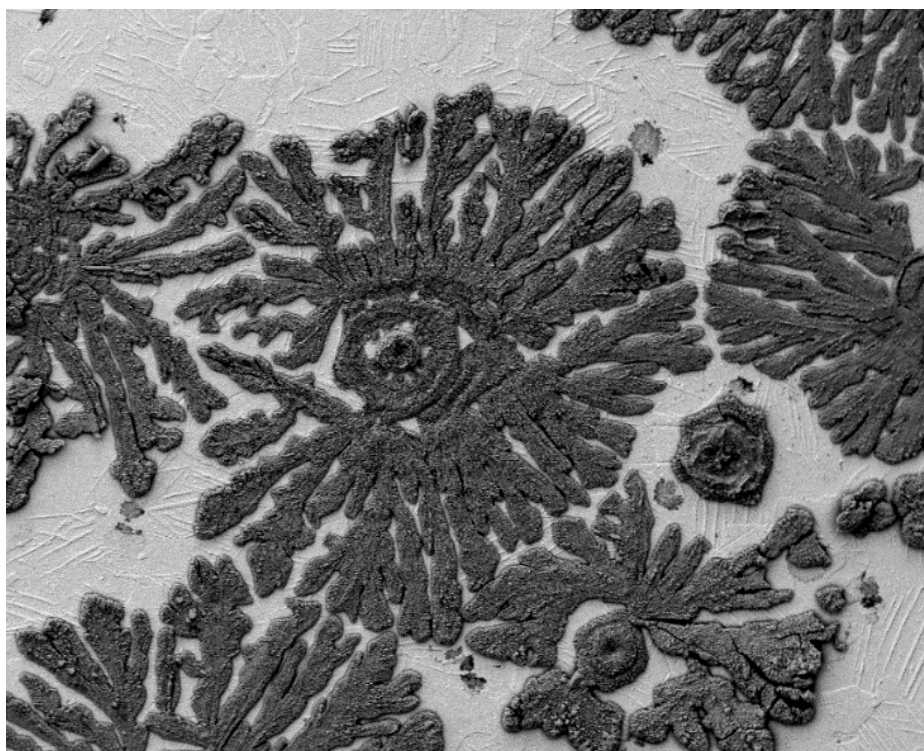




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ / ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ)  
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ CdSe.  
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥΣ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΙΚΗΤΑΣ ΓΑΛΛΙΑΣ**

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

**ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΛΟΪΖΟΣ**  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ**  
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ 2014**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ / ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ)  
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ CdSe.  
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΙΚΗΤΑΣ ΓΑΛΛΙΑΣ**

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

**ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΛΟΪΖΟΣ**  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ**  
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

**ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΛΟΪΖΟΣ**  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ**  
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

**ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ**  
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ 2014**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, υπό την επίβλεψη των: Ζ. Λοΐζου, Καθηγητή ΕΜΠ και Κ. Κόλλια, Καθηγήτριας ΕΜΠ.

Μελετώνται ημιαγωγοί υβριδικών συστημάτων και οι πιθανότητες βελτίωσης αποδόσεων τους για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροχημικά συστήματα. Ακολουθεί η ανάπτυξη της εν λόγω θεωρίας περί ημιαγωγικών υλικών και των φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων στο πρώτο μέρος. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται και αναλύονται τα παρασκευασμένα, με ηλεκτροχημική απόθεση, δείγματα. Τέλος, αναφέρεται η σχετική βιβλιογραφία και οι μέθοδοι λειτουργίας των οργάνων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής και ειδικότερα:

Στον Καθηγητή κύριο Ζαφείρη Λοΐζο και την Καθηγήτρια κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, οι οποίοι μου έδωσαν τη δυνατότητα να εργαστώ πάνω στο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για τις συνεχείς οδηγίες και διευκρινίσεις οι οποίες ήταν καταλυτικός παράγοντας στη διεκπεραίωσή της. Σημαντική, επίσης, ήταν η βοήθειά τους στη συγγραφή και τη διόρθωση της διπλωματικής.

Στον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Στυλιανό Χαμηλάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κύριο Κωνσταντίνο Κορδάτο, για την προσφορά τους σε αυτή την ερευνητική εργασία.

Στην Υ.Δ. κυρία Χριστίνα Μιτζήθρα, για την πολύτιμη συνεργασία της και την κατάλληλη καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της υλοποίησής της.

Στον κύριο Πέτρο Σχοινά, για την βοήθειά του στο χαρακτηρισμό δειγμάτων με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

*Στην οικογένειά μου,*

Νικήτας Γάλλιας

Αθήνα, 2014

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη και μελέτη υβριδικών ημιαγώγιμων υλικών πολλαπλών στρωμάτων με βάση σεληνιούχου καδμίου CdSe, καθώς και η ηλεκτροχημική τους ανταπόκριση στην ηλιακή ακτινοβολία.

Η παρασκευή τους γίνεται με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης πάνω σε υπόστρωμα τιτανίου. Τα ανόργανα δείγματα επικαλύπτονται, με απλή απόθεση, με ένα στρώμα οργανικής ουσίας ίδιας τάξης μεγέθους πάχους (μερικών νανομέτρων) ώστε να δημιουργηθεί ένα υβριδικό (ανόργανο/οργανικό) σύστημα.

Για την οργανική επίστρωση χρησιμοποιήθηκαν: φουλλερένιο-A ( $C_{60}$ - $C_{70}$  Fc-CHO +  $CH_3NHCH_2COOH$ ), φουλλερένιο-B ( $C_{60}$ - $C_{70}$  H-CHO +  $CH_3NHCH_2COOH$ ), φερροκενοαλδεΐδη (Fc-CHO) και φερροκένιο (Fc).

Αναλυτικότερα, παρασκευάστηκαν τέσσερις σειρές δειγμάτων σε ηλεκτρολυτικό λουτρό  $CdSO_4$  και  $SeO_2$  συγκέντρωσης 0,2M και 2mM αντιστοιχία σε θερμοκρασία 85 °C και pH 2,2.

Δυο σειρές με χρήση παλμικών ρευμάτων σε συνθήκες  $V_{on} = -0,9$  και  $-1V$  και  $V_{off} = 0V$ ,  $\nu = 0,1$  και 1Hz αντίστοιχα,  $dc=70\%$ .

Δυο σειρές με χρήση συνεχούς ρεύματος, μία απλής απόθεσης και μια τύπου «σάντουιτς», διπλής απόθεσης με τοποθέτηση του οργανικού στρώματος ενδιάμεσως, σε συνθήκες  $-1V$ .

Στη συνέχεια τα δείγματα (μαζί με το δείγμα αναφοράς για την κάθε σειρά) αναλύονται και συγκρίνονται ως προς τη σύσταση (EDAX) και την κρυσταλλική τους δομή (XRD) και κατόπιν χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημικό κελί για τη μέτρηση της απόδοσής τους.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν την ανάπτυξη -με επιτυχία- του υβριδικού συστήματος σε όλες τις σειρές δειγμάτων. Παρατηρήθηκε, σε ορισμένες περιπτώσεις παλμικών ρευμάτων, η ανάπτυξη μικτής κρυσταλλικής δομής, χωρίς ωστόσο κάποιο ξεκάθαρο αποτέλεσμα επιρροής, βάσει των οργανικών ουσιών, στην τελική απόδοση.

Τέλος, επετεύχθη η ανάπτυξη αμιγώς εξαγωνικής δομής υψηλής απόδοσης στην περίπτωση του φερροκενίου με τη μέθοδο «σάντουιτς» και αντίστοιχα πειράματα έδειξαν στη συνέχεια αξιοσημείωτη επαναληψιμότητα ως προς τη δομή και τις τιμές των αποδόσεων. Επίσης, παρατηρήθηκε αρχή ανάπτυξης εξαγωνικής δομής στη περίπτωση της φερροκενοαλδεΐδης της ίδιας σειράς. Η μέθοδος αυτή βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο και χρήζει περαιτέρω διερεύνηση, αλλά φαίνεται πολλά υποσχόμενη καθώς επιτεύχθηκε σημαντικά υψηλή απόδοση, για ηλεκτρολυτική μέθοδο παραγωγής, με τιμή που αγγίζει έως και το 1%.



# ABSTRACT

This diploma thesis examines the development and the study of CdSe based multi-layered, hybrids, semiconductors as well as their photo-response. The production is made upon electrochemical deposition on titanium electrodes.

The samples consist of a first inorganic deposited nano-layer covered by an organic substance with the coat-spinning technique. Four organic substances were examined based on fullerene (for the substances A and B) and ferrocene (substances C and D) structures.

More specifically, a total of four sets of samples were prepared, by the use of both direct (DC) and pulse current (PC), in a  $\text{CdSO}_4$  0.2M and  $\text{SeO}_2$  2mM electrolyte at the temperature of 85 °C (185 °F) and 2.2pH. In addition, a blind, test sample (pure inorganic deposition), was prepared for comparison for each set.

The fourth set was prepared with a three-layered, “sandwich” type method, confining the organic intermediately substance.

All the samples were, subsequently, analysed: first with SEM-EDAX and XRD methods, for the chemical composition and crystalline structure, and afterwards under a photoelectrochemical cell (PEC), for the photo-response and the efficiency.

The development of the hybrid system (inorganic/organic) was successfully achieved in all cases. Moreover, for some PC made samples, a mixed crystalline structure (cubic/hexagonal) was observed.

The results of a correlation between the final efficiency and the type of the structure of the samples, were mixed, but in general higher for the hybrid system in the case of a combined structure and the use of PC.

Finally, a fully hexagonal structure of high efficiency (nearly 1%), was achieved with the three-layered “sandwich” method, in the case of the ferrocene doping (substance D). The same results also started to show with the ferrocene-aldehyde (substance C) but a hexagonal structure wasn't fully developed yet.

This method is currently in the research stage and should be further explored, but was already proven to give considerable repeatability. The ability to create a full hexagonal structure with electrochemical deposition, in the case of CdSe based semi-conductors, may prove to be of great worthiness considering the low cost and the widespread use of the method.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	ii
Abstract .....	iii
Περιεχόμενα .....	iv
<b>1. Ημιαγωγοί .....</b>	<b>- 3 -</b>
<b>1.1. Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.....</b>	<b>- 3 -</b>
1.1.1. Επίδραση της θερμοκρασίας .....	- 3 -
1.1.2. Αγωγοί και μονωτές .....	- 4 -
<b>1.2. Στάθμες Ενέργειας και Δεσμοί .....</b>	<b>- 5 -</b>
1.2.1. Θεωρία των μοριακών τροχιακών .....	- 5 -
1.2.2. Θεωρία ζωνών .....	- 6 -
1.2.3. Ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους .....	- 7 -
1.2.4. Ηλεκτρόνια και οπές .....	- 8 -
1.2.5. Ενεργειακό διάκενο και αγωγιμότητα .....	- 9 -
1.2.6. Ενεργειακό διάκενο και θερμοκρασία.....	- 12 -
1.2.7. Διάγραμμα $E(k)$ - Ημιαγωγοί άμεσου και έμμεσου διακένου .....	- 12 -
1.2.8. Κέντρα επανασύνδεσης .....	- 14 -
<b>1.3. Στατιστική Ημιαγωγών .....</b>	<b>- 16 -</b>
1.3.1. Πληθυσμός των φορέων .....	- 16 -
1.3.2. Εξίσωση Fermi-Dirac – Η θεμελιώδης κατάσταση .....	- 16 -
1.3.3. Συγκέντρωση φορέων .....	- 19 -
1.3.4. Επίδραση της θερμοκρασίας .....	- 20 -
<b>1.4. Ενδογενείς και Εξωγενείς Ημιαγωγοί .....</b>	<b>- 21 -</b>
1.4.1. Προσμίξεις - Doping .....	- 21 -
1.4.2. Ημιαγωγοί τύπου $n$ .....	- 22 -
1.4.3. Ημιαγωγοί τύπου $p$ .....	- 23 -
1.4.4. Στατιστική ημιαγωγών προσμίξεων.....	- 24 -

<b>1.5. Η Δίοδος.....</b>	<b>- 27 -</b>
1.5.1. Η επαφή <i>p-n</i> .....	- 27 -
1.5.2. Ανοικτό κύκλωμα και περιοχή εξάντλησης .....	- 27 -
1.5.3. Ορθή και ανάστροφη πόλωση .....	- 29 -
1.5.4. Σχέση ρεύματος – τάσης.....	- 30 -
1.5.5. Άλλοι τύποι διόδων .....	- 31 -
1.5.6. Στατιστική διόδου .....	- 32 -
1.5.6.1. Αγωγιμότητα και φορείς.....	- 32 -
1.5.6.2. Διάχυση των φορέων.....	- 33 -
1.5.6.3. Ολίσθηση των φορέων .....	- 34 -
1.5.6.4. Η ηλεκτρομαγνητική επίδραση .....	- 35 -
1.5.6.5. Πυκνότητα ρεύματος .....	- 35 -
<b>2. Φωτοαγωγιμότητα.....</b>	<b>- 36 -</b>
2.1. Τα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία .....	- 36 -
2.2. Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο .....	- 37 -
2.2.1. Εξίσωση Αϊνστάιν .....	- 37 -
2.2.2. Η απορρόφηση των φωτονίων.....	- 38 -
2.3. Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων .....	- 40 -
2.3.1. Απλό ισοδύναμο κύκλωμα .....	- 40 -
2.3.2. Γενικευμένο κύκλωμα .....	- 42 -
2.4. Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Ακτινοβολίας .....	- 43 -
2.5. Απόδοση των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων .....	- 44 -
2.6. Αντίστοιχες Καμπύλες Ρεύματος - Τάσης .....	- 45 -
<b>3. Φωτοηλεκτροχημικά Στοιχεία .....</b>	<b>- 46 -</b>
3.1. Διεπιφάνεια Ημιαγωγού-Ηλεκτρολύτη .....	- 46 -
3.2. Διάταξη PECs.....	- 47 -
3.3. Φωτόρρευμα και Φωτοδυναμικό .....	- 48 -
3.4. Βασικές Ιδιότητες των PECs .....	- 49 -
3.5. Τρόποι Παρασκευής.....	- 51 -
3.5.1. Απόθεση λεπτών υμενίων : παράδειγμα του σεληνιούχου καδμίου (CdSe) ..	- 51 -
3.5.2. Άλλες μέθοδοι.....	- 52 -
3.6. Προκλήσεις Απόδοσης και Διερεύνηση των Υβριδικών Ημιαγωγών -	- 52 -

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>4.Πειραματική Διαδικασία</b> .....	<b>57</b> -
4.1.Πειραματική διάταξη .....	57 -
4.2.Προετοιμασία Ηλεκτροδίων Εργασίας .....	58 -
4.3.Προετοιμασία Ηλεκτρολυτικού Λουτρού .....	59 -
4.4.Οργανική Επικάλυψη .....	61 -
4.5.Χαρακτηρισμός Δειγμάτων .....	62 -
<b>5.Αποτελέσματα</b> .....	<b>63</b> -
<b>5.1.Πρώτη Σειρά Μετρήσεων</b> .....	<b>63</b> -
5.1.1.Δείγμα 1-A .....	63 -
5.1.2.Δείγμα 1-B .....	67 -
5.1.3.Δείγμα 1-C.....	71 -
5.1.4.Δείγμα 1-D .....	75 -
5.1.5.Δείγμα 1-Ref .....	79 -
<b>5.2.Δεύτερη Σειρά Μετρήσεων</b> .....	<b>83</b> -
5.2.1.Δείγμα 2-A .....	83 -
5.2.2.Δείγμα 2-B .....	87 -
5.2.3.Δείγμα 2-C.....	91 -
5.2.4.Δείγμα 2-D .....	95 -
5.2.5.Δείγμα 2-Ref .....	99 -
<b>5.3.Τρίτη Σειρά Μετρήσεων</b> .....	<b>103</b> -
5.3.1.Δείγμα 3-A .....	103 -
5.3.2.Δείγμα 3-B .....	107 -
5.3.3.Δείγμα 3-C.....	111 -
5.3.4.Δείγμα 3-D .....	115 -
5.3.5.Δείγμα 3-Ref .....	119 -
<b>5.4.Τέταρτη Σειρά Μετρήσεων</b> .....	<b>123</b> -
5.4.1.Δείγμα 4-A .....	123 -
5.4.2.Δείγμα 4-B .....	127 -
5.4.3.Δείγμα 4-C.....	131 -
5.4.4.Δείγμα 4-D .....	136 -

5.4.5. Δείγμα 4-Ref .....	- 142 -
5.6. Σύνοψη Αποτελεσμάτων .....	- 146 -

### III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6. Συμπεράσματα .....	- 151 -
7. Βιβλιογραφία.....	- 154 -
8. Παράρτημα .....	- 158 -
8.1. Συμπληρωματική Βιβλιογραφία .....	- 158 -
8.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	- 159 -
8.2.1. Περιγραφή της τεχνικής .....	- 159 -
8.2.2. Αλληλεπιδράσεις δέσμης – δείγματος .....	- 160 -
8.2.2.1. Ελαστική σκέδαση - Ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων.....	- 162 -
8.2.2.2. Μη ελαστική σκέδαση - Ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων.....	- 162 -
8.2.3. Εφαρμογές.....	- 163 -
8.3. Ανάλυση Κρυσταλλικής Δομής με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD) .....	- 164 -
8.3.1. Περίθλαση των ακτίνων-Χ (νόμος του Bragg) .....	- 164 -
8.3.2. Μέθοδος περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ .....	- 165 -
8.4. Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης .....	- 166 -
8.5. Περιοδικός Πίνακας .....	- 167 -

# **I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**





# 1. Ημιαγωγοί

## 1.1. Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

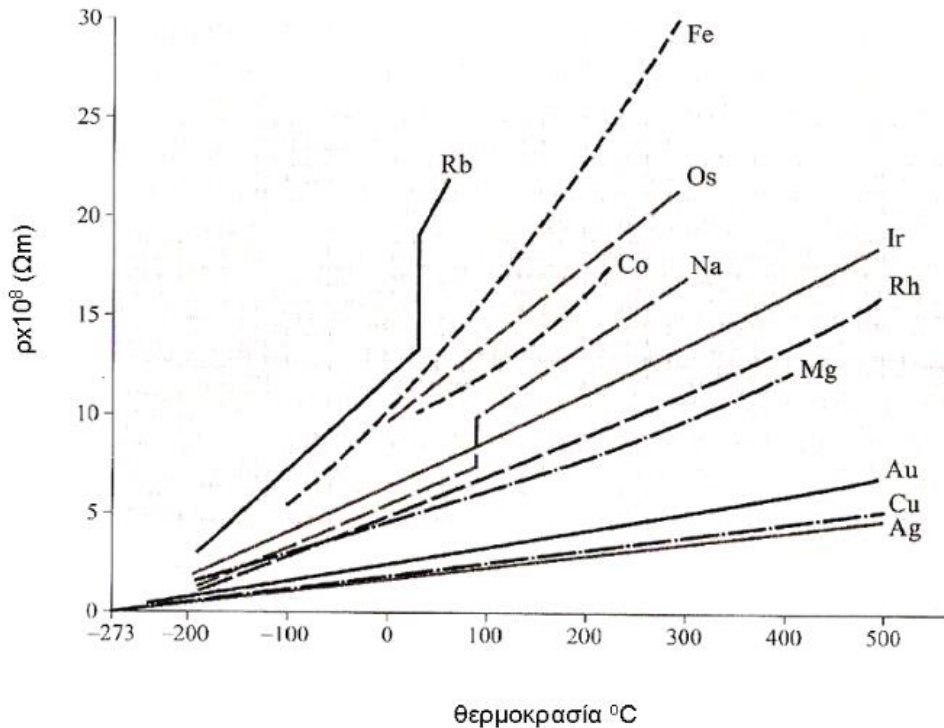
Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των στερεών υλικών είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα τους (electrical conductance, σε  $\Omega^{-1}$  ή S) και εκφράζει την ευκολία με την οποία άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Για έναν αγωγό μοναδιαίας διατομής και μήκους αναφερόμαστε αντίστοιχα στην ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma = 1/\rho$  σε  $(\Omega \cdot m)^{-1}$ ) και το αντίστροφο μέγεθος συνιστά την ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $\rho = R \frac{S}{l}$  σε  $\Omega \cdot m$ ). Διακρίνεται σε ηλεκτρονική και ιοντική ανάλογα με τη φύση των φορέων της.

Τα υλικά που παρουσιάζουν τη χαμηλότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (τυπικά συνήθως λιγότερο από  $10^{-5} \Omega \cdot m$ ), είναι τα μέταλλα (χαλκός, χρυσός, άργυρος, αργίλιο/αλουμίνιο...) και θεωρούνται συνεπώς καλοί αγωγοί.

Στα μεταλλικά στερεά τα άτομα βρίσκονται διατεταγμένα στα κρυσταλλικά πλέγματα και συνδέονται μεταξύ τους με μεταλλικό δεσμό μέσω των ηλεκτρονίων σθένους. Ο μεταλλικός δεσμός επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρονίων σθένους, αφού αυτά μοιράζονται μεταξύ πολλών ατόμων και δεν είναι συνδεδεμένα με κάποιο συγκεκριμένο άτομο. Σύμφωνα με το κλασικό μοντέλο για την ηλεκτρική αγωγιμότητα στα μέταλλα, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι ελεύθερα να κινούνται μεταξύ των θετικών ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα και η πυκνότητά τους διαφέρει πολύ λίγο από το ένα μέταλλο στο άλλο (από  $10^{22}$  έως  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) ανεξάρτητα από το βαθμό καθαρότητάς του [2]. Παρατηρείται κατ' αρχάς η φύση του ιοντικού δεσμού καθώς τα κρυσταλλικά πλέγματα των μετάλλων αποτελούνται από τα αντίστοιχα κατιόντα του μετάλλου, μεταξύ των οποίων διαχέεται ένα σύννεφο ελεύθερων ηλεκτρονίων. Οι ισχυρές ηλεκτρικές έλξεις ανάμεσα στο πλέγμα θετικών ιόντων και το αρνητικά φορτισμένο σύννεφο εξασφαλίζουν τη σταθερότητα των μεταλλικών κρυστάλλων καθώς και την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Όπως θα φανεί όμως και στη συνέχεια, ο μεταλλικός δεσμός έχει χαρακτήρα και ομοιοπολικού δεσμού (βλ. θεωρία ζωνών) γι' αυτό και ορισμένα στερεά ομοιοπολικής κατασκευής κατατάσσονται στους αγωγούς, όπως για παράδειγμα ο γραφίτης ( $\rho = 2,5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$  στους  $20^\circ\text{C}$  [4]).

### 1.1.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ωστόσο το εύρος της ταλάντωσης των ατόμων του μετάλλου, εμποδίζοντας έτσι την κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και αυξάνοντας τις συγκρούσεις στο μεταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας [3]. Για τα περισσότερα καθαρά μέταλλα και για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $-200^\circ\text{C}$ , η ειδική ηλεκτρική αντίσταση μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 1.1.1.:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική ηλεκτρική αντίσταση διαφόρων καθαρών μετάλλων. Παρατηρείται σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και της θερμοκρασίας [Α].

### 1.1.2. Αγωγοί και μονωτές

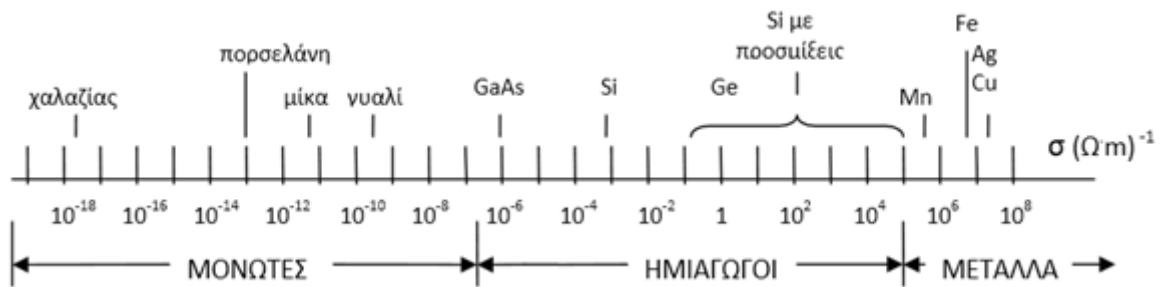
Τα υλικά με ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα μικρότερη από  $10^{-10} (\Omega \cdot m)^{-1}$  θεωρούνται μονωτές (γυαλί, διοξείδιο του πυριτίου ( $SiO_2$ ), διαμάντι ( $\sigma = 10^{-13} (\Omega \cdot m)^{-1}$  στους  $20^\circ C$  [4]). Αντιθέτως γι' αυτά, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να είναι αιτία απελευθέρωσης ηλεκτρονίων τα οποία συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και προκαλεί μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης με τη θερμοκρασία. Χαρακτηρίζονται από την ιοντική, ομοιοπολική και μοριακή τους κατασκευή χωρίς αταξίες στο κρυσταλλικό τους πλέγμα.

Ενδιάμεσα στους μονωτές και στα μέταλλα βρίσκονται οι ημιαγωγοί των οποίων η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμαίνεται από  $10^{-7}$  έως  $10^4 (\Omega \cdot m)^{-1}$  και οφείλεται στους φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) [1]. Με δομή πλησιέστερη στους μονωτές (ιοντική, ομοιοπολική) με αταξίες στο κρυσταλλικό πλέγμα αλλά και ορισμένα στερεά μοριακής κατασκευής (π.χ. άμορφα, πολυμερή) με κάποια μοριακά τροχιακά να εξαπλώνονται σ' όλο το μήκος τους. Οι ιδιότητες των ημιαγωγών εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία (αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία), καθώς και από τις προσμίξεις που περιέχουν. Δυο χαρακτηριστικά παραδείγματα ημιαγωγών είναι το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si). Ένας ημιαγωγός μπορεί να είναι είτε ενδογενής, είτε αποτέλεσμα προσμίξεων (εξωγενής).

Τέλος, υπάρχουν και υλικά (συνήθως μέταλλα ή κεραμικά) τα οποία κάτω από ορισμένες συνθήκες πολύ χαμηλής θερμοκρασίας παρουσιάζουν πρακτικά μηδενική ηλεκτρική αντίσταση. Η θερμοκρασία κάτω από την οποία ένα υλικό γίνεται υπεραγωγός λέγεται κρίσιμη θερμοκρασία [3]. Θεωρητικά η χρήση των υπεραγωγίων υλικών θα ήταν επαναστατική σε πολλούς τομείς, δυστυχώς

όμως δεν συμφέρουν πρακτικά καθώς για τα περισσότερα μέταλλα η κρίσιμη θερμοκρασία είναι κοντά στο απόλυτο μηδέν. Μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί υπεραγωγός σε θερμοκρασία δωματίου.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δεν περιορίζεται ωστόσο μόνο στα στερεά καθώς εμφανίζεται στους ηλεκτρολύτες (ιονικά διαλύματα) και στο πλάσμα (κατάσταση της ύλης η οποία αποτελείται από ελεύθερα ιόντα και ηλεκτρόνια, ιονισμένο αέριο πολύ ψηλής θερμοκρασίας)



**Σχήμα 1.1.2.** Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε κανονική θερμοκρασία περιβάλλοντος διαφόρων υλικών. Οι υπεραγωγοί παρουσιάζουν σε χαμηλές θερμοκρασίες αγωγιμότητες κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες και δεν παρουσιάζονται. Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών μεταβάλλεται σημαντικά με τη θερμοκρασία και την καθαρότητά τους [A]

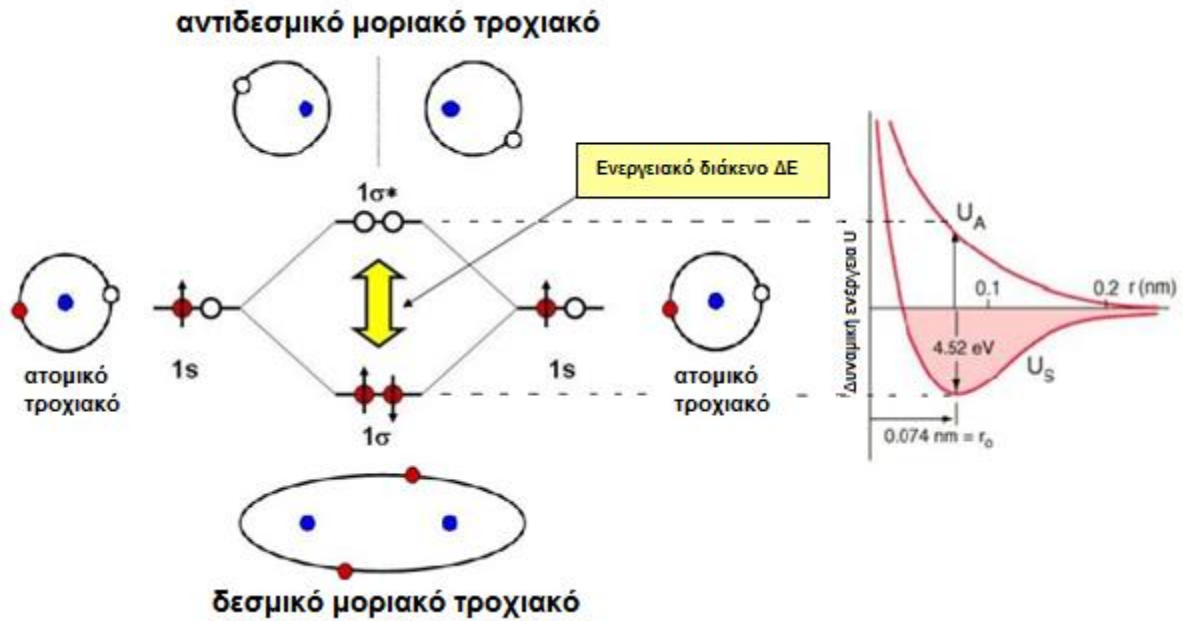
## 1.2. Στάθμες Ενέργειας και Δεσμοί

### 1.2.1. Θεωρία των μοριακών τροχιακών

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή  $E_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ). Όταν επιδρούν όμως 2 άτομα (ή περισσότερα) αυτή η κατάσταση αλλάζει.

Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbitals), όταν αλληλεπιδρούν 2 άτομα λαμβάνει χώρα επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τους (απλών ή υβριδικών). Η κατανομή των ηλεκτρονίων ακολουθεί τους ίδιους κανόνες των ατομικών τροχιακών : όπως την αρχή ελάχιστης ενέργειας, της μέγιστης πολλαπλότητας του Hund και της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Έτσι κάθε τροχιακό μπορεί είτε να είναι κενό, είτε να δέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο ή ένα ζεύγος ηλεκτρονίων αντιπαράλληλου σπιν.

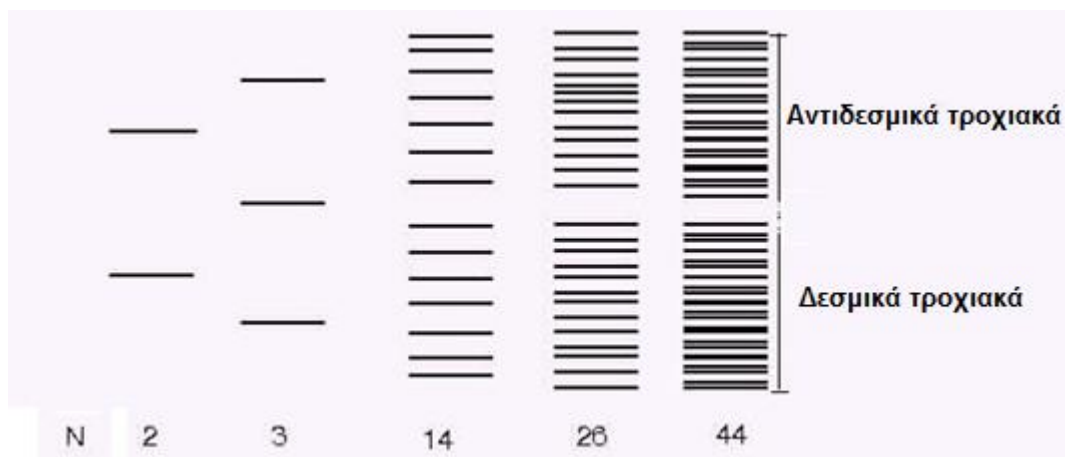
Στην τελευταία περίπτωση, η οποία είναι και η συνηθέστερη, διακρίνονται σε  $\sigma$  και  $\pi$  δεσμοί, όταν η επικάλυψη γίνεται αξονικά ή πλευρικά αντίστοιχα. Κατά την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών σχηματίζονται ισάριθμα δεσμικά (bonding) και αντιδεσμικά (antibonding) μοριακά τροχιακά (αναλόγως αν τα ηλεκτρόνια που αποτελούν το δεσμό είναι στην ίδια φάση ή σε αντίθετη φάση) με ενέργεια μικρότερη και μεγαλύτερη των αρχικών (αντιστοιχώς).



Σχήμα 1.2.1. Σχηματισμός μοριακών τροχιακών διυδρογόνου με το ενεργειακό διάγραμμα [B]

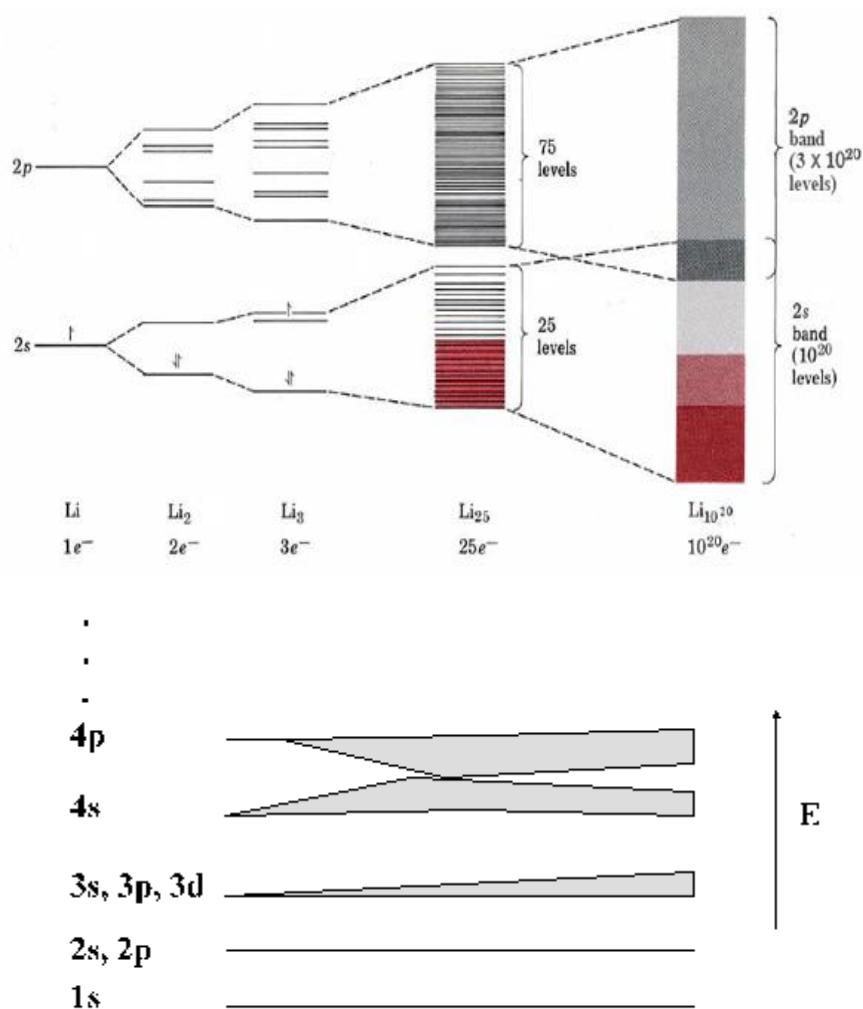
### 1.2.2. Θεωρία ζωνών

Στην περίπτωση που αριθμός των ατόμων  $N$  είναι πολύ μεγάλος (τείνει στο άπειρο) όπως στην περίπτωση ενός στερεού, οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Γίνεται λοιπόν διαχωρισμός του ενεργειακού διαγράμματος σε  $N$  διατεταγμένες στάθμες πολύ κοντά η μία με την άλλη για να ικανοποιείται η απαγορευτική αρχή του Pauli με αποτέλεσμα η διαφορά ενέργειας ανάμεσα σε δύο διαδοχικές επιτρεπόμενες στάθμες να ελαττώνεται συνεχώς με αποτέλεσμα την ελεύθερη μετάπτωση στάθμης και μετακίνηση των ηλεκτρονίων από ένα άτομο στο άλλο.



Σχήμα 1.2.2. Διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες

Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη (band). Υπάρχουν θεωρητικά άπειρες ζώνες, όσα είναι δηλαδή και τα τροχιακά των ανεξάρτητων ατόμων. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά διάκενα (gaps), δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς. Συχνά παρατηρείται και επικάλυψη δύο ή περισσότερων ζωνών, όταν η ανώτατη στάθμη μιας ζώνης έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την κατώτερη στάθμη της επόμενης ζώνης.



**Σχήμα 1.2.3.** Σχηματική παράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε διακριτές ζώνες παρουσίας ενεργειακού διάκενου και επικάλυψη ζωνών κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού [C].

### 1.2.3. Ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους

Η τελευταία πλήρως συμπληρωμένη ζώνη, ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και τα ηλεκτρόνια αυτά δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις, που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου

(σε συνθήκη απόλυτου μηδενός, όλα τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη με αντιπαράλληλα σπιν κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, δηλαδή στη θεμελιώδη κατάσταση, και συμπίπτει με τη στάθμη Fermi στα μέταλλα).

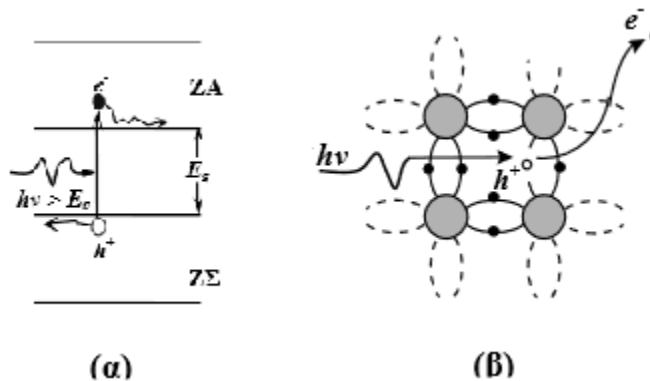
Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακό διάκενο  $E_g$  (band gap).

Διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

Η ζώνη αγωγιμότητας να είναι εντελώς άδεια και να μην περιέχει κανένα ηλεκτρόνιο. Τότε το σώμα αυτό έχει συμπεριφορά μονωτή, γιατί τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη σθένους έχουν καταλάβει όλες τις ενεργειακές θέσεις και έτσι δεν μπορούν να κινηθούν ή να αυξήσουν την κινητική τους ενέργεια υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου.

Εάν η ζώνη αγωγιμότητας περιέχει ορισμένα ηλεκτρόνια, δηλαδή αν είναι μερικώς συμπληρωμένη. Τότε τα ηλεκτρόνια αυτής της ζώνης μπορούν να κινηθούν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου : ένα τέτοιο σώμα έχει συμπεριφορά αγωγού.

Υπάρχει όμως και μια τρίτη περίπτωση. Έστω ότι ένα σώμα δεν έχει κανένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, αλλά το ενεργειακό διάκενο μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας είναι αρκετά μικρό. Ας θεωρήσουμε την περίπτωση, όπου ένα φωτόνιο με ενέργεια  $h\nu > E_g$  αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους και απορροφάται απ' αυτό.



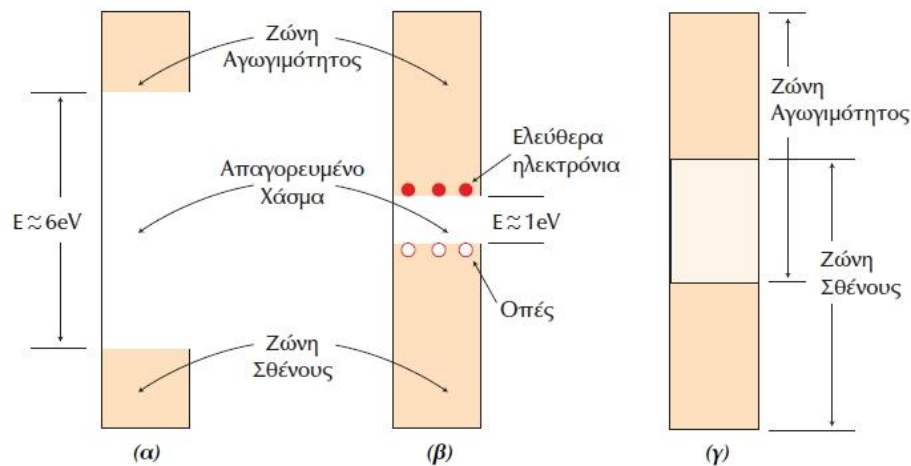
**Σχήμα 1.2.4.(α)** Ένα φωτόνιο ενέργειας  $h\nu > E_g$  διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ΖΣ στη ΖΑ. **(β)** Κάθε γραμμή σ' ένα δεσμό μεταξύ ατόμων Si-Si, είναι ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Όταν ένα φωτόνιο σπάσει το δεσμό, δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. [E]

### 1.2.4. Ηλεκτρόνια και οπές

Το ηλεκτρόνιο τότε αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το ενεργειακό διάκενο  $E_g$ , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Κατά τη μετακίνησή του δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, που ονομάζεται οπή. Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου από μια ουδέτερη, κατά τα άλλα περιοχή.

Η οπή συμβολίζεται  $h^+$ , επίσης μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού, μπορεί να καλύψει τη θέση της, δημιουργώντας έτσι διαδοχικά μια καινούργια ελεύθερη θέση. Μια τέτοια μετακίνηση ισοδυναμεί με την αντίθετη κίνηση των κενών θέσεων : μπορούμε δηλαδή να θεωρήσουμε ότι αντί για μετακίνηση ηλεκτρονίων έχουμε αντίθετη

μετακίνηση των οπών, οι οποίες συμπεριφέρονται σαν πραγματικά θετικά φορτισμένα σωματίδια στη ζώνη σθένους. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές με φορτία  $e^-$  και  $e^+$  αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του σώματος.



**Σχήμα 1.2.5.** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών σε (α)-μονωτή, (β)-ημιαγωγό, (γ)-μέταλλο. [D]

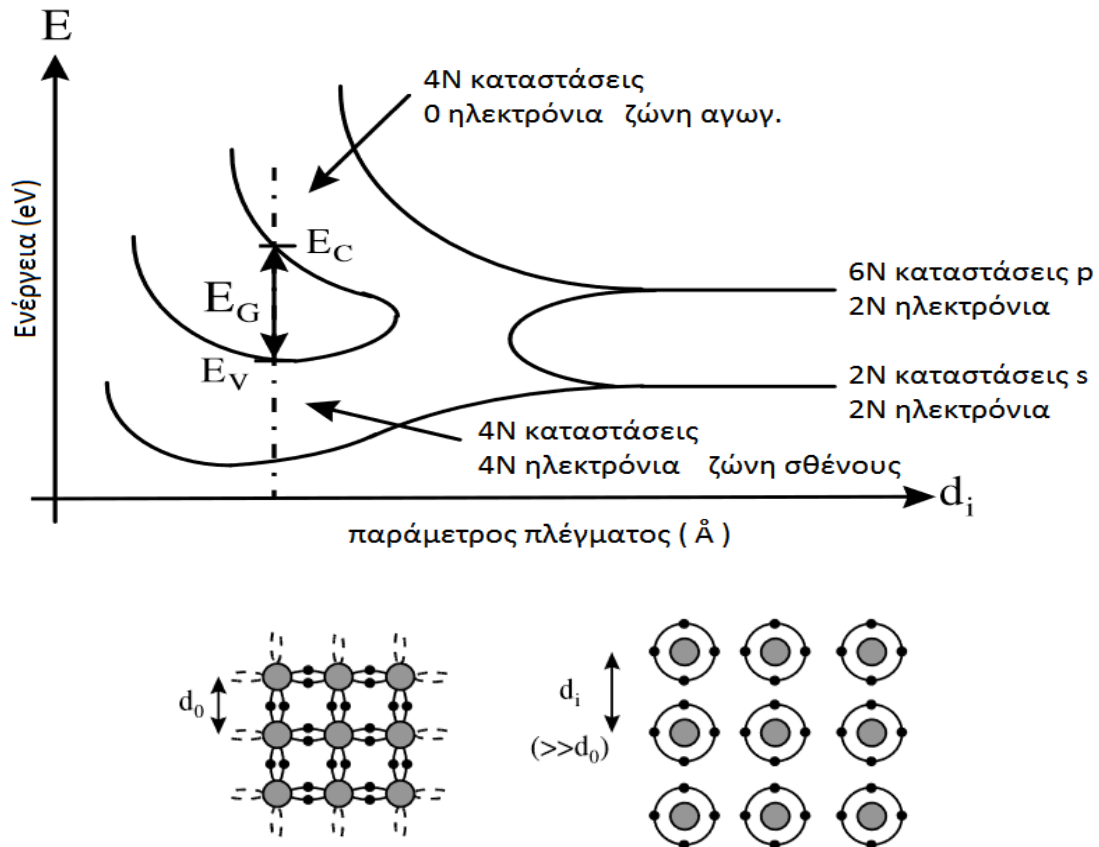
### 1.2.5. Ενεργειακό διάκενο και αγωγιμότητα

Διαπιστώνεται λοιπόν πως ο διαχωρισμός σε αγωγούς-μονωτές-ημιαγωγούς, μπορεί να τεκμηριωθεί με βάση την κατανομή των φορτισμένων σωματιδίων και τη μελέτη του ενεργειακού διάκενου. Το ενεργειακό διάκενο χαρακτηρίζεται από την τιμή  $E_g$  και μετριέται σε eV. Όσο μεγαλύτερη η τιμή  $E_g$  τόσο αυξάνει και η μονωτική ικανότητα του υλικού.

**Πίνακας 1.2.1.** Διακύμανση τιμών ενεργειακού διάκενου και διατομικών αποστάσεων των στοιχείων της ομάδας του άνθρακα (με  $d$  την παράμετρο πλέγματος κυψελίδας, εδώ για FCC ισούται με την πλευρά του κύβου  $a$ , ή αντίστοιχα με  $\frac{4}{\sqrt{3}}R$ ). [2]

Άτομο	$E_g$ (eV)	$d$ (Å)	είδος
${}^6\text{C}$ (αδάμας)	5,3	3,567	Μονωτής
${}^{14}\text{Si}$ (πυρίτιο)	1,15	5,431	Ημιαγωγός
${}^{32}\text{Ge}$ (γερμάνιο)	0,65	5,646	Ημιαγωγός
${}^{50}\text{Sn}$ (κασσίτερος)	0	6,489	Αγωγός





**Σχήμα 1.2.6.** Διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών και εμφάνιση της ζώνης αγωγιμότητας, ζώνης σθένους και απαγορευμένης ζώνης, με τη μείωση της διατομικής απόστασης για τα υλικά της ομάδας IV του άνθρακα. [E]

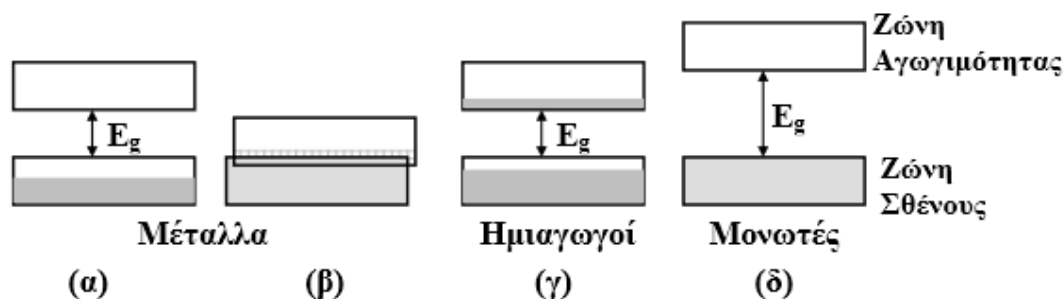
Για κάποιες σχετικές αποστάσεις των ατόμων του κρυστάλλου, οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας εφάπτονται δίνοντας έτσι μηδενικό ενεργειακό διάκενο ( $E_g = 0$ ). Στην περίπτωση αυτή, εφαρμογή έστω και μικρού ηλεκτρικού πεδίου ανυψώνει τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους σε κενές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων που συμβάλλουν στην ύπαρξη μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα στερεά αυτά είναι οι αγωγοί.

Όταν το ενεργειακό διάκενο είναι πολύ μεγάλο (τυπικά μεγαλύτερο από τα 6eV του καθαρού άνθρακα) τότε είναι εξαιρετικά δύσκολη από ενεργειακή άποψη η ανύψωση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα σχεδόν καμιά στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας να μην είναι κατειλημμένη. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι σχεδόν μηδενική και συνεπώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα ανεπαίσθητη. Τα στερεά αυτά είναι οι μονωτές.

Ενδιάμεση περίπτωση των δυο προηγούμενων είναι εκείνη που το ενεργειακό διάκενο είναι μικρό, της τάξης μεγέθους του 1eV. Αυτό σημαίνει ότι σε θερμοκρασία 0 K το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής και με αύξηση της θερμοκρασίας (ή γενικότερα με προσφορά εξωτερικής ενέργεια : ηλεκτρικής, θερμικής, ακτινοβολία) πολλά ηλεκτρόνια θα μπορέσουν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς της αγωγιμότητας.

**Πίνακας 1.2.2.** Τιμές ενεργειακού διακένου σε χαμηλές και θερμοκρασίες δωματίου [8][9][10]

Υλικό	Χαμηλές Θερμοκρασίες $E_g$ (eV)	T (K)	Θερμοκρασίες δωματίου $E_g$ (eV)	T (K)
Si	1,17	0	1,14 – 1,12	273 - 300
Ge	0,74 – 0,785	0	0,664 – 0,67	273 - 299
GaAs	1,52	0	1,39 – 1,141	273 - 300
InAs	0,43 – 0,418	0 - 4.2	0,33 – 0,354	273 - 295
InP	1,42 – 1,4236	0 – 1.6	1,29 – 1,344	273 - 300
InSb	0,23 – 0,2368	0 - 2	0,16 – 1,69	273 - 300
CdSe	1,84 – 1,78	0 - 5	1,74 – 1,692	300
CdTe	1,61 – 1,598	0 - 5	1,44 – 1,509	300
ZnS	3,91 – 3,84	0	3,6 – 3,74	295 - 300



**Σχήμα 1.2.7.** Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου: **(α)** Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. **(β)** Δύο ζώνες επικαλυπτόμενες. **(γ)** Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό διάκενο. **(δ)** Μια πλήρης και μια κενή ζώνες, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό διάκενο. [C]

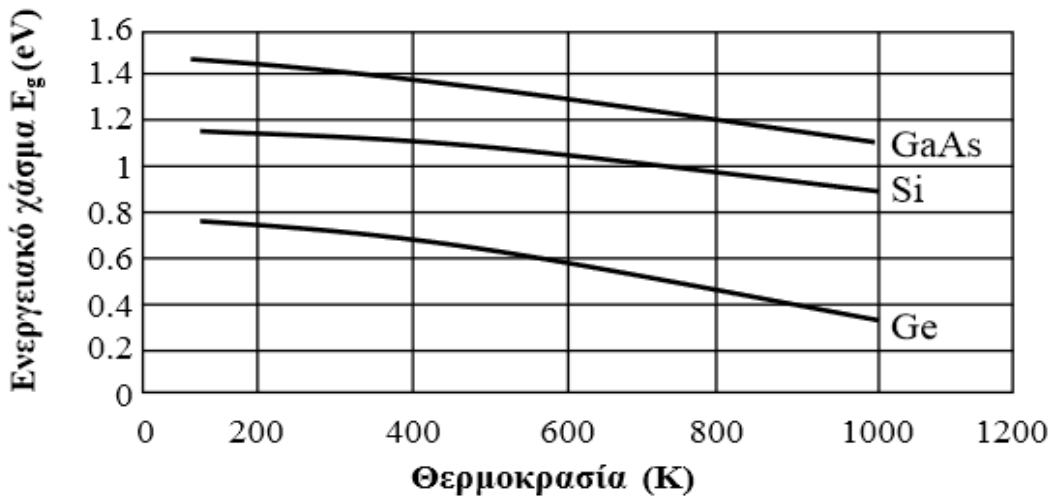
Τα στερεά αυτά είναι οι ημιαγωγοί. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι το πυρίτιο (Si) με ενεργειακό διάκενο 1,12eV, το γερμάνιο (Ge) με ενεργειακό διάκενο 0,67eV και το αρσενικούχο γάλιο (GaAs) με ενεργειακό διάκενο 1,41eV σε θερμοκρασία δωματίου. Η χαρακτηριστική αυτή ικανότητα των ημιαγωγών να μεταβάλλουν τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είτε με τη θερμοκρασία είτε με άλλες διαδικασίες, προσδίδει σ' αυτούς εξαιρετικές ιδιότητες που τους καθιστούν μοναδικά υλικά με απεριόριστες δυνατότητες στη σύνθεση ηλεκτρονικών συστημάτων.

### 1.2.6.Ενεργειακό διάκενο και θερμοκρασία

Το ενεργειακό διάκενο στους ημιαγωγούς εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όταν αυτή αυξάνεται το διάκενο μικραίνει. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα αν σκεφθούμε ότι, λόγω της θερμικής ενέργειας, αυξάνει το πλάτος των ατομικών ταλαντώσεων και ως εκ τούτου, αυξάνει η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Μια αύξηση των διατομικών αποστάσεων, ελαττώνει το δυναμικό που βλέπουν τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού και αυτό με τη σειρά του μικραίνει το ενεργειακό διάκενο. Επίσης, μια απευθείας διαμόρφωση των διατομικών αποστάσεων, όπως για παράδειγμα να τοποθετήσουμε τον κρύσταλλο σε σύστημα εφελκυσμού, επιφέρει ανάλογα αποτελέσματα. Η εξάρτηση του ενεργειακού διακένου από τη θερμοκρασία, δίνεται από την πειραματική σχέση:

$$E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2)/(T + \beta) \quad (\text{εξ. 1.2.1})$$

Όπου  $\alpha$ ,  $\beta$  παράμετροι



Σχήμα 1.2.8. Εξάρτηση ενεργειακού διακένου Ge, Si και GaAs από τη θερμοκρασία [C][F].

Πίνακας 1.2.3. Ειδικές τιμές των παραμέτρων  $\alpha$  και  $\beta$ , για Si, Ge, GaAs.

Υλικό	γερμάνιο	πυρίτιο	GaAs
$E_G(0)$ (eV)	0.7437	1.166	1.519
$\alpha$ (meV/K)	0.477	0.473	0.541
$\beta$ (K)	235	636	204

### 1.2.7. Διάγραμμα $E(k)$ - Ημιαγωγοί άμεσου και έμμεσου διακένου

Οι οπές είναι «φανταστικά» σωματίδια που απορρέουν από θεώρηση του πλέγματος και των σχέσεων διασποράς  $E(k)$  και χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του συστήματος όταν ένα ηλεκτρόνιο διεγερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους 0 K τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους (δεδομένης μάζας) δεν μπορούν να κινηθούν, αφού όλες οι καταστάσεις είναι πλήρεις. Όταν ένα ηλεκτρόνιο λάβει μία μορφή ενέργειας και διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας, η

οποία έχει διαφορετική δομή ζώνης ( $E(k)$ ) αλλάζει η καμπυλότητα συνεπώς αλλάζει και η μάζα (διότι είναι αντιστρόφως ανάλογη της καμπυλότητας των ταινιών όπως φαίνεται παρακάτω). Το ηλεκτρόνιο που φεύγει από τη ζώνη αγωγιμότητας αφήνει πίσω του μία οπή της οποίας η ενεργός μάζα  $m_p^*$  είναι διαφορετική από αυτή του ηλεκτρονίου που μεταπήδησε στη ζώνη αγωγιμότητας. Η  $m_p^*$  μπορεί να είναι μικρότερη ή και μεγαλύτερη της  $m_n^*$ .

Κατά το διάστημα που μεταφέρεται ένα αρνητικό φορτίο (ηλεκτρόνιο) από τη ζώνη σθένους (BV) στη ζώνη αγωγιμότητας (BC) εμφανίζεται και το αντίστοιχο θετικό φορτίο (αντίστοιχη οπή) με αντίθετη κίνηση. Η ζώνη σθένους όντας σχεδόν πάντα πλήρης (N-1 ηλεκτρόνια σθένους) η μελέτη της κίνησης των σωματιδίων στη ζώνη αυτή απλοποιείται θεωρώντας μόνο τη μετακίνηση της οπής στην οποία προσδίδεται η ενεργός μάζα  $m_p$ . Στα όρια των δύο ζωνών (BC και BV) η σχέσεις διασποράς  $E(k)$  προσεγγίζεται από το ανάπτυγμα Taylor [2] :

$$E(k) = E_c + 0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dk^2} k^2 + \dots \quad (\text{εξ. 1.2.2})$$

Ή αντίστοιχα με τη σχέση ορμής  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

$$E(p) - E_c \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} p^2 = \frac{p^2}{2m_n} \quad (\text{εξ. 1.2.3})$$

Όπου  $\frac{p^2}{2m_n}$  ισοδυναμεί με την κινητική ενέργεια ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου.

Έτσι η επιπλέον ενέργεια (σε σχέση με  $E_c$ ) των ηλεκτρονίων είναι μία κινητική ενέργεια και διαπιστώνεται πως η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων στο όριο της ζώνης αγωγιμότητας ισούται με [16]:

$$m_n = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \right]^{-1} = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (\text{εξ. 1.2.4})$$

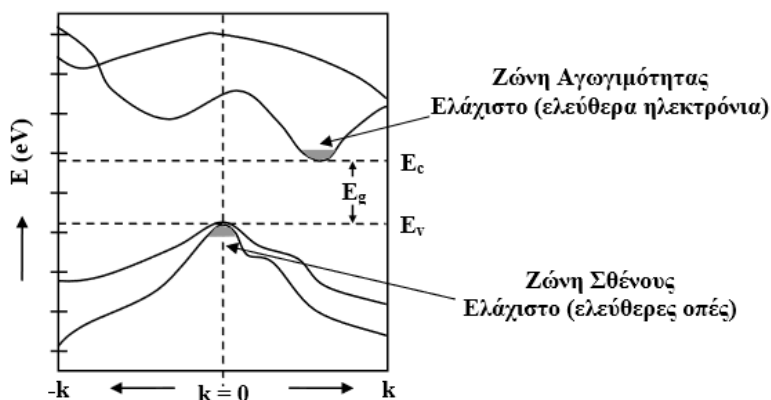
Αντίστροφο της καμπυλότητας  $E(p)$

Και η ενεργός μάζα των οπών είναι αντίστοιχα :

$$m_p = - \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \right]^{-1} = - \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (\text{εξ. 1.2.5})$$

Στην περίπτωση των ημιαγωγών θεωρούμε με τη σχέση ενέργειας/ορμής σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο (ή οπή) κινούμενο εντός του ημιαγωγού και όχι σε ελεύθερο χώρο.

Η απεικόνιση της συνάρτησης  $E = \frac{(\hbar k)^2}{2m_n}$  είναι μια παραβολή. Στους ημιαγωγούς η εξάρτηση από το κυματικό άνυσμα είναι αρκετά περίπλοκη λόγω της αλληλεπίδρασης των ελεύθερων ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό δυναμικό, έτσι ώστε η σχέση να ισχύει για μικρές τιμές του  $k$ .



Σχήμα 1.2.9. Γενικό διάγραμμα  $E-k$  [C]

Στη γενική περίπτωση, η εξάρτηση της ενέργειας από κυματικό διάνυσμα σχετίζεται με τη διεύθυνση διάδοσης και παρουσιάζει δυο ελάχιστα. Ένα κεντρικό στη θέση  $k=0$  και ένα δευτερεύον, κοντά στο κεντρικό, επίσης παραβολικό. Στο παραπάνω σχήμα η ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζει μια ελάχιστη τιμή ενέργειας  $E_c$  και κάτω από συνθήκες ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σ' αυτή την ελάχιστη ενεργειακή κατάσταση.

Η σχέση  $E - k$  για τη ζώνη σθένους, αντιστοιχεί στη σχέση ενέργειας - ορμής για τις οπές. Σ' αυτή την περίπτωση οι τιμές της ενέργειας αυξάνουν καθώς απομακρυνόμαστε από την κορυφή της ζώνης, με το ελάχιστο ενεργειακό επίπεδο  $E_v$  να υφίσταται στο μέγιστο σημείο της.

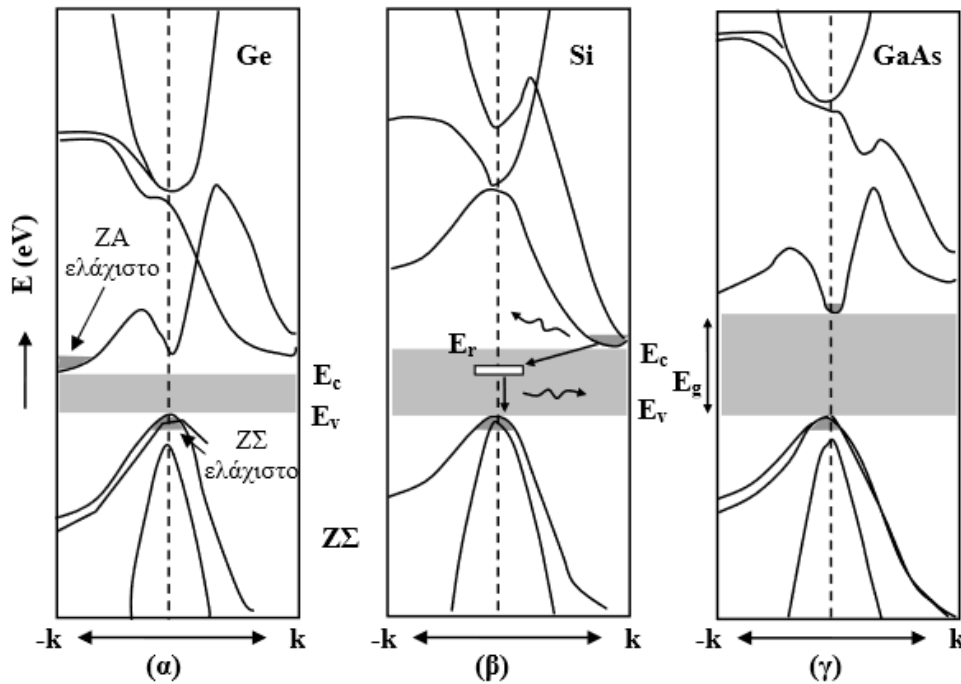
Μια βασική παράμετρος σε ένα ενεργειακό διάγραμμα, είναι αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος  $k$ .

Αν συμβαίνει αυτό, το ενεργειακό διάκενο είναι άμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός άμεσου διακένου.

Αν δεν εμφανίζονται στην ίδια τιμή, τότε το ενεργειακό διάκενο είναι έμμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός έμμεσου διακένου.

### 1.2.8. Κέντρα επανασύνδεσης

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται λεπτομερώς τα ενεργειακά διαγράμματα του Ge, Si και GaAs. Οι κρύσταλλοι Ge και Si παρουσιάζουν ελάχιστο της ζώνης σθένους σε διαφορετική τιμή του  $k$ , απ' αυτήν που παρουσιάζει ελάχιστο η ζώνη αγωγιμότητας και επομένως είναι ημιαγωγοί έμμεσου διακένου. Ένα ηλεκτρόνιο, επομένως που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας δεν μπορεί να επανασυνδεθεί με μια οπή στην κορυφή της ζώνης σθένους, γιατί θα πρέπει να μεταβάλλει την ορμή του (δηλαδή το  $k$ ), πράγμα που δεν ευνοείται από το νόμο διατήρησης της ορμής.



**Σχήμα 1.2.10.** Ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για Ge, Si και GaAs [C].

Έτσι, στους ημιαγωγούς Ge και Si δεν παρατηρούνται άμεσες επανασυνδέσεις ηλεκτρονίου – οπής. Η διαδικασία επανασυνδέσεων σ’ αυτούς τους ημιαγωγούς πραγματοποιείται μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης, σε μια ενεργειακή στάθμη  $E_r$  εντός της ζώνης απογύμνωσης, όπως φαίνεται για παράδειγμα στο **Σχήμα 1.2.10.** για Si. Αυτά τα κέντρα επανασύνδεσης μπορεί να δημιουργηθούν από πλεγματικές ατέλειες. Σε πρώτη φάση το ηλεκτρόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειάς του και δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης, με ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής του και σε δεύτερη φάση μεταπίπτει στη ζώνη σθένους και επανασυνδέεται με μια οπή.

Οι μεταβολές της ενέργειας και της ορμής του κατά τη διαδικασία δέσμευσης από το κέντρο επανασύνδεσης, μεταβιβάζεται σε πλεγματικές ταλαντώσεις. Επομένως, στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακένου η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων (ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις) είναι μικρή.

