε κινητικές ενέργειες ηλεκτρονίων 5 - 1500 eV αντιστοιχεί *λ* μικρότερο από 2 nm (=20 Å). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι εκτός των ανελαστικών σκεδάσεων, η παρουσία ελαστικών σκεδάσεων μπορεί να εξασθενήσει το σήμα των ηλεκτρονίων που λαμβάνει ο ανιχνευτής οπότε επηρεάζεται και η επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών ανάλυσης. Ορίζεται λοιπόν ένα νέο μέγεθος που διορθώνει τις τιμές του *λ*, το οποίο ονομάζεται μήκος εξασθένησης λ_{AL} (attenuation length) και θα ήταν ισότιμο με το *λ* με την απουσία ελαστικών σκεδάσεων στο στερεό. Η σχέση που συνδέει τα δύο αυτά μεγέθη (*λ*, λ_{AL}) με τον ατομικό αριθμό *(Z)* του στερεού και την κινητική ενέργεια *(E)* των ηλεκτρονίων είναι η εξής [3, 4],

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

Για επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές όπως είναι οι φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ, Auger και υπεριώδη ακτινοβολία (XPS, XAES και UPS αντίστοιχα) μπορούμε ενδεικτικά να προσδιορίσουμε την επιφανειακή ευαισθησία. Θεωρώντας I_0 ένα σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων κινητικής ενέργειας *E* που εκπέμπονται από βάθος *z* του στερεού προς τον ανιχνευτή, το σήμα *I(z)* που θα καταγράφει τελικά ο ανιχνευτής και το οποίο είναι ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων, θα δίνεται από τη σχέση [5],

$$I(z) = I_0 \cdot exp\left(-\frac{z}{\lambda_{AL}(E)cos\theta}\right) \qquad 2.2$$

όπου $\lambda_{AL}(E)$ είναι το μήκος εξασθένησης των ηλεκτρονίων ενέργειας *E* μέσα από το στερεό και *ϑ* η γωνία που σχηματίζει ο ανιχνευτής με την κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος. Όπως προαναφέραμε η επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών εξαρτάται από την πιθανότητα που έχει ένα ηλεκτρόνιο να διασχίσει την απόσταση από το άτομο μέχρι τον ανιχνευτή χωρίς απώλεια ενέργειας. Θεωρούμε *f* το κλάσμα του συνολικού αριθμού των ηλεκτρονίων που προέρχονται από βάθος μικρότερο ή ίσο του *z* και το οποίο θα δίνεται από τη σχέση

$$f = \frac{\int_0^{d} (I(z)/I_0)dz}{\int_0^{\infty} (I(z)/I_0)dz} = 1 - \frac{I(z)}{I_0} \qquad 2.3$$

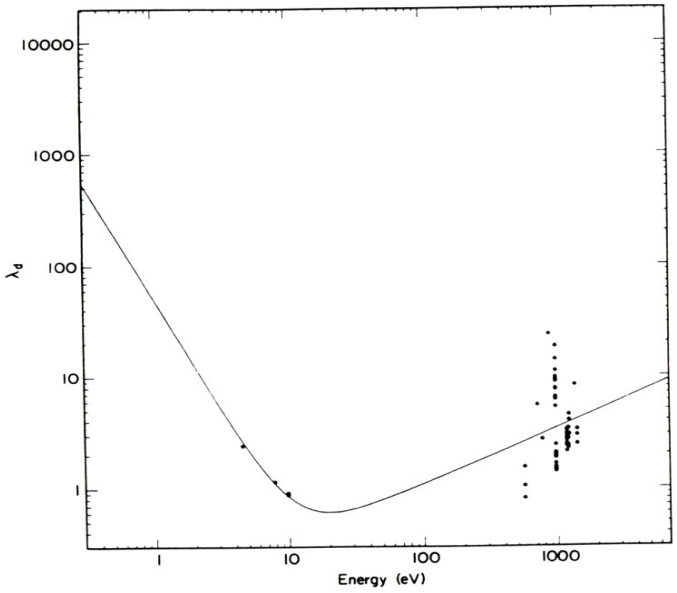
Σύμφωνα με τις σχέσεις (2.2) και (2.3) και εφόσον το σήμα I_0 προέρχεται ομοιόμορφα από όλο τον όγκο του δείγματος, βρίσκουμε ότι το 95% του *I(z)*, των ηλεκτρονίων δηλαδή που ανιχνεύονται με ενέργεια *E* και δεν παρουσιάζουν απώλεια ενέργειας λόγω ανελαστικών σκεδάσεων κατά την κίνησή τους από το άτομο εκπομπής μέσα στο στερεό μέχρι τον ανιχνευτή ηλεκτρονίων, προέρχονται

από βάθος *z* μικρότερο ή ίσο με $3\lambda_{AL}(E)\cos(\vartheta)$. Επίσης, από την σχέση 2.2 προκύπτει ότι ο βαθμός επιφανειακής ευαισθησίας μπορεί να ενισχυθεί όσο μεγαλώνει η γωνία ϑ, όσο δηλαδή πιο πλάγια ως προς την επιφάνεια βρίσκεται ο ανιχνευτής χωρίς έτσι να υπάρχει εξάρτηση από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται. Συνεπώς, σύμφωνα και με το διάγραμμα του σχήματος 2.2 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι κάθε τεχνική που ανιχνεύει ηλεκτρόνια με κινητική ενέργεια λίγων εκατοντάδων eV είναι επιφανειακά ευαίσθητη. Έτσι, και οι τεχνικές XPS, XAES και UPS που ανιχνεύουν ηλεκτρόνια με ενέργειες 5 – 1500 eV, αντιστοιχούν σε λ_{AL} ίσο με 1 – 4 nm [6], καθιστώντας το βάθος ανάλυσης μικρότερο των 10 nm, συνεπώς συλλέγουν πληροφορίες για τα πρώτα ατομικά στρώματα του στερεού.

Εφόσον στη συγκεκριμένη εργασία γίνεται μελέτη της φθαλοκυανίνης Νικελίου με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές ανάλυσης, πριν κλείσουμε την ενότητα αυτή θα πρέπει να αναφέρουμε τη σχέση που δίνει το μήκος εξασθένησης λ_{AL} στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων και η οποία είναι [4]:

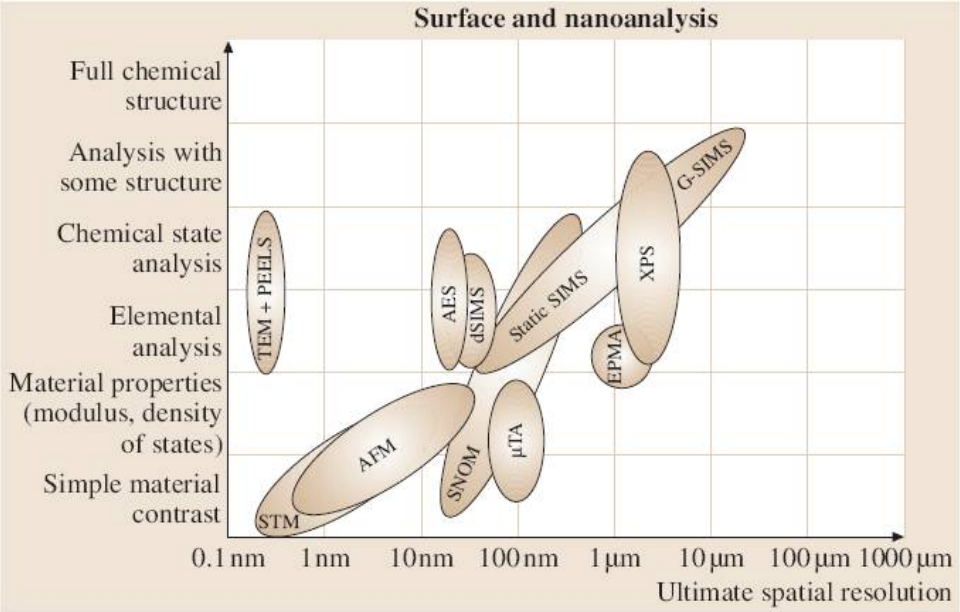
$$\lambda_{AL} = (10^3/\rho)(49E^{-2} + 0.11E^{0.5}) \qquad 2.4$$

όπου ρ η πυκνότητα της οργανικής ένωσης σε $kg \cdot m^{-3}$, ενώ τα λ_{AL} και E δίνονται σε nm και eV αντίστοιχα. Η σχέση αυτή εκφράζεται γραφικά στο σχήμα 2.3, όπου φαίνεται ότι η μέγιστη επιφανειακή ευαισθησία αντιστοιχεί σε κινητική ενέργεια περίπου 20 eV με λ_{AL} ~0.6 nm.

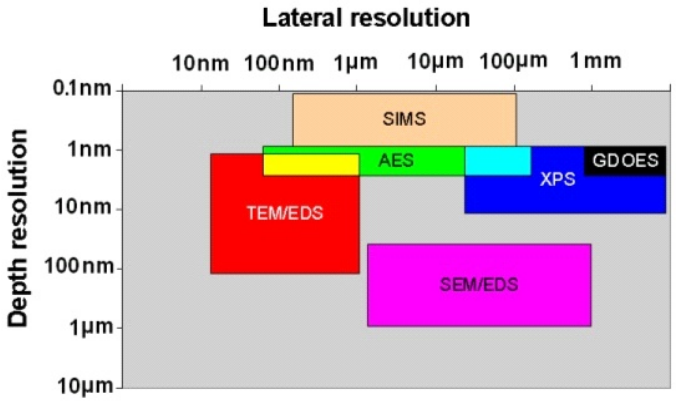


Σχήμα 2.3: Γενικευμένη καμπύλη εξάρτησης του μήκους εξασθένησης των ηλεκτρονίων σε οργανικά στερεά από την κινητική ενέργεια.

Προφανώς, εκτός από τις μετρήσεις XPS, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές που είναι επιφανειακά ευαίσθητες αλλά διαφέρουν ως προς το τι σωματίδια χρησιμοποιούνε, τι σωματίδια καταγράφουν και στο τι πληροφορίες μας δίνουν, όπως φαίνεται και στο πίνακα 2.1, όπου κατηγοριοποιούνται διάφορες τεχνικές με βάση στο ποιο φυσικό φαινόμενο βασίζονται. Βέβαια οι τεχνικές αυτές διαφέρουν και στην διακριτική ικανότητα όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Στο σχήμα 2.5 απεικονίζονται διάφορες επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές με βάση το μέγιστο βάθος οπού μπορούν να ανιχνεύσουν και τη διακριτική ικανότητα. Στον πίνακα 2.2 γίνεται σύγκριση των επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών όπου σημειώνονται οι αδυναμίες και τα πλεονεκτήματα κάθε τεχνικής.



Σχήμα 2.4: Στο σχήμα απεικονίζονται επιφανειακές ευαίσθητες τεχνικές σε συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας και είδος ανάλυσης που μπορεί να επιτύχουν.



Σχήμα 2.5: Προβάλλονται το βάθος ανάλυσης κάθε επιφανειακής τεχνικής και της διακριτικής τους ικανότητας.

Method	Particle In	Particle Out	Information	Technique
Photoemission	Photon	Electron	Filled core states	XPS
Photoemission	Photon	Electron	Filled valence states	UPS
Inverse photoemission	Electron	Photon	Empty states	IPES
Electron energy loss	Electron	Electron	Electronic & vibrational transitions	EELS, HREELS
Auger	Electron	Electron	Filled states	AES
Absorption / emission*	Photon	Photon	Electronic transitions, filled states	UV-Vis, XRF

* not normally surface sensitive

Πίνακας 2.1.: Γενική κατηγοριοποίηση επιφανειακών ευαίσθητων τεχνικών.

	XPS	AES	RAIRS	HREELS	ISS	SSIMS	TPD
Elemental information	+	+	?	+	+	+	·
Chemical information	+	?	+	+	-	+	·
Order information	+°	·	·	·	-	?	-
Samples	All	Met	All	Met	All	All	All
Sampling depth (ML)	3-10	3-10	>5	1	1	2-3	
Spatial resolution (μm)	5	10^{-3}	10^{3}	10^{3}	10^{3}	1	
Theoretical Description	+	·	+	·	·	·	+
Isotope sensitivity	-	-	+	+	+	+	+
Quantification	+	+	-	-	·	-	·
Sensitivity (% ML)	0.1	0.1	1	0.1	1	10^{-3}	0.1
Destructive	-	?	-	-	?	?	+
Versatility	+	·	+	+	·	+	·
Ease of use	+	+	+	·	·	·	+
Popularity	+	+	+	·	·	+	+

° Photoelectron diffraction

	LEED	RHEED	EXAFS NEXAFS	SEXAFS	STM	AFM
Long range order	+	+	-	-	+	+
Short range order	-	-	+	+	+	+
Composition information	-	·	+	+	·	-
Samples	Met	All	All	All	Met	All
Sampling depth (ML)	2-5	5->10	>50	2-10	1	1
Spatial resolution (μm)	10^{-5*}	1			10^{-5}	10^{-4}
Quantification	+	·	-	-	+	+
Theoretical Description	+	·	·	·	·	+
Destructive	?	?	?	?	-	-
Versatility	+	·	+	+	+	+
Ease of use	+/-*	+	-	-	·	+
Popularity	+	-	-	-	+	+

* with dynamical LEED calculations

Πίνακας 2.2: Σύγκριση μεταξύ διαφόρων τεχνικών.

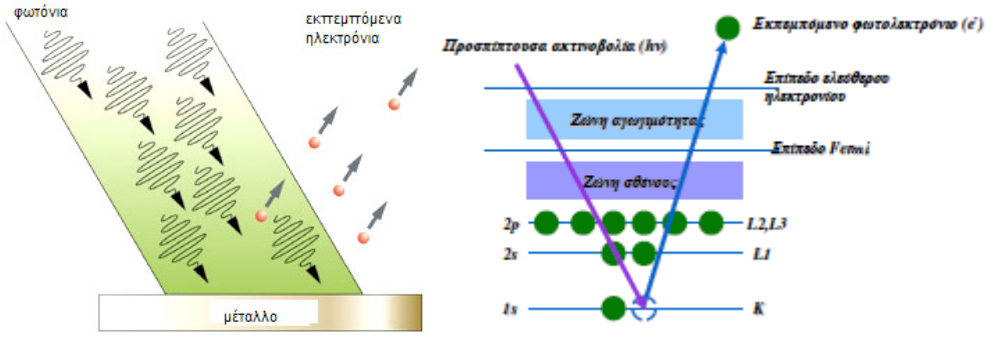
Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και η πειραματική συσκευή που υπάρχει στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

2.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ

2.2.1 Αρχή λειτουργίας

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε στις επιφανειακά ευαίσθητες φασματοσκοπίες, όπου η παραγωγή των ηλεκτρονίων βασίζεται στην αρχή διέγερσης της επιφάνειας με φωτόνια (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία). Συγκεκριμένα, η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS) βασίζεται στον βομβαρδισμό της επιφάνειας ενός στερεού εντός υπερυψηλού κενού (UHV) με μαλακές ακτίνες-Χ. Η απορρόφηση των ακτίνων-Χ από ένα άτομο στο στερεό έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή ενός ηλεκτρονίου (φωτοϊονισμός) από τα επίπεδα καρδιάς ή τη στοιβάδα σθένους του ατόμου του στερεού. Ένα κλάσμα αυτών των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται κοντά στην επιφάνεια του στερεού διαφεύγουν από αυτό (φωτοεκπομπή). Η συνολική διαδικασία είναι γνωστή ως φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και απεικονίζεται στο σχήμα 2.6, όπου παρουσιάζονται σχηματικά τα ενεργειακά επίπεδα του ατόμου ενός στερεού. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο ανακάλυψε πρώτος ο Hertz, αλλά ο Einstein διατύπωσε την επιτυχή θεωρία της ερμηνείας του το 1905 . Για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού απονεμήθηκε το 1921 στον Albert Einstein το βραβείο Nobel [7]. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, όταν σε ένα υλικό προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του υλικού μεταφέροντας την ενέργειά τους, *hv* και διεγείρουν ένα ηλεκτρόνιο από μια κατειλημμένη στάθμη σε μια μη-κατειλημμένη κατάσταση. Εάν η ενέργεια διέγερσης, *hv*, είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο άτομο, τότε το ηλεκτρόνιο θα διαφύγει από το σύστημα με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια.

Η τεχνική XPS η οποία πρωτοεμφανίστηκε το 1911 (Rutherford), βελτιώθηκε με τη συνεισφορά του Pierre Auger το 1920, ενώ μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο ο Kai Siegbahn και οι συνεργάτες του ασχολήθηκαν με την κατασκευή ενός συστήματος με βελτιωμένη διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή ηλεκτρονίων, το οποίο με τη χρήση μαλακών ακτίνων-Χ ως ακτινοβολία διέγερσης ήταν δυνατό να καταγράψει διακριτές κορυφές σε μια ευρεία κλίμακα κινητικών ενεργειών, προερχόμενες από ηλεκτρόνια εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του στερεού. Ο συνδυασμός αυτός οδήγησε στην τεχνική που ονομάζουμε σήμερα φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες Χ (X-ray Photoelectron Spectroscopy) η οποία είναι γνωστή και με το όνομα ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Στον Siegbahn για αυτήν του την εργασία του απονεμήθηκε το βραβείο Nobel το 1981 [8].

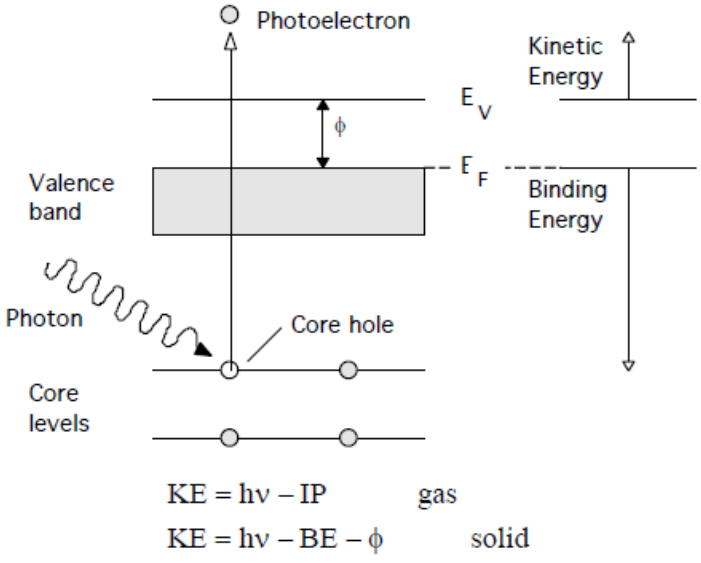


Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου (αριστερά). Δεξιά παρουσιάζεται σχηματικά η εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου από εσωτερικό τροχιακό του ατόμου.

Κατά την τεχνική XPS, χρησιμοποιείται συνήθως μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας *ν* και μετριέται από κατάλληλο ενεργειακό ανιχνευτή ο αριθμός των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας *(KE)*, η οποία εξαρτάται από την ενέργεια σύνδεσης *(BE)* των ηλεκτρονίων στο άτομο του στερεού πριν την φωτοεκπομπή. Η βασική σχέση που εκφράζει την παραπάνω διαδικασία είναι [9],

$$BE = h\nu - KE \qquad 2.5$$

όπου *h* η σταθερά του Plank. Η σχέση όμως αυτή δεν δίνει την ακριβή τιμή της ενέργειας σύνδεσης που είχε το ηλεκτρόνιο στο άτομο του στερεού πριν την φωτοεκπομπή, εξαιτίας της παρουσίας φαινομένων τελικής κατάστασης που επηρεάζουν την κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων.



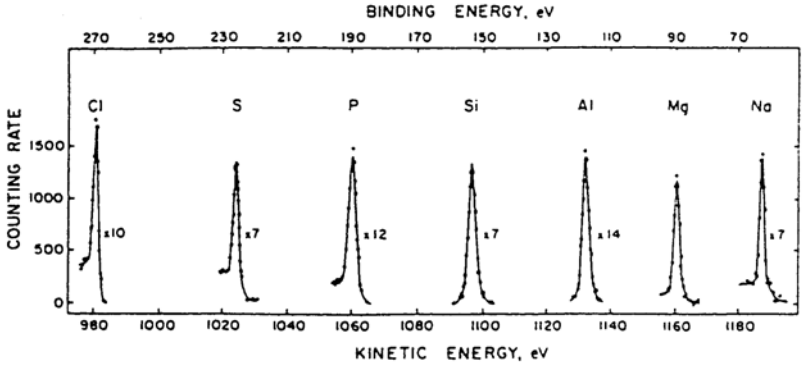
Σχήμα 2.7.: Η διεργασία φωτοϊονισμού

Στο σχήμα 2.7 φαίνεται η διεργασία φωτοϊονισμού όπου πολύ εύκολα από το σχήμα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

- Δεν είναι δυνατόν να έχουμε φωτοϊονισμό αν $h\nu < \varphi$.
- Δεν έχουμε φωτοϊονισμό από ενεργειακά επίπεδα που $BE + \varphi > h\nu$.
- Η κινητική ενέργεια *(KE)* των φωτοηλεκτρονίων αυξάνεται όσο η *BE* μειώνεται.
- Μια σειρά από κινητικές ενέργειες μπορούν να παραχθούν αν η ζώνη σθένους είναι πλατιά.
- Εφόσον κάθε στοιχείο έχει μοναδική δομή των επιπέδων καρδιάς, οι κινητές ενέργειες φωτοηλεκτρονίων που θα παραχθούν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ταυτοποίηση των στοιχείων.

Επίσης, η ενέργεια σύνδεσης *(BE)* βασικά αναπαριστά την δύναμη της αλληλεπίδρασης μεταξύ του ηλεκτρονίου (n, m, l, s) και του πυρήνα. Οπότε παρατηρείται ότι:

- Στα αέρια $BE = IP\,(n,m,l,s)$
- Η *BE* ακολουθεί την ενέργεια των επιπέδων, BE(1s) > BE(2s) > BE(2p) > BE(3s)…
- Η *BE* ενός τροχιακού αυξάνεται με αύξηση του ατομικού αριθμού *(Z)*, BE(Na 1s) < BE(Mg 1s) < BE(Al 1s)… (Σχήμα 2.8)



Σχήμα 2.8.: Η BE και η KE φωτοηλεκτρονίων προερχόμενα από το τροχιακό 1s συναρτήσει του ατομικού αριθμού.

- Η *BE* ενός τροχιακού δεν εξαρτάται από ισότοπα, BE(^{7}Li 1s) = BE(^{6}Li 1s).

Το μέγεθος της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου το οποίο εκπέμπεται από ένα ενεργειακό επίπεδο αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση,

$$BE = E_N - E_{N-1} = \varepsilon_v \qquad 2.6$$

από τη διαφορά δηλαδή μεταξύ της ενέργειας του αρχικού συστήματος των N ηλεκτρονίων (E_N) και του τελικού συστήματος μετά την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου (E_{N-1}). Οι αλληλεπιδράσεις-ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων δεν μπορούν να αγνοηθούν, για τον λόγο αυτό εφαρμόζεται η προσέγγιση Hartree-Fock [9], σύμφωνα με την οποία εισάγεται ένα ενεργό δυναμικό το οποίο εκφράζει τη συμβολή όλων των άλλων ηλεκτρονίων (N-1) του ατόμου και την ενέργεια του πυρήνα στην ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτοηλεκτρονίου. Σε πρώτη προσέγγιση, βάσει του θεωρήματος Koopman η ενέργεια *hv* του προσπίπτοντος φωτονίου απορροφάται από ένα μόνο ηλεκτρόνιο, ενώ τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια μένουν ακίνητα στη θέση τους μετά την φωτοεκπομπή, οπότε η ενέργεια σύνδεσης του φωτοηλεκτρονίου θα ισούται με την ενέργεια της στάθμης από όπου αυτό προέρχεται αν αφαιρεθεί η ενέργεια του επιπέδου Fermi. Στο σχήμα 2.7 δίνεται σχηματικά η διαδικασία της φωτοεκπομπής από εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο ενός μετάλλου. Η ενέργεια σύνδεσης σύμφωνα με το σχήμα υπολογίζεται σε αναφορά με το επίπεδο Fermi από τη σχέση,

$$BE = hv - (\varphi_s + KE) \qquad 2.7$$

όπου ϕ_s είναι το έργο εξόδου του στερεού.

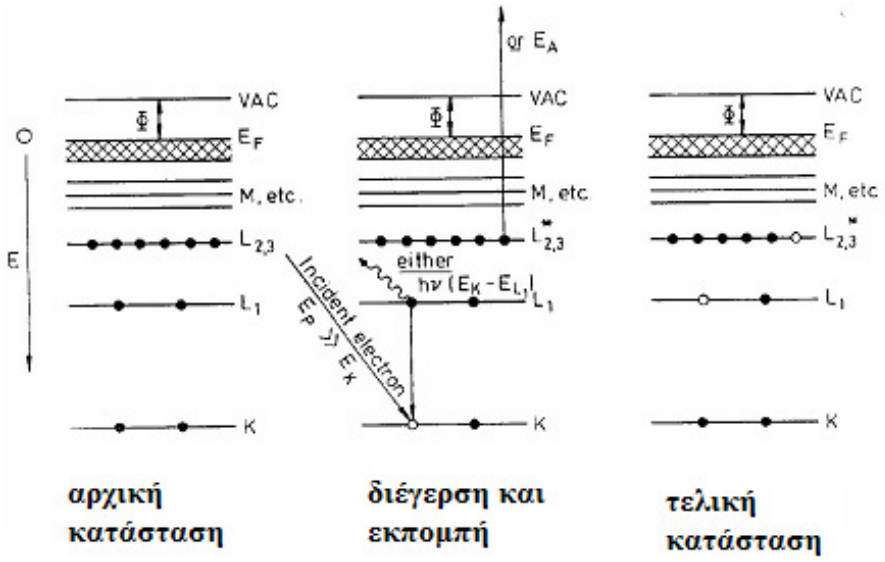
Το θεώρημα Koopman όμως δεν δίνει την ακριβή εικόνα του ατόμου κατά την φωτοεκπομπή, καθώς η οπή που αφήνει πίσω το ηλεκτρόνιο που εκπέμπεται επηρεάζει τα εναπομείναντα στο άτομο ηλεκτρόνια, αναγκάζοντάς τα να αναδιαταχθούν ώστε το σύστημα να αποκτήσει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια. Η κατάσταση αυτή εισάγει ακόμα έναν όρο γνωστό ως ενέργεια εφησυχασμού (relaxation energy, E_R), στον οποίο προστίθενται και άλλοι όροι από σχετικιστικά φαινόμενα (relativistic effects) καθώς και φαινόμενα συσχετισμού (correlation effects), τα οποία αυξάνουν συνήθως, την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των εσώτερων ενεργειακών σταθμών (core levels) κατά ε_{rel} και ε_{corr} οπότε η ενέργεια σύνδεσης δίνεται τώρα από τη σχέση [10],

$$BE = hv - (\varphi_s + KE) + (E_R + \delta\varepsilon_{rel} + \delta\varepsilon_{corr}) \qquad 2.8$$

Οποιεσδήποτε μεταβολές παρατηρούνται στις ενεργειακές στάθμες πριν τον φωτοϊονισμό όπως στην περίπτωση της δημιουργίας χημικού δεσμού, αποτελούν τα φαινόμενα αρχικής κατάστασης και αντιπροσωπεύονται από την ενέργεια ε που ορίστηκε παραπάνω, ενώ οι όροι εντός της παρένθεσης στη σχέση 2.8 αντικατοπτρίζουν τα φαινόμενα τελικής κατάστασης. Στα φαινόμενα αυτά συμπεριλαμβάνονται και τα φαινόμενα διαχωρισμού σπιν-τροχιάς (spin-orbit splitting) που οδηγούν στην εμφάνιση διπλών κορυφών (doublets).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε και μια άλλη διαδικασία εκπομπής που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων και παράγει

κορυφές που προέρχονται από ηλεκτρόνια τα οποία συμμετείχαν σε μία διαδικασία αποδιέγερσης που ονομάζεται φαινόμενο Auger. Στο σχήμα 2.9 περιγράφεται η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger, η οποία είναι διαδικασία τριών σταδίων [1].



Σχήμα 2.9.: Σχηματική αναπαράσταση της μετάπτωσης Auger.

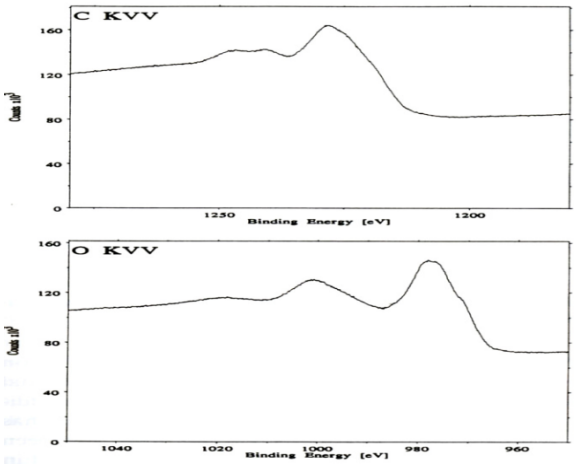
Αρχικά, κατά τον φωτοϊονισμό μιας επιφάνειας από μαλακές ακτίνες-Χ ή δέσμη ηλεκτρονίων διεγείρει ένα φωτοηλεκτρόνιο από μια ενεργειακή στοιβάδα (έστω την K) του ατόμου, αφήνοντας πίσω του μια ακάλυπτη-κενή οπή. Στη συνέχεια η οπή αυτή μπορεί να συμπληρωθεί από ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη (έστω στη στοιβάδα L_1) εκπέμποντας έτσι ένα φωτόνιο με χαρακτηριστική ενέργεια που ισούται με την ενεργειακή διαφορά των δύο σταθμών που συμμετέχουν σε αυτή τη διαδικασία. Κατόπιν, η ενέργεια του φωτονίου μπορεί επίσης να μεταφερθεί σε κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο, (έστω κάποιο που ανήκει στη στοιβάδα $L_{2,3}$) το οποίο θα βγει από το άτομο με χαρακτηριστική κινητική ενέργεια αφήνοντας πίσω μια επιπλέον οπή, συνεπώς το άτομο θα είναι τώρα διπλά ιονισμένο. Το δεύτερο αυτό ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Αν τα ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν σε αυτή τη διαδικασία έχουν ενέργειες E_1, E_2 και E_3, αντίστοιχα με τη σειρά συμμετοχής τους, τότε η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger E_K^A θα δίνεται σε πρώτη προσέγγιση από την σχέση,

$$E_K^A = E_1 - E_2 - E_3 \qquad 2.9$$

και θα είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο εφόσον εξαρτάται από τις ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στην εκπομπή Auger. Ωστόσο, επειδή τα ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν μπορεί να έχουν κοντινές ενέργειες οι κορυφές Auger

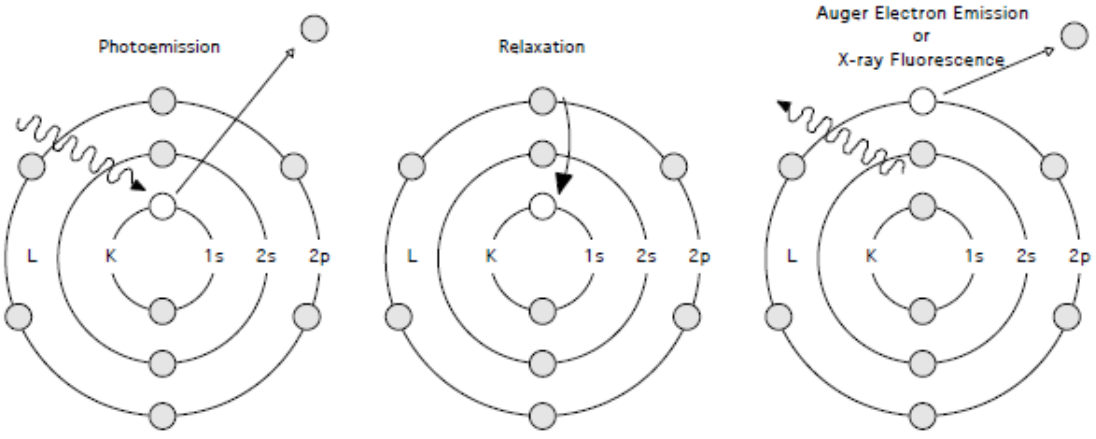
έχουν σύνθετο σχήμα (Auger series) (σχήμα 2.10) [4]. Οι μεταπτώσεις Auger ενός στοιχείου X συμβολίζονται με την μορφή X(ijk), όπου ijk είναι οι ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στο φαινόμενο. Όταν συμμετέχουν και ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους τότε χρησιμοποιείται το γράμμα V (από το valence levels).

Όταν η ακτινοβολία διέγερσης είναι ακτίνες-X, τα ηλεκτρόνια Auger εμφανίζονται μαζί με τα φωτοηλεκτρόνια και η τεχνική XPS αναφέρεται και ως φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger από ακτίνες-X (XPS/XAES).



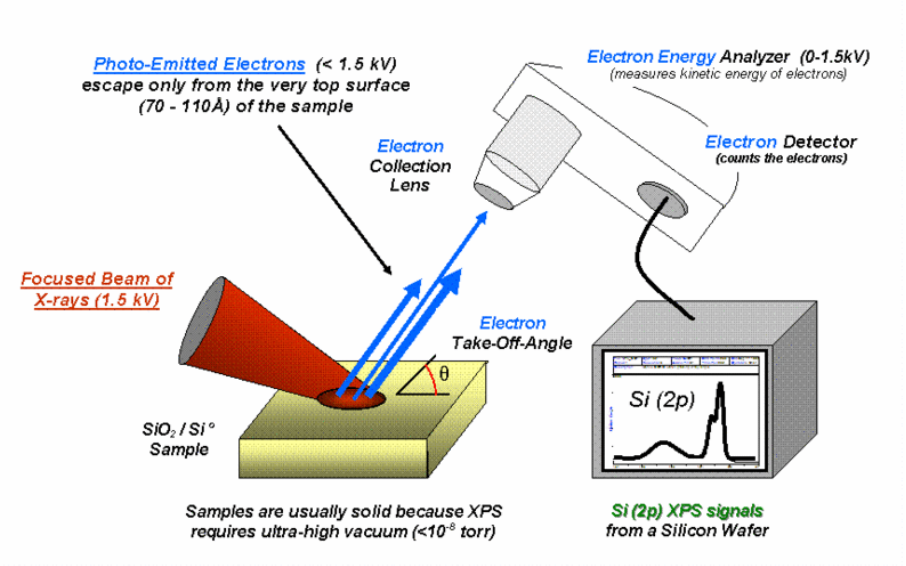
Σχήμα 2.10.: Κορυφές Auger KVV του άνθρακα και του οξυγόνου σε ένα υμένιο πολυμερούς. Τα φάσματα έχουν ληφθεί με την γραμμή Κα του Al.

Επιγραμματικά, με τον φωτοϊονισμό δημιουργείται μια οπή στο άτομο που χάνει το ηλεκτρόνιο το μέλλον αυτής της οπής όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.11 είναι να καταλειφθεί από ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας όποτε μετά θα έχουμε την δημιουργία ενός ηλεκτρόνιου Auger είτε την εκπομπή ακτινοβολίας (X-ray fluorescence).



Σχήμα 2.11: Το μέλλον μιας οπής καρδιάς.

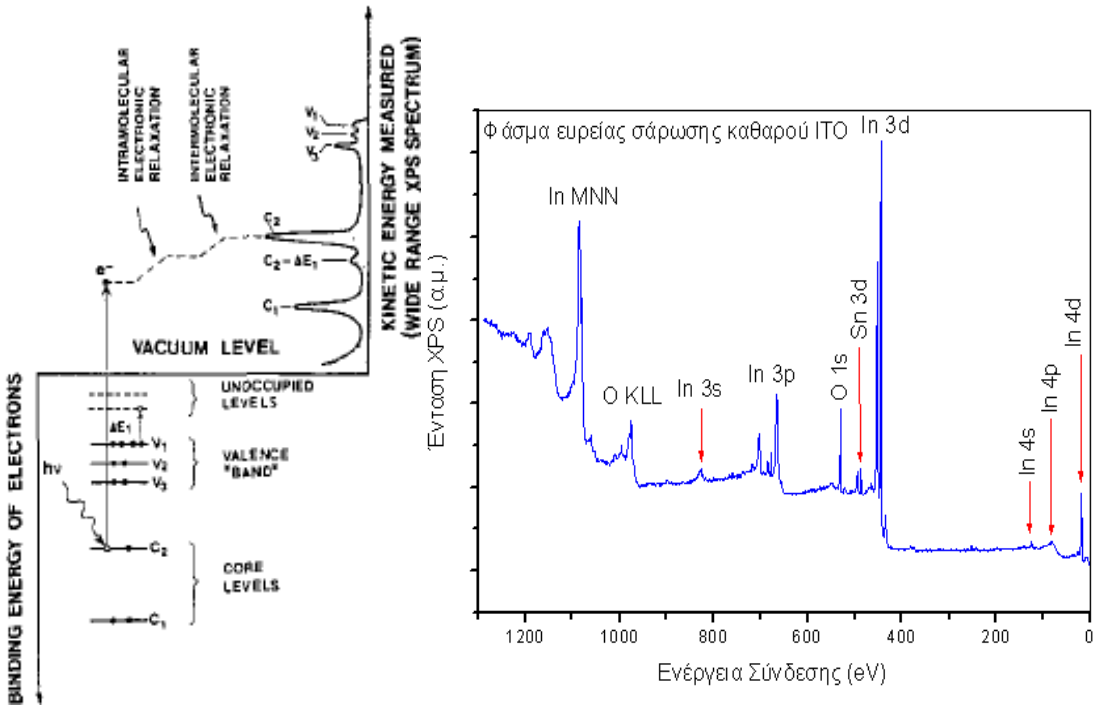
Στην τεχνική XPS ως ακτινοβολία διέγερσης χρησιμοποιούνται μαλακές ακτίνες-Χ με ενέργειες μεταξύ 200 - 1500 eV οπότε, σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, το βάθος ανάλυσης είναι μέχρι ~12 nm. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη συλλογή των αποτελεσμάτων με την τεχνική XPS φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 2.12. Το δείγμα όπως και όλα τα όργανα παραγωγής και ανίχνευσης των ηλεκτρονίων είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού. Η ακτινοβολία που παράγεται, προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό ανάλυση δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από αυτό με χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες μέσα στο στερεό. Τα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια που δεν έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας λόγω μη ελαστικών σκεδάσεων φτάνουν στον αναλύτη ηλεκτρονίων (electron energy analyzer), όπου συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια εστιάζονται σε έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων (electron detector), ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια. Κατόπιν, το σήμα ενισχύεται, πολλαπλασιάζεται, μετατρέπεται σε ψηφιακό και καταγράφεται στην οθόνη υπολογιστή με τη μορφή φάσματος διακριτών φωτοκορυφών.



