



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ  
ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ  $ZnO$  ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ  
ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥΣ ΣΕ  
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ ΣΕ  
ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ  
ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΤΥΛΙΑΝΗΣ ΤΑΜΠΑΚΑΚΗ**

Διπλωματούχου Φυσικού Ε.Κ.Π.Α

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ**

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2014**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ  
ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ZnO ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ  
ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥΣ ΣΕ  
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ ΣΕ  
ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ  
ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΤΥΛΙΑΝΗΣ ΤΑΜΠΑΚΑΚΗ**

Διπλωματούχου Φυσικού Ε.Κ.Π.Α

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ**, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

**Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ**, Καθηγητής Ε.Μ.Π

**Κ. ΔΕΡΒΟΣ**, Καθηγητής Ε.Μ.Π

**ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2014**

---

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	2

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. Εισαγωγή .....	9
1.2. Ιστορική Αναδρομή Κεραμικής .....	9
1.3. Κατηγορίες Κεραμικών Υλικών .....	10
1.3.1. Παραδοσιακά Κεραμικά .....	10
1.3.2. Προηγμένα Κεραμικά .....	11
1.4. Μηχανικές και Φυσικοχημικές Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών .....	15

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΟΜΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

2.1. Εισαγωγή .....	19
2.1.1. Πλέγμα- Θεμελιώδης Κυψελίδα .....	19
2.1.2. Πλέγματα Κατά Bravais .....	20
2.2. Προσανατολισμός Πλεγματικών Επιπέδων- Δείκτες Miller .....	24
2.2.1. Πλεγματική Απόσταση μεταξύ Επιπέδων .....	26
2.3. Βασικά Μεγέθη για την Περιγραφή της Κρυσταλλικής Δομής .....	27

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. Εισαγωγή .....	30
3.2. Κρυσταλλική Δομή ZnO.....	31
3.3. Βασικά Χαρακτηριστικά και ιδιότητες .....	33
3.4. Μέθοδοι Παραγωγής .....	36
3.5. Εφαρμογές.....	38

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

4.1. Σύντομη Ιστορική Αναδρομή των Φωτοβολταϊκών Συστημάτων.....	41
4.2. Διάκριση Στερεών Υλικών.....	42
4.2.1. Άτομο .....	42

4.2.2. Αγωγοί- Μονωτές- Ημιαγωγοί .....	43
4.2.3. Δομή των Ημιαγωγών .....	44
4.2.4. Ενεργειακές Ζώνες στους Ημιαγωγούς .....	46
4.2.5. Ημιαγωγοί Τύπου N και P .....	48
4.2.6. Επαφή PN .....	50
4.3. Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο .....	53

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

6.1. Πρώτες Ύλες .....	60
6.2. Πειραματική Διάταξη .....	60
6.3. Πειραματική Διαδικασία .....	64
6.3.1. Σύνθεση ZnO .....	64
6.3.2. Σύνθεση ZnO ως Επικάλυψη Ανοξειδωτού Χάλυβα .....	65
6.3.3. Παραλαβή ZnO .....	69
6.3.4. Μηχανισμός Σχηματισμού Κρυστάλλων ZnO .....	71
6.3.5. Δημιουργία Λεπτών Επιστρώσεων ZnO σε Δοκίμια Νικελίου, Ni .....	73

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (X-RAY POWDER DIFFRACTION)

7.1. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων - X, XRD	
7.1.1. Εισαγωγή .....	75
7.1.2. Ακτίνες-X .....	76
7.1.3. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) .....	78
7.2. Οργανολογία φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X .....	80
7.3. Αποτελέσματα .....	81
7.3.1. Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	88