Σε μερικούς όμως ημιαγωγούς έμμεσου διακένου, όπως για παράδειγμα GaP, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου. Στο ενεργειακό διάγραμμα του GaAs, τα δυο ελάχιστα παρουσιάζονται στην ίδια τιμή του  $k$  και επομένως το GaAs είναι ημιαγωγός άμεσου διακένου, όπου τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής μπορούν να επανασυνδεθούν άμεσα και να εκπέμψουν ένα φωτόνιο. Ως αποτέλεσμα η επανασύνδεση γίνεται ταχύτατα, μέσα σε χρόνο της τάξης του νανοδευτερολέπτου έναντι των 100μs για το πυρίτιο [8]. Η πλειοψηφία των διατάξεων φωτοεκπομπής (LEDs, δίοδοι Laser) χρησιμοποιούν ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου.

### 1.3. Στατιστική Ημιαγωγών

#### 1.3.1. Πληθυσμός των φορέων

Μπορεί να προσδιοριστεί και ο πληθυσμός ηλεκτρονίων και οπών στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα [2].

$$\int_{E_c}^{E_{top}} f(E) \cdot g_c(E) dE = N_{cb} = n \quad (\text{εξ. 1.3.1})$$

$$n(E) dE = g(k) d^3k \quad (\text{εξ. 1.3.2})$$

Με  $g(k) = 2/(2\pi)^3$  στο χώρο,  $d^3k = 4\pi k^2 dk$  αν θεωρηθούν σφαιρικά σωματίδια και  $dE = (\hbar^2/m_n)kdk$  (από εξ.1.2.3)

Για τη ζώνη αγωγιμότητας, για παράδειγμα, η πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτρονίων είναι [11]:

$$g_c(E) = \frac{m_n \sqrt{2m_n (E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{εξ. 1.3.3})$$

Και ομοίως για τις οπές και τη ζώνη σθένους ισχύει :

$$\int_{E_{bottom}}^{E_v} [1 - f(E)] \cdot g_v(E) dE = p \quad (\text{εξ. 1.3.4})$$

Πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη σθένους :

$$g_v(E) = \frac{m_p \sqrt{2m_p (E_v - E)}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{εξ. 1.3.5})$$

#### 1.3.2. Εξίσωση Fermi-Dirac – Η θεμελιώδης κατάσταση

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων (αντ. οπών) (όπως προκύπτει από εξ.1.3.1 και εξ.1.3.4) στη ζώνη αγωγιμότητας (αντ. σθένους) εξαρτάται από δύο παράγοντες. Ο ένας είναι η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων  $g(E)$  που αναφέρεται παραπάνω, και ο άλλος είναι η συνάρτηση κατανομής ενέργειας  $f(E,T)$  των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και εκφράζει την πιθανότητα του να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο (οπή) σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας  $T(K)$ .

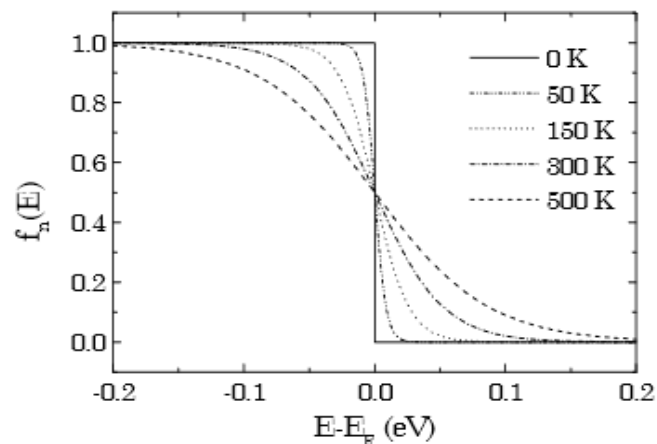
$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{εξ. 1.3.6})$$

Όπου  $E_F$  είναι η ενέργεια της στάθμης Φέρμι,  $k$  η σταθερά Boltzmann.



Στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός (0 K), όλα τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη με αντιπαράλληλα σπιν, στις στάθμες της ζώνης κατά σειράν αυξανόμενης ενέργειας. Αυτή είναι η θεμελιώδης κατάσταση του σώματος. Η ανώτερη στάθμη της ζώνης που στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός περιέχει ηλεκτρόνια, ονομάζεται στάθμη Φέρμι [13]. Η πιθανότητα να καταλαμβάνεται η στάθμη Φέρμι από ένα ηλεκτρόνιο είναι 1/2, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας.

Η στάθμη Fermi αποτελεί ένα δείκτη στο κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους. Σε ένα μονωτή η στάθμη συναντάται στη ζώνη σθένους, ενώ σε έναν αγωγό ευρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς η ενέργεια Fermi ευρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας και μπορεί να δρα είτε ως μονωτής, είτε ως αγωγός. Σε υλικό, που βρίσκεται υπό συνθήκες σκότους και σε θερμοδυναμική ισορροπία, ( $\Delta E_F = 0$ ) και η στάθμη Fermi είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του.



**Σχήμα 1.3.1.** Συνάρτηση κατανομής Fermi-Diracs ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [F]

Στην περίπτωση που η διαφορά  $E - E_F$  είναι αρκετά μεγαλύτερη του  $kT$ , η εξίσωση (εξ.1.3.8) ακολουθεί την απλοποιημένη στατιστική κατανομή Boltzmann :

$$f_n(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (\text{εξ. 1.3.7})$$

Η πιθανότητα του να βρεθεί μια οπή σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , δίνεται αντίστοιχα από τη συμπληρωματική συνάρτηση :

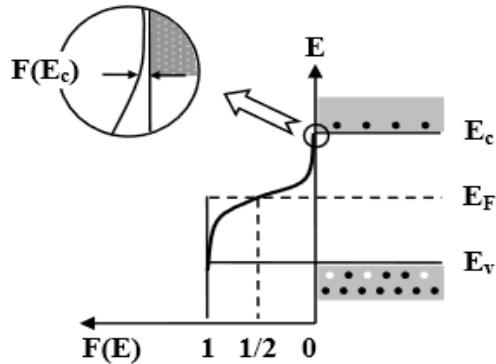
$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad (\text{εξ. 1.3.8})$$

Και απλοποιείται με την παραδοχή  $\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) \gg 1$  :

$$f_p(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \quad (\text{εξ. 1.3.9})$$

Με την αύξηση της θερμοκρασίας η κατανομή απλώνεται και είναι δυνατό να υπάρξουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων σε ενέργειες υψηλότερες της στάθμης Fermi και επομένως να βρεθούν

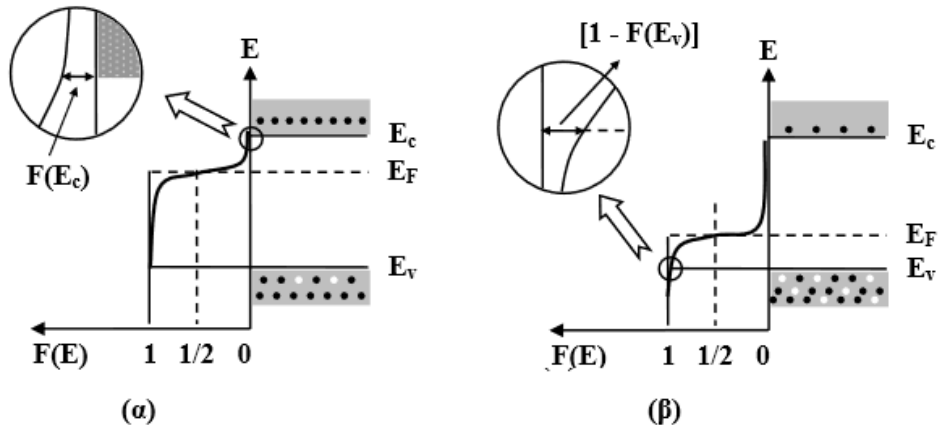
από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους. Δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει τη δημιουργία φωτοφορέων (ενδογενείς φορείς).



**Σχήμα 1.3.2.** Συνάρτηση ενεργειακής κατανομής Fermi σε ενδογενή ημιαγωγό. [C]

Σε έναν αμιγή, τέλειο κρύσταλλο ημιαγωγού (χωρίς προσμίξεις και κρυσταλλικές ατέλειες), η στάθμη Fermi βρίσκεται περίπου στο μέσον του ενεργειακού διακένου, όπως φαίνεται και στο σχήμα.

Για ένα μη ενδογενή ημιαγωγό, η στάθμη Fermi εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα των προσμίξεων (όπως και της θερμοκρασίας) όπως φαίνεται παραδειγματικά στο **Σχήμα 1.3.2** :



**Σχήμα 1.3.3.** Συνάρτηση ενεργειακής κατανομής Fermi με μεταβολή της στάθμης Fermi σε : **(α)** ημιαγωγό τύπου-n, **(β)** ημιαγωγό τύπου-p.

Από τις εξισώσεις (εξ.1.3.2) και (εξ.1.3.3) υπολογίζεται ο πληθυσμός ηλεκτρονίων που καταλαμβάνει τη ζώνη αγωγιμότητας [11][12] :

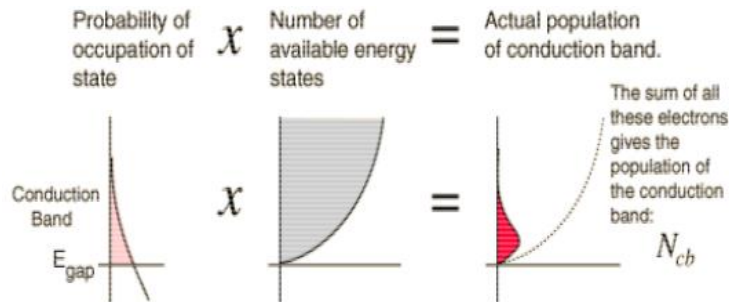
$$n(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_n}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (\text{εξ. 1.3.10})$$

Αντίστοιχα από (εξ.1.10) προκύπτει ο πληθυσμός ηλεκτρονίων που καταλαμβάνει τη ζώνη σθένους :

$$p(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_p}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (\text{εξ. 1.3.11})$$

### 1.3.3. Συγκέντρωση φορέων

Με βάση τις γενικές εξισώσεις (εξ.1.2.3) και (εξ.1.3.4) μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων  $n_0$  (οπών  $p_0$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας (σθένους). Είναι το άθροισμα για κάθε τιμή ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας, του γινόμενου της πυκνότητας καταστάσεων των ηλεκτρονίων  $g_C$ , με την πιθανότητα να καταλαμβάνεται από κάποιο ηλεκτρόνιο όπως φαίνεται σχηματικά παρακάτω [F]:



Στην περίπτωση που η στάθμη Fermi βρίσκεται σημαντικά πιο κάτω από τη στάθμη  $E_C$ , δηλαδή η ενεργειακή διαφορά της στάθμης  $E_F$  από την ενέργεια  $E_C$  στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας είναι μεγάλη (περίπτωση στατιστικής κατανομής Maxwell-Boltzmann όπως αναφέρθηκε προηγουμένως), τότε [2]:

$$n = N_C \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right] = N_C \cdot f_n(E_C) \quad (\text{εξ. 1.3.12})$$

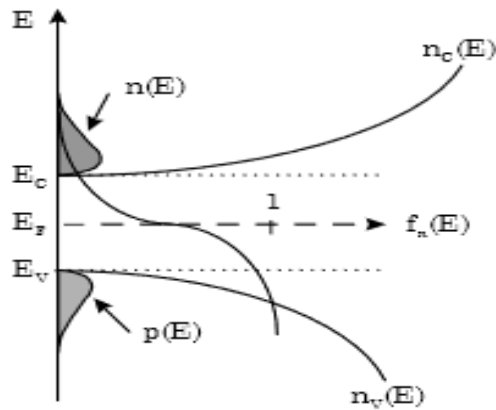
Όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, η στατιστική των οπών περιγράφεται από την ίδια στάθμη Fermi (θεωρούμε ότι βρίσκεται αρκετά πάνω από την ενέργεια  $E_V$ ) και η συγκέντρωση (των οπών)  $p$  στη ζώνη σθένους προσδιορίζεται με παρόμοια ανάλυση με αυτή για τα ηλεκτρόνια και είναι :

$$p = N_V \exp\left[-\frac{(E_F - E_V)}{kT}\right] = N_V \cdot f_n(E_V) \quad (\text{εξ. 1.3.13})$$

Όπου  $N_C$ ,  $N_V$  είναι η πυκνότητα καταστάσεων (δηλαδή το πλήθος των ενεργειακών τιμών που μπορούν να κατέχουν τα ηλεκτρόνια ή οι οπές ανά μονάδα όγκου) στη ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους αντίστοιχα

Προσεγγιστικά :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad \text{και} \quad N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{εξ. 1.3.14})$$



**Σχήμα 1.3.4.** Ποιοτική κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους. [E]

### 1.3.4. Επίδραση της θερμοκρασίας

Οι πυκνότητες καταστάσεων είναι βασικές παράμετροι για τον προσδιορισμό των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ημιαγωγών. Η σχέση (εξ.1.3.14) ισχύει τόσο για τους ενδογενείς ημιαγωγούς, όσο και για τους ημιαγωγούς πρόσμιξης. Το γινόμενο  $np$  είναι ανεξάρτητο από τη στάθμη Fermi και δίνεται από τη σχέση [16]:

$$n_0 p_0 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{kT}\right) = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (\text{εξ. 1.3.15})$$

Στην περίπτωση ενδογενούς ημιαγωγού  $n = p = n_i$  και επομένως :

$$n_0 p_0 = n_i^2(T) = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \Rightarrow$$

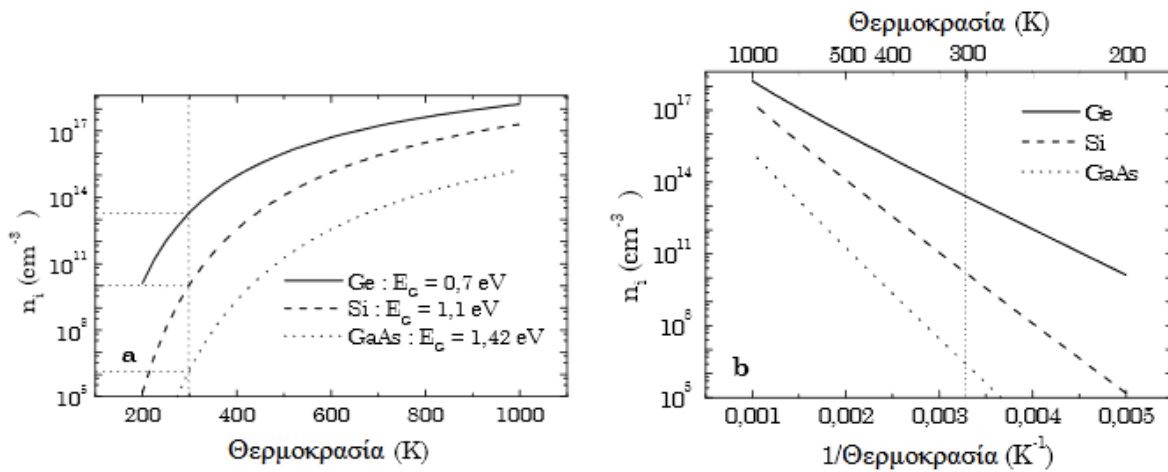
$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \propto AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (\text{εξ. 1.3.16})$$

Διότι  $N_{C,V} \propto (m_{n,p} T)^{3/2}$ , και  $A$  μια σταθερά τυπική του υλικού.  $n_i$  είναι η ενδογενής συγκέντρωση (αμιγής πυκνότητα φορέων) και έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε ημιαγωγό για κάθε θερμοκρασία.

Η σχέση  $n_0 p_0 = n_i^2(T)$  ισχύει για όλους τους ημιαγωγούς : στους ημιαγωγούς πρόσμιξης η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων πλειοψηφίας συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης των φορέων μειοψηφίας άρα το γινόμενο παραμένει σταθερό. Υπάρχει έτσι μια δυναμική ισορροπία μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Η πολύ χρήσιμη αυτή σχέση ονομάζεται **νόμος δράσης των μαζών**.

Η εξίσωση (εξ.1.3.16) εικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 1.3.5** για τρεις ημιαγωγούς, και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο είναι πιθανό να μεταπηδήσει κάποιο ηλεκτρόνιο απορροφώντας ενέργεια για να βρεθεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Ένα μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο απαιτεί αντίστοιχα και μεγαλύτερη απορρόφηση ενέργειας από κάποιο ηλεκτρόνιο ως αποτέλεσμα ένα υλικό με μεγάλο σχετικά ενεργειακό διάκενο είναι πιο σταθερό

προς τις αλλαγές θερμοκρασίας και προτιμώνται σε ηλεκτρονικά κυκλώματα μεγάλης ισχύος σε αντίθεση με έναν ενδογενή ημιαγωγό [2][15].



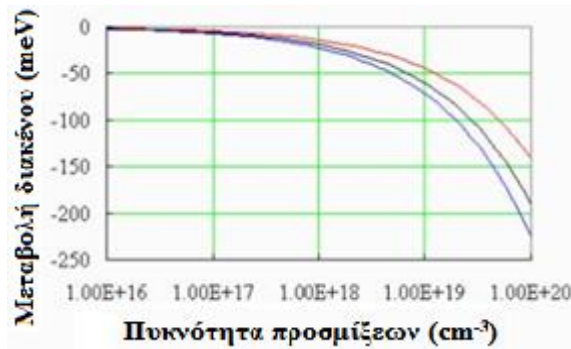
**Σχήμα 1.3.5.** Μεταβολή της ενδογενούς συγκέντρωσης ( $e^-$  και  $h^+$ ) σε ημιλογαριθμική κλίμακα με τη θερμοκρασία, για τα Si, Ge και GaAs.

Συνοπτικά, σε έναν ημιαγωγό η συγκέντρωση (αριθμός/κυβικό εκατοστό) των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών δεν αυξάνεται συνεχώς λόγω θερμικής διέγερσης. Ο μηχανισμός επανασύνδεσης, που είναι ανάλογος των συγκεντρώσεων τους, οδηγεί σε μια κατάσταση ισορροπίας όπου οι ρυθμοί γένεσης και επανασύνδεσης εξισώνονται (βλ. εξ.1.3.16). Αυτή η διαδικασία καθορίζει τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών σε ένα καθαρό ημιαγωγό σε κάθε θερμοκρασία και κατ' επέκταση την αγωγιμότητα και την ειδική αντίστασή του σε κάθε θερμοκρασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε έναν καθαρό ημιαγωγό η αγωγιμότητας αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Επίσης, όταν εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο στον ημιαγωγό, οι οπές θα κινηθούν με κατεύθυνση αντίθετη από εκείνη των ελεύθερων ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι σε ένα καθαρό ημιαγωγό, του οποίου όλα τα άτομα είναι ίδια, το ηλεκτρικό ρεύμα που το διαρρέει, έχει δυο ίσες συνιστώσες: ενός ρεύματος ηλεκτρονίων και ενός ρεύματος οπών (βλ. **Σχήμα 1.2.4.**), διότι σε ένα καθαρό ημιαγωγό, ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των ελεύθερων οπών. Ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται ενδογενής ημιαγωγός.

## 1.4. Ενδογενείς και Εξωγενείς Ημιαγωγοί

### 1.4.1. Προσμίξεις - Doping

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί έχουν περιορισμένες εφαρμογές για το λόγο ότι η αντίστασή τους μεταβάλλεται πολύ έντονα όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία ή όταν φωτίζονται. Αν ωστόσο, σε έναν ενδογενή ημιαγωγό προστεθεί μια πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου (συνήθως της τρίτης ή της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα), ο ημιαγωγός αποκτά προσμίξεις.



**Σχήμα 1.4.1.** Μεταβολή του ενεργειακού διάκενου με αύξηση ποσότητας προσμίξεων. [F]

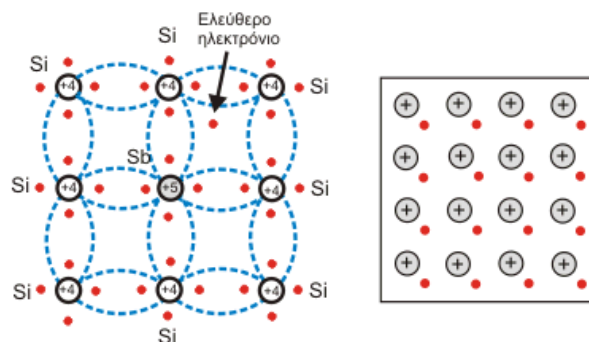
Η διαδικασία προσθήκης προσμίξεων ονομάζεται εμπλουτισμός (doping, dopage) και το υλικό ημιαγωγός προσμίξεων. Σε ένα τέτοιο ημιαγωγό όπου οι προσμίξεις καθορίζουν τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών, ο ημιαγωγός παύει να είναι ενδογενής (intrinsic).

Επειδή οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών καθορίζονται πλέον από έναν εξωγενή παράγοντα, δηλαδή τις προσμίξεις, ο ημιαγωγός ονομάζεται εξωγενής (extrinsic) ημιαγωγός.

Το είδος των προσμίξεων που θα χρησιμοποιηθεί θα καθορίσει αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων θα είναι μεγαλύτερη από εκείνη των οπών ή η συγκέντρωση των οπών μεγαλύτερη από εκείνη των ηλεκτρονίων. Στην πρώτη περίπτωση ο ημιαγωγός καλείται τύπου *n* και στη δεύτερη τύπου *p* (βλ. **Σχήμα 1.2.13.**), από το γεγονός ότι τα φορτία που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα είναι ηλεκτρόνια δηλ. αρνητικά ή οπές δηλ. θετικά, αντίστοιχα. Σε ένα τέτοιο ημιαγωγό οι προσμίξεις καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του υλικού και σχηματίζουν δεσμούς.

#### 1.4.2. Ημιαγωγοί τύπου *n*

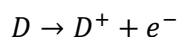
Οι ημιαγωγοί τύπου *n* δημιουργούνται όταν σε ένα ημιαγωγό όπως το πυρίτιο ή το γερμάνιο προστεθεί πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου της δέκατης πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία που συνήθως χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις είναι το αρσενικό, ο φώσφορος και το αντιμόνιο ενώ η ποσότητα που απαιτείται είναι της τάξης μερικών μερών στο εκατομμύριο (ppm). Τα άτομα της πρόσμιξης ενσωματώνονται στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα.



**Σχήμα 1.4.2.**Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου εμπλουτισμένο με ένα άτομο αντιμονίου.[G]

Επειδή τα άτομα της δέκατης πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν πέντε ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, όταν καταλάβουν μια θέση σε ένα άτομο του ημιαγωγού θα χρησιμοποιήσουν τα τέσσερα για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και θα παραμείνει ένα αδέσμευτο ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο αυτό μπορεί, σε θερμοκρασία δωματίου, να απομακρυνθεί πολύ πιο εύκολα από ότι ένα ηλεκτρόνιο στον ενδογενή ημιαγωγό. Επειδή το πεντασθενές στοιχείο πρόσμιξης δίνει στον ημιαγωγό ηλεκτρόνια, ονομάζεται δότης.

Στη συνέχεια, το άτομο της πρόσμιξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτά την ελάχιστη ενέργεια που χρειάζεται για να διεγερθεί και συνεπώς θεωρείται ιονισμένο, αποκτώντας θετικό φορτίο [14]. Επειδή η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το δότη είναι πολύ πιο εύκολη από ότι από ένα άτομο του ημιαγωγού, έχουμε ελεύθερα ηλεκτρόνια από το δότη, ενώ ο δανεισμός ενός ηλεκτρονίου από κάποιο γειτονικό άτομο θα είναι δύσκολος και έτσι έχουμε ελάχιστες οπές.



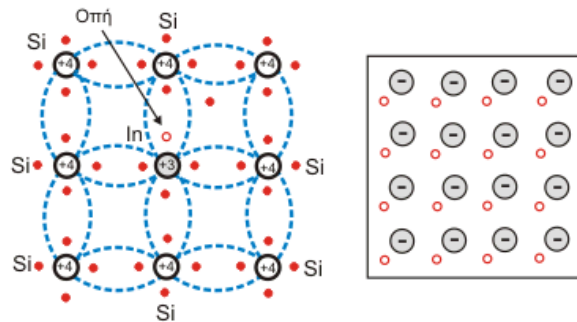
Η προσθήκη δοτών έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλά ελεύθερα ηλεκτρόνια και πολύ λίγες οπές στον ημιαγωγό. Συνεπώς σε ένα ημιαγωγό τύπου  $n$  το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται κυρίως από ένα είδος φορτίου, τα ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται και φορείς πλειοψηφίας. Αντίθετα οι οπές στους ημιαγωγούς τύπου  $p$  ονομάζονται φορείς μειοψηφίας.

Τέλος η αύξηση της συγκέντρωσης των δοτών σε ένα ημιαγωγό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και συνεπώς της αγωγιμότητάς του.

### 1.4.3. Ημιαγωγοί τύπου $p$

Οι ημιαγωγοί τύπου  $p$  δημιουργούνται όταν σε ένα ημιαγωγό όπως, το πυρίτιο ή το γερμάνιο, προστεθεί πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου της δέκατης τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως ως προσμίξεις είναι το βόριο, το γάλλιο και το ίνδιο ενώ η ποσότητα που απαιτείται είναι, όπως και στους ημιαγωγούς τύπου  $n$ , της τάξης των μερικών μερών στο εκατομμύριο (ppm). Τα άτομα της πρόσμιξης καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του ημιαγωγού.

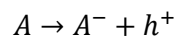




**Σχήμα 1.4.3.**Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου εμπλουτισμένο με ένα άτομο ινδίου.[G]

Επειδή τα άτομα της δέκατης τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν τρία ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους θα απαιτούν ένα ηλεκτρόνιο για να πληρώσουν την εξωτερική τους στοιβάδα. Το απαιτούμενο ηλεκτρόνιο αυτό θα το δανειστεί από κάποιο γειτονικό άτομο του ημιαγωγού.

Το ηλεκτρόνιο, που θα καταλάβει με αυτό τον τρόπο την κενή θέση, θα ιονίσει με αρνητικό φορτίο το δέκτη [14]. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί με την απελευθέρωση μιας οπής. Η δομή των δεσμών ενός δέκτη κάνει πολύ πιο εύκολη την απελευθέρωση της οπής από ότι μπορεί να συμβεί σε ένα άτομο του ημιαγωγού σε θερμοκρασία δωματίου. Το ηλεκτρόνιο που έχει καλύψει το έλλειμμα του δεσμού παραμένει ακίνητο στο δέκτη. Στους ημιαγωγούς τύπου  $p$  υπάρχουν και ελεύθερα ηλεκτρόνια, των οποίων όμως η συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη από αυτή των οπών.



Έτσι η προσθήκη δεκτών έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές οπές και πολύ λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό. Σε ένα ημιαγωγό τύπου  $p$  οι φορείς πλειοψηφίας είναι οπές, ενώ οι φορείς μειοψηφίας τα ηλεκτρόνια.

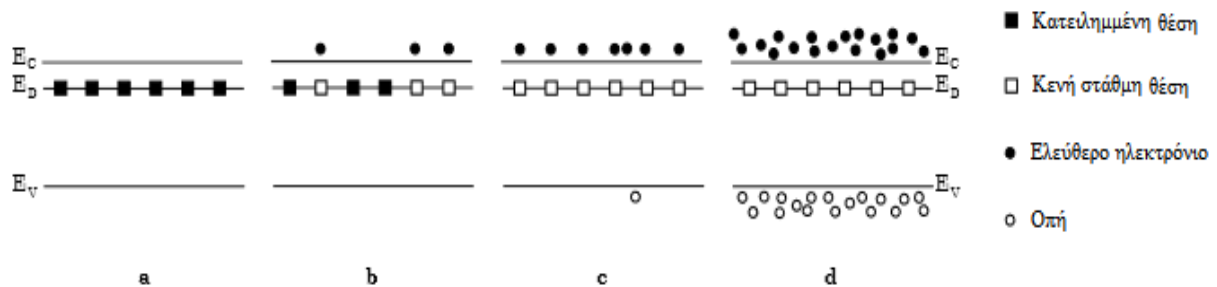
Τέλος, η αύξηση της συγκέντρωσης των δεκτών σε έναν ημιαγωγό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των οπών και συνεπώς της αγωγιμότητας του. Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η τιμή της ειδικής αντίστασης είναι σταθερή σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, εν αντιθέσει με τους ενδογενείς ημιαγωγούς που δεν είναι σταθερή. Αυτό προκύπτει από την ευκολία με την οποία παρέχουν φορείς οι δότες ή δέκτες σε ημιαγωγό τύπου  $n$  ή τύπου  $p$ , αντίστοιχα.

#### 1.4.4. Στατιστική ημιαγωγών προσμίξεων

Ειδικότερα, ο εμπλουτισμός ενός ημιαγωγίμου υλικού δίνει τη δυνατότητα αλλαγής του αριθμού των φορέων καθώς και το είδος τους (ηλεκτρόνια ή οπές) και συνεπώς επιτρέπει τον έλεγχο της αγωγιμότητας του υλικού.

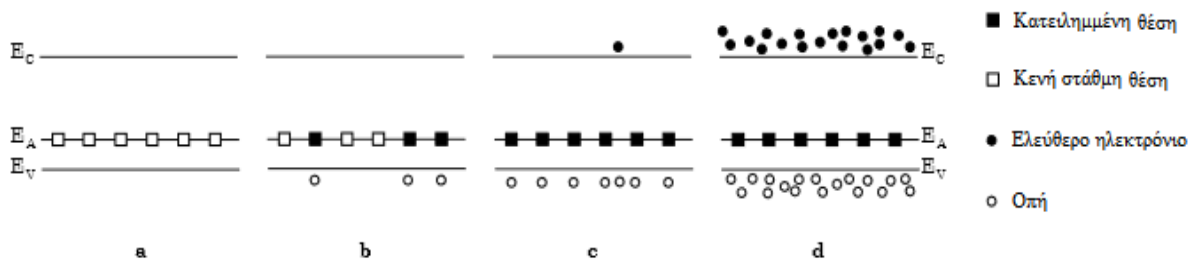
Για το παράδειγμα ενός ημιαγωγού πυριτίου εμπλουτισμένου με φώσφορο (τύπου  $n$ ), μια ελάχιστη ποσότητα ενέργειας (0,04 eV για θερμοκρασία διαφορετική του απόλυτου μηδενός) αρκεί για να ελευθερωθεί το πέμπτο ηλεκτρόνιο ενός ατόμου φωσφόρου. Αυτό συμβάλει στην εμφάνιση

μίας ενεργειακής στάθμης  $E_D$  εντός της απαγορευμένης ζώνης, και  $E_C - E_D = 0,04$  eV. Σταδιακά όλα τα άτομα προσμίξεων διεγείρονται με την άνοδο της θερμοκρασίας, και για  $T = 50$  K, όλα τα άτομα προσμίξεων έχουν ιονιστεί [2][14] (βλ. εξ.1.5.7). Η συγκέντρωση  $n_0$  των ηλεκτρονίων ισούται τότε με τη συγκέντρωση των προσμίξεων και  $n_0 = N_D \gg n_i \gg p_0$ . Με περαιτέρω άνοδο της θερμοκρασίας ωστόσο, επανέρχεται η ενδογενής συμπεριφορά του υλικού και για  $T > 500$  K, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι και πάλι εξαρτημένη από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση (εξ.1.3.16).



**Σχήμα 1.4.4.** Διάγραμμα ζωνών με εμφάνιση ενδιάμεσων σταθμών ενέργειας για στοιχεία-δότες ηλεκτρονίων (τύπου N) για : **(α)**  $T_0 = 0$  K,  $n_0 = p_0 = 0$ , **(β)**  $0 < T_1 < 50$  K μερική διέγερση των στοιχείων, **(γ)**  $50$  K  $< T_2 < 500$  K πλήρης διέγερση των στοιχείων  $n_0 = N_D \gg n_i$ , **(δ)**  $T_3 > 500$  K  $n_0 = p_0 = n_i$ . [E]

Τα αντίστοιχα ισχύουν για έναν ημιαγωγό πυριτίου εμπλουτισμένο με βόριο (τύπου p). Με μια μικρή προσθήκη ενέργειας (0,045 eV), το τρισθενές άτομο βορίου θα δεσμεύσει ένα ηλεκτρόνιο από τα γειτονικά άτομα πυριτίου και συνεπώς θα ιονισθεί αρνητικά (βλ. εξ.1.5.7), με αποτέλεσμα την εμφάνιση οπής. Αυτό συμβάλει στην εμφάνιση μίας ενεργειακής στάθμης  $E_A$  εντός της απαγορευμένης ζώνης. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων ισούται τότε με τη συγκέντρωση των στοιχείων-δεκτών και  $p_0 = N_A \gg n_i \gg n_0$ .



**Σχήμα 1.4.5.** Διάγραμμα ζωνών με εμφάνιση ενδιάμεσων σταθμών ενέργειας για στοιχεία-δέκτες ηλεκτρονίων (τύπου P) για : **(α)**  $T_0 = 0$  K,  $n_0 = p_0 = 0$ , **(β)**  $0 < T_1 < 50$  K μερική διέγερση των στοιχείων, **(γ)**  $50$  K  $< T_2 < 500$  K πλήρης διέγερση των στοιχείων  $p_0 = N_A \gg n_i$ , **(δ)**  $T_3 > 500$  K  $n_0 = p_0 = n_i$ .

Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στις στάθμες των δοτών (συγκέντρωση μη ιονισμένων δοτών) ισούται με :

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E_D - E_F)kT]} \quad (\text{εξ. 1.4.1})$$

Και η συγκέντρωση των οπών στις στάθμες των δεκτών (συγκέντρωση μη ιονισμένων αποδεκτών) είναι :

$$p_A = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E_F - E_A)kT]} \quad (\text{εξ. 1.4.2})$$

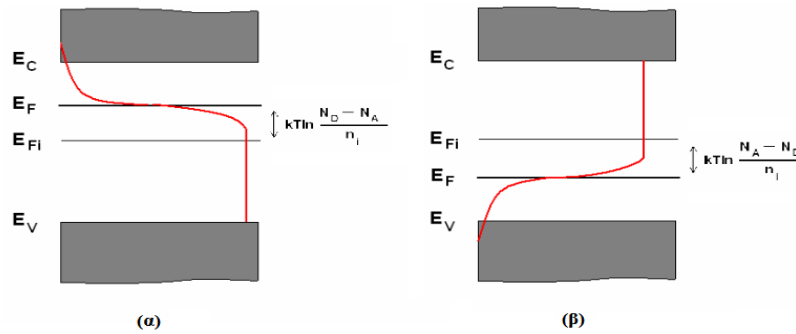
Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας του κρυστάλλου ισχύει:  $N_D - N_A = n_D + n - p - p_A$  με  $n_D$  (συγκέντρωση των ηλεκτρονίων) αμελητέα στους δότες και  $p_A$  (συγκέντρωση των οπών) αμελητέα στους δέκτες οπότε  $N_D - N_A = n - p$

Από τα προηγούμενα προκύπτει εν τέλει :

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left( \frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (\text{εξ. 1.4.3})$$

$$E_F = E_{Fi} \pm kT \ln \left( \frac{|N_D - N_A|}{n_i} \right) \quad (\text{εξ. 1.4.4})$$

Με  $E_{Fi}$  η ενέργεια Fermi για τους ενδογενείς ημιαγωγούς, θετικό πρόσημο για τύπου N και αρνητικό πρόσημο για τύπου P.



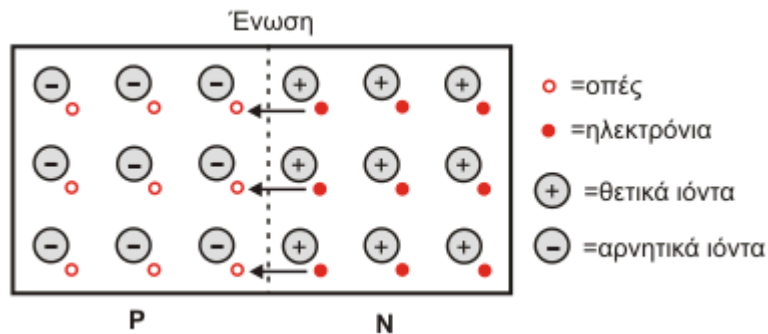
**Σχήμα 1.4.6.** Η θέση της ενέργειας Fermi σε ημιαγωγό (α) τύπου N (β) τύπου P. [F]

Ορισμένες ακαθαρσίες (μεταλλικές) ή πλεγματικές ατέλειες μπορούν να δώσουν τιμές ενέργειας πλησιέστερες στο κέντρο του ενεργειακού διακένου, δημιουργώντας έτσι μία ενδιάμεση στάθμη. Αυτά καθιστούν τα κέντρα επανασύνδεσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και βελτιώνουν τη δυνατότητα επανασύνδεσης των φορέων και [17].

## 1.5. Η Δίοδος

### 1.5.1. Η επαφή $p-n$

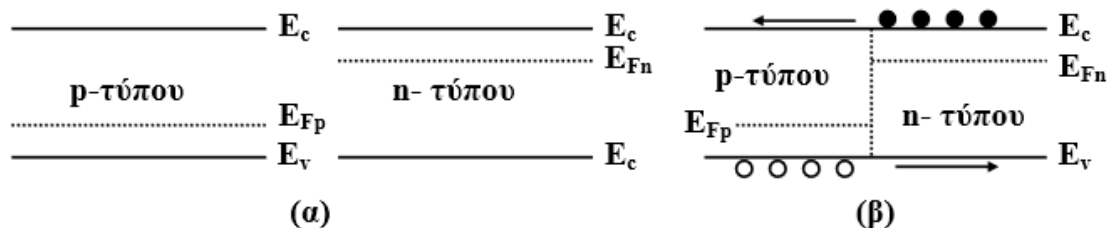
Όταν ένα μικρό κομμάτι ημιαγωγού τύπου  $n$  έλθει σ' επαφή με κομμάτι ημιαγωγού τύπου  $p$ , τότε δημιουργείται μια ένωση ή επαφή  $p-n$  η οποία αποτελεί ένα ηλεκτρονικό εξάρτημα πολύ χρήσιμο και ονομάζεται δίοδος  $p-n$ .



Σχήμα 1.5.1. Τομή της επαφής  $p-n$  [G]

Το σημείο της ένωσης παρίσταται με μια κάθετη διακεκομμένη γραμμή. Το τμήμα τύπου  $n$  αποτελείται από θετικά ιόντα πεντασθενούς στοιχείου και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Υπάρχει επίσης μικρός αριθμός οπών. Στο τμήμα τύπου  $p$  υπάρχουν αρνητικά ιόντα τρισθενούς στοιχείου, αρκετές οπές και μικρός αριθμός ηλεκτρονίων.

Συγκρίνοντας τις ενεργειακές ζώνες έχουμε το παρακάτω διάγραμμα γνωστό ως επίπεδο ενεργειακό διάγραμμα :



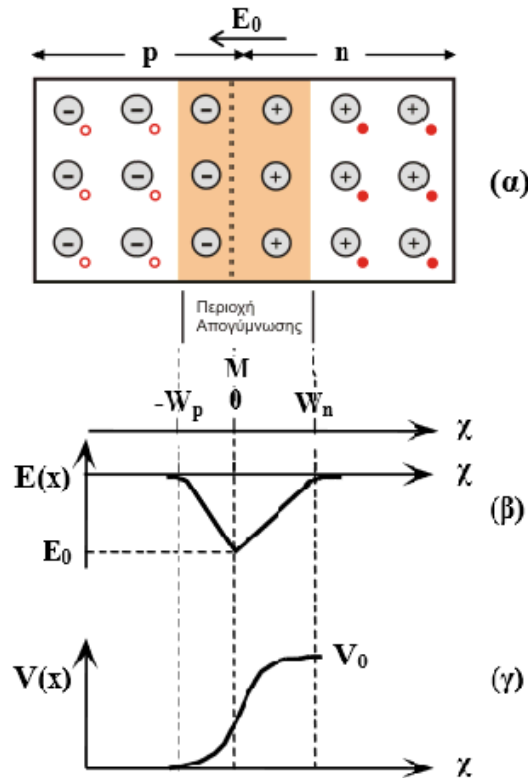
Σχήμα 1.5.2. Ενεργειακό διάγραμμα επαφής  $p-n$  (α) πριν και (β) μετά την ένωση των περιοχών  $n$  τύπου και  $p$  τύπου

### 1.5.2. Ανοικτό κύκλωμα και περιοχή εξάντλησης

Αρχικά, οι στάθμες Fermi δεν είναι ευθυγραμμισμένες οπότε το σύστημα δεν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Για να αποκατασταθεί ισορροπία τα ηλεκτρόνια και οι οπές πρέπει να μετακινηθούν διαπερνώντας την επαφή για να φτάσει σε ισορροπία. Τη στιγμή της δημιουργίας της

επαφής  $p-n$  και χωρίς εξωτερική πόλωση (ανοιχτό κύκλωμα), τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού τύπου  $n$  που βρίσκονται κοντά στο σημείο της ένωσης θα κινηθούν προς τον ημιαγωγό τύπου  $p$  με σκοπό να επανασυνδεθούν με τις οπές που υπάρχουν εκεί. Ομοίως, οι οπές διαχέονται από την περιοχή  $p$  προς την περιοχή  $n$  και επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια που είναι φορείς πλειοψηφίας. Δημιουργείται έτσι επανασύνδεση οπών και ηλεκτρονίων στα δυο τμήματα με ένα τμήμα στα δεξιά (τύπου  $n$ ) με θετικά μόνο ιόντα χωρίς ηλεκτρόνια και στα αριστερά (τύπου  $p$ ) ένα τμήμα με αρνητικά μόνο ιόντα, χωρίς οπές.

Στα δυο τμήματα αυτά δεν υπάρχουν ελεύθεροι φορείς και αποτελούν μαζί την περιοχή εξάντλησης  $W_0 = W_p + W_n$  ή ζώνη αποκοπής.



**Σχήμα 1.5.3.** Χαρακτηριστικές ιδιότητες της επαφής NP. [G][C]

Έξω από την περιοχή εξάντλησης η δομή των ημιαγωγών παραμένει ίδια (αποτελείται από ιόντα και φορείς). Για να μπορέσει ένα ηλεκτρόνιο να επανασυνδεθεί με μια οπή ή αντίστροφα, πρέπει να υπερπηδήσει την περιοχή εξάντλησης, η οποία όμως με τη συγκέντρωση των ιόντων  $\sigma'$  αυτήν, αποτελεί ένα εμπόδιο και δημιουργεί ένα δυναμικό φράγμα. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.5.3.(β)**, το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται κατά μήκος της επαφής με μέγιστη τιμή του  $E_0$  στο M. Αν θεωρηθεί ότι το δυναμικό  $V(x)$  στην περιοχή  $p$  είναι μηδέν, τότε αυξάνεται προς την κατεύθυνση  $n$  μέχρι τη μέγιστη τιμή  $V_0$  που αποτελεί μια διαφορά δυναμικού ( $V_0=0,3V$  για γερμάνιο και  $0,5V$  για πυρίτιο) και καλείται ενσωματωμένο δυναμικό :

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (\text{εξ. 1.5.1})$$

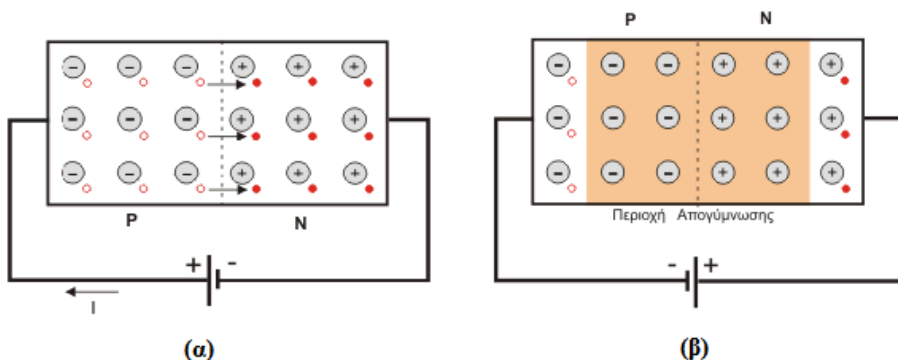
Όπου  $q$  (αναφέρεται και ως  $e$  σε ορισμένες βιβλιογραφίες) είναι το στοιχειώδες φορτίο ( $q^+$  και  $q^-$ )

### 1.5.3.Ορθή και ανάστροφη πόλωση

Όταν εφαρμοστεί εξωτερική τάση  $V$  στα άκρα μιας διόδου δημιουργείται πτώση τάσης κατά μήκος της ζώνης εξάντλησης και το ενσωματωμένο δυναμικό αλλάζει. Υπάρχουν δυο τρόποι σύνδεσης της πηγής :

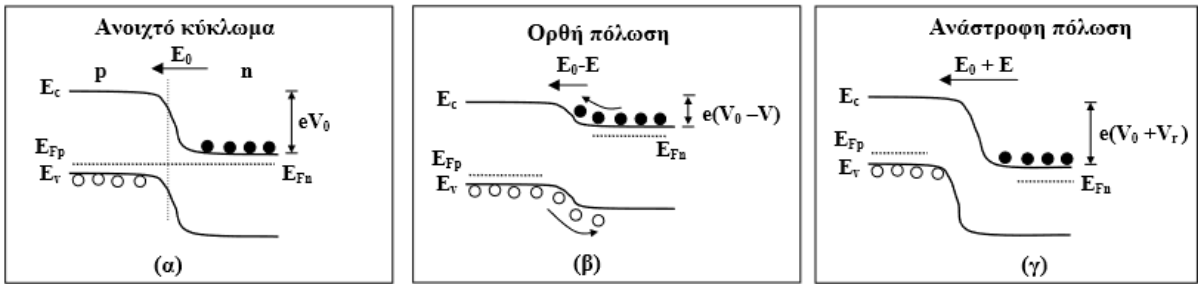
Μια διόδος είναι πολωμένη κατά την ορθή φορά εάν η εξωτερική πηγή είναι συνδεδεμένη στο κύκλωμα έτσι ώστε ο θετικός πόλος της να είναι στο τμήμα  $p$  και ο αρνητικός πόλος στο τμήμα  $n$  της διόδου. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση των οπών στο τμήμα  $p$  μεγαλώνει (τα θετικά φορτία από το θετικό πόλο της πηγής πηγαίνουν στο τμήμα  $p$ ) ως αποτέλεσμα τη μείωση του εύρους της ζώνης εξάντλησης. Το ενσωματωμένο δυναμικό θα μειωθεί κατά  $V_0 - V$  και ορισμένες οπές με μεγάλη κινητική ενέργεια καταφέρνουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού (βλ. **Σχήμα 1.5.5.(β)**). Η ίδια διαδικασία συμβαίνει και με τα ηλεκτρόνια της περιοχής  $n$  που εισέρχονται στο τμήμα  $p$ .

Όσο αυξάνει η εξωτερική τάση τόσο η ζώνη εξάντλησης γίνεται μικρότερη μέχρι που μηδενίζεται και έχουμε ροή ρεύματος στο κύκλωμα που ονομάζεται ρεύμα ορθής φοράς ή ρεύμα διάχυσης  $I_F$ . Όσον αφορά στο ρεύμα του εξωτερικού κυκλώματος αυτό είναι:  $I = I_F - I_0$ , όπου  $I_0$  λέγεται ανάστροφο ρεύμα κόρου και είναι το ρεύμα που προέρχεται από τη θερμική διέγερση του ημιαγωγού. Η ένταση του ρεύματος έχει μικρή τιμή μέχρι μια τάση που λέγεται τάση κατωφλίου ή γόνατος  $V_g$ , μετά την οποία η ένταση του ρεύματος αυξάνεται εκθετικά.



**Σχήμα 1.5.4.** Δίοδος  $p-n$  σε **(α)** ορθή και **(β)** ανάστροφη πόλωση [G]

Το αντίθετο συμβαίνει όταν μια διόδος είναι πολωμένη κατά την ανάστροφη φορά : ο αρνητικός πόλος της να είναι στο τμήμα  $p$  της διόδου και ο θετικός πόλος στο τμήμα  $n$  της διόδου. Γίνεται επανασύνδεση των οπών του τμήματος  $p$  με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την πηγή και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του τμήματος  $n$  μεταφέρονται προς το θετικό πόλο της πηγής (βλ. **Σχήμα 1.5.5.(γ)**). Συνεπώς το δυναμικό αυξάνει κατά  $V_0 + V$  και η ζώνη αποκοπής μεγαλώνει και η ένταση του ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί την τιμή  $I_0$ .

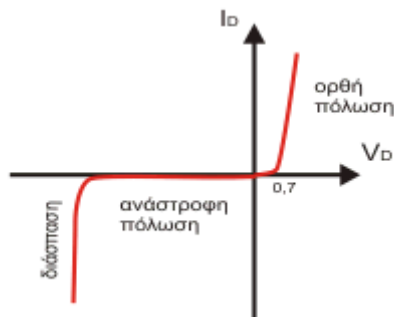


**Σχήμα 1.5.5.** Ενεργειακά διαγράμματα επαφής p-n (α) ανοιχτού κυκλώματος (β) ορθής και (γ) ανάστροφης πόλωσης. [C]

Αν  $E_{Fn}$  και  $E_{Fp}$  είναι οι στάθμες Fermi στις περιοχές p και n αντίστοιχα, τότε σε κατάσταση ισορροπίας η στάθμη Fermi πρέπει να είναι ομοιόμορφη κατά μήκος των δυο περιοχών στην περίπτωση ανοιχτού κυκλώματος. Στην περιοχή n και μακριά από την επαφή M, οι στάθμες  $E_C - E_{Fn}$  είναι ίδιες όπως θα ήταν στην περίπτωση, που το n-τύπου υλικό θα ήταν απομονωμένο. Οι ίδιες συνθήκες ισχύουν και στην περιοχή P :  $E_{Fp} - E_V$  είναι ίδιες. Είναι φανερό ότι για να έχουμε, τις στάθμες  $E_{Fn} - E_{Fp}$  και  $E_C - E_V$  ίδιες, κατά μήκος του συστήματος, θα πρέπει οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να κάμπτονται παράλληλα στη ζώνη εξάντλησης (στην επαφή M) (βλ. **Σχήμα 1.5.5.(α)**).

### 1.5.4. Σχέση ρεύματος – τάσης

Παρακάτω φαίνεται σχηματικά η ύπαρξη τριών περιοχών στη χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος - τάσης  $I-V$  μιας διόδου p-n : η περιοχή ορθής πόλωσης όπου η ένταση ρεύματος αυξάνεται απότομα, η περιοχή ανάστροφης πόλωσης, όπου η ένταση ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε μια τιμή  $I_0$ , και η περιοχή διάσπασης (τάση Zener και εμφάνιση φαινομένου χιονοστιβάδας: η διόδος άγει απότομα μεγάλα ρεύματα και καταστρέφεται).



**Σχήμα 1.5.6.** Χαρακτηριστική καμπύλη  $I-V$  πυριτίου.

Η εξάρτηση του ρεύματος που διαρρέει μια δίοδο  $p-n$  δίνεται από τη παρακάτω σχέση γνωστή και ως εξίσωση Shockley [19] :

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{\gamma kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{εξ. 1.5.2})$$

Όπου  $V$  η επιβαλλόμενη πόλωση,  $\gamma$  ο συντελεστής ποιότητας της δίοδου (εξαρτάται από την κατασκευή),  $I_0$  το ανάστροφο ρεύμα κόρου.

### 1.5.5. Άλλοι τύποι δίοδων

Υπάρχουν πολλοί τύποι δίοδων ημιαγωγών, που είτε τονίζουν κάποια διαφορετικά φυσικά στοιχεία μιας δίοδου συχνά με κλιμάκωση της γεωμετρίας και του επιπέδου νόθευσης, επιλέγοντας τα κατάλληλα ηλεκτρόδια, ή είναι τελείως διαφορετικές συσκευές [20]. Αναφορικά οι πιο συνήθεις είναι :

Δίοδοι Schottky : με επαφή μετάλλου-ημιαγωγού, που μειώνει σημαντικά το ενσωματωμένο δυναμικό λόγω απουσίας των φορέων μειοψηφίας εκ της παρουσίας του αγωγού (της τάξης των 0,3 V). Λέγεται και ανορθωτική δίοδος αλλά δεν μπορεί να υποβληθεί σε μεγάλη ένταση ρεύματος (< 50 Volts)

Δίοδος Zener: με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προσμίξεων, λειτουργεί σαν κανονική δίοδος  $p-n$  αλλά συνδέεται ανάποδα στο κύκλωμα με σκοπό τον προσδιορισμό της τάσης Zener.

Δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs) : εκπέμπουν φωτεινή ακτινοβολία στενού φάσματος όταν τους παρέχεται μία ηλεκτρική τάση κατά τη φορά ορθής πόλωσης και χρησιμοποιούνται ευρύτατα από το 1990 και ως λάμπες χαμηλής κατανάλωσης.

Δίοδοι Gunn : συνήθως παρασκευάζεται από GaAs. Εν αντίθεση της δίοδου  $p-n$ , με φορείς ηλεκτρόνια και οπές, η δίοδος αυτή έχει μόνο μία περιοχή τύπου  $n$  χωρισμένη με βάση το ποσοστό προσμίξεων σε  $(n^{++})$ ,  $(n)$  και  $(n^-)$ . Η διάχυση των ηλεκτρονίων γίνεται ανά διαστήματα και με διαφορετικές ταχύτητες με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα παλμικό ρεύμα και επιτρέπει την κατασκευή ταλαντωτών.

Φωτοδίοδοι : η πρόσπτωση φωτονίων προσφέρει αρκετή ενέργεια (έναντι της θερμικής) για να διεγερθεί το κρυσταλλικό πλέγμα και να σχηματίσει ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών δημιουργώντας έτσι ηλεκτρικό ρεύμα. Μπορεί να λειτουργήσει και ως φωτοευαίσθητος διακόπτης [21]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μελετώνται αναλυτικότερα στη συνέχεια.



## 1.5.6. Στατιστική διόδου

### 1.5.6.1. Αγωγιμότητα και φορείς

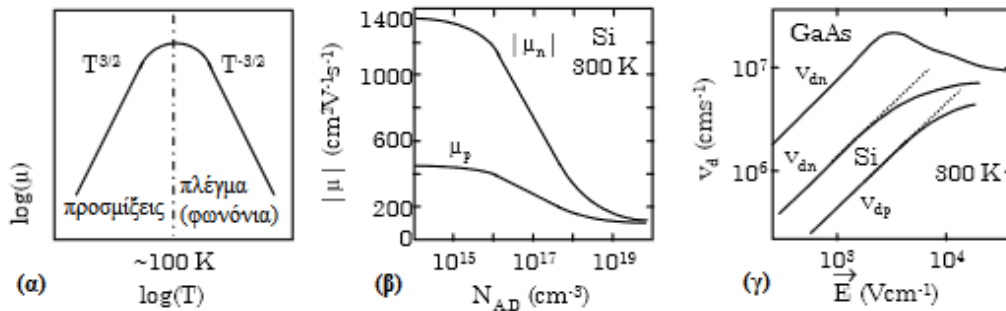
Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma_n$  για τα ηλεκτρόνια) ενός ημιαγωγού εκφράζεται ως το πολλαπλάσιο της πυκνότητας ρεύματος και του ηλεκτρικού πεδίου [33][H] :

$$\sigma_n = n * |q| * \mu_n \quad (\text{εξ. 1.5.3})$$

Και αντίστοιχα για τις οπές :

$$\sigma_p = p * |q| * \mu_p \quad (\text{εξ. 1.5.4})$$

Όπου  $\mu_n$  και  $\mu_p$  η ευκινησία των φορέων και επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τρεις παραμέτρους : τη θερμοκρασία  $T$  (μεγαλύτερη θερμοκρασία σημαίνει και περισσότερες δονήσεις (φωνόνια) και εμπόδια στην κίνηση των φορέων), την πυκνότητα των προσμίξεων και την ταχύτητα των φορέων λόγω ηλεκτρικού πεδίου.



**Σχήμα 1.5.7.** Μεταβολή της ευκινησίας των φορέων συναρτήσει (α) της θερμοκρασίας (β) της πυκνότητας των προσμίξεων και (γ) της ταχύτητας των φορέων με το ηλεκτρικό πεδίο. [C]

**Πίνακας 1.5.1.** Ευκινησία των ηλεκτρονίων και οπών και τιμές ηλεκτρικής διαπερατότητας μερικών ημιαγωγών. [C]

SC	E <sub>G</sub>	μ <sub>n</sub>	μ <sub>p</sub>	ε <sub>r</sub>	SC	E <sub>G</sub>	μ <sub>n</sub>	μ <sub>p</sub>	ε <sub>r</sub>
Si	1.12	1400	500	11.9	InAs	0.36	33000	460	14.6
Ge	0.7	3900	1900	16	InSb	0.18	78000	750	17.7
GaAs	1.42	8500	400	13	GaSb	0.72	5000	850	15.7
InP	1.95	5000	150	12.4	CdS	2.42	840	50	5.4
AlAs	2.16	1200	400	10.1	CdTe	1.56	1050	100	10.2
GaP	2.26	800	100	11	SiO <sub>2</sub>	9	isolant		3.9

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η τελική αγωγιμότητα διαμορφώνεται από τη συμβολή και των δυο είδη φορέων και γράφεται :

$$\sigma_i = \sigma_n + \sigma_p = n * |q| * \mu_n + p * |q| * \mu_p \quad (\text{εξ. 1.5.5})$$

Στους ημιαγωγούς προσμίξεων αντιθέτως, λόγω φορέων πλειοψηφίας, η τελική αγωγιμότητα δεν εκφράζεται από τη συμβολή και των δυο φορέων καθώς η επίδραση των φορέων μειοψηφίας θεωρείται αμελητέα. Έτσι :

$$\sigma_{\text{Tot}} = \sigma_i + \sigma_{Ni} \quad (\text{εξ. 1.5.6})$$

Όπου  $\sigma_{Ni}$  η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στους φορείς πλειονότητας,  $\sigma_i$  η αγωγιμότητα του αμιγή ημιαγωγού.

Με :

$$\sigma_{Nd} = N_D^+ * |q| * \mu_e \quad \text{και} \quad \sigma_{Na} = N_A^- * |q| * \mu_h \quad (\text{εξ. 1.5.7})$$

Όπου  $N_D^+$ ,  $N_A^-$  η συγκέντρωση των ιονισμένων δοτών (δεκτών αντίστοιχα) και  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  η κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων (οπών αντίστοιχα).

Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών (-δεκτών αντ.) ανά μονάδα όγκου (συνολική συγκέντρωση) είναι  $N_D$  ( $N_A$  αντ.) τότε για θερμοκρασία  $T$  ισχύει :

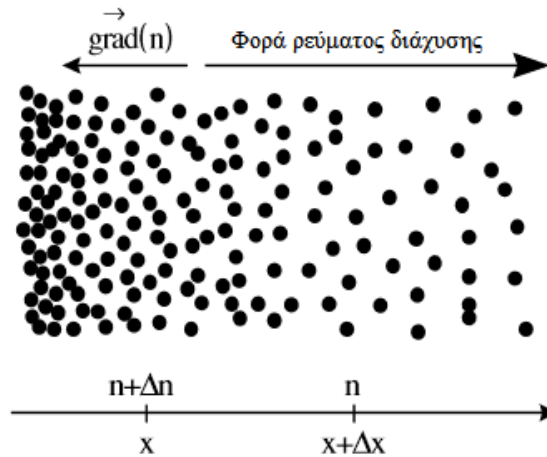
$$N_D^+ = N_D \cdot \exp\left(-\frac{E_G - E_D}{kT}\right) \quad \text{και} \quad N_A^- = N_A \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_G}{kT}\right) \quad (\text{εξ. 1.5.8})$$

Όπου  $E_D$ ,  $E_A$  ενεργειακή στάθμη των δοτών, δεκτών.

Για το λόγο αυτό σε θερμοκρασίες  $T > 50$  K, οι εκθετικοί όροι τείνουν προς τη μονάδα και οι συγκεντρώσεις παίρνουν τη μέγιστη τιμή τους και οι δότες-δέκτες θεωρούνται πλήρως ιονισμένοι [14][18]. Η εξίσωση αυτή όμως δεν ισχύει για πολύ υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά άνω των 500 K).

### 1.5.6.2. Διάχυση των φορέων

Σε έναν ημιαγωγό ο οποίος δεν είναι σε κατάσταση ισορροπίας, υφίστανται περιοχές που η συγκέντρωση φορέων δεν είναι ομοιόμορφη. Χωρίς τη μεσολάβηση ηλεκτρικού πεδίου, οι φορείς κινούνται από τις περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης, ώστε η πυκνότητα φορέων να γίνει η ίδια σε όλη τη μάζα του ημιαγωγού.



**Σχήμα 1.5.8.** Η διαφορετική συγκέντρωση των ηλεκτρονίων δημιουργεί ένα ρεύμα διάχυσης προς τις περιοχές χαμηλότερης πυκνότητας.

Αυτό εκφράζεται με την παρουσία μιας διαφοράς δυναμικού λόγω συγκέντρωσης ή κλίση (gradient :  $\overrightarrow{grad}$  ή  $\nabla$ ) και ακολουθείται από ένα ρεύμα φορέων αντίθετης κατεύθυνσης σύμφωνα με το νόμο του Fick :

$$\overrightarrow{Ρεύμα}_n = -D_n \overrightarrow{grad}(n) \quad \text{και} \quad \overrightarrow{Ρεύμα}_p = -D_p \overrightarrow{grad}(p) \quad (\text{εξ. 1.5.9})$$

Όπου  $D_{n,p}$  ( $m^2s^{-1}$ ) η σταθερά διάχυσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων, οπών και δίνεται από την εξίσωση Einstein  $D = |\mu| \cdot \frac{kT}{q}$

Το ρεύμα διάχυσης ανά μονάδα επιφάνειας προς την κατεύθυνση  $x$  γράφεται [H][F]:

$$J_n = qD_n \frac{dn(x)}{dx} \quad \text{και} \quad J_p = -qD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (\text{εξ. 1.5.10})$$

### 1.5.6.3. Ολίσθηση των φορέων

Κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, η κίνηση των φορέων είναι πολύπλοκη λόγω των συγκρούσεών τους με τα άτομα του κρυστάλλου. Μεταξύ δύο συγκρούσεων, επιταχύνονται από το πεδίο, ενώ οι συγκρούσεις προκαλούν αλλαγή της διεύθυνσής τους, μέχρι να επιταχυνθούν ξανά στη διεύθυνση του πεδίου.

Γενικά, οι φορείς αποκτούν μία συνιστώσα ταχύτητας  $\vec{v}$  παράλληλη στη διεύθυνση του πεδίου (ίδια φορά για ημιαγωγό τύπου  $p$  και ανάποδη για ημιαγωγό τύπου  $n$ ) που ονομάζεται ταχύτητα ολίσθησης ανάλογη της έντασης  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου :

$$v_e = -\mu_e \cdot E \quad \text{και} \quad v_h = \mu_h \cdot E \quad (\text{εξ. 1.5.11})$$

Όπου  $\mu_e, \mu_h$  οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα : Τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μεγαλύτερη ευκινησία από τις οπές. Η ευκινησία κάθε φορέα είναι ανάλογη του χρόνου μέσης ελεύθερης διαδρομής και αντιστρόφως ανάλογη της ενεργού μάζας του φορέα.

Αν υποθέσουμε ότι η μέση ταχύτητα ολίσθησης  $v_e$  ( $v_h$ ) έχει σταθερή τιμή για όλα τα ηλεκτρόνια (οπές), η πυκνότητα ρεύματος ολίσθησης που προκαλείται από την κίνηση των φορέων είναι :

$$J_n = -qn(x) \cdot v_e \quad , \quad J_p = qp(x) \cdot v_h \quad (\text{εξ. 1.5.12})$$

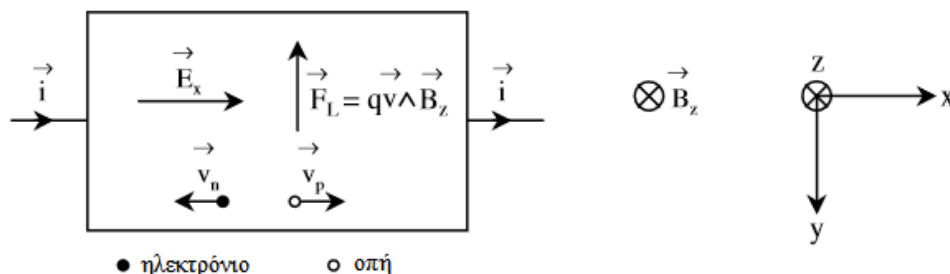
Η συνολική πυκνότητα ρεύματος θα είναι συνεπώς [H]:

$$J_{Tot} = J_{\text{διάχυσης}} + J_{\text{ολίσθησης}}$$

$$J_{n_{Tot}} = q \cdot \mu_e \cdot n(x) \cdot E + qD_n \frac{dn(x)}{dx} \quad \text{και} \quad J_{p_{Tot}} = q \cdot \mu_h \cdot p(x) \cdot E - qD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (\text{εξ. 1.5.13})$$

#### 1.5.6.4. Η ηλεκτρομαγνητική επίδραση

Στην πραγματικότητα, με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου δημιουργείται παράλληλα και ένα κάθετο μαγνητικό πεδίο  $B_z$ . Το μαγνητικό πεδίο ασκεί μια δύναμη Laplace (Lorentz)  $F_L$  στα ηλεκτρόνια (οπές) προς την κάθετη φορά (άξονας  $y$ ). Η ισορροπία επιτυγχάνεται με την παρουσία εγκάρσιου ηλεκτρικού πεδίου  $E_y$  (φαινόμενο Hall) και παρεμποδίζει στην ουσία την εγκάρσια κίνηση των φορέων. Το πρόσημό του μπορεί να ορίσει τον τύπου του αγωγού ( $n$  αρνητικό ή  $p$  θετικό αντίστοιχα). Ως αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού, παρουσιάζεται μια μικρή μείωση της αγωγιμότητας κατά  $\sigma_B = \sigma_0 / (1 + g\mu^2 B^2)$  λόγω μαγνητικής επαγωγής (μαγνητική αντίσταση δεύτερου βαθμού σε  $\mu^2 B^2$ ) [2]. Βέβαια για την απλή μελέτη των φαινομένων μεταφοράς φορέων το φαινόμενο αυτό είναι μικρής επήρειας, έτσι απλά αναφέρεται συμπληρωματικά.