Σχήμα 2.12: Σχηματική περιγραφή της βασικής αρχής λειτουργίας των φασματοσκοπικών τεχνικών.

Με την τεχνική XPS απεικονίζονται στην οθόνη ενός υπολογιστή φάσματα, στα οποία οι κορυφές δίνουν τον αριθμό των φωτοηλεκτρονίων ως συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Έτσι μπορούμε να κάνουμε μια πρώτη εκτίμηση των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η επιφάνειά μας αμέσως μετά την εισαγωγή

του δείγματος στο σύστημα υπερυψηλού κενού. Στο σχήμα 2.13 και αριστερά (α) σκιαγραφούνται ένα φάσμα ευρείας σάρωσης (wide scan) και το τα ενεργειακά επίπεδα από τα οποία δημιουργούνται οι φωτοκορυφές, ενώ δεξιά (β) δίνεται ένα φάσμα XPS ευρείας σάρωσης της επιφάνειας οξειδίου Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO) το οποίο έχει ληφθεί με ακτινοβολία διέγερσης τη γραμμή AlKα (1486.6 eV). Το φάσμα αυτό αποτελείται από μια σειρά διακριτών κορυφών πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο το οποίο αυξάνεται προς τις μικρές κινητικές ενέργειες. Διακρίνονται τρία είδη κορυφών : οι κορυφές φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (In3d, In3p, κ.ά.) που προέρχονται από τα εσωτερικά τροχιακά του ατόμου και οι οποίες γενικά είναι πιο έντονες και στενές, οι κορυφές ηλεκτρονίων Auger (In(MNN)) οι οποίες έχουν πιο σύνθετο σχήμα από αυτές της τεχνικής XPS και γενικότερα μεγαλύτερο εύρος και οι κορυφές που προέρχονται από εκπομπές από τη ζώνη σθένους [1,4,5]. Κατόπιν, οι επιμέρους κορυφές που μας ενδιαφέρουν εξετάζονται χωριστά με μεγαλύτερη λεπτομέρεια.

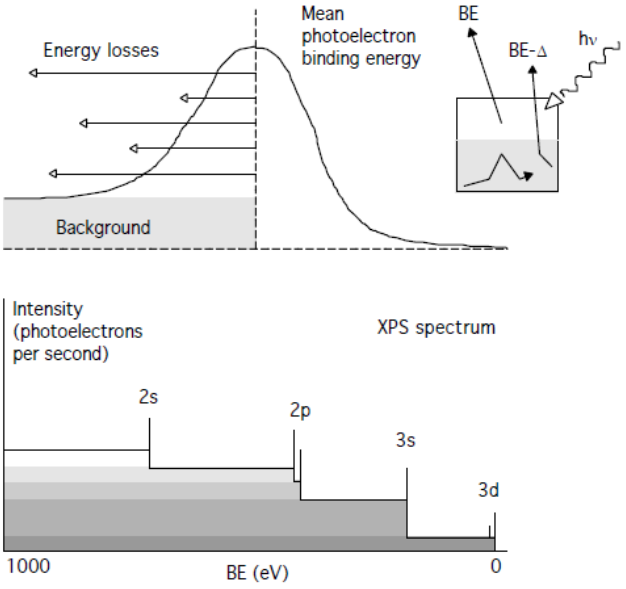


(α) (β)

Σχήμα 2.13: XPS (AlKα) φάσμα ευρείας σάρωσης (wide scan) της επιφάνειας του ITO.

Στα φάσματα των επιμέρους κορυφών παρατηρείται ότι το υπόβαθρο (background) εμφανίζει μία βαθμωτή αύξηση προς την μεριά των μικρών κινητικών ενεργειών. Το υπόβαθρο αυτό οφείλεται σε δευτερογενή ηλεκτρόνια. Αυτά παράγονται όταν ηλεκτρόνια που διεγέρθηκαν με ακτινοβολία *hv* χάσουν μέρος της ενέργειάς τους λόγω ανελαστικών σκεδάσεων μέσα στο στερεό, προκαλώντας τη διέγερση άλλων ηλεκτρονίων τα οποία ονομάζονται δευτερογενή. Όσα από αυτά τα

δευτερογενή ηλεκτρόνια φτάνουν στον αναλύτη με μικρότερη κινητική ενέργεια από αυτή των πρωτογενών παρουσιάζουν αυξημένη κατανομή στις υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης, όπου και κυριαρχούν στο σήμα του υποβάθρου. Ωστόσο, σε αυτό συμβάλλουν επίσης φωτοηλεκτρόνια και ηλεκτρόνια Auger που έχουν χάσει ενέργεια με τυχαίο τρόπο, λόγω μη ελαστικών σκεδάσεων μέσα στο στερεό, καθώς και ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί από την ακτινοβολία Bremsstrahlung που συνοδεύει την εκπομπή της κύριας γραμμής των ακτίνων-Χ η οποία αποτελεί τη μόνη συνεισφορά στο υπόβαθρο σε μηδενική ενέργεια σύνδεσης. Στο σχήμα 2.14 φαίνεται σχηματικά πού οφείλεται η εμφάνιση του υποβάθρου και πώς αυξάνεται βαθμιαία η έντασή του με την αύξηση της κινητικής ενέργειας [11].



Σχήμα 2.14: Απεικόνιση του βαθμωτού υποβάθρου στα φάσματα XPS

Κύριο χαρακτηριστικό μιας φωτοκορυφής σύμφωνα και με το σχήμα 2.15, όπου δίνεται η κορυφή του άνθρακα για ένα υμένιο οργανικού υλικού, είναι η θέση της που αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια, από την οποία προσδιορίζεται η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων μέσα στο άτομο του στερεού. Επίσης το εμβαδόν της φωτοκορυφής είναι ανάλογο του αριθμού των ατόμων του συγκεκριμένου στοιχείου στην επιφάνεια και έτσι παρέχει ποσοτικές πληροφορίες, ενώ το εύρος της κορυφής στο μισό του μέγιστου ύψους της (Full Width at Half Maximum, FWHM) δίνει ποιοτικές πληροφορίες που αφορούν κυρίως την ύπαρξη του ίδιου στοιχείου σε μία ή περισσότερες διαφορετικές καταστάσεις. Ωστόσο, το εύρος (ΔΕ) της φωτοκορυφής εξαρτάται από τρεις παράγοντες οι οποίοι είναι [1, 5] :

1. Το φυσικό εύρος της γραμμής εκπομπής των ακτίνων-Χ, ΔE_p. Για την γραμμή Κα του Mg είναι 0.70 eV, ενώ για την αντίστοιχη γραμμή του Al είναι 0.85 eV και η τιμή αυτή μειώνεται με τη χρήση μονοχρωμάτορα.

2. Το φυσικό εύρος του ενεργειακού επιπέδου στο οποίο αντιστοιχεί η συγκεκριμένη κορυφή XPS, ΔE_n, το οποίο εκφράζει την αβεβαιότητα στον χρόνο παραμονής του ατόμου στην ιονισμένη κατάσταση μετά τον φωτοϊονισμό και δίνεται από την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg :

$$\Delta E_n = h \cdot \tau^{-1} \qquad 2.10$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck και τ ο χρόνος παραμονής του ατόμου στην διεγερμένη κατάσταση (10^{-15} s για τις εσωτερικές στάθμες, 10^{-13} s για τις εξώτατες στάθμες του ατόμου). Το ΔE_n αντιστοιχεί σε λίγα eV στην περίπτωση εσωτερικών επιπέδων ενώ μειώνεται για τα εξώτερα επίπεδα.

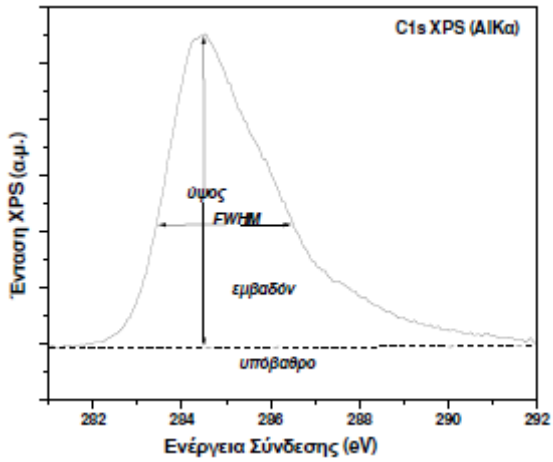
3. Την διακριτική ικανότητα του αναλύτη ηλεκτρονίων, ΔE_a , που είναι χαρακτηριστική για κάθε αναλύτη και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τον τρόπο λειτουργίας του, επομένως είναι γνωστή για όλες τις φωτοκορυφές που λαμβάνονται με τον ίδιο αναλύτη ηλεκτρονίων.

Επομένως, το πλάτος μιας φωτοκορυφής XPS θα δίνεται σαν συνάρτηση των παραπάνω τριών παραγόντων από τη σχέση [1, 5],

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_p^2 + \Delta E_n^2 + \Delta E_a^2} \qquad 2.11$$

Το φυσικό εύρος των ακτίνων-Χ, ΔE_p, είναι μικρότερο από 1 eV, ενώ το φυσικό εύρος του ενεργειακού επιπέδου στο οποίο αντιστοιχεί η συγκεκριμένη κορυφή XPS, ΔE_n, είναι μικρότερο από 0.1 eV, οπότε η διακριτική ικανότητα του αναλύτη ηλεκτρονίων, ΔE_a , έχει πολύ σημαντικό ρόλο στο τελικό πλάτος που θα έχει μια φωτοκορυφή XPS και είναι ο μοναδικός όρος που μπορούμε να ελέγξουμε.

Από το σχήμα που έχει μια φωτοκορυφή και από την ενεργειακή της θέση στην κλίμακα των κινητικών ενεργειών, μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για τη χημική κατάσταση του στοιχείου. Για τον λόγο αυτό γίνεται συνήθως ανάλυση της κορυφής που λαμβάνεται στον υπολογιστή σε επιμέρους συνιστώσες, οι οποίες αντιστοιχούν σε άτομα του ίδιου στοιχείου σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα ή σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Αυτή η ανάλυση γίνεται σύμφωνα με πρότυπες κορυφές από βιβλιογραφικά δεδομένα και βέβαια σε συμφωνία πάντα με αυτό που αναμένεται αν ήδη γνωρίζουμε τις διαφορετικές καταστάσεις που είναι πιθανό να βρίσκεται το στοιχείο ή/και ενώσεις του με άλλα χημικά στοιχεία. Η ανάλυση των φασμάτων γίνεται με κατάλληλο λογισμικό και οι φωτοκορυφές αναλύονται σε μεικτές Gaussian-Lorentzian συναρτήσεις μετά την αφαίρεση του υποβάθρου με την μέθοδο, παραδείγματος χάριν, Shirley. Έτσι από την ενέργεια, το εμβαδό και το πλάτος των επιμέρους συνιστωσών μπορεί να επιτευχθεί ποσοτική και ποιοτική ανάλυση μιας επιφάνειας.



Σχήμα 2.15: Κορυφή XPS του C1s και τα κύρια χαρακτηριστικά της.

2.2.2. Φαινόμενα που επηρεάζουν τα φάσματα XPS

Οι μετατοπίσεις που παρατηρούνται στα φάσματα XPS οφείλονται σε φαινόμενα αρχικής και τελικής κατάστασης όπως ονομάζονται, και είναι σχετικά με τα όσα συμβαίνουν στην επιφάνεια πριν και μετά τον φωτοϊονισμό αντίστοιχα. Η διεργασία του φωτοϊονισμού επιτελείται σε τρία στάδια όπου σε κάθε ένα συμβαίνουν διαφορετικά φαινόμενα που επηρεάζουν το φάσμα που θα πάρουμε:

1. Απορρόφηση της ακτινοβολίας και ιονισμός (φαινόμενα αρχικής κατάστασης)
2. Διεργασίες στο άτομο και δημιουργία φωτοηλεκτρονίου (φαινόμενα τελικής κατάστασης)
3. Μετακίνηση του φωτοηλεκτρονίου έως την επιφάνεια και έξοδος από το στερεό (επείσακτες απώλειες).

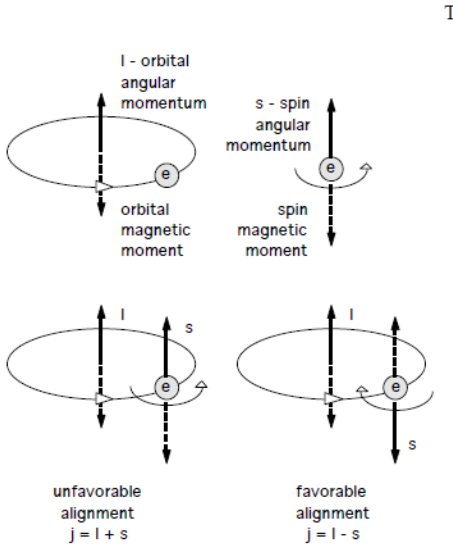
Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά αυτά τα φαινόμενα.

Φαινόμενα αρχικής κατάστασης

Με τον όρο αυτό εννοούμε φαινόμενα που σχετίζονται με τη κατάσταση του ατόμου πριν τον φωτοϊονισμό. Εάν η κατάσταση οξείδωσης του ατόμου στην αρχική του κατάσταση αλλάξει εξαιτίας σχηματισμού χημικού δεσμού, τότε η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων θα αλλάξει. Η διαφορά στην ενέργεια σύνδεσης ονομάζεται χημική μετατόπιση. Σε μια πρώτη προσέγγιση, όλα τα ηλεκτρόνια καρδιάς του στοιχείου υφίστανται την ίδια χημική μετατόπιση. Για παράδειγμα, εάν αυξηθεί η οξειδωτική κατάσταση ενός ατόμου, η ενέργεια σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το στερεό θα αυξηθεί.

Φαινόμενα τελικής κατάστασης

Σε αυτά υπάγονται τα φαινόμενα που σχετίζονται άμεσα με τον φωτοϊονισμό. Ένα από τα κυριότερα είναι ο διαχωρισμός spin-τροχιάς (spin-orbit splitting) που συμβαίνει όταν το φωτοηλεκτρόνιο προέρχεται από τροχιακό διαφορετικό του s, δηλαδή από ενεργειακή στάθμη με τροχιακή στροφορμή μεγαλύτερη του μηδέν. Μετά τη φωτοεκπομπή από μια συμπληρωμένη στοιβάδα, το αζευγάρωτο ηλεκτρόνιο που παραμένει έχει δύο πιθανότητες προσανατολισμού, «spin πάνω» ή «spin κάτω». Εάν το φωτοηλεκτρόνιο προέρχεται από ενεργειακή στάθμη με τροχιακή στροφορμή μεγαλύτερη από μηδέν (π.χ. p, d ή f τροχιακό) η αλληλεπίδραση μεταξύ της τροχιακής στροφορμής και της ιδιοστροφορμής οδηγεί σε διαχωρισμό της αρχικής κατάστασης σε δύο καταστάσεις με διαφορετική ενέργεια. Στη περίπτωση αυτή, οι φωτοκορυφές που αντιστοιχούν σε όλα τα ενεργειακά τροχιακά εκτός των s τροχιακών (όπου η τροχιακή στροφορμή είναι μηδέν) εμφανίζονται διπλές. (Σχήμα 2.16).



Total angular momentum $j = |l \pm s|$

Quantum numbers				Atomic notation	X-ray notation
n	l	s	j	$n\,l_j$	
1	0	± 1/2	1/2	$1s_{(1/2)}$	K_1
2	0	± 1/2	1/2	$2s_{(1/2)}$	L_1
2	1	+ 1/2	3/2	$2p_{3/2}$	L_2
2	1	- 1/2	1/2	$2p_{1/2}$	L_3
3	0	± 1/2	1/2	3s	M_1
3	1	- 1/2	1/2	$3p_{1/2}$	M_2
3	1	+ 1/2	3/2	$3p_{3/2}$	M_3
3	2	-1/2	3/2	$3d_{3/2}$	M_4
3	2	+ 1/2	5/2	$3d_{5/2}$	M_5

Σχήμα 2.16: Αριστερά απεικονίζεται ένα ηλεκτρόνιο που έχει τροχιακή στροφορμή και οι δύο περιπτώσεις με spin πάνω και spin κάτω. Δεξιά στον πίνακα καταγράφονται κατά αύξοντα n οι διπλές κορυφές που εμφανίζονται.

Επίσης, μετά τον φωτοϊονισμό μπορεί να εμφανιστούν δορυφορικές κορυφές (shake-up, shake-off), όταν κατά την φωτοεκπομπή τα φωτοηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια η οποία απορροφάται από άλλο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους και το οποίο διεγείρεται προς ένα υψηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό. Έτσι προκύπτουν κορυφές με μικρότερη κινητική ενέργεια από αυτή της κύριας κορυφής, λόγω της απώλειας ενέργειας που δόθηκε για τη μετάβαση του άλλου ηλεκτρονίου. Επιπλέον, στα φαινόμενα τελικής κατάστασης υπάγονται και τα φαινόμενα εφησυχασμού όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα.

Απώλειες Πλασμονίων.

Μετά την δημιουργία του φωτοηλεκτρονίου, αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού και μέχρι να εξέρθει του υλικού μπορούν επιδράσουν κάποια φαινόμενα που θα επηρεάσουν το τελικό φάσμα. Ένα τέτοιο φαινόμενο είναι οι διεργασίες πλασμονίων. Όταν ένα φωτοηλεκτρόνιο εκπέμπεται από ένα μέταλλο υπάρχει μια πιθανότητα να προκαλέσει συλλογική ταλάντωση στη «θάλασσα» των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Οι ταλαντώσεις αυτές έχουν μια συγκεκριμένη συχνότητα που εξαρτάται από το υλικό, οπότε και χρειάζονται συγκεκριμένη ενέργεια για να γίνει η ταλάντωση. Τα φωτοηλεκτρόνια που είναι υπεύθυνα για τη διέγερση αυτή χάνουν ένα μέρος της ενέργειας τους που αντιστοιχεί σε ένα ακέραιο πολλαπλάσιο της ενέργειας πλασμονίων, οπότε οι κορυφές εμφανίζονται σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης. Φυσικά, μόνο στα μέταλλα έχουμε τέτοιες κορυφές.

Ηλεκτροστατική φόρτιση.

Κατά την λήψη φασμάτων XPS δείγματα που είναι μονωτές ή έχουν πολύ μικρή αγωγιμότητα μπορεί να φορτιστούν κατά την ακτινοβόλησή τους με τις ακτίνες-Χ. Αυτό συμβαίνει όταν κατά τον φωτοϊονισμό φεύγουν από την επιφάνεια περισσότερα ηλεκτρόνια από αυτά με τα οποία ανατροφοδοτείται το δείγμα από τη γη. Έτσι παρατηρείται έλλειμμα ηλεκτρονίων και το δείγμα παρουσιάζει ηλεκτροστατική φόρτιση (electrostatic charging). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το φωτοηλεκτρόνιο που λαμβάνει ο ανιχνευτής να έχει μικρότερη κινητική ενέργεια από αυτή που θα είχε αν το δείγμα δεν ήταν φορτισμένο, οπότε και οι αντίστοιχες φωτοκορυφές παρουσιάζονται μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης. Επιπλέον, μπορεί να παρουσιαστεί διαφορική φόρτιση (differential charging) όταν το θετικό φορτίο λόγω έλλειψης ηλεκτρονίων κατανέμεται ανομοιόμορφα στην επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να αλλάξει ακόμα και το σχήμα των φωτοκορυφών ή να εμφανιστούν και νέες κορυφές στο φάσμα. Στην περίπτωση της μελέτης οργανικών υμενίων με φασματοσκοπίες XPS η ηλεκτροστατική φόρτιση συνοδεύεται με μετατόπιση των κορυφών στα φάσματα. Ωστόσο , στις μετατοπίσεις αυτές μπορεί να συνεισφέρουν επίσης φαινόμενα αρχικής και τελικής κατάστασης, αλλά και η πιθανή κάμψη των ενεργειακών σταθμών του οργανικού υλικού. Συνήθως, στα οργανικά υλικά η ηλεκτροστατική φόρτιση οφείλεται κυρίως στο αυξημένο πάχος του οργανικού υμενίου, επομένως αν υπάρχει φόρτιση θα εμφανίζονται παρόμοιες μετατοπίσεις σε όλα τα συστήματα (του ίδιου οργανικού) ανεξάρτητα από το υπόστρωμα. Για τον λόγο αυτό, γίνονται μελέτες του ίδιου οργανικού υλικού σε διαφορετικού έργου εξόδου υποστρώματα [9-12].

Χημικές αλληλεπιδράσεις.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει με τη φασματοσκοπία XPS παίρνουμε πληροφορίες για τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται η επιφάνεια αλλά και για τη χημική τους κατάσταση. Επομένως, όταν αλλάζει η χημική κατάσταση ενός στοιχείου Α (όταν για

παράδειγμα οξειδώνεται, AO_x) η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων καρδιάς του στοιχείου Α θα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της ένωσης AO_x. Στην περίπτωση σχηματισμού μιας διεπιφάνειας με απόθεση ενός υλικού στην επιφάνεια ενός άλλου μπορεί να παρατηρηθεί χημική αντίδραση, διάχυση του ενός υλικού μέσα στο άλλο, αλλά και αλληλεπίδραση μέσω μεταφοράς φορτίου κάτι που θα προκαλέσει την αλλαγή του χημικού περιβάλλοντος τόσο των επιφανειακών ατόμων του υποστρώματος όσο και αυτών του αποθέματος. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να προκαλέσουν μεταβολή στο σχήμα της ζώνης σθένους και την εμφάνιση νέων καταστάσεων στα φάσματα UPS αλλά και νέων κορυφών στα φάσματα XPS [13].

2.2.3. Καθορισμός του επιπέδου αναφοράς για τη μέτρηση της ενέργειας σύνδεσης

Στις φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων αυτό που καταγράφει ο αναλύτης ηλεκτρονίων είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, η οποία συνδέεται με την ενέργεια σύνδεσης που είχαν τα ηλεκτρόνια μέσα στο άτομο του στερεού από όπου προήλθαν. Για να γίνει αυτή η αντιστοίχιση πρέπει οι ενέργειες να μετριούνται ως προς μία ενέργεια αναφοράς βάσει της οποίας να έχει προηγηθεί βαθμονόμηση της κλίμακας ενεργειών.

Στην περίπτωση των αγώγιμων στερεών δειγμάτων ως ενέργεια αναφοράς ορίζεται το επίπεδο Fermi του αναλύτη, όπου η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων ορίζεται κατά σύμβαση ότι είναι μηδέν. Το αγώγιμο δείγμα έρχεται σε ηλεκτρική επαφή με τον αναλύτη (συνήθως μέσω κοινής γείωσης) όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.17α, άρα συμβαίνει μεταφορά φορτίου μεταξύ τους μέχρι να εξισορροπηθούν τα επίπεδα Fermi *(E_F)* τους [12]. Συνεπώς, εάν ο αναλύτης μετράει την ενέργεια του ηλεκτρονίου σε αναφορά με το επίπεδο Fermi του, το ηλεκτρόνιο θα έχει την ίδια ενέργεια με αυτή που είχε όταν έφυγε από το δείγμα, ως προς το επίπεδο Fermi του δείγματος. Έτσι, η ενέργεια σύνδεσης *(BE)* του εκπεμπόμενου φωτοηλεκτρονίου όταν εξέλθει από το δείγμα (μετρημένη σε αναφορά με το κοινό E_F) θα δίνεται από τη σχέση :

$$KE_1 = h\nu - BE - \varphi_s \qquad 2.12$$

όπου *hν* η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και φ_s το έργο εξόδου του δείγματος. Ωστόσο, το φωτοηλεκτρόνιο για να φτάσει στον αναλύτη θα πρέπει να ξεπεράσει το δυναμικό επαφής μεταξύ του δείγματος και του αναλύτη, το οποίο επιταχύνει ή επιβραδύνει τα ηλεκτρόνια όποτε αυτό απαιτείται, και δίνεται από τη διαφορά των έργων εξόδου των δύο υλικών ($\phi_{s(sample)}$ - $\phi_{i(instrument)}$). Όταν λοιπόν το φωτοηλεκτρόνιο φτάσει στον ανιχνευτή θα έχει κινητική ενέργεια :

$$KE_2 = h\nu - BE - \varphi_s + (\varphi_s - \varphi_t) = h\nu - BE - \varphi_t \qquad 2.13$$

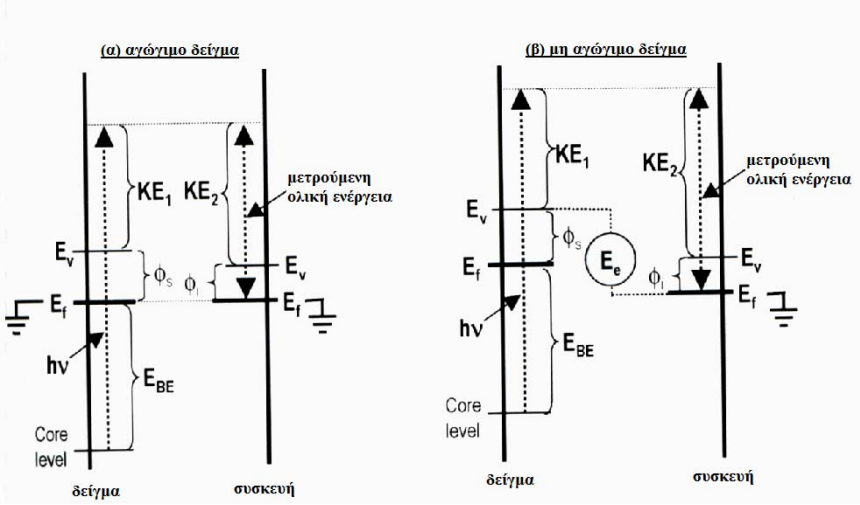
η οποία όπως παρατηρούμε, είναι ανεξάρτητη από το έργο εξόδου του δείγματος. Επομένως, η βαθμονόμηση της κλίμακας των ενεργειών σύνδεσης μπορεί να γίνει με ένα αυθαίρετο αγώγιμο δείγμα με βάση μια γνωστή ενέργεια σύνδεσης. Η κλίμακα μέτρησης των κινητικών ενεργειών του αναλύτη στο σύστημα όπου εκπονήθηκε η παρούσα εργασία έχει βαθμονομηθεί σύμφωνα με την κορυφή XPS του $Au4f_{7/2}$, η οποία εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 84.10 ± 0.05 eV. Επίσης ορίζεται ότι η ενέργεια σύνδεσης θα μειώνεται κατά πρόσημο και θα μεγαλώνει κατά απόλυτη τιμή όσο τα ηλεκτρόνια προέρχονται από στοιβάδες κοντά στον πυρήνα.

Στην περίπτωση ημιαγώγιμων δειγμάτων, το επίπεδο Fermi δεν είναι σαφώς εντοπισμένο και προσδιορίζεται κάπου στο μέσο του ενεργειακού χάσματος του υλικού.

Στην περίπτωση μονωτή, όπου δεν υπάρχει κάποιος μηχανισμός αγωγιμότητας λόγω έλλειψης ελεύθερων ηλεκτρονίων, δεν συμβαίνει εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi. Κατά την ακτινοβόληση του δείγματος συσσωρεύονται στην επιφάνειά του φορτία (κατά την τεχνική XPS θετικά φορτία μένουν στην επιφάνεια μετά την φωτοεκπομπή των ηλεκτρονίων) με αποτέλεσμα το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ του δείγματος και του αναλύτη να μεταβάλλεται με τον χρόνο και την ένταση της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Στην περίπτωση αυτή, τα φωτοηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την επιφάνεια και φτάνουν στον αναλύτη καταγράφονται με κινητική ενέργεια :

$$KE = h\nu - BE - \varphi_s + E_e \qquad 2.14$$

όπου E_e είναι το επιφανειακό δυναμικό του δείγματος και ορίζεται σε αναφορά με το επίπεδο Fermi του αναλύτη ηλεκτρονίων (σχήμα 2.17β). Με την πρόσπτωση ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος, κάθε φωτοεκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο κάνει το δυναμικό πιο θετικό τοπικά, δίνοντας τη δυνατότητα σε ένα άλλο ηλεκτρόνιο να φτάσει στην επιφάνεια και να αντισταθμίσει το φορτίο της, με αποτέλεσμα το επιφανειακό δυναμικό να φτάσει μια οριακή τιμή, όπου παραμένει πρακτικά αμετάβλητο. Το φάσμα XPS ενός τέτοιου δείγματος θα είναι σταθερό με στενές γραμμές, αλλά θα παρουσιάζει μια μετατόπιση στην ενέργεια σύνδεσης ως προς το αντίστοιχο φάσμα ενός ισοδύναμου αγώγιμου δείγματος, κατά μια τιμή που θα περιλαμβάνει και το έργο εξόδου του δείγματος. Επομένως, ακόμα και αν είναι γνωστό το επιφανειακό δυναμικό η ενέργεια σύνδεσης δεν μπορεί να προσδιοριστεί απόλυτα χωρίς την γνώση και του έργου εξόδου του δείγματος. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται συνήθως ως αναφορά μια κορυφή XPS με γνωστή ενέργεια σύνδεσης όπως αυτή του C1s (285.0 eV) που περιέχεται στις περισσότερες επιφάνειες.



Σχήμα 2.17: Ενεργειακό διάγραμμα της επαφής μεταξύ (α)μεταλλικού-αγώγιμου δείγματος κι αναλύτη και (β) μη αγώγιμου δείγματος κι αναλύτη.

2.3. Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS)

2.3.1. Γενικά χαρακτηριστικά

Το 1971 αναφέρεται για πρώτη φορά η χρήση πηγών υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σαν ακτινοβολία διέγερσης (Eastman και Fashion) για τη λεπτομερέστερη μελέτη της ζώνης σθένους των στερεών. Έτσι δημιουργείται η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) και ως πηγή υπεριώδους χρησιμοποιείται συνήθως λάμπα εκκένωσης ευγενών αερίων (He, Ar, Ne) αλλά και μονοχρωματική ακτινοβολία από διατάξεις σύγχροτρον.

Η τεχνική UPS βασίζεται στην ίδια αρχή λειτουργίας με αυτή της φασματοσκοπίας XPS, δηλαδή συμβαίνει και στην περίπτωση αυτή εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος, το οποίο τώρα διεγείρεται με υπεριώδη ακτινοβολία. Λόγω της μικρής ενέργειας των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας (20 - 40 eV) εκπέμπονται από το δείγμα ηλεκτρόνια που έχουν χαμηλές ενέργειες σύνδεσης και τα οποία προέρχονται από τη ζώνη σθένους του στερεού.

Επομένως, με την φασματοσκοπία UPS γίνεται λεπτομερής μελέτη της δομής της ζώνης σθένους μιας επιφάνειας και των μεταβολών αυτής, ενώ προσδιορίζεται επίσης η θέση του επιπέδου κενού και οι μετατοπίσεις του, που συμβαίνουν κατά τον σχηματισμό διεπιφανειών στερεών υλικών. Τα ηλεκτρόνια της εξώτατης στοιβάδας (στοιβάδα σθένους) αντικατοπτρίζουν τη δυνατότητα του στοιχείου να αντιδρά χημικά με άλλα στοιχεία. Όσο πιο μικρός είναι ο αριθμός αυτών των ηλεκτρονίων σε σχέση με την αντίστοιχη πλήρως συμπληρωμένη στοιβάδα, τόσο

πιο ασταθές είναι το άτομο και επομένως τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα αντίδρασης με άλλα στοιχεία. Κάθε άτομο δηλαδή, είναι πιο σταθερό όταν είναι πλήρως κατειλημμένη η ζώνη σθένους του.

Η τεχνική UPS παρουσιάζει δυο βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την XPS, καθώς ο προσδιορισμός της ζώνης σθένους μπορεί να γίνει και με φασματοσκοπία XPS. Αρχικά, οι πηγές ακτινοβολίας UV που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο οδηγούν σε μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα (energy resolution), οπότε οι παραγόμενες κορυφές στη ζώνη σθένους θα έχουν μικρό πλάτος FWHM. Επίσης, η ενεργός διατομή ιονισμού (ionization cross-section), που εκφράζει την πιθανότητα που έχει το ηλεκτρόνιο του τροχιακού να εκπεμφθεί όταν προσπέσει πάνω του κατάλληλης ενέργειας ακτινοβολία, είναι πολύ μεγαλύτερη για τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους, όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία με ενέργεια στην περιοχή του υπεριώδους.

2.3.2. Παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας

Για την τεχνική UPS χρησιμοποιείται πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας και αναλύτης ηλεκτρονίων για τη συλλογή των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων από την υπό μελέτη επιφάνεια. Όλα τα όργανα είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο UHV, ενώ ο αναλύτης ηλεκτρονίων είναι κοινός και για τις δύο τεχνικές UPS και XPS.

Η υπεριώδης ακτινοβολία παράγεται με την αποδιέγερση ατόμων ευγενών αερίων που διεγέρθηκαν με ηλεκτρική εκκένωση. Κατά την εκκένωση τα άτομα του αερίου (He) που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση (He*) αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία σύμφωνα με τη σχέση:

$$He^* \rightarrow He + h\nu(21.22\,eV) \qquad 2.15$$

Το φάσμα που προκύπτει κυριαρχείται από ακτινοβολία με ενέργεια 21.22 eV, η οποία ονομάζεται ακτινοβολία της γραμμής I του He. Όταν η πίεση στον θάλαμο εκκένωσης είναι χαμηλότερη, εκπέμπεται ακτινοβολία από την αποδιέγερση ιονισμένων ατόμων He (He^+) σε ενέργεια 40.81 eV (He II). Το φάσμα εκπομπής μιας λάμπας εκκένωσης περιλαμβάνει και άλλες γραμμές εκπομπής με πολύ μικρότερη ένταση. Οι κυριότερες από αυτές είναι οι He Iβ με ένταση 2% της κύριας γραμμής και He Iγ με ένταση 0.5 % και με ενέργειες 23.09 eV και 23.74 eV αντίστοιχα [14].

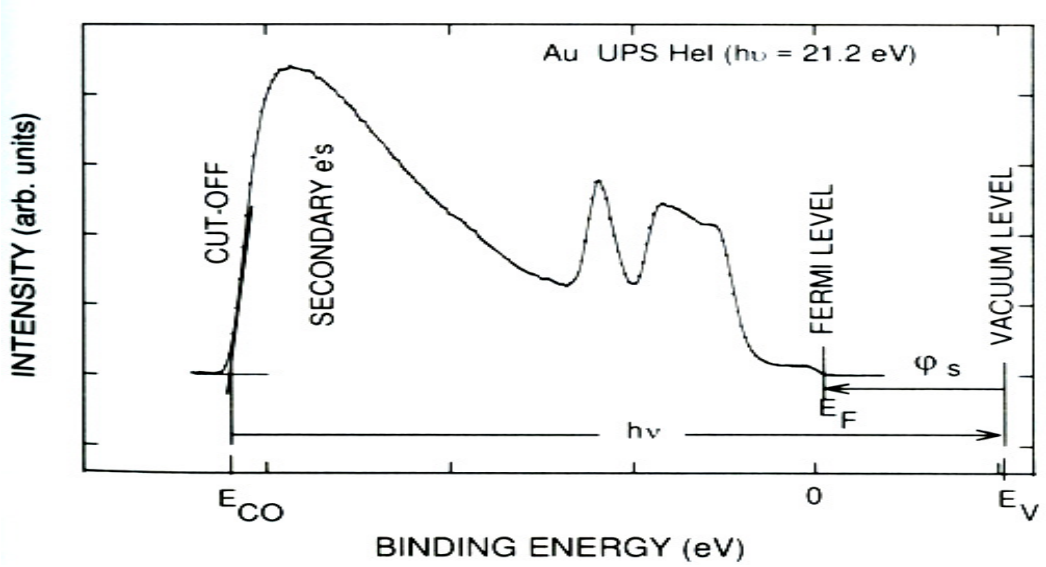
2.3.3. Ορισμός του έργου εξόδου και μέτρησή του με UPS

Με UPS μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια η θέση του επιπέδου κενού του δείγματος, E_F^{vac} , ως προς το επίπεδο Fermi του αναλύτη, η οποία για αγώγιμα δείγματα συμπίπτει με το έργο εξόδου (φ_s) της επιφάνειας του δείγματος. Το μέγεθος E_F^{vac} συμπίπτει με το επιφανειακό δυναμικό E_e της υποενότητας 2.2.3. Το

έργο εξόδου προσδιορίζεται από το εύρος του φάσματος UPS όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.18 όπου παρουσιάζεται το φάσμα UPS πολυκρυσταλλικού φύλλου χρυσού, το οποίο έχει ληφθεί με ακτινοβολία HeI. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόζεται συνήθως στο δείγμα κάποιο αρνητικό δυναμικό (bias) ώστε να μετατοπιστεί ολόκληρο το φάσμα και να μετρήσουμε ακριβέστερα την ενέργεια στο κατώφλι (cut-off) του υποβάθρου των δευτερογενών ηλεκτρονίων του δείγματος, το οποίο αντιστοιχεί σε μηδενική κινητική ενέργεια μόλις έξω από το δείγμα. Το δυναμικό αυτό προστίθεται στην κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και έτσι αυτά φτάνουν στον αναλύτη με αυξημένη κινητική ενέργεια που επιτρέπει να διαχωρίζονται από άλλα δευτερογενή ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στον ίδιο τον αναλύτη. Προσθέτοντας λοιπόν την ακτινοβολία διέγερσης *hν* και την ενέργεια στο κατώφλι υψηλών ενεργειών σύνδεσης (HBEcut-off) στο φάσμα UPS, παίρνουμε την ενεργειακή θέση του επιπέδου κενού. Έτσι η απόσταση του επιπέδου κενού από το επίπεδο Fermi του δείγματος (και του αναλύτη) ορίζει το έργο εξόδου της επιφάνειας του δείγματος. Τα παραπάνω εκφράζονται με την σχέση [12]:

$$E_F^{vac} = \varphi_s = h\nu - (HBE_{cut-off} - E_F) \qquad 2.16$$

όπου η παρένθεση αντιστοιχεί στο εύρος του φάσματος UPS και η ενέργεια σύνδεσης ορίζεται ως θετικός αριθμός.