**Σχήμα 1.5.9.** Εμφάνιση του φαινομένου Hall σε έναν ημιαγωγός υπό την επίδραση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. [E]

#### 1.5.6.5. Πυκνότητα ρεύματος

Η πυκνότητα ρεύματος ορίζεται ως το ρεύμα που διέρχεται από μοναδιαία διατομή τρισδιάστατου αγωγού, κάθετα από τη διεύθυνσή του και εκφράζεται σε αμπέρ ανά τετραγωνικό μέτρο ( $A/m^2$ ) :  $J = I/A$ . Συνδέεται επίσης με τη συγκέντρωση των φορέων  $n_i$  και την ταχύτητα ολίσθησης  $v_i$  από την σχέση της εξίσωσης (εξ.1.5.12). Άρα :

$$J = q \cdot n \cdot v = q \cdot n \cdot \mu \cdot E = \sigma E \quad (\text{εξ. 1.5.13})$$

Όπου  $\sigma$  η ειδική αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Έτσι ξαναβρίσκονται οι σχέσεις (εξ.1.5.3) (εξ.1.5.4) (εξ.1.5.5) που παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

## 2.Φωτοαγωγιμότητα

### 2.1.Τα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η λειτουργία του φωτοβολταϊκού συστήματος στηρίζεται στις βασικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών σε ατομικό επίπεδο. Όταν η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε ανακλάται, αυτή είτε τη διαπερνά, είτε απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός ουσιαστικά σημαίνει τη μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας (σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας), η οποία συνήθως είναι η θερμότητα.

Υπάρχουν υλικά που έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια. Σε αυτά οφείλεται η τεράστια τεχνολογική πρόοδος που έχει συντελεστεί στον τομέα της ηλεκτρονικής και συνεπακόλουθα στον ευρύτερο χώρο της πληροφορικής και των τηλεπικοινωνιών.

Φωτίζοντας έναν τέτοιο ημιαγωγό, κάποια από τα φωτόνια συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια σθένους και μεταβιβάζουν σ' αυτά όλη τους την ενέργεια διεγείροντάς τα, με αποτέλεσμα μια άτακτη μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών. Με τους ημιαγωγούς προσμίξεων, μπορεί να επιτυχανθεί και η απαραίτητη κατευθυνόμενη κίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών, συμβάλλοντας στη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Ένας χημικά καθαρός ημιαγωγός δεν μπορεί ωστόσο να λειτουργήσει ως φωτοβολταϊκή γεννήτρια, εξαιτίας της άτακτης κίνησης των ηλεκτρονίων και των οπών στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορα κριτήρια, σύμφωνα με το υλικό κατασκευής τους, τον τρόπο επεξεργασίας τους, το πάχος των στοιχείων, κα. Το πυρίτιο, για παράδειγμα που αποτελεί την πρώτη ύλη για το 90% της αγοράς των φωτοβολταϊκών, ανάλογα με την επεξεργασία του, δίνει μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα υλικά, από τα οποία παράγονται φωτοβολταϊκά στοιχεία. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα διακρίνονται έναντι των άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με βάση τα επόμενα θετικά χαρακτηριστικά τους :

- ✓ Άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε μικρή ή μεγάλη ισχύ
- ✓ Δυνατότητα σταδιακής υλοποίησης του συστήματος
- ✓ Μηδενικές εκπομπές ρύπων κατά τη λειτουργία τους
- ✓ Αθόρυβη λειτουργία
- ✓ Ελάχιστες απαιτήσεις συντήρησης
- ✓ Μεγάλη αξιοπιστία
- ✓ Μεγάλη διάρκεια ζωής
- ✓ Αποδεκτή αισθητική παρουσία

Παρουσιάζουν όμως υψηλό οικονομικό κόστος

Για να μειωθεί το κόστος των φωτοβολταϊκών πλαισίων χρησιμοποιούνται συνήθως λεπτά υλικά που παράγονται με τη διαδικασία της απόθεσης. Αυτό είναι συμφέρον οικονομικά, αλλά επίσης πολύ απαιτητικό τεχνικά. Το μεγάλο μειονέκτημα όμως είναι η χαμηλότερη ως τώρα απόδοσή τους, η οποία περιορίζεται στο 5-10%, ανάλογα με το υλικό.

Προκειμένου να υπάρξει βελτίωση στο ζήτημα της απόδοσης, τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία λεπτού στρώματος (thin film) είναι σε ανάπτυξη, αφού με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας και χρήση διαφορετικών υλικών αναμένεται αύξηση της απόδοσης, σταθεροποίηση

των χαρακτηριστικών τους και αύξηση της διείσδυσης στην αγορά. Σήμερα τα λεπτά πλαίσια αποτελούν την πιο φθηνή επιλογή για φωτοβολταϊκά.

## 2.2.Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

### 2.2.1.Εξίσωση Αϊνστάιν

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από το Γάλλο φυσικό Edmond Becquerel, όταν παρατήρησε ροή ηλεκτρικού ρεύματος κατά τη διάρκεια κάποιων χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός. Λίγα χρόνια, το 1887, ο Hertz κατανόησε το φαινόμενο αυτό όταν ανακάλυψε πως ένας σπινθήρας μπορούσε να προκληθεί ευκολότερα μεταξύ δυο ηλεκτρικά φορτισμένων επιφανειών φωτίζοντάς τες. Τελικά η φυσική ερμηνεία του φωτοηλεκτρικού φαινομένου ολοκληρώθηκε και διατυπώθηκε το 1905 από τον Άλμπερτ Αϊνστάιν :

Κάθε φωτόνιο έχει μια ενέργεια  $E$  η οποία είναι κβαντισμένη και εξαρτάται από τη συχνότητα  $\nu$  του φωτός. Έτσι ένα φωτόνιο μεταφέρει την ενέργεια αυτή σε ένα ηλεκτρόνιο και συμβάλλει στην απελευθέρωσή του (κινητική ενέργεια), εκτός και αν η ενέργεια δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να αντισταθμίσει την έλξη του πυρήνα και τότε εκπέμπεται στο περιβάλλον [1]:

$$E = h \cdot \nu = W + \frac{1}{2} \cdot m \cdot \nu^2 \quad (\text{εξ. 2.2.1})$$

Όπου  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  (J.s) η σταθερά του Πλανκ,  $\nu$  η συχνότητα του φωτός,  $W$  το έργο εξαγωγής για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο από το μέταλλο ( εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου)

**Πίνακας 2.2.1.** Ενδεικτικές χαρακτηριστικές τιμές έργου εξαγωγής μερικών στοιχείων. [1]

Στοιχείο	Έργο εξαγωγής σε [eV]
Αλουμίνιο	4.3
Άνθρακας	5.0
Άργυρος	4,3
Νάτριο	2.7
Νικέλιο	5.1
Πυρίτιο	4.8
Χαλκός	4.7
Χρυσός	5.1

Στην ουσία για να δημιουργηθεί σε έναν ημιαγωγό ένα ζεύγος φορέων πρέπει η ενέργεια  $E$  να είναι μεγαλύτερη του ενεργειακού διάκενου  $E_G$  [23]:

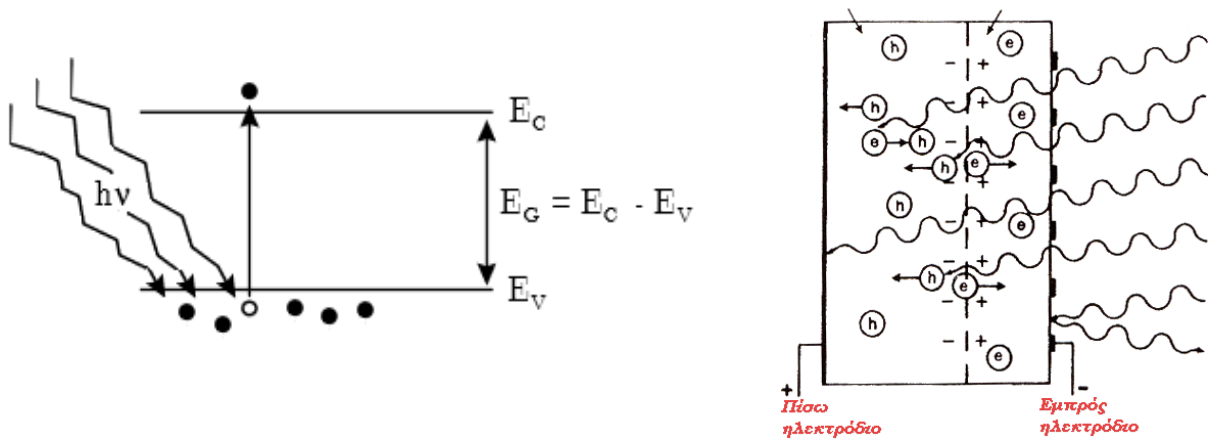
$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \geq E_G \quad (\text{εξ. 2.2.2})$$

Όπου  $c$  η ταχύτητα των φωτός στο κενό,  $\lambda$  το μήκος κύματος του φωτονίου.

### 2.2.2. Η απορρόφηση των φωτονίων

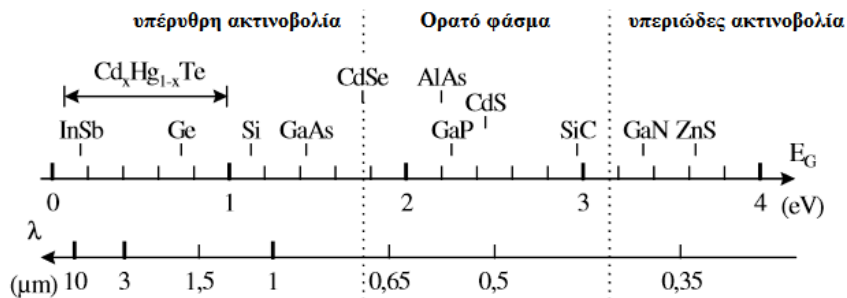
Στη συνέχεια δίνεται το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να συμβάλει στη δημιουργία φορέων συμφωνά με την τιμή του ενεργειακού διατάκενου ενός ημιαγωγού :

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_G} \approx \frac{1.24}{E_G} \quad (\text{εξ. 2.2.3})$$



**Σχήμα 2.2.1.** Μηχανισμός εκδήλωσης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής από τα προσπίπτοντα φωτόνια [22].

Έτσι καθώς κινούμαστε προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (υπέρυθρες) θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντίστοιχα ημιαγωγοί με μικρότερα ενεργειακά διατάκενα.

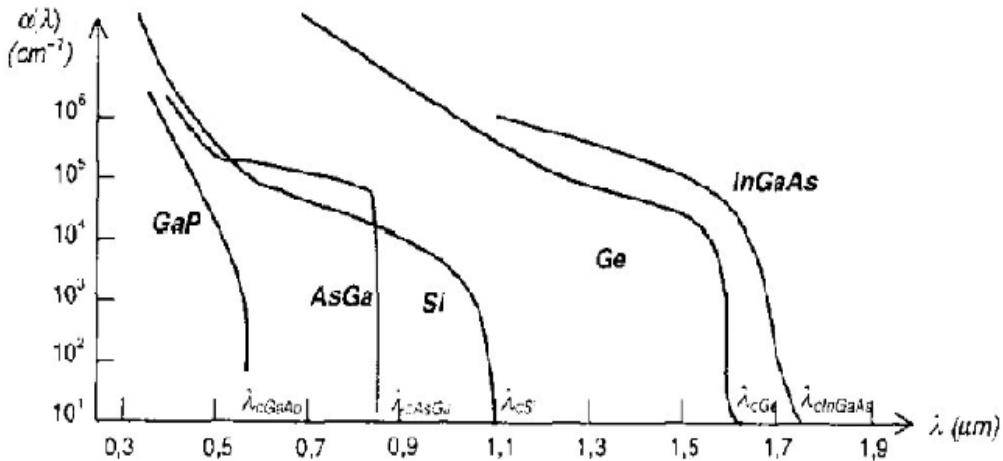


**Σχήμα 2.2.2.** Διάγραμμα των μηκών κύματος που απορροφώνται από τους ημιαγωγούς. [J]

Η απορρόφηση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός από τον ημιαγωγό ακολουθεί την εξίσωση Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad \Leftrightarrow \quad \Phi(x) = \Phi_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{εξ. 2.2.4})$$

Όπου  $I(x)$  η ένταση της ακτινοβολίας,  $\Phi(x) = \frac{I(x)}{h\nu}$  η ροή των φωτονίων,  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης. [L]



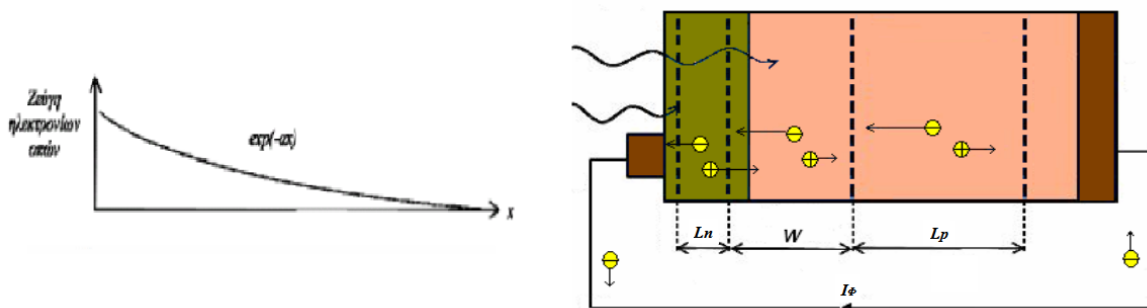
**Σχήμα 2.2.3.** Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης  $\alpha$  σε συνάρτηση με το μήκος κύματος  $\lambda$ , για τους κυριότερους ημιαγωγούς φωτοβολταϊκών διατάξεων. [J]

Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης μηδενίζεται όταν το μήκος κύματος υπερβαίνει την τιμή  $\lambda_G$  του μέγιστου χρήσιμου μήκους κύματος, αφού για αυτά τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμία απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών μηκών κύματος που σημαίνει ότι η απορρόφηση πρακτικά όλων των φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της δίοδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Κατά τον τρόπο αυτό όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται κατάλληλη ακτινοβολία δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρρευμα  $I_\phi$ . Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το ρεύμα αυτό δημιουργείται από τη διάχυση των φορέων εντός του ημιαγωγού. Το ρεύμα αυτό είναι ανάλογο με τα απορροφημένα από το στοιχείο φωτόνια και υπό βασικές προϋποθέσεις η πυκνότητά του δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$I_\phi = q g (L_n + L_p) \quad (\text{εξ. 2.2.5})$$

Όπου  $q$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου,  $g = \alpha \Phi$  ο ρυθμός δημιουργίας φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας,  $L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n}$  και  $L_p = \sqrt{D_p \cdot \tau_p}$  το μέσο μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων – οπών.



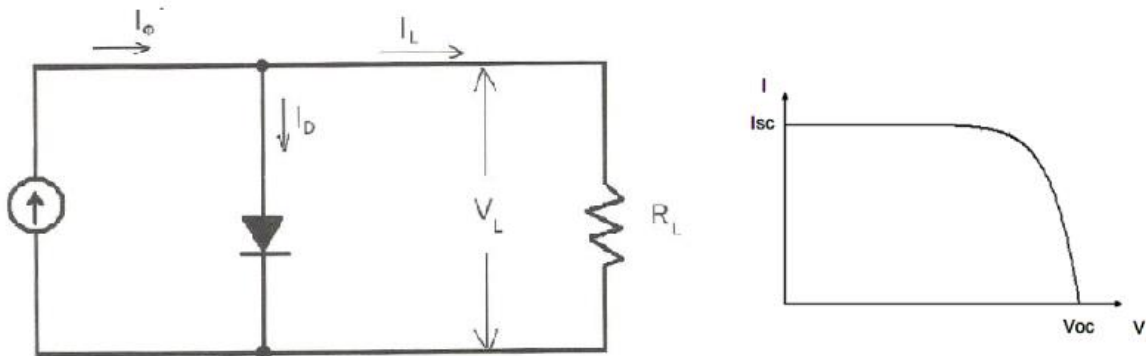
**Σχήμα 2.2.4.** Φωτοδιέγερση των φορέων (εντός της περιοχής μήκους  $L_n + W + L_p$  δημιουργώντας το φωτόρρευμα  $I_\phi$ ) και διακύμανση της συγκέντρωσης των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων – οπών. [K]



## 2.3. Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

### 2.3.1. Απλό ισοδύναμο κύκλωμα

Με στόχο την εκτίμηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και της λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτό αποτελείται από μια πηγή ρεύματος που ελέγχεται από μία δίοδο και περιγράφεται από το πολύ απλοποιημένο διάγραμμα του παρακάτω σχήματος :



Σχήμα.2.3.1. Απλοποιημένο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου και η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης. [L]

Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, θα αποκατασταθεί η ισορροπία, όταν η τάση που θα αναπτυχθεί ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου θα δημιουργεί ένα αντίθετο ρεύμα που θα αντισταθμίζει το φωτόρρευμα. Δηλαδή θα ισχύει η σχέση που διατυπώθηκε προηγουμένα [25]:

$$I_{\phi} = I_0 \cdot \exp \left[ \left( \frac{qV}{\gamma kT} \right) - 1 \right] \quad (\text{εξ. 1.5.2})$$

Το μέγεθος  $\mu = \frac{\gamma kT}{q}$  είναι γνωστό και ως θερμική τάση (διαστάσεις V). Η τιμή του εξαρτάται προφανώς μόνον από τη θερμοκρασία T και την ποιότητα της διόδου (τιμή του  $\gamma$ ). Για ποιότητα διόδου  $\gamma = 1$  και θερμοκρασία 300 K (27 °C), η θερμική τάση λαμβάνει τη χαρακτηριστική τιμή  $\mu = 25 \text{ mV}$  [26].

Από τη σχέση αυτή βρίσκουμε την τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  (open circuit voltage) του στοιχείου :

$$V_{oc} = \left( \frac{\gamma kT}{q} \right) \cdot \ln \left[ \frac{I_{\phi}}{I_0} - 1 \right] \quad (\text{εξ. 2.3.1})$$

Κατά τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων [19],  $I_{\phi} \gg I_0$  και επομένως η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί στη σχέση :

$$V_{oc} = \frac{\gamma kT}{q} \cdot \ln \left( \frac{I_{\phi}}{I_0} \right) \quad (\text{εξ. 2.3.2})$$

Η σχέση αυτή δείχνει τη λογαριθμική μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος συναρτήσει του φωτορρεύματος, δηλαδή την ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται το φωτοβολταϊκό στοιχείο.

Στην άλλη ακραία περίπτωση, δηλαδή σε συνθήκες ρεύματος βραχυκύκλωσης (short circuit current) ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου το ρεύμα  $I_{sc}$  θα ισούται με το παραγόμενο φωτόρρευμα :

$$I_{SC} = I_{\phi} \quad (\text{εξ. 2.3.3})$$

Όταν όμως το κύκλωμα του φωτοβολταϊκού στοιχείου κλείσει διαμέσου μιας εξωτερικής αντίστασης  $R_i$ , το ρεύμα θα πάρει μια μικρότερη τιμή  $I_i$  που βρίσκεται λύνοντας την εξίσωση :

$$I_i = I_{\phi} - I_0 \cdot \exp \left[ \left( \frac{qR_i I_i}{\gamma k T} \right) - 1 \right] \quad (\text{εξ. 2.3.4})$$

Διότι ισχύει ο νόμος του Kirchhoff  $V_i = R_i I_i$

Προφανώς υπάρχει και κάποια τιμή της αντίστασης για την οποία η ισχύς που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο θα γίνεται μέγιστη  $P_m = V_m I_m = R_m I_m^2$ . Η αντίστοιχη τάση  $V_m$  δίνεται από τη λύση της εξίσωσης [27] :

$$\frac{I_{\phi}}{I_0} + 1 = \left[ 1 + \left( \frac{qR_m}{\gamma k T} \right) \right] \exp \left( \frac{qR_m}{\gamma k T} \right) \quad (\text{εξ. 2.3.5})$$

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος  $P_m = V_m I_m$  προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος  $I_{SC} V_{OC}$  ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης (fill factor) [46] :

$$FF = \frac{V_m I_m}{I_{SC} V_{OC}} \quad (\text{εξ. 1.49})$$

Οι τρεις παραπάνω παράμετροι :  $FF$ ,  $V_{OC}$  και  $I_{SC}$  είναι τα κυριότερα μεγέθη για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων και καθορίζουν την απόδοσή τους. Ο συντελεστής απόδοσης  $\eta$  ορίζεται από τη σχέση [46] :

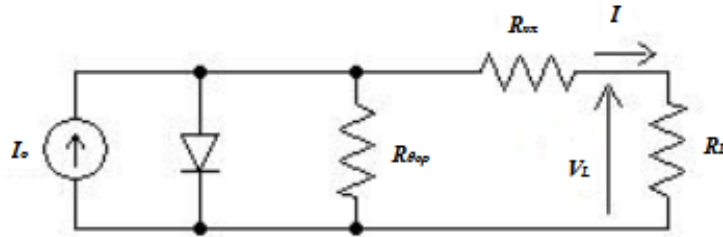
$$\eta = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{V_m I_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{H \cdot A} \quad (\text{εξ. 2.3.6})$$

Όπου  $H$  (γράφεται και  $G$  σε μερικές βιβλιογραφίες, σε  $W/m^2$ ) είναι η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια φωτοβολταϊκού στοιχείου,  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειάς του.

Για καλύτερη απόδοση, επιδιώκεται οι τιμές των  $FF$ ,  $I_{SC}$  και  $V_{OC}$  να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες.

### 2.3.2. Γενικευμένο κύκλωμα

Η παραπάνω απλοποιημένη διάταξη απέχει παρ' όλα αυτά αρκετά από την πραγματικότητα καθώς δεν λαμβάνονται υπόψη οι απώλειες που συμβαίνουν εντός του ημιαγωγού και εκδηλώνονται με τη μορφή υπερθέρμανσής του έναντι της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Θα μπορούσε να προσεγγιστεί καλύτερα με ένα κύκλωμα προσθέτοντας μια αντίσταση  $R_{\theta ep}$  παράλληλα με την προηγούμενη ώστε να εκφράζει τις απώλειες ισχύς  $R_{\theta ep} I_p^2$  του στοιχείου και μία αντίσταση  $R_{\theta \pi}$  για προσέθετες απώλειες και τη μείωση τάσης που παρατηρείται όταν συνδέεται εξωτερικό φορτίο και αυξάνεται η ένταση  $I_L$ .



Σχήμα.2.3.2. Πλήρες ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου. [L]

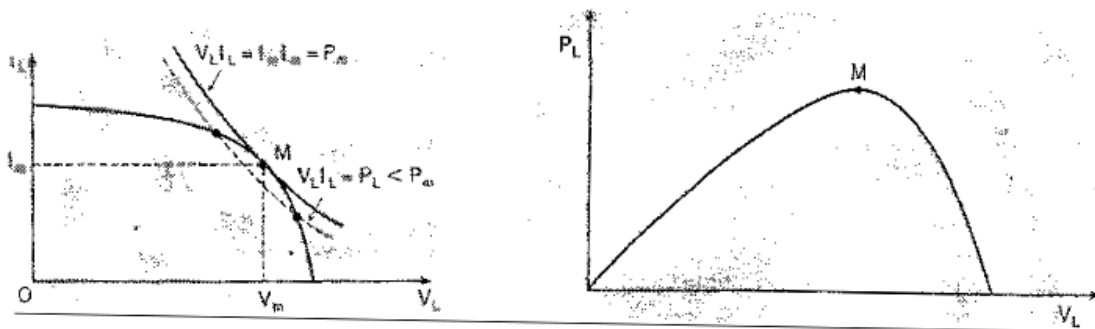
Έτσι η συνάρτηση  $V - I$  περιγράφεται καλύτερα λαμβάνοντας υπόψη πως  $I_L = I_\phi - I_{\theta ep} - I_{\theta \pi}$  και συνεπώς :

$$V_L = -R_{\theta \pi} \cdot I_L + \mu \cdot \ln \left( \frac{I_\phi - I_L - I_0}{I_0} \right) \quad (\text{εξ. 2.3.7})$$

Μπορεί εν συνεχεία να προσδιοριστεί και η εξίσωση που δίνει τις τιμές του  $I_L$

$$I_L = I_\phi - I_0 \left( \exp \left[ \frac{V_L + I_L \cdot R_{\theta \pi}}{\mu} \right] - 1 \right) \quad (\text{εξ. 2.3.8})$$

Η επίλυση απαιτεί χρήση Η/Υ και δεν είναι απαραίτητη στην παρούσα παρουσίαση καθώς οι τιμές αυτές προσδιορίζονται πειραματικά.

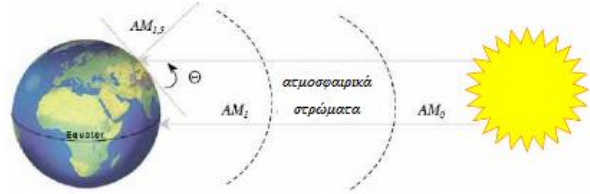


Σχήμα.2.3.3. Καμπύλες  $I - V$  και  $P - V$ .

## 2.4. Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Ακτινοβολίας

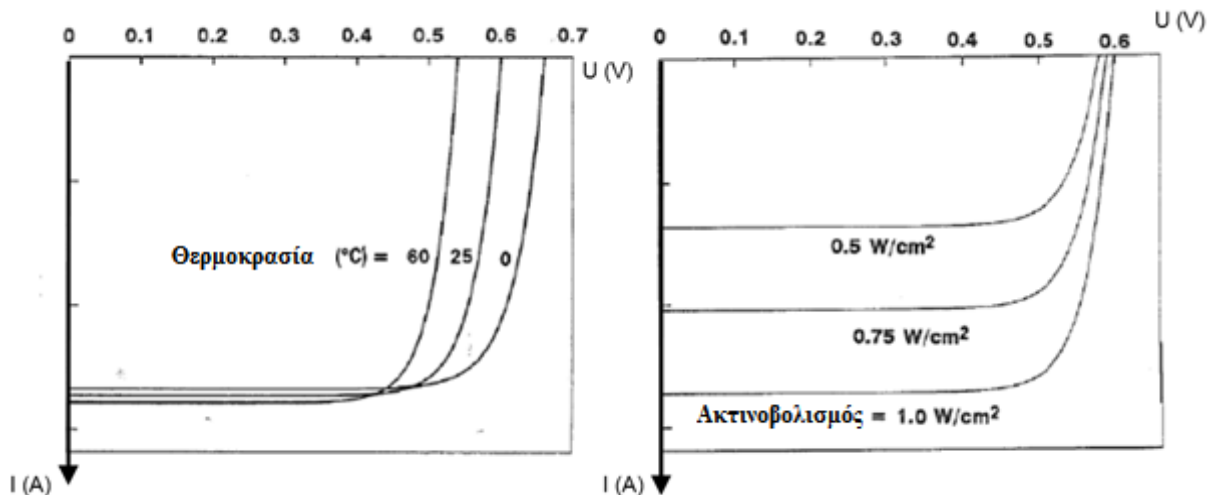
Η διακύμανση (μεταβολή της έντασης) της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχεται ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο, καθιστά την τροφοδοσία του μη σταθερή. Αυτή αυξομειώνεται μεταξύ της μηδενικής και μιας μέγιστης τιμής.

Επομένως, η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς του στοιχείου εξαρτάται από τη χρονική μεταβολή της έντασης της ηλιακής ενέργειας που προσπίπτει στην επιφάνειά του. Θεωρείται για το λόγο αυτό πως υπάρχουν μόνο δυο καταστάσεις :



- ✓ Όταν το στοιχείο δεν δέχεται καθόλου ηλιακή ακτινοβολία και είναι σε συνθήκες σκότους.
- ✓ Όταν το στοιχείο δέχεται ακτινοβολία, και στην περίπτωση αυτή θεωρείται μόνιμη και σταθερή με τιμή  $H = 1000 \text{ W/m}^2$

Επίσης διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία επηρεάζει την τάση λειτουργίας : τα φωτοβολταϊκά πλαίσια λειτουργούν συνήθως καλύτερα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες της τάξης των  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Αυτή όμως μπορεί να αυξάνεται λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών (κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών) και λόγω απωλειών θερμότητας κατά τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ρεύμα. Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου ελαττώνει την αποδιδόμενη μέγιστη ισχύ κατά περίπου 0,3% [19].



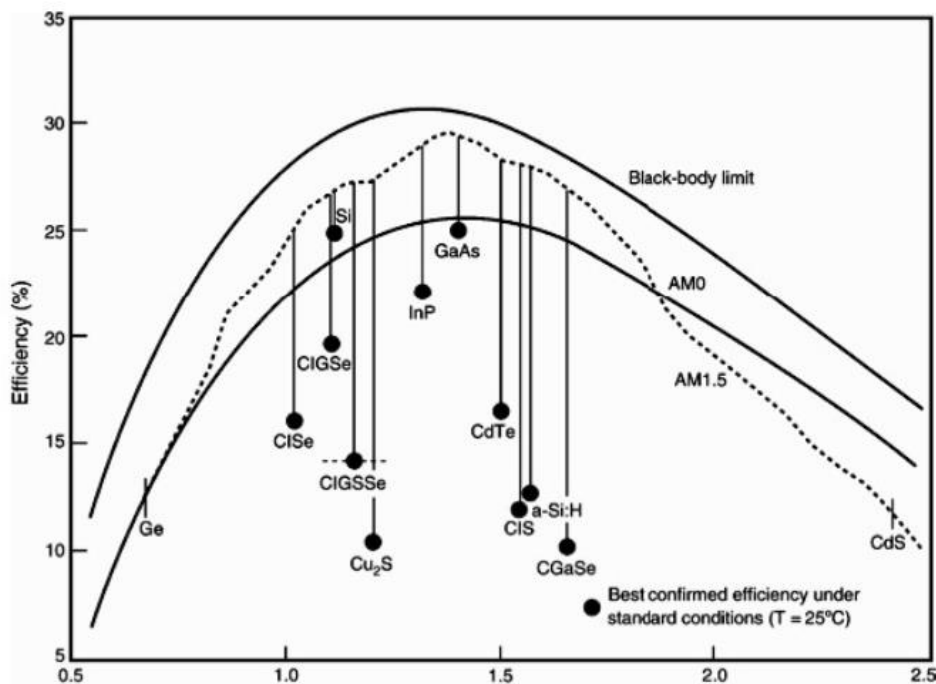
**Σχήμα.2.4.1.** Επίδραση της θερμοκρασίας και των συνθηκών φωτισμού στην απόδοση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου [Markvart, 1990]

Τέλος η επίδραση του περιβάλλοντος μπορεί να επηρεάσει και αυτή αρνητικά τη λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου λόγω ρύπανσης (σκόνης) ή μετεωρολογικούς παράγοντες (βροχή, αέρας).

## 2.5. Απόδοση των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

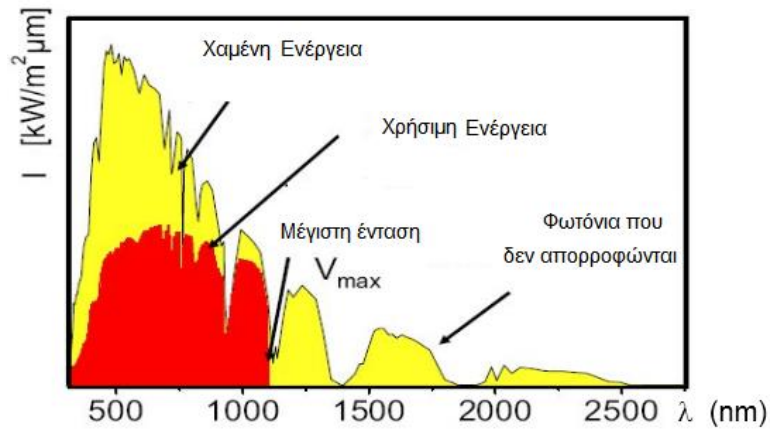
Σε αντίθεση με τους παράγοντες που αναφέρθηκαν, οι οποίοι είναι εξωγενείς και δεν γίνεται να ελεγχθούν, το βασικότερο κριτήριο για την επιλογή κατάλληλων ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές είναι το ενεργειακό διάκενο  $E_G$  [28]. Η θεωρητική μέγιστη απόδοση  $\eta_m$  μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του ενεργειακού διακένου και έχει να κάνει αποκλειστικά με το είδος του ημιαγωγού και δεν υπερβαίνει συνήθως τα 25%, όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα :

$$\eta_m(E_G) = \frac{\frac{1}{q} E_G \cdot I}{P} = \frac{E_G}{P} \int_{\lambda < \lambda_G} f(\lambda) d\lambda \quad (\text{εξ. 2.5.1})$$



**Σχήμα.2.5.1.** Θεωρητική απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων με βάση το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού κατασκευής. [L][J]

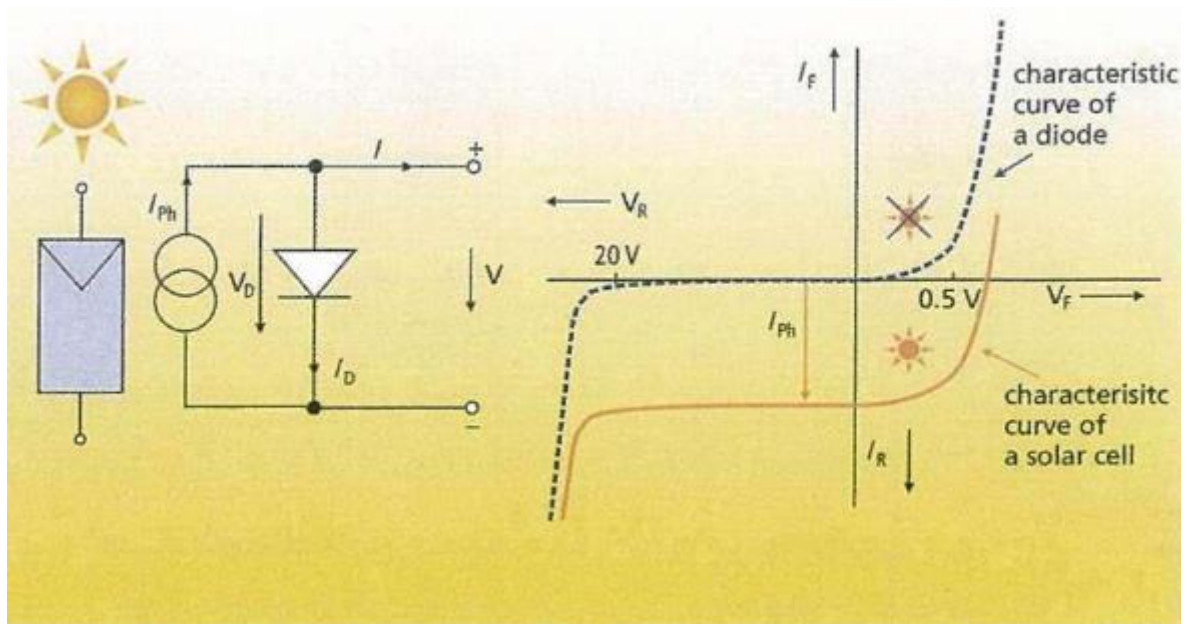
Πράγματι, μεγάλο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί είτε να ανακλαστεί, είτε να μετατραπεί σε ανεπιθύμητη θερμότητα, είτε να έχει ως αποτέλεσμα την επανασύνδεση των φορέων. Για το λόγο αυτό ενδιαφέρουσα έννοια είναι αυτή της χρήσιμης ακτινοβολίας, δηλαδή το σύνολο των φωτονίων που συμβάλει πραγματικά στη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος και τα φωτόνια απορροφώνται γενικά ευκολότερα στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου :



Σχήμα.2.5.2. Διάγραμμα απορρόφησης της χρήσιμης ακτινοβολίας στην περίπτωση του Πυριτίου [J]

## 2.6. Αντίστοιχες Καμπύλες Ρεύματος - Τάσης

Συνοπτικά η αρχή λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου παρομοιάζεται με την αρχή λειτουργίας μια διόδου  $p-n$ . Η καμπύλες έντασης ρεύματος που προκύπτουν έχουν συνεπώς την ίδια μορφή όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα :



Σχήμα.2.6.1. Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου με ακτινοβολία και καμπύλη τάσης-ρεύματος. [K]

Σε συνθήκες σκότους, το στοιχείο λειτουργεί σαν μια απλή διάδος  $p-n$  και η καμπύλη τάσης ακολουθεί την ίδια καμπύλη τάσης μιας διόδου.

Υπό την επίδραση ακτινοβολίας, η καμπύλη τάσης μετατοπίζεται προς τον άξονα των  $I$ , διότι το στοιχείο παράγει ηλεκτρικό ρεύμα.

### 3.Φωτοηλεκτροχημικά Στοιχεία

#### 3.1.Διεπιφάνεια Ημιαγωγού-Ηλεκτρολύτη

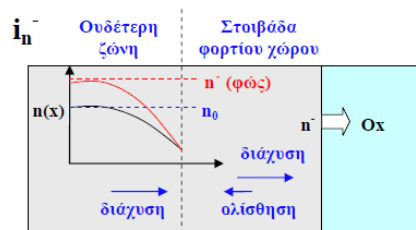
Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, σε μια επαφή  $p-n$  ή ημιαγωγού-μετάλλου, αν τα δύο υλικά έχουν διαφορετικές στάθμες Fermi (δηλαδή, ηλεκτροχημικά δυναμικά), οι φορείς μεταφέρονται μεταξύ τους μέχρις ότου το σύστημα να φτάσει σε μια ισορροπία.

Ακόμη και στην περίπτωση όπου ένας ημιαγωγός δεν βρίσκεται σε επαφή με κάποιο στερεό μέσο, κοντά στην επιφάνειά του υπάρχουν επιφανειακές στάθμες, τόσο λόγω ατελειών δομής, όσο και λόγω προσροφημένων μορίων του αέρα όπως το οξυγόνο [29], χαμηλώνοντας τη στάθμη Fermi του ημιαγωγού τύπου  $n$  και μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα είδος επαφής.

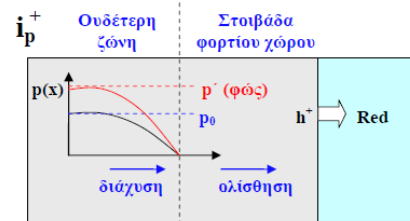
Υπάρχει και μια τρίτη περίπτωση : Όταν ένας ημιαγωγός τεθεί σε επαφή με έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, τότε αποκαθίσταται ισορροπία αντίστοιχα μεταξύ των σταθμών  $E_F$  του ημιαγωγού και  $E_{R/O}$  του διαλύματος [30].

$$E_{R/O} = \frac{E_{Ox} + E_{Red}}{2} + kT \cdot \ln\left(\frac{C_{Red}}{C_{Ox}}\right) \quad (\text{εξ. 3.1.1})$$

Όταν η στάθμη  $E_{R/O}$  είναι χαμηλότερη της  $E_F$  για ημιαγωγό τύπου  $n$  (υψηλότερη για ημιαγωγό τύπου  $p$  αντίστοιχα), λαμβάνει χώρα διάχυση των φορέων πλειοψηφίας (παράλληλα και ολίσθηση των φορέων μειοψηφίας) προς το διάλυμα (κάμψη ζωνών)[32].

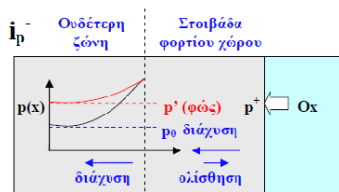
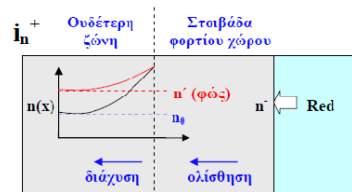


Σ' αυτή την περίπτωση δημιουργείται καθοδικό ρεύμα  $i_n^-$  που εξαρτάται από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{Ox}$  με τη ζώνη αγωγιμότητας (ανοδικό  $i_p^+$  από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{Red}$ ).



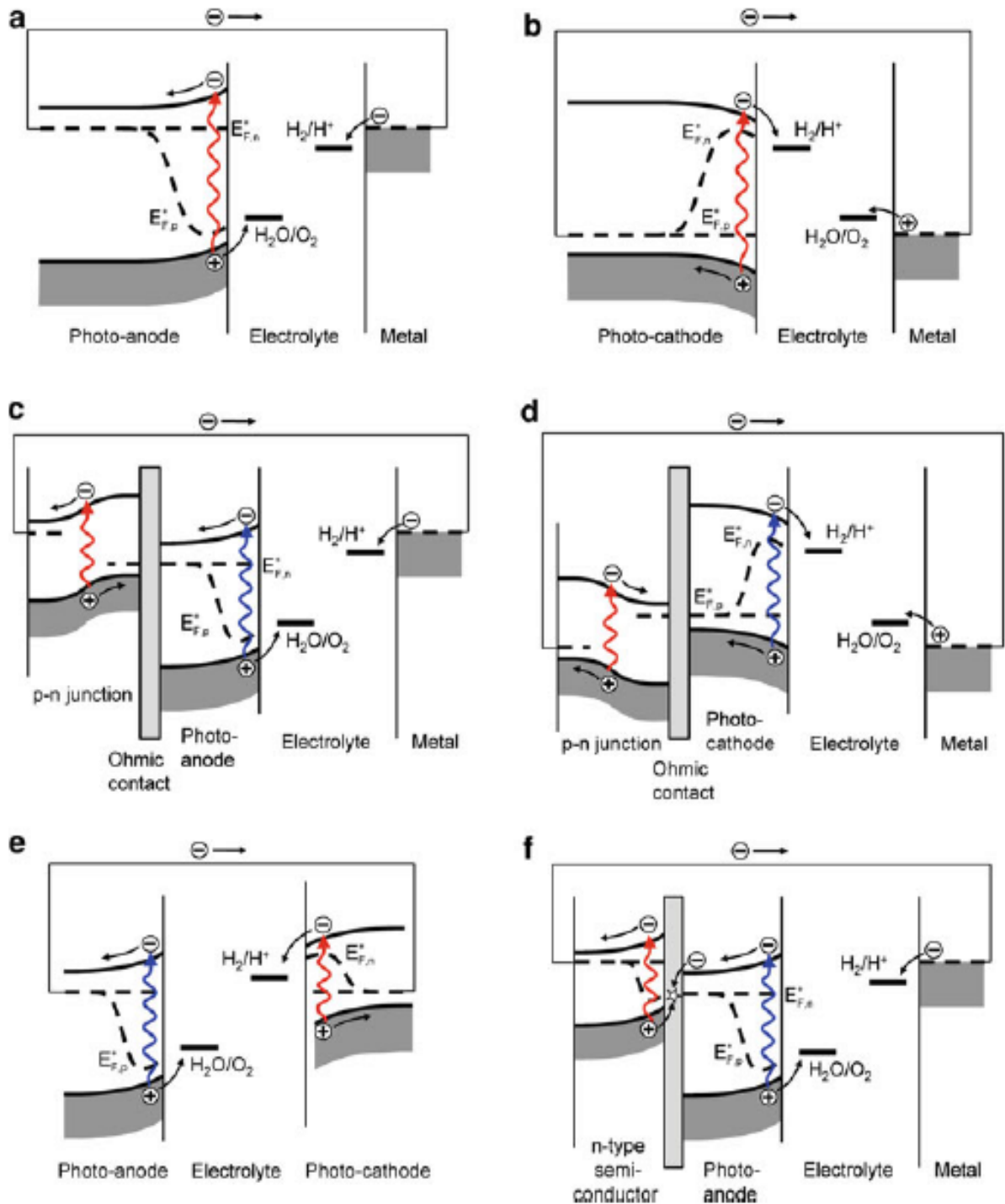
Παρατηρείται επίσης και μηχανισμός έγχυσης (injection), των φορέων από το διάλυμα στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας με τη δημιουργία των αντίστοιχων ρευμάτων  $i_n^+$  και  $i_p^-$ , έτσι ώστε  $i_n = i_n^+ - i_n^-$ ,  $i_p = i_p^+ - i_p^-$

και το ρεύμα που διαρρέει τον ημιαγωγό είναι  $i = i_n + i_p = i_0 \cdot \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1$



### 3.2. Διάταξη PECs

Η τελευταία περίπτωση αναφέρεται στα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία ή φωτοηλεκτροχημικά κελιά (photo-electrochemical cells, PECs).

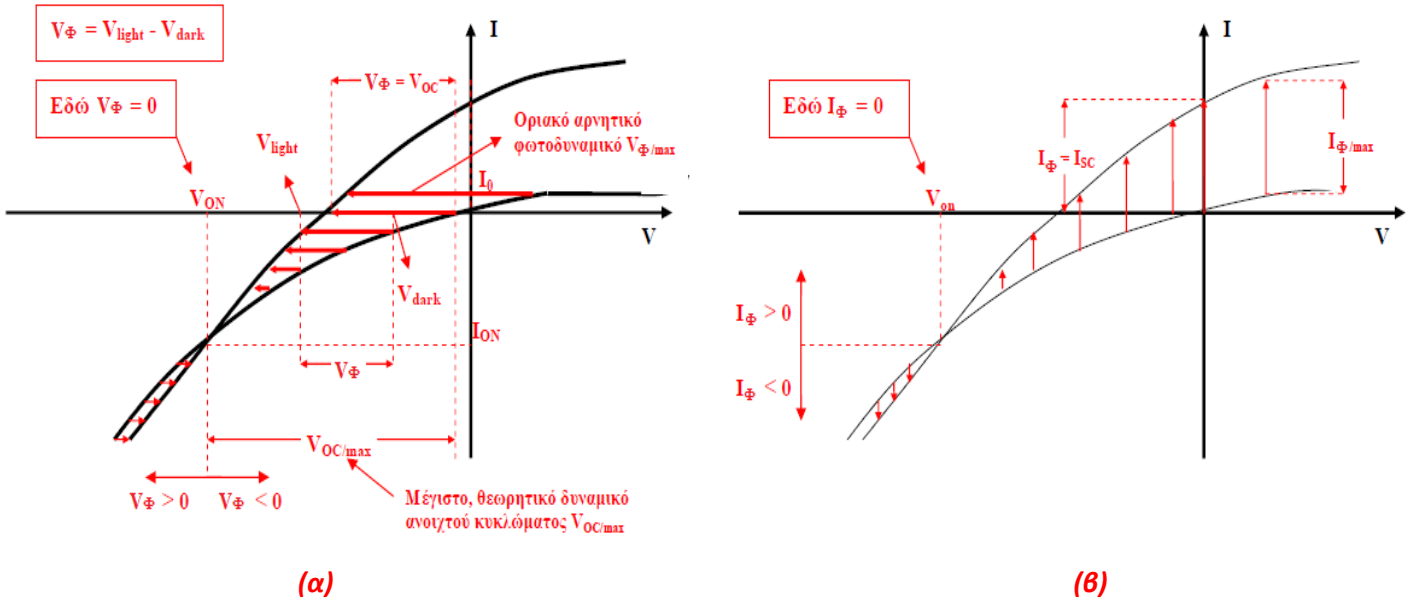


Σχήμα.3.2.1. Μερικά παραδείγματα πιθανής διάταξης PEC υπό φωτισμό [31].



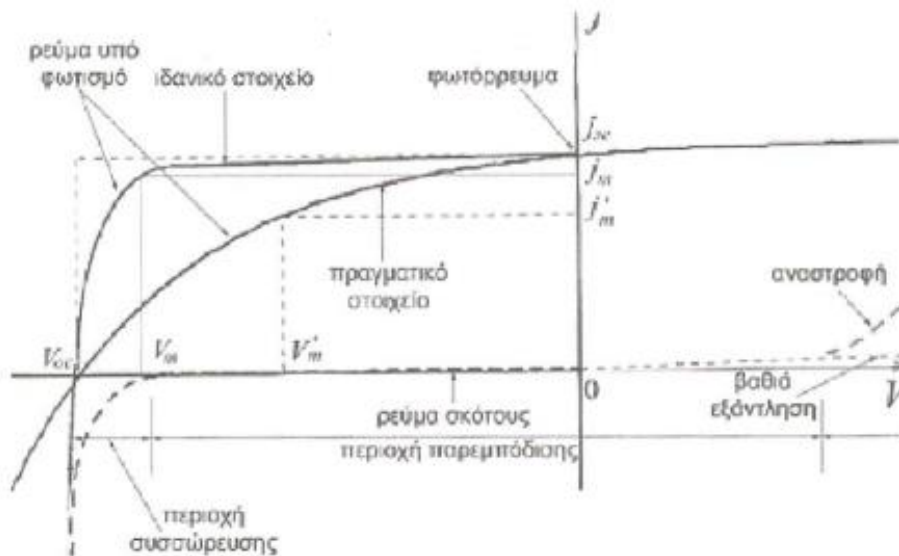
### 3.3. Φωτόρρευμα και Φωτοδυναμικό

Η σχέση ρεύματος – τάσης, για ημιαγωγικό ηλεκτρόδιο τύπου  $n$  σε συνθήκες σκότους και φωτισμού απεικονίζεται στο παρακάτω χαρακτηριστικό διάγραμμα :



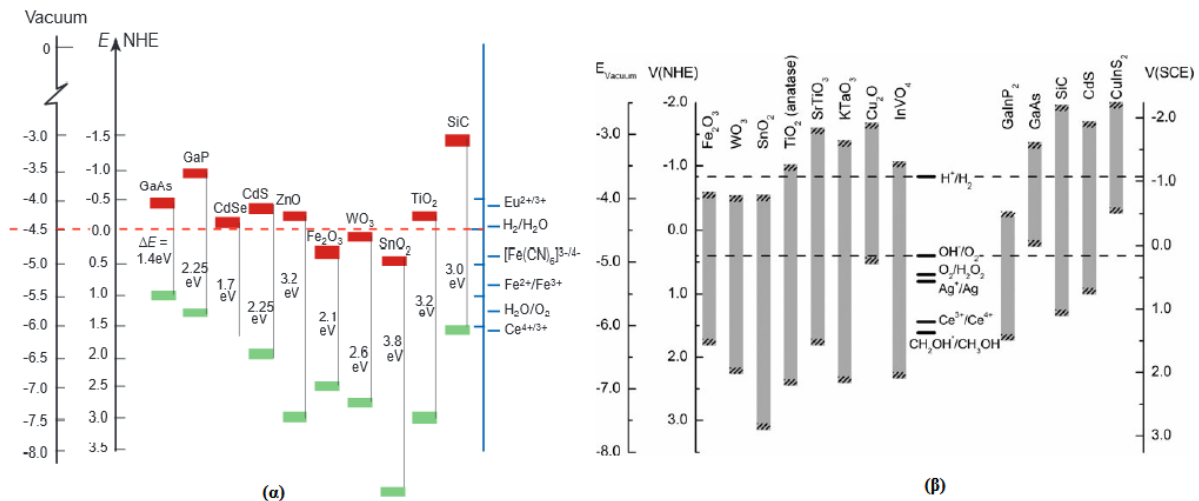
**Σχήμα.3.3.1.** Καμπύλες πόλωσης (ρεύματος – δυναμικού) διεπαφής ημιαγωγού (τύπου  $n$ )/ηλεκτρολύτη στο σκοτάδι και στο φως. Ορισμός (α) φωτοδυναμικού ως η οριζόντια και (β) φωτορρεύματος ως η εγκάρσια διανυσματικές αποστάσεις από την καμπύλη σκότους προς την καμπύλη φωτισμού[32]

Η θεωρητική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος – τάσης για ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο είναι όμοιας μορφής με αυτή των φωτοβολταϊκών στοιχείων.



**Σχήμα.3.3.2.** Ιδανική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος – τάσης [33]

Επειδή η διάταξη αυτή λειτουργεί ως ηλεκτρολυτικό κελί, μεταφέρονται και οι αντίστοιχοι κανόνες όσο αφορά την αρχή λειτουργίας (εξισώσεις οξειδοαναγωγής κλπ.). Οι δυο κυριότερες παράμετροι που μας απασχολούν άμεσα πειραματικά, οι οποίες επηρεάζουν την κίνηση των φορέων και δεν εξαρτώνται από τη διάταξη του φωτοηλεκτροχημικού κελιού είναι η θερμοκρασία και το pH: Η επίδραση της θερμοκρασίας στους ημιαγωγούς έχει μελετηθεί προηγουμένως. Η επίδραση του pH ακολουθεί το βασικό κανόνα του Nernst και μεταβάλλει κατά 59mV ανά μονάδα pH τις θέσεις των δυο ζωνών:



**Σχήμα.3.3.3.** Ενεργειακό διάγραμμα με μετατόπιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των κυριότερων ημιαγωγών βάσει του πρότυπου ηλεκτρόδιου υδρογόνου (NHE : normal hydrogen electrode) για **(α)** pH = 1 και **(β)** pH = 14. [32][J]

### 3.4. Βασικές Ιδιότητες των PECs

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων έναντι των απλών φωτοβολταϊκών είναι τα εξής [33]:

- ✓ Η αυτόματη δημιουργία επαφής με απλή εμβάπτιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη χωρίς απαίτηση κάποιας ακριβούς τεχνολογίας όπως είναι στις διόδους p-n.
- ✓ Καλύτερη επαφή η οποία προσαρμόζεται στις ατέλειες της στερεάς επιφάνειας με αποτέλεσμα τον καλύτερο διαχωρισμό των φορέων άρα και μεγαλύτερη απόδοση χωρίς την απαίτηση υψηλής καθαρότητας του υλικού.
- ✓ Δυνατότητες βελτιστοποίησης και τροποποίησης της επαφής με χρήση χημικών ουσιών ή αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών.
- ✓ Δυνατότητα αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας με προσθήκη ειδικού ηλεκτροδίου.

Ωστόσο, τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα καθώς τα ηλεκτρόδια διαβρώνονται κατά την επαφή τους με το λουτρό και καταστρέφονται.

Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα επίσης είναι ευαίσθητο σε αλλαγές θερμοκρασίας και pH, και αλλιώνεται κατά τη λειτουργία του στοιχείου λόγω δράσης του φωτός, αλλά και απαιτεί πολύ αυστηρή δοσολογία κατά την παρασκευή του με ακριβή ποσότητα διαλυμένων ουσιών. Οι

παράγοντες αυτοί ενώ δεν επηρεάζουν άμεσα τη λειτουργία, καθιστούν δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό όλων των εμπλεκόμενων πειραματικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας και συνεπώς κάνουν πολύ δύσκολη την επαναληψιμότητά του.

Ένας τρόπος για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων είναι η χρήση υλικών μεγαλύτερου ενεργειακού διακένου ( $> 3 \text{ eV}$ ), όπως το  $\text{TiO}_2$  το οποίο έχει πιο ισχυρούς δεσμούς και είναι ανθεκτικότερο.

Για να αποκτήσει όμως τις ίδιες ιδιότητες απορρόφησης και καλύτερη απόδοση ρεύματος πρέπει να τροποποιηθεί επιφανειακά με στόχο την επέκταση του ορίου του φάσματος απορρόφησης του σε χαμηλότερες ενέργειες φωτονίων (διαδικασία φωτοευαισθητοποίησης). Ένας τρόπος είναι επικάλυψη του ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$  με ένα επίστρωμα ημιαγωγού μικρότερου ενεργειακού διακένου ώστε να αυξηθεί η απόδοσή του.

Οι μέθοδοι παρασκευής μιας τροποποιημένης επιφάνειας PEC είναι πολλές (χημική απόθεση, φυσική απόθεση, διαδικασίες διάβρωσης, πυρόλυση, χημικές διεργασίες, πολυμερισμός, εμφύτευση ιόντων κ.ά.). Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείων διότι παρουσίαζε τα εξής πλεονεκτήματα :

- ✓ Οικονομικά συμφέρουσα
- ✓ Δεν απαιτούνται υπερκαθαρά υλικά και γίνεται καθαρισμός κατά την απόθεση
- ✓ Πλήρης έλεγχος των ιδιοτήτων των αποθεμάτων
- ✓ Διαδικασία χαμηλών θερμοκρασιών και συνεπώς λιγότερα φαινόμενα διάχυσης
- ✓ Δυνατότητα παρασκευής διάφορων ημιαγωγών (στοιχειακοί, δυαδικοί, κραμάτων)
- ✓ Διαδικασία παρασκευής επιστρώματος σε ένα βήμα

### 3.5. Τρόποι Παρασκευής

#### 3.5.1. Απόθεση λεπτών υμενίων : Το παράδειγμα του σεληνιούχου καδμίου (CdSe)

Λεπτό υμένιο (thin film) ονομάζεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος (bulk) και που η μία διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο (λίγα nm έως και μερικά μm)[34]. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος με θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου υλικού σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι καθοριστικές για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών. Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές φυσικές, χημικές ή βιολογικές ιδιότητες, ανάλογα με τη μετέπειτα χρήση τους ή που μπορούν να επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών τους, αλλά και τη διάρκεια ζωής τους [35].

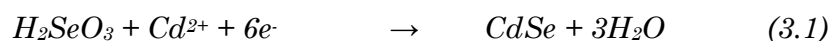
Για την περιγραφή της ηλεκτροαπόθεσης των υμενίων χρησιμοποιείται η απλοποιημένη θερμοδυναμική εξίσωση του Nernst :

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad (\text{εξ. 3.5.1})$$

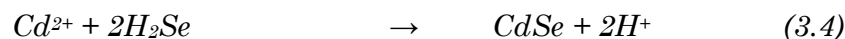
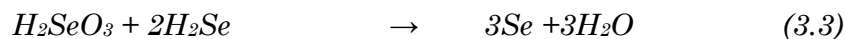
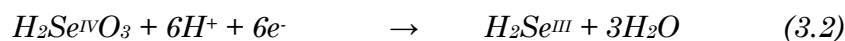
Όπου  $E_M$  το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου  $M$ ,  $E_M^0$  το πρότυπο δυναμικό,  $a_M$  η ενεργότητα του  $M$  στον ηλεκτρολύτη και  $a_M^{m+}$  στο απόθεμα.

Ανάλογα με την ομάδα του Π.Π. που ανήκουν τα στοιχεία χρησιμοποιείται και διαφορετική ηλεκτροαπόθεση : ηλεκτρολυτικά από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες για τα στοιχεία της 13<sup>ης</sup> και 15<sup>ης</sup> στήλης, από υδατικά διαλύματα με ανοδική και καθοδική απόθεση για τα στοιχεία της 12<sup>ης</sup> και 16<sup>ης</sup> στήλης [33].

Η καθοδική απόθεση CdSe στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του καδμίου  $Cd^{2+}$  σε τέτοιες συνθήκες που να αποτίθενται και τα δυο μαζί. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το  $H_2SeO_3$ , η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι :



Ο μηχανισμός της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα είναι [Skylas, Kazacos, Miller] :



Το στοιχειακό σεληνίο στην εξίσωση (3), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του σεληνίου της εξίσωσης (2). Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες σεληνιόδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης.

### 3.5.2. Άλλες μέθοδοι

Βέβαια, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για την παρασκευή ημιαγωγικών λεπτών υμενίων με σκοπό τη βέλτιστη απόδοση. Στη συνέχεια αναφέρονται επιλεκτικά μερικές βιβλιογραφίες από της αντίστοιχες έρευνες που διεξήχθησαν, με σκοπό την εύρεση της επίδρασης των παραμέτρων στην τελική απόδοση φωτορρεύματος :

Οι Sykallas *et al.* με τη χρήση λουτρών  $SeCN$  από τη διάλυση σεληνίου σε διάλυμα  $KCN$ , μέτρησαν αποδόσεις τάξης του 0,2%.

Οι Tomkiewitz *et al.* έφτασαν σε βαθμό απόδοσης 5,5% με μηχανισμό γαλβανοστατικής απόθεσης.

Οι Lade και Lokhande, παρατήρησαν για το μηχανισμό αυτό την επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού για  $T = 25\text{ }^{\circ}C$  έως  $T = 110\text{ }^{\circ}C$ , και κατέληξαν στη βέλτιστη θερμοκρασία των  $90^{\circ}C$ , ενώ για  $T \geq 90^{\circ}C$ , οι επιφάνειες των αποθεμάτων παρουσίαζαν ρωγμές [33].

Οι Mitzithra *et al.* μέτρησαν την επιρροή του επιβαλλόμενου ρεύματος στην απόδοση και αλλαγή μορφολογίας των υμενίων από κυβική σε εξαγωνική με χρήση παλμικού ρεύματος (PC παραμέτρων  $v$ ,  $dc$ ). Αποδείχθηκε πως τα αποθέματα εμφανίζουν μικτή κυβική (cubic) και εξαγωνική (hexagonal) δομή για  $V = -1$  και  $-1,1$  volts, καλά κρυσταλλωμένη κυβική δομή για  $V = -0,9$  volts [36] και καλύτερες αποδόσεις για  $dc = 70\%$  (duty cycle)[37].

Οι Chen *et al.* επιδίωξαν την αύξηση της απορρόφησης κρυστάλλων χρυσού χρησιμοποιώντας κβαντικές τελείες σεληνιούχου καδμίου (Quantum Dots) [38].

### 3.6. Προκλήσεις Απόδοσης και Διερεύνηση των Υβριδικών Ημιαγωγών

Με σκοπό την παρασκευή όλο και πιο αποδοτικών στοιχείων, έχουν διεξαχθεί πολλά πειράματα προκειμένου να βρεθούν οι καλύτεροι συνδυασμοί υλικών και παραμέτρων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η χρήση υβριδικών PECs, δηλαδή που αποτελούνται από παραπάνω από ένα στρώμα και συνδυάζουν μαζί με την ανόργανη επίστρωση και μια οργανική.

Για παράδειγμα, τα πειράματα του Y.L.Xie [39], Και των Dixit *et al.* [40], έδειξαν καλύτερη απόδοση με την προσθήκη οργανικού ενδιάμεσου στρώματος poly(3-hexylthiophene) P3HT. Διάφορες έρευνες που έγιναν με στόχο τη σύνθεση καταλληλότερων υβριδικών ημιαγωγών δίνονται στη βιβλιογραφία [41,42,43,44], καθώς δεν γίνεται να εξεταστούν αναλυτικά.

Επίσης, πρέπει να επισημανθεί πως με τον τρόπο που γίνεται η παρασκευή τους αλλάζει και η μορφολογία των υμενίων : αναφορικά διακρίνονται τα κελιά τύπου Grätzel (Grätzel cell), οι κβαντικές τελείες (Quantum Dots) [αναλυτικότερα βλ. Δ. Καρούσος], οι νανοσωλήνες, οι νανοράβδοι, κ.ά.

Οι Babu *et al.* παρουσιάζουν συγκριτικά τις αποδόσεις διαφόρων στοιχείων με βάση τη μορφολογία τους στον ακόλουθο πίνακα :

**Πίνακας 3.6.1. Σύγκριση των αποδόσεων με βάση τη μορφολογία των δειγμάτων [45].**

Morphologies	Inorganics	Organics	Efficiency ( $\eta\%$ )	Year	Refs.
Nanoparticles	CdSe	PCPDTBT	3.5	2012	Zhou et al. (2012)
	ZnO	MDMO:PPV	1.6	2005	Beek et al. (2005)
	ZnO	MDMO:PPV	0.88	2011	Tan et al. (2011)
	ZnO	P3HTbpT	0.61	2012	Chen et al. (2012)
	ZnS	P3HT	0.2	2009	Bredol et al. (2009)
Nanorods	Si	OMeTAD	10.3	2011	He et al. (2011)
	CdSe	PCPDTBT	3.42	2012	Celik et al. (2012)
	CdSe	PEDOT:PSS	3	2013	Lee et al. (2013)
	CdSe	P3HT	2.9	2006	Sun and Greenham (2006)
	CdSe	P3HT	2.65	2010	Wu and Zhang (2010)
	TiO <sub>2</sub>	P3HT	2.2	2009	Lin et al. (2009)
	CdSe	P3HT	1.7	2002	Huynh et al. (2002)
	CdSe	P3HT	1.31	2011	Lek et al. (2011)
	CdS	MEH:PPV	1.17	2007	Wang et al. (2007)
	CdTe	P3OT	1.06	2005	Kang et al. (2005)
	TiO <sub>2</sub>	P3HT	0.98	2008	Wu et al. (2008)
	Nanowires	Si	PEDOT:PSS	8.4	2012
Si		PEDOT	5.09	2010	Shiu et al. (2010)
Si		P3HT	1.93	2009	Huang et al. (2009)
CdS		P3HT	1.73	2009	Kwak et al. (2009)
ZnO		P3HT	0.5	2013	Park et al. (2013)
ZnO		P3HT	0.036	2010	Briseno et al. (2010)
Nanotube	TiO <sub>2</sub> -CNT/Si	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15	2012	Shi et al. (2012)
	CNT/Si	HNO <sub>3</sub>	13.8	2011	Jia et al. (2011)
	CNT/Si	Nitrogen	11.5	2013	Li et al. (2013)
	CNT/Si	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HCl	10	2012	Bai et al. (2012)
	CNT/PANI	HF/HCl	9.66	2013	Tune et al. (2012)
	TiO <sub>2</sub>	P3HT	0.5	2011	Lee and Jho (2011)
Quantum dot	CdS	P3HT	4.1	2011	Ren et al. (2011)
	CdSe	P3HT	3.09	2012	Fu et al. (2012)
	CdSe	PCPDTBT	2.7	2011	Zhou et al. (2011)
	CdTe	PPV	2.14	2011	Yu et al. (2011)
	CdSe	P3HT	2.0	2010	Zhou et al. (2010)
	CdSe	P3HT	2.0	2011	Radychev et al. (2011)
	CdSe	P3HT	1.8	2009	Olson et al. (2009)
	Si	P3HT	1.47	2010	Liu et al. (2010)
	CuInSe <sub>2</sub>	P3HT	1.425	2011	Yu et al. (2011)
	Si	P3HT	1.15	2009	Liu et al. (2009)
	CdS	P3HT	0.72	2010	Leventis et al. (2010)
	PbS	P3HT	0.16	2011	Guchhait et al., 2011
	PbS	P3HT	0.04	2007	Günes et al. (2007)
	Quantum dot: nanorods	CdSe	PCPDTBT	3.64	2012
CdSe		PCPDTBT	3.1	2011	Zhou et al. (2011)
Quantum dot: nanowire	ZnO: PbS	P3HT	4.2	2013	Park et al. (2013)
Nanofibers	TiO <sub>2</sub>	P3HT	1.1	2010	Tai et al. (2010)
	ZnO	P3HT	0.51	2010	Wu et al. (2010)
	ZnO	P3HT	0.23	2012	Wu et al. (2012)
	CdS/ZnO	P3HT	0.64	2012	Wu et al. (2012)

Στο πλαίσιο των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας μετρήθηκαν οι αποδόσεις λεπτών υμενίων σεληνιούχου καδμίου *CdSe* υπό την επίδραση ακτινοβολίας, σε ηλεκτρόδιο τιτανίου, βάσει των διεξαγμένων ερευνών των Χ. Μιτζήθρα, Μ. Μπουρουσιάν, Κ. Κορδάτου, Σ. Χαμηλάκη, Κ. Κόλλια και Ζ. Λοϊζου.



## **II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



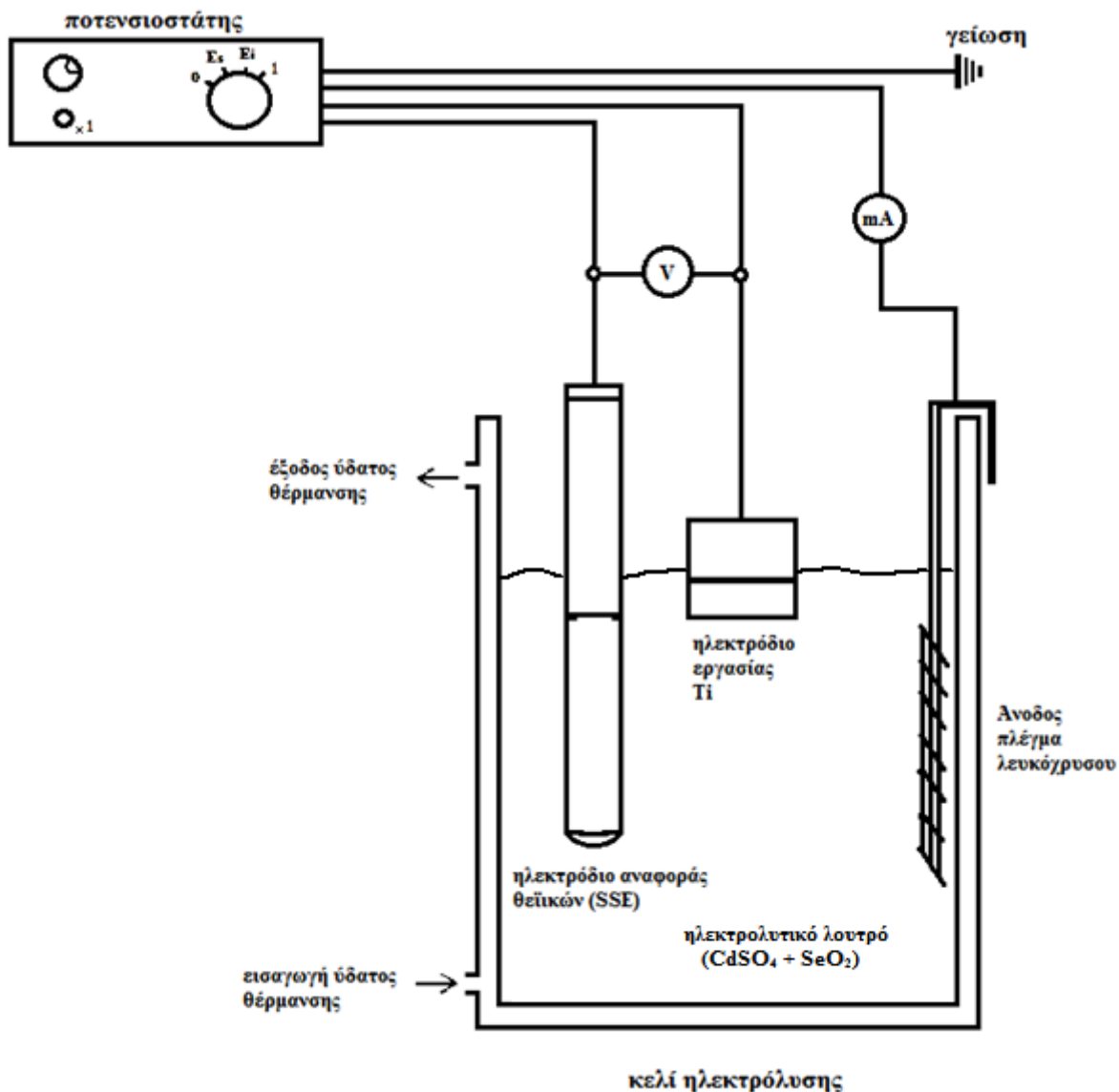


## 4. Πειραματική Διαδικασία

### 4.1. Πειραματική διάταξη

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο των πειραμάτων αναφέρονται παρακάτω :

- ✓ Ηλεκτρολυτική κυψελίδα
  - ✓ Ποτενσιοστάτης Wenking PGS 81R
  - ✓ Παλμική γεννήτρια (για PC) Wenking DPC 72
  - ✓ Συσκευή θέρμανσης
  - ✓ pH-μετρο ηλεκτρονικό
  - ✓ Θερμόμετρο
  - ✓ Ηλεκτρόδια εργασίας (τιτανίου), αντίθετο ηλεκτρόδιο (πλέγματος λευκόχρυσου στο μεταλλικό πλέγμα) και αναφοράς (Saturated Sulphate Electrode  $Pi/Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ )
  - ✓ Μαγνητικός αναδευτήρας
  - ✓ Συσκευή περιστροφής ηλεκτροδίου εργασίας
  - ✓ Η/Υ για την καταγραφή
- 
- ✓ Τροχός λείανσης
  - ✓ Ζυγός ακριβείας
  - ✓ Συσκευή υπέρηχων
  - ✓ Θερμαντική συσκευή
- 
- ✓ Ποτήρια ζέσεως
  - ✓ Δύο ογκομετρικές φιάλες (1000mL και 25mL)
  - ✓ Ογκομετρικός κύλινδρος 100mL
  - ✓ Πιπέττες 5mL και Πουάρ τριών βαλβίδων
  - ✓ Τιμπίδα
  - ✓ Θερμοκολλητικό πλαστικό



Σχήμα 4.1.1. Συνοπτική πειραματική διάταξη

## 4.2. Προετοιμασία Ηλεκτροδίων Εργασίας

Απλώνεται λίγη σκόνη αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) στον τροχό για να λειανθεί, σε ένα πρώτο στάδιο, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων ώστε να απομακρυνθούν τυχόν επικολημένες ουσίες. Το δείγμα ξεπλένεται με νερό και στη συνέχεια με ακετόνη.



Φωτογραφία 4.2.1. Τροχός λείανσης περιστρεφόμενη βάση

Το ηλεκτρόδιο θερμαίνεται και τοποθετείται περιφερειακά του θερμοπλαστικού, το οποίο θερμαίνεται μέχρι να κολλήσει καλά. Το δείγμα ψύχεται με νερό και αφαιρούνται, προσεκτικά με κοπτικό, τυχόν περίσσειες θερμοπλαστικού ώστε να είναι ομοιόμορφη η επιφάνεια όπου θα γίνει η απόθεση. Καθαρίζεται με ακετόνη και κατόπιν με υπερκαθαρό νερό.

Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει αιθανόλη και εμβαπτίζεται στη συσκευή υπερήχων για πέντε λεπτά. Μεταφέρεται σε ποτήρι που περιέχει υπερκαθαρό νερό και ξανατοποθετείται στη συσκευή υπερήχων για πέντε λεπτά.

**Φωτογραφία 4.2.2.** Συσκευή υπερήχων

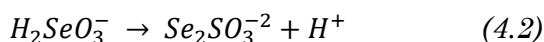
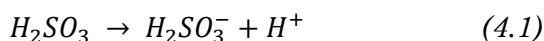


Ακριβώς πριν την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου στο υδατόλουτρο και την έναρξη της απόθεσης, το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται με τη βοήθεια διαλύματος υδροφθορίου 10% (HF) ώστε να αφαιρεθεί το παθητικό στρώμα οξείδωσης  $TiO_2$ ,  $TiO_3$ .

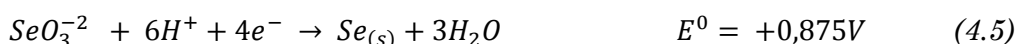
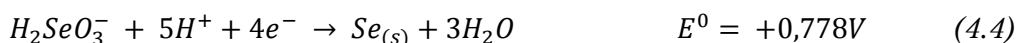
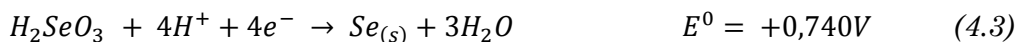
### 4.3. Προετοιμασία Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό πρέπει να επιτευχθεί αναλογία Cd-Se 1 : 1. Συνεπώς περιέχει τα αντίστοιχα διαλύματα  $CdSO_4$  0,2 M και  $SeO_2$  2 mM.

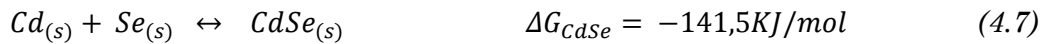
Το οξείδιο του σεληνίου παίρνει τη μορφή σεληνιώδους οξέος στο διάλυμα και δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια [33] :



Λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις :

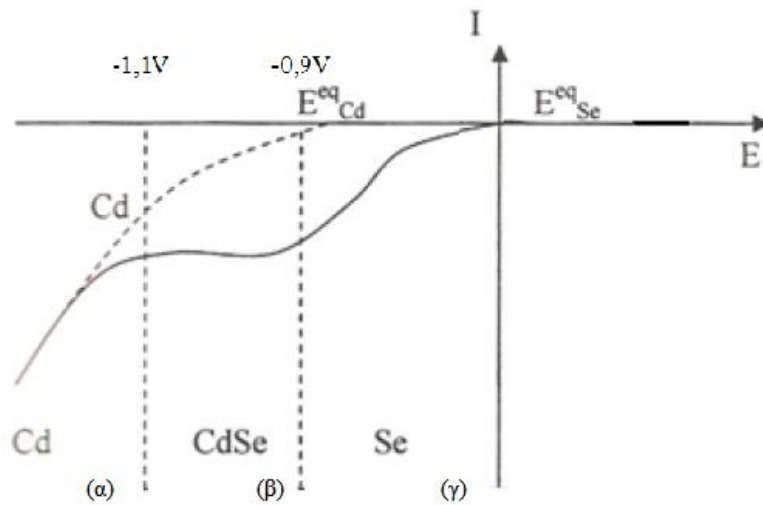


Η δράση αναγωγής του  $H^+$  δεν ευνοείται κινητικά και συνεπώς αγνοείται. Επίσης σχηματίζεται αυθόρμητα σεληνιούχο κάδμιο :



Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση καταναλώνεται για τις δυο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του Cd και του Se. Έτσι το κάδμιο και το σελήνιο συναποτίθενται σε θετικότερα δυναμικά από τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας.

Στο σχήμα φαίνονται οι τρεις περιοχές απόθεσης : στην περιοχή (α) αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή (γ) μόνο Se και για δυναμικά μεταξύ -0,9V και -1,1V περιοχή (β), γίνεται συναπόθεση Cd και Se :



**Σχήμα 4.3.1.** Γραμμική σάρωση δυναμικού [33]

- ✓ Για την παρασκευή διαλύματος  $CdSO_4$  0,2 M ζυγίζονται 51,5 g σκόνης  $CdSO_4$  τα οποία διαλύονται σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL με την πρόσθεση υπερκαθαρού νερού.
- ✓ Με την ίδια διαδικασία ζυγίζονται 0,32 g σκόνης  $SeO_2$  τα οποία διαλύονται σε ογκομετρική φιάλη των 25mL για την παρασκευή διαλύματος  $SeO_2$  0,1 M.

Από τα παραπάνω διαλύματα λαμβάνονται 300 mL  $CdSO_4$  0,2 M και 6 mL  $SeO_2$  0,1 M για τη σωστή αναλογία και τοποθετούνται στο γυάλινο δοχείο 500 mL διπλού τοιχώματος όπου θα γίνει η απόθεση.



**Φωτογραφία 4.3.1.**Κυψελίδα διάταξης

Στο τοίχωμα κυκλοφορεί ζεστό νερό που προέρχεται από τη θερμαντική συσκευή για ρύθμιση της θερμοκρασίας καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος στους 85° C. Αρχικά το λουτρό αναδεύεται με τη βοήθεια της μαγνητικής συσκευής ανάδευσης για τη ρύθμιση θερμοκρασίας και pH. Αφού μετρηθεί και επιβεβαιωθεί η θερμοκρασία του λουτρού ακολουθεί ρύθμιση του pH. Με διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τη βοήθεια σταγονόμετρου ρυθμίζεται σε pH 2,2 με χρήση ηλεκτρονικού pH-μετρου και ρυθμιστικό ηλεκτρόδιο το οποίο έχει μόλις βαθμονομηθεί.

Το δείγμα είναι πλέον έτοιμο για απόθεση : τοποθετείται στην περιστροφική συσκευή και εμβαπτίζεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ώστε να καλυφθεί η επιφάνεια που θα αποτεθεί το σεληνιούχο κάδμιο. Η ανάδευση του λουτρού έχει πια σταματήσει και μόνο το ηλεκτρόδιο εργασίας περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα 500 rpm ως αποτέλεσμα να δρα σαν αντλία και να επιτυγχάνεται μεταφορά των στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος. Η ηλεκτρολυτική διαδικασία πραγματοποιείται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου λευκόχρυσου ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται για την ποτενσιοστατική μέτρηση του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι τιμές καταγράφονται με τη βοήθεια Η/Υ με το κατάλληλο πρόγραμμα.

#### **4.4.Οργανική Επικάλυψη**

Μετά τη διαδικασία ηλεκτρολυτικής απόθεσης, τα δείγματα καλύπτονται με ένα οργανικό στρώμα. Η διαδικασία αυτή γίνεται επίσης περιστροφικά (spin coating technique) : Το δείγμα τοποθετείται σε περιστρεφόμενη βάση και με χρήση σταγονόμετρου απλώνεται μια σταγόνα οργανικού διαλύματος η οποία προσροφάται στην επιφάνεια. Για πιο ομοιόμορφη επικάλυψη οι στροφές επιλέγονται σε ρυθμό κοντά στα 500 rpm της απόθεσης και η τοποθέτηση των σταγόνων γίνεται με τον πιο συνεχή τρόπο, προσέχοντας να μην υπερχειλίσουν οι σταγόνες από την επιφάνεια του δείγματος.

Στο σύνολο τοποθετούνται 20 σταγόνες με το σταγονόμετρο έτσι ώστε το πάχος της οργανικής στρώσης να είναι ανάλογο της ανόργανης στρώσης σεληνιούχου κάδμιου (~ nm). Κατόπιν προσθήκης του οργανικού στρώματος, το δείγμα ξηραίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία 80°C, λίγο χαμηλότερη δηλαδή της θερμοκρασίας απόθεσης για να μην αλλοιωθεί η επιφάνεια σε υψηλότερη θερμοκρασία, και είναι έτοιμο για ανάλυση.

Όλες οι αποθέσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια έγιναν σε υπόστρωμα τιτανίου χρησιμοποιώντας λουτρό περιεκτικότητας  $\text{CdSO}_4$  0,2 M και  $\text{SeO}_2$  2 mM σε θερμοκρασία  $T = 85^\circ\text{C}$  και  $\text{pH } 2,2$ .

Οι τέσσερις οργανικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη είναι οι εξής (με οργανικό διαλύτη τολουόλιο) :

Ουσία	A	$C_{60} - C_{70} \quad Fc - CHO + CH_3NHCH_2COOH$
Ουσία	B	$C_{60} - C_{70} \quad H - CHO + CH_3NHCH_2COOH$
Ουσία	C	$Fc - CHO$
Ουσία	D	$Fc$

Οι προσμίξεις με τις οργανικές αυτές ουσίες έχουν σκοπό τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από την επιφάνεια, δηλαδή μια διεύρυνση του φάσματος που μπορεί να απορροφηθεί μειώνοντας έτσι πιθανές απώλειες. Επίσης, λόγω της τρισδιάστατης στερεοχημικής τους δομής, η προσθήκη φουλλερενίων ( $C_{60}$  και παραγώγων του) επιτρέπει την ταχύτερη μεταφορά των φορτίων εντός του ημιαγωγού, αυξάνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την τελική του απόδοση [47].

#### 4.5.Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Ο χαρακτηρισμός έγινε κατά σειρά με τις παρακάτω μεθόδους :

- ✓ Ανάλυση με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και οπτικός χαρακτηρισμός (SEM-EDAX)
- ✓ Χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)
- ✓ Μέτρηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης με χρήση φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC)

Η αρχή λειτουργίας των παραπάνω μεθόδων δίνεται στο παράρτημα.

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές μετρήσεων και μετρήθηκαν οι αποδόσεις για κάθε ουσία σε σύγκριση με ένα δείγμα αναφοράς (τυφλό), με μεταβολή της τιμής της επιβαλλόμενης τάσης ( $V$ ) και του χρόνου απόθεσης ( $t$ ) : η πρώτη και τέταρτη σειρά έγιναν με χρήση συνεχούς ρεύματος ( $DC$ ) ενώ η δεύτερη και τρίτη με χρήση παλμικού ρεύματος ( $PC$ ).

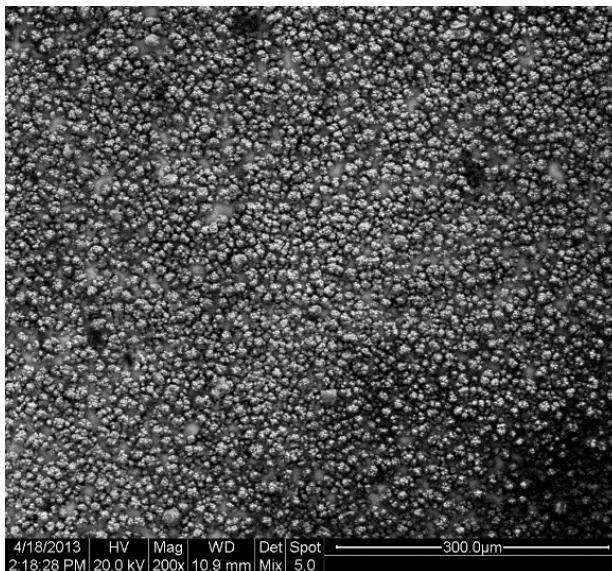
## 5.Αποτελέσματα

### 5.1.Πρώτη Σειρά Μετρήσεων

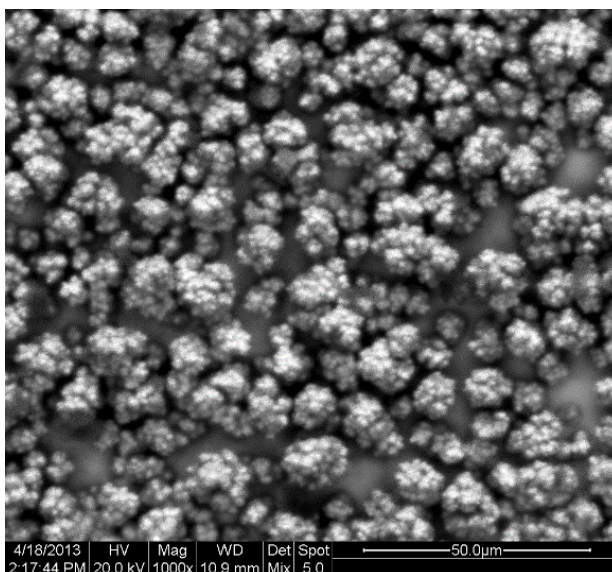
#### 5.1.1.Δείγμα 1-A

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	A

Παρουσιάζονται δυο μικρογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) οι οποίες αποτελούνται από τη μίξη των εκπεμπόμενων δευτερογενών (35%) και των οπισθοσκεδαζόμενων (65%) ηλεκτρονίων.



**Εικόνα.1Α.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x200

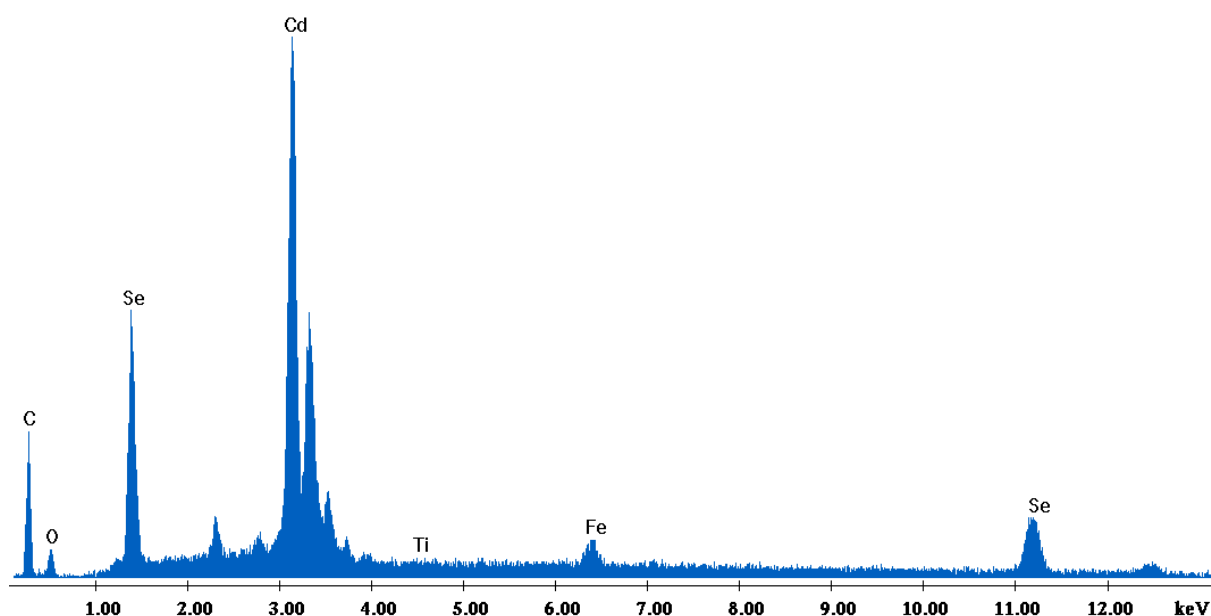


**Εικόνα.1Α.2**  
Σύμπλεγμα κόκκων μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000



Από τις δυο προηγούμενες μικρογραφίες, παρατηρείται μια γενικά κοκκώδης μορφολογία μικρών σφαιριδίων σε όλη την επιφάνεια του δείγματος.

Στη συνέχεια φαίνεται το διάγραμμα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX με την καταγραφή της κατά βάρος περιεκτικότητας και της αναλογίας των ατόμων (επί τις εκατό %).



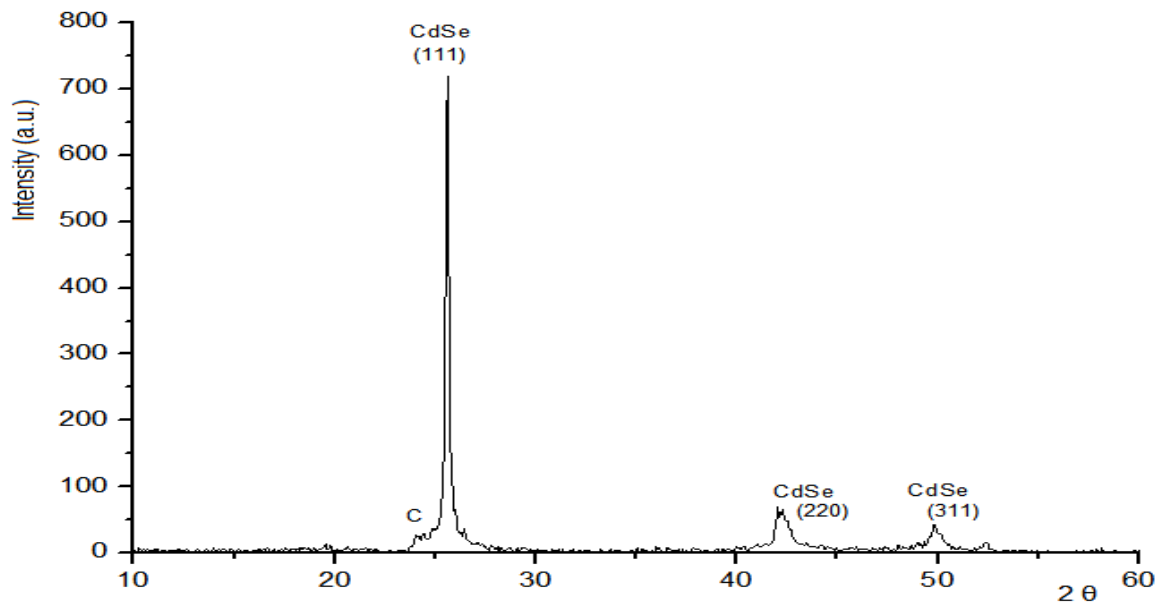
**Σχήμα 1A.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1A

Element	Wt %	At %
Cd (L)	41.94	15.88
Se (K)	37.44	20.18
C (K)	15.38	54.50
Ti (K)	0.19	0.17
Fe (K)	2.20	1.67
O (K)	2.85	7.59

**Πίνακας 1A.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

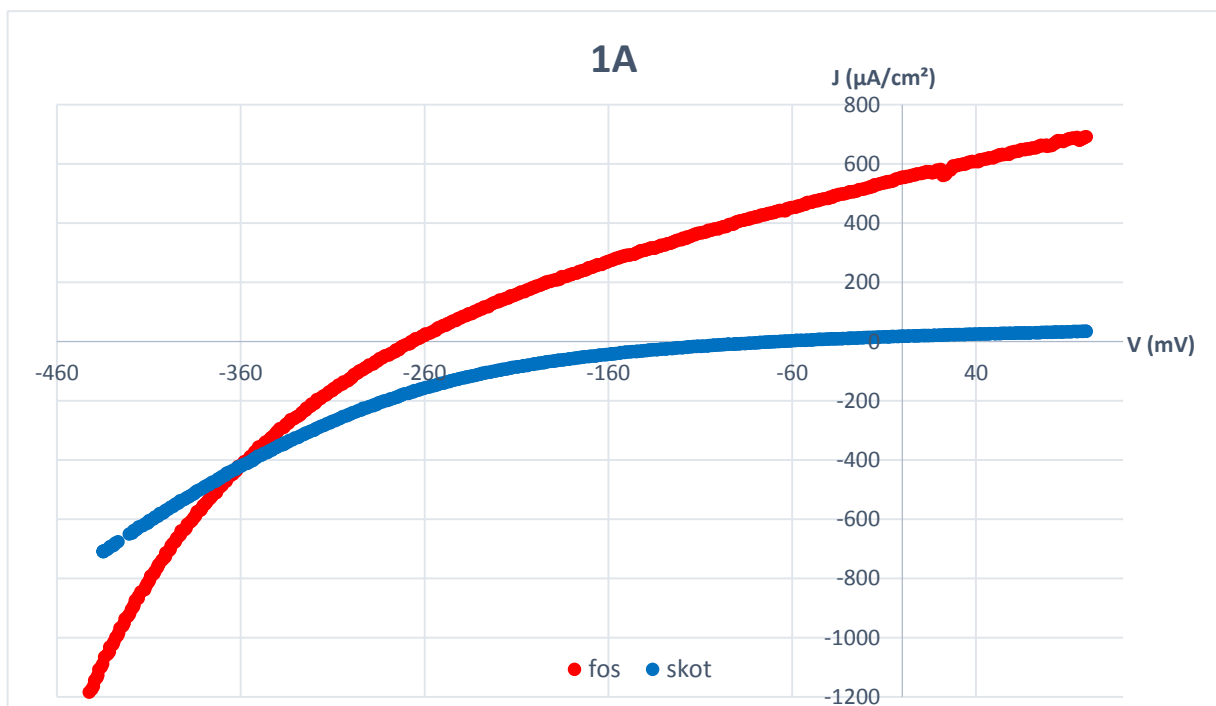
Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX παρατηρείται κατ' αρχάς η πολύ μικρή τιμή του Ti, σχεδόν μηδαμινή, που σημαίνει πως η επικάλυψη είχε ικανοποιητικό πάχος και δεν εμφανίζεται το υπόστρωμα κατά τη μέτρηση, πράγμα που συνηθίζεται για της επικαλύψεις υπό συνεχές ρεύμα. Η παρουσία των O, Fe και C εξηγείται από την προσθήκη της οργανικής ουσίας A, ενώ το στοιχειακό O μπορεί να οφείλεται και από την απόθεση των  $CdSO_4$  και  $SeO_2$ . Τέλος η αναλογία Cd-Se είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα και το δείγμα είναι αρκετό αντιπροσωπευτικό.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα της σάρωσης με ακτίνες-X από τις γωνίες  $10^\circ$  έως  $60^\circ$  με βήμα ενός δευτερολέπτου (δλδ. ανά  $0,083^\circ$ ). Παρουσιάζονται οι κορυφές του κρυσταλλούμενου CdSe με μία κορυφή μεγάλης έντασης CdSe (111) κυβικής δομής στην τιμή  $25,4^\circ$  πράγμα που δηλώνει την καλή απόθεση του σεληνιούχου καδμίου. Επίσης διακρίνεται μια ελαφριά κορυφή άνθρακα που εξηγείται από την ύπαρξη της οργανικής ουσίας ενώ το υπόστρωμα τιτανίου δεν αναγράφεται λόγω του ικανοποιητικού πάχους της επίστρωσης.



Σχήμα 1A.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 1A.

Ακολουθούν παρακάτω τα αποτελέσματα της μέτρησης του φωτορρεύματος με τη συσκευή PEC και οι σημαντικότερες τιμές στον ακόλουθο πίνακα :



Σχήμα 1A.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
555,82	-267,30	<b>0,29603</b>	<b>0,04399</b>

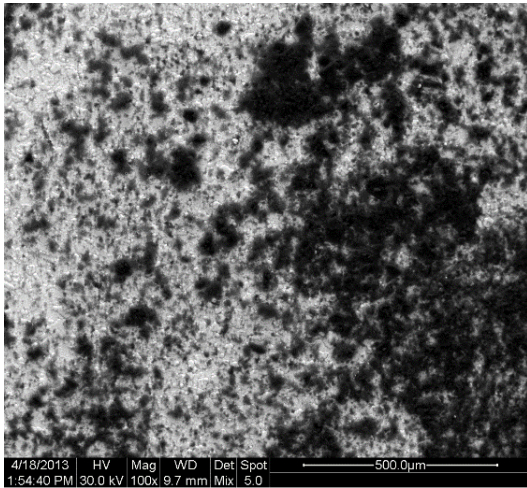
**Πίνακας 1Α.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Αναγράφονται οι : πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης  $J_{sc}$  για  $V=0$  (η πυκνότητα ισούται με την ένταση του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας  $I/A$ ), η τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$ , για  $J, I=0$ , ο συντελεστής πλήρωσης  $FF$  (fill factor, βλ.θεωρία) και η απόδοση  $\eta$ .

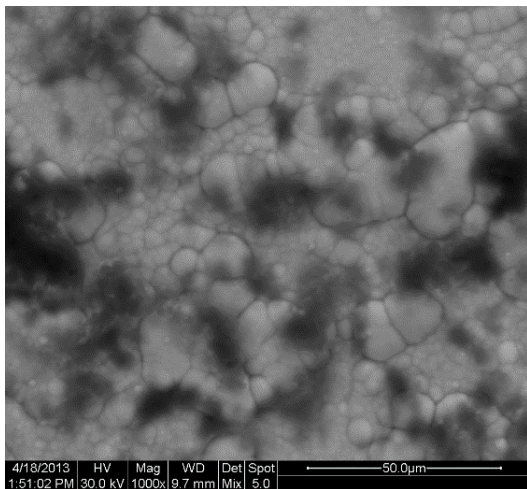
### 5.1.2. Δείγμα 1-B

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	B

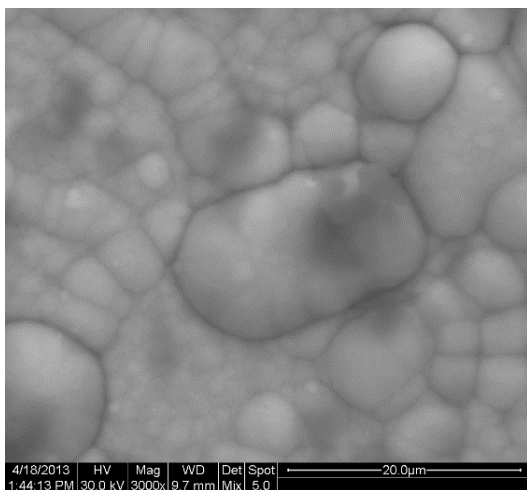
#### SEM



**Εικόνα.1B.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)



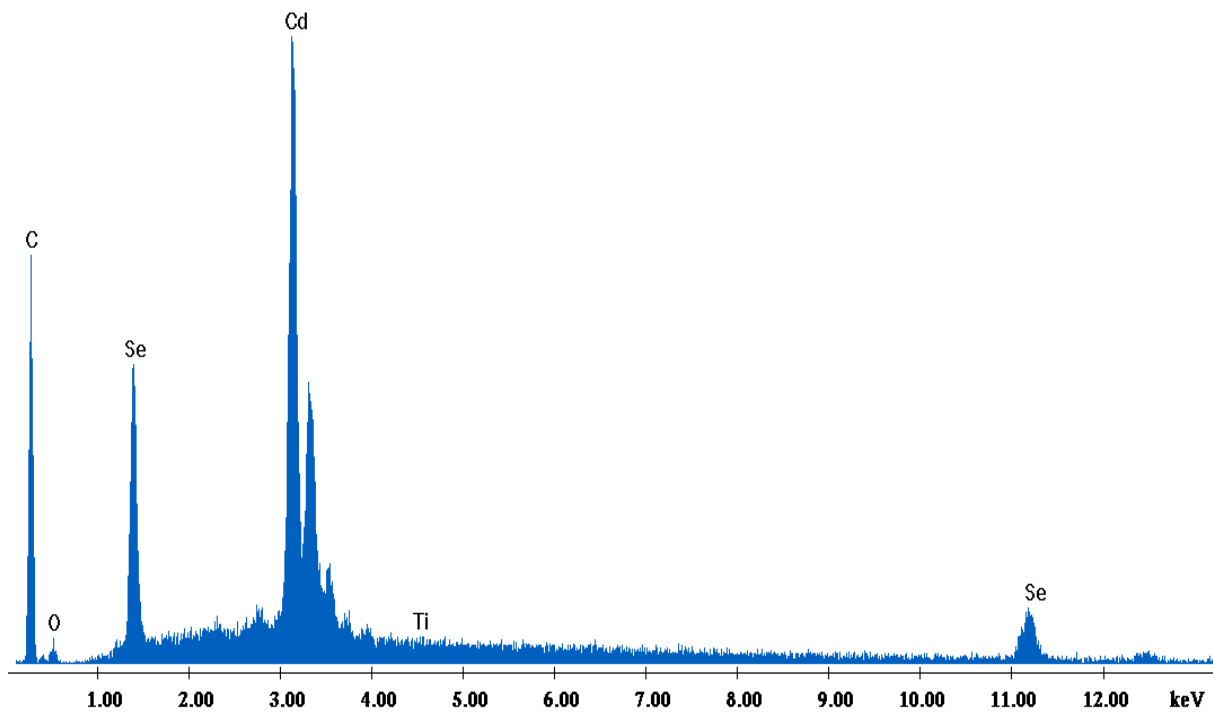
**Εικόνα.1B.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.1B.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

Από τις μεγεθύνσεις φαίνεται πως εμφανίζονται πάλι κόκκοι αλλά διαφόρων σχημάτων και μεγεθών ενώ οι σκούρες σκιές που παρατηρούνται δηλώνουν την ύπαρξη συσσωματώσεων άνθρακα.

## EDAX



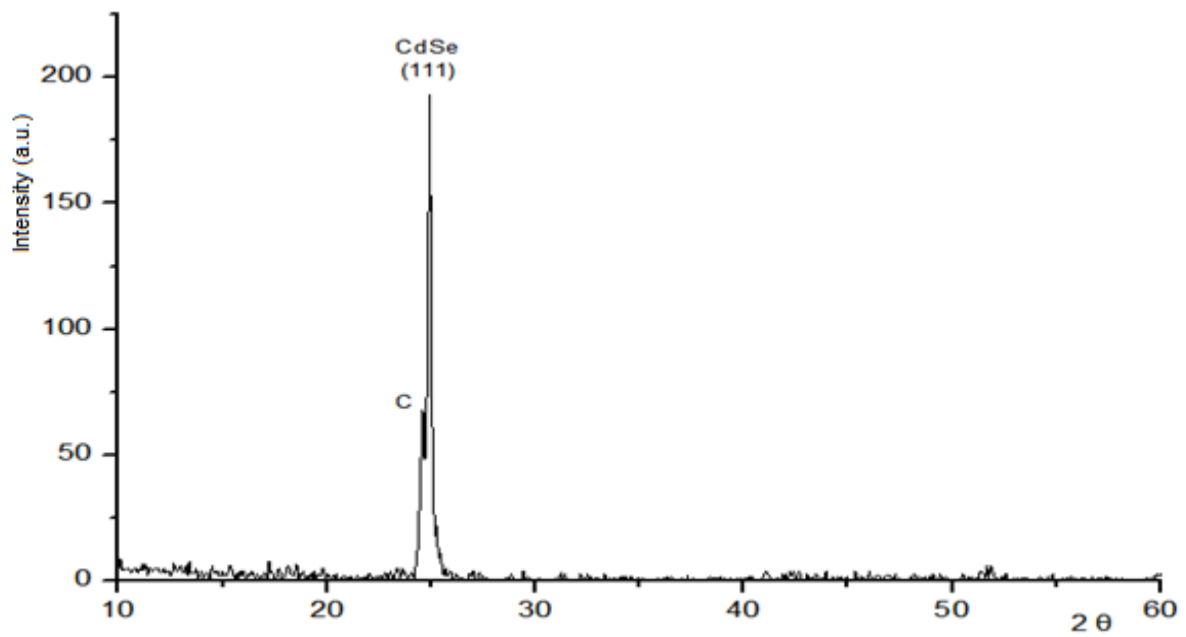
**Σχήμα 1B.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1B

Element	Wt %	At %
Cd (L)	39.61	10.41
Se (K)	27.58	10.32
C (K)	30.87	75.94
Ti (K)	0.21	0.13
Fe (K)	-	-
O (K)	1.73	3.19

**Πίνακας 1B.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Η αναλογία Cd-Se είναι πάρα πολύ καλή σε αυτό το δείγμα πράγμα που δηλώνει πως η απόθεση ήταν καλή. Παρατηρείται αρκετά μεγαλύτερη ποσότητα C σε σχέση με το δείγμα 1A ενώ η ουσία B δεν περιέχει δείγματα Fe γι' αυτό δεν αναγράφονται στον πίνακα.

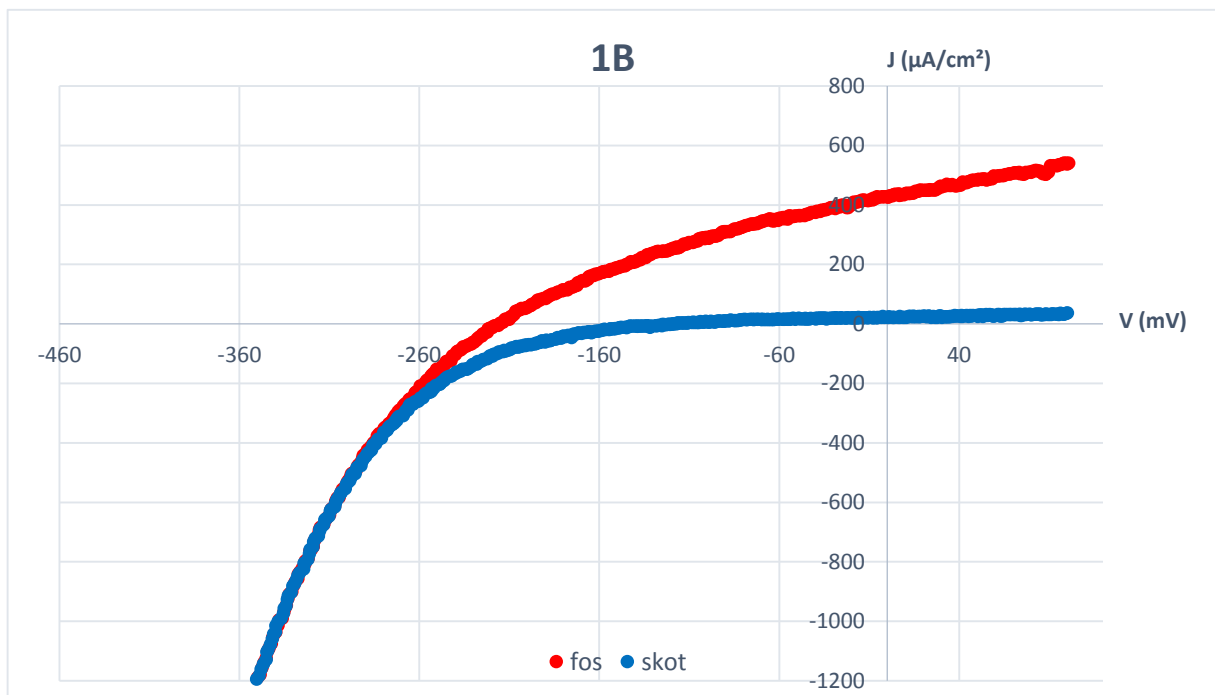
## XRD



Σχήμα 1B.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 1B.

Εμφανίζεται μια μεγάλη κορφή CdSe και το δείγμα χαρακτηρίζεται από την κυβική του δομή όπως το προηγούμενο.

## PEC



Σχήμα 1B.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

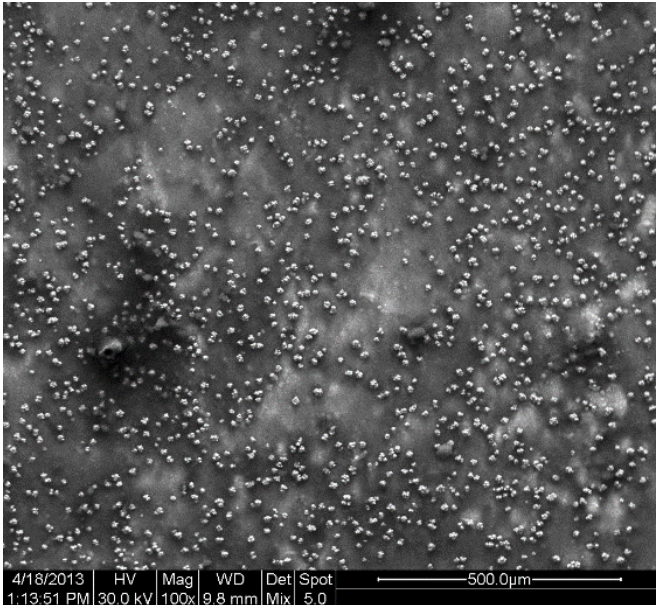
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
426,31	-215,61	<b>0,33842</b>	<b>0,03111</b>

**Πίνακας 1B.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

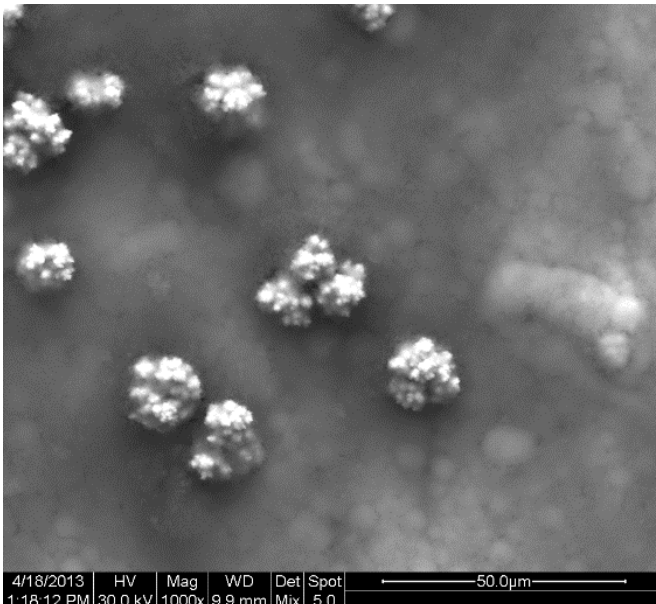
### 5.1.3. Δείγμα 1-C

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	C

#### SEM



**Εικόνα.1C.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)



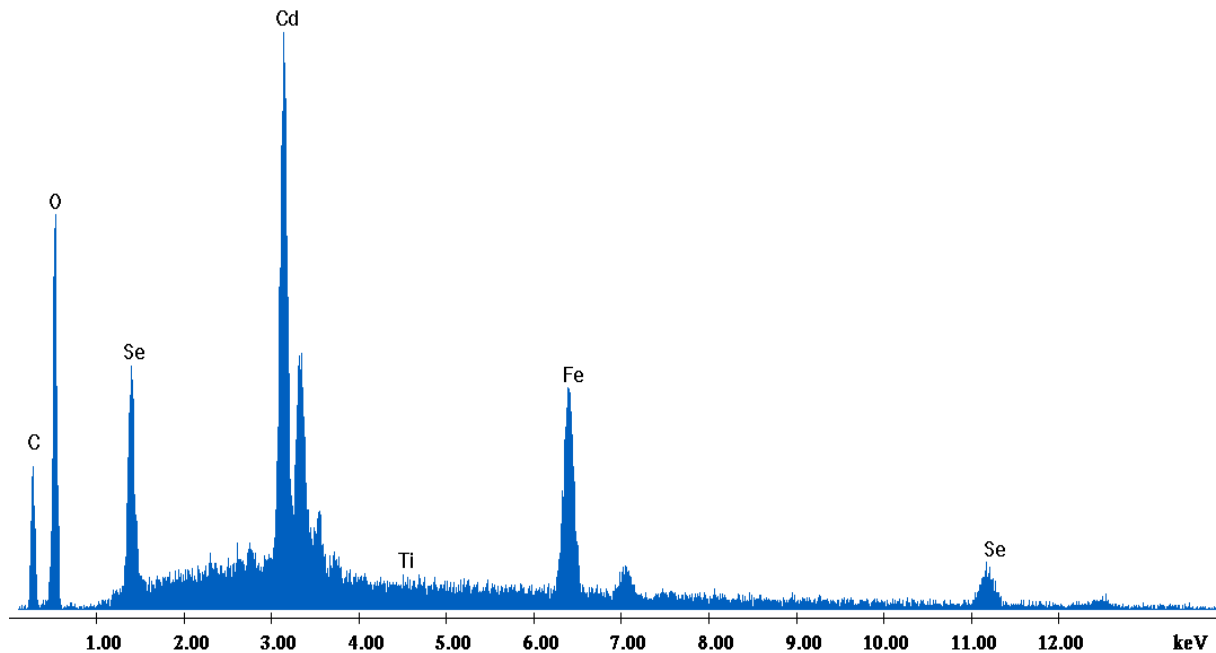
**Εικόνα.1C.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)

Από τις μεγεθύνσεις φαίνεται πως εμφανίζονται μερικοί κόκκοι ίδιας μορφής με τους κόκκους στο δείγμα 1A που ξεχωρίζουν από ένα πιο αχνό υπόστρωμα σαν του δείγματος 1B.



Ωστόσο οι μικρογραφίες είναι κάπως θολές και δεν εμφανίζεται καθαρά το κοκκώδες στρώμα αλλά η επικάλυψη φαίνεται να έχει ικανοποιητικό πάχος.

#### EDAX



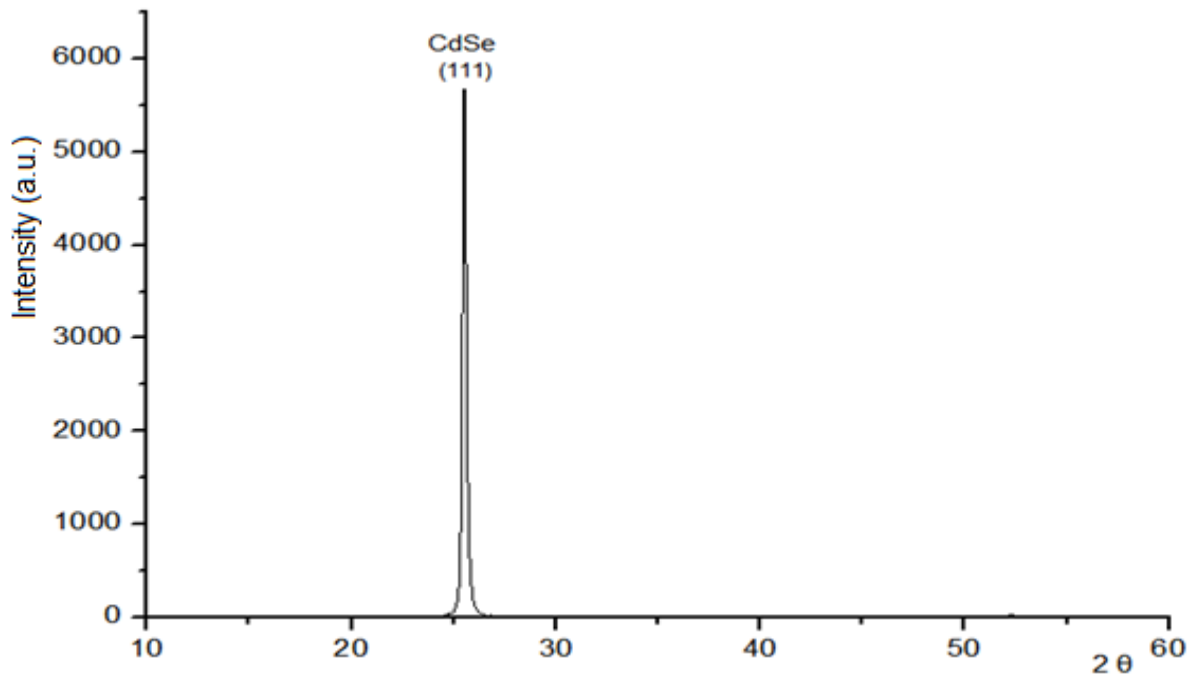
*Σχήμα 1C.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1C*

Element	Wt %	At %
Cd (L)	36.10	11.52
Se (K)	26.33	11.96
C (K)	8.52	25.46
Ti (K)	0.11	0.08
Fe (K)	8.69	5.58
O (K)	20.25	45.39

*Πίνακας 1C.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %*

Όπως φαίνεται η τιμή του Ti είναι πολύ μικρή και συνεπώς η επικάλυψη είχε αρκετό πάχος. Επίσης πολύ καλή είναι και η αναλογία Cd – Se. Εμφανίζεται επίσης σημαντική τιμή για Fe από την προσθήκη της οργανικής ουσίας.

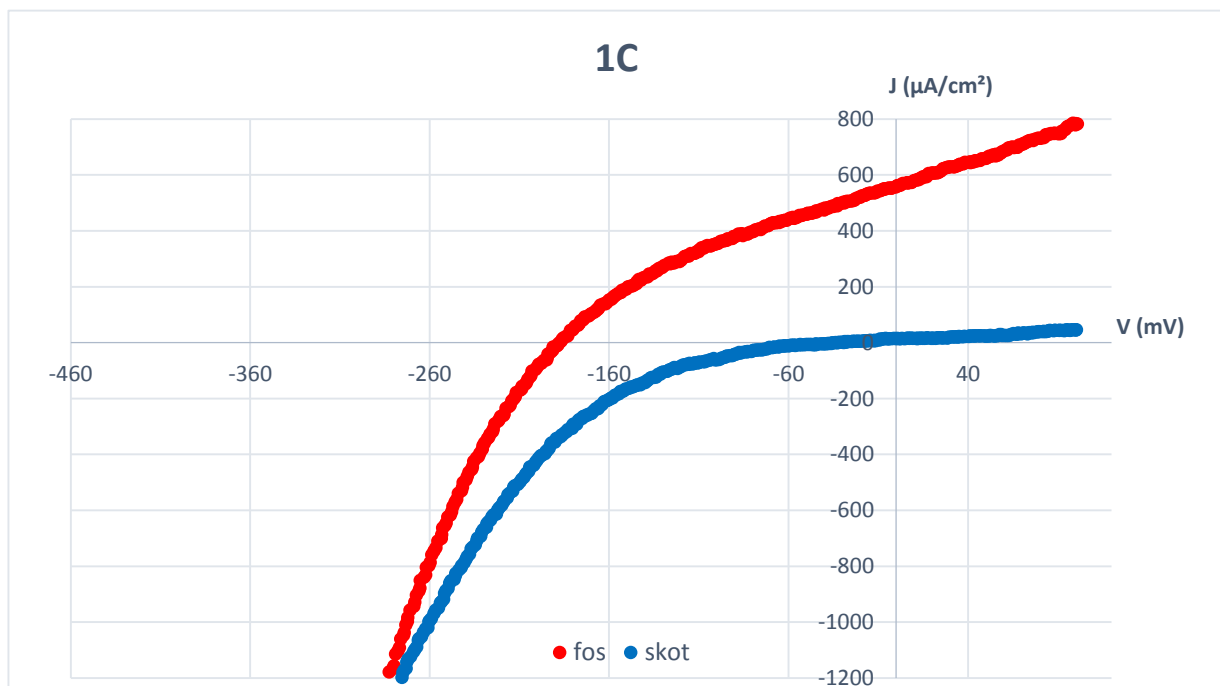
## XRD



Σχήμα 1C.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 1C

Φαίνεται χαρακτηριστικά από το διάγραμμα XRD η κυβική δομή του CdSe

## PEC



Σχήμα 1C.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

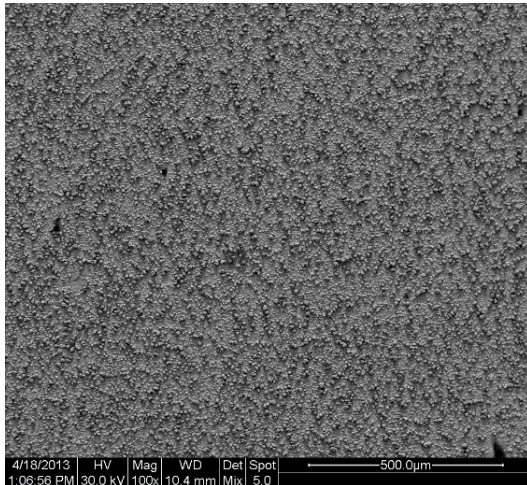
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
556,55	-188,19	0,35121	0,03678

**Πίνακας 1C.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

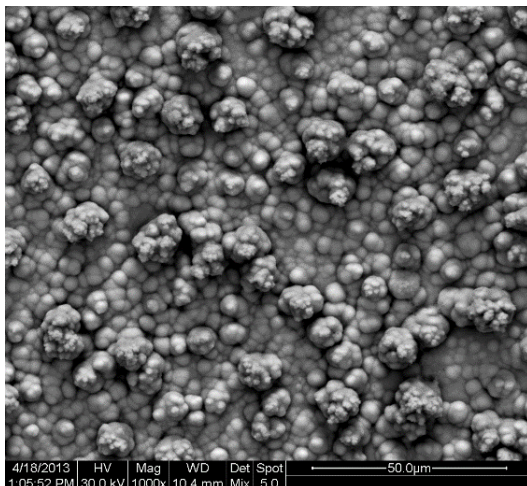
#### 5.1.4. Δείγμα 1-D

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	D

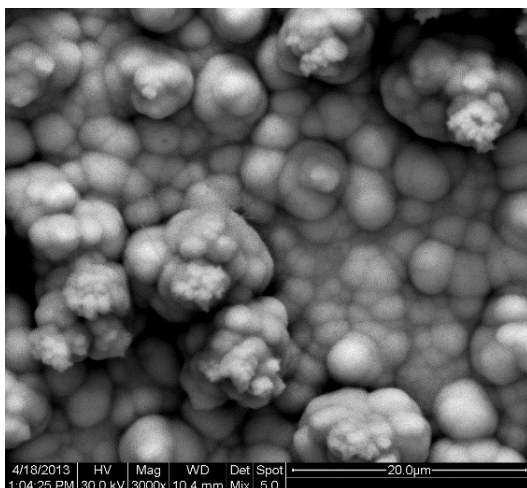
#### SEM



**Εικόνα.1D.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)



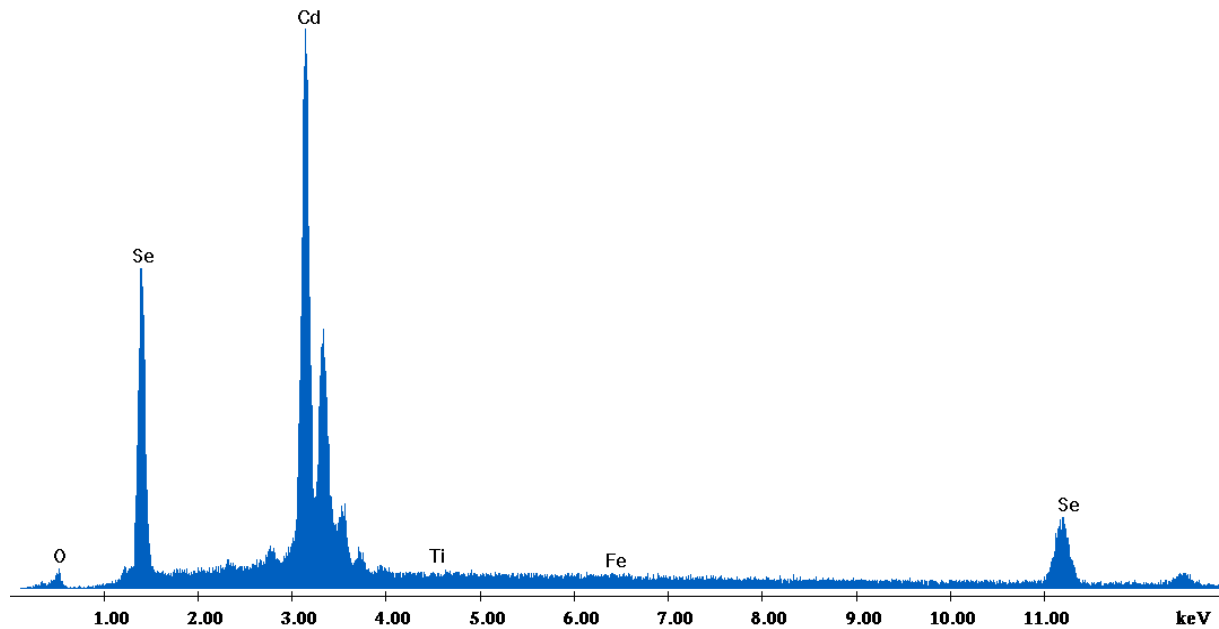
**Εικόνα.1D.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.1D.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

Οι μικρογραφίες στο δείγμα αυτό είναι πιο καθαρές και διακρίνεται το πλήθος των κόκκων και στα παρακάτω στρώματα.

### EDAX



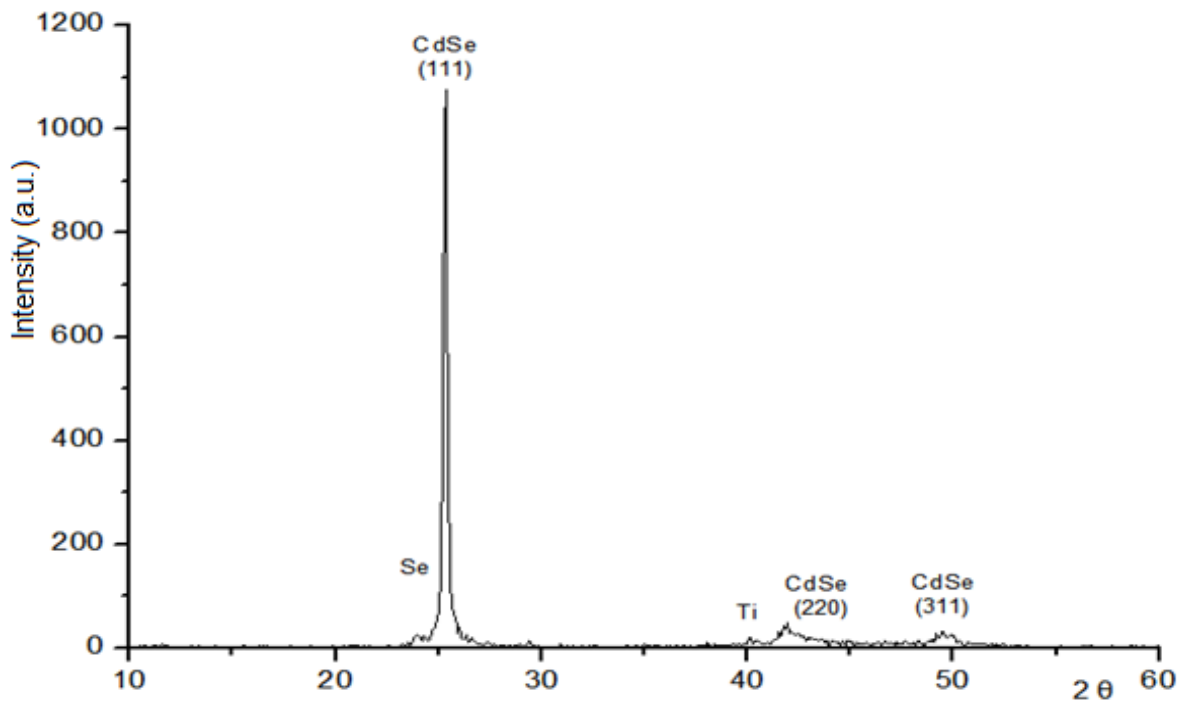
**Σχήμα 1D.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1D

Element	Wt %	At %
Cd (L)	50.81	38.30
Se (K)	46.53	49.93
C (K)	0	0
Ti (K)	0.14	0.25
Fe (K)	0.49	0.75
O (K)	2.03	10.77

**Πίνακας 1D.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Στο δείγμα δεν εμφανίζεται άνθρακας διότι η ουσία D περιέχει σκέτο φερροκένιο Fe. Όπως φαινόταν και στις μικρογραφίες το υπόστρωμα τιτανίου έχει καλυφθεί σχεδόν πλήρως και η τιμή Ti είναι μηδαμινή. Η αναλογία Cd – Se παραμένει αρκετά ικανοποιητική.

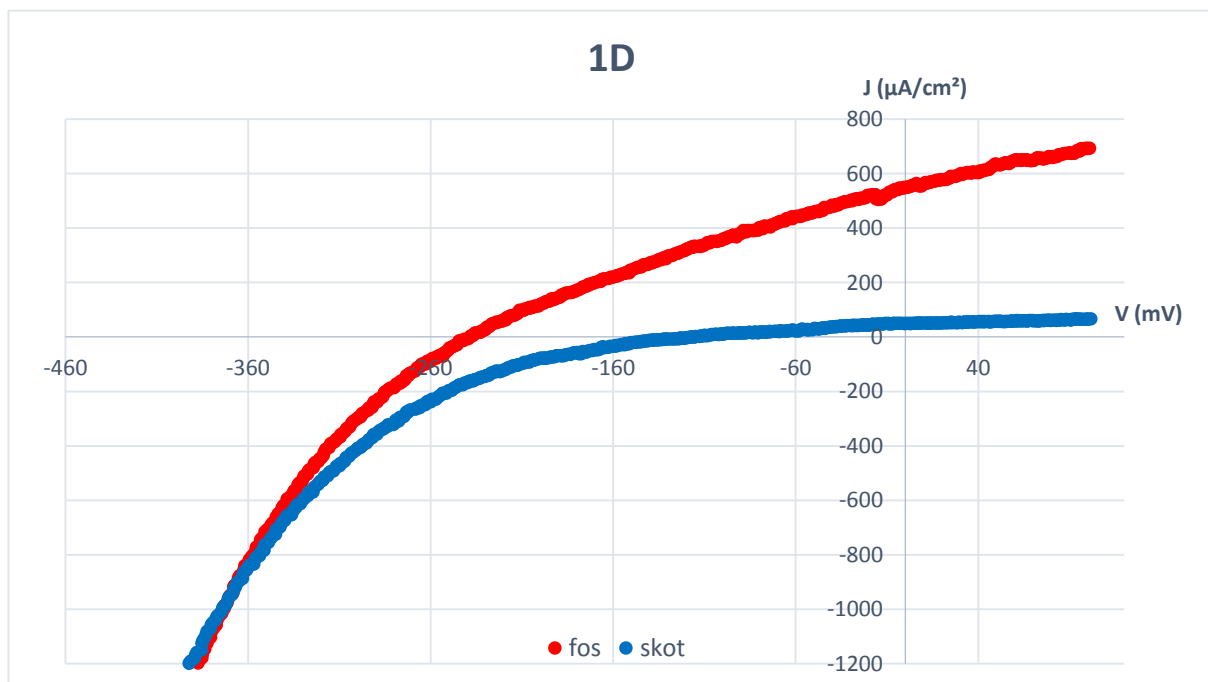
## XRD



Σχήμα 1D.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 1D

Χαρακτηριστική και πάλι είναι η κορυφή της κυβικής δομής του CdSe και εμφανίζονται επίσης οι δεύτερες και τρίτες κορυφές. Διακρίνεται μια πολύ μικρή κορυφή σεληνίου και μία τιτανίου.