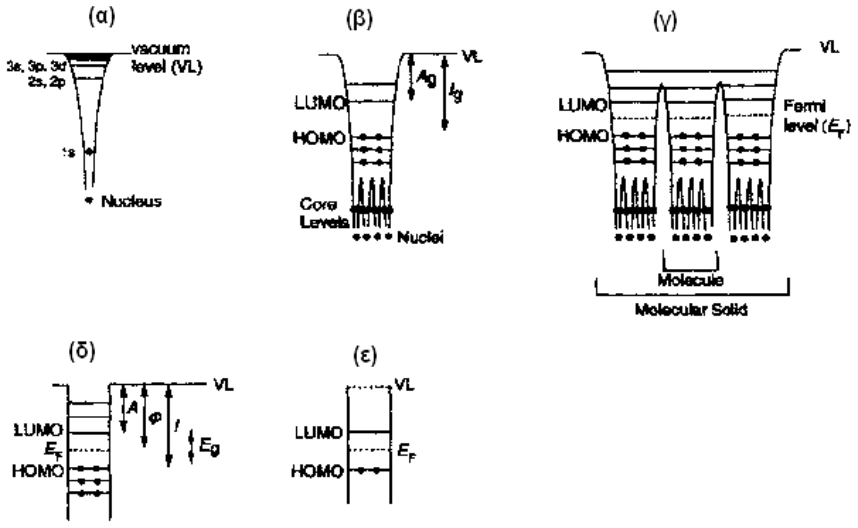
Σχήμα 2.18: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο προσδιορίζεται το έργο εξόδου μιας επιφάνειας με UPS.

Εκτός αν δεν αναφέρεται διαφορετικά η ενεργειακή διακριτική ικανότητα είναι ±0.2 eV για τα αποτελέσματα XPS και ±0.1 eV για τα αποτελέσματα UPS, αφού αυτές είναι οι τυπικές τιμές [15]

2.4. Μελέτη διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών με ανόργανα υποστρώματα

2.4.1 Ηλεκτρονική δομή των μοριακών στερεών

Το άτομο του υδρογόνου περιέχει ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στο τροχιακό 1s, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.19α, όπου δίνεται το πηγάδι δυναμικού που αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική δομή του άτομου του υδρογόνου (τεταγμένη είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου) [16]. Οι ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις είναι κενές ενώ είναι επίσης σχεδιασμένο το επίπεδο κενού (vacuum level, VL), που αντιστοιχεί στο άνω ενεργειακό όριο, πέρα από το οποίο το ηλεκτρόνιο εξέρχεται από το στερεό. Στην περίπτωση πολυατομικού μορίου όπως είναι μια αλυσίδα πολυμερούς, η ηλεκτρονιακή δομή περιγράφεται από το πηγάδι δυναμικού του σχήματος 2.19β. Τα ατομικά τροχιακά (atomic orbitals, AOs) που είναι κοντά στον πυρήνα (core levels) είναι εντοπισμένα, ενώ τα πιο απομακρυσμένα αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν μη εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (molecular orbitals, MOs). Σύμφωνα με το σχήμα, η ενέργεια ιονισμού (I_g) δίνεται από την ενεργειακή απόσταση του επιπέδου κενού από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO), ενώ η ηλεκτρονιακή συγγένεια (A_g) του οργανικού μορίου από την απόσταση μεταξύ του VL και του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO). Όταν πολυατομικά μόρια έρθουν σε επαφή όπως στην περίπτωση των πολυμερών (πολλές αλυσίδες), η ηλεκτρονική δομή είναι της μορφής 2.19γ.

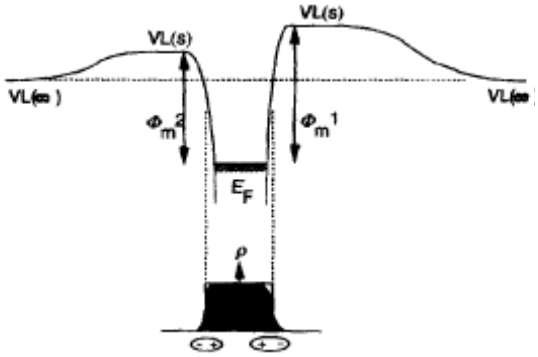


Σχήμα 2.19. Απεικόνιση της ηλεκτρονικής δομής α) του ατόμου του υδρογόνου, β) ενός πολυατομικού μορίου και γ) ενός οργανικού στερεού (στα δ και ε δίνεται μια απλούστευση του σχήματος γ).

Παρατηρούμε ότι διατηρούνται τα χαρακτηριστικά των επί μέρους μορίων καθώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους είναι τύπου Van der Waals και επομένως ασθενείς, οπότε και πάλι οι ανώτερες καταστάσεις της ζώνης σθένους και οι κατώτερες της ζώνης αγωγιμότητας παραμένουν απεντοπισμένες εντός των μορίων. Στην

περίπτωση αυτή σχεδιάζοντας πιο απλά το σχήμα 2.19γ παίρνουμε τα σχήματα 2.19δ και 2.19ε, από τα οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε για πολυατομικά συστήματα την ενέργεια ιονισμού (ionization energy) *(I_g)*, την ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity) *(A_g)*, το ενεργειακό χάσμα (band gap) *(E_g)* μεταξύ των HOMO και LUMO και το έργο εξόδου (work function) *(Φ)* του οργανικού ημιαγωγού. Οι τιμές των I_g και A_g των μοριακών στερεών διαφέρουν από αυτές των επί μέρους μορίων, καθώς στην στερεά κατάσταση τα μόρια επηρεάζονται από το περιβάλλον τους. Η τιμή του I_g λαμβάνεται συνήθως με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) ενώ το ενεργειακό χάσμα δίνεται από οπτικές μετρήσεις. Τέλος, το έργο εξόδου της επιφάνειας προσδιορίζεται με τη μέθοδο Kelvin Probe ή με UPS.

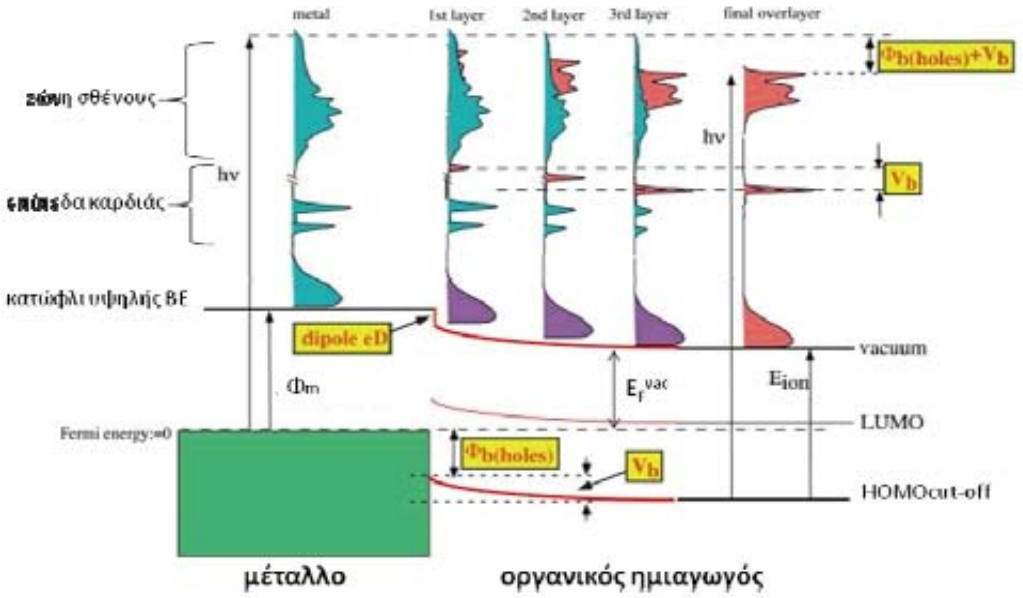
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθούμε στον καθορισμό του επιπέδου κενού, καθώς συχνά αποτελεί επίπεδο αναφοράς για την μέτρηση των ενεργειών των ενεργειακών επιπέδων του στερεού. Για ένα ηλεκτρόνιο ακίνητο στο κενό ορίζεται το επίπεδο κενού σε άπειρη απόσταση από το σύστημα *($VL^{(\infty)}$ ή $Evac^{(\infty)}$)*. Για ένα στερεό το επίπεδο κενού ως προς το οποίο αναφέρονται οι παράμετροι I_g, A_g και *Φ* αντιστοιχεί στην ενέργεια ενός ακίνητου ηλεκτρονίου μόλις έξω από το στερεό *($VL^{(s)}$ ή $Evac^{(s)}$)*, όπου ακόμα βρίσκεται υπό την επίδραση του δυναμικού του στερεού. Στην περίπτωση του μετάλλου οι έννοιες $VL^{(\infty)}$ και $VL^{(s)}$ διαφοροποιούνται λόγω της ύπαρξης επιφανειακής διπολικής στοιβάδας, η οποία οφείλεται στο ηλεκτρονιακό νέφος που εκτείνεται πέρα από το στερεό στο κενό, φορτίζοντας την περιοχή αυτή αρνητικά και την επιφάνεια του στερεού θετικά. Στο σχήμα 2.20 δίνεται η θέση των $VL^{(\infty)}$ και $VL^{(s)}$ και το έργο εξόδου για ένα μέταλλο, όπως επίσης η κατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονίων *ρ* μέσα και έξω από το στερεό η οποία δημιουργεί μια διπολική ζώνη και συνεισφέρει στο έργο εξόδου [16, 17].



Σχήμα 2.20: Απεικόνιση της ηλεκτρονικής δομής ενός μετάλλου μέσα και έξω από τον κρύσταλλο (όπου Φ_m^1 και Φ_m^2 το έργο εξόδου για διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες) και κάτω η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο μέταλλο όπου φαίνεται πως εκτείνεται και έξω από την επιφάνειά του σχηματίζοντας διπολική στοιβάδα.

2.4.2 Μελέτη με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες ακτινοβολία της διεπιφάνειας οργανικού ημιαγωγού / μετάλλου

Με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ και υπεριώδη ακτινοβολία μπορούμε να προσδιορίσουμε τις ιδιότητες της διεπιφάνειας. Οι πληροφορίες που παίρνουμε με τις τεχνικές αυτές για μια διεπιφάνεια που σχηματίζεται με την απόθεση οργανικού υμενίου πάνω σε μια μεταλλική επιφάνεια απεικονίζονται στο σχήμα 2.21. Στο πάνω μέρος του σχήματος δίνονται τα φάσματα XPS και UPS που λαμβάνονται κατά τις διαδοχικές αποθέσεις του οργανικού υλικού πάνω στο μέταλλο και στο κάτω μέρος το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας.



Σχήμα 2.21: Ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών στη διεπιφάνεια οργανικού ημιαγωγού /μετάλλου, που προκύπτει με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των φασματοσκοπιών από ακτίνες ακτίνες-Χ και υπεριώδη ακτινοβολία.

Σύμφωνα με το σχήμα, αρχικά χαρακτηρίζεται με XPS και UPS η επιφάνεια του υποστρώματος και προσδιορίζονται έτσι το έργο εξόδου, η δομή της ζώνης σθένους του μετάλλου και η ενεργειακή θέση των επιπέδων καρδιάς (core levels). Κατόπιν, γίνεται απόθεση υπέρλεπτου υμενίου οργανικού υλικού και παρατηρείται ότι εμφανίζονται νέες κορυφές στα φάσματα XPS οι οποίες αντιστοιχούν στο οργανικό υλικό, αλλά και νέες καταστάσεις στη ζώνη σθένους, ενώ φαίνεται να εξασθενούν οι χαρακτηριστικές κορυφές του μεταλλικού υποστρώματος. Καθώς αυξάνεται το πάχος του οργανικού υμενίου που αποτίθεται μπορεί να παρουσιαστούν αλλαγές τόσο στις κορυφές XPS του υποστρώματος όσο και σε αυτές του αποθέματος, όπως και να εμφανιστούν επιπλέον καταστάσεις στη ζώνη σθένους, λόγω πιθανής

χημικής αλληλεπίδρασης των δύο υλικών σε επαφή. Η διαδικασία των αποθέσεων ολοκληρώνεται όταν έχουν πλέον εξαφανιστεί τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και έχουν σταθεροποιηθεί αυτά του οργανικού ημιαγωγού. Θεωρώντας ότι το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από αυτό του οργανικού ημιαγωγού, συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το οργανικό στο μέταλλο με σκοπό την ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας *(eD)*. Από τις μετατοπίσεις που παρατηρούνται στις κορυφές XPS αλλά και στις χαρακτηριστικές κορυφές της ζώνης σθένους του οργανικού ημιαγωγού, προσδιορίζεται η κάμψη των ενεργειακών ζωνών *(V_b)* του ημιαγωγού και από τη νέα θέση του κατωφλίου υψηλών ενεργειών σύνδεσης το επίπεδο κενού του ημιαγωγού (E_F^{vac}), το οποίο συμπίπτει με το έργο εξόδου του ημιαγωγού όταν επικρατεί ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi [18]. Αναλυτικότερα, με την τεχνική XPS γίνεται χημικός ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η επιφάνεια. Επίσης, προσδιορίζεται το πάχος του οργανικού υμενίου κατά τις αποθέσεις, όπως και ο μηχανισμός ανάπτυξής του πάνω στο μέταλλο. Από τις χημικές μετατοπίσεις λαμβάνονται πληροφορίες για το είδος της αλληλεπίδρασης στη διεπιφάνεια, η οποία στην περίπτωση της διεπιφάνειας οργανικός ημιαγωγός/ μέταλλο είναι συνήθως ασθενής και δεν επηρεάζει σημαντικά τις φωτοκορυφές XPS. Ωστόσο, αλλαγές που παρατηρούνται σε αυτές οφείλονται συνήθως σε φαινόμενα τελικής κατάστασης, ηλεκτροστατική φόρτιση ή/ και σε κάμψη των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού *(V_b)*. Από τα φάσματα UPS προσδιορίζεται το έργο εξόδου του υποστρώματος *(Φ_m)*, η θέση του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) και το επίπεδο κενού του ημιαγωγού (E_F^{vac}) μετά την απόθεση. Το σχήμα της κορυφής του HOMO μπορεί να επηρεάζεται από την πιθανή μη ομοιόμορφη κατανομή των μορίων του οργανικού αλλά και τις πιθανές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια, για τον λόγο αυτό η τελική θέση του HOMO προσδιορίζεται από το παχύ οργανικό υμένιο, ενώ στους διάφορους υπολογισμούς χρησιμοποιείται το κατώφλι (cut-off) της κορυφής του HOMO [4]. Οι πληροφορίες από τα φάσματα UPS σε συνδυασμό με την τιμή του V_b που προκύπτει από τα φάσματα XPS οδηγούν στον προσδιορισμό της ενέργειας ιονισμού *(E_{ion})* του οργανικού ημιαγωγού και του φράγματος έγχυσης οπών *(Φ_{bh})* στη διεπιφάνεια με το μέταλλο, σύμφωνα με τις σχέσεις,

$$E_{ion} = E_F^{vac} + HOMO_{cut-off} \quad 2.17$$

$$\Phi_{bh} - HOMO_{cut-off} - V_b \quad 2.18$$

Το διεπιφανειακό δίπολο *(eD)* προσδιορίζεται από τη μεταβολή του επιπέδου κενού από το μέταλλο προς τον οργανικό ημιαγωγό *($\Phi_m - E_F^{vac}$)* και το V_b σύμφωνα με τη σχέση,

$$eD = (\Phi_m - E_F^{vac}) - V_b \qquad 2.19$$

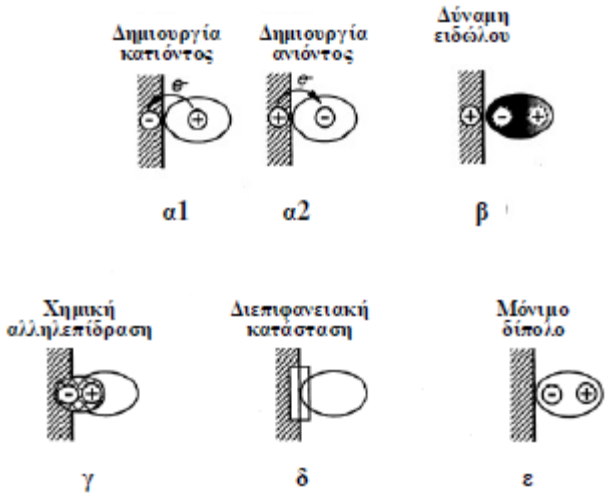
Επιπλέον, εάν είναι γνωστή η τιμή του ενεργειακού χάσματος *(E_g)* του οργανικού ημιαγωγού (λαμβάνεται με οπτικές μετρήσεις και με φασματοσκοπία αντίστροφης φωτοεκπομπής, IPES) προσδιορίζεται επίσης το φράγμα έγχυσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια από τη σχέση,

$$\Phi_{be} = E_g - \Phi_{bh} \qquad 2.20$$

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα XPS και UPS μπορούμε να προσδιορίσουμε την ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας και να σχεδιάσουμε το διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων του μετάλλου και του οργανικού ημιαγωγού κατά τον σχηματισμό της, όπως φαίνεται στο κάτω μέρος στου σχήματος 2.21.

2.4.3 Διεπιφανειακό δίπολο

Στις διεπιφάνειες οργανικών ημιαγωγών και ανόργανων υποστρωμάτων αναφέρεται ότι παρατηρείται ο σχηματισμός διεπιφανειακών διπολικών στοιβάδων [19, 20]. Μερικοί παράγοντες στους οποίους μπορεί να οφείλονται τα δίπολα απεικονίζονται σχηματικά παρακάτω στην περίπτωση οργανικού ημιαγωγού και μετάλλου (σχήμα 2.22).



Σχήμα 2.22. Σχηματική απεικόνιση των παραγόντων στους οποίους πιθανόν να οφείλεται η προέλευση της διεπιφανειακής διπολικής στοιβάδας κατά τον σχηματισμό διεπιφανειών οργανικών ημιαγωγών /μετάλλων.

Στην περίπτωση ισχυρού δέκτη ηλεκτρονίων και μετάλλου με χαμηλό έργο εξόδου (2.22α1) ή ισχυρού δότη ηλεκτρονίων και μετάλλου με μεγάλο έργο εξόδου (2.22α2) παρατηρείται μεταφορά φορτίου και διαχωρισμός τους στη διεπιφάνεια. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί και η περίπτωση 2.22β όπου οι φορείς του

οργανικού ημιαγωγού έλκονται από το φορτίο ειδώλου που δημιουργείται στο μέταλλο, με αποτέλεσμα την πτώση του επιπέδου κενού. Στην εμφάνιση διεπιφανειακού διπόλου μπορεί να οδηγήσει επίσης η αλληλεπίδραση μέσω χημικής αντίδρασης μεταξύ των δύο υλικών (2.22 γ και δ). Τέλος, στην περίπτωση πολικού οργανικού μορίου το διεπιφανειακό δίπολο θα έχει τη μορφή του σχήματος 2.22ε.

Στην περίπτωση της διεπιφάνειας μετάλλου/ οργανικού ημιαγωγού η ύπαρξη του διεπιφανειακού διπόλου αποτελεί αντικείμενο έρευνας και συζήτησης εδώ και αρκετά χρόνια και πιθανόν να οφείλεται στην αναδιάταξη του ηλεκτρονιακού νέφους του μετάλλου από τα πρώτα οργανικά μόρια που αποτίθενται στην επιφάνειά του. Τα άκρα του νέφους μετακινούνται προς την επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να φορτίζεται θετικά η περιοχή του κενού μόλις έξω από το μέταλλο. Κατά συνέπεια, μειώνεται το επίπεδο κενού άρα και το μετρούμενο έργο εξόδου της επιφάνειας του μετάλλου.

2.5 Αναφορές

[1] D. Briggs and M.P. Seah, Practical Surface Analysis, 1st ed., John Wiley & Sons, N.Y (1992).

[2] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 21 (1994) 165.

[3] M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interface Anal., 1 (1979) 2.

[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] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/

[8] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/

[9] G. Ertl, J. Kuppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Ed. VCH (1985).

[10] W. R. Egelhoff, Surf. Sci. Rep., 6 (1987) 253.

[11] Λ. Σύγκελλου, διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών (2005).

[12] W. R. Salaneck, S. Stafstrom, J-L. Bredas, Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces, Cambridge University Press, (1996).

[13] D. Briggs, J.T. Grant, "Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", IMPublications (2003).

[14] R. Matzdorf, Surf. Sci. Rep. 30 (1998) 153.

[15] W. R. Salaneck, Rep. Prog. Phys. 54, 1215-1249 (1991).

[16] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Advanced Materials 11 (8), (1999) 605.

[17] D. Cahen, A. Kahn, Advanced Materials 15 (4), (2003) 271.

[18] S. C. Veenstra, U. Stalmach, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou et al., Appl.Phys. Lett., 76 (16), (2000) 2253.

[19] H. Ishii, K. Sugiyama, K. Seki, Proceedings of the SPIE 3148 (1997) 228.

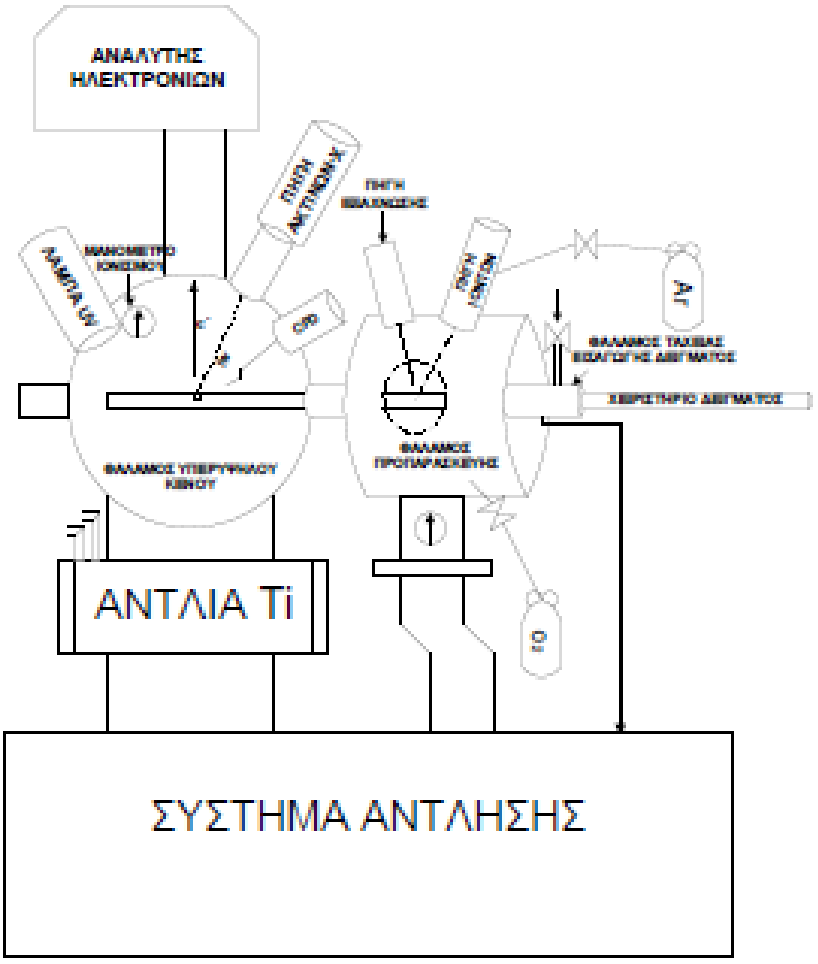
[20] H. Ishii, K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices, 44 (1997) 1295.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Περιγραφή της πειραματικής συσκευής

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Επιφανειακής Ανάλυσης του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ-ΕΙΧΗΜΥΘ) σε σύστημα υπερυψηλού κενού(UHV) σχηματική απεικόνιση του οποίου φαίνεται παρακάτω (σχήμα 3.1).



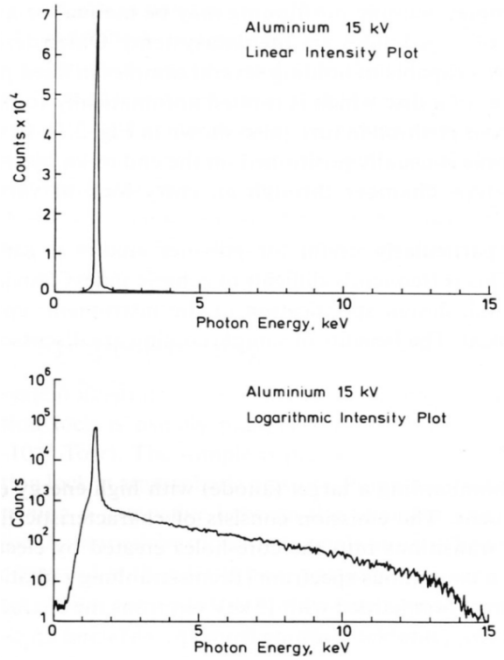
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος υπερυψηλού κενού του εργαστηρίου Επιφανειακής Ανάλυσης στο ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ.

Το σύστημα UHV αποτελείται από τρεις θαλάμους, τον θάλαμο ταχείας εισαγωγής του δείγματος, τον θάλαμο προπαρασκευής και τον θάλαμο ανάλυσης οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα. Το δείγμα τοποθετείται σε επίπεδη πλάκα από ανοξείδωτο χάλυβα η οποία είναι τμήμα κυλινδρικής ράβδου από το ίδιο υλικό. Η ράβδος έχει την δυνατότητα κίνησης προς την διεύθυνση x και περιστροφής, ενώ εφαρμόζει πάνω σε κυκλικά παρεμβάσματα στην ένωση μεταξύ των θαλάμων, αποτελώντας φραγή για να μην υπάρχουν διαρροές και απομονώνοντας έτσι τους θαλάμους μεταξύ τους. Πάνω στη ράβδο υπάρχουν τρεις θέσεις για την τοποθέτηση δειγμάτων από τις οποίες η μία μπορεί να θερμανθεί από κατάλληλη αντίσταση που βρίσκεται στο εσωτερικό της πλάκας στήριξης σε θερμοκρασία μέχρι ~1000 ^{o}C, όπως καταγράφεται από θερμοστοιχείο τύπου-K τοποθετημένο και αυτό στην πλάκα στήριξης του δείγματος. Σε κάθε θάλαμο είναι προσαρμοσμένες κατάλληλες αντλίες (μηχανική στον θάλαμο ταχείας εισαγωγής του δείγματος και συνδυασμός μηχανικής με τουρμπομοριακή αντλία στους θαλάμους προπαρασκευής και ανάλυσης) για την άντληση του χώρου και την επίτευξη χαμηλών πιέσεων. Στον θάλαμο ταχείας εισαγωγής του δείγματος ο οποίος έχει βασική πίεση 10^{-3} mbar υπάρχει η δυνατότητα εισροής αερίων από κατάλληλες υποδοχές. Στον θάλαμο προπαρασκευής (πίεση~10^{-9} mbar) είναι προσαρμοσμένο κανόνι ιόντων αργού για τον καθαρισμό αλλά και την τροποποίηση της επιφάνειας με ιοντοβολή αργού. Επίσης είναι τοποθετημένη πηγή, κατασκευασμένη στο εργαστήριό μας, η οποία χρησιμοποιείται για την εξάχνωση οργανικών υλικών για τον σχηματισμό υμενίων υψηλής καθαρότητας. Τέλος στον θάλαμο ανάλυσης η βασική πίεση είναι 10^{-10} mbar και εκεί είναι προσαρμοσμένος αναλύτης ηλεκτρονίων (SPECS LH-10) για την ανίχνευση και καταγραφή των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την υπό μελέτη επιφάνεια και όλες οι απαραίτητες συσκευές για τις τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης, δηλαδή η διπλής ανόδου πηγή παραγωγής ακτίνων-Χ για την τεχνική XPS και η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας για την τεχνική UPS. Το δείγμα αφού τοποθετηθεί πάνω στη ράβδο, εισάγεται σταδιακά από την ατμοσφαιρική πίεση σε πίεση της τάξης των 10^{-10} mbar. Στις επόμενες ενότητες θα περιγράψουμε αναλυτικά τα επιμέρους όργανα που είναι προσαρμοσμένα στο σύστημα υπερυψηλού κενού στο οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

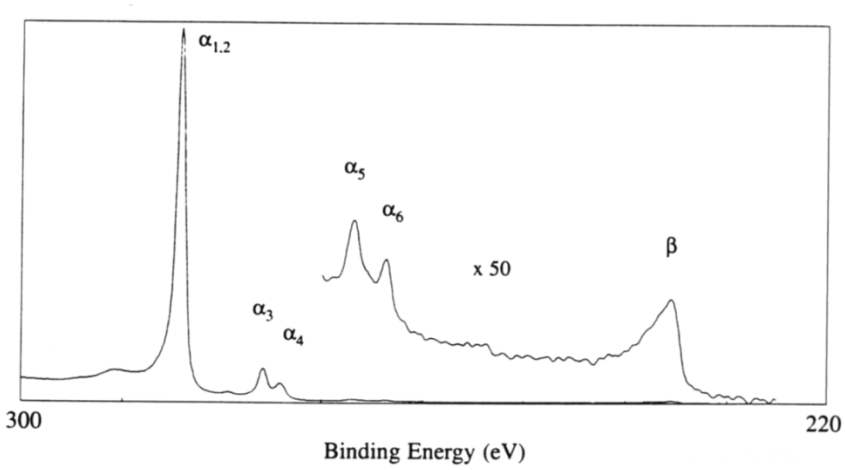
3.1.1 Πηγή παραγωγής ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ παράγονται από τον βομβαρδισμό ενός στόχου (άνοδος) με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας που παράγονται από θερμαινόμενο νήμα (κάθοδος). Το φάσμα εκπομπής αποτελείται από χαρακτηριστικές γραμμές που προέρχονται από μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε διαφορετικά τροχιακά και βρίσκονται πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο (Bremsstrahlung radiation). Για παράδειγμα, για ένα στόχο

αλουμινίου που βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια ενέργειας 15 keV το φάσμα εκπομπής θα αποτελείται από μια χαρακτηριστική γραμμή την $K\alpha_{1,2}$ (διπλέττα), η οποία προκύπτει από τις μεταπτώσεις $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ και $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ με ενέργεια 1486.6 eV και 100 φορές μεγαλύτερη ένταση από την ακτινοβολία Bremsstrahlung, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.2. Ωστόσο, παράλληλα εκπέμπονται και άλλες ασθενέστερες χαρακτηριστικές γραμμές προερχόμενες από παρόμοιες μεταβάσεις μέσα στο πολλαπλά ιονισμένο άτομο, όπως οι $K\alpha_3$, $K\alpha_4$ κ.ά, αλλά και κάποιες που οφείλονται σε μεταβάσεις από τη ζώνη σθένους (K_β). Οι σχετικές εντάσεις και οι ενέργειες αυτών των δορυφορικών κορυφών φαίνονται στο σχήμα 3.3 για την περίπτωση ανόδου μαγνησίου και για το φάσμα της κορυφής του άνθρακα (C1s) σε δείγμα γραφίτη [1].

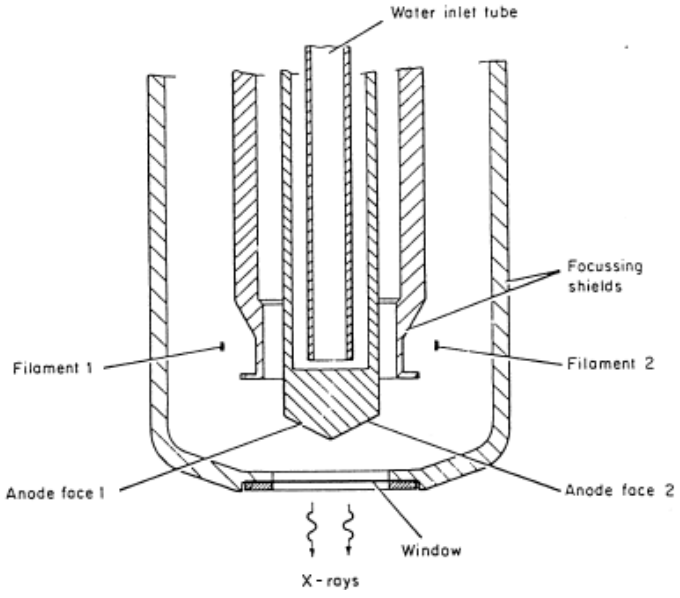


Σχήμα 3.2: Φάσμα εκπομπής ακτίνων-Χ σε γραμμική (πάνω) και λογαριθμική (κάτω) κλίμακα για άνοδο αλουμινίου που βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια ενέργειας 15 keV. Στη γραμμική κλίμακα αυτό που διακρίνεται μόνο είναι η γραμμή εκπομπής Κα, αλλά στη λογαριθμική είναι εμφανές το υπόβαθρο λόγω της ακτινοβολίας Bremsstrahlung που εκτείνεται ακόμα και στα όρια της διεγείρουσας ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.3: Δορυφορικές γραμμές εκπομπής ακτίνων-Χ από άνοδο μαγνησίου για το φάσμα του άνθρακα σε δείγμα γραφίτη.

Το υπόβαθρο λόγω της ακτινοβολίας Bremsstrahlung δεν είναι χρήσιμο στην τεχνική XPS, καθώς συνεισφέρει στο σήμα του υποβάθρου του φάσματος που λαμβάνεται, αλλά είναι χρήσιμο στην εκπομπή ηλεκτρονίων Auger από ενεργειακά επίπεδα που βρίσκονται τόσο βαθιά, που δεν μπορούν να ιονιστούν από την διεγείρουσα ακτινοβολία που χρησιμοποιείται. Οι επιπλέον δορυφορικές κορυφές αν και έχουν μικρή ένταση συνεισφέρουν προσθετικά στο υπόβαθρο του φάσματος, το οποίο και πρέπει να αφαιρείται κατά την ανάλυση των φασμάτων. Η πηγή ακτίνων-Χ που βρίσκεται στον θάλαμο ανάλυσης του συστήματος UHV είναι διπλής ανόδου (Mg και Al) με δυνατότητα επιλογής μεταξύ των γραμμών MgKα (1253.6 eV) και AlKα (1486.6 eV). Στο σχήμα 3.4 δίνεται σχηματικά σε τομή η γεωμετρία της πηγής παραγωγής ακτίνων-Χ διπλής ανόδου που χρησιμοποιήθηκε [2].



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της πηγής παραγωγής ακτίνων-Χ διπλής ανόδου.

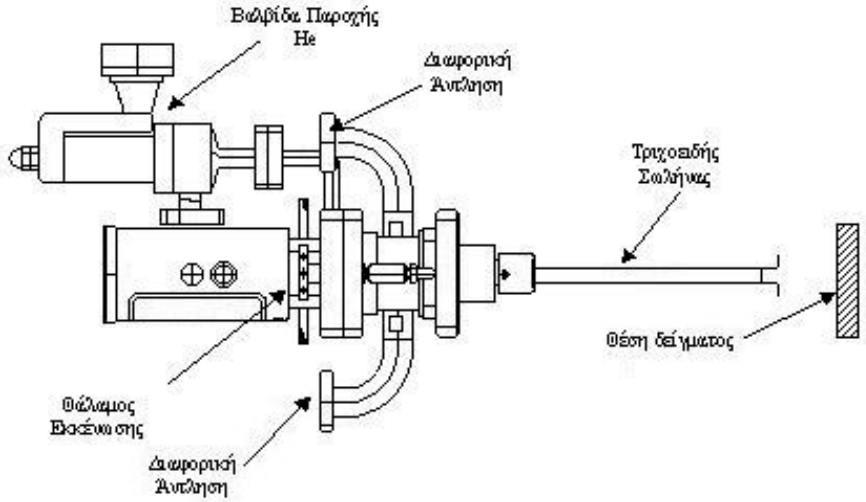
Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από χαλκό και καταλήγει σε δύο επίπεδες επιφάνειες που είναι καλυμμένες με υμένιο Mg και Al αντίστοιχα. Το πάχος των υμενίων είναι αρκετά μεγάλο ώστε να μην παράγεται παράλληλα με τις ακτινοβολίες AlKα και MgKα και ακτινοβολία CuLα από υλικό της ανόδου κάτω από το υμένιο. Απέναντι από κάθε μία από τις παραπάνω επιφάνειες βρίσκεται ένα νήμα σε ημικυκλικό σχήμα, το οποίο αποτελεί την κάθοδο και είναι κατά τέτοιο τρόπο τοποθετημένο, ώστε τα ηλεκτρόνια που παράγει να βομβαρδίζουν μόνο εκείνη την πλευρά της ανόδου που βρίσκεται πλησιέστερα στο κάθε νήμα. Έτσι, όταν θερμαίνεται το νήμα της καθόδου εκπέμπονται ηλεκτρόνια μεγάλης ενέργειας τα οποία επιταχύνονται και βομβαρδίζουν την άνοδο που βρίσκεται απέναντι του, η οποία βρίσκεται σε υψηλή τάση (10-15 kV). Οι μαλακές ακτίνες-Χ που παράγονται στην άνοδο περνούν μέσα από ένα παράθυρο το οποίο καλύπτεται από φύλλο αλουμινίου (~2 μm πάχος) για την προστασία του δείγματος και φτάνουν στο υπό μελέτη δείγμα. Εξαιτίας της μεγάλης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στην άνοδο κατά τη λειτουργία της, είναι απαραίτητη η ψύξη με συνεχή ροή νερού. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο άνοδοι, το δυναμικό που εφαρμόστηκε στην άνοδο ήταν 15 kV και το ρεύμα προσπίπτοντων ηλεκτρονίων 20 mA.