## PEC



Σχήμα 1D.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

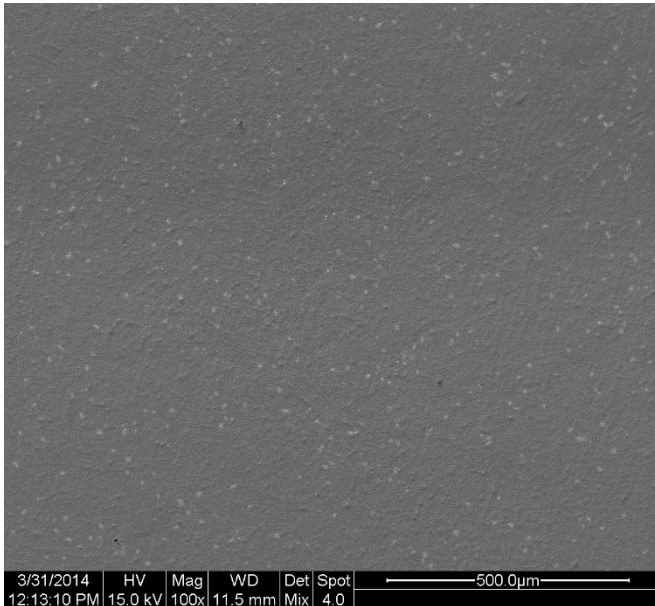
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
485,38	-238,58	<b>0,29567</b>	<b>0,03424</b>

**Πίνακας 1D.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

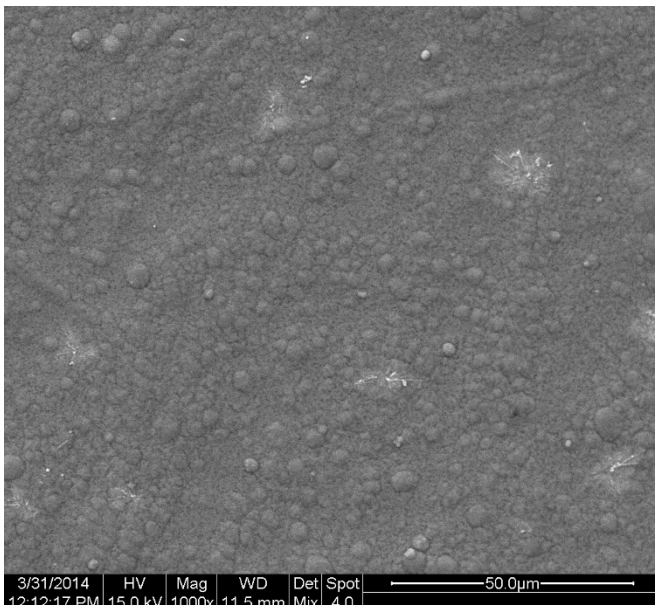
### 5.1.5. Δείγμα 1-Ref

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	-

#### SEM



**Εικόνα.1Ref.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)

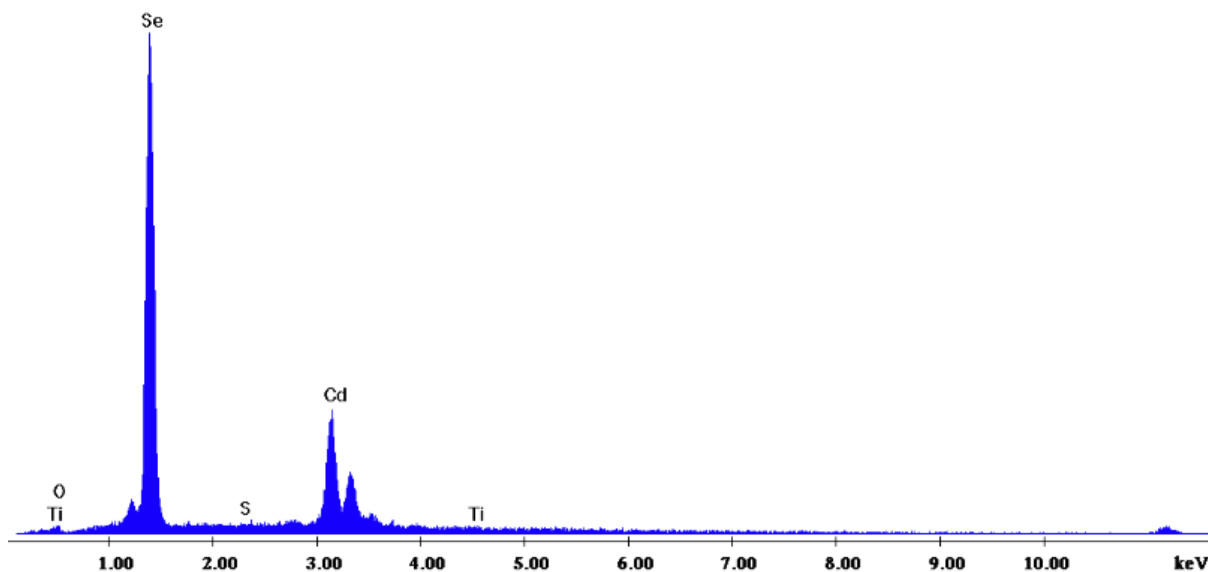


**Εικόνα.1Ref.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)

Παρατηρείται μια γενικά κοκκώδης μορφολογία μικρών σφαιριδίων ομοίμορφη σε όλη την επιφάνεια του δείγματος αλλά οι μικρογραφίες δεν είναι καθαρές και σε μεγέθυνση x3000 δεν ήταν αξιοποιήσιμη.



## EDAX



**Σχήμα 1Ref.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1Ref

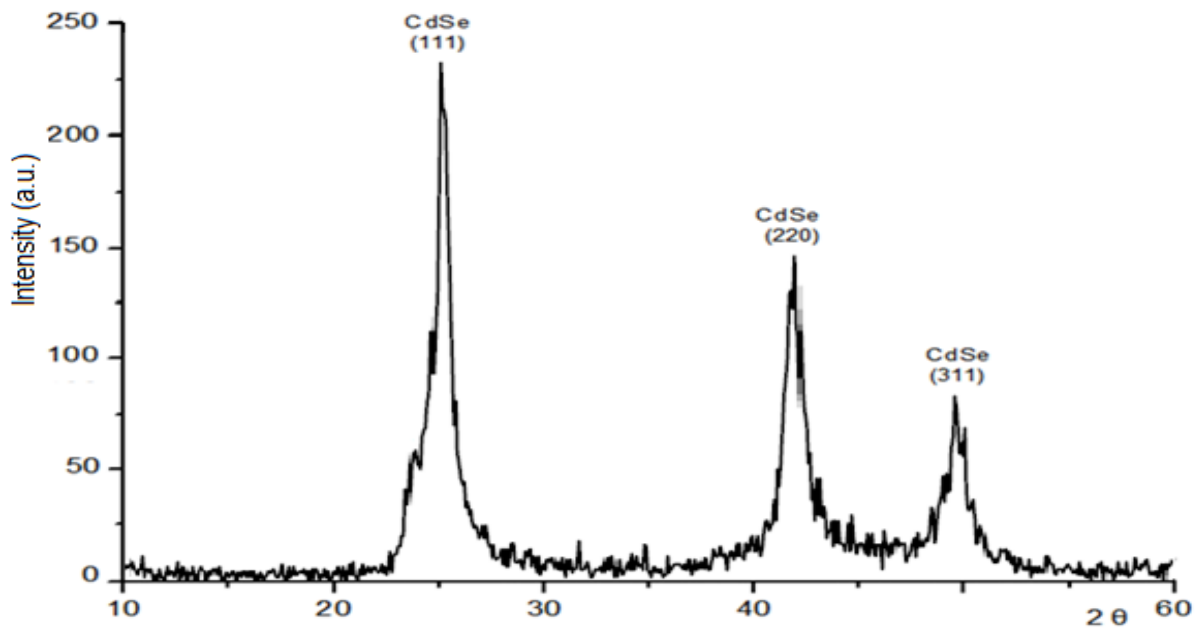
Element	Wt %	At %
Cd (L)	36.78	27.49
Se (L)	61.43	65.37
C (K)	-	-
Ti (K)	0.60	1.04
Fe (K)	-	-
O (K)	1.13	5.94
S (K)	0.06	0.16

**Πίνακας 1Ref.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Εμφανίζεται από την ανάλυση EDAX μικρή ποσότητα θείου, που προέρχεται από την απόθεση του καδμίου υπό τη μορφή  $\text{CdSO}_4$  αν και όπως φαίνεται η ποσότητα αυτή είναι σχεδόν αμελητέα. Το ποσοστό Ti είναι και σ' αυτό το δείγμα πάρα πολύ μικρό, άρα η απόθεση ήταν καλή. Να προστεθεί επίσης πως εδώ η αναλογία καδμίου-σεληνίου δεν είναι ακριβώς 1 : 1 αλλά σχεδόν 1 : 2, ωστόσο με το συνδυασμό των υπόλοιπων μετρήσεων το δείγμα παραμένει αξιοποιήσιμο και γενικά αντιπροσωπευτικό.

Να σημειωθεί πως η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μια πολύπλοκη διεργασία και επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους συνεπώς δεν είναι σχεδόν ποτέ δυνατό να επιτευχθούν οι ακριβείς αναλογίες με τον εργαστηριακό εξοπλισμό.

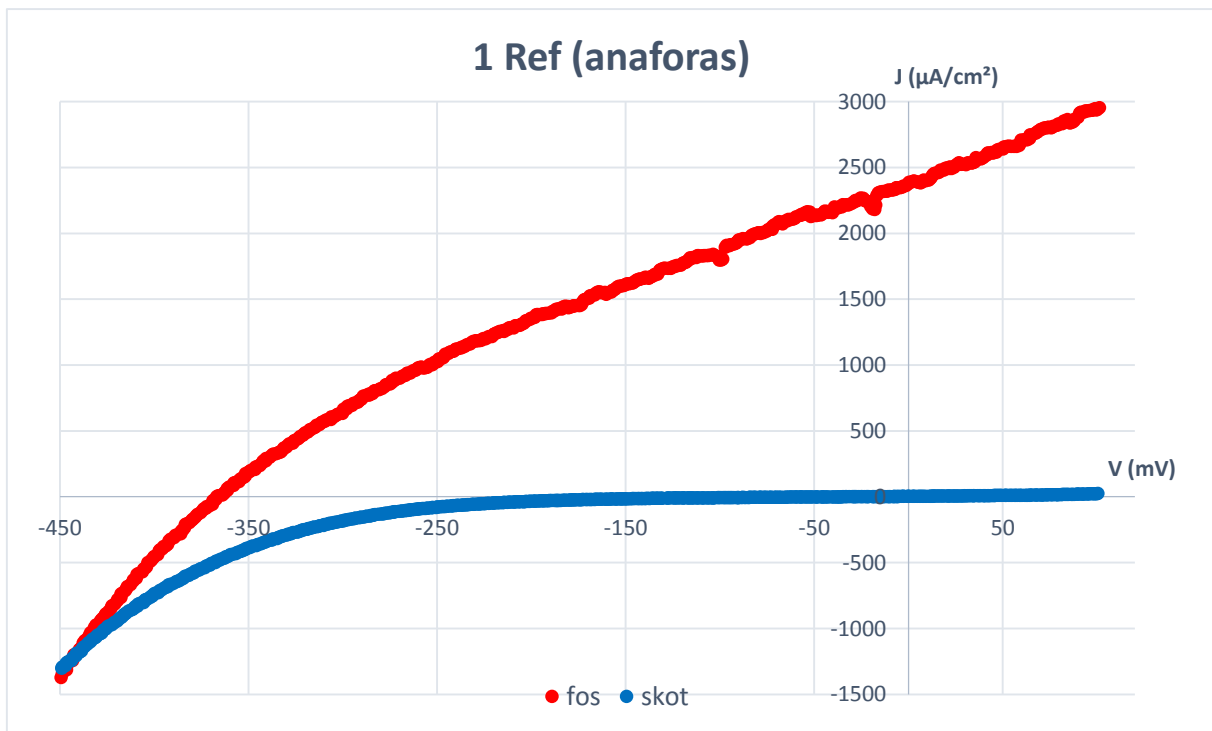
## XRD



Σχήμα 1Ref.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 1Ref

Εμφανίζονται ξεκάθαρα οι βασικές κορυφές της κυβικής δομής του CdSe και φαίνονται και πολύ καλά η δεύτερη και τρίτη κορυφή.

## PEC



Σχήμα 1Ref.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
2110,49	-366,96	<b>0,31150</b>	<b>0,24125</b>

**Πίνακας 1Ref.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Από την πρώτη σειρά μετρήσεων παρατηρείται πως τη μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζει το δείγμα αναφοράς, πράγμα που είναι κάπως αντιφατικό με αυτό που αναμενόταν. Βέβαια τα δείγματα παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες που μπορεί απλά να μην ήταν ωφέλιμες για τις προσμίξεις. Μεταξύ των ουσιών A, B, C και D, δεν μπορεί να γίνει κάποια ταξινόμηση ακόμα καθώς και στις τέσσερις περιπτώσεις οι τιμές απόδοσης ήταν πολύ κοντινές.

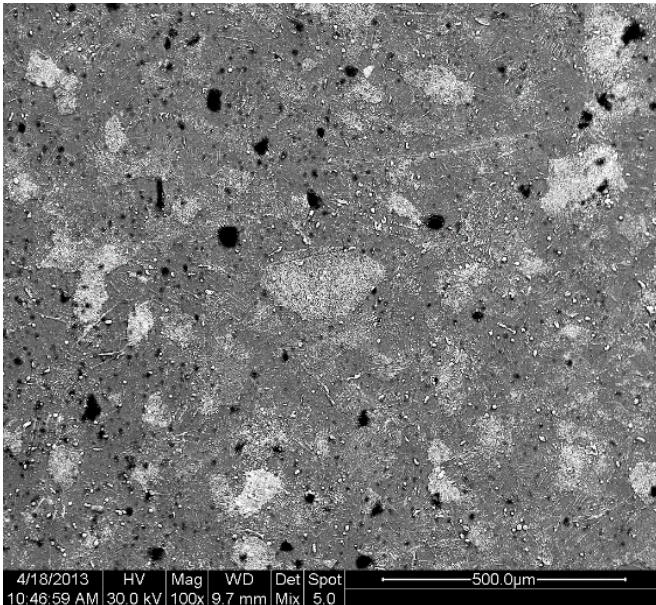
Στην συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των δειγμάτων παρασκευασμένων υπό παλμικό ρεύμα.

## 5.2.Δεύτερη Σειρά Μετρήσεων

### 5.2.1.Δείγμα 2-A

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-1	0	1	70	105	A

#### SEM



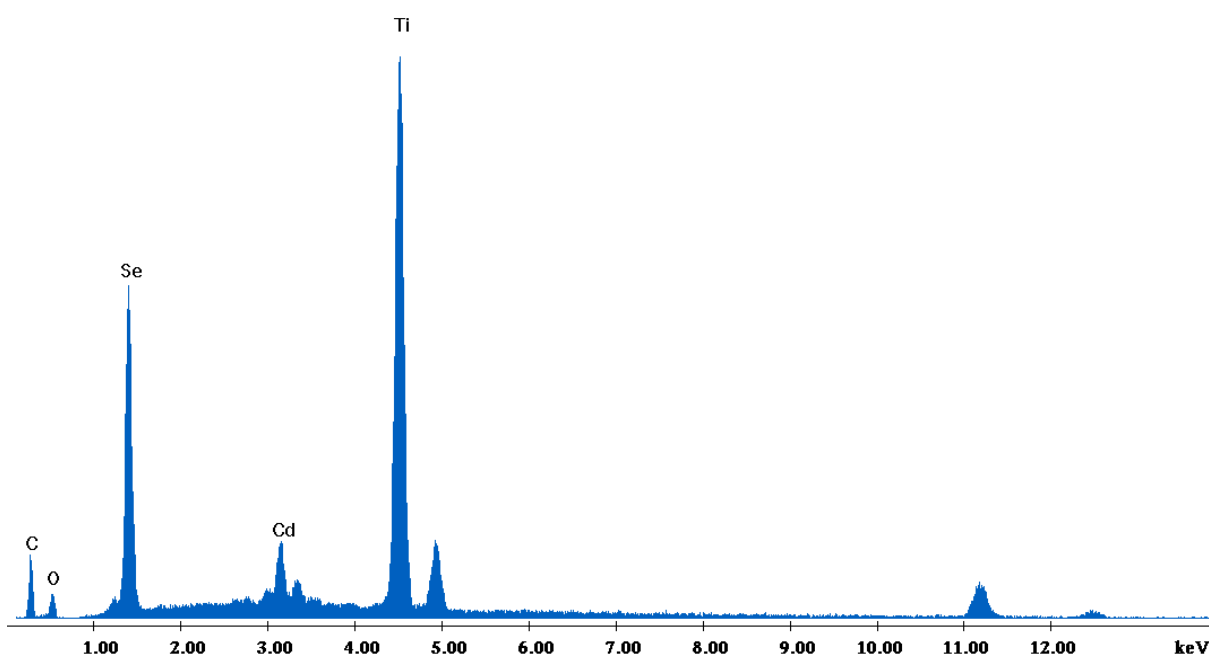
**Εικόνα.2Α.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)



**Εικόνα.2Α.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)

Στο δείγμα αυτό (και γενικότερα στα δείγματα παρασκευασμένα με παλμικό ρεύμα), εμφανίζεται μια κρυσταλλική δομή στην επιφάνεια του δείγματος υπό τη μορφή πλακών με αρκετά διακριτές γωνίες και πολλές ραβδώσεις που ανήκουν στο υπόστρωμα τιτανίου, καθώς το πάχος του στρώματος επικάλυψης είναι μικρό.

## EDAX



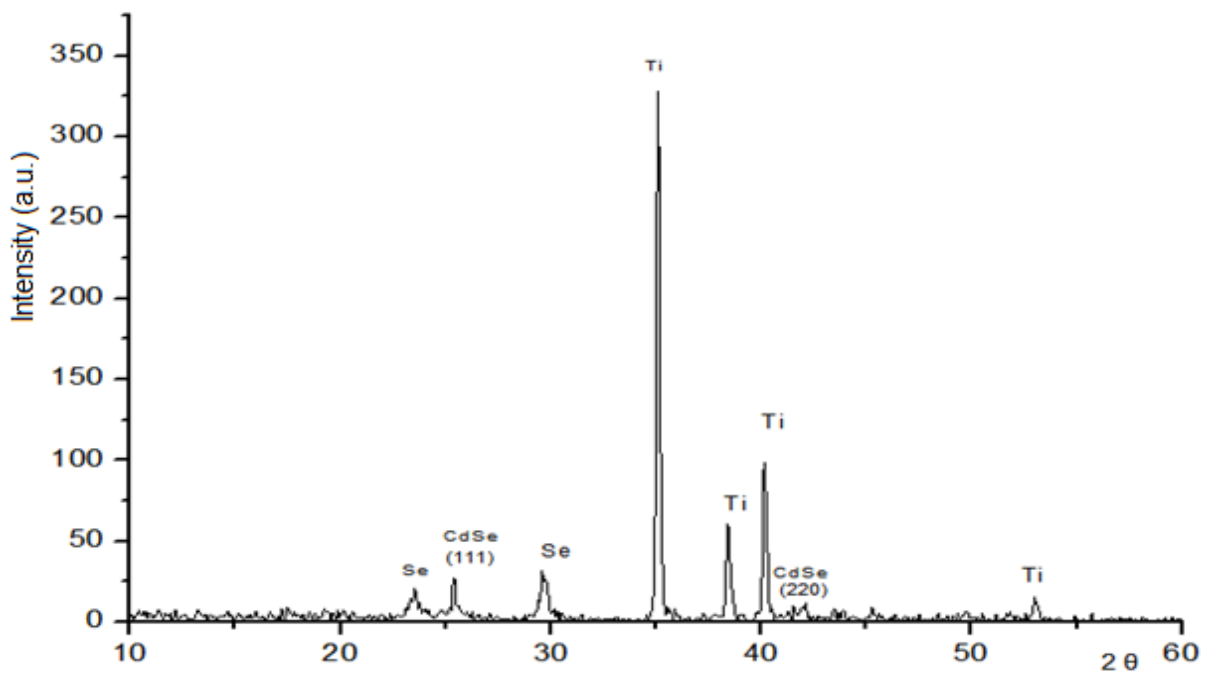
Σχήμα 2Α.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2Α

Element	Wt %	At %
Cd (L)	9.90	4.06
Se (L)	30.10	17.55
C (K)	5.66	21.68
Ti (K)	51.22	49.24
Fe (K)	0.76	0.62
O (K)	2.38	6.85

Πίνακας 2Α.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Από την ανάλυση EDAX εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό Ti σε αντίθεση με την πρώτη σειρά δειγμάτων. Αυτό σημαίνει πως τα στρώματα της απόθεσης και με την προσθήκη οργανικής ουσίας είναι πολύ πιο λεπτά. Αυτό οφείλεται καθαρά στις πειραματικές συνθήκες κατά την ηλεκτρόλυση διότι η ποσότητα της οργανικής ουσίας που προστέθηκε είναι ακριβώς η ίδια. Όπως φαίνεται και από τα επόμενα δείγματα οφείλεται καθαρά από το είδος του ρεύματος (εδώ παλμικό).

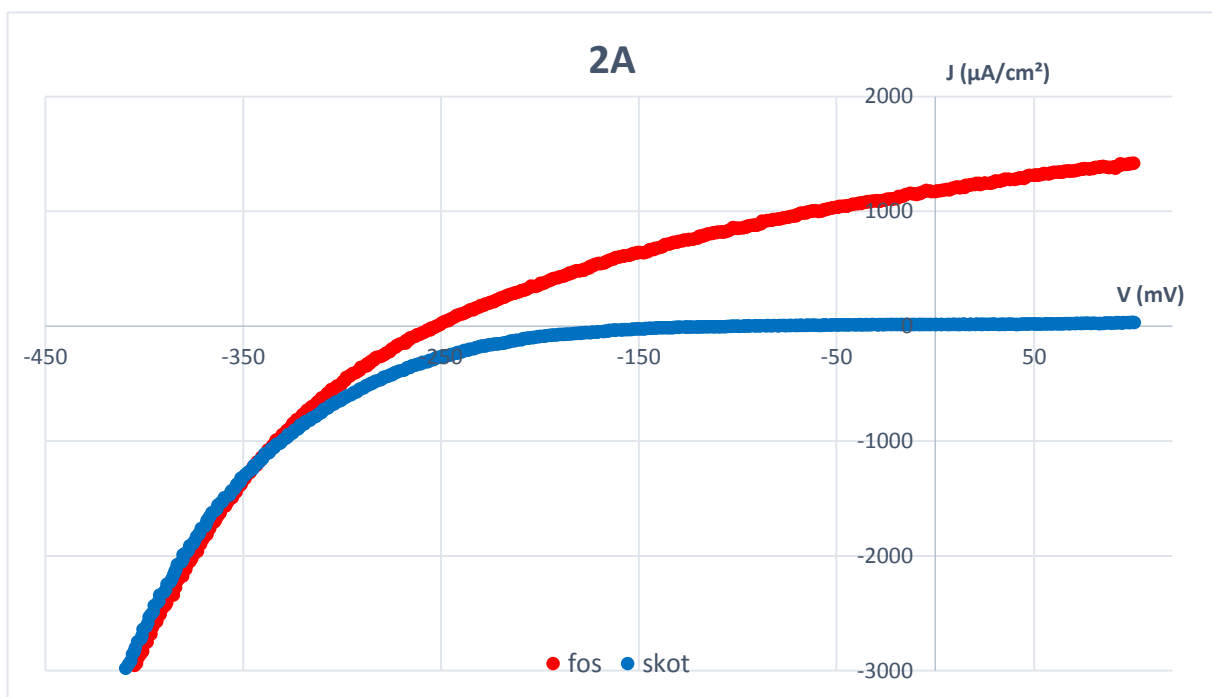
## XRD



Σχήμα 2Α.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 2Α

Το διάγραμμα επιβεβαιώνει το γεγονός πως το στρώμα είναι λεπτό καθώς είναι εμφανέστερη η γραμμή του τιτανίου. Εμφανίζονται παρ' όλα αυτά και δυο κορυφές CdSe κυβικής δομής. Παρατηρούνται και δυο κορυφές σεληνίου καθώς υπήρχε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο δείγμα αυτό.

## PEC



Σχήμα 2Α.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
1170,34	-252,52	<b>0,32890</b>	<b>0,097203</b>

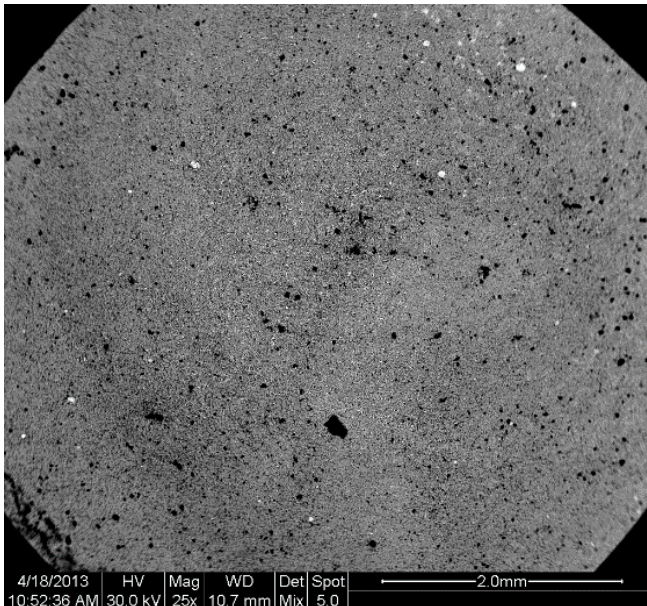
**Πίνακας 2Α.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης



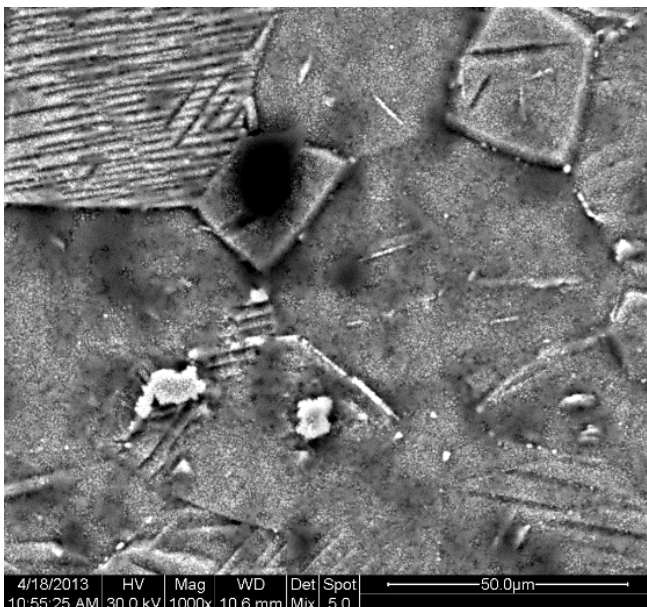
### 5.2.2. Δείγμα 2-B

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-1	0	1	70	105	B

#### SEM



**Εικόνα.2B.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση  $\times 25$   
(mix)

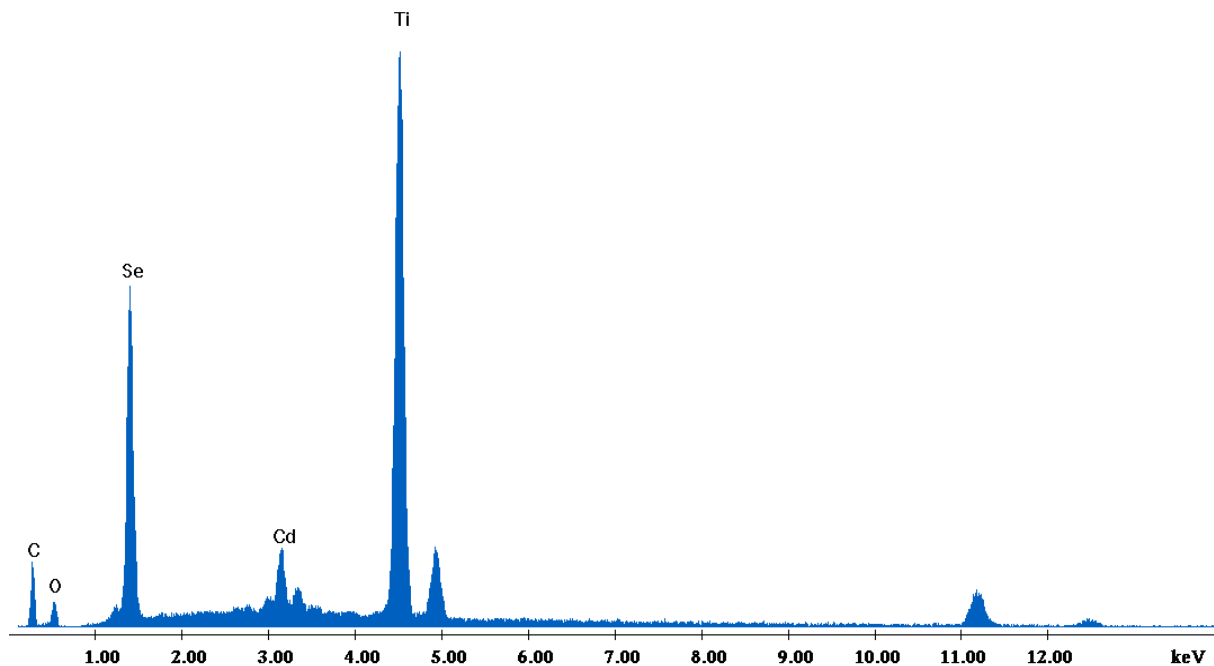


**Εικόνα.2B.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση  $\times 1000$   
(mix)

Εμφανίζεται και στο δείγμα αυτό μια κρυσταλλική δομή όπως και στο προηγούμενο. Τα μαύρα στίγματα υποδηλώνουν την ύπαρξη άνθρακα.



## EDAX



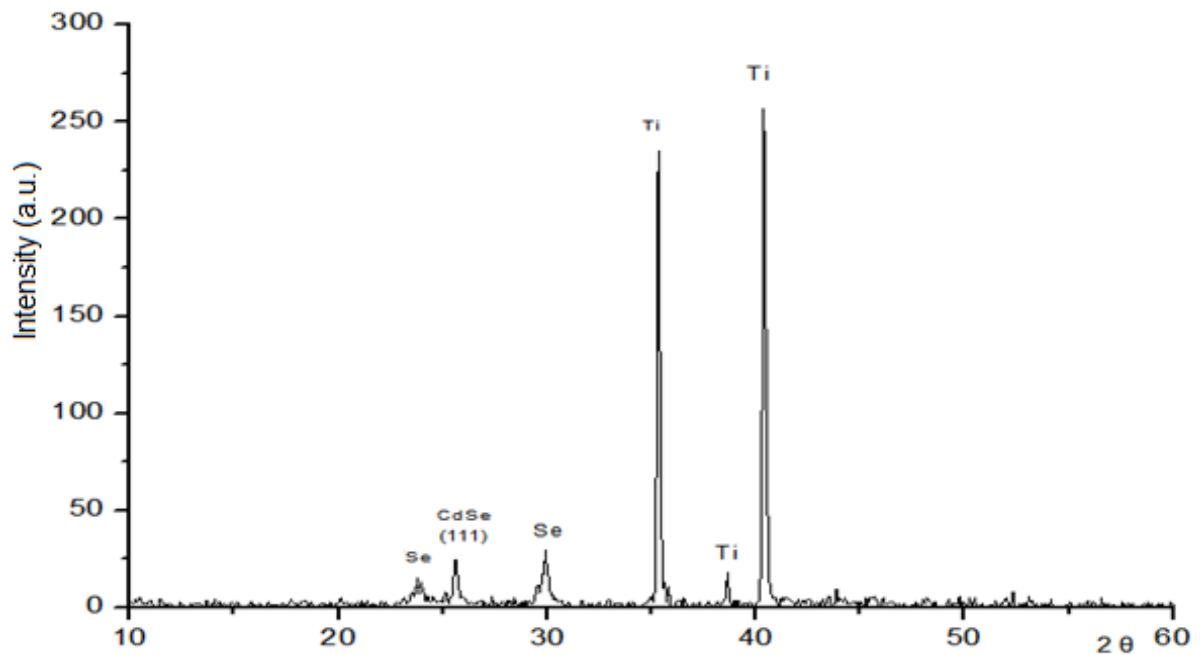
Σχήμα 2B.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2B

Element	Wt %	At %
Cd (L)	8.32	2.72
Se (L)	27.75	12.92
C (K)	11.10	33.98
Ti (K)	46.40	35.61
Fe (K)	-	-
O (K)	6.43	14.77

Πίνακας 2B.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Στο δείγμα αυτό υπάρχει πάλι μεγάλο ποσοστό Ti συνεπώς η επικάλυψη είναι σχετικά λεπτή και φαίνεται το υπόστρωμα. Επίσης στη σειρά αυτή και ίσως λόγω χρήσης παλμικού ρεύματος, παρατηρείται πως το σελήνιο τείνει να αποτίθεται σε μεγαλύτερη ποσότητα απ' ότι το κάδμιο επηρεάζοντας λίγο την αναλογία.

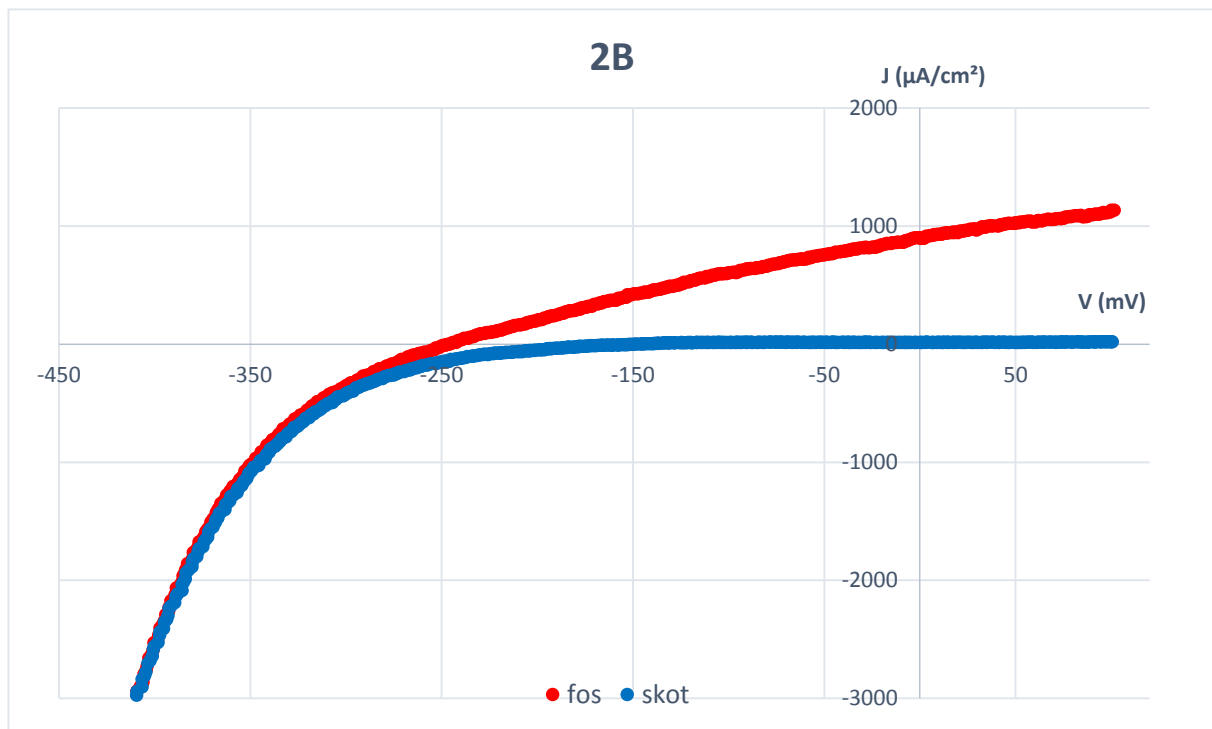
## XRD



Σχήμα 2B.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 2B

Κυριότερες κορυφές παραμένουν αυτές του υποστρώματος τιτανίου, ωστόσο παρατηρείται και εδώ η κυβική δομή CdSe από την αντίστοιχη κορυφή.

## PEC



Σχήμα 2B.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

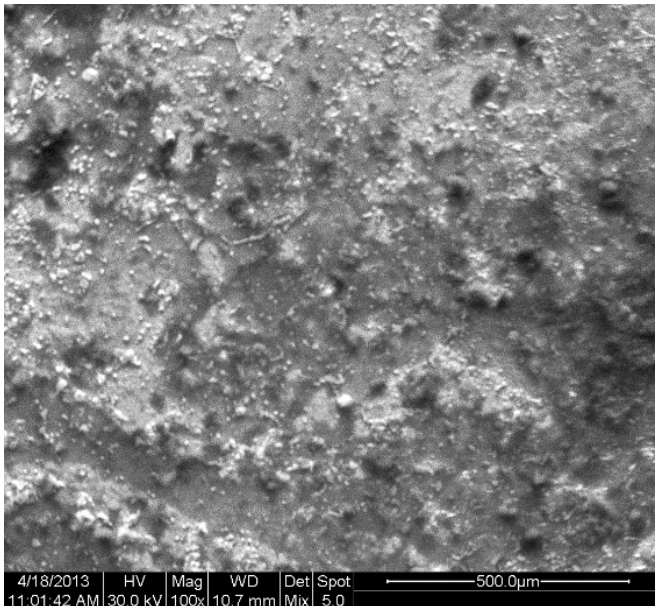
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
903,06	-247,02	<b>0,29075</b>	<b>0,064859</b>

**Πίνακας 2B.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

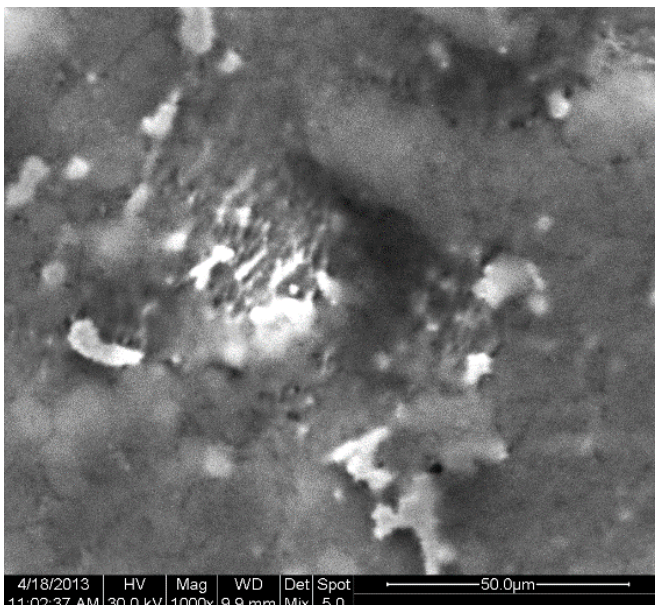
### 5.2.3. Δείγμα 2-C

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-1	0	1	70	105	C

#### SEM



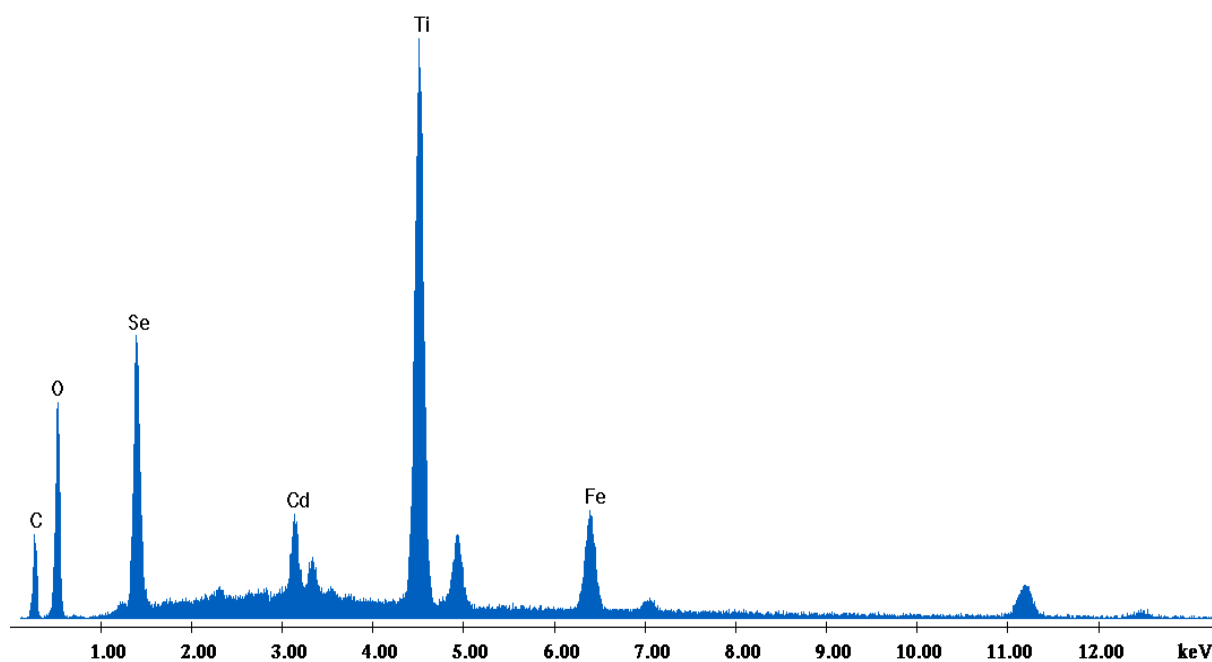
**Εικόνα.2C.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση  $\times 100$   
(mix)



**Εικόνα.2C.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση  $\times 1000$   
(mix)

Οι μικρογραφίες είναι λίγο θολές αλλά δεν διακρίνεται κάποια εμφανής κρυσταλλική δομή. Εμφανίζεται μια επιφάνεια κοκκώδης που μοιάζει περισσότερο με τα δείγματα της πρώτης σειράς. Πιθανώς το στρώμα επικάλυψης να μην είναι τόσο λεπτό στο δείγμα αυτό.

## EDAX



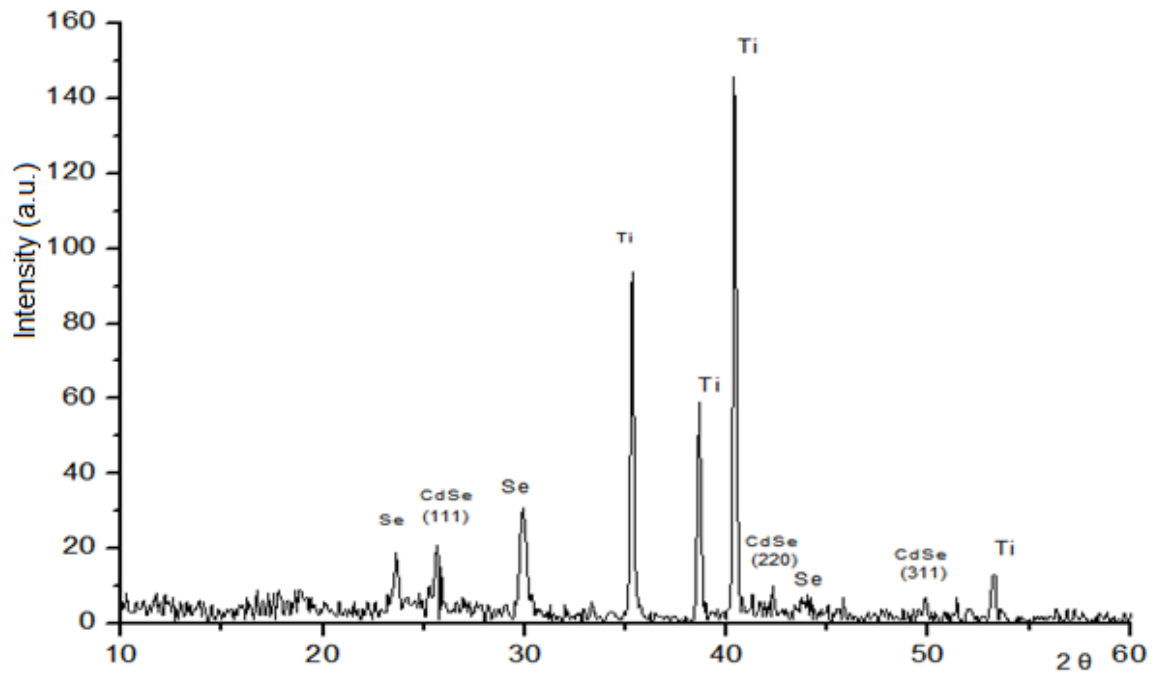
Σχήμα 2C.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2C

Element	Wt %	At %
Cd (L)	7.03	1.79
Se (L)	17.12	6.21
C (K)	9.01	21.49
Ti (K)	30.44	18.20
Fe (K)	10.04	5.15
O (K)	26.36	47.17

Πίνακας 2C.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Το ποσοστό Ti είναι πράγματι λίγο πιο χαμηλό στο δείγμα αυτό, αν και παραμένει ακόμη υψηλό. Εμφανίζεται ένα ασυνήθιστα μεγάλο ποσοστό O, ενώ υπάρχει και μεγάλη ποσότητα Fe που οφείλεται πιθανόν οφείλονται στην οργανική ουσία.

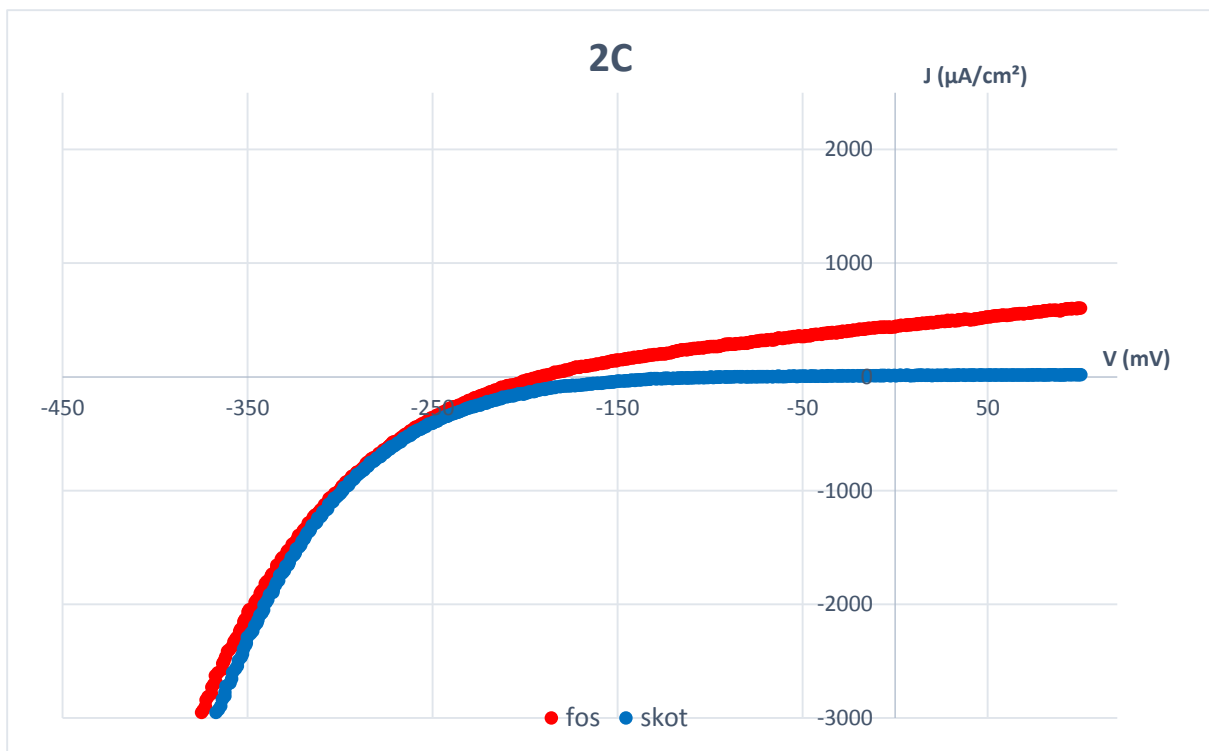
## XRD



Σχήμα 2C.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 2C

Εμφανίζεται η κύρια κορυφή της κυβικής δομής του CdSe καθώς και οι δεύτερες και τρίτες κορυφές. Παραμένουν παρ' όλα αυτά πιο μεγάλες οι κορυφές Ti και Se.

## PEC



Σχήμα 2C.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

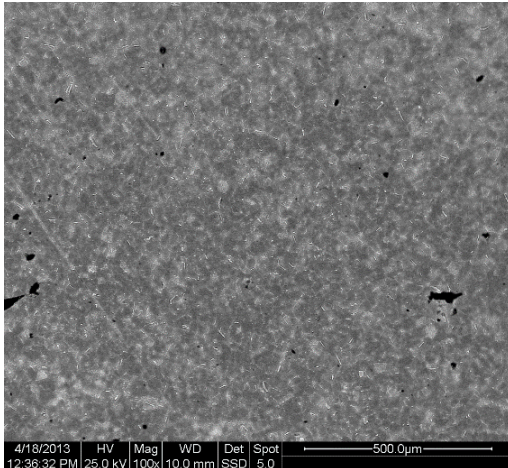
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
445,06	-192,62	<b>0,32167</b>	<b>0,027577</b>

**Πίνακας 2C.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

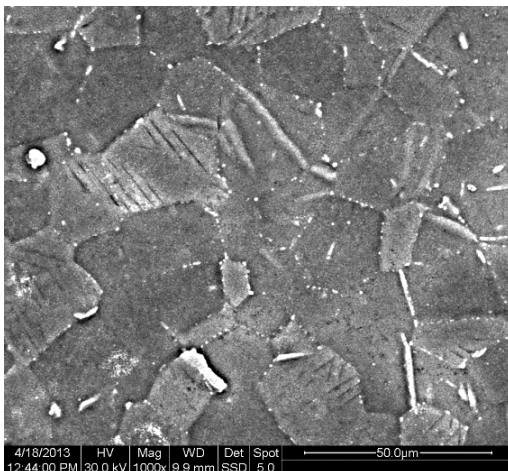
#### 5.2.4. Δείγμα 2-D

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-1	0	1	70	105	D

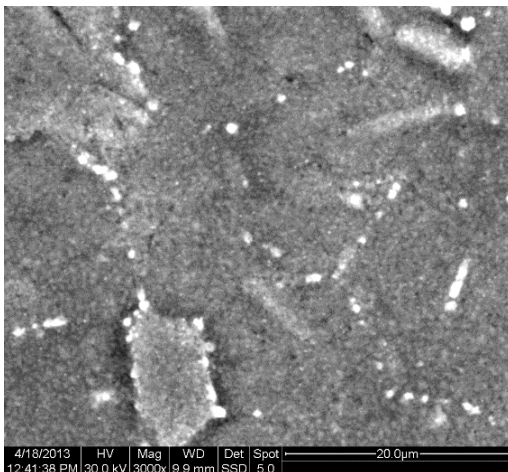
#### SEM



**Εικόνα.2D.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση  $\times 100$   
(mix)



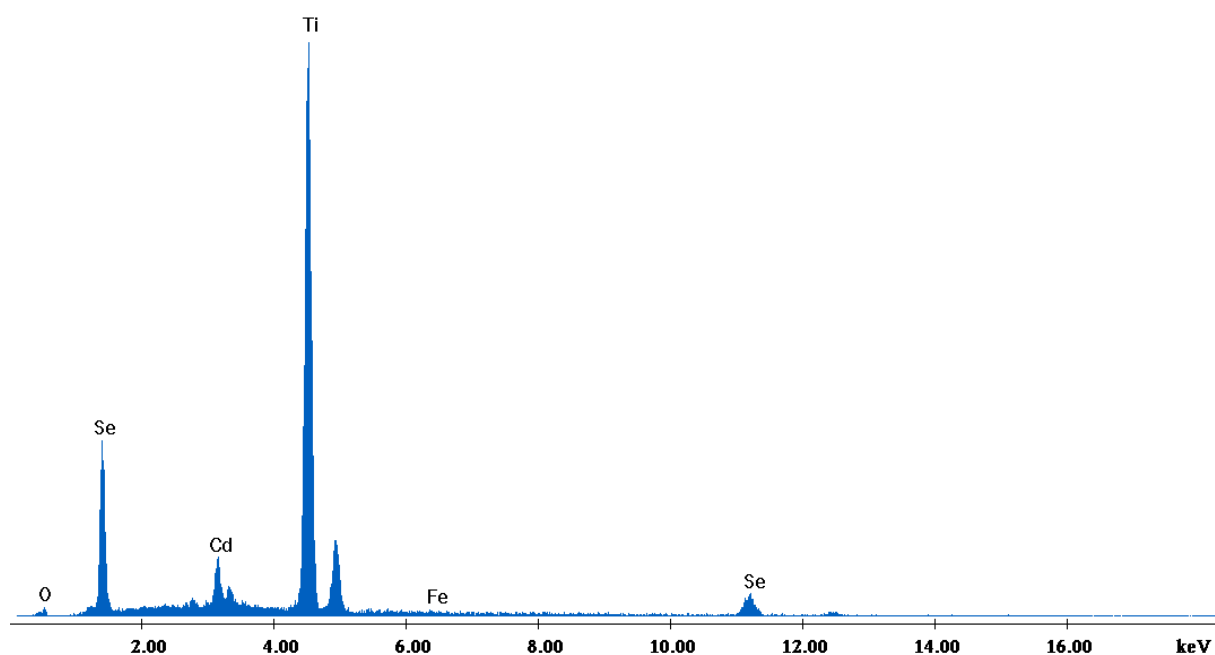
**Εικόνα.2D.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση  $\times 1000$   
(mix)



**Εικόνα.2D.3**  
Μεγέθυνση  $\times 3000$   
(mix)



## EDAX



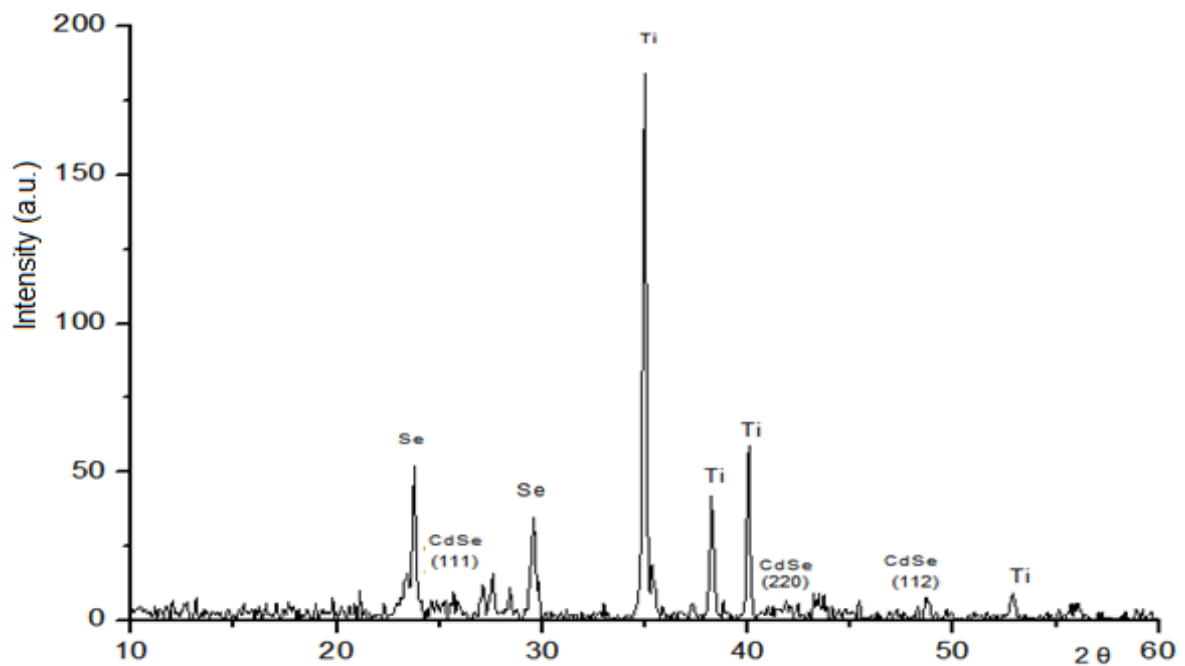
*Σχήμα 2D.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2D*

Element	Wt %	At %
Cd (L)	8.09	3.86
Se (K)	29.15	19.79
C (K)	0	0
Ti (K)	59.58	66.67
Fe (K)	0.40	0.39
O (K)	2.78	9.30

*Πίνακας 2D.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %*

Το δείγμα αυτό παρουσιάζει την εντονότερη γραμμή τιτανίου της σειράς. Η επικάλυψη συνεπώς είναι πολύ λεπτή. Εμφανίζονται και ποσοστά Fe από την οργανική ουσία.

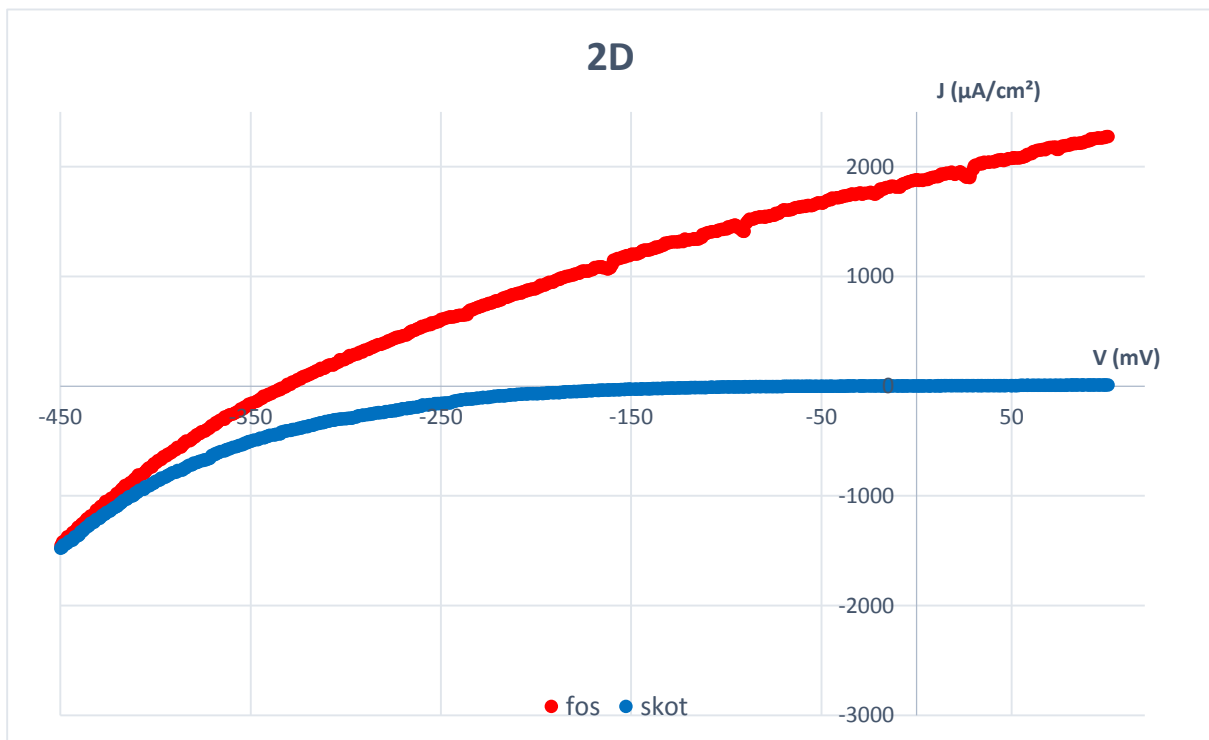
## XRD



Σχήμα 2D.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 2D

Εμφανίζεται η συνήθης κορυφή κυβικής δομής αλλά πολύ πιο ασθενής στο δείγμα αυτό. Παρατηρούνται τρεις άγνωστες μέχρι τώρα κορυφές γύρω στην τιμή  $2\theta = 27^\circ$  οι οποίες μπορεί να ερμηνευτούν και σαν ύπαρξη μιας εξαγωνικής δομής CdSe.

## PEC



Σχήμα 2D.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

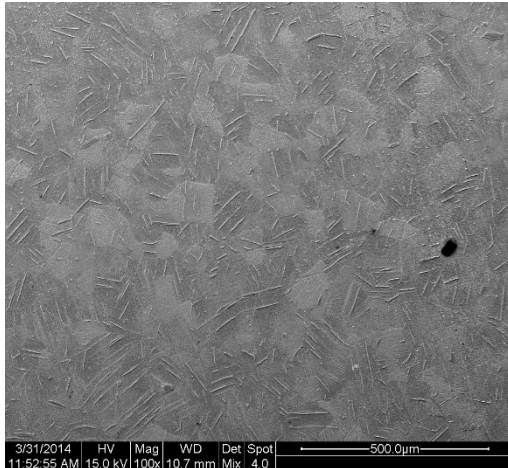
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
1880,78	-331,27	<b>0,29572</b>	<b>0,18425</b>

**Πίνακας 2D.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

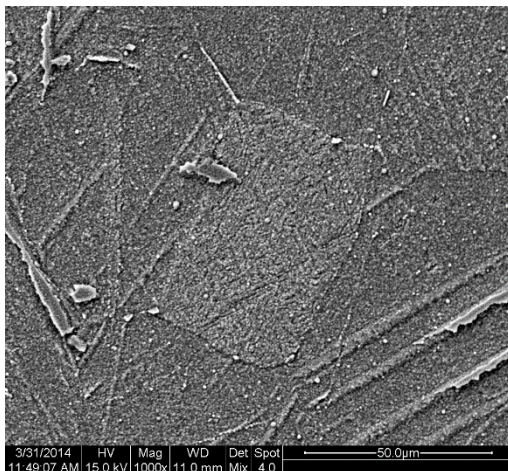
### 5.2.5. Δείγμα 2-Ref

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα ν (Hz)	dc (%)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-1	0	1	70	105	-

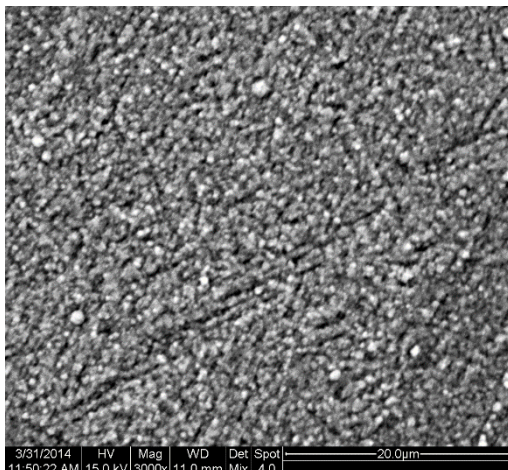
#### SEM



**Εικόνα.2Ref.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)

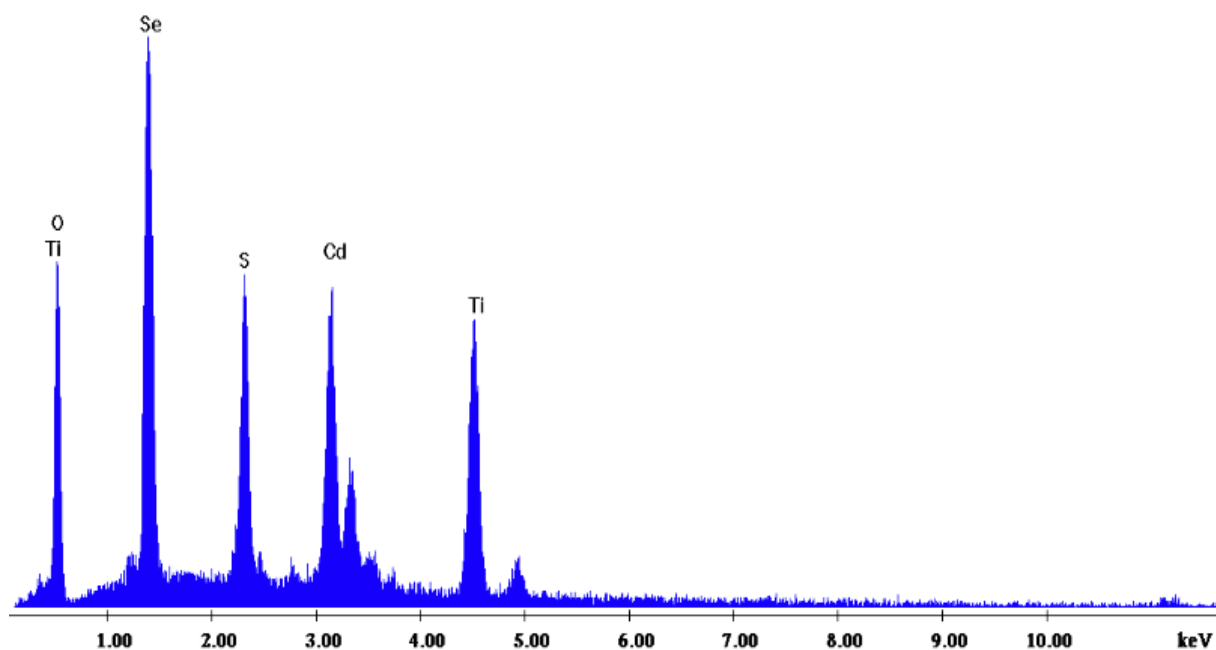


**Εικόνα.2Ref.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.2Ref.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

## EDAX



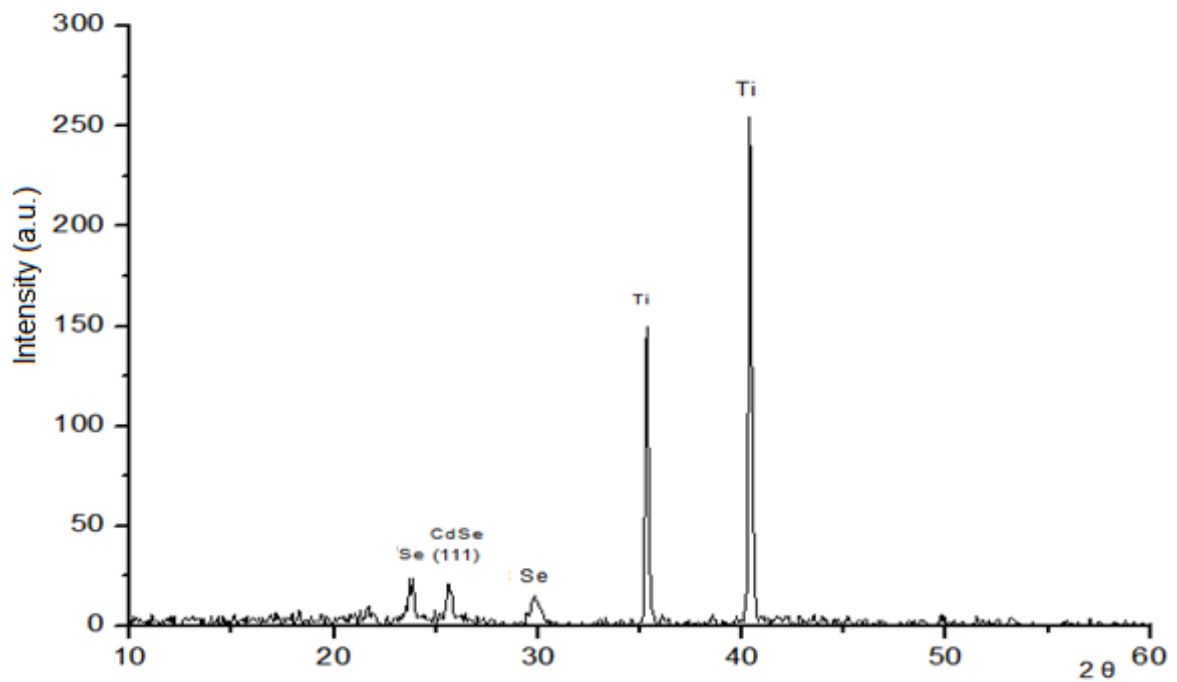
Σχήμα 2Ref.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2Ref

Element	Wt %	At %
Cd (L)	27.63	9.34
Se (L)	23.25	11.19
C (K)	-	-
Ti (K)	17.92	14.21
Fe (K)	-	-
O (K)	23.77	56.46
S (K)	7.43	8.80

Πίνακας 2Ref.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Το ποσοστό τιτανίου είναι σημαντικά πιο μικρό στο δείγμα. Επομένως, το στρώμα αυτό είναι πιο παχύ παρά το γεγονός ότι φαίνεται ακόμα το υπόστρωμα. Η αναλογία Cd - Se είναι αρκετά καλή εδώ πράγμα που κινεί το ενδιαφέρον καθώς το ίδιο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα αυτής της σειράς. Το γεγονός ότι στα υπόλοιπα δείγματα η αναλογία το ποσοστό σεληνίου ήταν σημαντικά μεγαλύτερο μπορεί να επηρεάζεται και από τις οργανικές ουσίες. Εμφανίζεται και σ' αυτό το δείγμα αναφοράς υψηλό ποσοστό O και S.

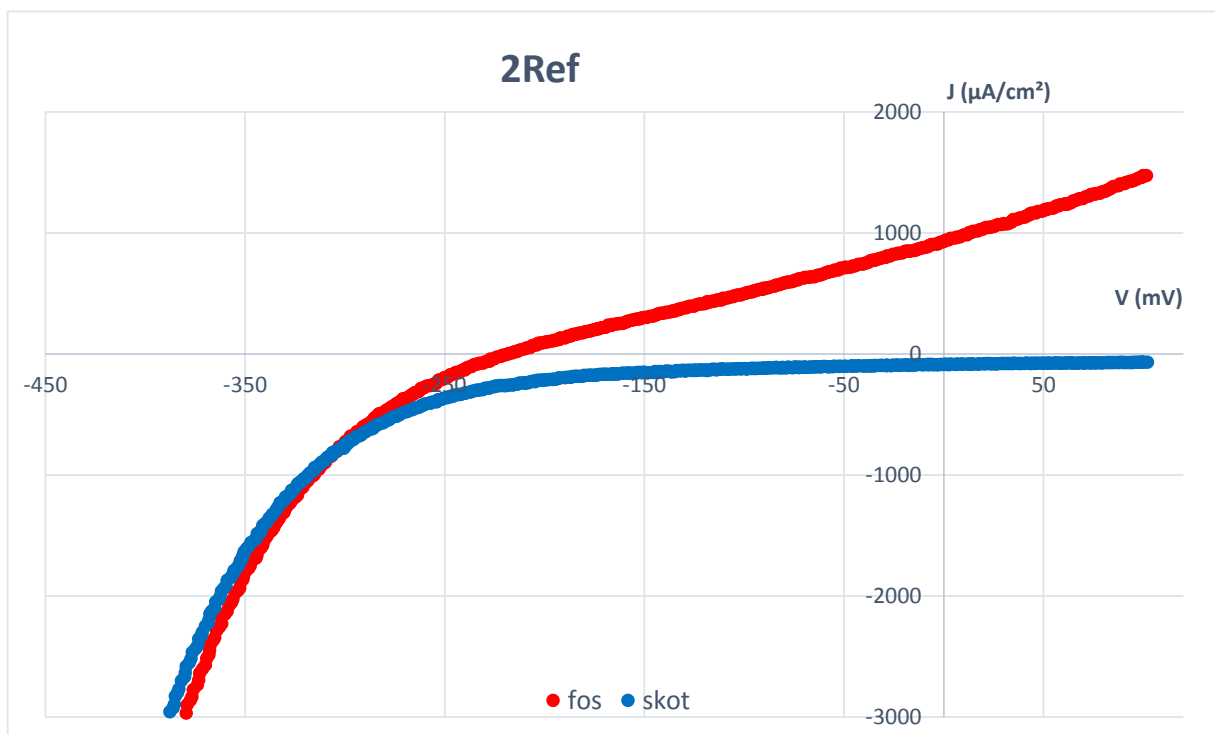
## XRD



Σχήμα 2Ref.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 2Ref

Εμφανίζεται καθαρά η κορυφή του CdSe κυβικής δομής.

## PEC

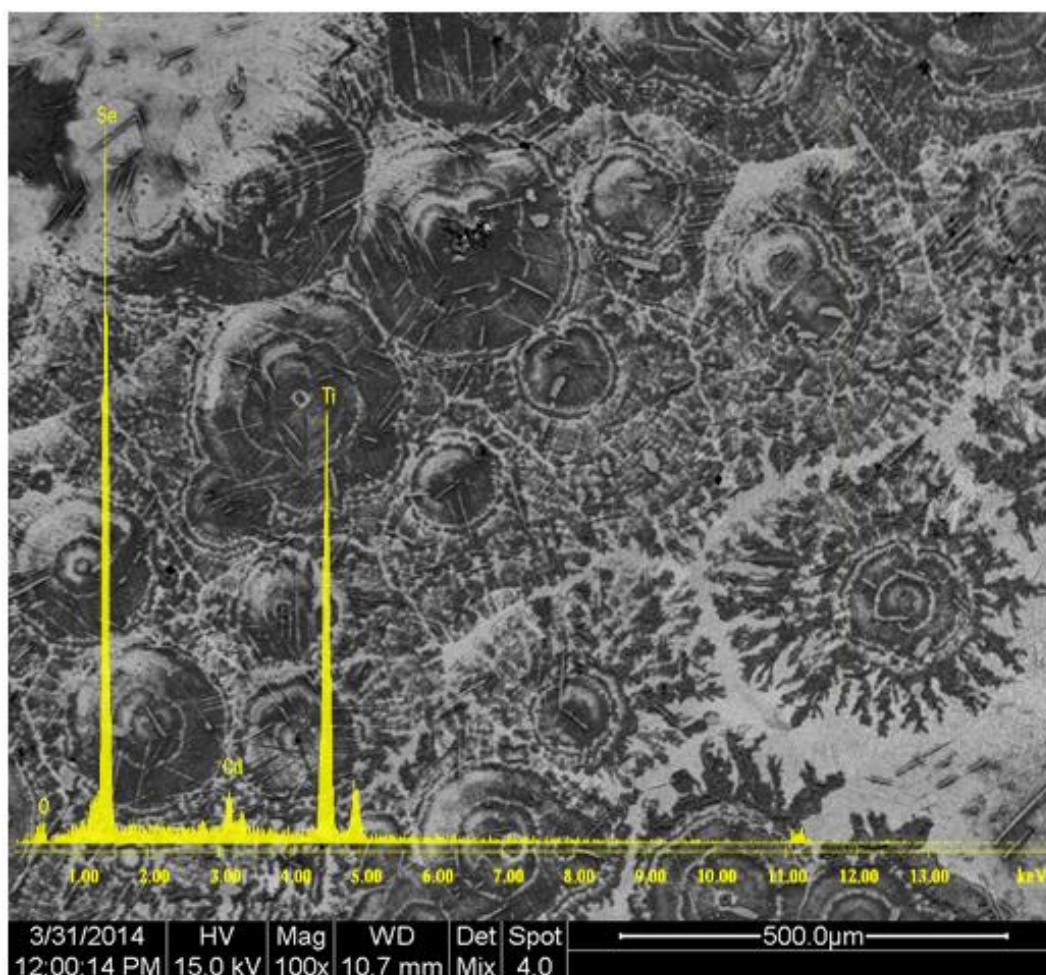


Σχήμα 2Ref.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
927,29	-218,67	0,25174	0,051044

*Πίνακας 2Ref.2. Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης*

Στο δείγμα αυτό παρατηρούνται τοπικά πολύ μεγάλα συσσωματώματα με τη μορφή κουλουριών. Μια σημειακή ανάλυση με EDAX (spot analysis) έδειξε πως αυτά που εμφανίζονται στην παρακάτω μικρογραφία είναι αποθέματα σεληνίου.



*Εικόνα.2Ref.4 Μεγέθυνση x100 (mix)*

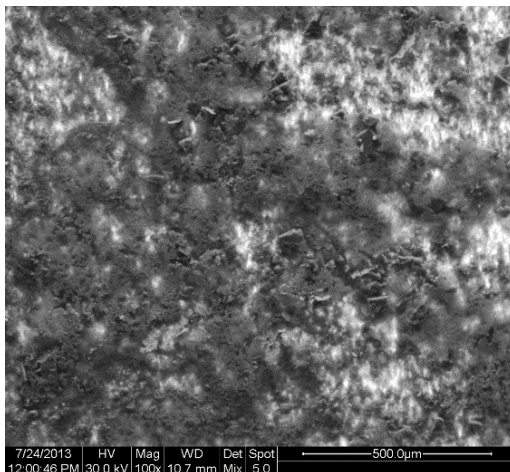


## 5.3. Τρίτη Σειρά Μετρήσεων

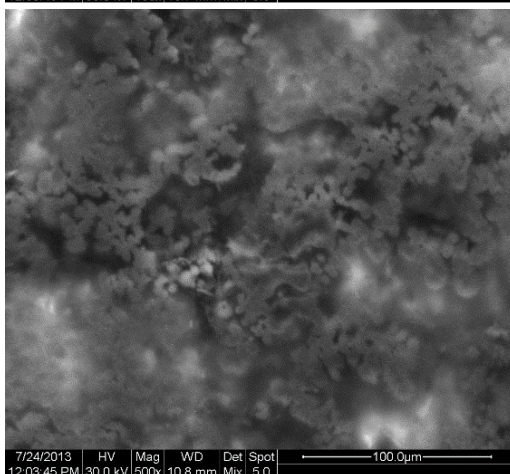
### 5.3.1. Δείγμα 3-A

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	dc (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-0,9	0	0,1	70	105	A

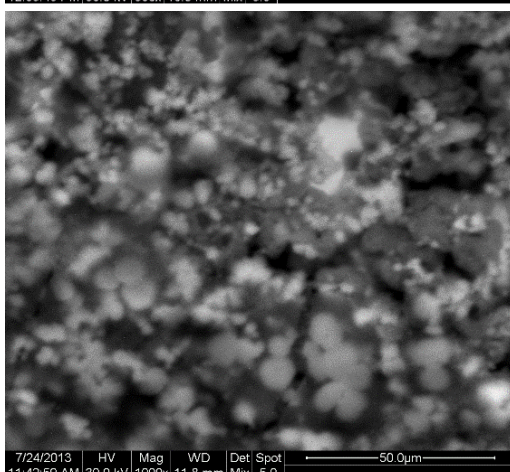
#### SEM



**Εικόνα.3Α.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(mix)



**Εικόνα.3Α.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)

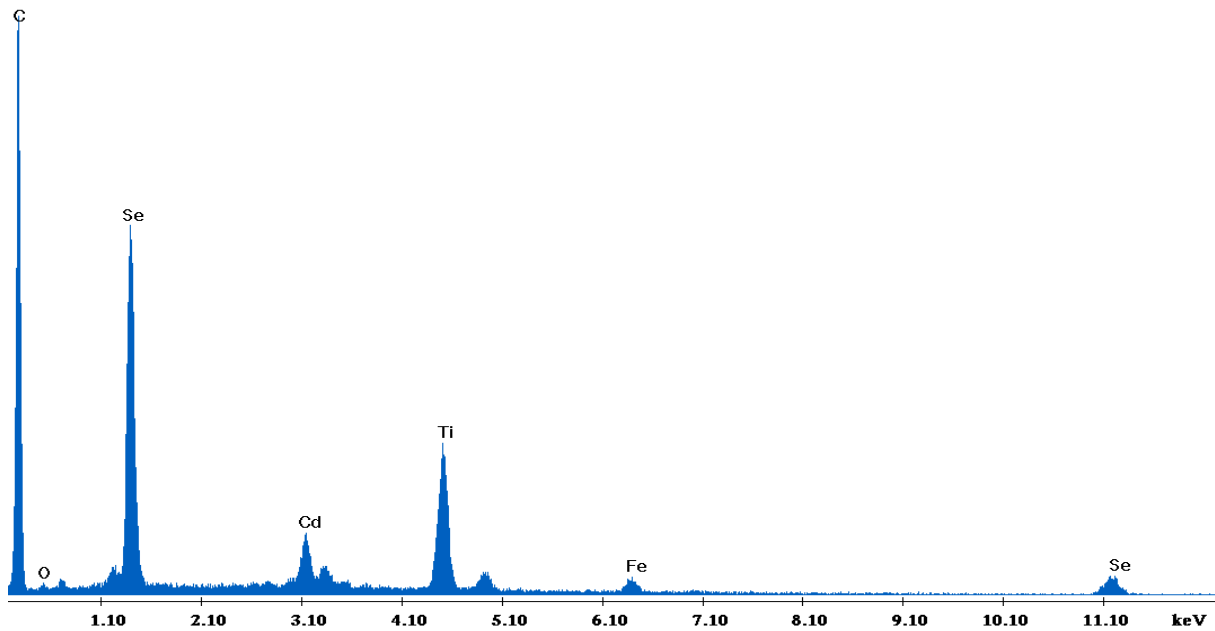


**Εικόνα.3Α.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)



Η επιφάνεια του δείγματος είναι κοκκώδης και παρατηρούνται πιο σκούροι και πιο ανοιχτοί κόκκοι. Τα πιο σκούρα μέρη, κυρίως περιφερειακά, αποκαλύπτουν την ύπαρξη άνθρακα ενώ τα πιο ανοιχτά, κεντρικά, αντιστοιχούν στο σεληνιούχο κάδμιο. Παρά τη χρήση παλμικού ρεύματος το στρώμα στις μικρογραφίες αυτές φαίνεται να είναι πιο παχύ από την προηγούμενη σειρά. Βέβαια δεν έχουμε τις ίδιες συνθήκες επιβαλλόμενης τάσης και πιθανόν αυτές να είναι πιο ευνοϊκές.

#### EDAX



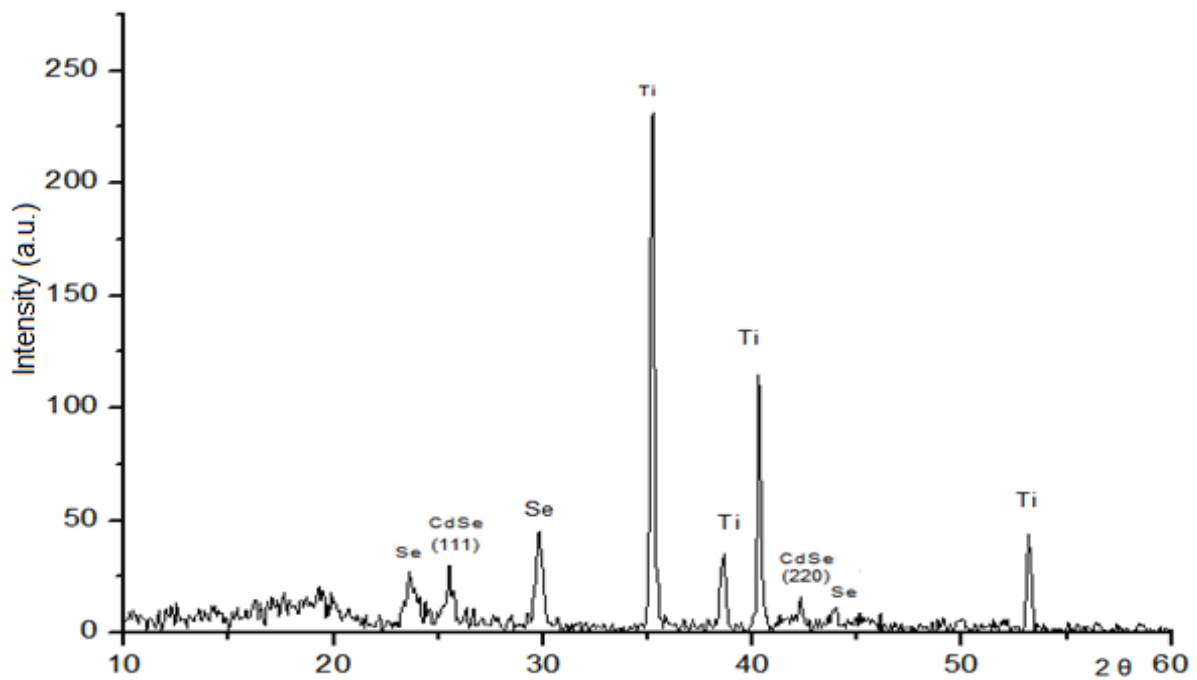
**Σχήμα 3Α.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3Α

Element	Wt %	At %
Cd (L)	6.00	0.92
Se (K)	18.02	3.92
C (K)	62.77	89.85
Ti (K)	10.44	3.75
Fe (K)	1.85	0.57
O (K)	0.92	0.99

**Πίνακας 3Α.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Όπως φαίνεται από την ανάλυση, το ποσοστό Ti είναι σε χαμηλότερα επίπεδα αν και εξακολουθεί να εμφανίζεται. Παρατηρείται επίσης πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

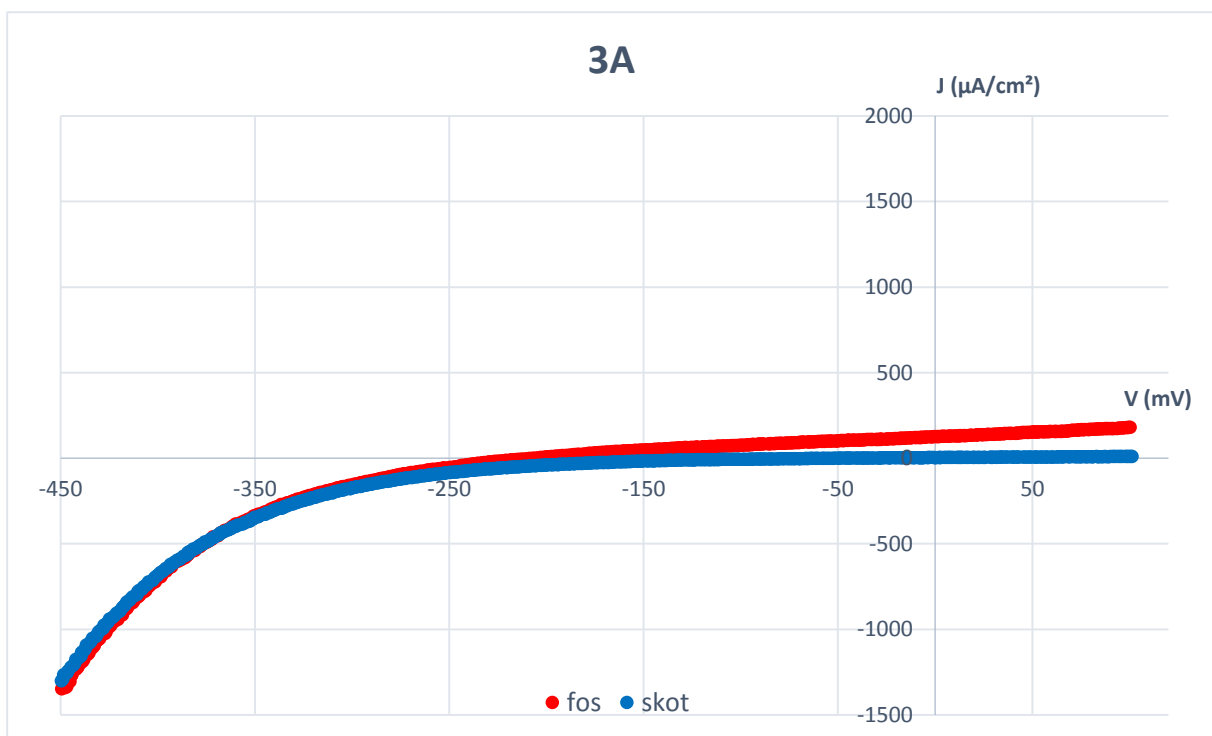
## XRD



Σχήμα 3A.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 3A

Η δομή του σεληνιούχου καδμίου είναι και πάλι καθαρά κυβική. Εμφανίζεται ωστόσο μια σειρά κορυφών κάτω από  $20^\circ$  που ίσως οφείλονται στο θόρυβο του οργάνου κατά τη μέτρηση ή λόγω του μεγάλου ποσοστού άνθρακα.

## PEC



Σχήμα 3A.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

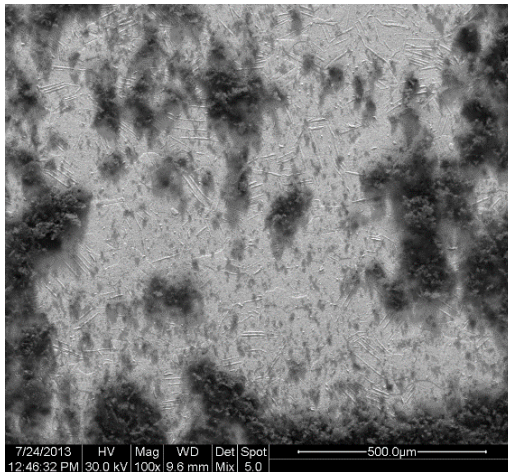
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
124,96	--205,34	<b>0,34790</b>	<b>0,008927</b>

**Πίνακας 3Α.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

### 5.3.2. Δείγμα 3-B

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-0,9	0	0,1	70	105	B

#### SEM



**Εικόνα.3B.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση  $\times 100$   
(mix)



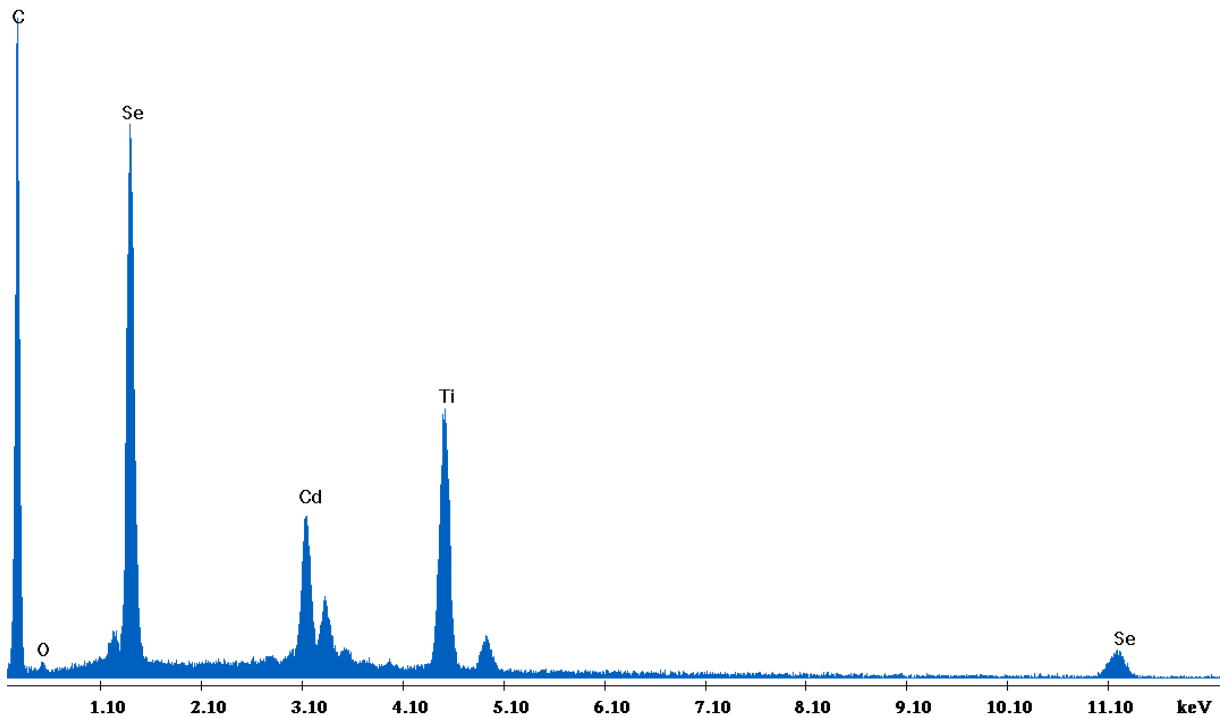
**Εικόνα.3B.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση  $\times 500$   
(mix)



**Εικόνα.3B.3**  
Μεγέθυνση  $\times 1000$   
(mix)

Παρατηρούνται οι ίδιες πλάκες στην επιφάνεια του δείγματος με τα δείγματα της δεύτερης σειράς και επιπλέον πολλές ραβδώσεις.

#### EDAX



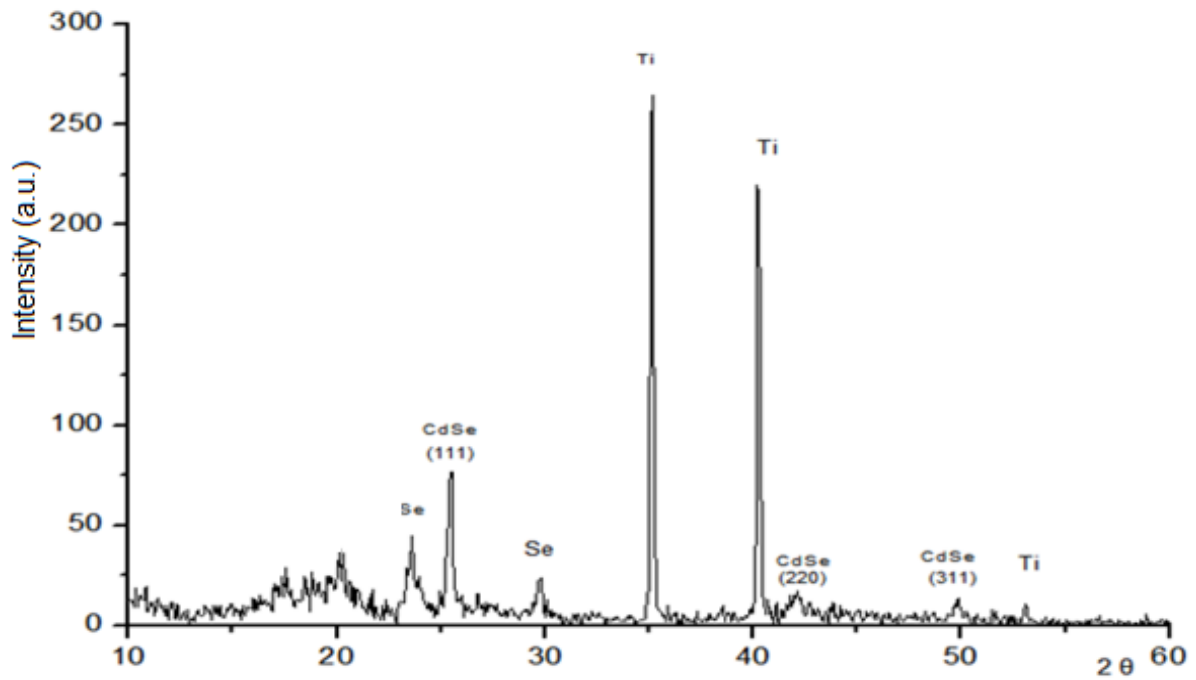
**Σχήμα 3B.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3B

Element	Wt %	At %
Cd (L)	12.51	2.19
Se (K)	19.95	4.97
C (K)	52.20	85.46
Ti (K)	14.03	5.76
Fe (K)	0	0
O (K)	1.32	1.62

**Πίνακας 3B.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Εμφανίζεται και στο δείγμα αυτό πολύ μεγάλο ποσοστό άνθρακα στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ προστέθηκε η ίδια ποσότητα με τις προηγούμενες σειρές.

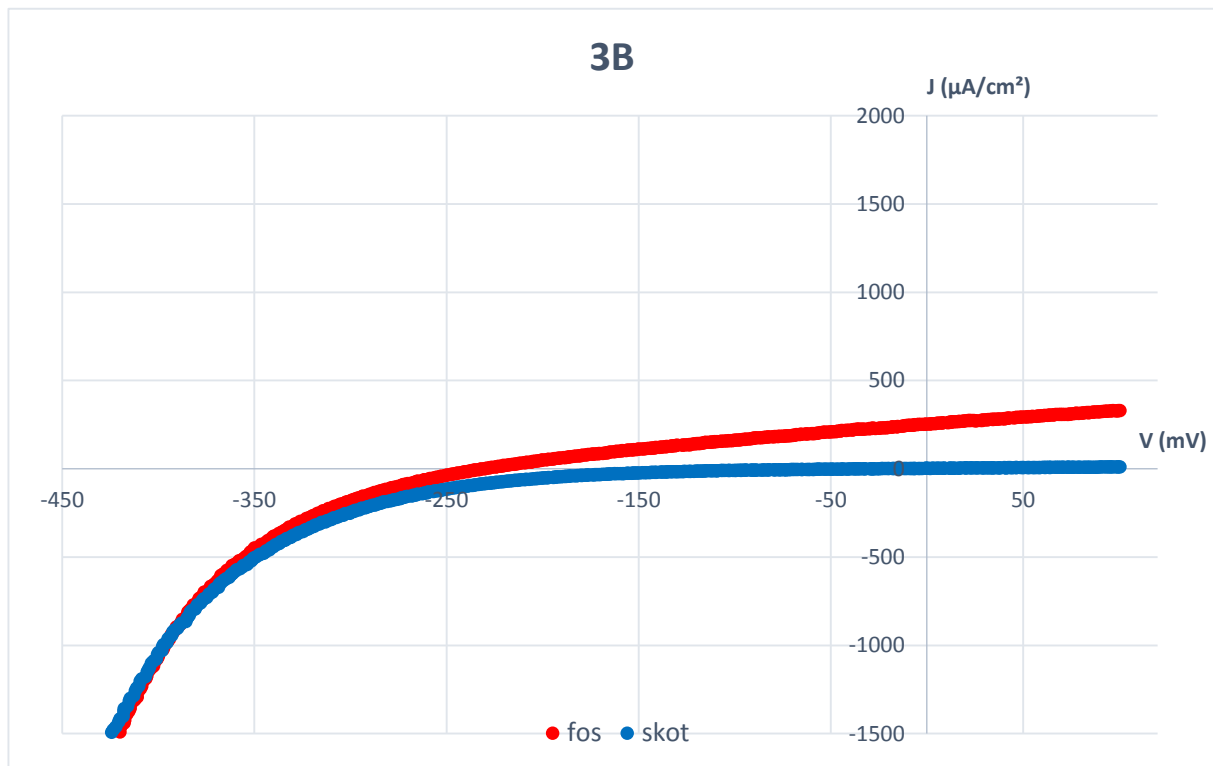
## XRD



Σχήμα 3B.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 3B

Το σεληνιούχο κάδμιο στο δείγμα αυτό έχει καθαρά κυβική δομή ενώ εμφανίζονται πάλι μερικές άγνωστες κορυφές στα 17° και 20° οι οποίες οφείλονται πιθανόν στην οργανική ουσία.

## PEC



Σχήμα 3B.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

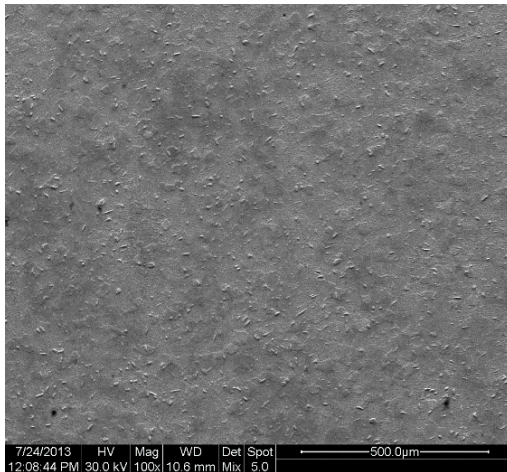
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
290,96	-237,67	<b>0,34467</b>	<b>0,023834</b>

**Πίνακας 3B.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

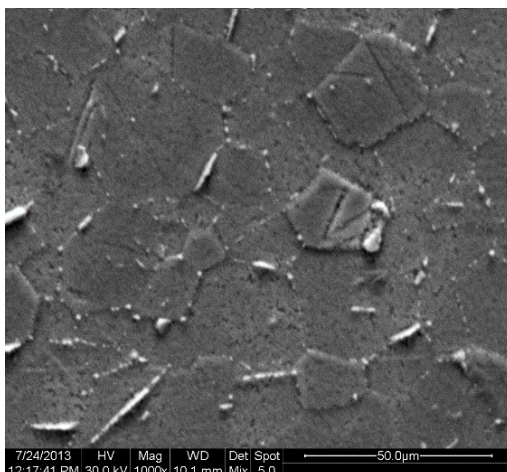
### 5.3.3. Δείγμα 3-C

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-0,9	0	0,1	70	105	C

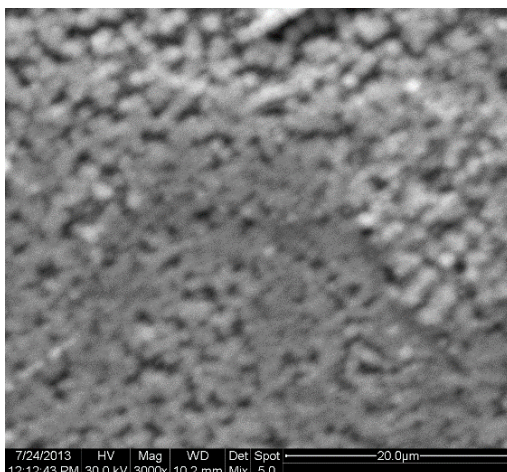
#### SEM



**Εικόνα.3C.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση  $\times 100$   
(mix)



**Εικόνα.3C.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση  $\times 1000$   
(mix)

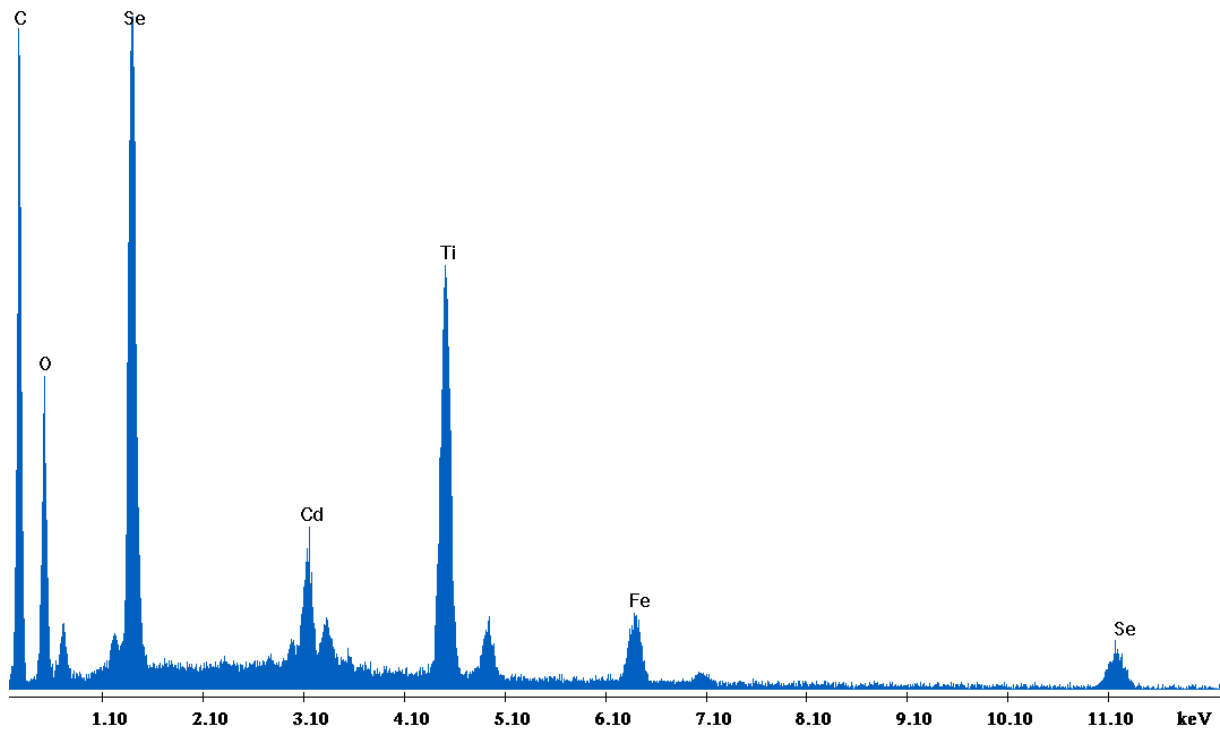


**Εικόνα.3C.3**  
Μεγέθυνση  $\times 3000$   
(mix)



Παρατηρούνται οι ίδιες πλάκες στην επιφάνεια του δείγματος με τα δείγματα της δεύτερης σειράς.

EDAX

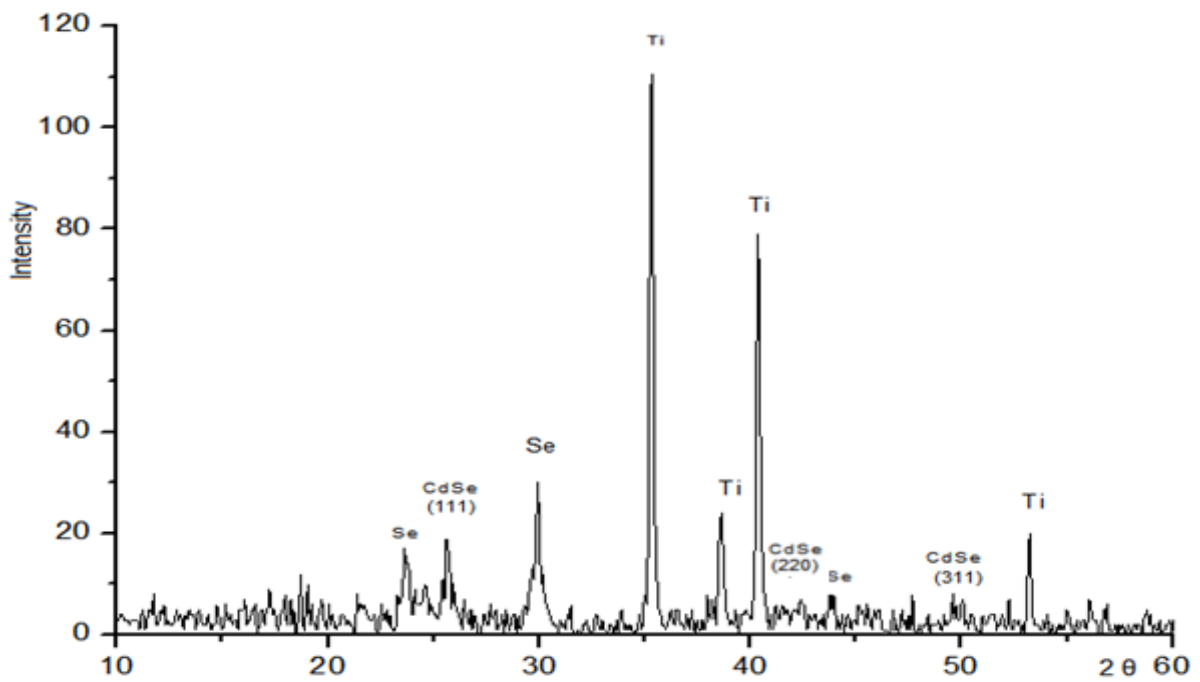


*Σχήμα 3C.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3C*

Element	Wt %	At %
Cd (L)	6.55	1.17
Se (K)	18.32	4.67
C (K)	36.40	60.95
Ti (K)	13.83	5.80
Fe (K)	4.34	1.56
O (K)	20.56	25.84

*Πίνακας 3C.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %*

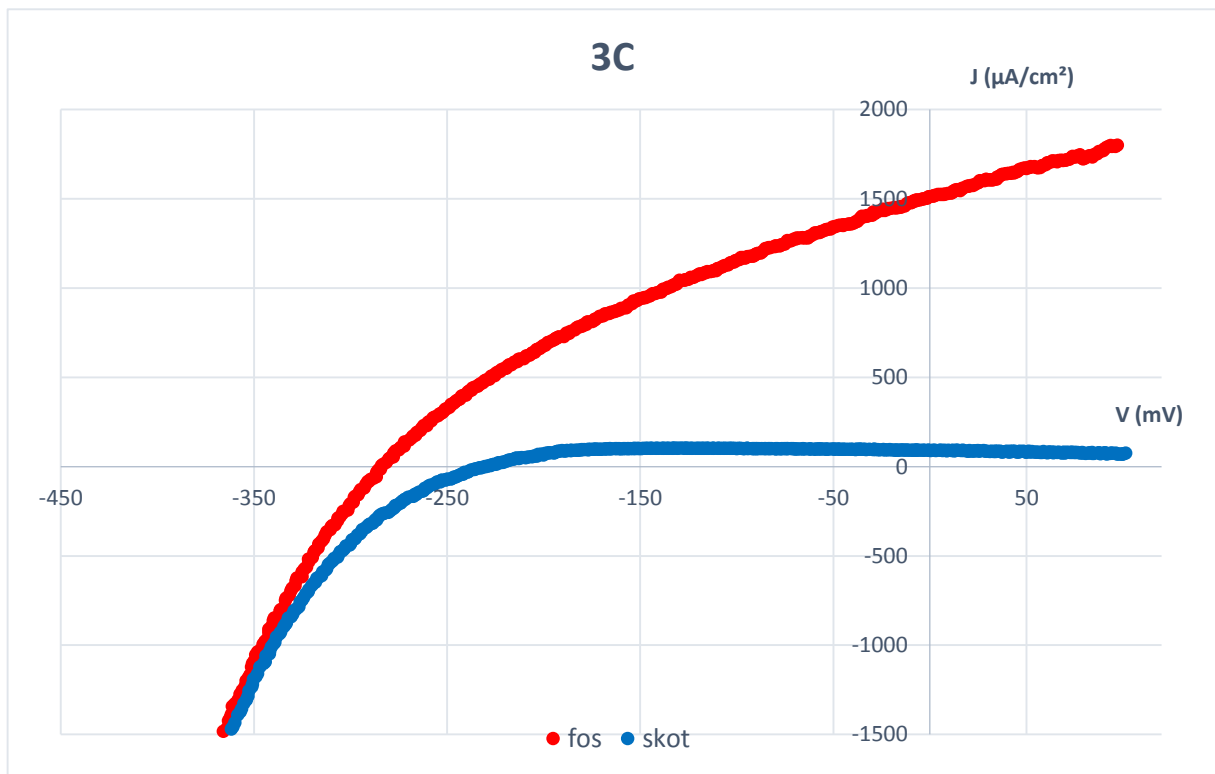
## XRD



Σχήμα 3C.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 3C

Παρά την εμφανή κυβική δομή του CdSe εμφανίζονται και μερικές μη αναγνωρίσιμες κορυφές αρκετά μικρές και μπορεί να υποδηλώνουν την ύπαρξη και μιας εξαγωνικής δομής.

## PEC



Σχήμα 3C.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

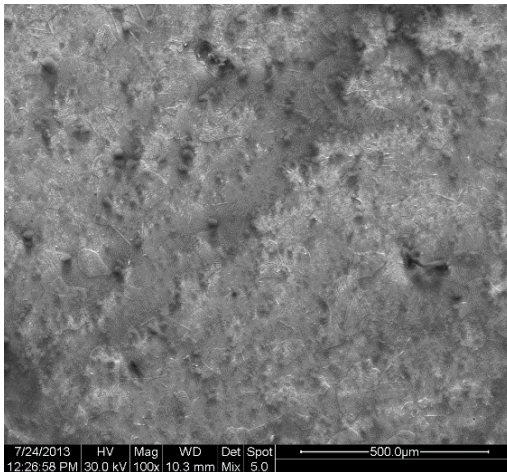
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
1512,79	-283,93	<b>0,33527</b>	<b>0,14401</b>

**Πίνακας 3C.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

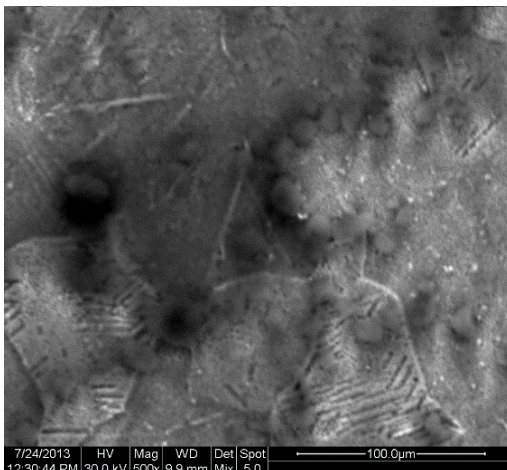
### 5.3.4. Δείγμα 3-D

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα $\nu$ (Hz)	$dc$ (%)	Χρόνος απόθεσης $t$ (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-0,9	0	0,1	70	105	D

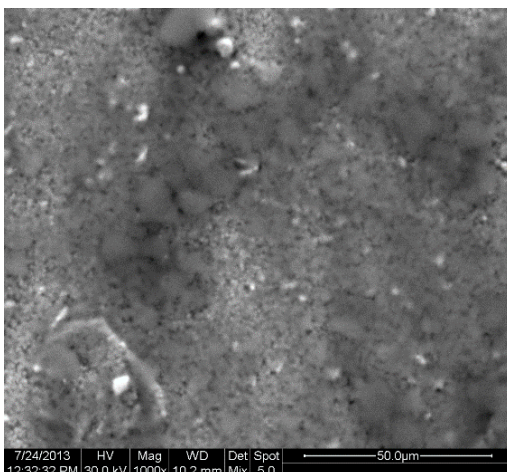
#### SEM



**Εικόνα.3D.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση  $\times 100$   
(mix)



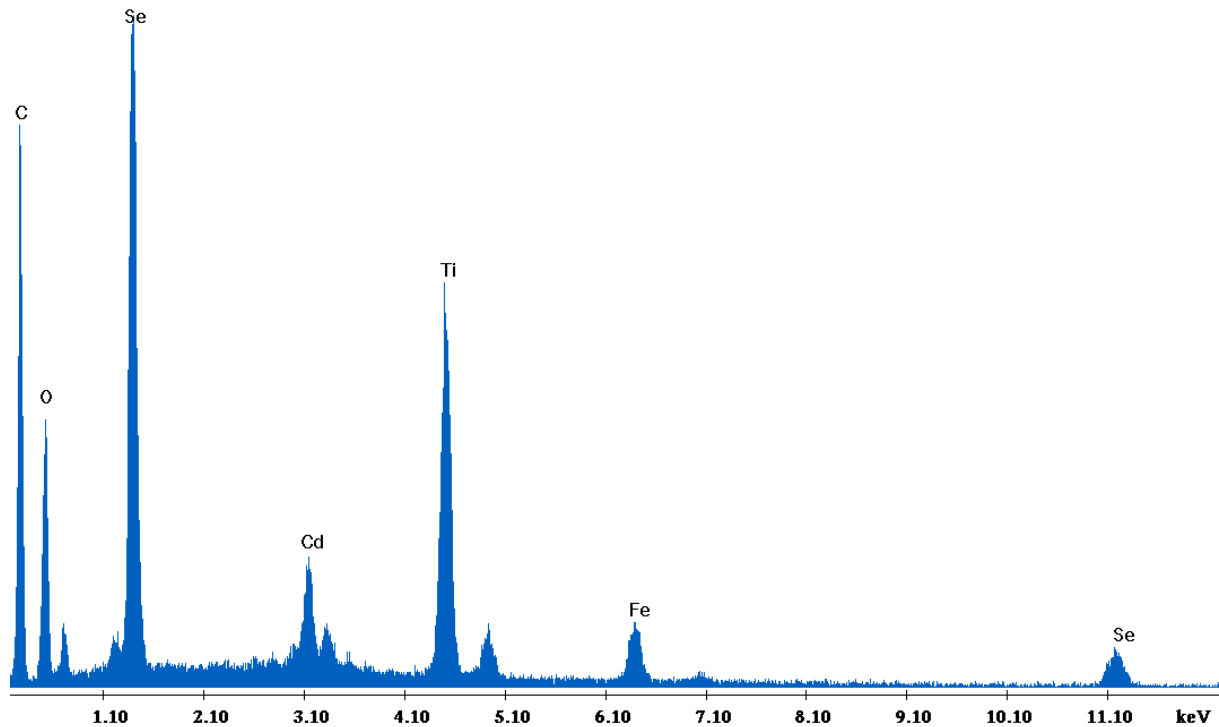
**Εικόνα.3D.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση  $\times 500$   
(mix)



**Εικόνα.3D.3**  
Μεγέθυνση  $\times 1000$   
(mix)

Παρατηρούνται πλάκες στην επιφάνεια του δείγματος όπως και στα προηγούμενα δείγματα αλλά οι μικρογραφίες δεν είναι καθαρές.

### EDAX



**Σχήμα 3D.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3D

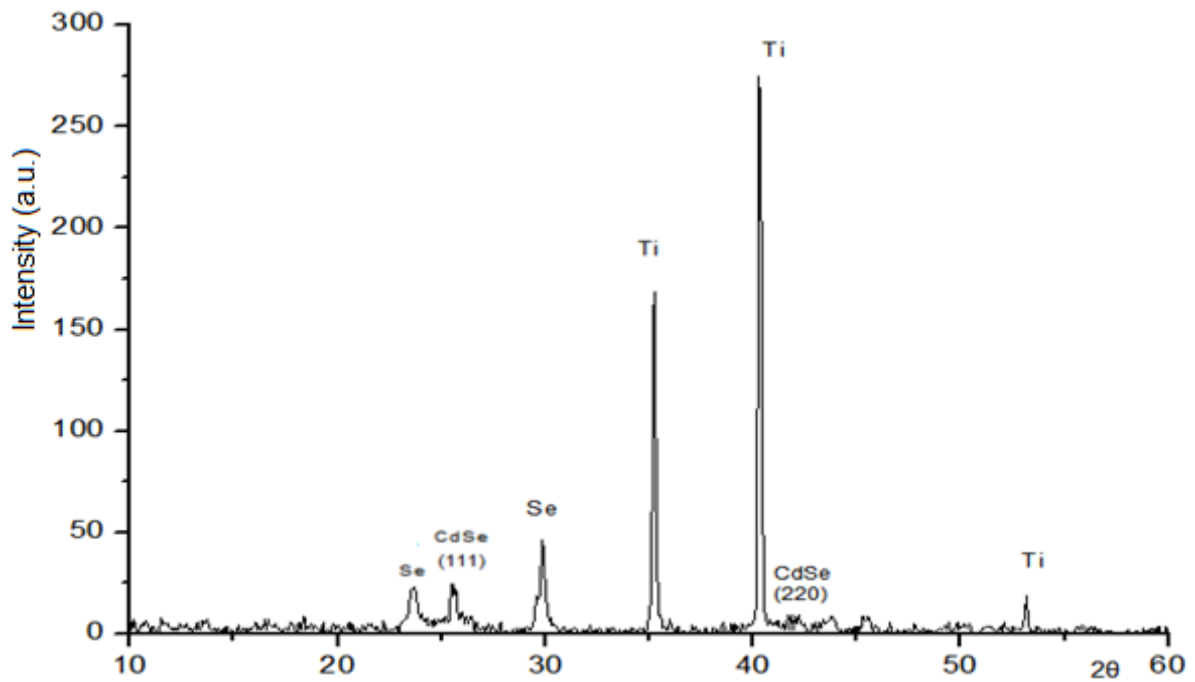
Element	Wt %	At %
Cd (L)	6.47	1.17
Se (K)	19.32	4.98
C (K)	35.24	59.69
Ti (K)	13.85	5.88
Fe (K)	4.04	1.47
O (K)	21.09	26.81

**Πίνακας 3D.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Όπως όλα τα δείγματα αυτής της σειράς, παρατηρείται μια αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Μεγάλο είναι επίσης και το ποσοστό O, ενώ έχει αποθεθεί αναλογικά και περισσότερο σελήνιο απ' ότι κάδμιο.

Να σημειωθεί πως ο άνθρακας τείνει να συσσωρεύεται περιφερειακά του δείγματος και συνεπώς το επίστρωμα είναι πιο παχύ εκεί, ενώ στο κεντρικό σημείο της επιφάνειας η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι σχεδόν μηδενική λόγω της φυγόκεντρης δύναμης κατά την απόθεση του οργανικού στρώματος.

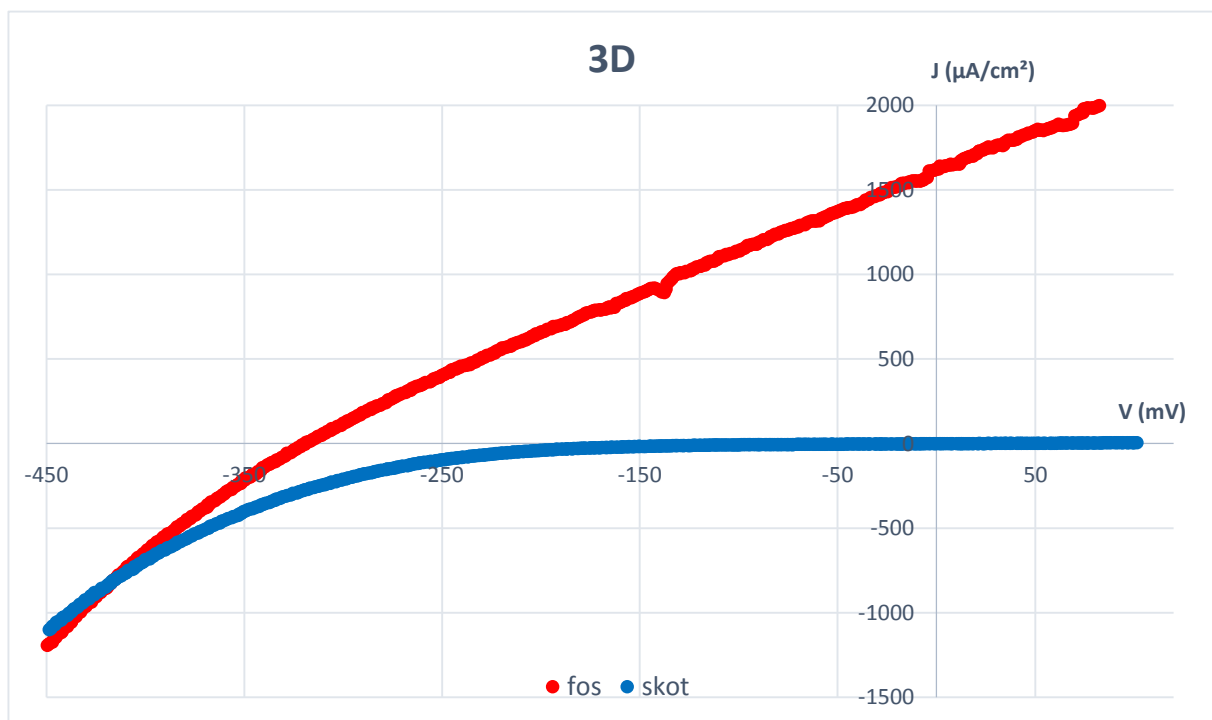
### XRD



Σχήμα 3D.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 3D

Στο δείγμα αυτό φαίνεται καθαρά η κυβική μορφή του CdSe και η δεύτερη κορυφή του. Μεγάλες παραμένουν και οι κορυφές του υποστρώματος.