3.1.2 Πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας

Η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας στην τεχνική UPS, η σχηματική διάταξη της οποίας δίνεται στο σχήμα 3.5., αποτελείται από μια λάμπα εκκένωσης ευγενούς αέριου ηλίου (He), έναν αερόψυκτο θάλαμο εκκένωσης όπου παράγεται η υπεριώδης ακτινοβολία, έναν τριχοειδή σωλήνα χαλαζία που οδηγεί την ακτινοβολία προς την επιφάνεια του δείγματος, μία δοσομετρική βαλβίδα παροχής του ευγενούς αερίου καθώς και δύο γραμμές διαφορικής άντλησης της διάταξης. Η ακτινοβολία παράγεται ως εξής :

Αρχικά γίνεται βαθμιαία εισροή του ευγενούς αερίου (στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, He) στο χώρο εκκένωσης μέχρι να επιτευχθούν συνθήκες πίεσης της τάξης του 1 mbar. Στις συνθήκες αυτές πραγματοποιείται η εκκένωση εφαρμόζοντας υψηλή τάση ανάφλεξης της τάξης των 5kV στην άνοδο και αμέσως η πίεση του αερίου στο χώρο εκκένωσης μειώνεται και μπορεί να επαναρυθμιστεί η εισροή του αερίου ώστε να διατηρείται η εκκένωση. Η εφαρμοζόμενη τάση στη συνέχεια είναι αρκετά μικρότερη της τάσης ανάφλεξης, στα 600-700V. Σε συνθήκες λειτουργίας η πίεση στο θάλαμο εκκένωσης είναι περίπου 0.1 mbar. Η ομαλή μετάβαση της πίεσης από την τιμή αυτή στο θάλαμο εκκένωσης, στα ~5×10^{-10} mbar στον κυρίως θάλαμο του συστήματος που είναι τοποθετημένο το δείγμα, επιτυγχάνεται με σύστημα διαφορικής άντλησης δύο βαθμίδων (σχήμα 3.5). Η ακτινοβολία που παράγεται με αυτόν τον τρόπο έχει κύρια χαρακτηριστική γραμμή

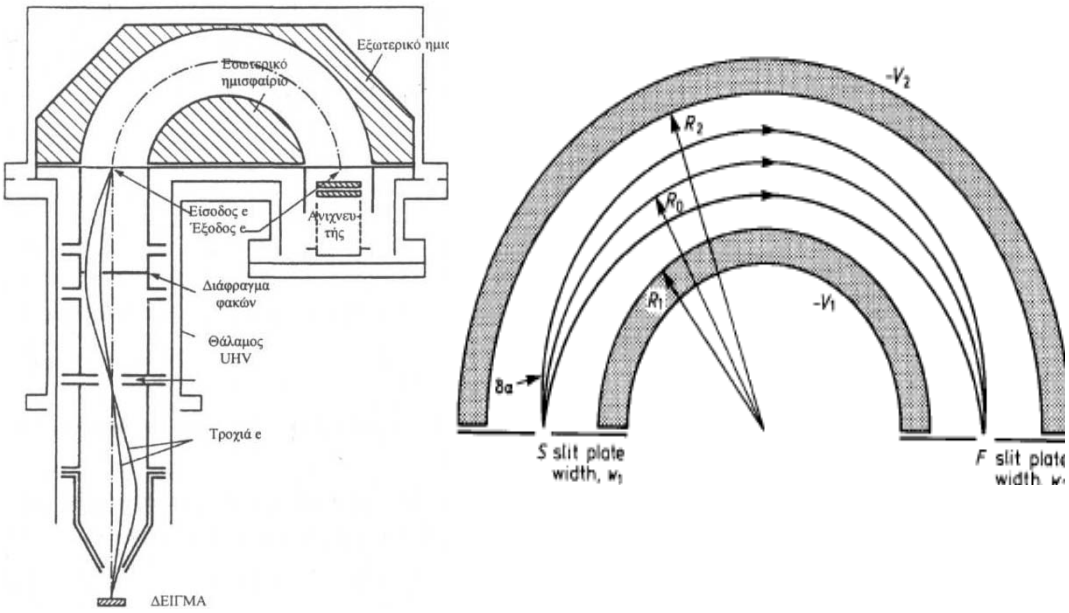
εκπομπής στα 21,2 eV (He I) με μια τυπική ροή της τάξης των10^{10} – 10^{11} φωτονίων ανά δευτερόλεπτο προς το δείγμα. Ρυθμίζοντας κατάλληλα την πίεση του He μπορεί να ενισχυθεί η συμμετοχή και μιας δεύτερης χαρακτηριστικής γραμμής στην ακτινοβολία στα 40,2 eV (He II). Σημειωτέον ότι δεν χρησιμοποιείται εδώ κάτι αντίστοιχο με το παράθυρο Al της τεχνικής XPS, λόγω του ότι δεν βρίσκεται υλικό με ικανοποιητικές ιδιότητες διαπερατότητας σε αυτήν την ενεργειακή περιοχή της ακτινοβολίας-UV [3].



Σχήμα 3.5: Πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας.

3.1.3 Αναλύτης ηλεκτρονίων

Ο αναλύτης ηλεκτρονίων που βρίσκεται στο σύστημα UHV είναι ένας ημισφαιρικός ομοκεντρικού τύπου (CHA) αναλύτης της εταιρείας SPECS (LH-10) απεικόνιση του οποίου δίνεται στο σχήμα 3.6 (αριστερά) [2].



Σχήμα 3.6: Απεικόνιση ημισφαιρικού αναλύτη ηλεκτρονίων. Αριστερά δίνεται το σύστημα συλλογής και καταγραφής των φωτοηλεκτρονίων και δεξιά δίνεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας του.

Το σύστημα του ημισφαιρικού αναλύτη αποτελείται από δύο ομόκεντρα ημισφαίρια, με ακτίνες R_1 και R_2 , που βρίσκονται σε δυναμικά $(-V_1)$ και $(-V_2)$ αντίστοιχα, με $V_2>V_1$ (σχήμα 3.6 δεξιά), ενώ στο μέσο της απόστασης μεταξύ των δύο ημισφαιρίων (σε ακτίνα R_0) υπάρχει ισοδυναμική επιφάνεια με δυναμικό V_0 . Τα δυναμικά συνδέονται μέσω των σχέσεων,

$$V_1 = V_0\left[3 - 2\cdot\left(\frac{R_0}{R_1}\right)\right] \qquad 3.1$$

$$V_2 = V_0\left[3 - 2\cdot\left(\frac{R_0}{R_1}\right)\right] \qquad 3.2$$

$$V_0 = K\cdot(V_1 - V_2) \qquad 3.3$$

όπου Κ σταθερά που εξαρτάται από την γεωμετρία του αναλύτη.

Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται με ενέργεια $E_P = e\cdot V_0$ (ενέργεια διέλευσης του αναλύτη) και εισέρχονται εφαπτομενικά υπό γωνία α στην σχισμή S , θα φτάσουν στη θέση F στην έξοδο του αναλύτη όπου βρίσκεται ο ανιχνευτής, διαμέσου της ισοδυναμικής επιφάνειας σύμφωνα με τη σχέση,

$$e\cdot\Delta V = e(V_2 - V_1) = E_P\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right) \qquad 3.4$$

υπό την επίδραση του δυναμικού *ΔV*. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται υπό διαφορετικές γωνίες *α±δα* με ενέργειες $E_P \pm \Delta E$ υπό την επίδραση του ίδιου δυναμικού θα εστιαστούν σε περιοχή εύρους *ΔR* στην έξοδο του αναλύτη. Το εύρος του *ΔE* καθορίζει την σχετική διακριτική ικανότητα του αναλύτη (ΔE_{an}) η οποία δίνεται από την σχέση,

$$\Delta E_{an} = \frac{W}{R_0} E_p \qquad 3.5$$

όπου *W* είναι το εύρος της σχισμής εξόδου του αναλύτη. Επιπλέον, στην είσοδο του αναλύτη υπάρχει σύστημα ηλεκτροστατικών φακών το οποίο έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

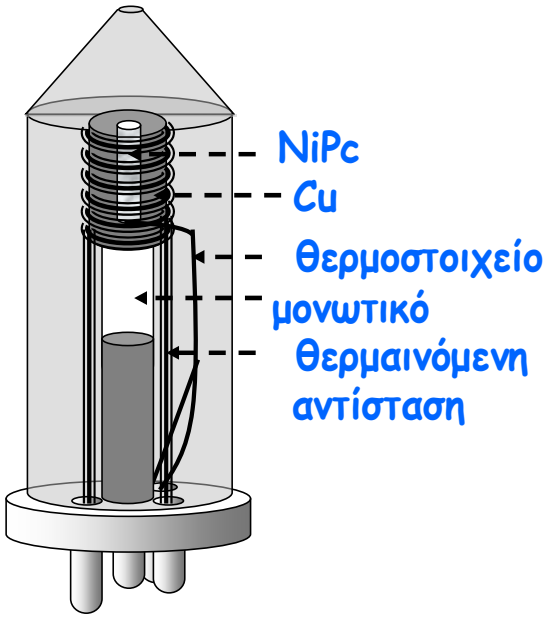
1. Συλλέγει ηλεκτρόνια που προέρχονται από μεγάλο εύρος γωνιών, άρα έχουμε μεγαλύτερη ροή ηλεκτρονίων στον αναλύτη.
2. Εστιάζει τα ηλεκτρόνια στην σχισμή εισόδου του αναλύτη.
3. Επιβραδύνει τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στον αναλύτη.
4. Μπορεί να μεγεθύνει την εικόνα του δείγματος μιας μικρής περιοχής που ακτινοβολείται. Είναι πολύ πιο εύκολο να εστιάσουμε σε μια μικρή περιοχή με τον αναλύτη παρά να χρησιμοποιήσουμε μια εστιασμένη δέσμη ακτίνων-Χ.

Τα ηλεκτρόνια που εστιάζονται τελικά στον ανιχνευτή παράγουν ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού τους, το οποίο πολλαπλασιάζεται και καταγράφεται σε ψηφιακή μορφή μέσω υπολογιστή. Ο αναλύτης λειτουργεί είτε με σταθερό λόγο επιβράδυνσης, οπότε τα ηλεκτρόνια όλων των ενεργειών επιβραδύνονται κατά το ίδιο ποσοστό πριν περάσουν από την σχισμή εισόδου και σε αυτή την περίπτωση, η διακριτική ικανότητα του αναλύτη μεταβάλλεται ανάλογα με την ενέργεια διέλευσης E_P σύμφωνα με την σχέση 3.5, είτε με σταθερή ενέργεια διέλευσης E_P, οπότε τα δυναμικά του αναλύτη διατηρούνται σταθερά και η διακριτική ικανότητα είναι σταθερή για όλες τις ενέργειες των φωτοηλεκτρονίων.

3.1.4 Πηγή εξάχνωσης οργανικού υλικού

Για εξάχνωση οργανικών υλικών τα οποία είναι σε μορφή σκόνης κατασκευάστηκε κατάλληλη πηγή, σχηματική περιγραφή της οποίας δίνεται παρακάτω (σχήμα 3.7). Το οργανικό υλικό, η φθαλοκυανίνη μετάλλου, τοποθετείται σε γυάλινο σωληνάκι διαμέτρου 2.5 mm το οποίο είναι τοποθετημένο μέσα σε χάλκινη θήκη. Η θήκη αυτή κλείνει με χάλκινο καπάκι το οποίο έχει στο κέντρο του μια οπή διαμέτρου 1.5 mm. Το σύστημα αυτό στηρίζεται σε μεταλλική βάση με την παρεμβολή ενός μονωτικού κυλινδρικού κεραμικού. Η βάση αυτή βιδώνει πάνω σε

φλάντζα με τέσσερεις ακροδέκτες. Στους δύο ακροδέκτες συνδέονται τα άκρα αντίστασης που περιβάλλουν το χάλκινο κομμάτι για την θέρμανση του υλικού που θέλουμε να εξαχνώσουμε και στους άλλους δύο ένα θερμοστοιχείο που ακουμπάει το ένα του άκρο πάνω στη γυάλινη θήκη που περιέχει το οργανικό υλικό. Ολόκληρη η κατασκευή περιβάλλεται από ένα μεταλλικό καπάκι που βιδώνει πάνω στην φλάντζα, η άκρη του οποίου έχει σχήμα κώνου με έκκεντρη οπή διαμέτρου 2.5 mm και με ανοίγματα κατά μήκος του κυρίως στελέχους για να αντλείται ο χώρος στο εσωτερικό. Η πηγή αυτή τοποθετείται σε οριζόντια θέση στον θάλαμο προπαρασκευής του συστήματος UHV και επιτρέπει την εξάχνωση οργανικών υλικών πάνω σε διάφορες επιφάνειες που απέχουν ~3 cm από την άκρη της πηγή και τη δημιουργία υμενίων με υψηλή καθαρότητα και ελεγχόμενο πάχος. Πριν από κάθε πείραμα γίνεται θέρμανση της πηγής για ~24h σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από τη θερμοκρασία εξάχνωσης του υλικού που περιέχει ώστε να γίνει απαερίωση. Οι φθαλοκυανίνες μετάλλων εξαχνώνονται σε θερμοκρασία ~400°C οπότε η απαερίωση γίνεται μέχρι τους 380°C και η πίεση στον θάλαμο όπου γίνονται οι αποθέσεις του οργανικού υλικού δεν ξεπερνάει τα $4x10^{-8}$ mbar. Το πάχος του οργανικού υμενίου που σχηματίζεται είναι ανάλογο του χρόνου της απόθεσης, διατηρώντας το ρεύμα και την τάση τροφοδοσίας της πηγής σταθερά, αφού προηγουμένως έχει γίνει κατάλληλη βαθμονόμηση της πηγής εξάχνωσης.



Σχήμα 3.7: Πηγή εξάχνωσης οργανικού υλικού.

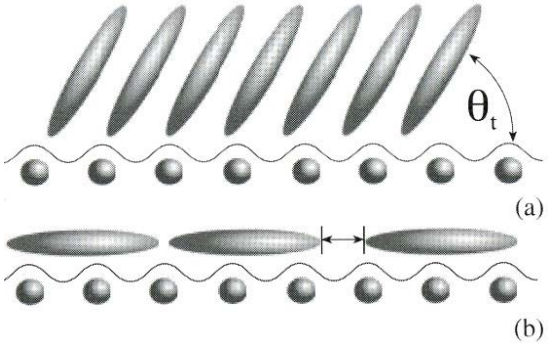
3.2 Προσδιορισμός του πάχους οργανικού υμενίου

Στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης ενός υμενίου ο μηχανισμός που ακολουθείται καθορίζεται από τις ατομικές διεργασίες που συμβαίνουν, όπως είναι η διάχυση, προσρόφηση, συμπύκνωση, επανεξάχνωση, πυρηνοποίηση και αμοιβαία διάχυση των ατόμων του υλικού που αποτίθεται στο υπόστρωμα και αυτών του υποστρώματος προς το απόθεμα (σχήμα 3.8). Γενικά αναφέρονται τρεις μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίων οι οποίοι είναι οι εξής :

1. Frank-van-der-Merwe: ανάπτυξη του υμενίου σε διαδοχικά στρώματα (layer-by-layer).
2. Stranski-Krastanov: μετά το πρώτο μονόστρωμα σχηματίζονται τρισδιάστατοι κρυσταλλίτες.
3. Vollmer-Weber: ανάπτυξη του υμενίου σε τρισδιάστατους κρυσταλλίτες που σχηματίζονται από τις πρώτες αποθέσεις.

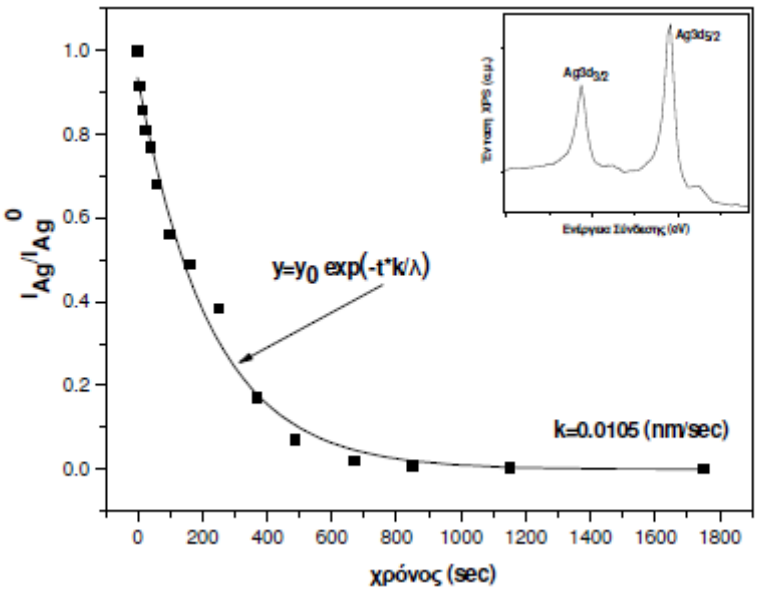
Ωστόσο, στην περίπτωση των οργανικών υμενίων υπάρχουν κάποιες διαφορές σε σύγκριση με την ανάπτυξη των ατομικών συστημάτων. Στα μοριακά συστήματα υπάρχουν εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας (προσανατολισμού και δονήσεων) οι οποίοι επηρεάζουν τόσο τη διάταξη του μορίου η οποία μπορεί να αλλάζει με την αύξηση του πάχους του υμενίου από κατακόρυφη (standing-up) σε οριζόντια κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος (lying-down) ή/και αντίστροφα, όσο και το είδος της αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα. Επίσης στην περίπτωση των οργανικών μορίων οι επιφανειακές ενέργειες είναι πιο ασθενείς από αυτές στα ατομικά συστήματα, καθώς δεν υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί στην επιφάνεια των υμενίων, ενώ οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι τύπου van-der-Waals επομένως ιδιαίτερα ασθενείς. Τέλος, το μέγεθος των οργανικών μορίων και των αντίστοιχων μοναδιαίων κυψελίδων είναι μεγαλύτερο από αυτό ενός τυπικού ανόργανου συστήματος οδηγώντας σε περισσότερες διαταραγμένες περιοχές λόγω μεταβάσεων ή αλλαγής προσανατολισμού των μορίων (σχήμα 3.9) [4].

Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση των ατομικών διεργασιών που σχετίζονται με την ανάπτυξη υμενίων σε στερεά υποστρώματα.



Σχήμα 3.9: (a) Οι βαθμοί ελευθερίας προσανατολισμού δημιουργούν προσανατολισμένες περιοχές (πρόσθετες πηγές διαταραχών) στο οργανικό μόριο. (b) Τα οργανικά μόρια είναι μεγαλύτερα από τη μοναδιαία κυψελίδα του ανόργανου υποστρώματος οδηγώντας σε περισσότερες διαταραγμένες περιοχές

Ο προσδιορισμός του πάχους του οργανικού υμενίου (έστω φθαλοκυανίνη νικελίου, NiPc) κατά τις διαδοχικές αποθέσεις του πάνω σε ένα υπόστρωμα (π.χ. ITO), γίνεται από τη μεταβολή (αύξηση) της έντασης κάποιας χαρακτηριστικής κορυφής XPS του αποθέματος (συνήθως χρησιμοποιείται η κορυφή του C1s όταν δεν υπάρχει άνθρακας στο υπόστρωμα) ή τη μείωση της έντασης κάποιας χαρακτηριστικής κορυφής XPS του υποστρώματος (έστω της In3d) λόγω αύξησης της κάλυψης από οργανικό υλικό, σε συνάρτηση με τον συνολικό χρόνο των αποθέσεων. Πιο αναλυτικά, εκφράζουμε τους λόγους I_{C1s}/I_{C1s}^{∞} και I_{In3d}/I_{In3d}^{0} , όπου I_{C1s} και I_{In3d} είναι οι εντάσεις των κορυφών C1s και In3d μετά από κάθε απόθεση, όπως προκύπτουν από τα φάσματα, ενώ I_{C1s}^{∞} και I_{In3d}^{0} είναι οι εντάσεις των κορυφών XPS για το παχύ οργανικό υμένιο και το καθαρό υπόστρωμα αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου των αποθέσεων (με αρχή μέτρησης την πρώτη απόθεση). Για παράδειγμα, στο σχήμα 3.10 δείχνει τη μεταβολή της έντασης της κορυφής XPS του Ag3d του υποστρώματος (η μορφή της συνολικής κορυφής φαίνεται στο ένθετο του ίδιου σχήματος) ως συνάρτηση του χρόνου των αποθέσεων, για την απόθεση NiPc σε υπόστρωμα ITO [5].



Σχήμα 3.10: Μεταβολή της έντασης της κορυφής XPS του Ag3d του υποστρώματος σε συνάρτηση με τον χρόνο των αποθέσεων NiPc.

Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα τα πειραματικά σημεία μπορούν να προσαρμοστούν με μια εκθετική συνάρτηση της μορφής:

$$y = y_0 exp^{-kt/\lambda} \qquad 3.6$$

και με κατάλληλο λογισμικό να υπολογιστούν οι τιμές των παραμέτρων y_0 και k. Το λ είναι το μήκος εξασθένησης των ηλεκτρονίων Ag3d που διέρχονται μέσα από το οργανικό υμένιο και μπορεί να προσδιοριστεί για τα οργανικά μόρια από τη σχέση 2.4 που παρουσιάστηκε στο 2^0 κεφάλαιο. Έτσι στη περίπτωσή μας θεωρώντας ότι στα πρώτα στάδια των αποθέσεων το οργανικό υμένιο αναπτύσσεται σε στρώματα (μηχανισμός Frank- van-der-Merwe), ο λόγος που δίνει τη μείωση της έντασης του σήματος από το υπόστρωμα θα εξαρτάται από το πάχος του οργανικού υμενίου d και από το μήκος εξασθένησης λ των ηλεκτρονίων In3d που διέρχονται μέσα από το οργανικό υμένιο. Τα παραπάνω εκφράζονται με τη σχέση,

$$I_{In3d}/I^0_{In3d} = exp^{-d/\lambda_{In3d}} \qquad 3.7$$

η οποία έχει την ίδια μορφή με τη σχέση 3.6 για y_0=1. Από την αντιστοίχιση των δύο αυτών σχέσεων μπορούμε να υπολογίσουμε το ισοδύναμο πάχος του υμενίου NiPc μετά από κάθε στάδιο απόθεσης σαν συνάρτηση του χρόνου, από τη σχέση $d=kt$ (σε nm). Επίσης από βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το μονόστρωμα (monolayer, ML) των φθαλοκυανινών μετάλλων αντιστοιχεί σε πάχος ~3.5 Å =0.35 nm οπότε το πάχος d μπορεί να εκφραστεί σε μονοστρώματα. Για την απόθεση NiPc πάνω σε πολυκρυσταλλικό άργυρο μια τυπική τιμή του k ήταν 0.0105 nm/sec [5].

3.3 Αναφορές

[1] D. Briggs, J. T. Grant, Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, IMPublications (2003).
[2] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, 1st ed., John Wiley & Sons, N.Y (1992).
[3] H. Luth, “Surfaces and Interfaces of Solid Materials” Eds. Springer, (1997) Berlin
[4] W. Brutting, Physics of Organic Semiconductors, Wiley-VCH (2005).
[5] Φ. Πετράκη, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών (2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

I. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ITO-PET
II. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ NiPc/ITO-PET

I. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ITO-PET

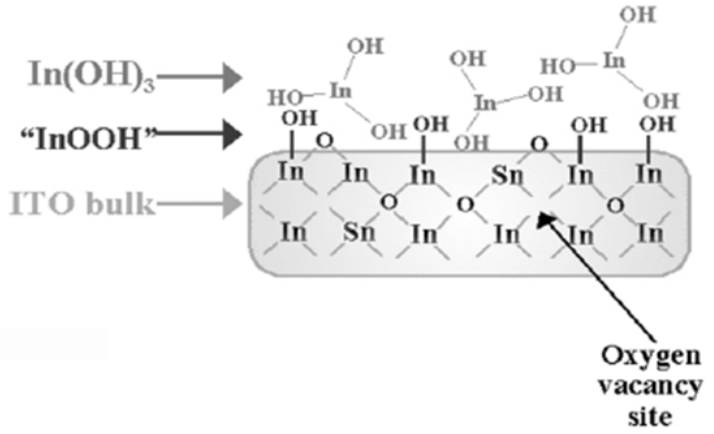
4.1 Οξείδιο Ινδίου Κασσιτέρου πάνω σε γυαλί (ITO-glass)

Το ITO είναι ένα μεικτό οξείδιο με αναλογία In_2O_3: SnO_2 (90:10 % κατά βάρος) το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σαν ηλεκτρόδιο αλλά και σαν υπόστρωμα σε πολυάριθμες ηλεκτρονικές διατάξεις όπως ηλεκτροχρωμικές οθόνες, οθόνες πλάσματος, αισθητήρες αερίων και βιοαισθητήρες, φωτοεκπομπές δίοδοι οργανικών υλικών (OLEDs), ηλιακά και φωτοβολταϊκά στοιχεία, οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFETs), σε καθρέφτες σαν επικαλυπτικό στρώμα για την αντανάκλαση της θερμότητας, σε ηλεκτρονικούς πίνακες αφής και σε πολλές άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Η ευρεία εφαρμογή του ITO στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών διατάξεων οφείλεται στις αξιόλογες ιδιότητες αυτού του οξειδίου. Το ITO είναι ένας εκφυλισμένος ημιαγωγός με προσμίξεις τύπου-n και με ενεργειακό χάσμα 3.3 - 4.3 eV, το οποίο μεταβάλλεται ανάλογα με το ποσοστό του κασσιτέρου κατά τη σύνθεσή του. Παρουσιάζει εξαιρετική διαπερατότητα στο ορατό και το εγγύς υπέρυθρο μέρος του οπτικού φάσματος, για τον λόγο αυτό αποτελεί και το διαπερατό στο φως ηλεκτρόδιο στις περισσότερες διατάξεις όπου εφαρμόζεται. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι αρκετά υψηλή (10-10^3 S/cm) σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ παρουσιάζει μέγιστη συγκέντρωση φορέων φορτίου της τάξης των $10^{21}/cm^3$ [1] και έχει μικρή ηλεκτρική ειδική αντίσταση. Διαφανή αγώγιμα υμένια ITO παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους (reactive electron beam evaporation, DC magnetron sputtering, evaporation, reactive thermal deposition, spray pyrolysis, laser ablation and sol-gel process) με πιο αποτελεσματική αυτή της απόθεσης από χημικό διάλυμα (sol-gel) για την παραγωγή δειγμάτων σε επιθυμητά σχήματα, με τη δυνατότητα ελέγχου του βαθμού προσθήκης προσμίξεων (doping level), της συγκέντρωσης του διαλύματος και της ομοιογένειάς του, χωρίς τη χρήση ακριβών και σύνθετων οργάνων σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Ωστόσο, ο τρόπος παρασκευής επηρεάζει τόσο τη σύσταση όσο και τη μορφολογία της επιφάνειας του ITO, με αποτέλεσμα να ποικίλουν οι ιδιότητες των υμενίων που προκύπτουν άρα και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων συσκευών, όπου αυτά εφαρμόζονται.

Στο σχήμα 4.1 δίνεται η κάθετη τομή της επιφάνειας του ITO, όπου φαίνεται ότι τα άτομα του Ινδίου (In) βρίσκονται στο εσωτερικό του υλικού (bulk) με τη μορφή οξειδίων (In_2O_3), ενώ τα άτομα του Κασσιτέρου (Sn) εισάγονται σαν υποκαταστάτες στο πλέγμα. Επιπλέον, υπάρχουν κενές θέσεις ατόμων οξυγόνου (O) οι οποίες μαζί

με τα άτομα του Sn που αποτελούν δότες ηλεκτρονίων, συντελούν στη δημιουργία ενεργειακών επιπέδων αυξάνοντας την πυκνότητα καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi, προσδίδοντας έτσι στο ITO "μεταλλική" συμπεριφορά. Στην επιφάνεια του ITO υπάρχουν υδροξείδια του In ($In(OH)_3$ και InOOH) λόγω της έκθεσής του στην ατμόσφαιρα [2].

Το ITO εφαρμόζεται ευρέως ως το διαπερατό στο φως ηλεκτρόδιο σε οργανικές οπτικές διατάξεις όπου το οργανικό υμένιο αποτίθεται στην επιφάνειά του, οπότε οι ιδιότητες της διεπιφάνειας άρα και της διάταξης αναμένεται να επηρεάζονται σημαντικά από τις ιδιότητες του ITO. Μελέτες διατάξεων OLED και PV έχουν δείξει ότι η πολική υδρόφιλη επιφάνεια του ITO είναι συχνά χημικά ασύμβατη με τα μη πολικά οργανικά μόρια. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις η επιφανειακή τραχύτητα του ITO οδηγεί σε τοπικά αυξημένα ηλεκτρικά πεδία που προκαλούν βραχυκυκλώματα στις συσκευές, ενώ συχνά παρατηρείται και διάχυση ατόμων οξυγόνου ή και ινδίου από το πλέγμα του ITO προς τα οργανικά μόρια [3]. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες της διεπιφάνειας έχει και η τιμή του έργου εξόδου (φ_s) του ITO, η οποία και επηρεάζεται τόσο από τον τρόπο παρασκευής του υμενίου όσο και από τις διάφορες επεξεργασίες που μπορούν να γίνουν στην επιφάνεια του. Αναφέρεται ότι το έργο εξόδου του ITO κυμαίνεται μεταξύ 4.2 και 4.8 eV ανάλογα με τις κατεργασίες [4]. Γενικά η τιμή του έργου εξόδου υμενίων ITO καθορίζεται από δύο βασικούς παράγοντες : (i) τις ακαθαρσίες από την ατμόσφαιρα (κυρίως τον άνθρακα) και (ii) τον λόγο O/In (συγκέντρωση οξυγόνου) στην επιφάνεια του ITO, ενώ ο ρόλος του λόγου In/Sn (συγκέντρωση κασσιτέρου) δεν έχει αποσαφηνιστεί. Η αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου από την έκθεσή του στην ατμόσφαιρα ή σε περιβάλλον πλάσματος οξυγόνου οδηγεί στην αύξηση του έργου εξόδου (αναφέρεται μεταβολή από 4.5 eV στα 4.8 eV). Με ιοντοβολή με Ar^+ απομακρύνεται ποσότητα άνθρακα αλλά και μέρος του οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ελάττωση του λόγου O/In στην επιφάνεια και τη μείωση του έργου εξόδου (αναφέρεται μεταβολή από 4.5 eV στα 4.3 eV) [4]. Η απομάκρυνση των ακαθαρσιών φαίνεται να είναι και ο κύριος λόγος αύξησης του έργου εξόδου στην περίπτωση κατεργασίας με UV-όζον (4.75 eV), ενώ η θέρμανση δεν προκαλεί σημαντική μεταβολή στο έργο εξόδου (4.48 eV για θέρμανση στους 300 ^oC) [4]. Η βελτίωση της διαβροχής του ITO από τα οργανικά υλικά, η αύξηση του έργου εξόδου της επιφάνειάς του και η βελτίωση των φραγμάτων έγχυσης φορέων επιτυγχάνονται επίσης και με κατεργασία της επιφάνειας του ITO με οξέα, βάσεις, αλλά και με την τροποποίησή της με κατάλληλα οργανικά μόρια ή ανόργανα υλικά [1, 4, 5]. Υπάρχουν επίσης πολλές αναφορές σε μελέτες με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων των ιδιοτήτων των διεπιφανειών που σχηματίζονται με την απόθεση υμενίων οργανικών υλικών πάνω στην επιφάνεια του ITO. Πολλές από αυτές τις διεπιφάνειες ήδη χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική σε ηλιακά και φωτοβολταϊκά στοιχεία όπως και σε φωτοεκπομπές διόδους οργανικών [6-9].



Σχήμα 4.1: Σχηματικό μοντέλο της κάθετης τομής της επιφάνειας του ITO.

4.2 Οξείδιο Ινδίου Κασσιτέρου πάνω σε πλαστικό υπόστρωμα polyethylene terephthalate (PET)

Από τη στιγμή που οι οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED) βρήκαν εφαρμογή σε επίπεδες οθόνες (Flat Panel Display-FPD), αρκετές καινοτομίες που βασίζονται στα OLED αναπτύχθηκαν, όπως διάφανα OLED (TOLED) [10,11], stack OLED (SOLED) [12], και εύκαμπτα OLED (Flexible OLED-FOLED) [13,14]. Η παραγωγή OLED σε εφαρμογές που θα μπορούν να μην είναι απλώς επίπεδες αλλά θα είναι δυνατόν να κάμπτονται είναι βασικής σημασίας καθώς θα δίνεται η δυνατότητα να ενσωματωθεί αυτή η τεχνολογία σε μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών που τα άκαμπτα OLED δεν μπορούν. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των FOLEDs που χρησιμοποιούν πλαστικά υποστρώματα είναι ότι είναι ελαφρύτερα και λεπτότερα από τα OLEDs με υπόστρωμα γυαλιού και ακόμα ότι είναι εύκαμπτα και ανθεκτικότερα σε μηχανικές καταπονήσεις.

Το ITO όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε διάφορες διατάξεις. Η πλειονότητα όμως αυτών αποτελείται από ITO που έχει αποτεθεί πάνω σε γυαλί. Η ανάγκη για εφαρμογές που χρειάζεται οι ηλεκτρικές διατάξεις να είναι εύκαμπτες οδήγησε στο να αναζητηθούν άλλα υποστρώματα για την απόθεση του ITO και το υπόστρωμα από PET (polyethylene terephthalate) φαίνεται να προτιμάται [15,16].

Οι βασικότεροι τρόποι με τους οποίους αποτίθεται πάνω στο PET το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου είναι με dc magnetron sputtering [17], RF magnetron sputtering [18], pulsed laser deposition (PLD) [19]. Οι τρόποι παρασκευής του ITO-PET είναι οι ίδιοι με αυτούς του ITO-Glass με τη μόνη διαφορά ότι το ITO-PET δεν αντέχει σε

υψηλές θερμοκρασίες κατά την παρασκευή του καθώς πάνω από τους 100 ^{o}C το PET αρχίζει να εμφανίζει ανισότροπο ζάρωμα που προκαλεί ρωγμές στο ITO μειώνοντας την απόδοσή του[20]. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι συνθήκες παρασκευής έχουν βασικό ρόλο στις ιδιότητες του ITO τόσο στην ωμική αντίσταση που εμφανίζει όσο και στην διαπερατότητα στο ορατό αλλά και στις κενές θέσεις του οξυγόνου, ενώ επηρεάζεται η τραχύτητα της επιφάνειας. Είναι γνωστό ότι το ITO κατά τη παρασκευή του με sputtering με υψηλή μερική πίεση υδρατμών εμφανίζει άμορφη δομή, ενώ αν η μερική πίεση των υδρατμών είναι χαμηλή τότε εμφανίζει πολυκρυσταλλική δομή [21].

Παρόλο που τα flexible OLED έχουν πολλά πλεονεκτήματα, υπάρχουν αρκετά προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν καθώς θα πρέπει να αυξηθεί η απόδοση και σταθερότητα των διατάξεων αυτών. Η επεξεργασία του υποστρώματος με διάφορες μεθόδους είναι σε θέση να βοηθήσει προς τον σκοπό αυτό. Η χημική επεξεργασία [22], η οξείδωση της επιφάνειας του ITO με πλάσμα O_2 [23] ή με UV ozone [24], ή και με συνδυασμό τους [25] είναι τρόποι επεξεργασίας της επιφάνειας του ITO που αυξάνουν το έργο εξόδου και μειώνουν το ενεργειακό φράγμα έγχυσης οπών με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση των ηλεκτρονικών διατάξεων που το χρησιμοποιούν ως ηλεκτρόδιο ανόδου.

Η ευκολία με την οποία εγχέονται οπές από το ηλεκτρόδιο είναι κρίσιμη παράμετρος για την απόδοση της ηλεκτρονικής διάταξης και εξαρτάται από το έργο εξόδου της ανόδου. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί τιμές για το έργο εξόδου του οξειδίου ινδίου κασσιτέρου που κυμαίνονται από 4.1 έως και 5.5 eV [26,27]. Η διακύμανση αυτή στις τιμές του έργου εξόδου του ITO είναι γνωστή και συμβαίνει και σε άλλα ημιαγώγιμα μεταλλικά οξείδια που δείχνει ότι το έργο εξόδου είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στην κατάσταση της επιφάνειας.

4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με μελέτες Sputtering με ιόντα Ar^+ και χημικές επεξεργασίες

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για να βελτιωθεί η απόδοση του ITO ως ανόδου με τη χρήση διάφορων χημικών κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς είναι ο πιο εύκολος και πιο οικονομικός τρόπος για την τροποποίηση της επιφάνειας του ITO και για αυτό αρκετές διαφορετικές χημικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί. Γενικά έχουν χρησιμοποιηθεί ανόργανα οξέα και βάσεις καθώς και οργανικές βάσεις [28] με αρκετούς συνδυασμούς ενώ έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι και μηχανική επεξεργασία της επιφάνειας.

Επειδή το ITO πάνω σε γυαλί είναι πολύ διαδεδομένο οι πρώτες, και οι περισσότερες, απόπειρες για την τροποποίηση της επιφάνειας με χημικά έχουν γίνει σε αυτό, και ελάχιστες είναι οι προσπάθειες της χημικές επεξεργασίας του ITO πάνω σε PET. Έτσι στην συνέχεια θα δούμε τις επιδράσεις που έχει η χημική

επεξεργασία του ITO-PET με ισοπροπανόλη, H_2O_2 και NH_4OH και θα γίνει σύγκριση με τις αντίστοιχες επεξεργασίες σε ITO-glass.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι διάφορες χημικές επεξεργασίες που έχουν γίνει σε ITO-glass και τα αποτελέσματα που έχουν στη μεταβολή του έργου εξόδου, θα δούμε τα αποτελέσματά μας από την χημική επεξεργασία που κάναμε σε ITO-PET και θα ακολουθήσει σύγκριση.

Piranha treatment (NaOH, H_2SO_4:H_2O_2 4:1) [29]

Η επεξεργασία αυτή δίνει έργο εξόδου με μέτρηση UPS ϕ_s=4.6 eV περίπου ίδιο με το καθαρό ITO. Η εργασία αυτή δείχνει ότι παρόλο η ατομική συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια έχει αυξηθεί, δεν σημειώθηκε και ταυτόχρονη αύξηση και στο έργο εξόδου του ITO.

RCA treatment (NH_4OH: H_2O_2: H_2O, 1:1:5) [29, 30]

Στην εργασία [29] περιγράφονται οι επεξεργασίες που έγιναν σε ITO-glass. Η επεξεργασία με RCA δεν συνοδεύτηκε με κάποια αξιόλογη αύξηση του έργου εξόδου. Στην δεύτερη εργασία [30] πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από επεξεργασίες από μηχανικό τρίψιμο, χημική επεξεργασία με RCA , με HNO_3 και HCl και με πλάσμα αργού ή οξυγόνου. Η επεξεργασία με RCA που μας ενδιαφέρει έδειξε ότι μάλλον μείωσε το έργο εξόδου από 4.5 σε 4.35 eV. Η αβεβαιότητα στην τεχνική UPS με την οποία έγιναν οι μετρήσεις είναι ±0.1 eV οπότε αυτά τα αποτελέσματα ουσιαστικά λένε ότι το έργο εξόδου του ITO/Glass με RCA δεν αυξάνεται αλλά ίσως και να σημειώσει ελαφρά μείωση. Επίσης, από τα αποτελέσματα φαίνεται οι χημικές επεξεργασίες δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην απομάκρυνση του επιφανειακού άνθρακα. Οι συγγραφείς καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η αποδοτικότερη επεξεργασία είναι με πλάσμα οξυγόνου.

KOH, trichloroethylene, acetone, and methanol [31]

Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται επαρκώς στην εργασία. Το έργο εξόδου του ITO/Glass μετρήθηκε με την μέθοδο Kelvin-Probe που δίνει τιμές μεγαλύτερες κατά 0.5 eV σε σχέση με τις μετρήσεις UPS. Το καθαρό ITO μετρήθηκε ίσο με περίπου 5.0 eV ενώ μετά την χρήση της βάσης φαίνεται να μειώνεται κατά 0.5 eV. Μόνο με την επεξεργασία με πλάσμα οξυγόνου το έργο εξόδου αυξήθηκε. Σε αυτή την μελέτη αναφέρουν ότι το ITO έχει την τάση να δεσμεύει τον άνθρακα και ότι ο άνθρακας έχει μεγάλο ρόλο στο να μειώνει το έργο εξόδου. Επίσης, δεν βρέθηκε ότι με την χημική επεξεργασία ή με το πλάσμα αυξήθηκαν ιδιαίτερα οι συγκεντρώσεις των ειδών –OH πάνω στην επιφάνεια, απεναντίας τα δεδομένα δείχνουν ότι στην επιφάνεια υπάρχουν προσροφημένες υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα και υδρογονανθράκων. Τελικά, συμπεραίνουν ότι αφού η επιφανειακή συγκέντρωση του C που μετρήθηκε με XPS είναι 20% και περισσότερο, είναι πολύ πιθανό οι χημικές τροποποιήσεις του ITO και οι οποίες είναι υπεύθυνες για την μεταβολή του

έργου εξόδου να γίνονται στα ανθρακικά υπερστρώματα και όχι στο μεταλλικό οξείδιο.

Isopropanol-Methanol [32]

Ο Seki και οι συνεργάτες του [32], πραγματοποίησαν μετρήσεις με UPS σε δείγματα ITO/Glass αφού είχαν υποστεί χημική επεξεργασία με ισοπροπανόλη και ακετόνη. Οι οργανικές βάσεις δεν βοήθησαν να απομακρυνθεί ο άνθρακας και η ατομική συγκέντρωσή του παρέμεινε περίπου στα 19%, ενώ το έργο εξόδου μειώθηκε κατά 0.2 eV. Η επεξεργασία του υποστρώματος με UV-ozone απομάκρυνε ένα σημαντικό ποσοστό από τον άνθρακα ,που πήγε στο 8.5%, και παράλληλα αυξήθηκε το έργο εξόδου στα 4.75 eV.

Στην εργασία του Osada και των συνεργατών του [33] έγιναν χημικές επεξεργασίες σε δείγματα ITO-Glass από τρεις διαφορετικούς προμηθευτές. Στην επεξεργασία με ισοπροπανόλη και ακετόνη και στα τρία δείγματα το έργο εξόδου βρέθηκε να είναι 4.4-4.5 eV. Αν χρησιμοποιηθεί RCA τότε το έργου εξόδου υπολογίστηκε να είναι 4.7-4.8 eV, ενώ με το sputtering με ιόντα Ne έδειξε να μειώνει το έργο εξόδου στα 4.0-4.1 eV. Δεν αναφέρεται ωστόσο το έργο εξόδου πριν τις χημικές επεξεργασίες ώστε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα για την μείωση ή όχι του έργου εξόδου, αλλά αυτό που μπορούμε να συμπεράνουμε είναι ότι το sputtering μειώνει την ατομική συγκέντρωση του οξυγόνου και μειώνεται έτσι το έργο εξόδου, ενώ η χημική επεξεργασία με RCA είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος.

Ιοντοβολή με Ar^+

Σύμφωνα με την εργασία [32] το sputtering με ιόντα αργού βοήθησε στην απομάκρυνση του επιφανειακού άνθρακα ωστόσο, το έργο εξόδου μειώθηκε στα 4.3 eV. Ο λόγος O/In μειώθηκε ενώ ο λόγος In/Sn αυξήθηκε οπότε η μείωση στο έργο εξόδου ίσως να οφείλεται στην επιλεκτική απομάκρυνση του οξυγόνου από το ITO-Glass που προκαλεί το sputtering. Το κυριότερο συμπέρασμα από την εργασία είναι ότι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το έργο εξόδου είναι: η έλλειψη σε O > η απομάκρυνση του C > η συγκέντρωση σε Sn. Άρα, η ιοντοβολή με Ar^+ μείωσε όχι μόνο τον C αλλά και το O από την επιφάνεια του ITO μειώνοντας το έργο εξόδου ενώ η επεξεργασία με UV-ozone απομάκρυνε κάποιο ποσοστό του C χωρίς να πειράξει με άλλο τρόπο την επιφάνεια του ITO και παρατηρήθηκε αύξηση στο έργο εξόδου.

Στην εργασία του Milliron et al [34] αναφέρεται σε δείγματα ITO-Glass που υποβλήθηκαν σε ιοντοβολή με Ar^+ και σε πλάσμα οξυγόνου. Μετά τον βομβαρδισμό με ιόντα αργού οι μετρήσεις με XPS και UPS έδειξαν ότι το έργο εξόδου ήταν ίσο με 4.2 eV, σχεδόν αμετάβλητο σε σχέση με το ITO που δεν έχει δεχτεί κάποια επεξεργασία (4.1 eV). Αντίθετα, κατά την επεξεργασία του δείγματος με πλάσμα οξυγόνου το έργο εξόδου αυξήθηκε έως την τιμή 4.7 eV. Παρατήρησαν ότι οι λόγοι

In/Sn στις επεξεργασίες που έκαναν δεν μεταβλήθηκαν αλλά σχηματίστηκαν νέα είδη οξυγόνου στην επιφάνεια του ITO που αυτά επιδρούν στην αύξηση του έργου εξόδου κατά 0.6 eV και ο μηχανισμός που προτείνουν είναι ότι οι δεσμοί Sn-OH στην επιφάνεια οξειδώνονται σε Sn-O˙ που μεταβάλουν τις ιδιότητες της επιφάνειας του ITO καθώς αυξάνεται το επιφανειακό δίπολο και έτσι αυξάνεται το έργο εξόδου.

Τέλος, στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές που υποστηρίζουν ότι η ηλεκτρική αντίσταση του ITO-PET είναι μεγαλύτερη από αυτή του γυαλιού [35]. Ακόμα οι G.Park και J.Kwon αναφέρουν ότι το ITO-PET είναι πιο ευαίσθητο από το ITO-Glass στις εξωτερικές συνθήκες αν αφεθεί εκτεθειμένο και αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας και η ηλεκτρική αντίσταση [36]. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η επεξεργασία του ITO, που έχει αποτεθεί πάνω σε γυαλί ή PET, με πλάσμα οξυγόνου δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα όσο αφορά το έργο εξόδου. Παρόλα αυτά η γήρανση του ITO είναι καθοριστικής σημασίας παράγοντας καθώς μετά από κάμποσες ώρες η επιφάνεια του ITO μολύνεται πάλι από ακαθαρσίες άνθρακα ακόμα και σε υπερυψηλό κενό, με αποτέλεσμα η επεξεργασία με πλάσμα οξυγόνου, που απομάκρυνε τον C, να αναιρείται και το έργο εξόδου να επανέρχεται στις προηγούμενες τιμές [37].

4.4 Μελέτη της επιφάνειας ITO-PET με χημικές και άλλες επεξεργασίες

4.4.1 Εισαγωγή

Όπως έχει λεχθεί και προηγουμένως η επιφάνεια του ITO-PET είναι μείζονος σημασίας όσο αφορά τη συμπεριφορά σε μια διεπιφάνεια με οργανικό ημιαγωγό. Το έργο εξόδου του ITO-PET είναι το βασικότερο μέγεθος που καθορίζει την καλύτερη συμπεριφορά της διεπιφάνειας σε μια πιθανή ηλεκτρονική διάταξη. Οπότε, η προσπάθεια για αύξηση του έργου εξόδου του ITO, μετέπειτα της παραγωγής του και πρότερα της εναπόθεσης του οργανικού ημιαγωγού, είναι αρκετά σημαντική διαδικασία αλλά όμως θα πρέπει να χρησιμοποιούνται τρόποι που θα είναι απλοί, φτηνοί, αρκετά αποτελεσματικοί και επαναλαμβανόμενοι.

Είδαμε από τα προηγούμενα ότι κάποιες χημικές επεξεργασίες πάνω σε ITO-glass έδειξαν θετικά αποτελέσματα με αύξηση του έργου εξόδου κατά 0.5 eV, ενώ άλλες να παρουσιάζουν αρνητική ή και καθόλου συμβολή στη μεταβολή του. Το πιο σημαντικό μέρος από αυτές τις μελέτες επικεντρώνεται βέβαια στην επίδραση που έχουνε οι χημικές ουσίες στην επιφάνεια του ITO-glass με αποτέλεσμα τα σημειώνεται μια μεταβολή στο έργο εξόδου, αλλά εξίσου σημαντικό, και ίσως περισσότερο, είναι να δοθεί μια ικανοποιητική απάντηση για το ποιος είναι ο μηχανισμός που οδηγεί στην παρατηρούμενη μεταβολή ή όχι του έργου εξόδου.

4.4.2 Πειραματική διαδικασία

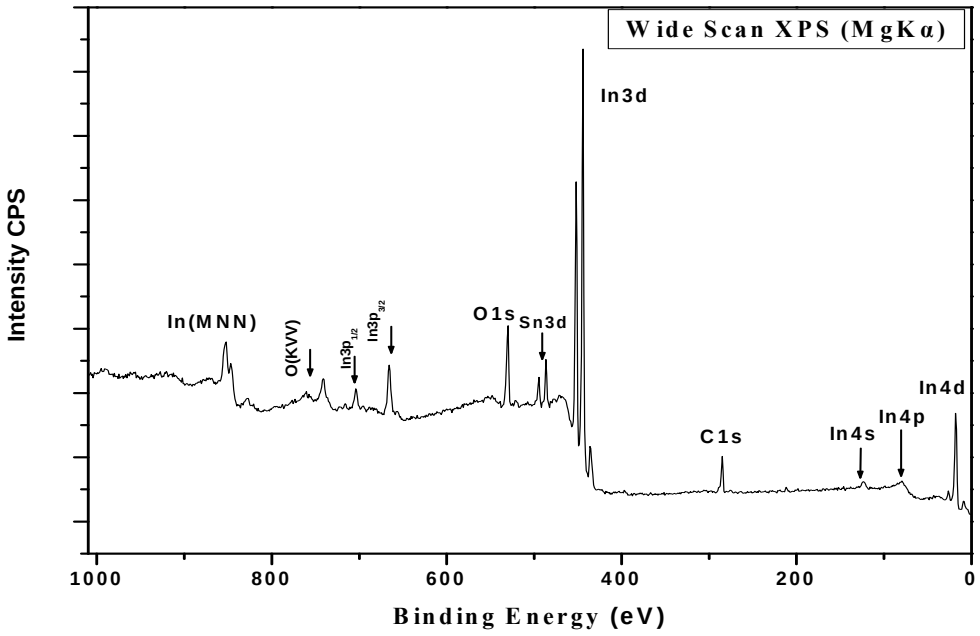
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων που αφορά την μελέτη της επιφάνειας του ITO-PET έχει ως εξής:

- Πρώτα, από ένα μεγάλο φύλλο ITO-PET κόπηκαν τρία κομμάτια 1x1 cm περίπου.
- Χωρίς να γίνει καμιά επεξεργασία σε ένα από τα δείγματα, το εισάγουμε στο σύστημα UHV στην κατάλληλη θέση πάνω στο χειριστήριο του δείγματος και γίνονται μετρήσεις XPS και UPS που μας έδωσαν τιμές για το έργο εξόδου και για τις συγκεντρώσεις του In, O, Sn και C, οι οποίες θα χρησιμεύσουν ως αναφορά για τα μετέπειτα δείγματα.
- Το ίδιο δείγμα θερμάνθηκε έως τους 110 C^{o} για 15 λεπτά και στην συνέχεια έγιναν μετρήσεις XPS και UPS για να παρατηρηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο υπόστρωμα.
- Στη συνέχεια, ακολούθησε ιοντοβολή (sputtering) με ιόντα αργού σε κατάλληλες συνθήκες (πίεση ιόντων αργού P_{Ar} ~$3x10^{-6}$ mbar, τάση 480 eV υπό γωνία 45º) για μία ώρα με σκοπό να απομακρυνθεί ο επιφανειακός άνθρακας και έγιναν μετρήσεις.
- Αφού απομακρύνθηκε το παραπάνω δείγμα εισήχθη στο σύστημα ένα κομμάτι ITO-PET που είχε υποστεί χημική διεργασία ex-situ διαδοχικά με ισοπροπανόλη για 15 λεπτά, απιονισμένο νερό για 15 λεπτά και μεθανόλη για 15 λεπτά σε συσκευή ultrasonic.
- Ακολούθησε το τελευταίο δείγμα ITO-PET, το οποίο είχε επεξεργαστεί με διάλυμα H_2O-H_2O_2-NH_4OH με αναλογίες όγκων 5:1:1 σε ultrasonic για 15 λεπτά.
- Και στα δύο παραπάνω δείγματα έγιναν μετρήσεις XPS χρησιμοποιώντας την γραμμή MgKα (1253,6 eV) και Pass Energy 97.00 eV, καθώς και UPS (HeI 21.22 eV) για τον προσδιορισμό της ζώνης σθένους και του έργου εξόδου ,οι οποίες μας έδωσαν φωτοκορυφές από τις χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων που υπήρχαν στο δείγμα και αναλύθηκαν περεταίρω με κατάλληλο λογισμικό.

4.4.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση

ITO-PET reference

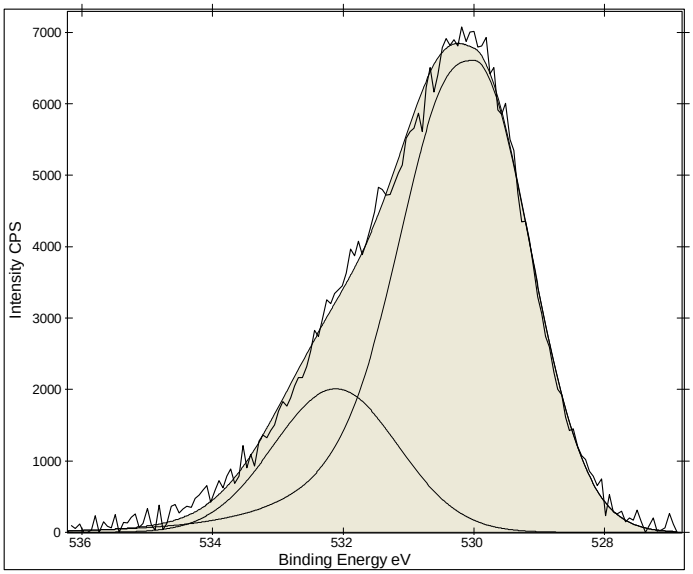
Αρχικά παρατηρήθηκε ότι η μόνη ροφημένη πρόσμιξη που υπήρχε στο υπόστρωμα ήταν άνθρακας, που πιθανώς προέρχεται από την έκθεση του δείγματος στην ατμόσφαιρα, όπως διαπιστώθηκε από το φάσμα XPS ευρείας σάρωσης της επιφάνειας του ITO που δίνεται στο σχήμα 4.2. Σύμφωνα με αυτό, η επιφάνεια αποτελείται από οξυγόνο, ίνδιο και κασσίτερο, όπως και αναμένεται, καθώς και από άνθρακα. Επίσης, πάρθηκαν λεπτομερή φάσματα XPS χρησιμοποιώντας την γραμμή MgKα (1253.6 eV) για κάθε στοιχείο που παρατηρήσαμε, από το φάσμα ευρείας σάρωσης, ότι υπάρχει στο δείγμα μας. Έτσι, στα σχήματα 4.3 , 4.4, 4.5 και 4.6 έχουμε τα φάσματα από τις φωτοκορυφές του O1s, $In3d_{5/2}$, $Sn3d_{5/2}$ και του C1s αντίστοιχα, τις οποίες μπορούμε να τις μελετήσουμε περαιτέρω. Από τις κορφές αυτές παίρνουμε πληροφορία για την τιμή της ενέργεια σύνδεσης που εμφανίζεται μια η φωτοκορυφή από κάποιο συγκεκριμένο τροχιακό ενός στοιχείου, το εύρος της φωτοκορυφής, το εμβαδό που καλύπτει η φωτοκορυφή αν αφαιρέσουμε το υπόβαθρο και από αυτά υπολογίζουμε του λόγους της ατομικής συγκέντρωσης των στοιχείων που εμφανίζονται στο δείγμα, αλλά και την εκατοστιαία ατομική σύσταση του δείγματος, που θα τα παρουσιάσουμε παρακάτω.



Σχήμα 4.2: Φάσμα ευρείας σάρωσης του ITO/PET as received.

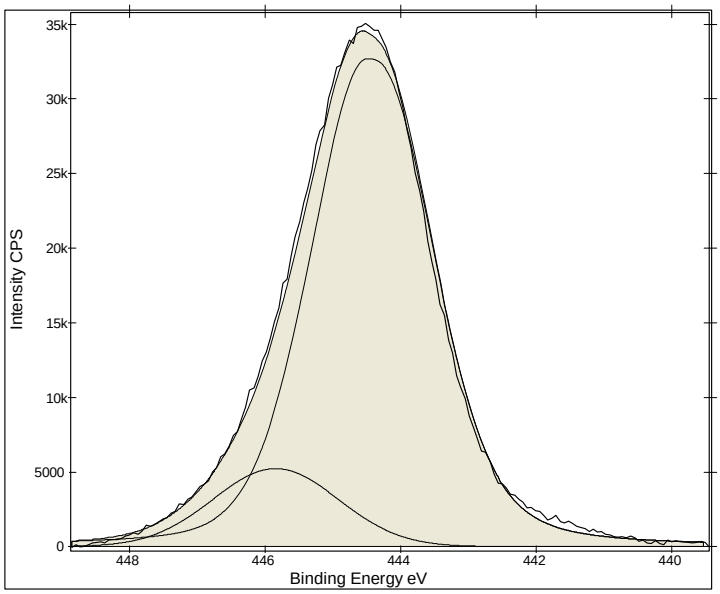
Ο λόγος του ίνδιου προς κασσίτερο ([In]/[Sn]) υπολογίστηκε με βάση τα φάσματα XPS των αντίστοιχων φωτοκορυφών και βρέθηκε να είναι ίσος με 10.42, ο λόγος [In]/[O] βρήκε να είναι 0.71 και ο λόγος [In]/[C] βρέθηκε 0.90. Επίσης, προσδιορίστηκε η δομή της ζώνης σθένους του ITO και το έργο εξόδου του με φασματοσκοπία υπεριώδους.

Συγκεκριμένα για το φάσματα XPS έχουμε τα εξής: Η φωτοκορυφή το O1s (σχήμα 4.3) εμφανίζεται με ενέργεια σύνδεσης 530.1±0.1 eV, με εύρος ίσο με 3.0 eV και αναλύεται σε δύο συνιστώσες BE 530.0 eV (άτομα O συνδεδεμένα με Sn ή/και In) και 531.9 eV (επιφανειακές ομάδες –OH) [38].



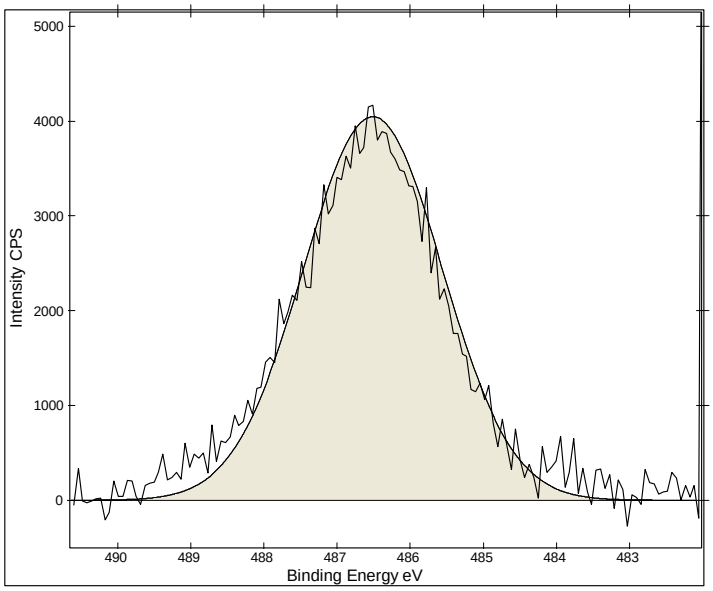
Σχήμα 4.3: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του O1s.

Η κορυφή του $In3d_{5/2,}$ όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.4, εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 445.10±0.1 eV και μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες με BE 444.4 eV και 445.9 eV οι οποίες αποδίδονται στις διαφορετικές καταστάσεις των ατόμων ινδίου στο πλέγμα του ITO. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε οξείδια In_2O_3 και η δεύτερη σε ενώσεις με υδροξυλομάδες (In(OH)) οι οποίες μπορεί να οφείλονται στον ex-situ καθαρισμό του ITO όπου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό [39, 40].



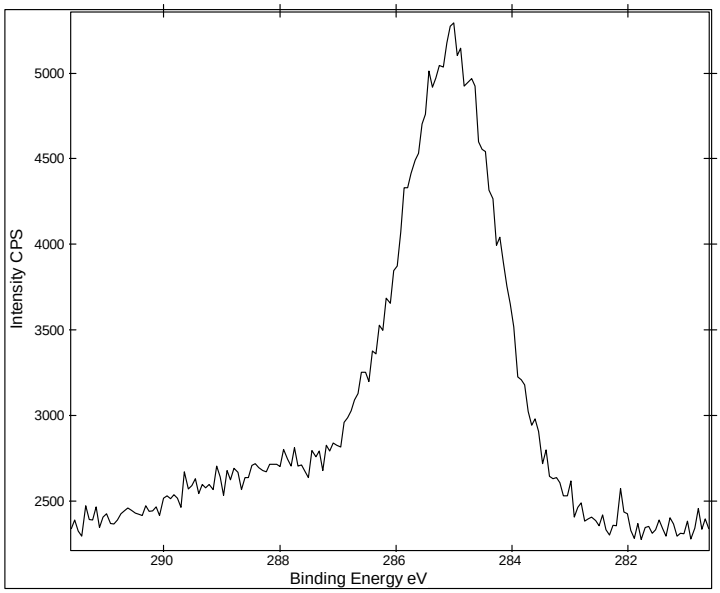
Σχήμα 4.4: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του $In3d_{5/2}$.

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η κορυφή του $Sn3d_{5/2}$ που εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 486.50±0.1 eV, έχει εύρος 2.5 eV και οφείλεται σε οξείδια των ατόμων του κασσιτέρου (SnO και SnO_2) [39].

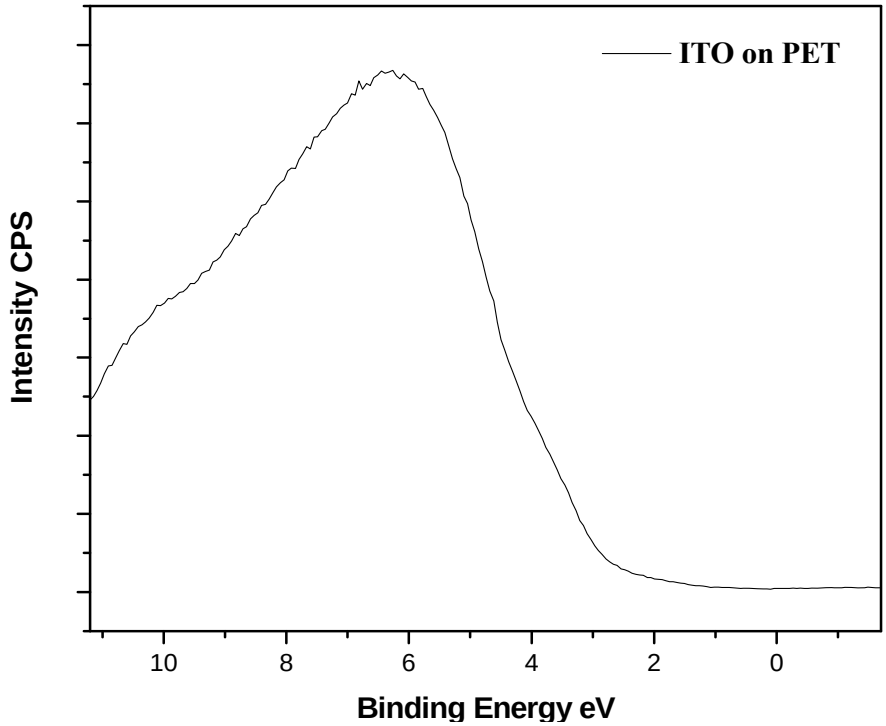


Σχήμα 4.5: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του $Sn3d_{5/2}$.

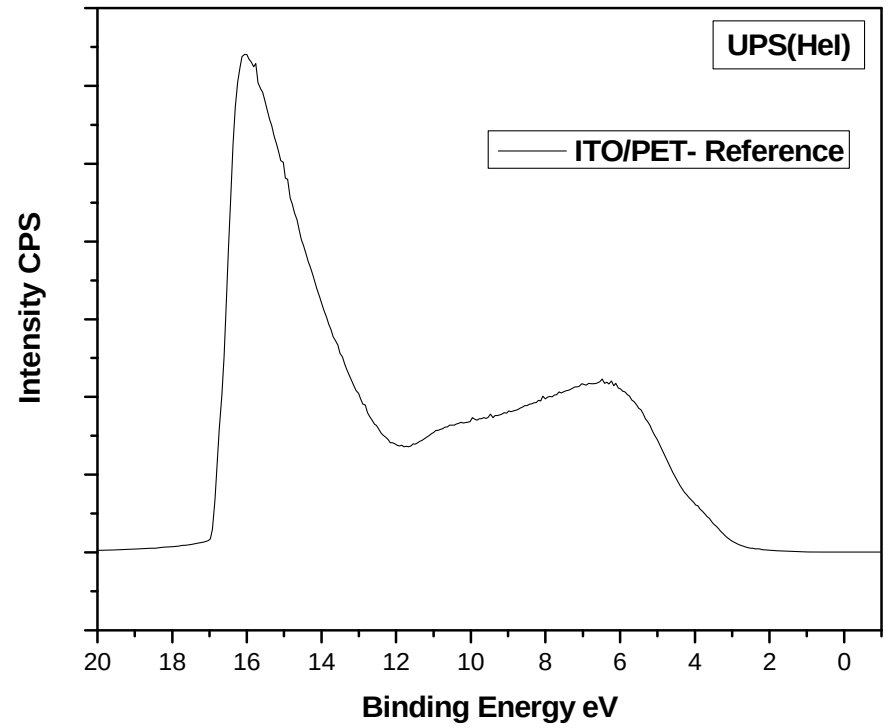
Τελευταία στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η φωτοκορυφή XPS του C1s, η οποία εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης στα 285.1±0.1 eV και με εύρος 2.2 eV. Βλέπουμε ότι προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης εμφανίζεται να υπάρχει μια συνεισφορά στην κορφή που οφείλεται σε ενώσεις του άνθρακα με το οξυγόνο και είναι οι προσμίξεις που υπάρχουν πάνω στην επιφάνεια του ITO/PET που οφείλονται στην έκθεση της επιφάνειας στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 4.6: Η κορυφή XPS(MgKα) του C1s.



Σχήμα 4.7: Φάσμα UPS(HeI) της ζώνης σθένους της επιφάνειας του ITO του δείγματος αναφοράς.



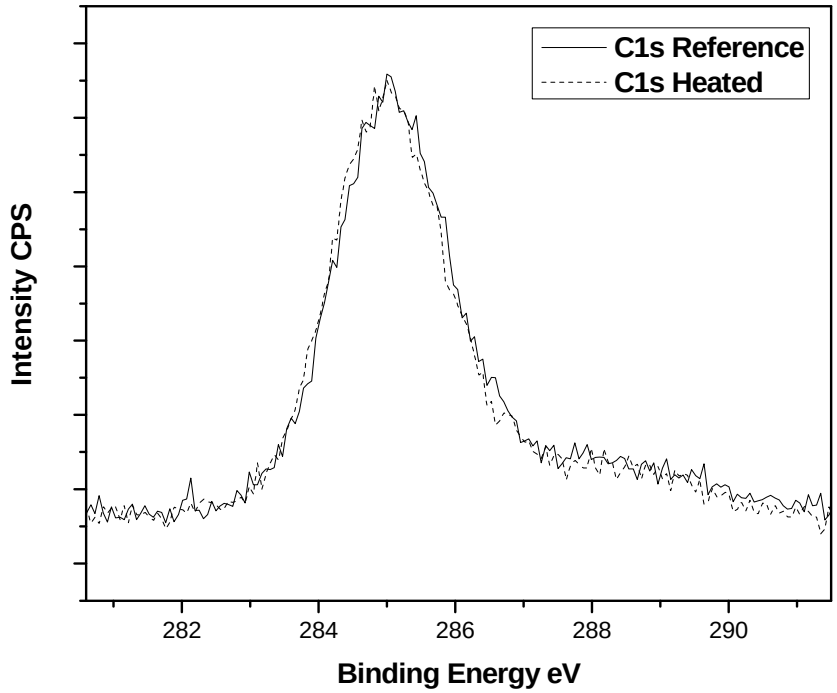
Σχήμα 4.8: Προσδιορισμός του έργου εξόδου από το φάσμα UPS(HeI) της επιφάνειας του ITO χωρίς να έχει υποστεί κάποια επεξεργασία.

Στο σχήμα 4.8 δίνεται το φάσμα UPS της επιφάνειας του ITO/PET χωρίς κάποια επεξεργασία, από το οποίο υπολογίζεται η τιμή του έργου εξόδου, που θα χρησιμεύσει για σύγκριση με τα άλλα δείγματα. Επίσης, προσδιορίστηκε η δομή της ζώνης σθένους του ITO όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7 Είναι σημαντικό να γίνει σύγκριση στα φάσματα UPS όλων των δειγμάτων διότι από τις επεξεργασίες που κάνουμε δεν περιμένουμε να δούμε ιδιαίτερες μεταβολές στις φωτοκορυφές XPS, πέρα από κάποιες διακυμάνσεις στην ένταση της φοτοκορυφής ή ίσως και στο σχήμα της, αλλά αυτό που περιμένουμε να δούμε -και που επιθυμούμε να δούμε- είναι διαφορές στα φάσματα UPS και που θα δείχνουν ότι είχαμε μεταβολή στο έργο εξόδου με τις διάφορες επεξεργασίες που εφαρμόσαμε στην επιφάνεια του ITO/PET.

Από το σχήμα 4.7 και 4.8 φαίνεται μια φωτοκορυφή στα 6 eV που οφείλεται στα ηλεκτρόνια του οξυγόνου 2p, ενώ στις μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης παρατηρούμε το κατώφλι ηλεκτρονίων τα οποία είχαν τόση κινητική ενέργεια που χρειάζεται ώστε να ξεπεράσουν το έργο εξόδου της επιφάνειας [39]. Από το σχήμα 4.8 και με τον τρόπο υπολογισμού του έργου εξόδου, όπως περιγράψαμε στο κεφάλαιο 2, υπολογίσαμε το έργο εξόδου της επιφάνειας του ITO/PET ίσο με 4.00±0.1 eV.

ITO-PET θέρμανση στους 110 C^o

Πραγματοποιήθηκε in-situ θέρμανση του δείγματος ITO/PET που μελετήσαμε παραπάνω για να δούμε αν η θερμοκρασία έχει κάποια επίδραση στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η μέγιστη θερμοκρασία δεν ξεπέρασε τους 110 C^o. Στα φάσματα XPS δεν παρατηρήθηκε καμία ιδιαίτερη μεταβολή σε σχέση με το δείγμα που έχουμε ως αναφορά. Φαίνεται μόνο ότι η ατομική συγκέντρωση του οξυγόνου να μειώνεται ελάχιστα από 39% που ήταν στο 38%, οι ατομικές συγκεντρώσεις του In και του Sn παραμένουν σταθερές, ενώ η ατομική συγκέντρωση του C αυξάνεται από 31% στα 32%. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι με την θέρμανση φεύγει από την επιφάνεια του υποστρώματος ροφημένο οξυγόνο από την ατμόσφαιρα, αλλά οι προσμίξεις του άνθρακα παραμένουν. Βέβαια τέτοιες μικρές διαφορές στις ατομικές συγκεντρώσεις είναι στα όρια του σφάλματος άρα δεν είναι ασφαλές να ισχυριστεί ότι η θέρμανση επιδρά με κάποιον τρόπο στις ατομικές συγκεντρώσεις. Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται σε σύγκριση η φωτοκορυφή του C1s μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του δείγματος που θερμάνθηκε. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις XPS και UPS οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θέρμανση δεν έχει καμία ουσιαστική επίδραση στις επιφανειακές ιδιότητες του ITO-PET.

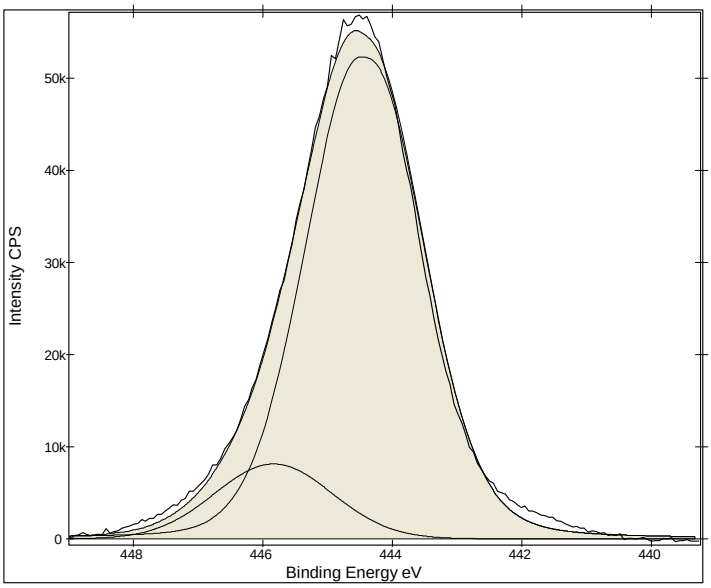


Σχήμα 4.9: Σύγκριση των φασμάτων XPS(MgKα) της κορυφής C1s μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του δείγματος ITO-PET που θερμάνθηκε.