### PEC



Σχήμα 3D.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

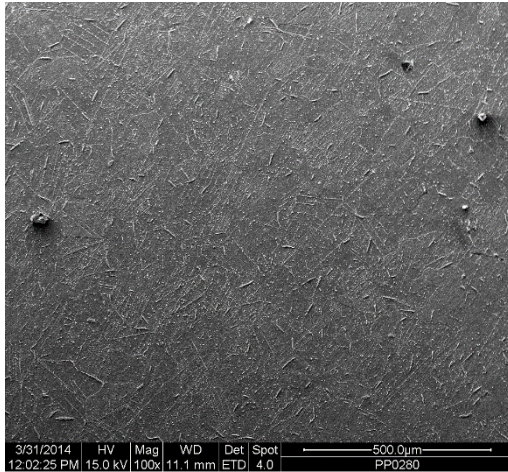
$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
1618,84	-319,32	<b>0,26435</b>	<b>0,13665</b>

**Πίνακας 3D.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

### 5.3.5. Δείγμα 3-Ref

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση (volts)		Συχνότητα ν (Hz)	dc (%)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
	$V_{on}$	$V_{off}$				
PC	-0,9	0	0,1	70	105	-

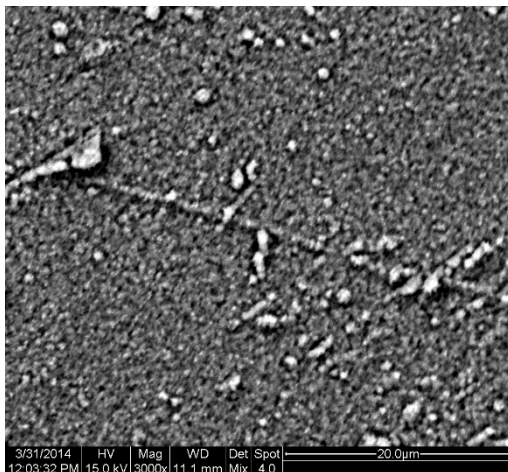
#### SEM



**Εικόνα.3Ref.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(sed)



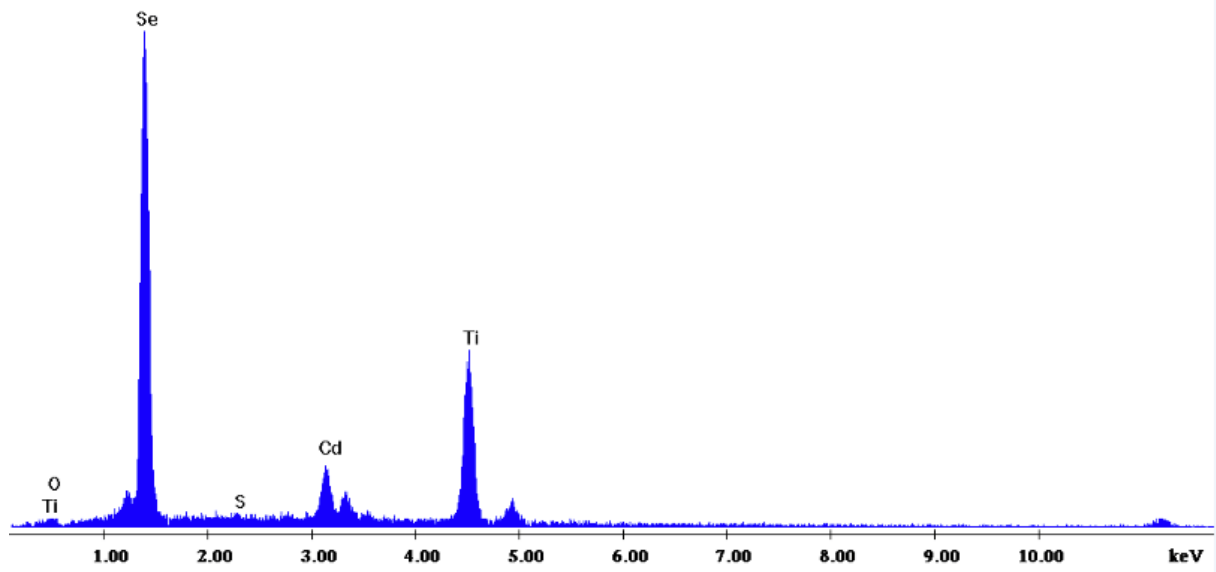
**Εικόνα.3Ref.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.3Ref.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)



## EDAX

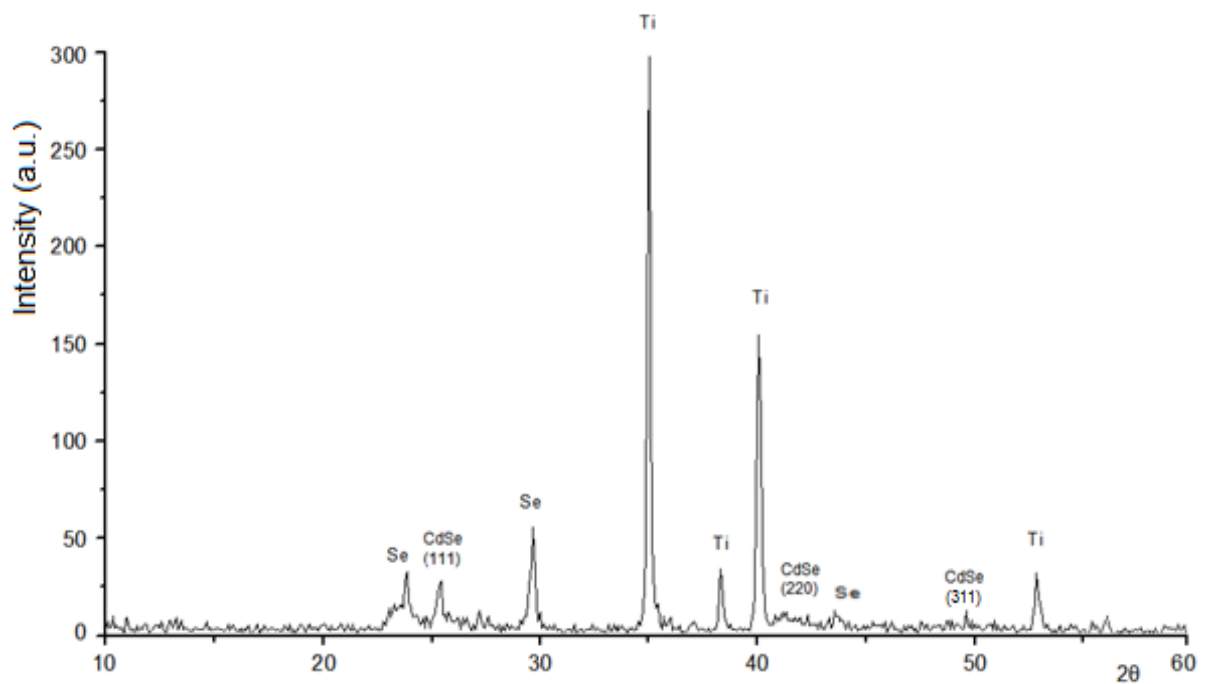


Σχήμα 3Ref.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3Ref

Element	Wt %	At %
Cd (L)	14.35	8.17
Se (L)	53.56	43.42
C (K)	-	-
Ti (K)	29.78	39.79
Fe (K)	-	-
O (K)	1.99	7.98
S (K)	0.32	0.63

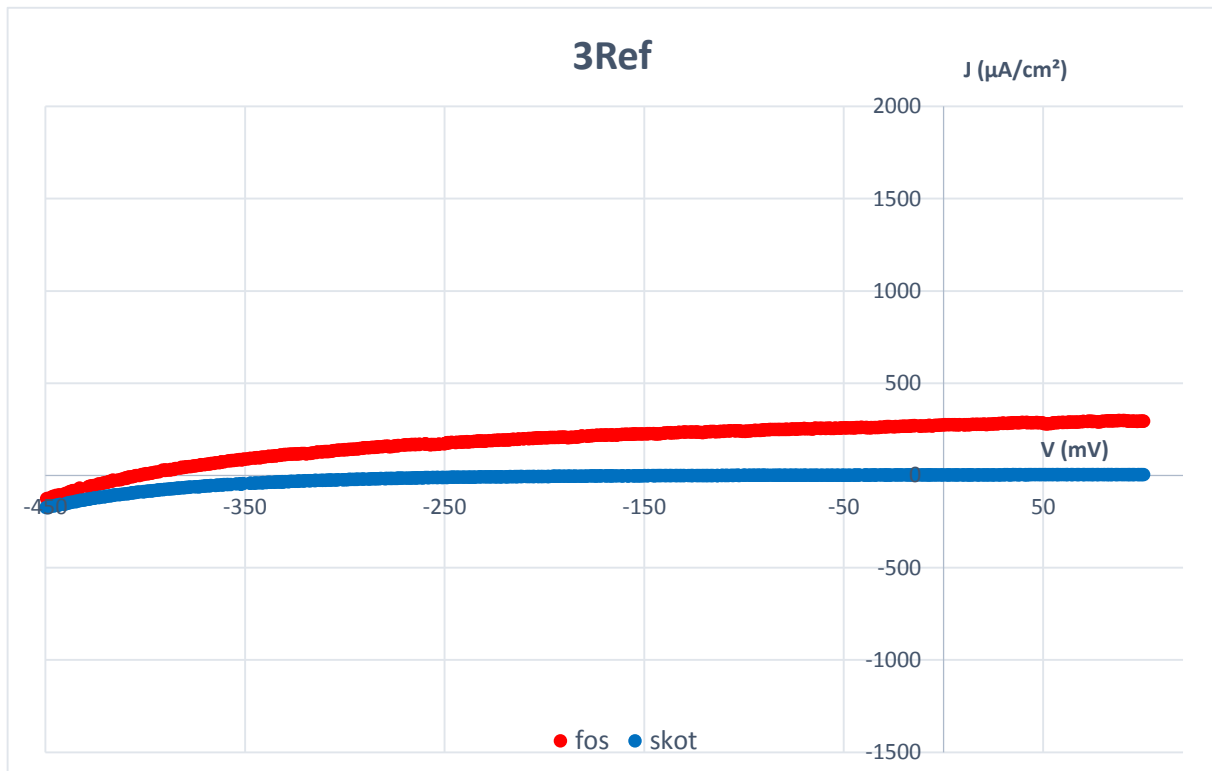
Πίνακας 3Ref.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

### XRD



Σχήμα 3Ref.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 3Ref

### PEC

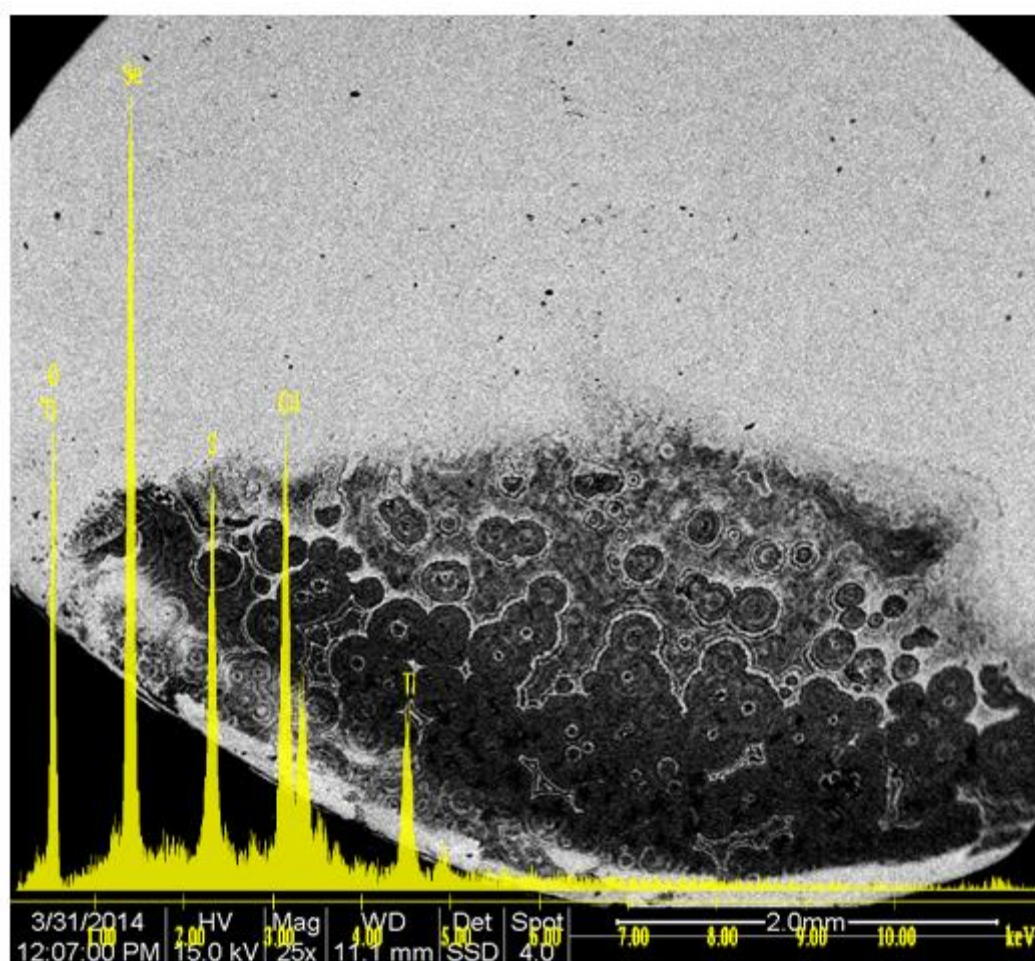


Σχήμα 3Ref.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000W/m^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
274,58	-404,50	0,40317	0,044779

*Πίνακας 3Ref.2. Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης*

Στο δείγμα αυτό καθώς όπως και στο δείγμα 2Ref παρατηρούνται τοπικά πολύ μεγάλα συσσωματώματα με τη μορφή κουλουριών. Η σημειακή ανάλυση EDAX έδειξε πως αυτά που εμφανίζονται είναι αποθέματα σεληνίου. Πρέπει να σημειωθεί επίσης η ασυνήθιστη περιεκτικότητα θείου S, η οποία εμφανίζεται. Πιθανώς λόγω της απόθεσης στοιχειακού σεληνίου να μην δεσμεύεται μέρος του καδμίου υπό τη μορφή σεληνιούχου καδμίου αλλά  $\text{CdSO}_4$  εξηγώντας και την αυξημένη ποσότητα θείου. Προφανώς η μορφολογία αυτή εμφανίζεται μονάχα στα δείγματα αναφοράς διότι δεν την καλύπτει κάποια οργανική επίστρωση.

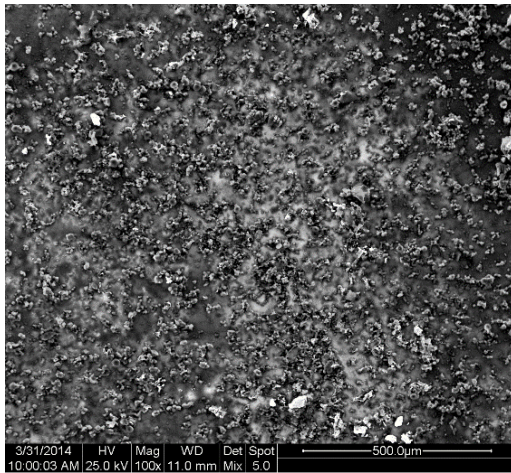


## 5.4. Τέταρτη Σειρά Μετρήσεων

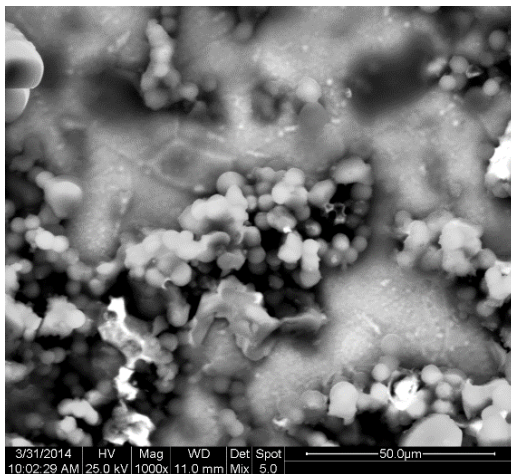
### 5.4.1. Δείγμα 4-A

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	A
DC	-1	10	

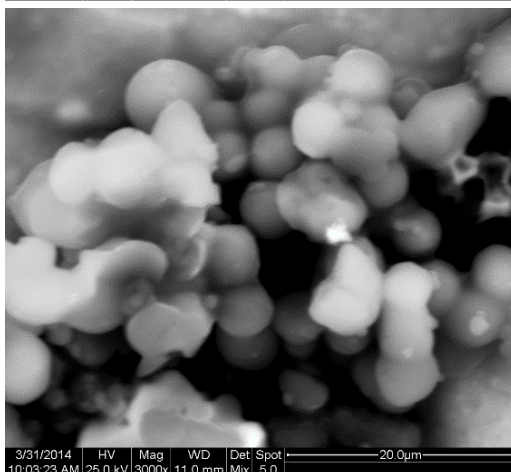
#### SEM



**Εικόνα.4A.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(sed)



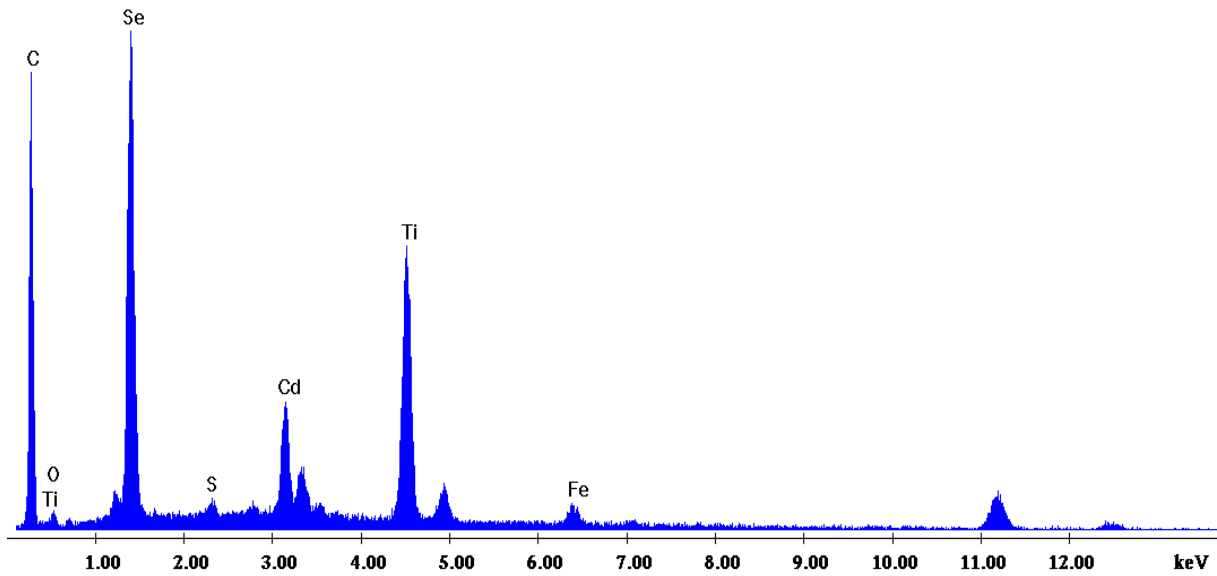
**Εικόνα.4A.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.4A.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

Οι μικρογραφίες είναι αρκετά καθαρές και εμφανίζονται αρκετά διακριτά τα συμπλέγματα κόκκων υπό μορφή σταφυλής, καθώς και τα παρακάτω στρώματα.

### EDAX

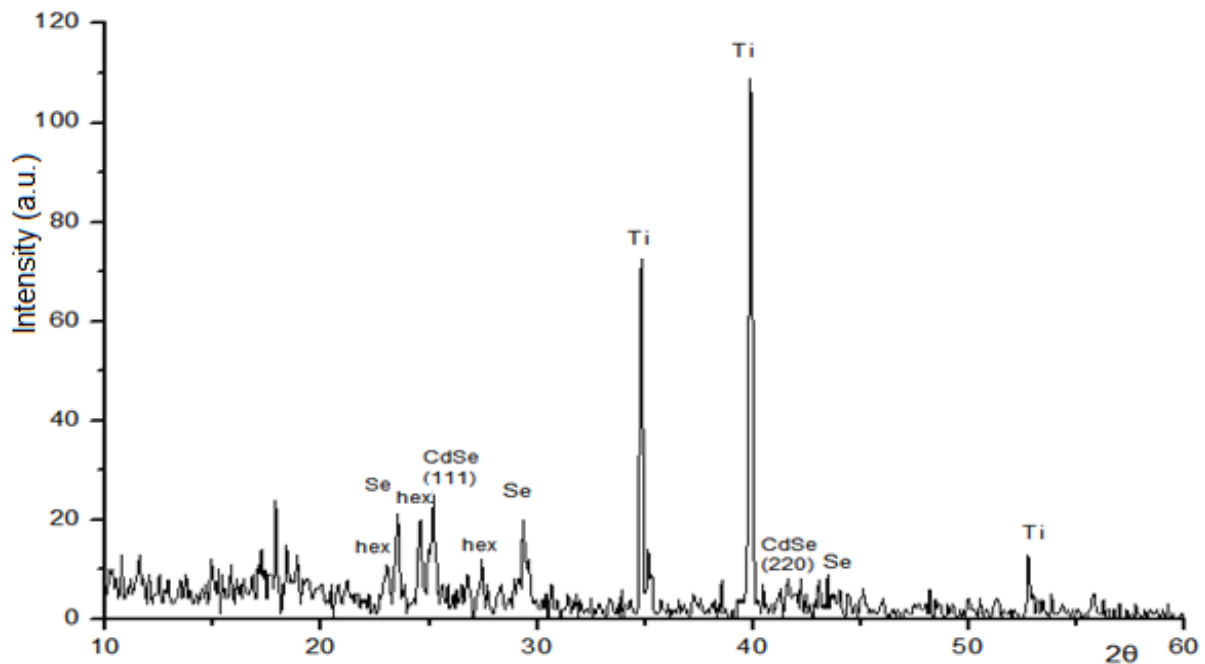


**Σχήμα 4A.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4A

Element	Wt %	At %
Cd (L)	10.09	1.92
Se (L)	24.13	6.53
C (K)	45.42	80.74
Ti (K)	15.86	7.07
Fe (K)	2.10	0.80
O (K)	2.01	2.68

**Πίνακας 4A.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

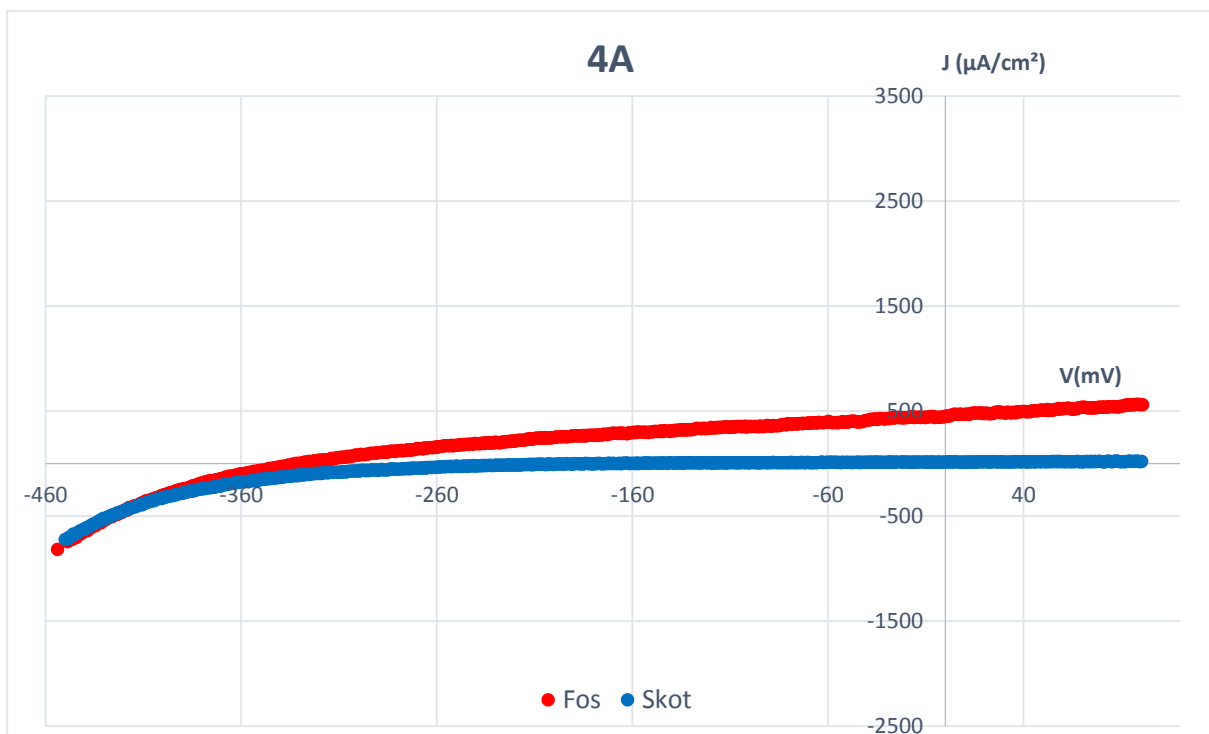
## XRD



Σχήμα 4A.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 4<sup>A</sup>

Από το διάγραμμα φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή της κυβικής μορφής του σεληνιούχου καδμίου αλλά υπάρχουν επίσης και ορισμένες κορυφές οι οποίες μοιάζει να είναι εξαγωνικής δομής. Οι κορυφές αυτές όμως είναι μικρές και δεν εμφανίζονται διακριτά, μπορούμε να πούμε ωστόσο πως το δείγμα αυτό έχει μικτή δομή.

## PEC



Σχήμα 4A.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ (%)
453,10	-331,57	<b>0,34122</b>	<b>0,051264</b>

**Πίνακας 4A.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

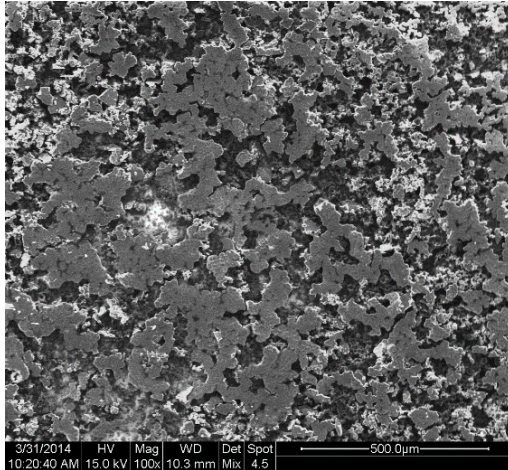
Παρόλο που εμφανίζεται μια μικτή δομή στο δείγμα αυτό παρατηρείται πως η απόδοση δεν μεταβάλλεται πολύ σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα της πρώτης σειράς.



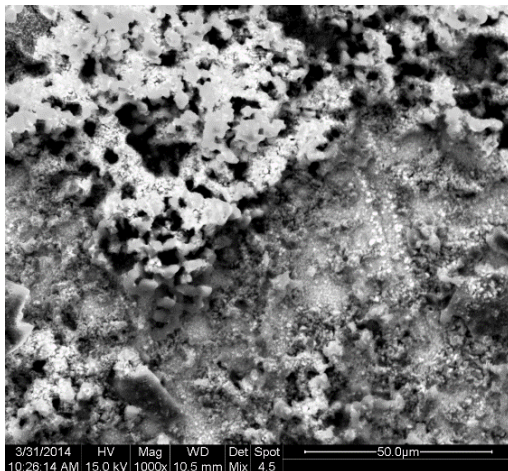
#### 5.4.2. Δείγμα 4-B

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	B
DC	-1	10	

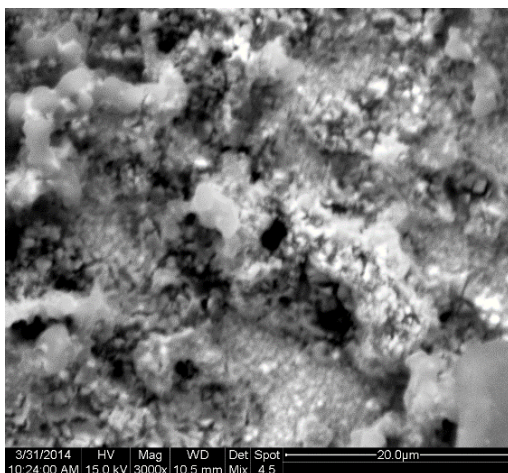
#### SEM



**Εικόνα.4B.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(sed)



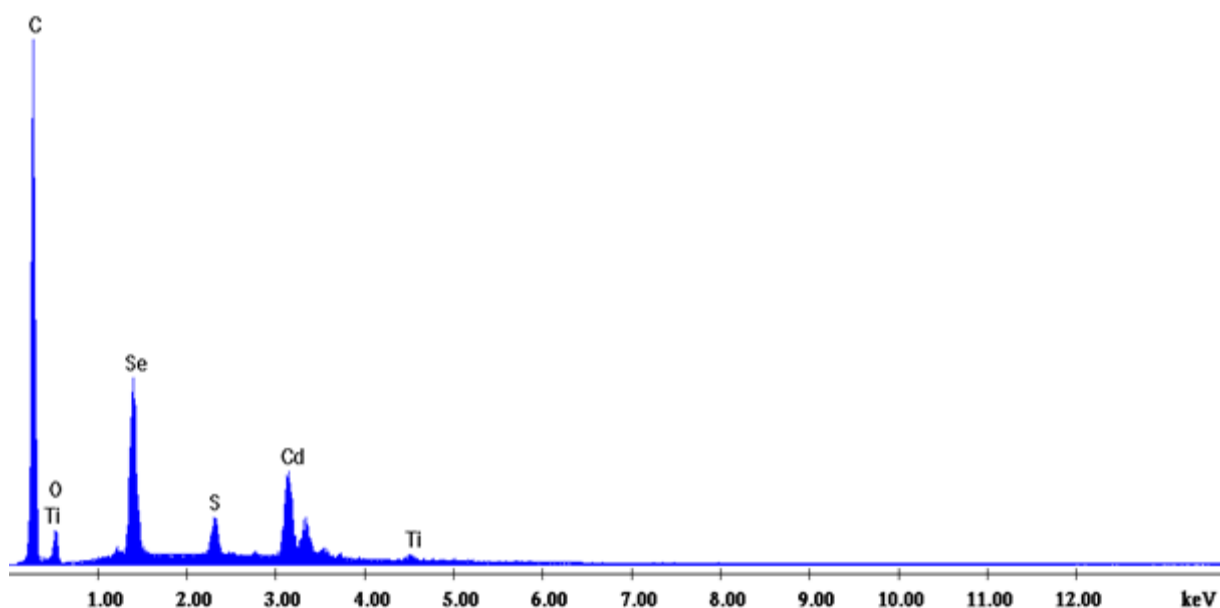
**Εικόνα.4B.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.4B.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)



## EDAX



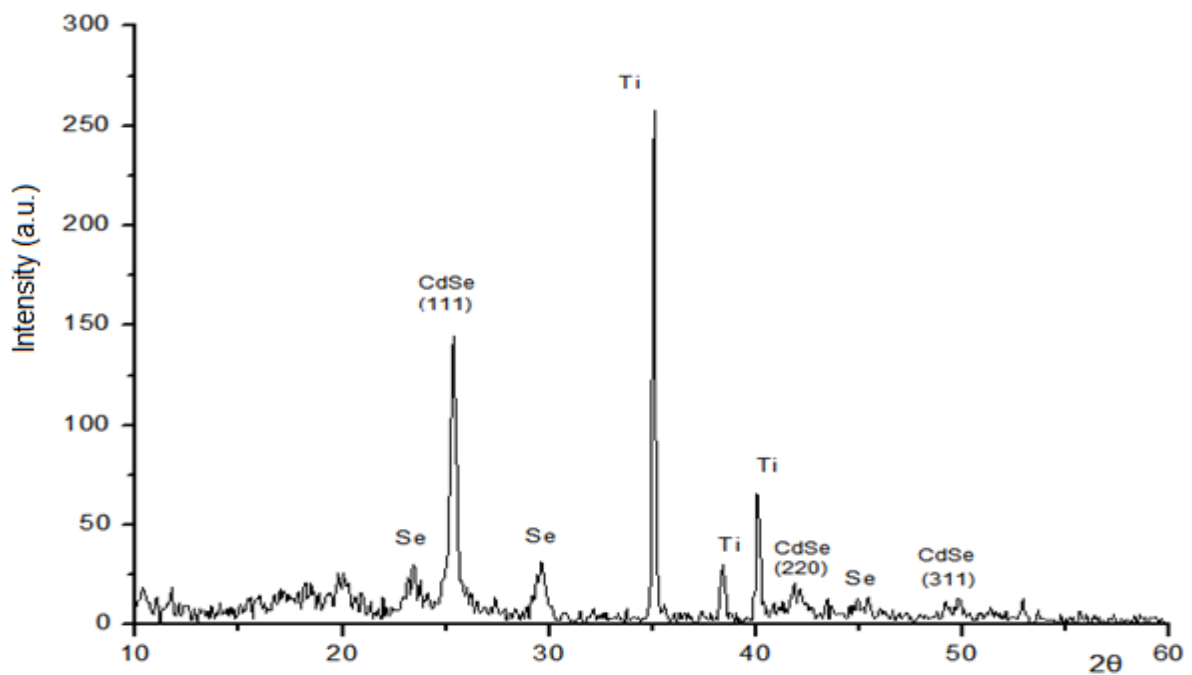
Σχήμα 4B.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4B

Element	Wt %	At %
Cd (L)	19.12	3.10
Se (L)	15.98	3.69
C (K)	55.90	84.94
Ti (K)	0.98	0.37
Fe (K)	-	-
O (K)	5.81	6.63
S (K)	2.21	1.26

Πίνακας 4B.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Το δείγμα έχει πολύ καλή αναλογία Cd – Se αν και χαμηλή, διότι το ποσοστό άνθρακα είναι και πάλι υψηλό. Το υπόστρωμα τιτανίου πάντως, έχει πολύ μικρή τιμή εδώ, πράγμα που σημαίνει πως το στρώμα της επικάλυψης ήταν αρκετά παχύ.

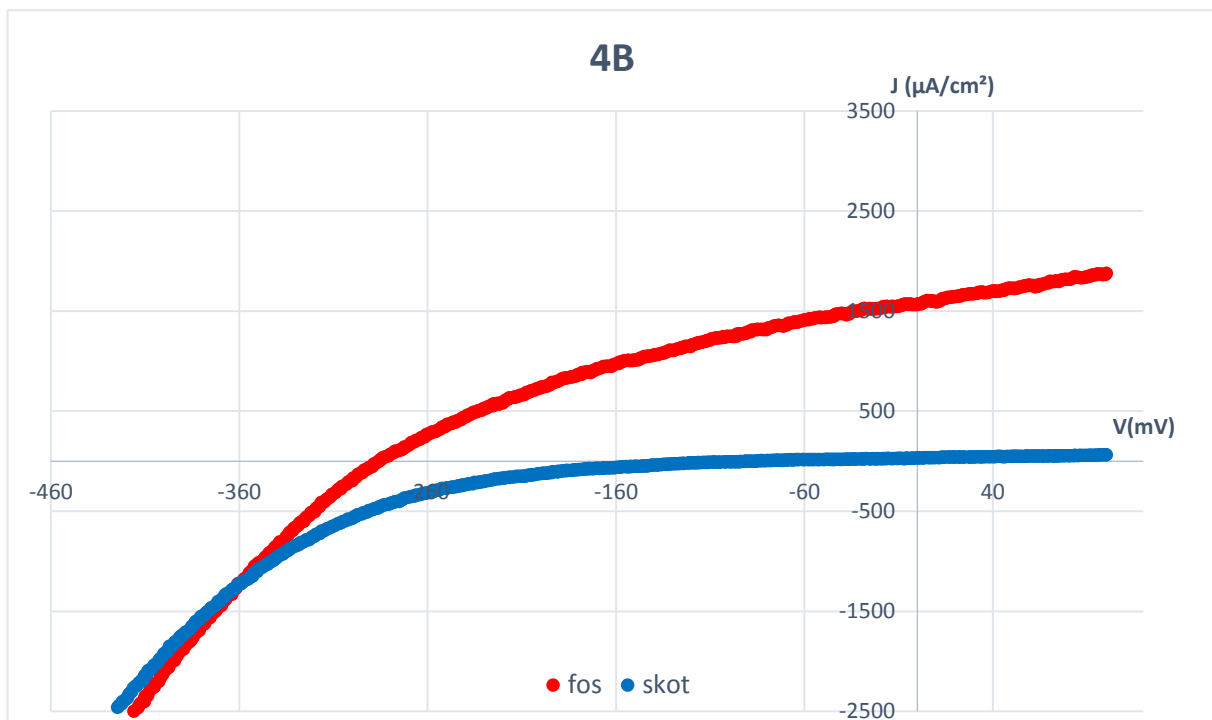
## XRD



Σχήμα 4B.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 4B

Εμφανίζονται χαρακτηριστικά οι τρεις κορυφές του κυβικού σεληνιούχου καδμίου, βέβαια οι κορυφές του τιτανίου παραμένουν πολύ έντονες παρά το μικρό ποσοστό του από την ανάλυση EDAX.

## PEC



Σχήμα 4B.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
1569,20	-285,78	<b>0,35138</b>	<b>0,15757</b>

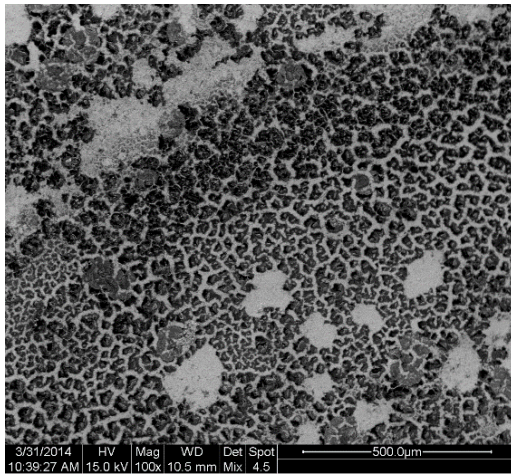
**Πίνακας 4B.2.** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Η απόδοση του δείγματος αυτού έχει εντυπωσιακή αύξηση σε σχέση με το αντίστοιχο 1B, προφανώς λόγω της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Από το διάγραμμα του XRD, ενώ εμφανίζει αρκετά καθαρά κυβική δομή, υπάρχει και μια υπόνοια αρχής μερικών κορυφών εξαγωνικής δομής. Οι κορυφές αυτές όμως είναι πολύ μικρές για να διακριθούν καθαρά στο διάγραμμα, και πιθανόν να χρειάζεται περισσότερη ώρα κατά τη δεύτερη απόθεση και να μην πρόλαβε να σχηματιστεί καλά σε τόσο λίγο χρόνο. Αυτό πάντως θα μπορούσε να εξηγήσει τη δραστική αύξηση της απόδοσης όπως αναμένεται στην περίπτωση εξαγωνικής δομής.

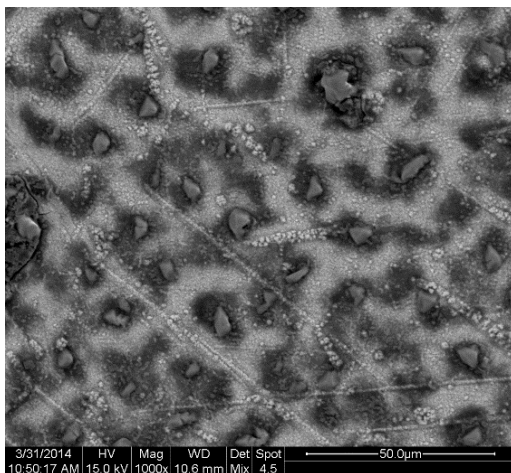
### 5.4.3. Δείγμα 4-C

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	C
DC	-1	10	

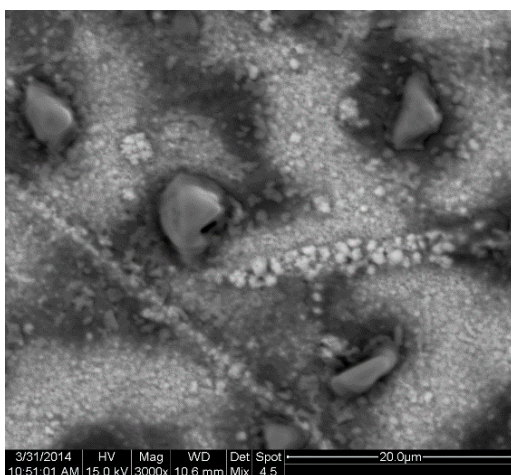
#### SEM



**Εικόνα.4C.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(sed)

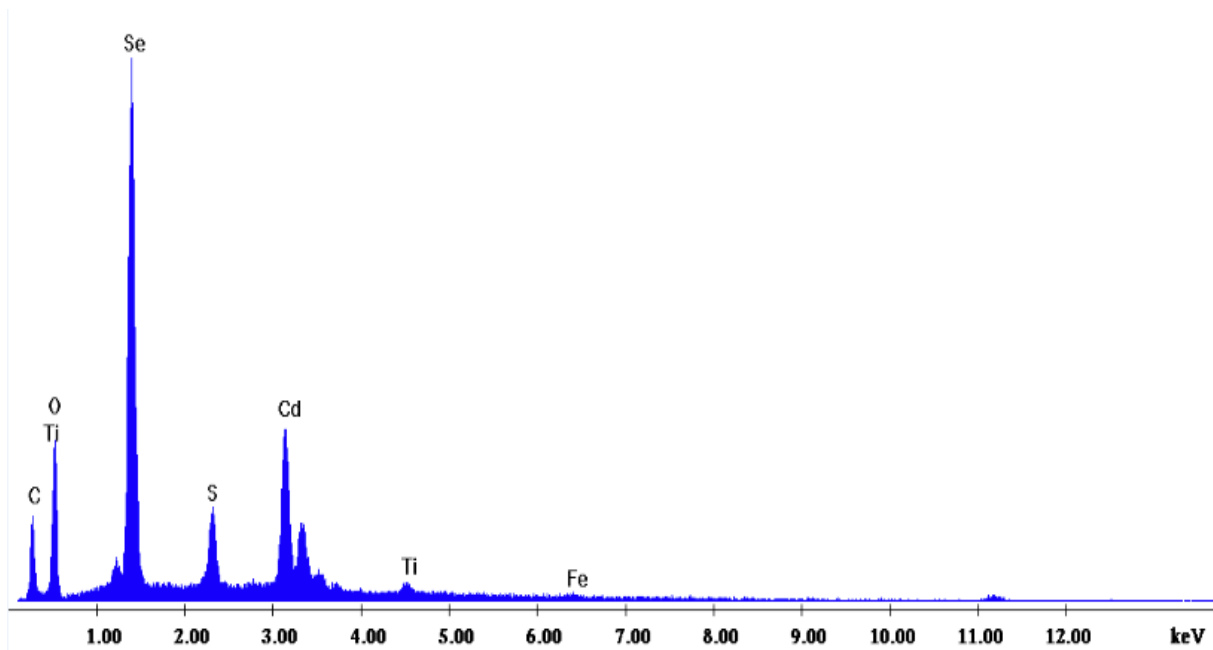


**Εικόνα.4C.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.4C.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

## EDAX



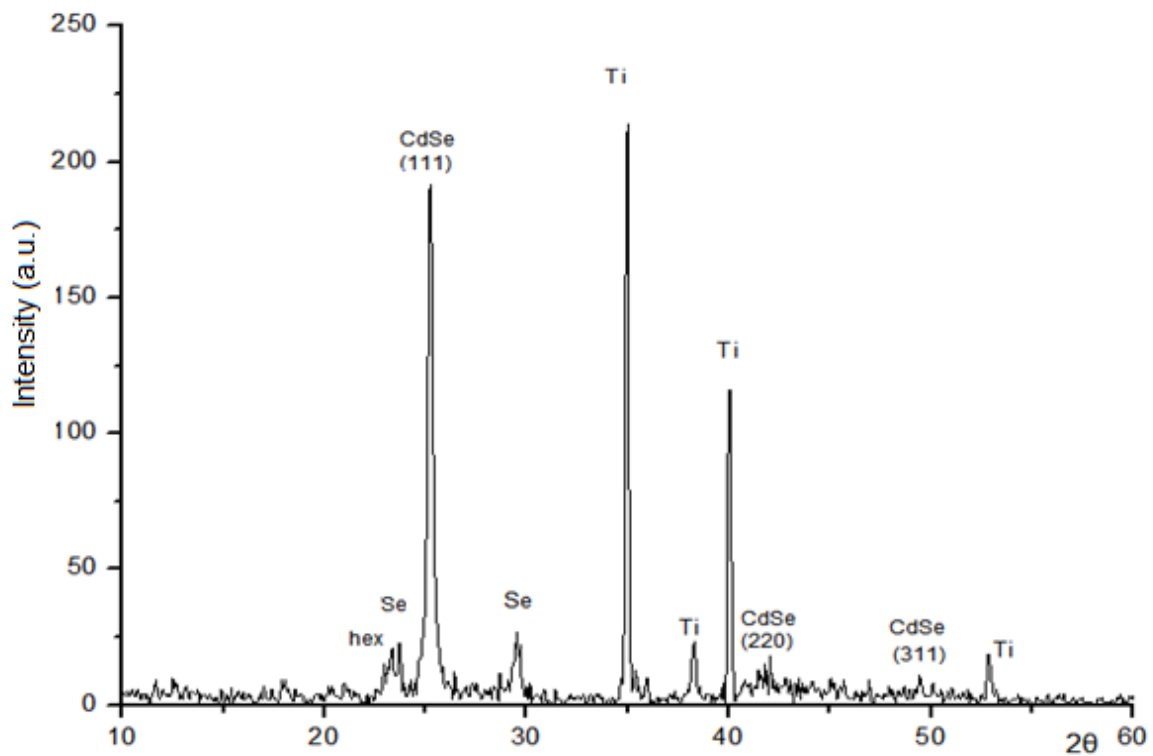
Σχήμα 4C.1. Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4C

Element	Wt %	At %
Cd (L)	26.68	7.93
Se (L)	37.51	15.87
C (K)	12.50	34.76
Ti (K)	1.56	1.08
Fe (K)	0.74	0.45
O (K)	17.23	34.76
S (K)	3.79	3.94

Πίνακας 4C.1. Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

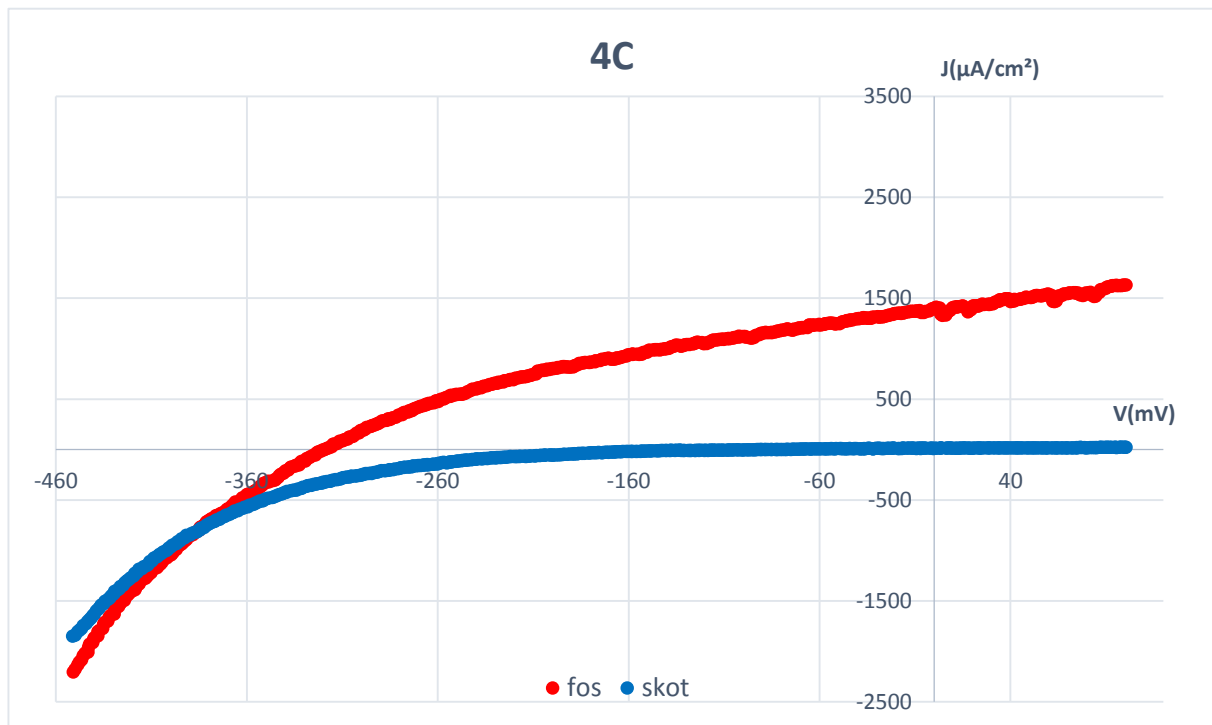
Το υπόστρωμα τιτανίου δεν εμφανίζεται σχεδόν καθόλου στην ανάλυση και φαίνεται να έχει επικαλυφθεί ικανοποιητικά. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα φαίνεται πιο χαμηλή στο δείγμα αυτό καθώς και αρκετά μεγάλη είναι η ποσότητα O.

## XRD



Σχήμα 4C.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 4C

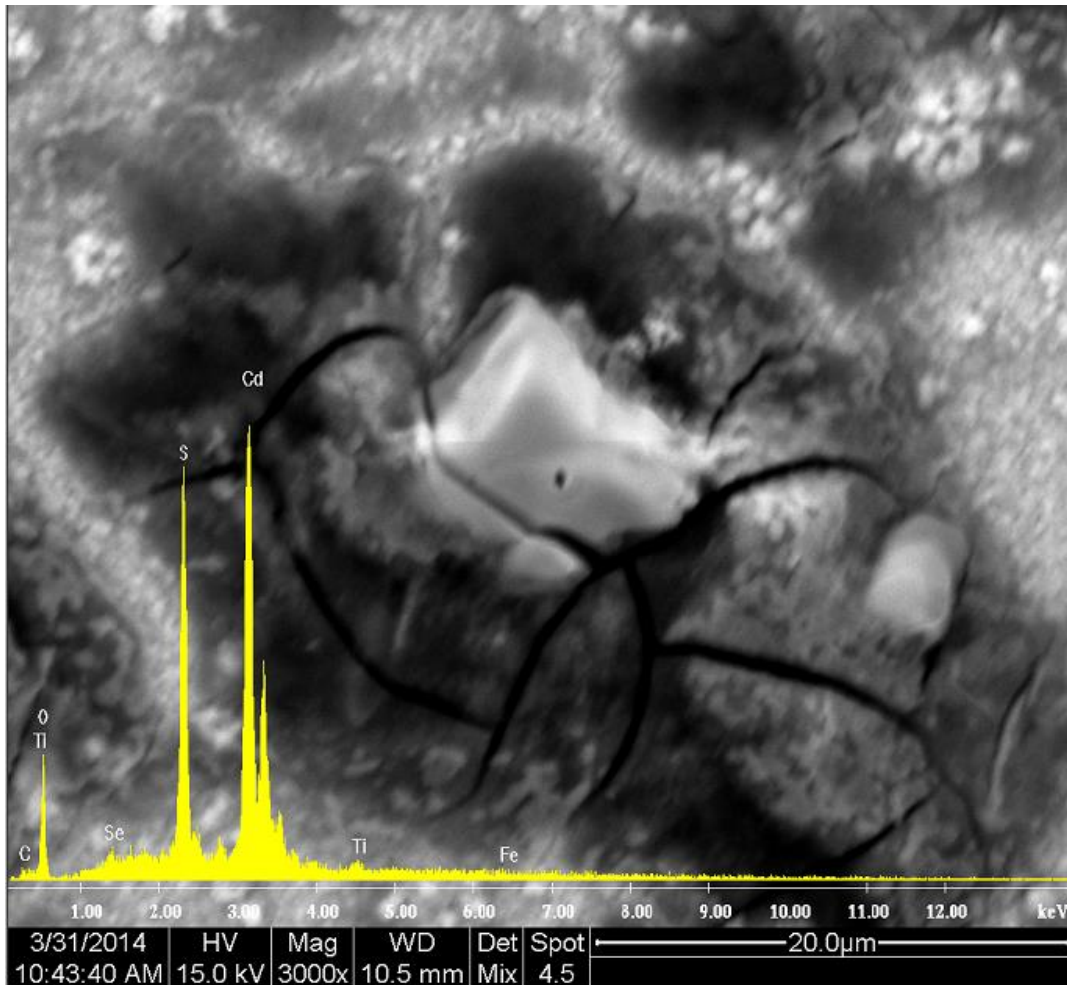
Ξεχωρίζει η κορυφή του CdSe κυβικής δομής και εμφανίζονται και οι δεύτερες και τρίτες κορυφές. Όπως και στο προηγούμενο δείγμα οι κορυφές του Ti παραμένουν μεγάλες ενώ η επιφανειακή ανάλυση έδειξε ελάχιστο Ti. Εμφανίζεται μια μικρότερη κορυφή CdSe εξαγωνικής δομής. Παρόλα αυτά, λαμβανομένου υπόψη και του αντίστοιχου διαγράμματος του δείγματος 4D, φαίνεται ιδιαίτερα πιθανόν το εξωτερικό στρώμα του CdSe να εμφανίζει αμιγώς εξαγωνική δομή. Η μικρή ένταση των γραμμών εξαγωνικής δομής μπορεί να αποδοθεί στο μικρό σχετικά χρόνο απόθεσης του εξωτερικού στρώματος και, κατά συνέπεια, στο πολύ μικρό πάχος του. Η έντονη γραμμή (111) κυβικής δομής οφείλεται στο εσωτερικό στρώμα (υπόστρωμα) CdSe.



Σχήμα 4C.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000W/m^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
1401,38	-319,63	0,36105	0,16173

Πίνακας 4C.2. Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης



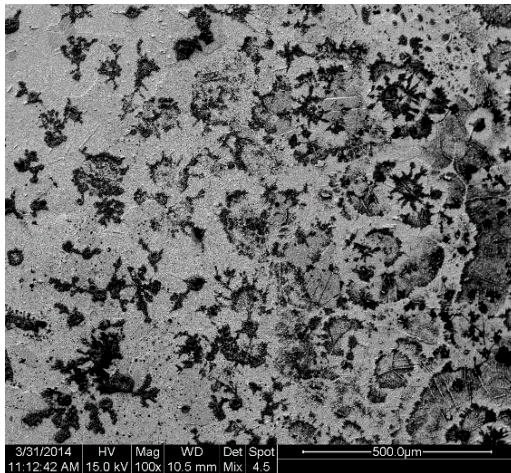
Μια μικρογραφία του SEM εμφάνισε ορισμένους κόκκους να ξεχωρίζουν στην επιφάνεια του δείγματος. Μια τοπική ανάλυση έδειξε πως πρόκειται για στοιχειακό κάδμιο.



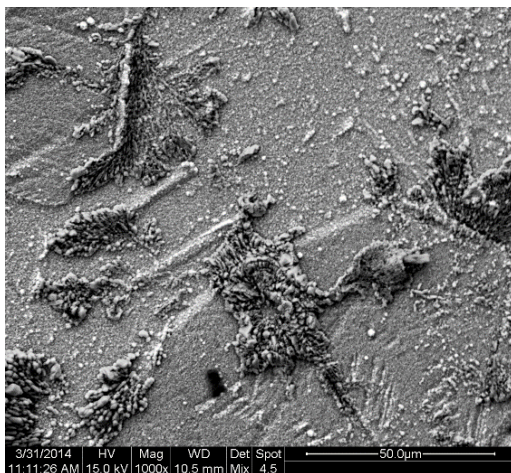
#### 5.4.4. Δείγμα 4-D

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	D
DC	-1	15	

#### SEM



**Εικόνα.4D.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(sed)



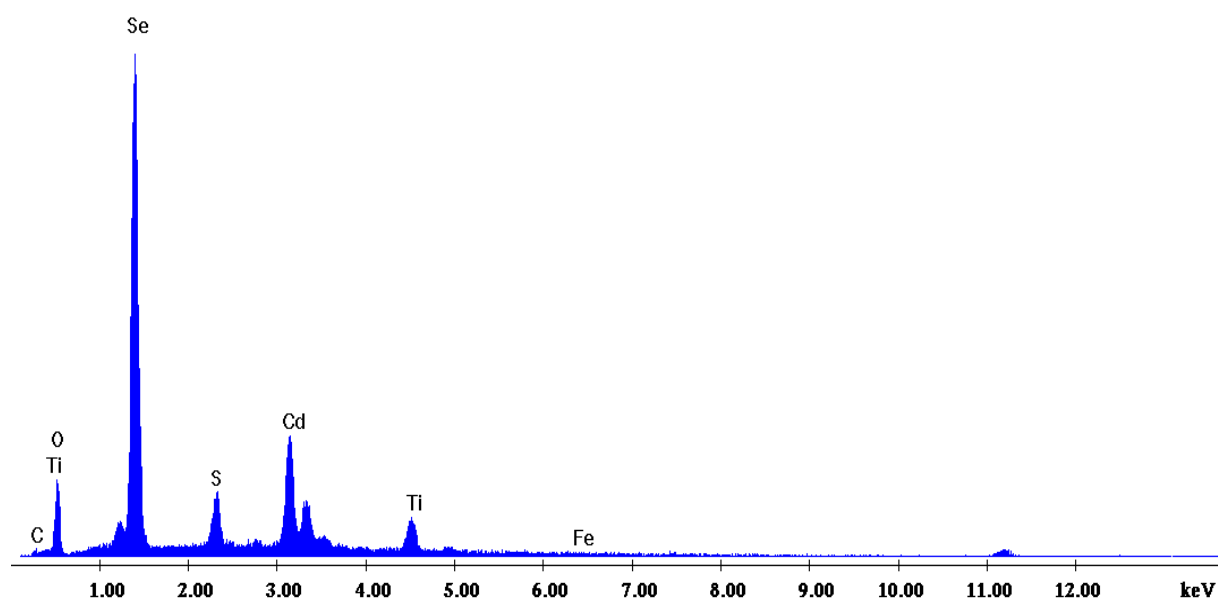
**Εικόνα.4D.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.4D.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

Το δείγμα αυτό παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον διότι έχει περίεργη μορφολογία και εμφανίζει δυο περιοχές στην επιφάνειά του. Η μια πλευρά αποτελείται από κόκκους και ραβδώσεις όπως μερικά από τα προηγούμενα δείγματα. Στην άλλη πλευρά εμφανίζονται πολύ μεγάλα συσσωματώματα ποικίλων μορφών και σχημάτων καθώς και οι κουλούρες που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενα δείγματα. Στην περιοχή αυτή η περιεκτικότητα σε θείο και κάδμιο είναι διπλάσια, όπως φαίνεται παρακάτω.

#### EDAX



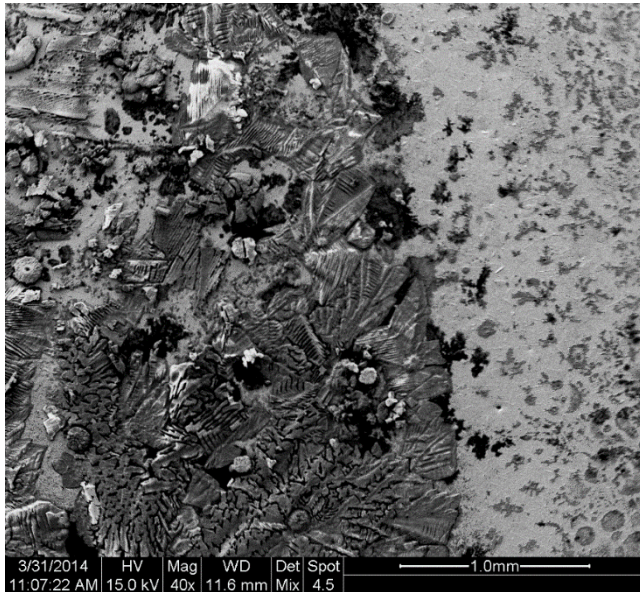
**Σχήμα 4D.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4D

Element	Wt %	At %
Cd (L)	26.54	11.95
Se (L)	50.10	32.10
C (K)	1.24	5.21
Ti (K)	5.85	6.18
Fe (K)	0.45	0.40
O (K)	12.12	38.31
S (K)	3.71	5.85

**Πίνακας 4D.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

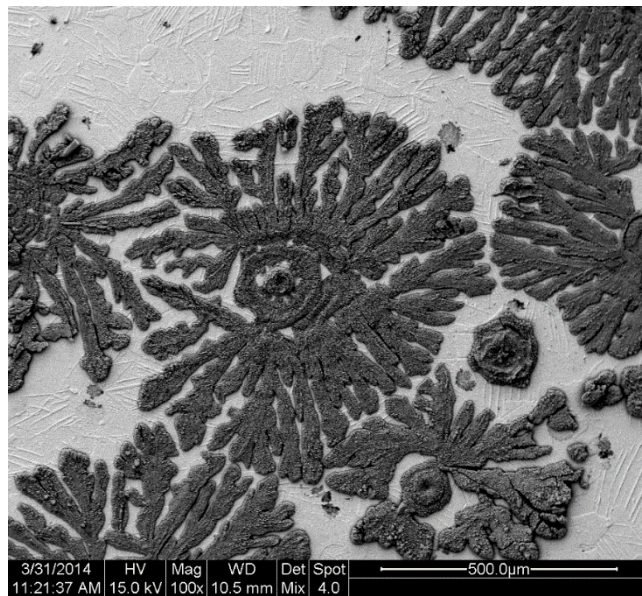
Στη περιοχή αυτή η αναλογία Cd – Se περιέχει σχεδόν τριπλάσια ποσότητα Se. Το υπόστρωμα έχει μικρή τιμή άρα η επικάλυψη ήταν καλή.



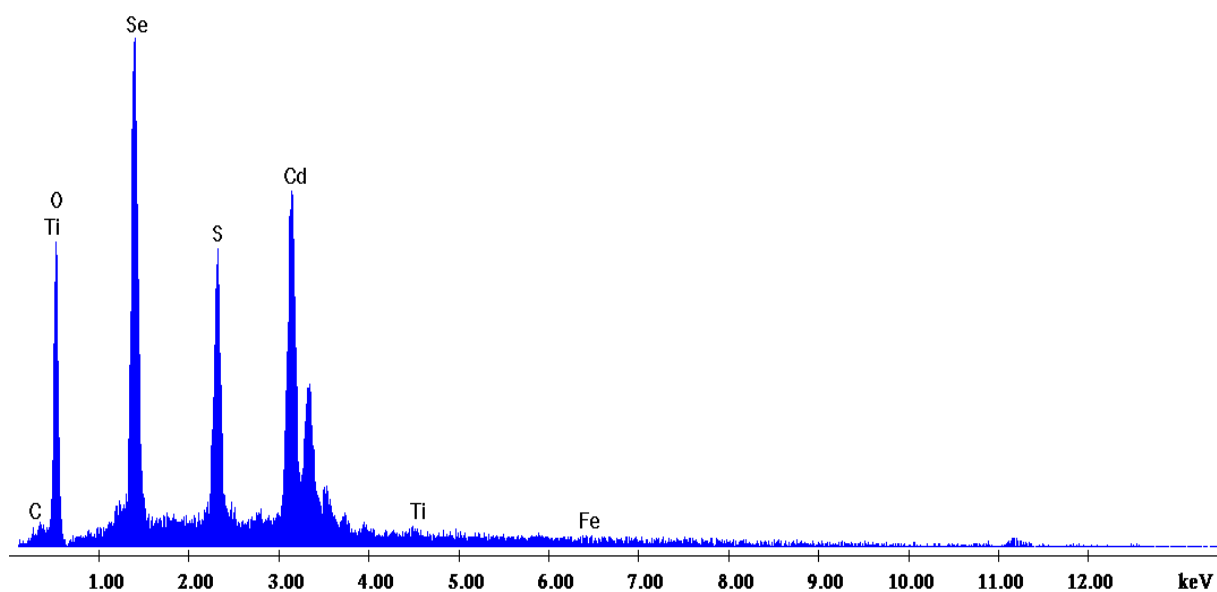


**Εικόνα.4D.4**  
Μεγέθυνση x40  
(mix)

**Εικόνα.4D.5**  
Μεγέθυνση x100  
(mix)



**Εικόνα.4D.6**  
Μεγέθυνση x160  
(mix)



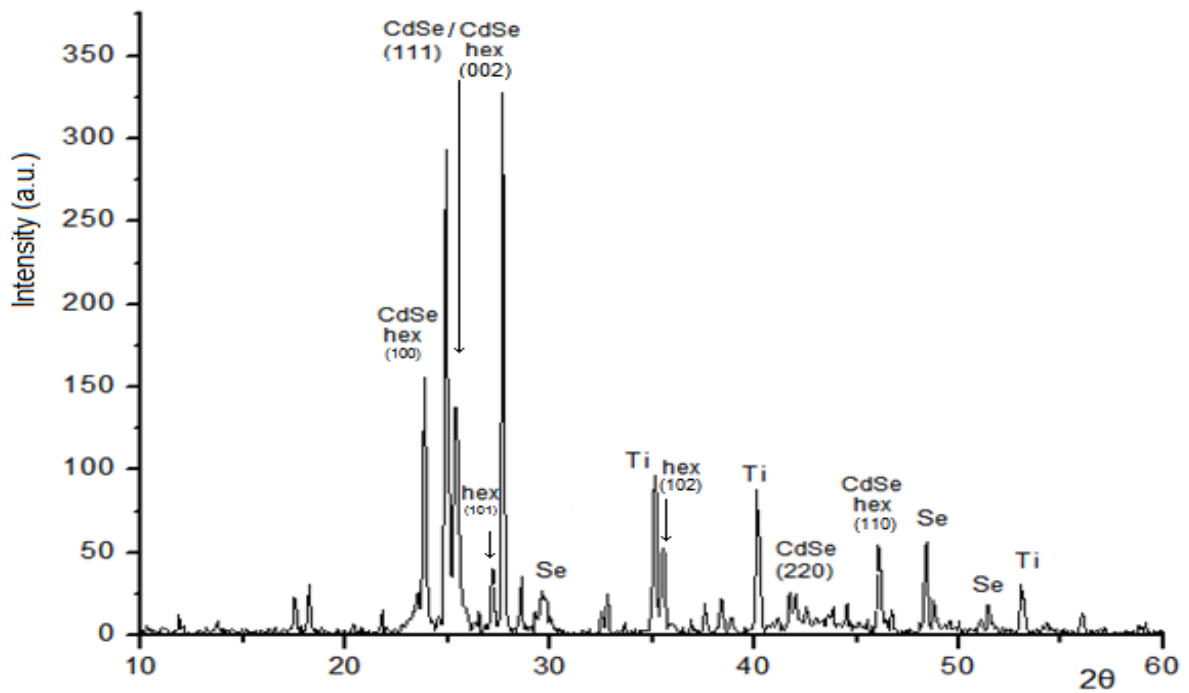
**Σχήμα 4D.2.** Ανάλυση EDAX στην άλλη πλευρά της επιφάνεια του δείγματος 4D

Element	Wt %	At %
Cd (L)	39,33	13,89
Se (L)	26,77	13,46
C (K)	1,38	4,56
Ti (K)	0,53	0,44
Fe (K)	0,81	0,58
O (K)	22,88	56,79
S (K)	8,30	10,28

**Πίνακας 4D.2.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

Στην περιοχή αυτή έχουμε ιδανική αναλογία Cd – Se και το ποσοστό Ti είναι πραγματικά μηδαμινό. Εμφανίζονται και ψηλά τα ποσοστά σε O και S.

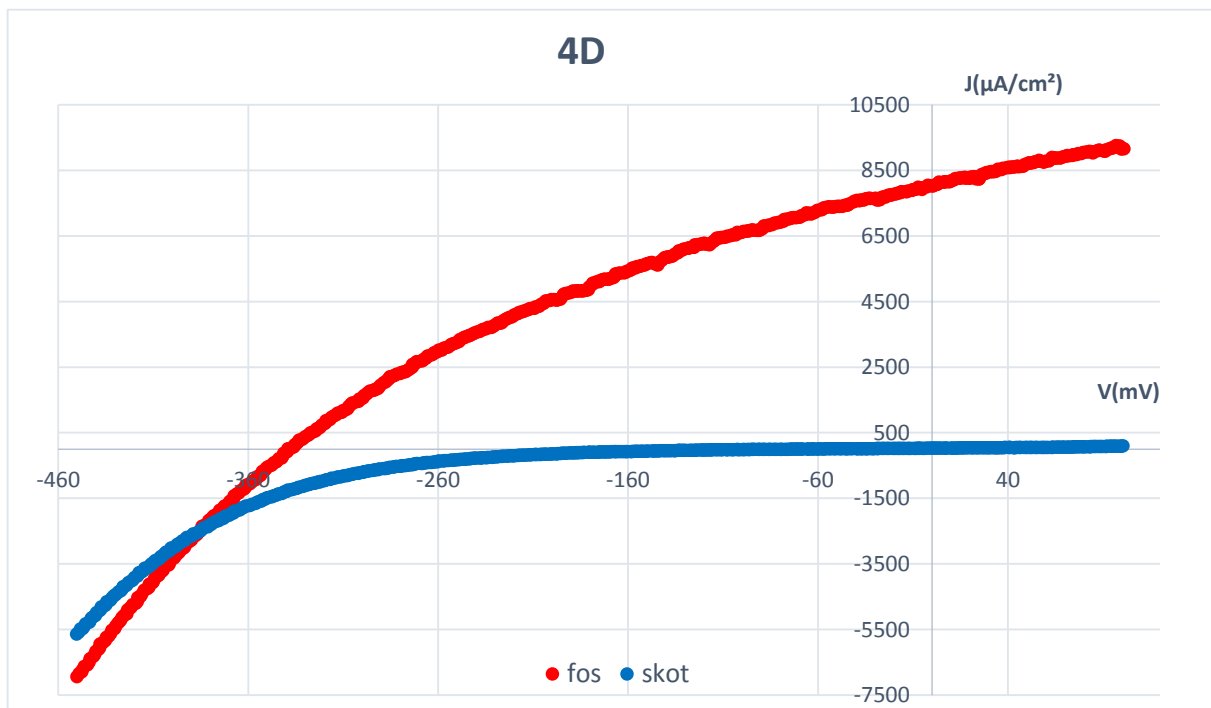
## XRD



Σχήμα 4D.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 4D

Το δείγμα αυτό εμφανίζει καθαρά εξαγωνική δομή σε αντίθεση με τα προηγούμενα. Οι κορυφές αυτές ξεχωρίζουν σε σχέση με τα υπόλοιπα διαγράμματα και υπάρχουν και μερικές μη αναγνωρισμένες κορυφές οι οποίες πιθανότατα να οφείλονται σε κάποιο δεσμό με την οργανική στρώση.