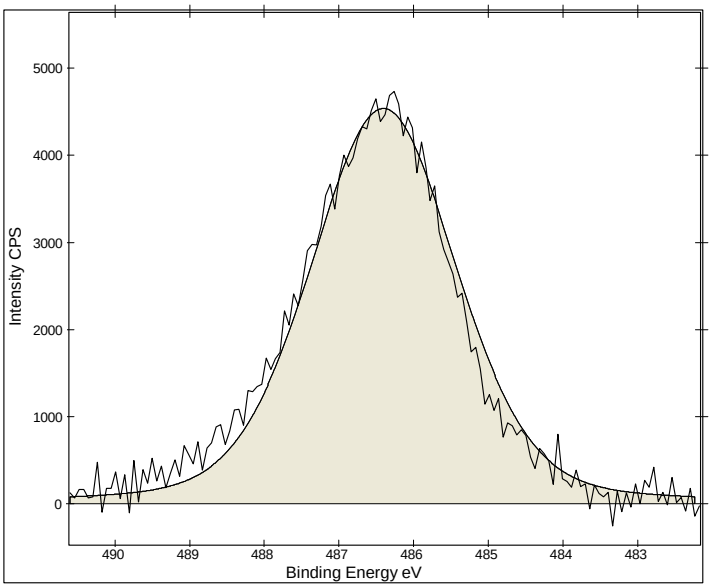
ITO-PET μετά από ιοντοβολή

Η ιοντοβολή είναι ένας αξιόπιστος τρόπος για την απομάκρυνση των προσμίξεων από την επιφάνεια του ITO και με αυτόν τον τρόπο εμφανίζεται αύξηση του έργου εξόδου [41]. Πράγματι από την ιοντοβολή απομακρύνεται ο περισσότερος άνθρακας από την επιφάνεια και βλέπουμε ότι η ατομική συγκέντρωση του C είναι 2.8%. Μετά την ιοντοβολή, εκτός από την αφαίρεση των ακαθαρσιών από την επιφάνεια του ITO δεν παρατηρήθηκαν περαιτέρω μεταβολές στο εύρος και την ενεργειακή θέση των επί μέρους φωτοκορυφών (In3d, Sn3d και O1s). Αυτό που παρατηρείται είναι μια μεταβολή του λόγου [In]/[Sn] στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα, ο λόγος αυτός αυξήθηκε από 10.42 πριν την ιοντοβολή σε 13.93. Αν λάβουμε υπόψη ότι η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή *λ* των φωτοηλεκτρονίων In3d και Sn3d είναι η ίδια $\lambda_{Sn}^{C} \cong \lambda_{In}^{C} \cong 1.7$ nm [42], η αύξηση που παρατηρείται στη συγκέντρωση του In μπορεί να αποδοθεί σε επιλεκτική ιοντοβολή των ατόμων Sn από το πλέγμα του ITO. Σε ότι αφορά την στοιχειομετρία της επιφάνειας, αυτή προσδιορίζεται από τον λόγο των ατομικών συγκεντρώσεων των στοιχείων από τα οποία αποτελείται, από τη σχέση [O]/(1.5[In]+2[Sn]) [39]. Για μια απολύτως στοιχειομετρική επιφάνεια ο λόγος αυτός ισούται με τη μονάδα, ενώ για την καθαρή επιφάνεια του ITO του συγκεκριμένου πειράματος βρέθηκε 0.70. Η

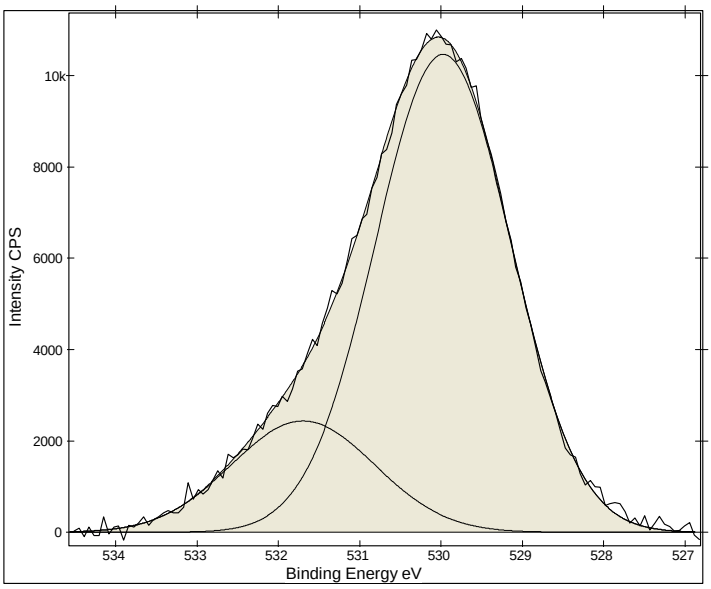
απόκλιση αυτή από τη μονάδα δηλώνει την παρουσία κενών οξυγόνου στο πλέγμα του ITO με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η αγωγιμότητά του. Στα σχήματα 4.10, 4.11 και 4.12 δίνεται η ανάλυση των κορυφών του $In3d_{5/2}$,$Sn3d_{5/2}$ και O1s αντίστοιχα για το καθαρό από άνθρακα υπόστρωμα. Οι κορυφές του $In3d_{5/2}$ και του $Sn3d_{5/2}$ είναι αρκετά φαρδιές με εύρος (FWHM) 2.5 eV και οι δυο. Η κορυφή του $In3d_{5/2}$ εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 444.5±0.1 eV και μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες με BE 444.5 eV και 445.8 eV οι οποίες αποδίδονται στις διαφορετικές καταστάσεις των ατόμων ινδίου στο πλέγμα του ITO. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε οξείδια In_2O_3 και η δεύτερη σε ενώσεις με υδροξυλομάδες (In(OH)) οι οποίες μπορεί να οφείλονται στον ex-situ καθαρισμό του ITO όπου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό [39, 40]. Η κορυφή του $Sn3d_{5/2}$ εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 486.4±0.1 eV και οφείλεται σε οξείδια των ατόμων του κασσιτέρου (SnO και SnO_2) [39]. Τέλος, η κορυφή του O1s για την επιφάνεια του ITO εμφανίζεται σε 530.1±0.1 eV ενέργεια σύνδεσης με εύρος ίσο με 2.5 eV και αναλύεται σε δύο συνιστώσες με BE 530.1 eV (άτομα O συνδεδεμένα με Sn ή/και In) και 531.7 eV (επιφανειακές ομάδες –OH) [38]. Με την ιοντοβολή παρατηρείται μείωση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια αλλά όχι και εξάλειψή τους. Άλλωστε, η επιφάνεια του ITO είναι ιδιαίτερα δραστική στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ούτως ή άλλως ομάδες –OH σε πραγματικές διατάξεις όπου χρησιμοποιούνται υποστρώματα από ITO [29, 37, 43].



Σχήμα 4.10: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του $In3d_{5/2}$ για το ITO-PET μετά την ιοντοβολή.



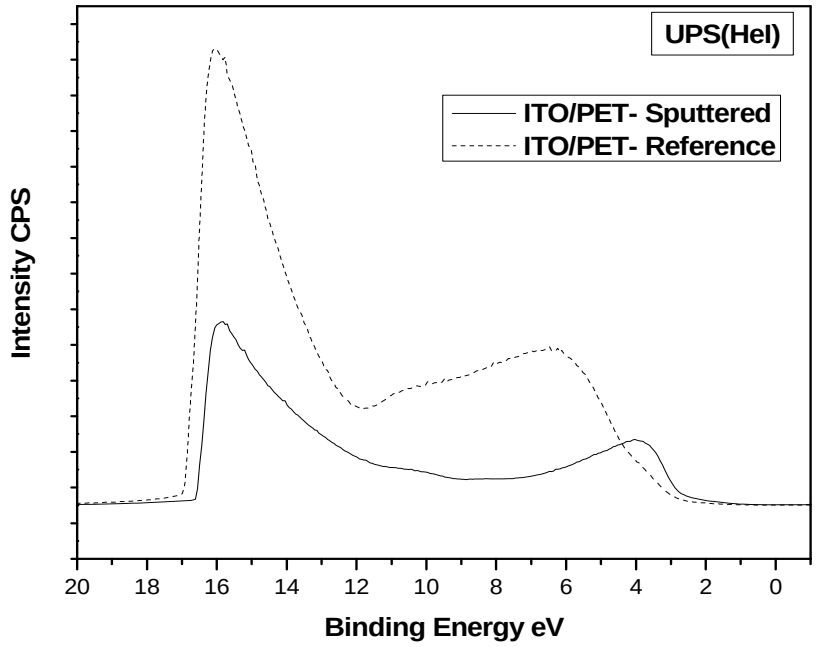
Σχήμα 4.11: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του $Sn3d_{5/2}$ για το ITO/PET που έχει υποστεί ιοντοβολή.



Σχήμα 4.12: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του O1s για το ITO/PET μετά την ιοντοβολή.

Επίσης, προσδιορίστηκε η δομή της ζώνης σθένους του ITO και το έργο εξόδου του με φασματοσκοπία υπεριώδους. Στο σχήμα 4.13 δίνεται το φάσμα UPS της επιφάνειας του ITO πριν (reference) και μετά την ιοντοβολή (sputtered). Παρατηρείται ότι απομακρύνονται οι προσμίξεις από την επιφάνεια όπως διαπιστώνεται από την καμπύλη μεταξύ των κατωφλίων υψηλών και χαμηλών ενεργειών σύνδεσης στο φάσμα. Επίσης, η αρχή του φάσματος μετατοπίστηκε προς το επίπεδο Fermi, που δείχνει ότι η παρουσία του άνθρακα καθιστά το ITO

περισσότερο μονωτικό. Η ζώνη σθένους του φασματοσκοπικά καθαρού ITO που δίνεται με τη διακεκομμένη γραμμή, κυριαρχείται από μια κορυφή που οφείλεται στα τροχιακά 2p του οξυγόνου [32,39]. Για την επιφάνεια του φασματοσκοπικά καθαρού από άνθρακα, παρατηρήθηκε μετατόπιση στο κατώφλι υψηλών ενεργειών προς χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης και προσδιορίστηκε το έργο εξόδου ίσο με 4.3±0.1 eV.



Σχήμα 4.13: Φάσμα UPS(HeI) της επιφάνειας του ITO/PET πριν (reference) και μετά την ιοντοβολή (sputtered).

ITO/PET χημική επεξεργασία με IPA-MeOH-H_2O

Το επόμενο στάδιο της μελέτης αυτής είναι να μελετηθούν οι επιδράσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος που έχουν οι χημικές επεξεργασίες. Σε αυτήν την ενότητα θα μελετήσουμε τη επίδραση είχε στην επιφάνεια του ITO/PET η διαδοχική επεξεργασία με ισοπροπανόλη, νερό και μεθανόλη, ενώ στη συνέχεια θα γίνει σύγκριση με την βιβλιογραφία για την αντίστοιχη διαδικασία αλλά όμως πάνω σε ITO αποτιθέμενο σε γυαλί.

Στα σχήματα 4.14 και 4.15 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS των φωτοκορυφών του O1s και C1s, σε σύγκριση με τις φωτοκορυφές του δείγματος αναφοράς. Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια μετατόπιση στην ενέργεια σύνδεσης που αναμένεται αφού δεν είναι πιθανό να γίνει κάποιο είδος χημικής αλληλεπίδρασης

της επιφάνειας του ITO με τις οργανικές ουσίες. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή του C1s εμφανίζεται σε BE=285.1±0.1 eV και του O1s σε BE=530.4±0.1 eV.

Ενδιαφέρον, όμως παρουσιάζεται από την μελέτη και σύγκριση των ατομικών λόγων και των ατομικών συγκεντρώσεων. Για το δείγμα που μελετάμε υπολογίστηκαν οι λόγοι του ινδίου με τον κασσίτερο και τον άνθρακα και βρέθηκαν να είναι: [In]/[Sn]=10.25 , [In]/[C]=0.50, [In]/[O]=0.58 και ο λόγος [O]/([In]+[Sn])=1.58. Παρατηρούμε ότι ο λόγος [In]/[Sn] είναι περίπου ίσος με τον αντίστοιχο λόγο του δείγματος αναφοράς, ενώ ο λόγος [In]/[C] φαίνεται να μειώθηκε αρκετά καθώς και ο λόγος [In]/[O] μειώθηκε και αυτός κάτι που υποδηλώνει ότι αυξήθηκε η συγκέντρωση του άνθρακα στην επιφάνεια αρκετά και ότι ίσως και του οξυγόνου. Ο λόγος [O]/([In]+[Sn]) παρουσιάζει αύξηση που δείχνει ότι πιθανώς αυξήθηκε το οξυγόνο ή ότι απομακρύνθηκε ο επιφανειακός άνθρακας με αποτέλεσμα να φαίνεται περισσότερο το ίνδιο και ο κασσίτερος αν και αυτό δεν ταιριάζει με τον πρώτο λόγο που είχαμε αύξηση. Οι ατομικές συγκεντρώσεις εξηγούν καλύτερα τους παραπάνω λόγους. Υπολογίζουμε τους ατομικές συγκεντρώσεις για τον άνθρακα X_C=41% , X_{In}=21%, X_O=36% και X_{Sn}=2%. Συγκεντρωμένες όλες οι τιμές των λόγων και των συγκεντρώσεων μπορούν να βρεθούν στον πίνακα 4.1. Σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς μας παρατηρούμε ότι:

- Η ατομική συγκέντρωση του άνθρακα αυξήθηκε αρκετά.
- Οι ατομικές συγκεντρώσεις του ινδίου και του κασσιτέρου εμφανίζουν ελαφρά μείωση.
- Η ατομική συγκέντρωση του οξυγόνου ελάχιστα μειώθηκε και η μείωση ήταν πιο μικρή σε σχέση με του ινδίου.

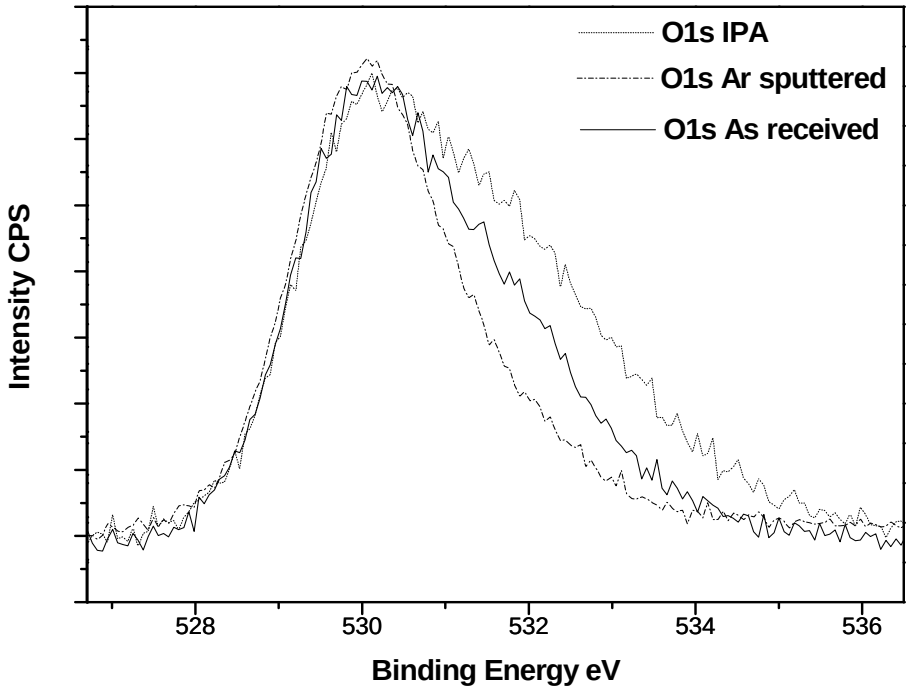
Τα παραπάνω δείχνουν ότι σίγουρα η χημική επεξεργασία με ισοπροπανόλη και μεθανόλη δεν απομακρύνει τον άνθρακα από την που υπάρχει στην επιφάνεια του ITO/PET λόγω της έκθεσής του στην ατμόσφαιρα, απεναντίας προστίθεται άνθρακας, με αποτέλεσμα στην επιφάνεια να υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα από ότι πριν. Φαίνεται έτσι ότι οι συγκεντρώσεις του ινδίου και του κασσίτερου να μειώθηκαν ενώ στην ουσία σκεπάστηκαν από τον άνθρακα και αυτή είναι η αιτία που ο λόγος [In]/[O] μειώθηκε ενώ ο λόγος [In]/[Sn] παρέμεινε αμετάβλητος.

Το ερώτημα είναι πού οφείλεται η παρουσία του άνθρακα. Εφόσον, όλα τα δείγματα προέρχονται από το ίδιο φύλλο ITO/PET, άρα η έκθεση στην ατμόσφαιρα είναι ίδια για όλα τα δείγματα, το μόνο συμπέρασμα που μπορούμε να εξάγουμε είναι ότι ο C που παρατηρούμαι προέρχεται από κάποια οργανική ουσία που χρησιμοποιήσαμε για τον χημικό καθαρισμό. Η περισσότερη πιθανή οργανική ουσία είναι η ισοπροπανόλη η οποία ροφάται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αν είχαμε μόνο ρόφηση της μεθανόλης τότε θα βλέπαμε μικρότερη αύξηση της

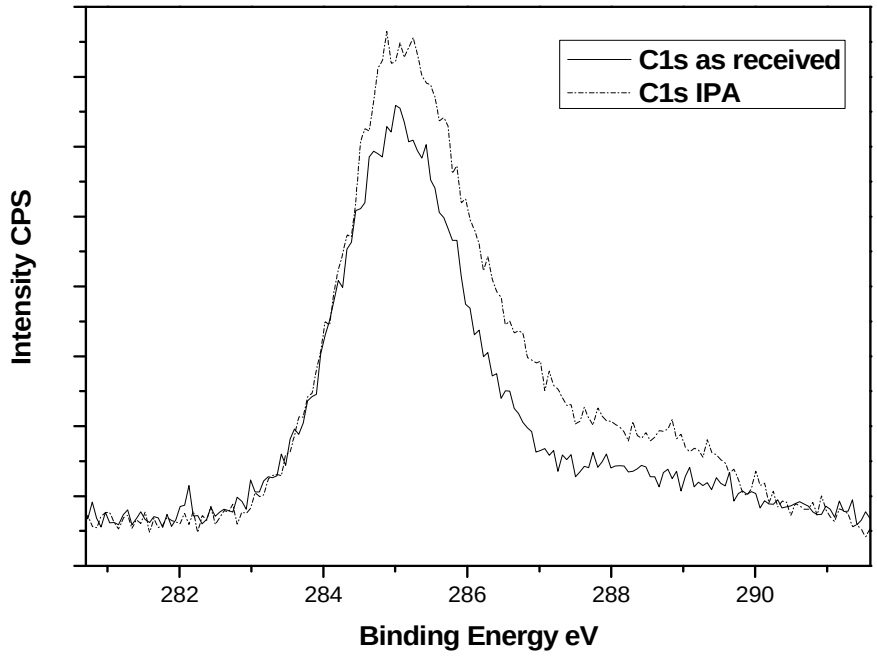
συγκέντρωσης του C καθώς η αναλογία C και O στο μόριο της μεθανόλης είναι 1:1. Αντίθετα παρατηρούμε ότι έχουμε αρκετά μεγάλη αύξηση στην συγκέντρωση του C που οφείλεται στην ρόφηση του της ισοπροπανόλης, με αναλογία C και O 3:1, χωρίς βέβαια να αποκλείεται και η ρόφηση της μεθανόλης.

Τους ισχυρισμούς μας αυτούς μπορούν να τους ενισχύσουν τα φάσματα XPS από τις φωτοκορυφές του άνθρακα και του οξυγόνου. Στο σχήμα 4.14 μπορούμε να κάνουμε σύγκριση ανάμεσα στις φωτοκορυφές του O1s προερχόμενες από τα δείγματα της αναφοράς, του sputtered και του επεξεργασμένου με μεθανόλη και ισοπροπανόλη. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε εύκολα είναι ότι το σχήμα της φωτοκορυφής είναι διαφορετικό μεταξύ τους εμφανίζοντας μια συνεισφορά προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης που μπορεί να συσχετιστεί με τις ομάδες υδροξυλίου. Στο σχήμα 4.16 επιχειρούμε μια ανάλυση της φωτοκορυφής του οξυγόνου και προσδιορίζουμε μια συνεισφορά με ενέργεια σύνδεσης στα 532.4 eV που μπορεί να αποδοθεί στους δεσμούς C-OH σύμφωνα με της βιβλιογραφία [37, 42]. Στο σχήμα 4.15 πάλι γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στο δείγμα που μελετάμε και αυτό της αναφοράς, όπου διαπιστώνουμε ότι εμφανίζεται μια συνεισφορά σε μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης, η οποία μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία [37,42] στον δεσμό C-OH.

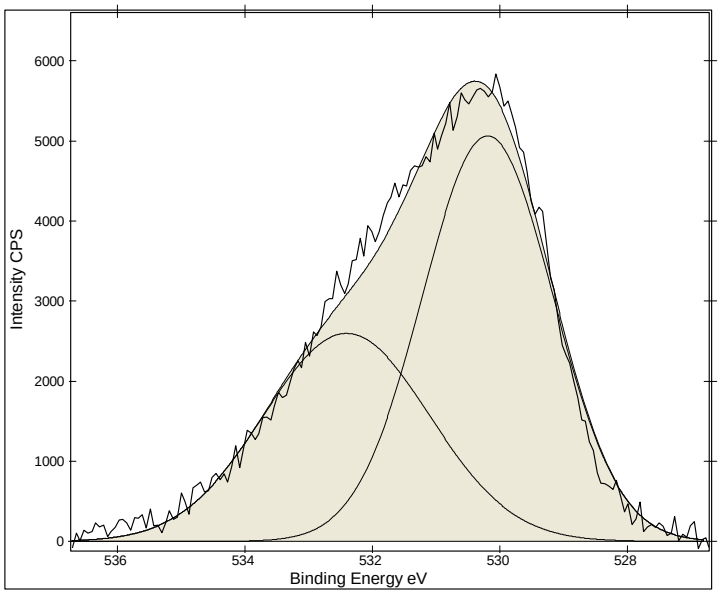
Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η χημική επεξεργασία με ισοπροπανόλη και μεθανόλη δεν απομακρύνει τον επιφανειακό άνθρακα, αντίθετα έχει σαν αποτέλεσμα να έχουμε κι άλλες επιφανειακές προσμίξεις. Αυτό το γεγονός πρέπει να έχει επιπτώσεις στο έργο εξόδου και στη ζώνη σθένους. Στο σχήμα 4.19 μπορούμε να βρούμε το φάσμα UPS(HeI) από αυτό το δείγμα και σε σύγκριση με όλα τα άλλα τα δείγματα. Πράγματι από τις μετρήσεις UPS το έργο εξόδου υπολογίζεται στα 3.9±0.1 eV μειωμένο 0.1 eV από το δείγμα αναφοράς, αν και είναι μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους, ενώ από το σχήμα 4.20 όπου βρίσκονται τα φάσματα UPS από όλα τα δείγματα του ITO, παρατηρείται ότι το φάσμα της ζώνης σθένους του δείγματος ITO-PET που επεξεργάστηκε με ισοπροπανόλη και μεθανόλη είναι ελάχιστα μετατοπισμένο προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, δηλαδή εμφανίζεται να έχει πιο μονωτικό χαρακτήρα και η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα που υπάρχει στην επιφάνεια.



Σχήμα 4.14: Σύγκριση των φασμάτων XPS(MgKα) της κορυφής O1s μεταξύ του δείγματος αναφοράς, του sputtered και του δείγματος ITO/PET επεξεργασμένο με προπανόλη και μεθανόλη.



Σχήμα 4.15: Σύγκριση των φασμάτων XPS(MgKα) της κορυφής C1s μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του δείγματος ITO/PET επεξεργασμένο με προπανόλη και μεθανόλη.



Σχήμα 4.16: Ανάλυση της κορυφής XPS(MgKα) του O1s για το δείγμα ITO/PET που έχει επεξεργαστεί με μεθανόλη και ισοπροπανόλη.

ITO/PET χημική επεξεργασία με H_2O-H_2O_2-NH_4OH

Η δεύτερη χημική επεξεργασία που χρησιμοποιούμε για να τροποποιήσουμε την επιφάνεια του ITO/PET είναι με διάλυμα H_2O-H_2O_2-NH_4OH με αναλογίες όγκων 5:1:1. Το διάλυμα αυτό είναι γνωστό και ως RCA. Από την βιβλιογραφία [29,30] η χημική επεξεργασία με αυτό το διάλυμα της επιφάνειας του ITO/Glass, δεν δίνει ενθαρρυντικά αποτελέσματα, όσο αφορά το έργο εξόδου, καθώς φαίνεται αυτή η διεργασία να μην επηρεάζει την τιμή του ή ακόμα μπορεί και να την μειώσει. Αυτό που επιζητάμε εμείς με το πείραμά μας είναι να διερευνήσουμε αν η χημική επεξεργασία με το συγκεκριμένο διάλυμα έχει τα ίδια αποτελέσματα στο ITO/PET.

Στα φάσματα από τις μετρήσεις XPS στα σχήματα 4.17 και 4.18 γίνεται σύγκριση ανάμεσα στις κορυφές του άνθρακα 1s και του οξυγόνου 1s από το δείγμα αναφοράς, του δείγματος που έχει επεξεργαστεί με IPA και μεθανόλη και του δείγματος επεξεργασμένου με NH_4OH και H_2O_2. Το πρώτο που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι δεν εμφανίζεται καμία μεταβολή όσο αφορά τις ενέργειες σύνδεσης των φωτοκορυφών. Συγκεκριμένα, η κορυφή του C1s εμφανίζεται σε BE-285.2±0.1 eV και του O1s σε BE=530.3±0.1 eV. Η ένταση του σήματος από το δείγμα αυτό είναι η μεγαλύτερη σε σχέση με όλες τις άλλες και εμφανίζεται φαρδύτερη από το δείγμα αναφοράς κατά 0.7 eV, ενώ η κορυφή για δείγμα που επεξεργάστηκε με μεθανόλη και ισοπροπανόλη είναι κατά 0.8 eV φαρδύτερη από την αναφορά. Ωστόσο παρατηρούμε ότι όσο αφορά το οξυγόνο η κορφή από το δείγμα με το IPA

είναι διαφορετική καθώς εμφανίζει μια έντονη συνεισφορά από μια δεύτερη κορφή σε μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης, περίπου στα 532 eV. Το ίδιο μπορούμε να πούμε και για τον άνθρακα.

Οι λόγοι των ατομικών συγκεντρώσεων θα μας βοηθήσουν καλύτερα στο να βρούμε τις διαφορές και τις ομοιότητες στα δείγματα που εξετάζουμε. Στον πίνακα 4.1 βρίσκονται συγκεντρωμένοι όλοι οι λόγοι και οι ατομικές συγκεντρώσεις από τα δείγματα που μελετήσαμε που είναι χρήσιμος για απευθείας συγκρίσεις μεταξύ τους. Από τον πίνακα αυτόν μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η επί της εκατό ατομική συγκέντρωση του ινδίου και του κασσιτέρου στην επιφάνειας του ITO/PET αυτής της ενότητας που μελετάμε, μειώθηκε σε σχέση με την επιφάνεια αναφοράς και μοιάζει στις τιμές με την επιφάνεια του ITO/PET που επεξεργάστηκε με ισοπροπανόλη και μεθανόλη, με την μόνη διαφορά ότι εδώ ο άνθρακας αυξήθηκε λίγο, αλλά είναι στα επίπεδα του δείγματος αναφοράς. Οπότε, το συγκεκριμένο διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε δεν ενδείκνυται για να απομακρύνει τον επιφανειακό άνθρακα.

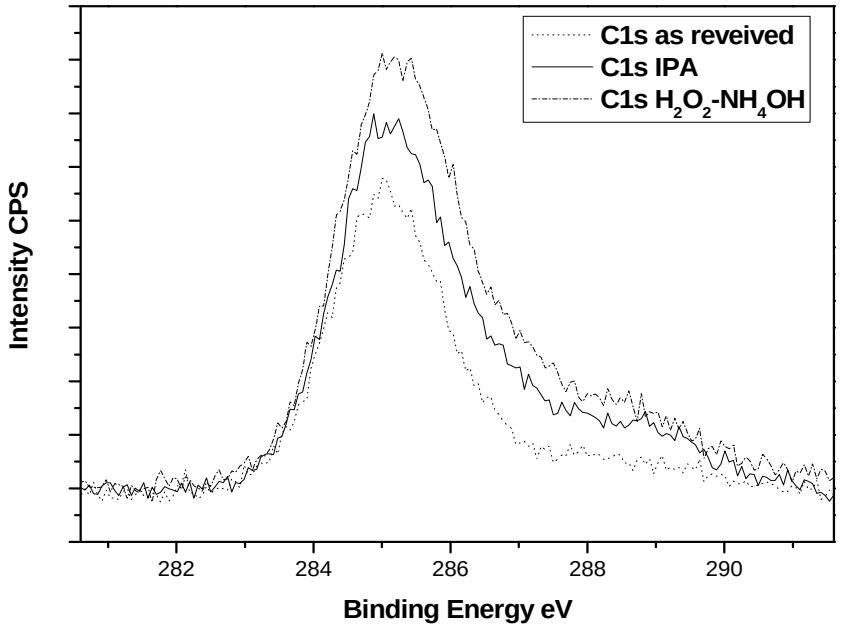
Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε από το παρακάτω σχήμα 4.18 είναι ότι η φωτοκορυφή του O1s από το δείγμα που επεξεργάστηκε με H_2O_2-NH_4OH μπορεί να έχει μεγαλύτερο σήμα αλλά κατά τα άλλα δεν έχει αλλάξει η μορφή της σε σχέση με την φωτοκορυφη του οξυγόνου από το δείγμα αναφοράς. Η αύξηση αυτή είναι δυνατόν να αποδοθεί στο H_2O_2 και στη NH_4OH όπως θα δούμε από τον πίνακα 4.2 παρακάτω. Όμως, η κορφή του οξυγόνου από το δείγμα που υπέστη επεξεργασία με ισοπροπανόλη και μεθανόλη φαίνεται να είναι διαφορετική στο σχήμα με τις άλλες και συγκεκριμένα φαίνεται έντονα ότι υπάρχει μια δεύτερη συνιστώσα στην φωτοκορυφή σε μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης που αποδίδεται σε δεσμούς C-OH.

Παρατηρήσαμε ότι μετά την χημική επεξεργασία η επιφανειακή αγωγιμότητα ήταν αρκετά μειωμένη, ενώ η ηλεκτρική αντίσταση αυξήθηκε πάρα πολύ. Αυτό μας δημιούργησε πολλά προβλήματα διότι από την ακτινοβολία UV κατά την μέτρηση για το έργου εξόδου, το δείγμα παρουσίαζε φόρτιση και δεν ήταν εύκολος ο προσδιορισμός του. Αν και αυτό φαίνεται περίεργο καθώς δεν παρατηρείται κάτι ανάλογο για το ITO πάνω σε γυαλί, δεν είναι και παράλογο αφού όντως είναι διαφορετική η φύση του ITO πάνω σε PET από αυτό στο γυαλί. Αυτό το τονίζει και το γεγονός ότι η ακετόνη είχε διαβρωτική επίδραση πάνω στο ITO/PET, και επομένως δεν μπορούσαμε να την χρησιμοποιήσουμε, ενώ στο ITO/glass η ακετόνη δεν έχει την ίδια επίδραση. Σύμφωνα με την εργασία [44], παρατηρείται ότι όταν το πάχος του ITO μειώνεται τότε αυξάνεται η αντίσταση του. Άρα είναι πιθανό το διάλυμα να διαβρώνει την επιφάνεια και απομακρύνει ίνδιο με αποτέλεσμα να μειώνεται το πάχος του ITO-PET και ίσως αυτή είναι η αιτία που δεν μπορούσαμε να κάνουμε μετρήσεις για το έργο εξόδου.

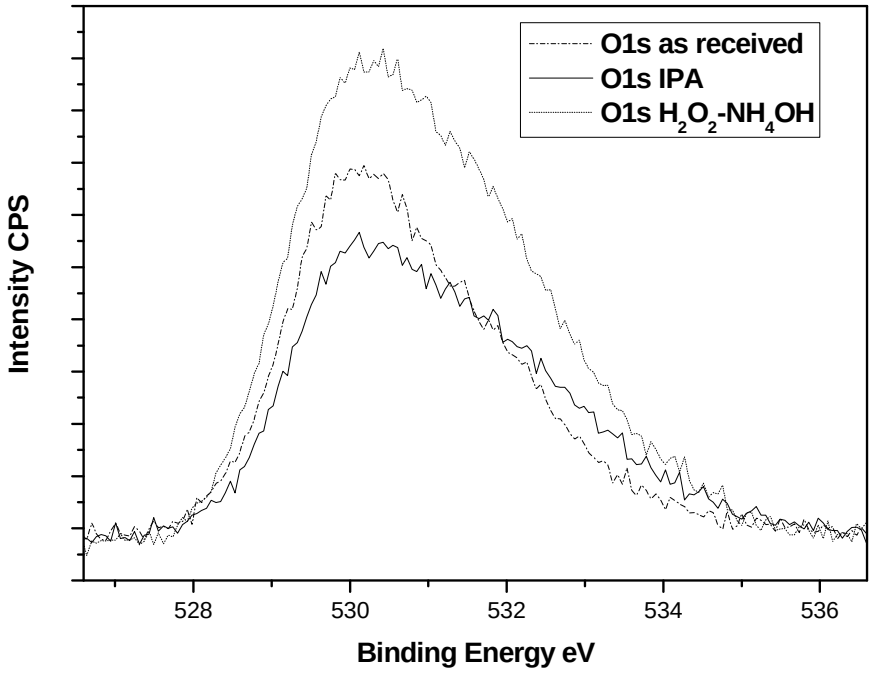
Τελικά, το έργο εξόδου από την επεξεργασία της επιφάνειας του ITO/PET το προσδιορίσαμε στα 3.5 ±0.1 eV (σχήμα 4.19). Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρή, δεν έχει

αναφερθεί πουθενά αλλού στην βιβλιογραφία και εγείρει πολλά ερωτήματα. Μια εκδοχή που μπορούμε να δώσουμε ότι το διάλυμα αυτό έχει διαβρωτική επίδραση στην επιφάνεια του ITO/PET δηλαδή, ενδέχεται να διαβρώνει την επιφάνεια, ίσως και να την «σκάφτει» ενώ ο επιφανειακός άνθρακας παραμένει. Αυτή η ερμηνεία των αποτελεσμάτων δικαιολογεί την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης της επιφάνειας που παρατηρήσαμε.

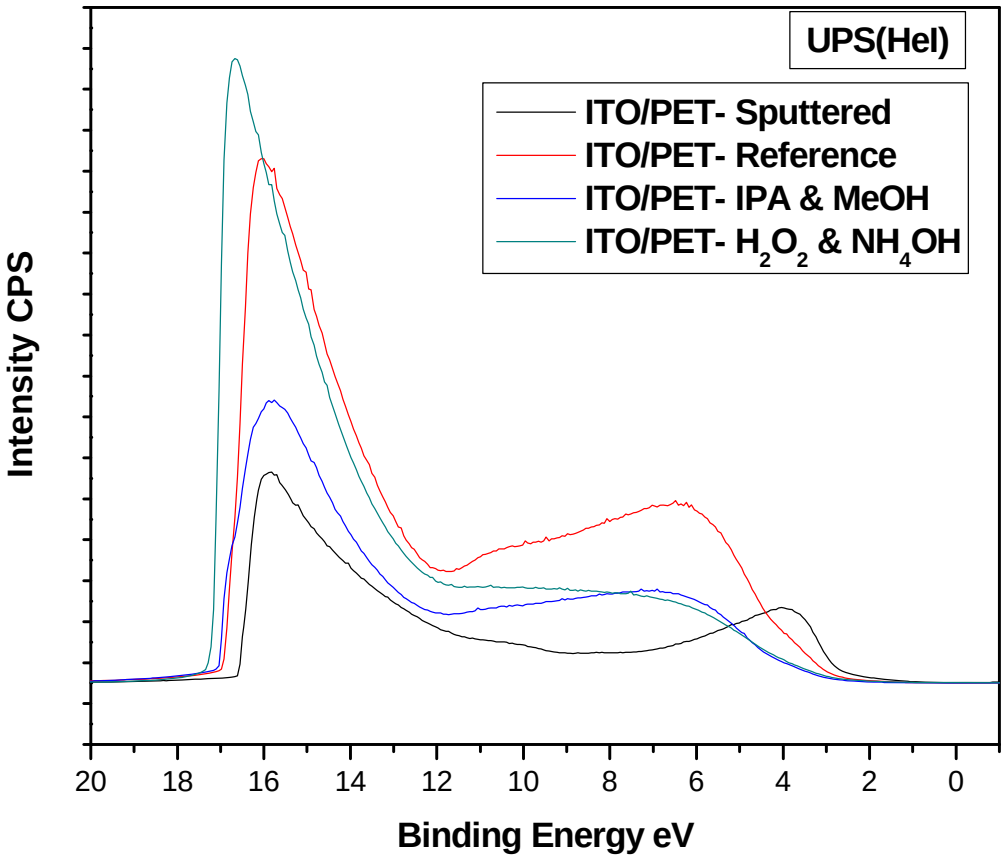
Από το σχήμα 4.20 παρατηρείται η ζώνη σθένους του δείγματος που μελετάμε σε αυτή την ενότητα δε μεταβάλλεται ουσιαστικά αν και ενδεχομένως μετατοπίζεται ελάχιστα προς το επίπεδο Fermi σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο οξυγόνο που αυξάνεται στην επιφάνεια λόγω του διαλύματος, αλλά επειδή το διάλυμα είναι διαβρωτικό για την επιφάνεια του ITO-PET, τελικά το έργο εξόδου μειώνεται, όπως μπορεί να διαπιστωθεί και από το σχήμα 4.19.



Σχήμα 4.17: Σύγκριση των φασμάτων XPS(MgKα) της κορυφής C1s μεταξύ του δείγματος αναφοράς, του δείγματος ITO/PET επεξεργασμένου με IPA και μεθανόλη και του δείγματος ITO/PET επεξεργασμένο με προπανόλη και μεθανόλη.



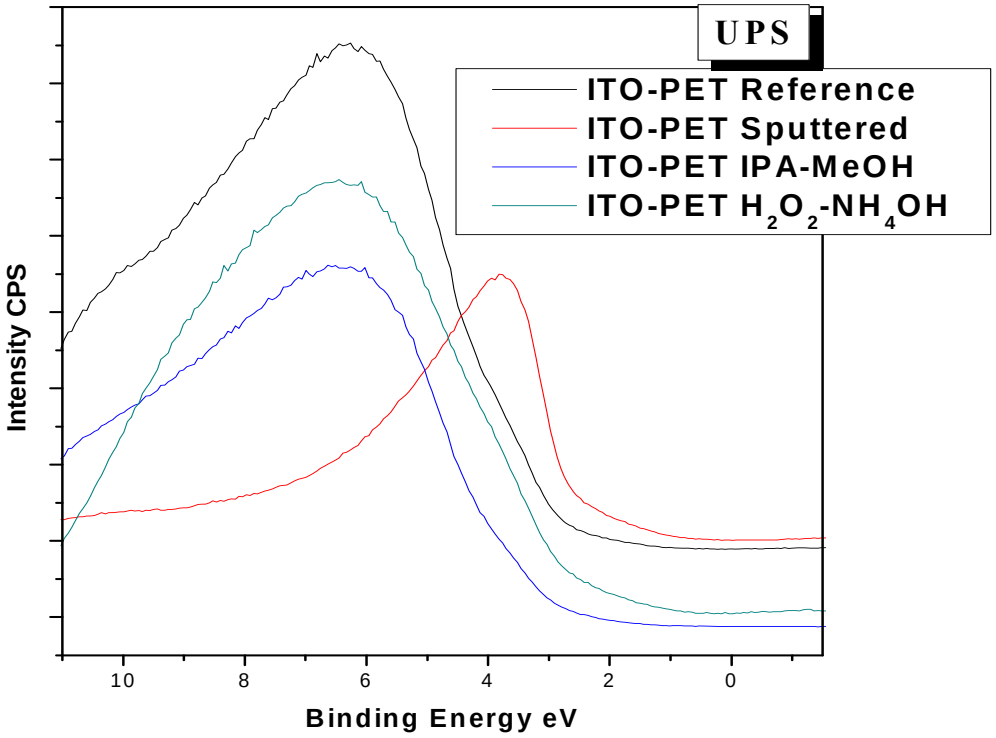
Σχήμα 4.18: Σύγκριση των φασμάτων XPS(MgKα) της κορυφής O1s μεταξύ του δείγματος αναφοράς, του δείγματος ITO/PET ε[εξεργαςμένου με IPA και μεθανόλη και του δείγματος ITO/PET επεξεργασμένο με προπανόλη και μεθανόλη.



Σχήμα 4.19: Σύγκριση φασμάτων UPS(HeI) μεταξύ της επιφάνειας του ITO/PET της αναφοράς και των δειγμάτων ITO/PET που έχουν υποστεί διάφορες επεξεργασίες.

	C/O	In/O	In/Sn	In/C	$\frac{O}{(In+Sn)}$	X_C	X_{In}	X_O	X_{Sn}	W_f (eV)
ITO/PET Reference	0.79	0.71	10.42	0.90	1.28	31 %	28 %	39 %	2.7 %	4.0
ITO/PET Θέρμανση	0.84	0.72	10.14	0.87	1.25	32 %	28 %	38 %	2.7 %	-
ITO/PET Sputtered	0.05	0.87	13.93	15.81	1.08	2.8 %	44 %	50 %	3.1 %	4.3
ITO/PET Χημ. Επεξ. IPA-MeOH	1.15	0.58	10.25	0.50	1.58	41 %	21 %	36 %	2%	3.9
ITOFLEX Χημ. Επεξ. H_2O_2-NH_4OH	0.86	0.55	9.49	0.63	1.65	35 %	22 %	40 %	2.3 %	3.5

Πίνακας 4.1: Οι λόγοι των ατομικών συγκεντρώσεων, η επί της εκατό ατομική σύσταση και τα έργα εξόδου από όλα τα δείγματα.



Σχήμα 4.20: Φάσμα UPS όπου παρουσιάζεται η ζώνη σθένους όλων το δειγμάτων ITO-PET που μελετήθηκαν.

4.4.5 Συζήτηση - Συμπεράσματα

Ο γενικός σκοπός της μελέτης αυτής είναι να διευκρινίσουμε αν οι ίδιες χημικές επεξεργασίες έχουν τα ίδια αποτελέσματα τόσο στο ITO/Glass όσο και στο ITO/PET. Αν δεν αποδειχτεί αυτό τότε θα είναι δυνατή η υπόθεση ότι το ITO/PET επιφανειακά έχει διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με το ITO πάνω σε γυαλί και άρα ότι θα συμπεριφέρεται διαφορετικά σε μια σε απόθεση ενός ημιαγωγού που θα γίνει απάνω του. Από ότι μελετήσαμε μέχρι στιγμής και που παρουσιάσαμε στα παραπάνω αυτό ισχύει και μετά θα παρουσιάσουμε τι συμβαίνει όταν αποθέσουμε έναν οργανικό ημιαγωγό, την φθαλοκυανίνη νικελίου, πάνω στην επιφάνεια του ITO/PET.

Το γενικό συμπέρασμα είναι από την μελέτη αυτή είναι ότι οι παραπάνω χημικές επεξεργασίες δεν απομακρύνουν τις επιφανειακές προσμίξεις του άνθρακα και δεν αυξάνουν το έργο εξόδου. Απεναντίας το διάλυμα H_2O-H_2O_2-NH_4OH έχει καταστρεπτική συμπεριφορά στην επιφάνεια του ITO/PET και μειώνει το έργο εξόδου. Η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την αύξηση του έργου εξόδου είναι η ιοντοβολή με ιόντα αργού που απομακρύνει αποτελεσματικά τον επιφανειακό άνθρακα, ενώ σύμφωνα με την βιβλιογραφία η επεξεργασία με πλάσμα οξυγόνου είναι η καλύτερη μέθοδος. Ακόμα, η θέρμανση του ITO/PET δεν έχει καμιά επίδραση στις επιφανειακές ιδιότητες.

Πάντως, ενδιαφέρον είναι το συμπεράσματα από την επεξεργασία της επιφάνειας του ITO/PET με το διάλυμα της ισοπροπανόλης και μεθανόλης. Το συμπέρασμα που καταλήξαμε είναι ότι η ισοπροπανόλη ροφάται στην επιφάνεια και όπως αναμένεται μειώνεται το έργο εξόδου. Από την βιβλιογραφία βρίσκουμε ότι οι οργανικές βάσεις δεν είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση του άνθρακα από την επιφάνεια του ITO σε γυαλί αλλά δεν παρατηρήσανε αύξηση ατομική συγκέντρωση του άνθρακα. Δηλαδή, η ισοπροπανόλη και η μεθανόλη, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, δε έχουν καμιά επίδραση στην επιφάνεια του ITO/Glass. Αναφέρεται μόνο μια σκέψη ότι αφού οι επιφανειακές ακαθαρσίες του άνθρακα είναι σε πάρα πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, οι οποιαδήποτε χημικές επεξεργασίες να έχουν επίδραση μόνο στα επιφανειακά αυτά στρώματα των υδρογονανθράκων, που μπορεί να συμβαίνει και στην περίπτωσή μας.

Αυτό που μπορεί να ειπωθεί για το διάλυμα του H_2O-H_2O_2-NH_4OH είναι ότι δεν είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ώστε να βελτιώσει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της επιφάνειας του ITO/PET. Φαίνεται είναι διαβρωτικό για την επιφάνεια και μας έδωσε να χειρότερα αποτελέσματα.

Επίσης, μια προσεχτική μελέτη των λόγων των ατομικών συγκεντρώσεων μας έδειξε ότι ο λόγος [In]/[Sn] παραμένει πρακτικά αμετάβλητος από τις χημικές επεξεργασίες εκτός από την ιοντοβολή με Ar^+, η οποία φαίνεται να προκαλεί επιλεκτική απομάκρυνση του κασσίτερου.

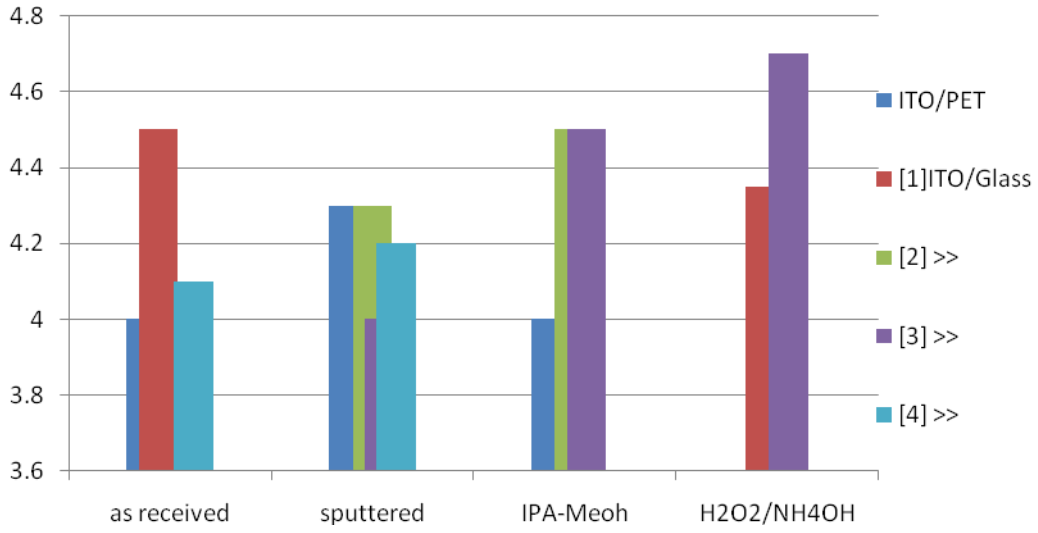
Στον παρακάτω πίνακα 4.2 παρατίθενται η στοιχειομετρική ατομική αναλογία των δειγμάτων που μελετήσαμε και το πάχος του επιφανειακού άνθρακα εάν υποθέσουμε ότι αναπτύσσεται στην επιφάνεια σε ομοιόμορφα υμένια, το οποίο υπολογίστηκε με βάση τα εμβαδά από τις φωτοκορυφές XPS των στοιχείων. Από τον πίνακα και όσο αφορά την ατομική αναλογία παρατηρείται ότι η διεργασία της ιοντοβολής απομακρύνει κασσίτερο και οξυγόνο και διαταράσσει την στοιχειομετρική αναλογία, ενώ οι χημικές διεργασίες φαίνεται να αυξάνουν την αναλογία σε στοιχειομετρικό οξυγόνο. Παράλληλα, όπως αναμένεται η ιοντοβολή είναι η αποτελεσματικότερη μέθοδος για την απομάκρυνση του άνθρακά καθώς από το 1.0 nm άνθρακα που ήταν αρχικά στο ITO-PET μειώνεται στα 0.07 nm. Η χημική επεξεργασία με μεθανόλη και ισοπροπανόλη αυξάνει τον επιφανειακό άνθρακα στα 1.44 nm και όπως φάνηκε στα προηγούμενα αυτή αύξηση μπορεί να αποδοθεί στη ρόφηση των οργανικών βάσεων, που θα έχει ως αποτέλεσμα και την αύξηση της στοιχειομετρικής αναλογίας του οξυγόνου. Η επεξεργασία του δείγματος ITO-PET με H_2O_2 και NH_2OH δεν φαίνεται να είναι σε θέση στο να απομακρύνει επιφανειακό άνθρακα, ενώ παράλληλα αυξάνεται η αναλογία σε οξυγόνο που μπορεί να αποδοθεί στο υπεροξείδιο και στη βάση.

Δείγμα	Ατομική αναλογία In : O : Sn	Πάχος επιφανειακού άνθρακα σε nm
ITO-PET as received	1 : 1.5 : 0.1	1.0
ITO-PET MeOH & IPA	1 : 1.9 : 0.1	1.44
ITO-PET H_2O_2 & NH_4OH	1 : 1.97 : 0.1	1.16
ITO-PET Sputtered	1 : 1.2 : 0.07	0.07

Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας με την στοιχειομετρική αναλογία και το πάχος στου επιφανειακού άνθρακα για τα δείγματα ITO-PET που μελετήθηκαν.

Τα φάσματα UPS από όλα τα δείγματα παρατίθενται στο σχήμα 4.20, όπου συμπεραίνεται ότι διεργασία της ιοντοβολής με ιόντα αργού απομακρύνει τον επιφανειακό άνθρακα, με αποτέλεσμα να μετατοπίζει το φάσμα της ζώνης σθένους προς το επίπεδο Fermi καθιστώντας την επιφάνεια του ITO-PET περισσότερο αγώγιμη. Οι χημικές διεργασίες φαίνεται να επηρεάζουν ηπιότερα την ζώνη σθένους σε σχέση με την ιοντοβολή. Η χημική επεξεργασία με ισοπροπανόλη και με μεθανόλη ίσως κάνουν το δείγμα πιο μονωτικό επειδή προστίθεται άνθρακας στην επιφάνεια, αλλά ταυτόχρονα προστίθεται και οξυγόνο που σε αντιδιαστολή κάνει το δείγμα πιο αγώγιμο. Το διάλυμα RCA φαίνεται να κάνει την επιφάνεια του ITO λίγο πιο αγώγιμη, που μπορεί να αποδοθεί στο ότι έχουμε περισσότερο οξυγόνο τώρα στην επιφάνεια, αλλά επειδή το διάλυμα έχει διαβρωτική επίδραση στο ITO-PET τελικά το έργο εξόδου μειώνεται.

Στο σχήμα 4.19 είναι συγκεντρωμένα όλα τα φάσματα από τις μετρήσεις UPS που αφορούν το έργο εξόδου και στο σχήμα 4.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις του έργου εξόδου των δικών μας πειραμάτων και σε σύγκριση με την βιβλιογραφία για μετρήσεις ITO πάνω σε γυαλί.



Σχήμα 4.21: Σύγκριση μεταξύ του έργου εξόδου του ITO/PET και του ITO/Glass από άλλες μελέτες.

Όπου οι αριθμοί στις αγκύλες αντιστοιχούν στις παρακάτω εργασίες:

[1] J. S. Kim , M Granstrom, R.H. Friend, N.Johansson ,W.R. Salaneck ,R. Daik, W.J. Feast and F. Cacialli,, J. Appl. Phys. 84, (12),6859 (1998)
[2] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki, J. Appl. Phys. 87,(1),295 (2000)
[3] T. Osada, Th. Kugler, P. Broms and W.R. Salaneck, Synth. Met. 96, 77, (1998)
[4] D.J. Milliron, I.G. Hill, C.Shen, A. Kahn and J.Schwartz, J. Appl. Phys. 87, (1), 572 (2000)

ΙΙ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ NiPc/ITO-PET

4.5 Εισαγωγή

Στην υποενότητα αυτή μελετάται με τις τεχνικές XPS και UPS η διεπιφάνεια μεταξύ υμενίων NiPc και οξειδίου του ινδίου που έχει αποτεθεί πάνω σε PET. Οι διεπιφάνειες οργανικών υμενίων με οξείδια και ιδιαίτερα με οξείδιο του ινδίου είναι ύψιστης σημασίας για εφαρμογές σε διατάξεις μικροηλεκτρονικής, καθώς το ITO είναι υλικό με σχετικά υψηλή τιμή έργου εξόδου (4.0 - 5.5 eV) και αποτελεί το υλικό της ανόδου, το ηλεκτρόδιο δηλαδή που εγχέει οπές στη διάταξη [45]. Στην παρούσα εργασία γίνεται απόθεση NiPc πάνω σε ITO/PET και θα γίνει σύγκριση με ανάλογη απόθεση NiPc πάνω σε ITO/Glass [46].

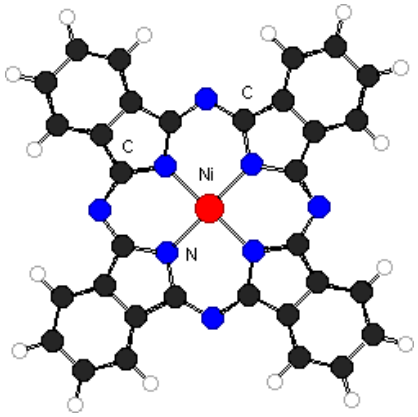
4.6 Φθαλοκυανίνη Νικελίου (Nickel Phthalocyanine, NiPc)

Η επιλογή της NiPc, ο χημικός τύπος της οποίας φαίνεται στο σχήμα 4.22, οφείλεται στη σχετικά υψηλή τιμή ευκινησίας οπών σε σύγκριση με άλλες φθαλοκυανίνες ($7.6x10^{-9}$ m^2 V^{-1} s^{-1}για ZnPc, $3x10^{-7}$ m^2 V^{-1} s^{-1} για PbPc, 10^{-7} m^2 V^{-1} s^{-1} για CuPc) [47-49], στοιχείο που την καθιστά ικανό υλικό για εφαρμογές σε οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις. Οι τιμές για την ευκινησία (μ) των φορέων στο υμένιο NiPc και για την πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη σθένους (N_v) που δίνονται στη βιβλιογραφία είναι $1.0x10^{-5}$ $m^2V^{-1}s^{-1}$ και 10^{27} m^{-3} αντίστοιχα, για διάταξη με υμένιο NiPc να παρεμβάλλεται μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων [50].

Υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων τύπου τρανζίστορ αλλά και φωτοβολταϊκών στοιχείων που περιέχουν υμένια NiPc, όπου φαίνεται ότι σχηματίζουν ωμικές επαφές με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια και η παρεμβολή τους στη διάταξη διευκολύνει την κίνηση των φορέων φορτίου [51-53]. Έχει μελετηθεί επίσης με μικροσκοπία (SEM) η επίδραση της θερμοκρασίας και του οξυγόνου στη μορφολογία της επιφάνειας υμενίων NiPc. Υμένια NiPc που αναπτύσσονται με εξάχνωση πάνω στο υπόστρωμα αναφέρεται ότι έχουν τετραγωνική δομή με προτιμώμενο προσανατολισμό κατά τη διεύθυνση (001) [54], ο οποίος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι ο τρόπος παρασκευής του οργανικού υμενίου, το είδος του υποστρώματος, η θερμοκρασία αλλά και η έκθεσή του στην ατμόσφαιρα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλάζει η κρυσταλλική διάταξη από α- σε β- τύπου με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ευκινησία των φορέων μέσα στο οργανικό υμένιο, ενώ η απορρόφηση του O_2 επηρεάζει τον μηχανισμό αγωγιμότητας [55,56].

Τέλος, υπάρχουν πολλές αναφορές στη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των φθαλοκυανινών γενικότερα και ειδικά της NiPc με θεωρητικούς υπολογισμούς,

σύμφωνα με τους οποίους το υψηλότερο κατειλημμένο (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) αποτελούνται αποκλειστικά από ηλεκτρόνια των π-ηλεκτρονικών καταστάσεων, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι το κεντρικό μεταλλικό στοιχείο δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις ενέργειες των καταστάσεων αυτών [57]. Το ενεργειακό χάσμα (E_g) της NiPc βρίσκεται ίσο με 2.40 eV με οπτικές μετρήσεις [57,58].



Σχήμα 4.22: Χημικός τύπος του μορίου της Φθαλοκυανίνης Νικελίου.

4.5.1 Πειραματική διαδικασία

Όσο αφορά την απόθεση της NiPc πάνω στο υπόστρωμα ITO-PET, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

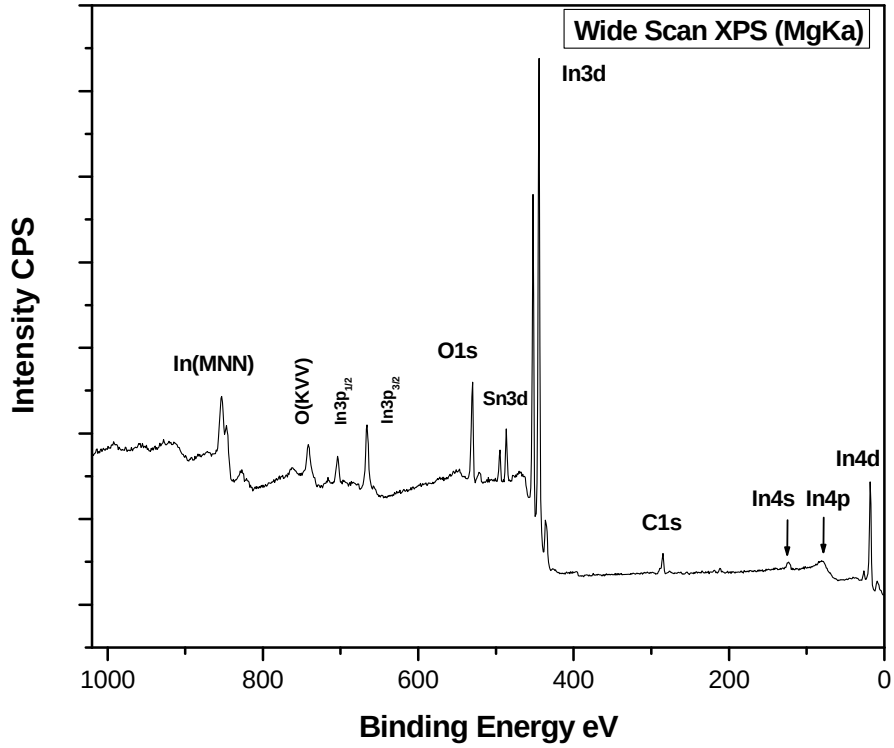
- Αρχικά το οργανικό υλικό (Φθαλοκυανίνη Μετάλλων, MPc) τοποθετείται στην κατάλληλη γυάλινη θήκη της πηγής εξάχνωσης, η οποία στη συνέχεια τοποθετείται σε οριζόντια διεύθυνση σε κατάλληλη υποδοχή στον θάλαμο προπαρασκευής του συστήματος UHV.
- Στη συνέχεια, το σύστημα UHV θερμαίνεται για ~15h στους 150°C (διαδικασία έψησης, bake out) για να εκροφηθούν ροφημένα αέρια από τα τοιχώματά του (διαδικασία απαερίωσης, degas) λόγω της εισροής αέρα κατά την τοποθέτηση της πηγής. Όταν το σύστημα αρχίσει να ψύχεται με το πέρας της παραπάνω διαδικασίας γίνεται απαερίωση στα επί μέρους όργανα από τα οποία αποτελείται, είτε από ειδικό για αυτή τη διαδικασία κουμπί ελέγχου που υπάρχει σε ορισμένες συσκευές, είτε με τη λειτουργία τους για

αρκετό διάστημα. Το τέλος της απαερίωσης καθορίζεται από την τιμή της πίεσης σε κάθε θάλαμο.

- Κατόπιν, γίνεται έλεγχος για την εύρεση της θερμοκρασίας εξάχνωσης του οργανικού υλικού που περιέχεται στην κατάλληλα σχεδιασμένη πηγή, αλλά και της ακριβούς θέσης εξάχνωσης πάνω στο δείγμα (συνήθως χρησιμοποιείται κρύσταλλος μικροσκοπίου γιατί είναι διαφανής). Αυτό επιτυγχάνεται με σταδιακή θέρμανση της πηγής και ελέγχοντας την μεταβολή της πίεσης στον θάλαμο προπαρασκευής του συστήματος. Όταν παρατηρηθεί απότομη αύξηση της πίεσης, σημαίνει ότι το υλικό εξαχνώνεται, οπότε και σχηματίζεται υμένιο πάνω στον κρύσταλλο. Οι Φθαλοκυανίνη Νικελίου που εξαχνώθηκε στο εργαστήριο έδωσε υμένια χρώματος κυανού.
- Στη συνέχεια, η πηγή θερμαίνεται για 24h σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη της θερμοκρασίας εξάχνωσης του υλικού που περιέχει, με σκοπό να γίνει η καλύτερη δυνατή απαερίωση και έτσι κατά τη διάρκεια του πειράματος οι εξαχνώσεις να γίνονται υπό πίεση ≤ 10^{-8} mbar ώστε να παρασκευάζονται υμένια με υψηλή καθαρότητα.
- Ακολουθεί ex-situ καθαρισμός του υποστρώματος με ισοπροπανόλη, νερό και μεθανόλη και εισαγωγή του σε κατάλληλη θέση στο σύστημα UHV. Ο έλεγχος της αρχικής κατάστασης της επιφάνειας γίνεται με τις τεχνικές XPS και UPS στον θάλαμο ανάλυσης τους συστήματος.
- Το υπόστρωμα τοποθετείται στον θάλαμο προπαρασκευής. Η πηγή εξάχνωσης θερμαίνεται μέχρι την θερμοκρασία εξάχνωσης του οργανικού υλικού που περιέχει και ακολουθούν σταδιακές αποθέσεις πάνω στο υπόστρωμα. Αρχικά γίνονται σύντομες (λίγων δευτερόλεπτων) αποθέσεις, ώστε να παρασκευαστούν υπέρλεπτα (υποστρωματικές καλύψεις) υμένια οργανικού υλικού και κατόπιν με την αύξηση του χρόνου απόθεσης αυξάνεται σταδιακά το πάχος του υμενίου που αποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Μετά από κάθε στάδιο απόθεσης η επιφάνεια του δείγματος αναλύεται με XPS(AlKα με ενέργεια 1486.6 eV ή MgKα με ενέργεια 1253.6 eV) και UPS(HeI με ενέργεια 21.22 eV). Επίσης προσδιορίζεται το έργο εξόδου της επιφάνειας με την εφαρμογή αρνητικής τάσης μεταξύ δείγματος και αναλύτη ίσης με 12.3 V προκειμένου να διαχωριστούν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια του δείγματος από αυτά του αναλύτη. Οι ενέργειες σύνδεσης (BE) των ηλεκτρονίων μετρήθηκαν βάσει της κορυφής $Au4f_{7/2}$ που βρίσκεται σε BE=84.10±0.05 eV.

4.6.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση

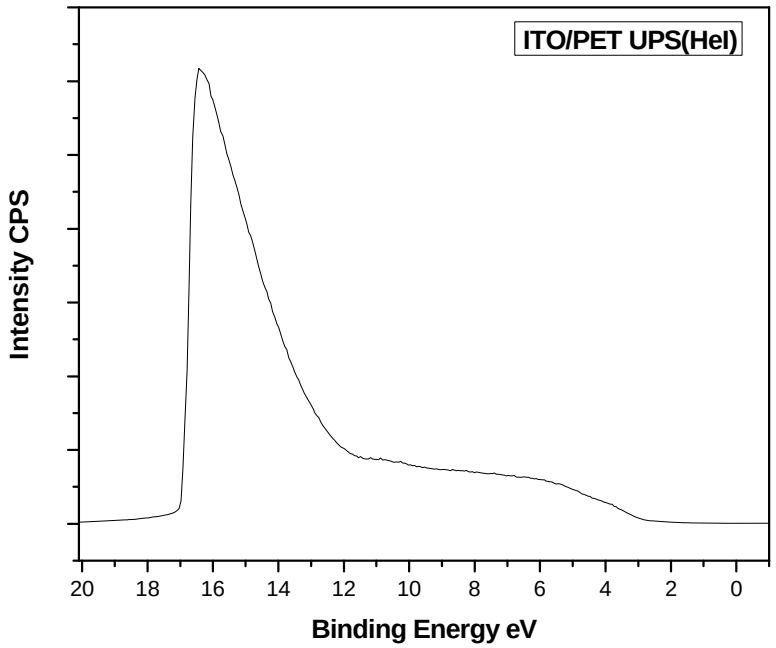
Η επιφάνεια του ITO/PET λόγω της έκθεσής του στην ατμόσφαιρα περιέχει προσμίξεις όπως άνθρακα και οξυγόνο, κάτι που επιβεβαιώνεται με φασματοσκοπία XPS(MgKα). Στο σχήμα 4.23 δίνεται το φάσμα ευρείας σάρωσης της επιφάνειας του ITO/PET, το οποίο κυριαρχείται από τις χαρακτηριστικές φωτοκορυφές του Ινδίου, ενώ διακρίνεται η κορφή του C1s.



Σχήμα 4.23: Φάσμα XPS(MgKα) ευρείας σάρωσης της επιφάνειας του ITO/PET.

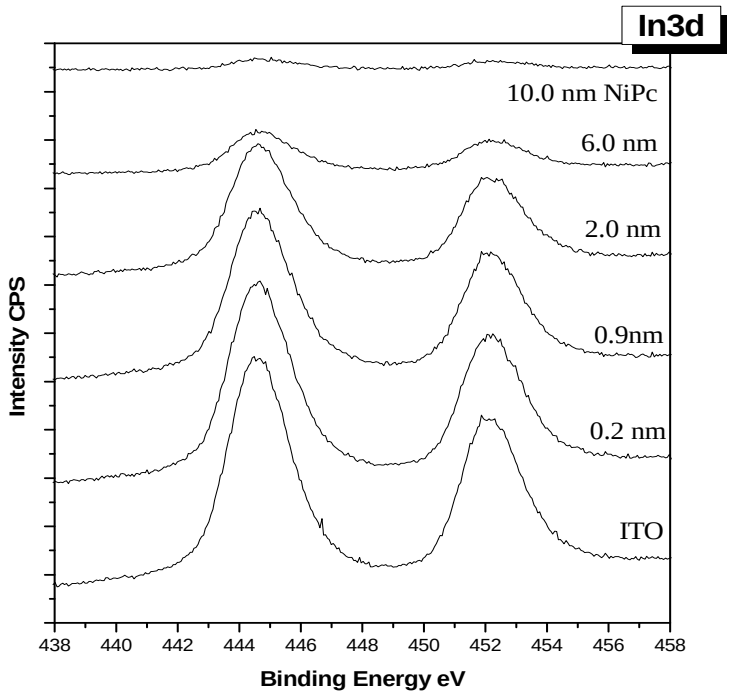
Η πιο έντονη κορυφή του φάσματος είναι η In3d η οποία αν αναλυθεί χωριστά προκύπτει ότι είναι διπλέττα, δηλαδή συντίθεται από δύο κορυφές σε συγκεκριμένη ενεργειακή απόσταση μεταξύ τους, η οποία είναι χαρακτηριστική για το οξείδιο του ινδίου. Διακρίνεται πολύ καθαρά και η κορυφή του O1s που οφείλεται από το οξείδιο και από τις ακαθαρσίες λόγω της έκθεσης του δείγματος στην ατμόσφαιρα. Επίσης, μπορούμε να ξεχωρίσουμε και τις κορυφές Sn3d.

Στο σχήμα 4.24 δίνεται το φάσμα UPS(HeI) για το ITO-PET, όπου μπορεί να προσδιοριστεί το έργο εξόδου της επιφάνειας, όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Συγκεκριμένα, από τη θέση του κατωφλίου σε υψηλές ενέργειες και του επιπέδου Fermi υπολογίζεται το εύρος του φάσματος UPS και αφαιρώντας την τιμή αυτή από τη διεγείρουσα ακτινοβολία (HeI=21.22 eV) υπολογίζεται το έργο εξόδου, το οποίο για την επιφάνεια του ITO-PET βρέθηκε ίσο με 4.0±0.1 eV.



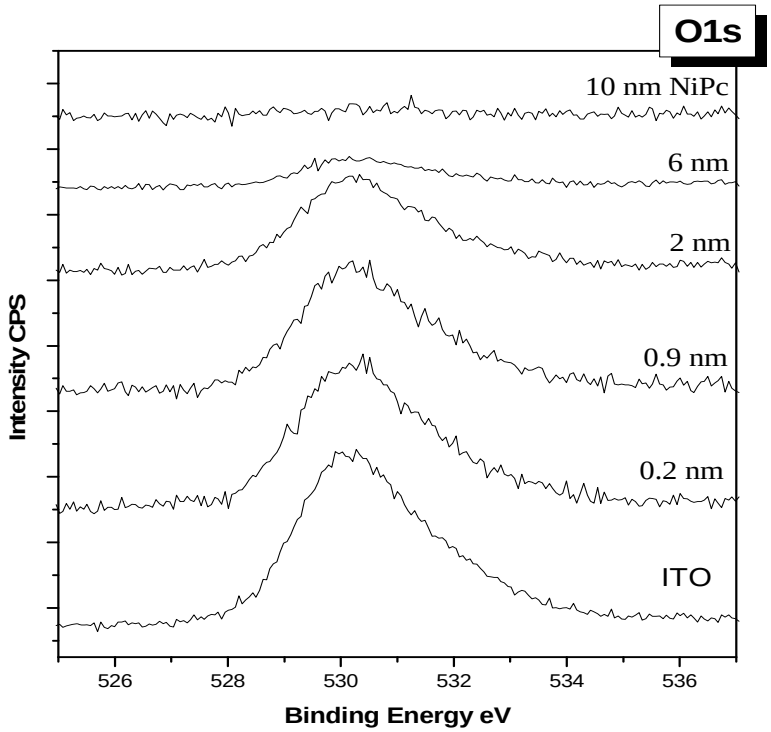
Σχήμα 4.24: Φάσμα UPS(HeI) του ITO/PET πριν γίνουν οι αποθέσεις της NiPc.

Μετά τον πλήρη χαρακτηρισμό της επιφάνειας του οξειδίου ακολουθούν σταδιακές αποθέσεις υμενίων NiPc πάνω στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος να εξασθενούν σταδιακά και να εμφανίζονται νέες κορυφές στα φάσματα XPS και UPS, οι οποίες αποδίδονται στα στοιχεία που περιέχει το οργανικό μόριο. Στο σχήμα 4.25 δίνεται η εξέλιξη της κορυφής XPS του In3d αυξανομένου του πάχους του οργανικού υμενίου. Παρατηρείται ότι η ενεργειακή θέση, το πλάτος και το σχήμα της διπλέττας παραμένουν σταθερά κατά τις διαδοχικές αποθέσεις, ενώ μειώνεται η ένταση της κορυφής, κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι η μεταλλική επιφάνεια καλύπτεται με το οργανικό υμένιο, ενώ δεν συμβαίνει αλληλεπίδραση με τη μορφή χημικής αντίδρασης μεταξύ των μορίων της NiPc και του υποστρώματος.

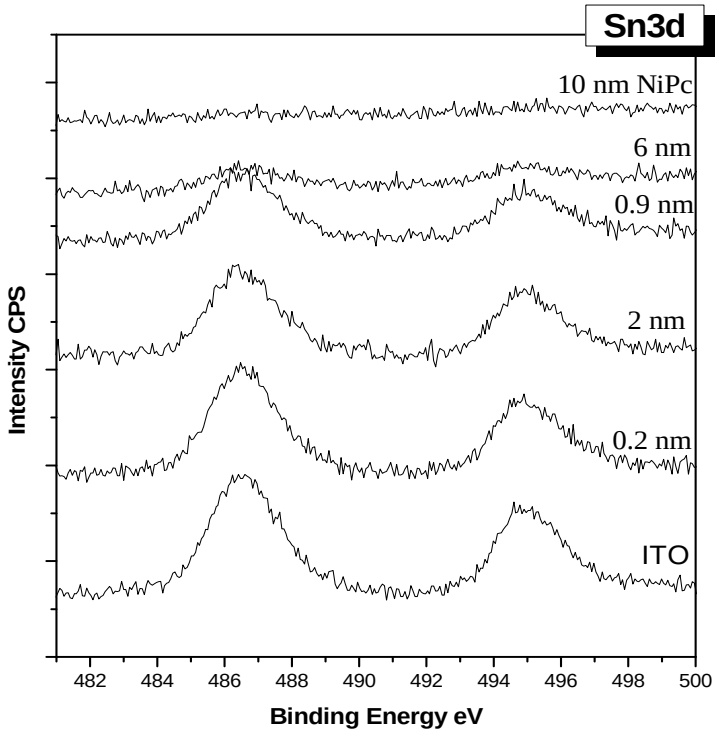


Σχήμα 4.25: Εξέλιξη της κορυφής XPS(AlKα) του In3d κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET.

Σύμφωνα με το σχήματα 4.26 και 4.27 όπου δίνονται η εξέλιξη των κορυφών του O1s και του Sn3d του υποστρώματος κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας, παρατηρείται σταδιακή εξασθένιση της έντασής τους. Οι κορυφές διατηρούνται σταθερές ως προς την θέση και το σχήμα κάτι που αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι το ITO δεν αντιδρά με τα μόρια της NiPc.

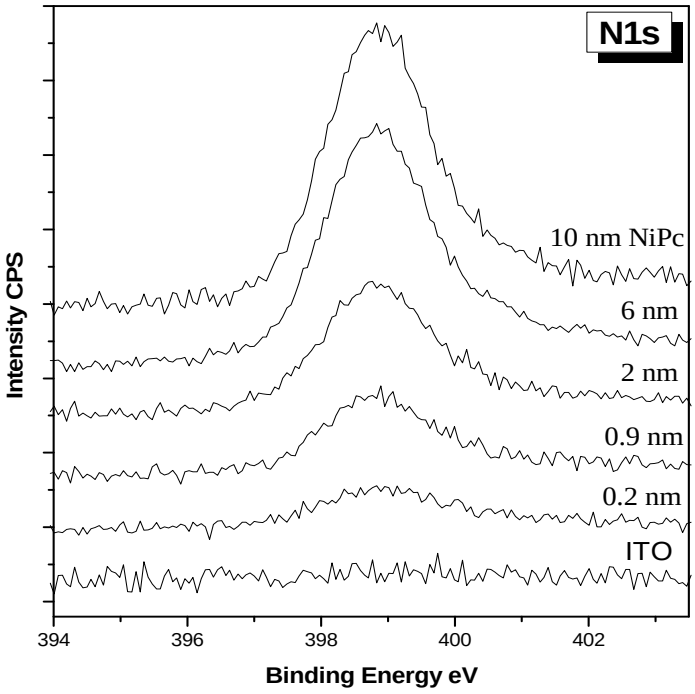


Σχήμα 4.26: Εξέλιξη της κορυφής XPS(AlKα) του O1s κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET.