## PEC

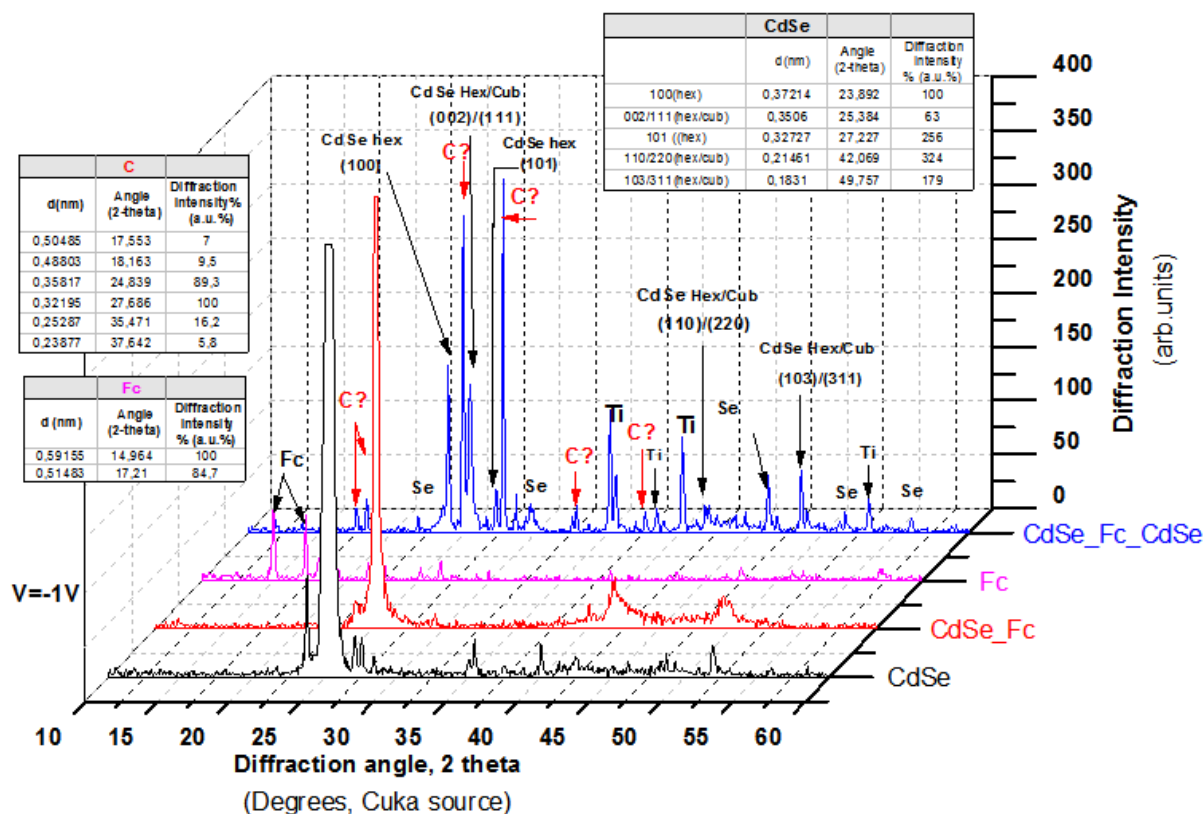


Σχήμα 4D.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
8034,71	-339,09	0,33760	0,91979

Πίνακας 4D.2. Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Λόγω της ιδιαιτερότητάς του προτείνεται να εξεταστούν πιο προσεκτικά οι κορυφές της ανάλυσης XRD ώστε να γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις.



Σχήμα 4D.3. Σύγκριση κορυφών XRD

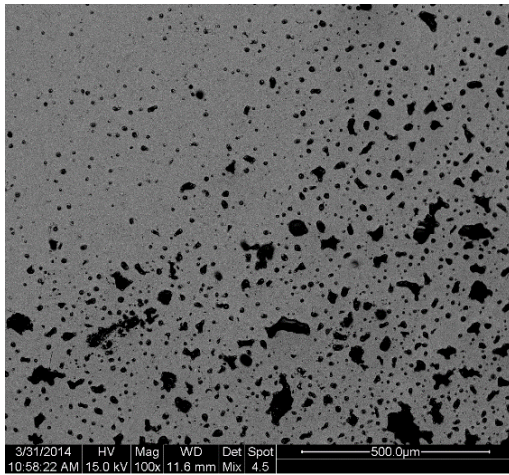
Όπως φαίνεται από την παραπάνω αναλυτική σύγκριση κορυφών, έχουν ταυτοποιηθεί οι ενώσεις της εξαγωνικής δομής του CdSe. Εμφανίζονται ωστόσο και κορυφές που οφείλονται σε ανάπτυξη νέων ενώσεων στην επιφάνεια του δείγματος αλλά το είδος τους (μπορεί να σχηματίζονται δεσμοί με το στοιχειακό κάδμιο, το σελήνιο ή και με τα δύο), δεν έχει αναγνωριστεί ακόμα και θέλει περαιτέρω μελέτη.



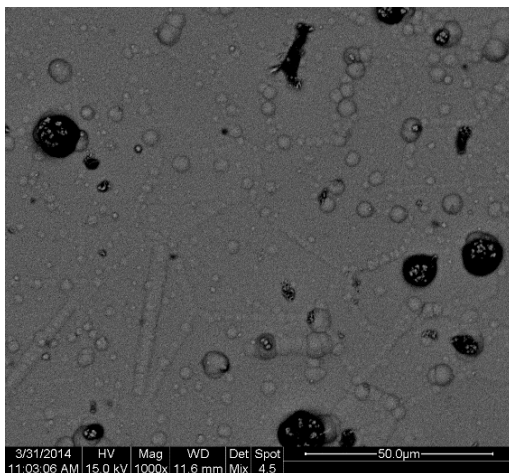
#### 5.4.5. Δείγμα 4-Ref

Είδος ρεύματος	Επιβαλλόμενη τάση V (volts)	Χρόνος απόθεσης t (min)	Είδος οργανικής ουσίας
DC	-1	30	
DC	-1	10	-

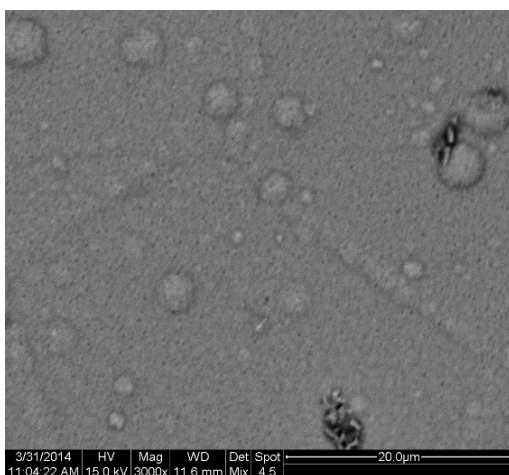
#### SEM



**Εικόνα.4Ref.1**  
Κάτοψη επιφάνειας δείγματος.  
Μεγέθυνση x100  
(sed)

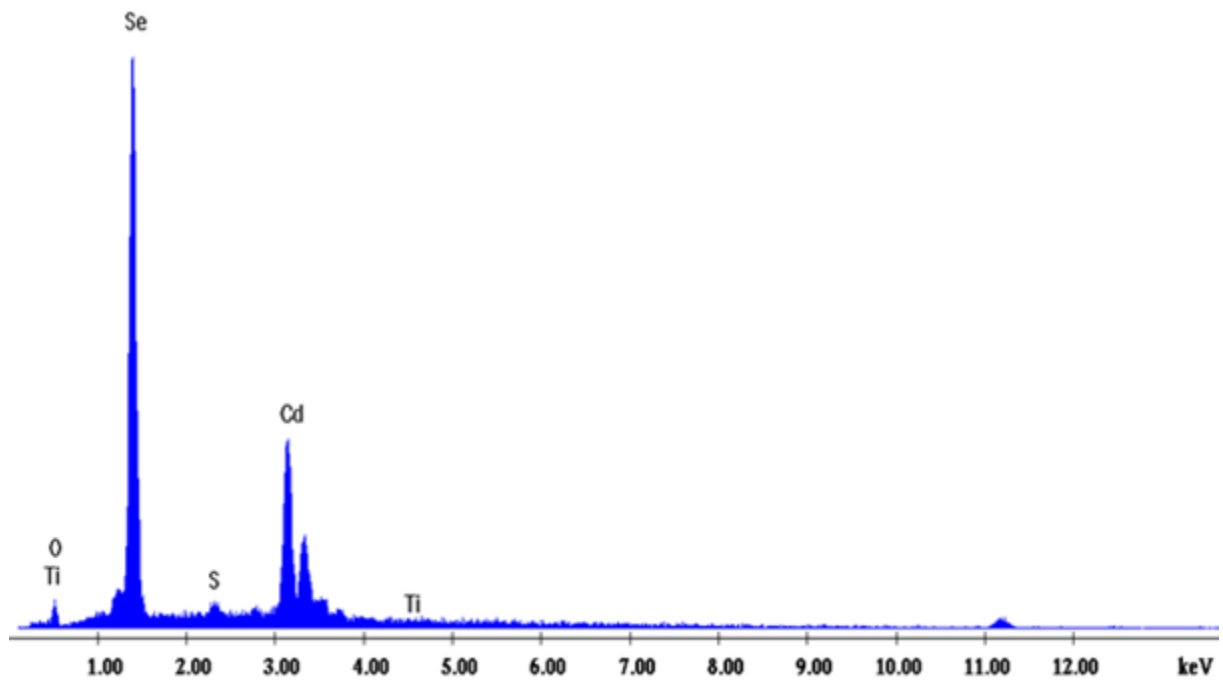


**Εικόνα.4Ref.2**  
Σύμπλεγμα μεγεθυμένο.  
Μεγέθυνση x1000  
(mix)



**Εικόνα.4Ref.3**  
Μεγέθυνση x3000  
(mix)

## EDAX



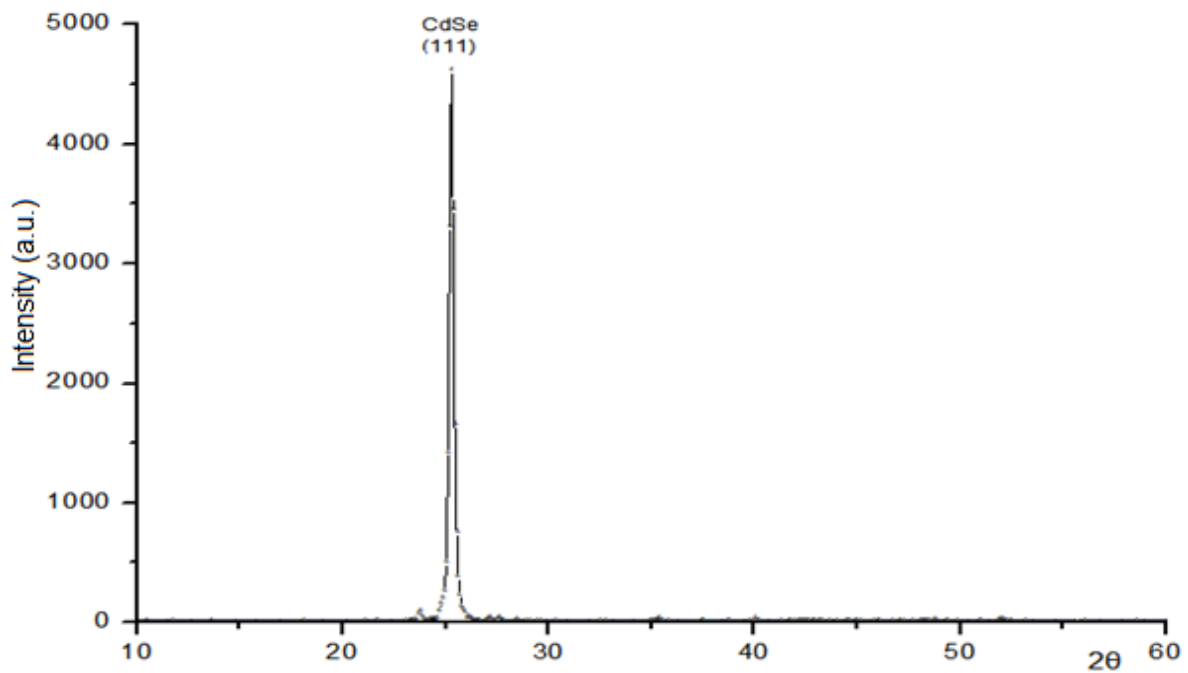
**Σχήμα 4Ref.1.** Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4Ref

Element	Wt %	At %
Cd (L)	40.36	27.46
Se (L)	54.81	53.09
C (K)	-	-
Ti (K)	0.43	0.69
Fe (K)	-	-
O (K)	3.44	16.46
S (K)	0.95	2.30

**Πίνακας 4Ref.1.** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %



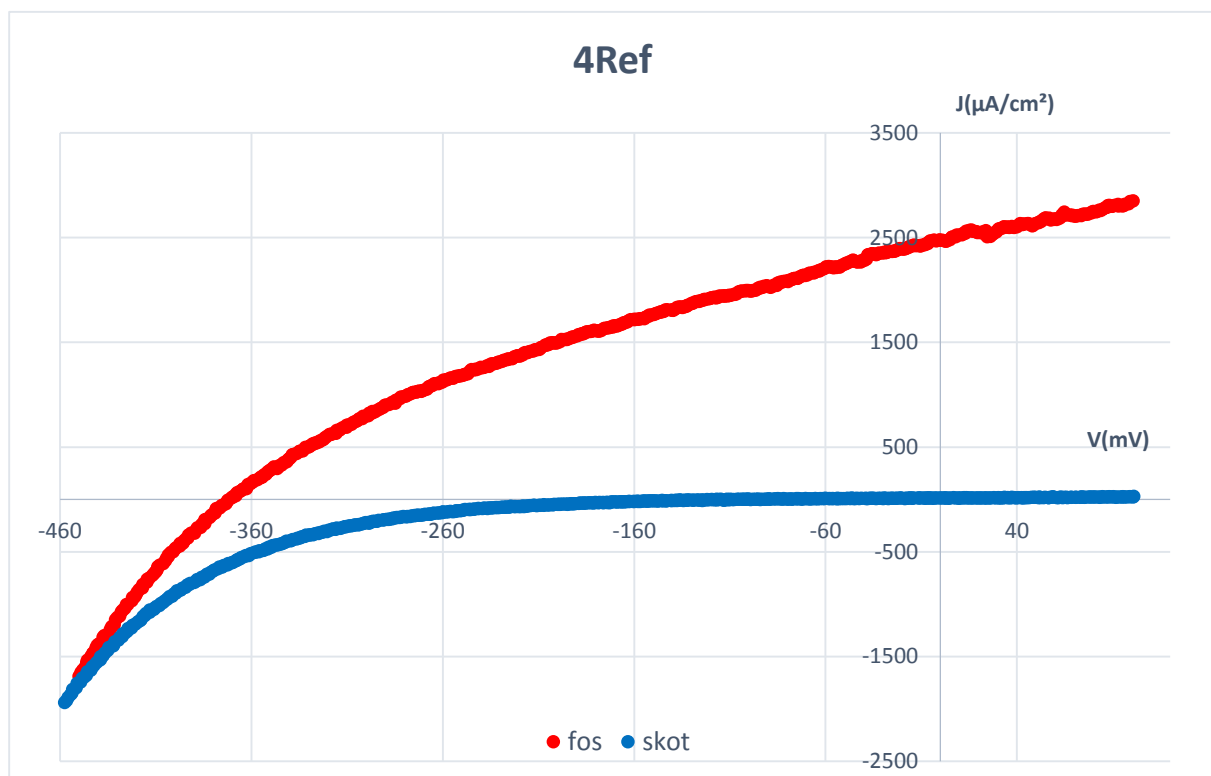
## XRD



Σχήμα 4Ref.2. Διάγραμμα XRD του δείγματος 4Ref

Το δείγμα αναφοράς εμφανίζει καθαρά μια μοναδική κορυφή CdSe και είναι κυβικής δομής.

## PEC



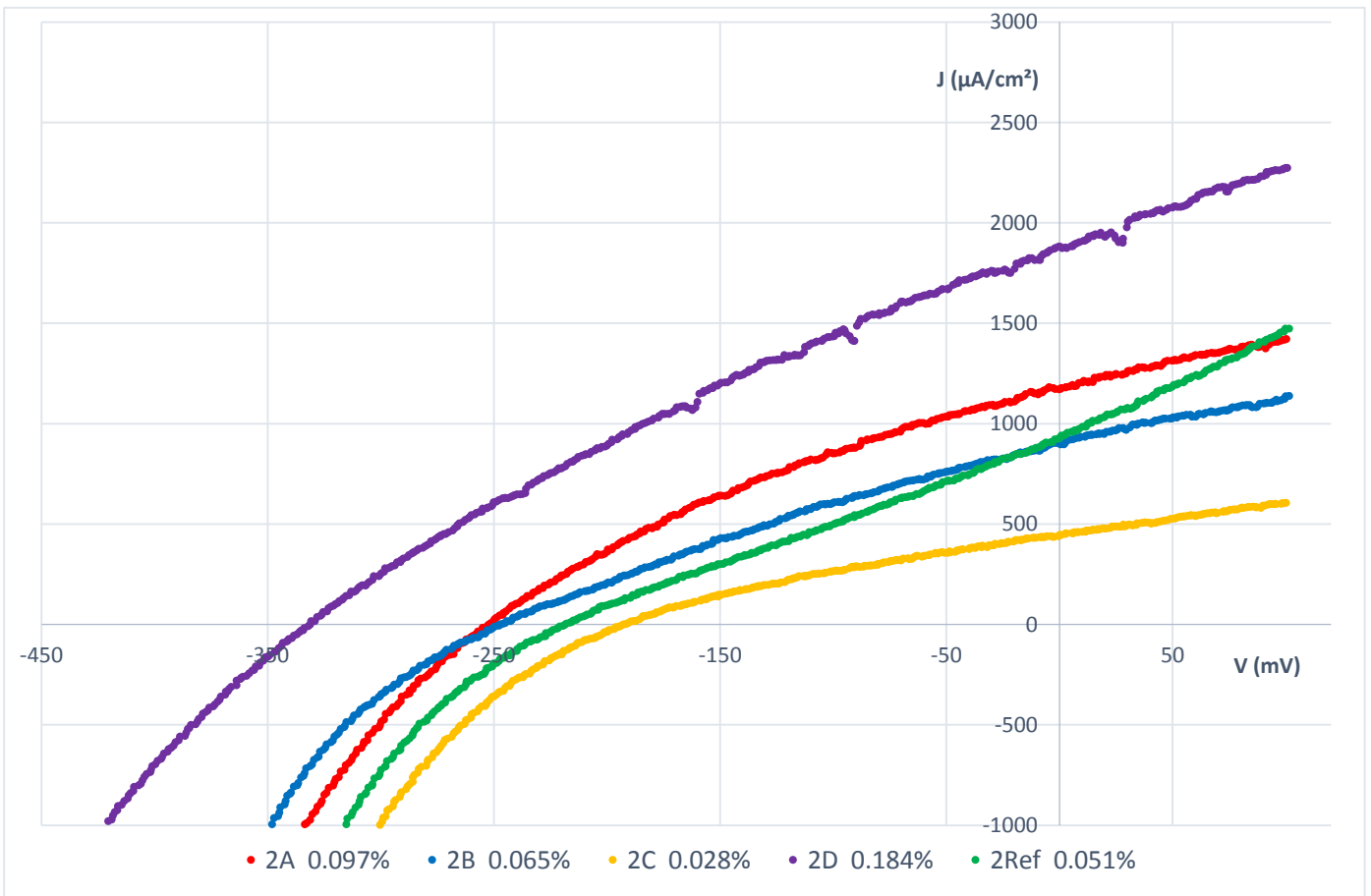
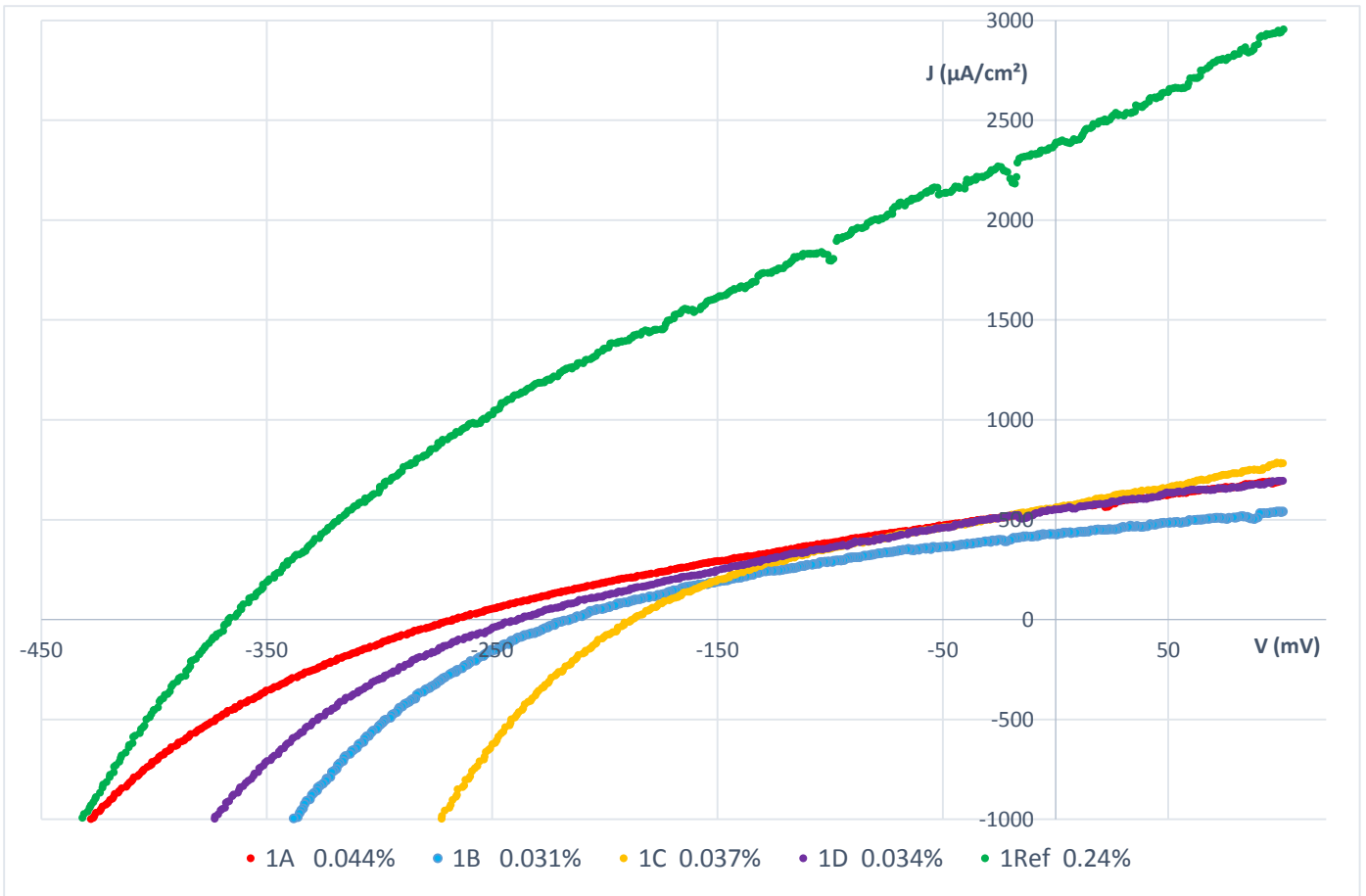
Σχήμα 4Ref.3. Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W}/\text{m}^2$  και σκότους

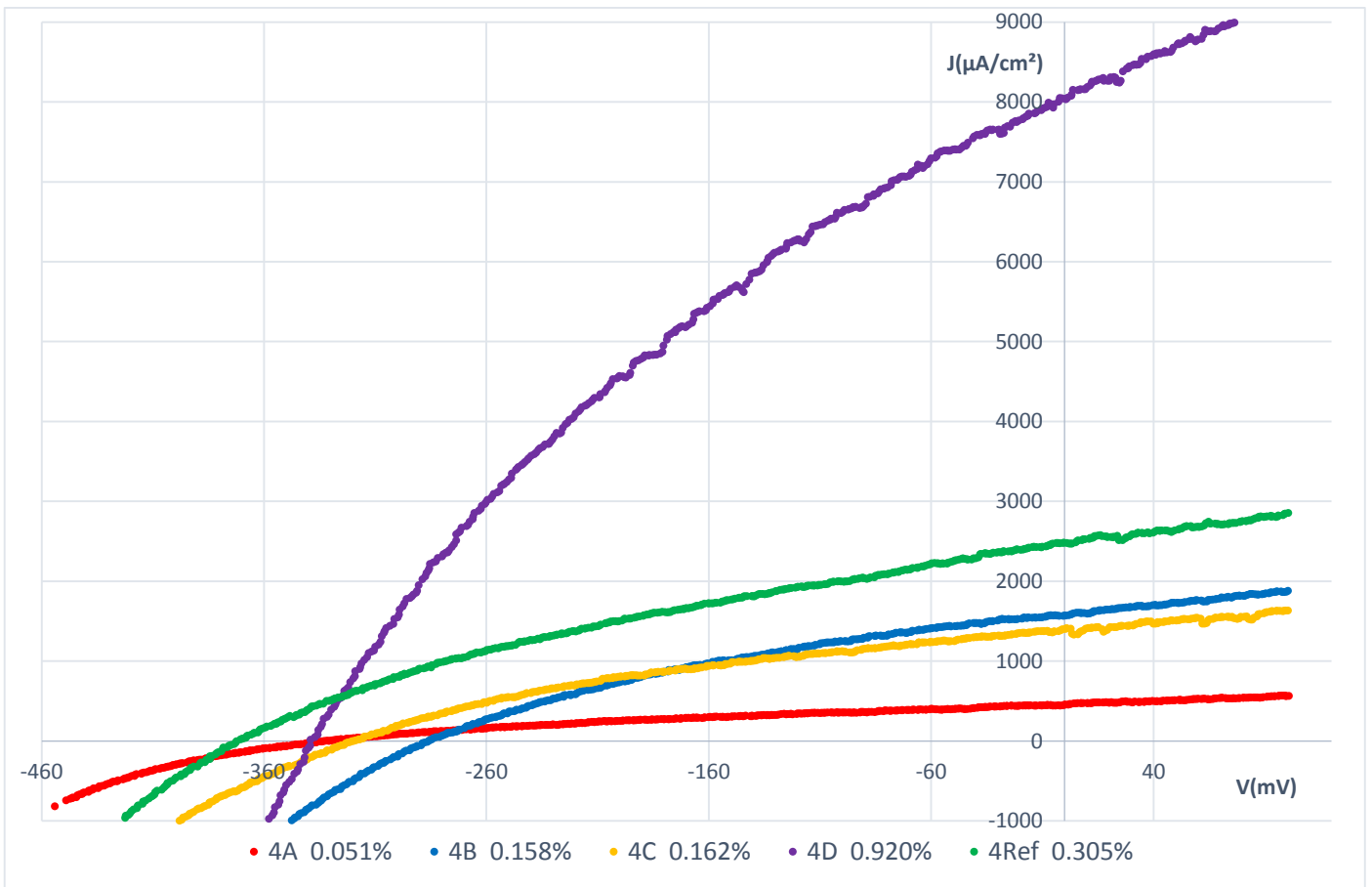
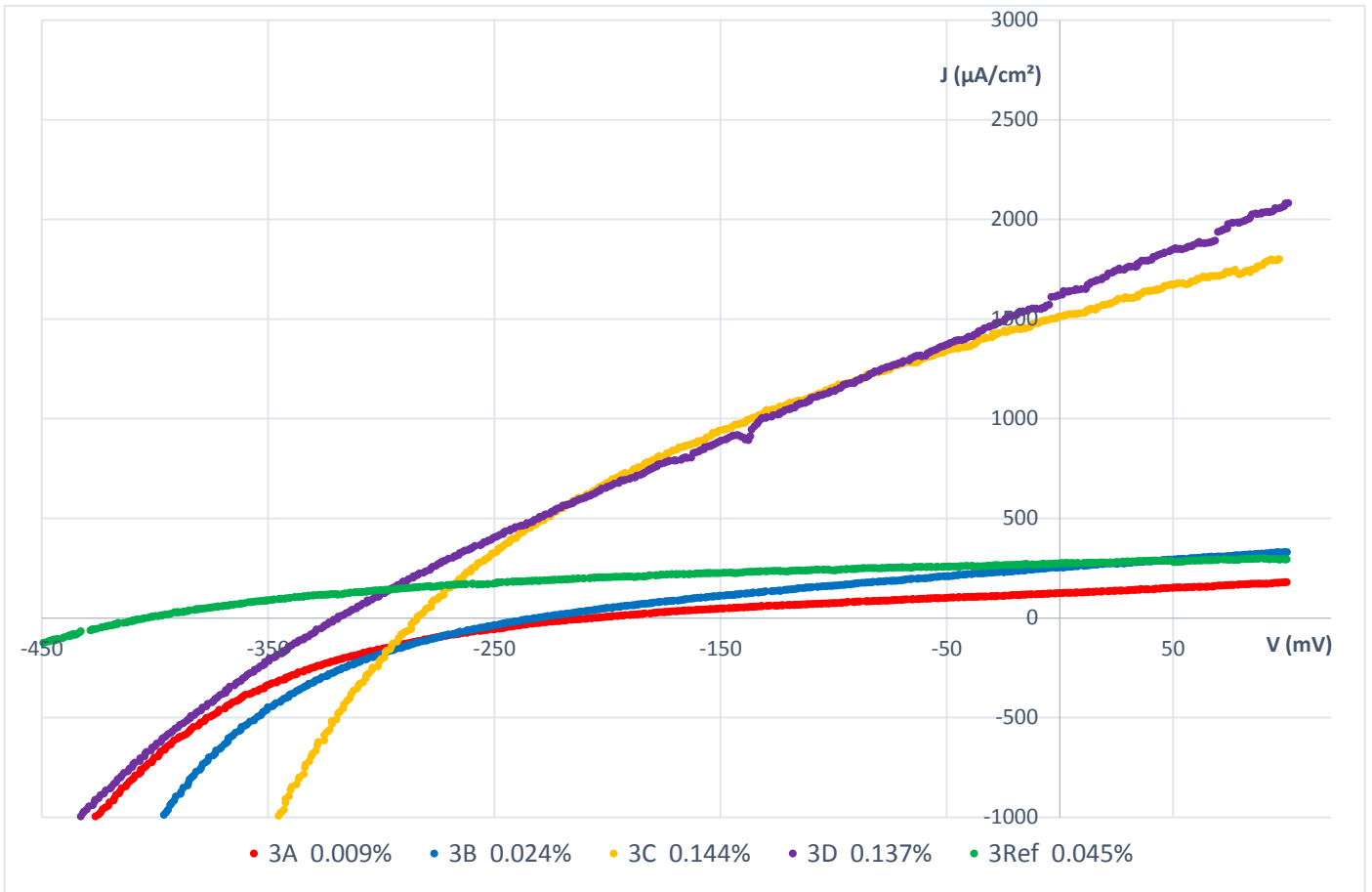
$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	$\eta$ (%)
2479,81	-372,33	<b>0,33058</b>	<b>0,30522</b>

*Πίνακας 4Ref.2. Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης*

## 5.6. Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Δείγμα	Ουσία	Ρεύμα	Τάση	Χρόνος	$V_{oc}$	$J_{sc}$	F.F.	Απόδοση	Δομή
1A	A	D.C.	-1V	30min	-267,3	555,8	0,296	0,044%	cubic
1B	B	D.C.	-1V	30min	-215,6	426,3	0,338	0,031%	cubic
1C	C	D.C.	-1V	30min	-188,2	556,6	0,351	0,037%	cubic
1D	D	D.C.	-1V	30min	-238,6	485,4	0,296	0,034%	cubic
1Ref	-	D.C.	-1V	30min	-367,0	2110,5	0,312	0,241%	cubic
2A	A	P.C. -1V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=1Hz	d.c.70% 105min	-252,5	1170,3	0,329	0,097%	cubic
2B	B	P.C. -1V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=1Hz	d.c.70% 105min	-247,0	903,1	0,291	0,065%	cubic
2C	C	P.C. -1V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=1Hz	d.c.70% 105min	-192,6	445,1	0,322	0,028%	cubic
2D	D	P.C. -1V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=1Hz	d.c.70% 105min	-331,3	1880,8	0,296	0,184%	cubic / hex
2Ref	-	P.C. -1V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=1Hz	d.c.70% 105min	-218,7	927,3	0,253	0,051%	cubic
3A	A	P.C. -0,9V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=0,1Hz	d.c.70% 105min	-205,3	125,0	0,348	0,009%	cubic
3B	B	P.C. -0,9V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=0,1Hz	d.c.70% 105min	-237,7	291,0	0,345	0,024%	cubic
3C	C	P.C. -0,9V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=0,1Hz	d.c.70% 105min	-284,0	1512,8	0,335	0,144%	cubic / hex
3D	D	P.C. -0,9V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=0,1Hz	d.c.70% 105min	-319,3	1618,9	0,264	0,137%	cubic
3Ref	-	P.C. -0,9V <sub>on</sub>	0V <sub>off</sub> v=0,1Hz	d.c.70% 105min	-404,5	274,6	0,403	0,045%	cubic
4A	A	D.C.	-1V	30min + 10min	-331,6	453,1	0,341	0,051%	cubic / hex
4B	B	D.C.	-1V	30min + 10min	-285,8	1569,2	0,351	0,158%	cubic
4C	C	D.C.	-1V	30min + 10min	-319,6	1401,4	0,361	0,162%	cubic / hex
4D	D	D.C.	-1V	30min + 15min	-339,1	8034,7	0,338	0,920%	hex
4Ref	-	D.C.	-1V	30min + 10min	-372,3	2479,8	0,331	0,305%	cubic





### **III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**



## 6. Συμπεράσματα

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η παρασκευή υβριδικών φωτοαγωγίμων υλικών υπό τη μορφή υμενίου (φιλμ) πάχους μερικών νανομέτρων (~2-5 nm) με χρήση της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής απόθεσης σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC). Δοκιμάστηκαν συνολικά τέσσερις διαφορετικές οργανικές ουσίες για την επικάλυψη του ανόργανου αποθέματος και στη συνέχεια τα δοκίμια αναλύθηκαν και συγκρίθηκαν ως προς τη σύστασή τους (EDAX), την κρυσταλλική τους δομή (XRD) και την ανταπόκρισή τους στην ηλιακή ακτινοβολία (PEC).

Γενικά παρατηρείται πως επιτεύχθηκε ικανοποιητικά η ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος σε όλα τα δείγματα, όπως διαπιστώνεται από τις μικρογραφίες του SEM και τις στοιχειακές αναλύσεις EDAX. Η επιφανειακή περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι μεγαλύτερη, όπως είναι αναμενόμενο, στα δείγματα A και B που περιέχουν τα φουλλερένια (C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub>) ενώ είναι σχετικά μικρή για τα δείγματα C που περιέχουν τη φερροκεναλδεΐδη (Fc-CHO) και ακόμα πιο χαμηλή έως και μηδαμινή στα δείγματα D που περιέχουν φερροκένιο, γεγονός εξίσου λογικό.

Διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα A και B (φουλλερένια) εμφανίζουν διπλάσια απόδοση με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων (PC) σε συνθήκες -1V, 1Hz σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς, ενώ στα δείγματα C και D (φερροκένιο/φερροκεναλδεΐδη) επιτεύχθηκε έως και πενταπλάσια απόδοση (από 0,034% σε 0,184%).

Επιπλέον, παρασκευάστηκε σειρά δειγμάτων τύπου «σάντουιτς» σε συνθήκες DC στο ίδιο δυναμικό απόθεσης, με προσθήκη της οργανικής ουσίας ενδιάμεσως μιας διπλής ανόργανης στρώσης. Το δείγμα αναφοράς, καθώς δεν περιέχει κάποια οργανική ουσία, έχει, όπως αναμένεται, την ίδια απόδοση. Για τα υπόλοιπα δείγματα, όμως, παρατηρείται μια πολύ μεγάλη αύξηση της απόδοσης, πλην της ουσίας A, για το οποίο οι επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος πιθανόν να μην ήταν ευνοϊκές, αφού, όπως φάνηκε, επηρεάζουν την τελική απόδοση.

Η ηλεκτρολυτική απόθεση, είναι μια απλή, ενός σταδίου (one step), ευρέως χρησιμοποιούμενη, χαμηλού κόστους μέθοδος για την παρασκευή ημιαγωγίμων υλικών (εδώ CdSe). Μειονέκτημα, όμως, αυτής της τεχνικής αποτελεί το γεγονός ότι δεν ευνοείται η ανάπτυξη υμενίων εξαγωγικής κρυσταλλικής δομής, όπως επιτυγχάνεται με άλλες μεγαλύτερου κόστους τεχνικές, π.χ. με τεχνικές απόθεσης από αέρια φάση.

Ειδικότερα, από την ανάλυση XRD των δειγμάτων της πρώτης σειράς, φαίνεται καθαρά πως υπό αυτές τις συνθήκες παραγωγής, καταλήγουμε σε μια αλλοτροπική μετασταθή κυβική κρυσταλλική δομή, με βασική κορυφή CdSe στις 25,3° με προσανατολισμό (111). Με τη χρήση παλμικών ρευμάτων, η δομή του σεληνιούχου καδμίου που αποτέθηκε σε ορισμένα δείγματα, εμφανίζει μικτό χαρακτήρα, καθώς εκτός από τη βασική κυβική δομή παρατηρούνται μικρές κορυφές εξαγωγικής δομής. Γενικά τα δείγματα που παρουσιάζουν μικτή κυβική-εξαγωγική δομή δείχνουν καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απόδοσή τους όσον αφορά στη συμπεριφορά τους σε PEC.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το δείγμα 4D και αξίζει να σχολιαστεί πιο λεπτομερώς καθώς η απόδοση του αγγίζει το αρκετά υψηλό για ηλεκτρολυτική μέθοδο παρασκευής 1%. Επιπλέον, από την ανάλυση με XRD παρατηρείται η ανάπτυξη αμιγούς εξαγωγικής δομής, γεγονός



ιδιαιτέρως αξιοσημείωτο καθώς γενικώς δεν είναι συνηθισμένη η ανάπτυξη μιας τέτοιας δομής, όταν εφαρμόζεται η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

Κατά την πρώτη απόθεση, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες με τα δείγματα της πρώτης σειράς. Παρασκευάστηκε λοιπόν ένα πρώτο στρώμα σεληνιούχου καδμίου κυβικής δομής, όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς, στο οποίο προστέθηκε ένα στρώμα φερροκενίου. Μπορεί να υποτεθεί, λοιπόν, πως κατά τη δεύτερη απόθεση, το υπόστρωμα αποτελείται πλέον από φερροκένιο και τις πιθανές ενώσεις του με το σεληνιούχο κάδμιο. Τα άτομα Cd και Se που αποτίθενται στη συνέχεια, ενδεχομένως να δεσμεύονται από το στρώμα φερροκενίου πριν προλάβουν να σχηματίσουν μεταξύ τους σεληνιούχο κάδμιο, δημιουργώντας έτσι ένα νέο στρώμα που αντιστοιχεί σε κάποια διαφορετική χημική ένωση. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την παρουσία των άγνωστων κορυφών στο διάγραμμα XRD αλλά χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Αφού γίνει αυτό, αποτίθεται πλέον σεληνιούχο κάδμιο αμιγώς εξαγωνικής δομής στην επιφάνεια και διακρίνονται οι κορυφές του. Να σημειωθεί πως και στην περίπτωση του υβριδικού συστήματος για τα τύπου «σάντουιτς» με τη φερροκεναλδεΐδη, παρατηρείται επίσης η ανάπτυξη εξαγωνικής δομής. Η μικρή ένταση των γραμμών εξαγωνικής δομής σ' αυτήν την περίπτωση μπορεί να αποδοθεί στο μικρό σχετικά χρόνο απόθεσης του εξωτερικού στρώματος και, κατά συνέπεια, στο πολύ μικρό πάχος του. Η εντονότερη γραμμή (111) κυβικής δομής οφείλεται προφανώς στο εσωτερικό στρώμα (υπόστρωμα) CdSe.

Η δυνατότητα ανάπτυξης εξαγωνικού CdSe, το οποίο εμφανίζει υψηλότερες αποδόσεις σε PEC, με την εφαρμογή της χαμηλότερου κόστους ηλεκτροχημικής μεθόδου, κρίνεται ιδιαιτέρως ενδιαφέρουσα. Τα σχετικά πειράματα έδειξαν αξιοσημείωτη επαναληψιμότητα ως προς τη δομή και τις τιμές των αποδόσεων.

Ως συνέχεια της εργασίας αυτής και μελλοντική έρευνα, προτείνεται να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής ορισμένων παραμέτρων, όπως, ο χρόνος της δεύτερης απόθεσης (δηλαδή με μεταβολή του πάχους), το είδος και η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας που προστίθεται με την τεχνική spin coating, καθώς και μια αντίστοιχη μελέτη με τη χρήση παλμικών ρευμάτων, με σκοπό να επιτευχθούν ακόμα υψηλότερες αποδόσεις.



## 7.Βιβλιογραφία

- [1] Κ.Καγκαράκη, *Μαθήματα στα Ηλεκτροτεχνικά Υλικά*, Αθήνα 1988.
- [2] A.Chovet, P. Masson, *Physique des semi-conducteurs*, Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille, 2004, pp.11-25.
- [3] S.V.Veltor, *Electrical Conduction and Superconductivity*, Resonance, Sept 2003, pp.41-46
- [4] R.A.Serway, *Principles of Physics (2nd ed)*, Saunders College Pub. pp.602
- [5] Ε.Κ.Παλούρα, *Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών*, Σημειώσεις μαθήματος τμήμα Φυσικής ΑΠΘ, 2008
- [6] H.E.Hall, *Solid State Physics*, J. Wiley&Sons, 1974
- [7] S.M.Sze, *Physics of Semicon-ductor Devices*, J. Wiley&Sons, 1969
- [8] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th Ed., New York, John Wiley, 1986, p. 185.
- [9] Blatt, J.Frank, *Modern Physics*, McGraw-Hill, 1992
- [10] I.Hernández-Calderón, *Optical properties and electronic structure of wide bandgap II-VI semiconductors*, in II-VI Semiconductor Materials and their Applications, Taylor and Francis New York, pp.113 –170
- [11] J.Millman, A.Grabel, *Μικροηλεκτρονική*, Τόμος Α, Εκδόσεις Τζιόλα 2<sup>η</sup> Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1996
- [12] Ν.Α.Οικονόμου, Α.Κ.Θαναηλάκης, *Φυσική και Τεχνολογία των Ημιαγωγών*, Θεσσαλονίκη, 1980
- [13] Ζ.Α.Λοϊζος, *Γενική Χημεία*, Τεύχος 1<sup>ο</sup>, 4<sup>η</sup> Έκδοση, Αθήνα, 2004, pp.279
- [14] Γ.Π.Τριμπέρης, *Σημειώσεις Φυσικής Στερεάς Κατάστασης*, Αθήνα, 2000
- [15] D.Raj.Cheruku, B.T.Krishna, *Electronic Devices and Circuits*, 2nd edition, Delhi, 2008
- [16] M.A.Green, *Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon*, Journal of Applied Physics 67, 1990
- [17] A.Hastings, *The Art of Analog Layout*, 2nd ed, 2005
- [18] R.F.Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley, International Edition, 1996
- [19] T.Markvart, *Solar Electricity*, J.Wiley & Sons, 1996
- [20] J.Singh, *Semiconductor Optoelectronics*, Physics and Technology, Mc Graw-Hill, New York, 1995
- [21] F.Tavernier, M.Steyaert, *High-Speed Optical Receivers with Integrated Photodiode in Nanoscale*, Chapter 3, CMOS Springer, 2011

- [22] Κ.Καγκαράκη, Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1987
- [23] *Μαθήματα Φυσικής Berkeley*, Τόμος 4, Κβαντική Φυσική, Αθήνα, 1978
- [24] Δ.Τσιπλακίδης, Φασματομετρία, Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ
- [25] N.G.Dhere, *Solar Energy Materials and Solar Cells*
- [26] A.Luque, S.Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Chap.20.10., 2003
- [27] J.Nelson, *The Physics of solar cells*, Imperial College Press
- [28] A.Kaminski, M.Monville, *Energie Photovoltaïque, Filière Physique et composants nanostructurés*, INP Grenoble, INSA Lyon, 2010
- [29] L.J.Brillson, *Surf. Sci.* 69, 1977, pp.62
- [30] A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 2001
- [31] J.G.Mavroides, J.A.Kafalas, D.F.Kolesar, *Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO<sub>3</sub> anodes*, *Appl.Phys.Lett.* 28, 1976, pp.241-243
- [32] Δ.Καρούσος, Διδακτορική Διατριβή : *Φωτοηλεκτροχημικά ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροδίων TiO<sub>2</sub>/CdSe*, Τμήμα Χημικών Επιστημών ΕΜΠ, Αθήνα 2012.
- [33] Χ.Μιτζήθρα, Διπλωματική Εργασία : *Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων*, Τμήμα Χημικών Επιστημών ΕΜΠ, Αθήνα, 2010.
- [34] P.R.Willmoott, *Progress in Surface Science*, 76, 2004, pp.63.
- [35] Κ.Α.Χαριτίδης, *Νανοδομές και Νανοϋλικά : Σύνθεση, ιδιότητες και εφαρμογές*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2008
- [36] Χ.Μιτζήθρας, Σ.Χαμηλάκης, Κ.Κόλλια, Ζ.Λοΐζος, *Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων*, 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 2011
- [37] C.Mitzithra, S.Hamilakis, C.Kollia, Z.Loizos, *CdSe Semiconducting Layers Produced by Pulse Electrolysis*, *Semiconductors* 46, 2012,
- [38] W.H.Chen, W.Y.Ko, S.J.Fu, C.H.Zeng, K.J.Lin, *Surface Plasmon-Induced Photoluminescence in Au-CdSe Hybrid Architectonic Solids*, *Journal of the Chinese Chemical Society* 57, 2010
- [39] Y.L.Xie, *Enhanced photovoltaic performance of hybrid solar cell using highly oriented CdS/CdSe-modified TiO<sub>2</sub> nanorods*, *Electrochimica Acta* 105, Elsevier, 2013

- [40] S.K.Dixit, S.Madan, D.Madhwal, J.Kumar, I.Singh, C.S. Bhatia, P.K.Bhatnagar, P.C.Mathur, *Bulk heterojunction formation with induced concentration gradient from a bilayer structure of P3HT:CdSe/ZnS quantum dots using inter-diffusion process for developing high efficiency solar cell*, Organic Electronics 13, Elsevier 2012
- [41] C.Sène, H.Nguyen Cong, M.Dieng, P.Chartier, *Hybrid photovoltaic structures based on polymer/chemically grown cadmium selenide films: effect of silicotungstic acid on the junction properties*, Materials Research Bulletin 35, 2000
- [42] V.Gonzalez-Pedro, Q.Shen, V.Jovanovski, S.Giménez, R.Tena-Zaera, T.Toyoda, I.Mora-Seró, *Ultrafast characterization of the electron injection from CdSe quantum dots and dye N719 co-sensitizers into TiO<sub>2</sub> using sulfide based ionic liquid for enhanced long term stability*, Electrochimica Acta 100, Elsevier, 2013
- [43] E.Chountoulesi, C.Mitzithra, S.Hamilakis, K.Kordatos, C.Kollia, Z.Loizos, *One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors*, Materials Letters 93, Elsevier, 2013
- [44] H.Xia, G.He, J.Peng, W.Li, Y.Fang, *Preparation and fluorescent sensing applications of novel CdSe–chitosan hybrid films*, Applied Surface Science 256, Elsevier, 2010
- [45] V.J.Babu, S.Vempati, S.Sundarrajan, M.Sireesha, S.Ramakrishna, *Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells*, Solar Energy 106, Elsevier, 2014
- [46] C.Brabec, V.Dyakonov, J.Parisi, N.S.Sariciftci, *Organic Photovoltaics Concepts and Realization*, 1996, pp.185-190
- [47] K.Kordatos, T.Da Ros, S.Bosi, E.Vazquez, M.Bergamin, C.Cusan, F.Pellarini, V.Tomberli, B.Baiti, D.Pantarotto, V.Georgakilas, G.Spalluto, M.Prato, *Novel Versatile Fullerene Synthons*, J.Org.Chem. Vol.66, No. 14, 2001, pp.4916-4920



## 8. Παράρτημα

### 8.1. Συμπληρωματική Βιβλιογραφία

[A] Σ. Καλογεροπούλου, *Τεχνολογία Υλικών*, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, ΤΕΙ Πειραιά

[B] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/hmol.html>

[C] Γ. Μήτσου, *Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών*, Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser

[D] <http://users.sch.gr/kqiannaras/index.php/mathimata/8-genika-ilektronika?start=20>

[E] P. Masson, *Physique des semi-conducteurs*, Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille, 2004

[F] Εισαγωγή στην Μικροηλεκτρονική

<http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY482/notes/semiconductors.pdf>

[G] Ν. Πετρέλλης, *Ημιαγωγοί-Δίοδοι*, Ηλεκτρονικά και τηλεπικοινωνίες, Λάρισα

[H] Γ. Τσιατούχας, *Ημιαγωγοί*, Βασικά ηλεκτρονικά-Μικροηλεκτρονική, Παν. Ιωαννίνων

[I] Ι. Σιανούδης, Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, Τμήμα Φυσικής, ΤΕΙ Αθήνας

[J] <https://dossier.univ-st-etienne.fr/destoucn/www/Enseignements/CM-TD-CaptOpt.pdf>

[K] Π. Κοράλλη, Διπλωματική Εργασία : *Μικροεπεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου με laser για εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία*, τμήμα Μηχ.Μηχ ΕΜΠ, Αθήνα, 2010

[L] Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

[http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc\\_ape11.pdf](http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc_ape11.pdf)

R.A. Serway, *Physics for scientist and engineers*, N.Y. 1982

Π. Μουρούζης, *Θεωρία ζωνών*

R.F.Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison-Wesley, International Edition (1996)

H.D.Young, *Πανεπιστημιακή Φυσική, Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική, Σύγχρονη Φυσική*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 1994

I.A.Μουμτζής, *Πειραματική Φυσική-Χημεία*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994, pp.312-339

Δ.Μακρυγιώργου, Διπλωματική Εργασία : *Διατάξεις προστασίας υβριδικών συστημάτων με κυψέλη υδρογόνου και φωτοβολταϊκά στοιχεία*, τμήμα Ηλ.Μηχ, Παν.Πατρών, 2010

[http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc\\_ape11.pdf](http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc_ape11.pdf)

H.HOUILI, Διδακτορική εργασία : *approches numériques de transport dans les semi-conducteurs organiques*, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, 2006

<http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16679>

M.R Dubois, *Etude Des Propriétés Des Cellules Photoélectrique Fournier*, Journal de Physique n°10

## 8.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα (μεγαλύτερες του  $\times 10000$  έναντι των οπτικών μικροσκοπίων που περιορίζονται σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως  $1000\times$  και σε διακριτική ικανότητα έως  $0,2 \mu\text{m}$  λόγω της φύσης του φωτός).

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιάσουν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

### 8.2.1. Περιγραφή της τεχνικής

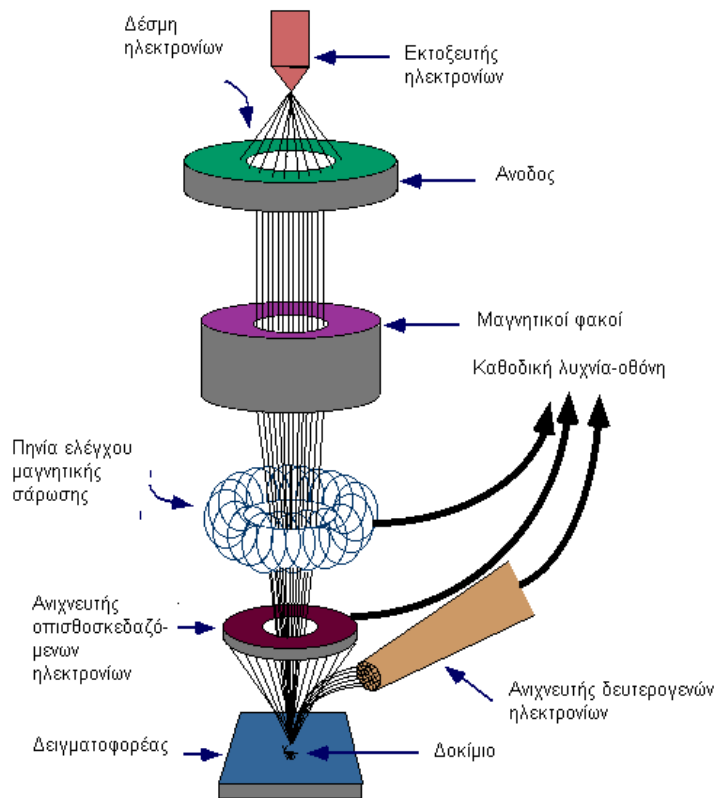
Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι :

- ✓ Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- ✓ Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- ✓ Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

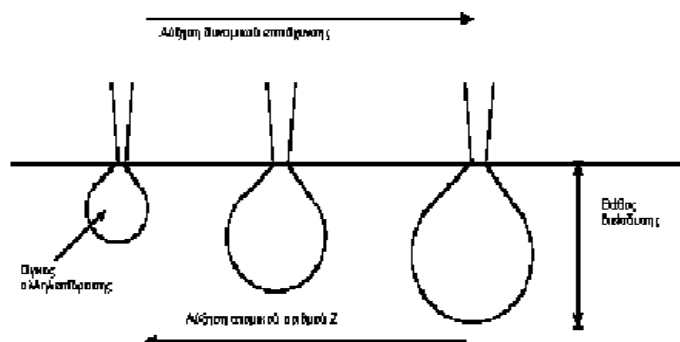




**Σχήμα 8.2.1.** Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

### 8.2.2. Αλληλεπιδράσεις δέσμης – δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

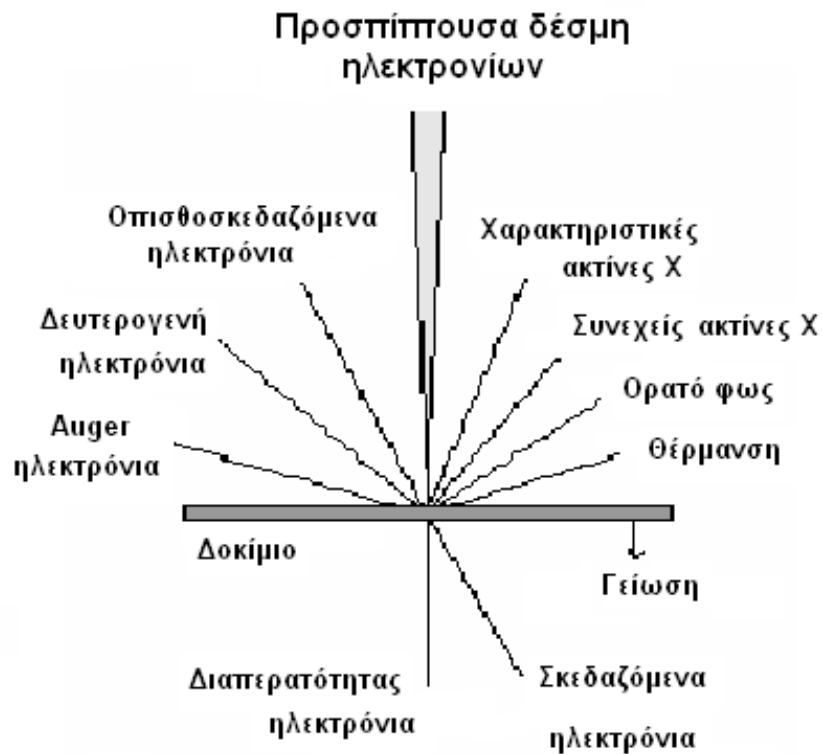


**Σχήμα 8.2.2** Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες :

- ✓ Πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν στη δέσμη (emission current)
- ✓ Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- ✓ Ταχύτητα/Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- ✓ Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



*Σχήμα 8.2.3. Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος*

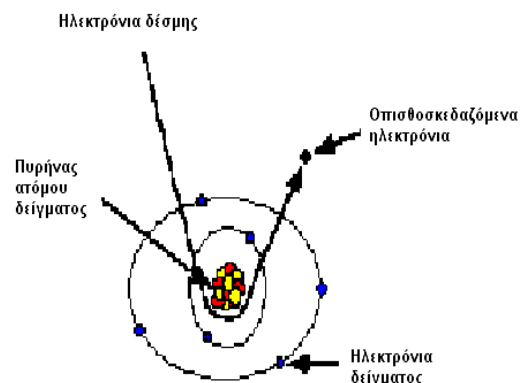
### 8.2.2.1.Ελαστική σκέδαση - Ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων

- ✓ Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.
- ✓ Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια πχ 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) σχήματος donut, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Μετρώνται οι κύττοι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στο σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα.

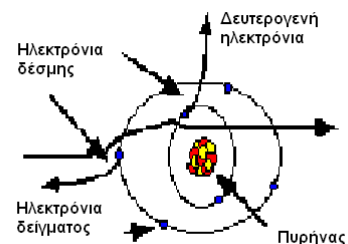


Σχήμα 8.2.4.Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

### 8.2.2.2.Μη ελαστική σκέδαση - Ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων

- ✓ Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically Scattered Electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα
- ✓ Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση



Σχήμα 8.2.5.Δευτερογενή ηλεκτρόνια

με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφώνται εύκολα από τη μάζα του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος<sup>1</sup>.

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφανείας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

### **8.2.3.Εφαρμογές**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ.

Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε συνδυασμό με τη φασματομετρική μικροανάλυση με ακτίνες X γίνονται ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες.

---

<sup>1</sup> Μ.Κουή, Θ.Λυμπεροπούλου, *Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDAX)*, Εργαστήριο ενόργανης χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2005

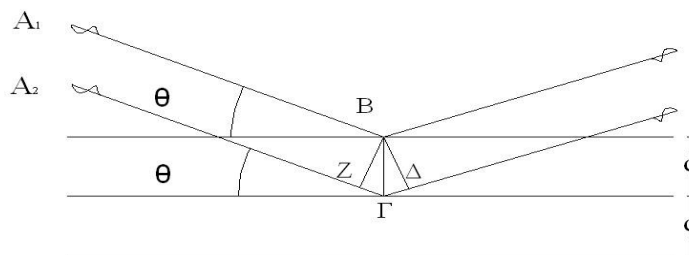
### 8.3.Ανάλυση Κρυσταλλικής Δομής με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ ή XRD (X-Ray power Diffraction), είναι ένα όργανο προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής του δείγματος. Η λειτουργία του βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-Χ που προκαλείται από τα περιθλαστικά κέντρα του.

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με εύρος μηκών κύματος από 0,1 nm έως 10 nm, δηλαδή της ίδια τάξης μεγέθους με τις διατομικές αποστάσεις στους κρυστάλλους. Παράγονται όταν ηλεκτρόνια από ένα θερμαινόμενο νήμα επιταχυνθούν με διαφορά δυναμικού  $V$  και συγκρουσθούν σε μεταλλικό στόχο, συνήθως από χαλκό, βολφράμιο ή μολυβδένιο.

#### 8.3.1.Περίθλαση των ακτίνων-Χ (νόμος του Bragg)

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους, οφείλεται στην αλληλεπίδρασή των με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-Χ. Η περίθλαση των ακτίνων-Χ στους κρυστάλλους ερμηνεύεται με το νόμο του Bragg (βλ. *Σχήμα 8.3.1.*), σαν ανάκλαση των ακτίνων-Χ ( $A_1, A_2$ ), οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε ισαπέχοντα ( $d$ ) πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.



**Σχήμα 8.3.1.** Περίθλαση των ακτίνων-Χ, σύμφωνα με το νόμο του Bragg

Κατόπιν ανάκλασης των παράλληλων ακτίνων  $A_1, A_2$  του παραπάνω σχήματος, που προσπίπτουν με γωνία  $\theta$ , πάνω στα ισαπέχοντα πλεγματικά επίπεδα, παρατηρείται πως αποκτούν μια διαφορά πορείας που είναι ίση με το άθροισμα των μηκών  $Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2Z\Gamma$ .

Στο τρίγωνο  $BZ\Gamma$  ισχύει  $Z\Gamma = B\Gamma \cdot \sin\theta = 2d \sin\theta$ , συνεπώς  $Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2d \cdot \sin\theta$ .

Προκειμένου οι ανακλώμενες ακτίνες να είναι σε φάση το  $Z\Gamma + \Gamma\Delta$  θα πρέπει να είναι ίσο ή πολλαπλάσιο του  $\lambda$ . Μετρώντας τη διαφορά πορείας με μονάδα το μήκος κύματος  $\lambda$  των ακτίνων-Χ, προκύπτει η σχέση που ονομάζεται εξίσωση του Bragg :

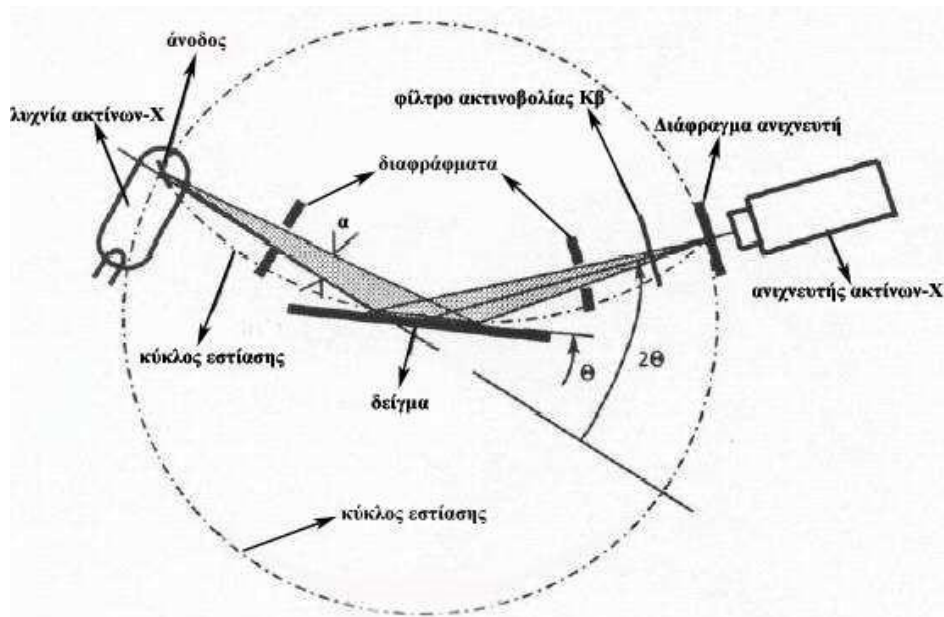
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{εξ. 8.3.1})$$

Όπου  $n$  είναι ακέραιος αριθμός και αποτελεί την τάξη του  $\lambda$ , και  $hkl$  Οι δείκτες Miller των παράλληλων και ισαπεχόντων επιπέδων.

### 8.3.2. Μέθοδος περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ, είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ, που προκύπτουν από ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν το περιθλασίμετρο (βλ. **Σχήμα 8.3.2**) είναι η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.



**Σχήμα 8.3.2.** Γεωμετρία γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ τύπου **Bragg Brentano** [K.S.Analytical]

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου και βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο ανιχνευτής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Ταυτόχρονα περιστρέφεται και το επίπεδο του δείγματος, με γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό εκείνης του ανιχνευτή.

Με την ταυτόχρονη αυτή κίνηση, η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της πηγής των ακτίνων Χ είναι  $\theta$ , ενώ η γωνία μεταξύ της πηγής και του ανιχνευτή είναι  $2\theta$ . Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ώστε να πληρείται η εξίσωση του Bragg, δηλαδή η συνθήκη  $d_{hkl} > \frac{\lambda}{2}$ .

Κατά την περιφορά του ανιχνευτή, γίνεται δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών.

Στην παρούσα εργασία το εύρος που χρησιμοποιήθηκε είναι  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ . Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κάθε κρυσταλλικής ουσίας, είναι χαρακτηριστικό γι' αυτή και κατά συνέπεια αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάσει της οποίας μπορούμε να

προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος. Τέλος, οι ουσίες αυτές αξιολογούνται και ταυτίζονται στις βάσεις δεδομένων που περιέχουν τις τιμές  $d_{hkl}$  και τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων.

#### 8.4. Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης

Η μέτρηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης ενός λεπτού ημιαγώγιμου υμενίου γίνεται με τη βοήθεια ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC), έναν ποτενσιοστάτη, ένα σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας και καταγράφεται σε Η/Υ.

Το κελί είναι ένα γυάλινο δοχείο 50mL στο οποίο τοποθετούνται τρία ηλεκτρόδια :

- ✓ Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (από λευκόχρυσο)
- ✓ Το αντίθετο ηλεκτρόδιο (από λευκόχρυσο)
- ✓ Και το δείγμα προς ανάλυση που καθιστά το ηλεκτρόδιο εργασίας

Συνδέονται ποτενσιοστάτη και καταγράφονται στον Η/Υ οι καμπύλες έντασης και τάσης ρεύματος I – V.

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα πολυθειανιόντων (SPS) το οποίο παρασκευάζεται ως εξής : Σε ογκομετρική φιάλη 100 mL ζυγίζονται και τοποθετούνται 4g NaOH 1M, 3,207g S 1M, 7,807g Na<sub>2</sub>S, προστίθεται υπερκαθαρό νερό και αναδεύεται με θέρμανση στους 80 °C.

Το ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται στο διάλυμα αυτό έτσι ώστε να έρθει σε πλήρη επαφή η επιφάνεια που είναι προς μέτρηση. Το διάλυμα αυτό είναι πολύ διαβρωτικό και γι' αυτόν το λόγο η ανάλυση αυτή όντας καταστρεπτική γίνεται τελευταία.

Γίνονται δύο καταμετρήσεις για τιμές τάσης από -450 έως +100mV, σε συνθήκες σκότους και υπό φωτισμό 1000W/m<sup>2</sup>. Ο φωτισμός γίνεται με τη χρήση ενός λαμπτήρα βολφραμίου με προσθήκη φίλτρου για να επιτευχθεί η ισοδύναμη ηλιακή ακτινοβολία, και ενός κατόπτρου, για να κατευθυνθεί η ακτινοβολία στην επιφάνεια του δείγματος. Η συνθήκη σκότους επιτυγχάνεται με την κάλυψη του κελιού με ένα μαύρο πανί.



(α)



(β)

Εικόνα 8.4.1. Διάταξη μέτρησης της φωτοβολταϊκής απόδοσης σε συνθήκες (α) φωτισμού και (β) σκότους