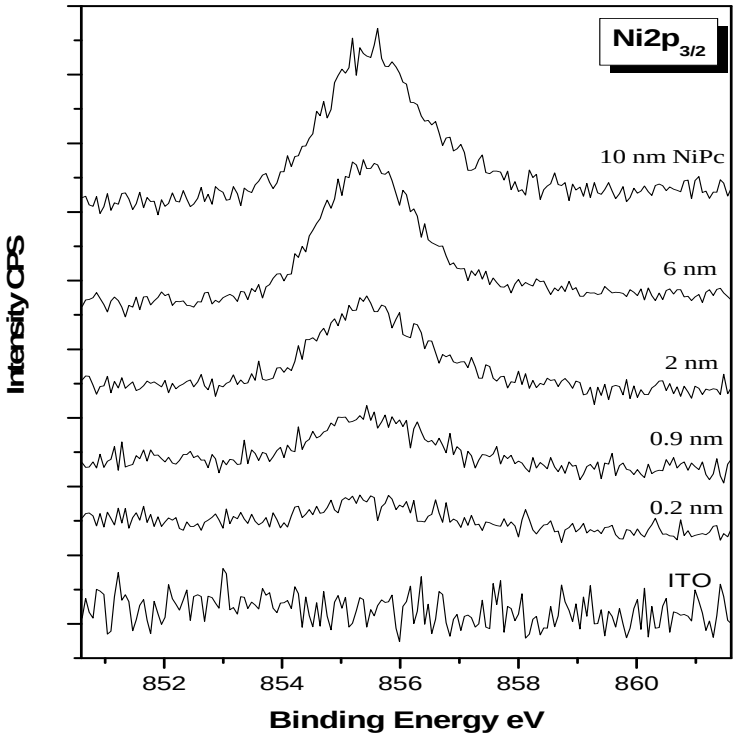


Σχήμα 4.27: Εξέλιξη της κορυφής XPS(AlKα) του Sn3d κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET.

Τα στοιχεία που ανιχνεύονται κατά τις αποθέσεις της NiPc σύμφωνα και με τον χημικό τύπο του μορίου, είναι άνθρακας, νικέλιο και άζωτο. Στο σχήμα 4.28 και 4.29 δίνεται η εξέλιξη των κορυφών XPS του N1s και του $Ni2p_{3/2}$ κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET και όπως φαίνεται η έντασή τους αυξάνεται κατά τις διαδοχικές αποθέσεις. όπου παρατηρούμε ότι στο παχύ υμένιο NiPc εμφανίζονται σε ενέργειες σύνδεσης 398.8 eV και 855.5 eV αντίστοιχα, σε συμφωνία με την περίπτωση της διεπιφάνειας NiPc/ITO-Glass [46].

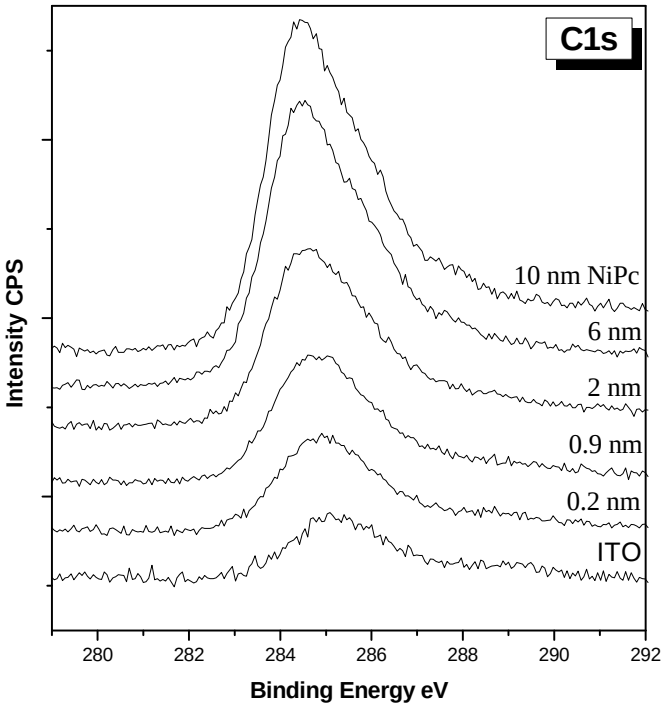


Σχήμα 4.28: Εξέλιξη της κορυφής XPS(AlKα) του N1s κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET.



Σχήμα 4.29: Εξέλιξη της κορυφής XPS(AlKα) του $Ni2p_{3/2}$ κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET.

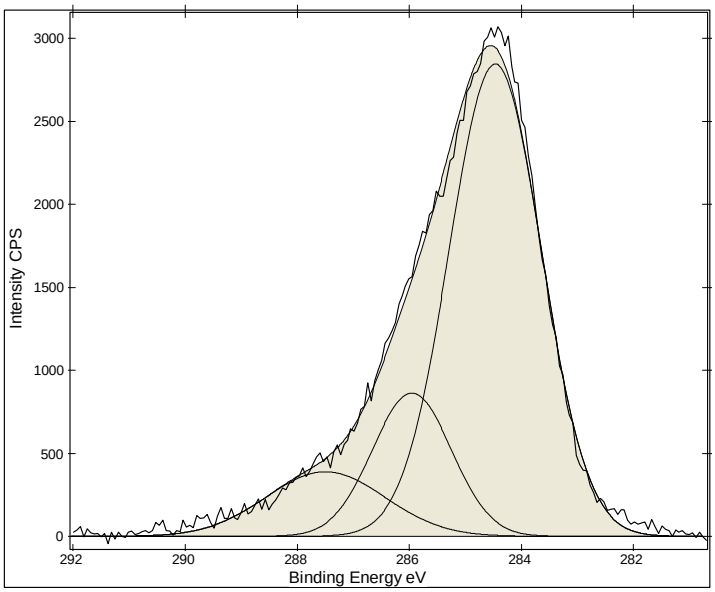
Αντίστοιχα στο σχήμα 4.3 δίνεται η εξέλιξη της κορυφής του C1s, η οποία αρχίζει διακρίνεται σε πιο μικρές καλύψεις NiPc, σε σχέση με τις κορυφές του αώτου και του νικελίου. Όπως παρατηρούμε, η κορυφή του άνθρακα από τα 285.2 eV που ήταν αρχικά μετατοπίζεται πολύ γρήγορα προς στα 284.5 eV που οφείλεται από τον άνθρακα της Φθαλοκυανίνης Νικελίου καθώς καλύπτει τον άνθρακα που προϋπήρχε στην επιφάνεια. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη σύμφωνα με την αναλογία ατόμων C:N:Ni στο μόριο της NiPc, η οποία είναι 24:8:1. Σύμφωνα με τα σχήματα 4.28 και 4.29 όλες οι χαρακτηριστικές φωτοκορυφές της NiPc δεν μετατοπίζονται προς άλλες ενέργειες σύνδεσης με την αύξηση του πάχους του οργανικού υμενίου, ούτε μεταβάλλεται το σχήμα τους, κάτι που επιβεβαιώνει την απουσία χημικής αντίδρασης των οργανικών μορίων με το υπόστρωμα.



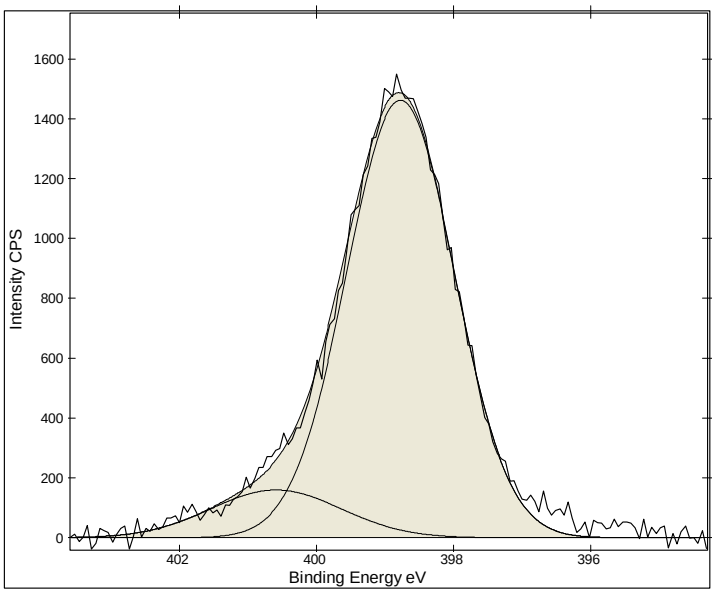
Σχήμα 4.30: Εξέλιξη της κορυφής XPS(AlKα) του C1s κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET.

Η τελική θέση της κορυφής του άνθρακα για το υμένιο της NiPc πάχους ~ 6.0 nm είναι στα 284.5 ± 0.1eV και μπορεί να αναλυθεί σε δύο κύριες συνιστώσες οι οποίες οφείλονται στους δεσμούς C-C και C-N στο μόριο της NiPc με ενέργεια σύνδεσης 284.5 eV και 285.6 eV αντίστοιχα (σχήμα 4.31 (α)) [59]. Υπάρχει επίσης μια επιπλέον συνιστώσα με ενέργεια 287.5 eV η οποία αποδίδεται σε δορυφόρο της κύριας κορυφής του άνθρακα και οφείλεται σε ηλεκτρόνια που προέρχονται από το τροχιακό 1s του άνθρακα, τα οποία όμως έχουν χάσει μέρος της κινητικής τους ενέργειας λόγω σκεδάσεων. Η σχετική αναλογία των δύο κύριων συνιστωσών είναι σε συμφωνία με τον λόγο των δεσμών C-C/C-N στο μόριο του οργανικού, δηλαδή η συνιστώσα από τους δεσμούς C-C είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από την συνιστώσα C-N.

α)



β)

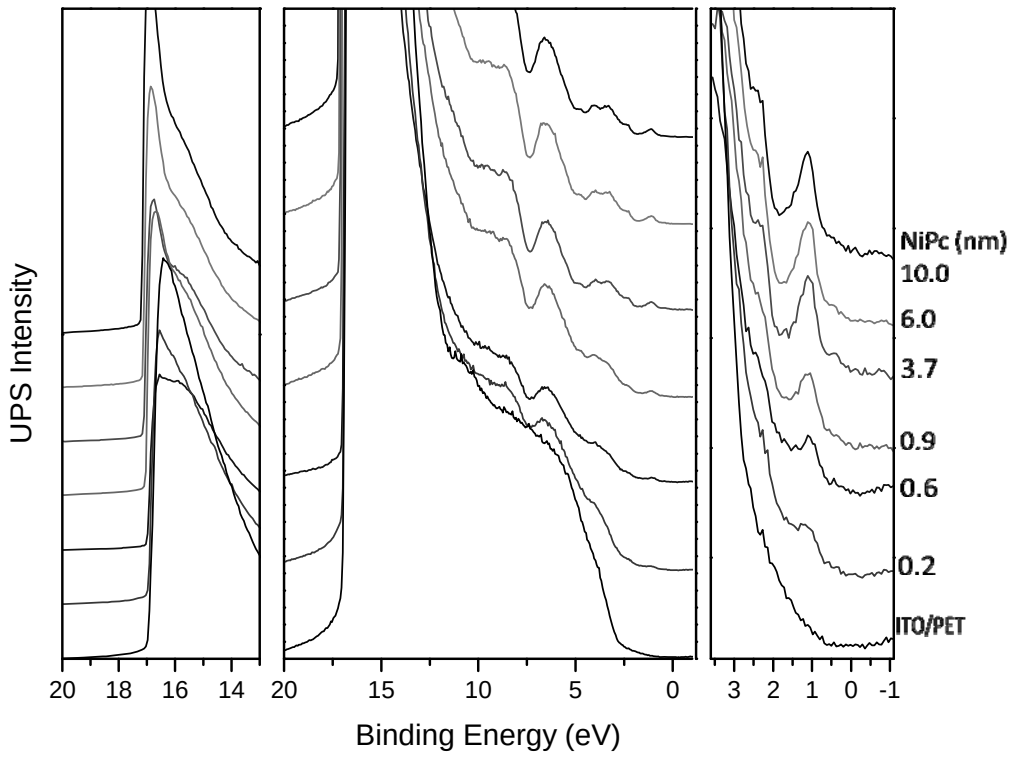


Σχήμα 4.31: Ανάλυση των κορυφών XPS(AlKα) του α) C1s και β) N1s.

Η κορυφή XPS του N1s έχει χαμηλότερη ένταση από αυτή του C1s εξαιτίας της ατομικής αναλογίας C/N (=24/8) στο οργανικό μόριο. Για το υμένιο NiPc πάχους 6.0 nm εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 398.8±0.1eV με πλάτος στο μέσο της κορυφής ίσο με 1.94 eV και αναλύεται σε δύο συνιστώσες σύμφωνα με το σχήμα 4.31 (β) λόγω των δεσμών των ατόμων αζώτου με το κεντρικό μεταλλικό στοιχείο (Ni), αλλά και με τα γειτονικά άτομα αζώτου. Συγκεκριμένα, η μεγάλη κορυφή με ενέργεια 398.8 eV αποδίδεται σε δεσμούς N-Ni και αυτή στα 400.6 eV σε δεσμούς N-N [59]. Η κορυφή XPS του Ni2p είναι διπλέττα και στο παχύ οργανικό υμένιο

εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης 855.4±0.1 eV $Ni2p_{3/2}$ η οποία είναι η πιο έντονη κορυφή από τις δυο και αποδίδεται αποκλειστικά στους τέσσερεις δεσμούς του νικελίου με τα εσωτερικά άτομα αζώτου στο μόριο της NiPc. [59].

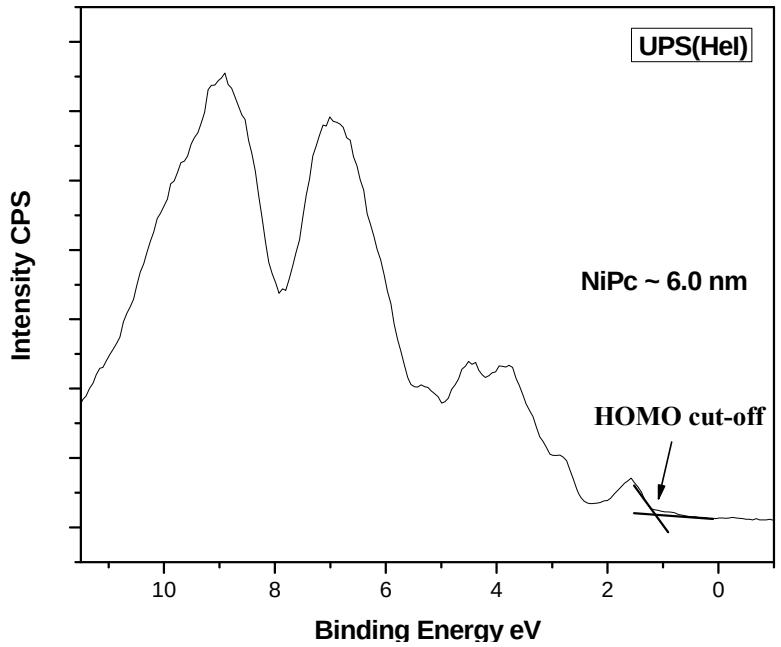
Κατά τις διαδοχικές αποθέσεις του οργανικού υλικού πάνω στο οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου έγινε επίσης ανάλυση της επιφάνειας με UPS. Στο κεντρικό τμήμα του σχήματος 4.32 δίνεται η εξέλιξη των φασμάτων κατά τον σχηματισμό της υπό μελέτη διεπιφάνειας NiPc-ITO/PET. Το κατώτερο φάσμα αντιστοιχεί στη ζώνη σθένους του ITO/PET, ενώ διακρίνεται και το επίπεδο Fermi το οποίο βρίσκεται σε μηδενική ενέργεια σύνδεσης. Η μετάβαση του σχήματος από αυτό του οξειδίου σε αυτό που αντιστοιχεί στη NiPc φαίνεται στα επόμενα φάσματα του ίδιου σχήματος. Παρατηρείται ότι τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος αρχίζουν να εξασθενούν και για πάχος οργανικού υμενίου ίσο με το μονόστρωμα εμφανίζονται νέες κορυφές στα φάσματα UPS.



Σχήμα 4.32: Εξέλιξη των φασμάτων UPS κατά τον σχηματισμό της διεπιφάνειας NiPc/ITO. Δεξιά δίνεται η περιοχή χαμηλών ενεργειών σύνδεσης για τον προσδιορισμό του κατωφλίου της κορυφής του HOMO του οργανικού υμενίου και αριστερά η περιοχή υψηλών ενεργειών.

Η ζώνη σθένους της NiPc αναπτύσσεται σταδιακά και ολοκληρώνεται πλήρως για πάχος υμενίου μεγαλύτερα από ~2.0 nm, οπότε και εξαφανίζονται τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος. Σύμφωνα με το σχήμα 4.33, όπου δίνεται η

δομή της ζώνης σθένους του υμενίου NiPc πάχους ~6.0 nm, παρατηρούμε ότι η ζώνη σθένους της NiPc αποτελείται από τέσσερεις κορυφές σε ενέργειες σύνδεσης 1.50, 3.80, 6.60 και 8.85 eV, οι οποίες συμφωνούν με θεωρητικούς υπολογισμούς. Βάσει αυτών των υπολογισμών, οι δύο πρώτες κορυφές μεταξύ 0 και 6 eV αποδίδονται στις d ηλεκτρονιακές καταστάσεις του κεντρικού μεταλλικού στοιχείου και προκύπτουν από την αλληλεπίδραση αυτών με τα τέσσερα εσωτερικά άτομα αζώτου στο μόριο της φθαλοκυανίνης. Οι επόμενες κορυφές στην περιοχή των 6-12 eV οφείλονται στα ηλεκτρόνια των δακτυλίων βενζολίου και πυρολίου και είναι κοινές σε όλες τις φθαλοκυανίνες μετάλλων και ανεξάρτητες από το κεντρικό μεταλλικό στοιχείο [58, 60].



Σχήμα 4.33: Απεικόνιση της δομής της ζώνης σθένους του υμενίου της Φθαλοκυανίνης Νικελίου πάχους περίπου 6.0 nm.

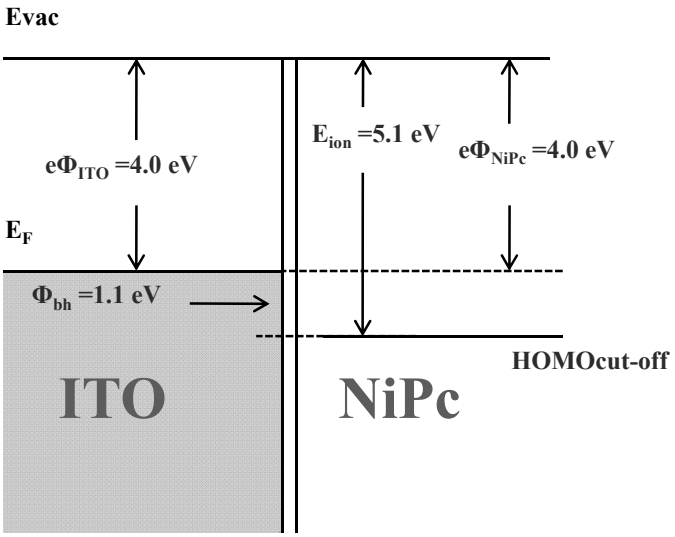
Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των αποθέσεων NiPc παρατηρείται ότι δεν αλλάζει σημαντικά το κατώφλι στις μεγάλες ενέργειες σύνδεσης, όπως απεικονίζεται στο αριστερό μέρος του σχήματος 4.32 σε αντίθεση με την συμπεριφορά που έχει παρατηρηθεί κατά την απόθεση NiPc πάνω σε ITO/Glass [46]. Κατά την διάρκεια των αποθέσεων παρατηρούμε ότι το επίπεδο κενού παραμένει ουσιαστικά σε σταθερή τιμή 4.0±0.1 eV και αν υποθέσουμε ότι στο σύστημά μας έχει επέλθει πλήρης ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi των ITO/PET και NiPc η τιμή αυτή αποτελεί το έργο εξόδου της NiPc. Δεν παρατηρήσαμε πτώση του επιπέδου κενού καθώς η NiPc και το ITO/PET εμφανίζουν ίδια τιμή για έργο εξόδου και οπότε έχουμε απουσία εμφάνισης διεπιφανειακού δίπολου, αλλά ούτε παρατηρήθηκε band bending κατά την ευθυγράμμιση των ενεργειακών επιπέδων . Θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι σε αντίθεση με το ITO-glass όπου είχε απομακρυνθεί ο άνθρακας με ιοντοβολή, ότι οι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στην επιφάνεια

λειτουργούν ως “screening” για την επιφάνεια του ITO, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια, ούτε και να σχηματίζεται διεπιφανειακό δίπολο.

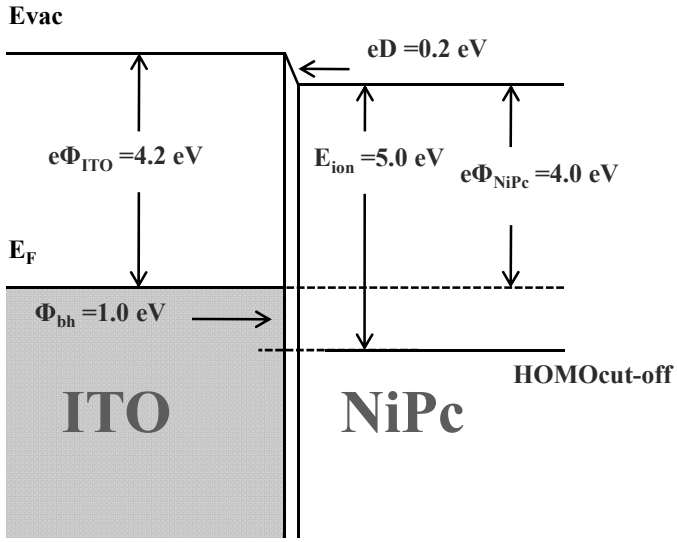
Από τα φάσματα UPS προσδιορίζεται επίσης η υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους (HOMO) του οργανικού ημιαγωγού. Στο δεξιό μέρος του σχήματος 4.33, στη περιοχή χαμηλών ενεργειών σύνδεσης, όπου η θέση του $HOMO_{cut\text{-}off}$ δίνεται από την τομή των εφαπτομένων όπως φαίνεται και στο σχήμα. Για το παχύ υμένιο της NiPc η κορυφή του HOMO προσδιορίζεται στα 1.50 eV και το κατώφλι της στα 1.1 ±0.1 eV.

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα XPS και UPS μπορούμε να προσδιορίσουμε την ηλεκτρονική δομή της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET και να σχεδιάσουμε το ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 4.34(α). Στο σχήμα 4.34(β) δίνεται για σύγκριση το αντίστοιχο διάγραμμα για τη διεπιφάνεια NiPc/ITO-glass.

α)



β)



Σχήμα 4.34: Διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων στις διεπιφάνειες α) NiPc/ITO-PET και β) NiPc/ITO-glass.

Όπως είδαμε στη διεπιφάνεια NiPc/ITO δεν μεταβάλλονται οι ενεργειακές ζώνες του οργανικού ημιαγωγού (δεν υπάρχει V_b), ενώ η θέση του $HOMO_{cut\text{-}off}$ προσδιορίστηκε στο 1.1$\pm$0.1 eV. Η ενέργεια ιονισμού δίνεται από τη σχέση (2.17) του κεφαλαίου 2 και εφόσον θεωρήσουμε ότι ευθυγραμμίζεται το επίπεδο Fermi της NiPc με αυτό του ITO-PET, το E_F^{vac} θα αντιστοιχεί στο έργο εξόδου του οργανικού ημιαγωγού ($e\Phi_{(NiPc)}$) οπότε η σχέση (2.17) γράφεται ως εξής,

$$E_{ion}= e\Phi_{(NiPc)}+HOMO_{cut\text{-}off} \quad (4.1)$$

και η ενέργεια ιονισμού για τη NiPc στη διεπιφάνεια NiPc/ITO-PET υπολογίζεται ίση με 5.1±0.1 eV, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [61], αλλά και με την αντίστοιχη τιμή που δίνεται για την CuPc (5.05 eV) [62].

Επίσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός των φραγμάτων έγχυσης φορέων στη διεπιφάνεια NiPc/Au. Το φράγμα έγχυσης οπών (Φ_{bh}) προσδιορίζεται από τη σχέση (2.18):

$$\Phi_{bh}=HOMO_{cut\text{-}off} - V_b \quad (4.2)$$

και ισούται με Φ_{bh}=1.1±0.1 eV.

Το έργο εξόδου της NiPc βρέθηκε και σε αυτή τη διεπιφάνεια ίσο με 4.0$\pm$0.1 eV, άρα η ενέργεια ιονισμού θα είναι και πάλι E_{ion}=5.1±0.1 eV αντίστοιχα με τις τιμές που προέκυψαν για τη διεπιφάνεια NiPc/ITO-glass. Όμως το ITO-PET και η NiPc εμφανίζουν ίδιο έργο εξόδου με αποτέλεσμα τη μη δημιουργία διεπιφανειακού δίπολου σε αντίθεση με την διεπιφάνεια NiPc/ITO-glass όπου εμφανίζεται δίπολο eD=0.2$\pm$0.1 eV[46].

Ενδιαφέρον έχει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις UPS και XPS των διεπιφανειών NiPc/ITO-glass [46] και NiPc/ITO-PET. Για την πρώτη διεπιφάνεια, κατά τα πρώτα στάδια της απόθεσης και μέχρι τον σχηματισμό ενός μονοστρώματος από το οργανικό (~0.3 nm), το έργο εξόδου έχει τάση προς αύξηση, ενώ σε μεγαλύτερα πάχη του οργανικού τείνει σε μια σταθερή τιμή, που αντιστοιχεί στο έργο εξόδου της NiPc (4.0±0.1 eV) υποθέτοντας ότι έχει επέλθει εξισορρόπηση των επιπέδων Fermi μεταξύ του οργανικού και του υποστρώματος. Η τάση του έργου εξόδου στα πρώτα στάδια της απόθεσης προς μεγαλύτερες τιμές μπορεί να αποδοθεί στο ότι μειώνεται η ικανότητα μεταφοράς φορτίου από τα οργανικά μόρια προς το υπόστρωμα ή πιο πιθανά, οφείλεται στο ότι η επιφάνεια του ITO-glass είναι τραχιά λόγω του sputtering και αργότερα σε μεγαλύτερες αποθέσεις όταν εξομαλυνθεί η επιφάνεια του ITO-glass, σταθεροποιείται το έργο εξόδου. Για τα μεγαλύτερα πάχη του οργανικού η πτώση του επιπέδου κενού (E_{vac}) μπορεί να ερμηνευτεί από την εμφάνιση ενός επιφανειακού δίπολου μεταξύ του οργανικού και του υποστρώματος. Η συνολική μείωση του έργου εξόδου είναι 0.2 eV, άρα το δίπολο που εμφανίζεται είναι 0.2 eV. Η ενέργεια ιονισμού υπολογίστηκε στα E_{ion} =5.0±0.1 eV και φράγμα έκχυσης οπών Φ_{bh} στην διεπιφάνεια είναι 1.0±0.1 eV, όπως και για την διεπιφάνεια NiPc/ITO-PET.

Οι προσμίξεις από τους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στην επιφάνεια του ITO-PET, λόγω της έκθεσή της στην ατμόσφαιρα, λειτουργεί ως ασπίδα για την επιφάνεια του υποστρώματος καθώς δεν παρατηρήθηκε μεταφορά φορτίων ούτε και εμφάνιση δίπολου με την επιφάνεια της NiPc. Η παρουσία των υδρογονανθράκων δεν επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της διεπιφάνειας με το οργανικό. Το φράγμα έκχυσης οπών στην διεπιφάνεια μεταξύ οργανικού/ανόργανου είναι το κυριότερο μέγεθος που επηρεάζει την απόδοση σε ηλεκτρονικές εφαρμογές και το γεγονός ότι το φράγμα βρέθηκε ίδιο και στις δυο διεπιφάνειες που συγκρίνουμε, δείχνει ότι είναι ανεξάρτητο από την παρουσία ή όχι του επιφανειακού άνθρακα οπότε, το ITO-PET μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα και αποτελεσματικά ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες και χωρίς να υποστεί κάποια επεξεργασία για την απομάκρυνση του επιφανειακού άνθρακα, που είναι διαδικασία που αυξάνει τον χρόνο παραγωγής και το κόστος.

Συγκρίνοντας τα ενεργειακά διαγράμματα των διεπιφανειών NiPc/ITO-PET και NiPc/ITO-glass προκύπτει ότι εκτός από το μέγεθος του διεπιφανειακού διπόλου και το φράγμα έγχυσης φορέων φορτίου επηρεάζεται από το είδος και το έργο εξόδου του υποστρώματος. Με την εφαρμογή της διεπιφάνειας NiPc/ITO-PET σε μια πραγματική διάταξη, το εμπόδιο που θα συναντήσουν οι οπές κατά την κίνησή τους από την άνοδο (ITO) προς το οργανικό υμένιο θα είναι ελαφρώς μεγαλύτερο (1.1 eV) από αυτό στη διεπιφάνεια NiPc/μέταλλο (~0.9 eV) και της NiPc/ITO-glass (1.0 eV .

4.7 Μελλοντικά σχέδια

Η παρούσα εργασία έδειξε ότι το ITO-PET διαφέρει στη συμπεριφορά του με το ITO σε γυαλί που αυτό φάνηκε τόσο από την διαφορετική συμπεριφορά που είχαμε στις αποθέσεις της φθαλοκυανίνης Νικελίου, όσο και από την διαφορετική αντίδραση στις χημικές κατεργασίες για το έργο εξόδου. Στα εισαγωγικά κείμενα των προηγούμενων κεφαλαίων αναλύθηκε την σπουδαιότητα που έχουν ή θα έχουν στο μέλλον τα εύκαμπτα υποστρώματα ως ηλεκτρόδια ανόδου σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά τρανζίστορ και συσκευές, οπότε περαιτέρω μελέτη του ITO-PET αλλά και άλλων εύκαμπτων υποστρωμάτων θα ήταν αρκετά ενδιαφέρων και χρήσιμη. Επίσης, εφόσον θα έχουμε μελετήσει την επιφάνεια από τα διάφορα εύκαμπτα υποστρώματα μπορούμε να συνεχίσουμε και να δημιουργήσουμε διεπιφάνειες με οργανικούς ημιαγωγούς, εκτός της φθαλοκυανίνης νικελίου, με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά της και την πιθανή χρήση αυτών των υλικών σε ηλεκτρονικές διατάξεις.

4.8 Αναφορές

[1] M. J. Alam, D.C.Cameron, Thin Solid Films 377-378 (2000) 455.
[2] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simonds, P. Lee, M. Brumbach et al., Thin Solid Films 445 (2003) 342.
[3] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W. R. Salaneck, J. Electron Spectr. Related Phen. 121 (2001) 1.
[4] F. Nuesch, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao et al., J. Appl. Phys. 87 (11), (2000) 7973.
[5] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 70 (11), (1997) 1348.
[6] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. Fink, Appl. Phys. Lett. 80 (16), (2002) 2916.
[7] I. G. Hill, A. Kahn J. Appl. Phys. 86 (4), (1999) 2116.
[8] A. Siokou, V. Papaefthimiou, S. Kennou, Surf. Sci. 482-485, (2001) 1186.
[9] H. Peisert, T. Schwieger, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, J. Appl. Phys. 88(3), (2000)
[10] G. Gu, V. Bulovic , P. E. Burrows, S.R. Forrest and M.E. Thompson. Appl. Phys. Lett. 68 (1996), p. 2606.
[11] V. Bulovic , G. Gu, P.E. Burrows, M.E. Thompson and S.R. Forest. Nature 380 (1996), p. 29.
[12] P. E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu and S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett. 73 (1998), p. 435.
[13] A. N. Krasnova. Appl. Phys. Lett. 80 (2002), p. 3853.
[14] A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski and N. Rutherford. Appl. Phys. Lett. 83 (2003), p. 413.
[15] Y. Hong, Z. He, N. S. Lennhoff, D. A. Banach and J. Kanicki, J. Electronic Materials, 33, 312 (2004).
[16] A. K. Pandey and J. M. Nunzi, App. Phys. Lett., 89, 213506 (2006).
[17] J. R. Lee, D. Y. Lee, Do G. Kim, G. H. Lee, Y. D. Kim, and P. K. Song, Met. And Mater. International, Vol. 14, No. 6 (2008), pp. 745-751.
[18] A. K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan and Kirk H. Schulz, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1636 (1998).
[19] H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, Appl. Phys. Lett., 79, 284 (2001).
[20] M. Boehme, C. Charton, Surface & Coatings Technology, 200 (2005), 932–935.
[21] E. Nishimura, H. Ohkawa, P. K. Song and Y. Shigesato, Thin Solid Films, 445, 235 (2003).
[22] Th. Kugler, A. Johansson, I. Dalsseg, U. Gelius and W.R. Salaneck, Synthetic Met. 91 (1997), p. 143.

[23] D. Lu, Y. Wu, J. Guo, G. Lu, Y. Wang and J. Shen, Mater. Sci. Eng. B97 (2003), p. 141.
[24] S. Y. Kim, J. L. Lee, K. B. Kim, Y. H. Tak, J. App. Phys., 95, 2560 (2004).
[25] C. Y. Kwong, A. B. Djurisic, P. C. Chui, L. S Lam, W. K. Chan, Appl. Phys. A, 77, 555–560 (2003).
[26] I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994).
[27] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, J. Appl. Phys., 86,1688 (1999).
[28] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, N.l R. Armstrong, Langmuir, 18, 450 (2002).
[29] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, Thin Solids Films, 445,342 (2003).
[30] J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, J. Appl. Phys., 84, (12),6859 (1998).
[31] J. A. Chaney, S. E. Koh, C. S. Dulcey, P. E. Pehrsson, Appl. Surf. Sci., 218 (2003), 258–266.
[32] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, J. Appl. Phys. 87,(1),295 (2000)
[33] T. Osada, Th. Kugler, P. Broms, W. R. Salaneck, Synth. Met., 96, 77, (1998).
[34] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, J. Appl. Phys. 87, (1), 572 (2000).
[35] S. H. Kwon, S. Y. Paik, J. S. Yoo, Synth. Metals, 130, 55 (2002).
[36] G. S. Park, J. K. Kwon, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 12, 497 (2001).
[37] Z. Z. You, J. Y. Dong, App. Surf. Sci., 249, 271 (2005).
[38] C. S. Sundararaman, H. Lafontaine, S. Poulin, A. Mouton, J. F. Currie, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (3), (1991) 1433.
[39] V. Papaetfhimiou, S. Kennou, Surf. Sci. 566-568 (2004) 271.
[40] R. W. Hewitt, N. Winograd, J. Appl. Phys. 51 (5), (1980) 2620.
[41] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, J. Staudigel, M. Stobel, J. Simmerer, Synthetic Met., 111,315–319 (2000).
[42] D. Briggs , Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge University Press (1998).
[43] J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, T. J. Mark, Adv. Mater. 13 (19), 1476 (2001).
[44] C. Guillen, J. Herrero, Semicond. Sci. Technol., 23, (2008) 075002.
[45] D. E. Eastman, Phys. Review B, 2 (1), 1 (1970).
[46] F. Petraki, S. Kennou, Organic Electronics, 10, (2009) 1382.
[47] G. D. Sharma, S. G. Sangodkar, M. S. Roy, Mater. Sci. Eng. B41 (1996) 222.
[48] S. Gravano, A. K. Hassan, R. D. Gould, Int. J. Electron., 70 (1991) 477.
[49] R. D. Gould, J. Phys. D: Appl. Phys. 9 (1986) 1785.

[50] T. G. Abdel-Malik, R. M. Abdel-Latif, A. E. El-Samahy, S. M. Khalil, Thin Solid Films, 256 (1995) 139.
[51] A. S. Riad, Physica B 270 (1999) 148.
[52] T. D. Anthopoulos, T. S. Shafai, Phys. Stat. Sol. (a) 186 (1), (2001) 89.
[53] T.D. Anthopoulos, T.S. Shafai, Thin Solid Films 441 (2003) 207.
[54] K. N. Narayanan Unni, C. S. Menon, Materials Lett. 45 (2000) 326.
[55] C. J. Liu, J. J. Shih, Y.H. Ju, Sensors and Actuators B 99 (2004) 344.
[56] Y. L. Lee, W. C. Tsai, J. R. Maa, Applied Surf. Sci., 173 (2001) 352.
[57] W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, J. T. Chen, Physical Review B 64 (125109) (2000) 1.
[58] B. Bialek, In G. Kim, J. I. Lee, Synthetic Metals, 129 (2002) 151.
[59] R. J. Ewen, C. L. Honeybourne, J. Phys.: Condens Matter, 3 (1991), S303.
[60] F. W. Kutzler, D. E. Ellis, J. Chem. Phys. 84 (2), (1986) 1033.
[61] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack, J. Molec. Struscture, 521 (2000) 231.
[62] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, J. Appl. Phys. 93 (10) (2003) 6084.