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

<b>8.1.Εισαγωγή</b> .....	89
<b>8.1.1.Γενικά χαρακτηριστικά</b> .....	89
<b>8.1.2.Κατηγορία και Ανάλυση Μικροσκοπίων</b> .....	90
<b>8.1.3.Λειτουργία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης</b> .....	91
<b>8.1.4.Πηγή Ηλεκτρονίων</b> .....	94
<b>8.2.Πειραματική Διαδικασία</b> .....	96
<b>8.2.1.Προετοιμασία Δειγμάτων</b> .....	96
<b>8.2.2.Οργανολογία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου SEM</b> ..	97
<b>8.3.Αποτελέσματα</b> .....	98
<b>8.4.Συζήτηση Αποτελεσμάτων</b> .....	116

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

<b>9.1.Εισαγωγή</b> .....	118
<b>9.2.Μεταπτώσεις σε ενεργειακά επίπεδα</b> .....	118
<b>9.2.1.Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις</b> .	120
<b>9.2.2.Εξιτόνια</b> .....	121
<b>9.3.Νόμος των Beer – Lambert</b> .....	122
<b>9.4.Πειραματική Διάταξη</b> .....	124
<b>9.4.1.Περιγραφή του Φασμαμομέτρου UV-Vis</b> .....	124
<b>9.5.Αποτελέσματα</b> .....	127
<b>9.6.Παρατηρήσεις συμπεράσματα</b> .....	130

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ**

<b>10.1. Εισαγωγή</b> .....	131
<b>10.2.Πειραματικό Μέρος</b> .....	132
<b>10.2.1.Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης</b> .....	132
<b>10.2.2.Αποτελέσματα</b> .....	134
<b>10.2.2.1. Μετρήσεις στο Σκοτάδι</b> .....	135
<b>10.2.2.2.Μετρήσεις στο Σκοτάδι και στο Φως</b> .....	143
<b>10.3.Συμπεράσματα</b> .....	148

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	153
---------------------------	-----

---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η διπλωματική αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα Προηγμένων Σύνθετων Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

-Τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Λουκά Ζουμπουλάκη για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση του θέματος και για την ευκαιρία που μου δόθηκε μέσω αυτού να διευρύνω τις γνώσεις μου. Τον ευχαριστώ θερμά.

-Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δέρβο για την πολύτιμη καθοδήγησή του. Τον ευχαριστώ για την θεωρητική μου κατάρτιση στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία και για την βοήθειά του στην κατανόηση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

-Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα κα. Λίτσα Γεωργίου για τη συνεργασία κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής και τις συμβουλές της.

-Ευχαριστίες οφείλω και στην Υποψήφια Διδάκτορα Καραμάνου Σοφία και τον Διδάκτορα Αργυρόπουλο Θεόδωρο για την δυνατότητα πρόσβασης στον πειραματικό εξοπλισμό του εργαστηρίου.

- Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον φίλο μου Γιάννη για την αγάπη του, την υπομονή του και την υποστήριξη του.

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα «Προηγμένων Σύνθετων Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας αρχικά είναι η παρασκευή οξειδίου του ψευδαργύρου διάφορων μορφολογιών υπό μορφή σκόνης, με την υδροθερμική μέθοδο σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, καθώς επίσης και η απόθεση ψευδαργύρου μέσω κυκλικής βολταμμετρίας σε μεταλλικό υπόστρωμα και περεταίρω αντίδρασή του με νερό σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα προς δημιουργία οξειδίου του ψευδαργύρου. Ο χαρακτηρισμός των υλικών οξειδίου του ψευδαργύρου θα πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης / Συστήματος Μικροανάλυσης (SEM/EDAX). Επίσης, θα μελετηθεί και η απορρόφηση της UV/Vis ακτινοβολίας στα υλικά από διάλυμα ομοιόμορφης διασποράς τους. Τέλος, εξετάζεται εάν τα υλικά που έχουν παρασκευασθεί είναι φωτοαγώγιμα, για πιθανή εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά κελία. Για το σκοπό αυτό, αποτίθενται σε κυλινδρικά δοκίμια Νικελίου, Ni, με τη μέθοδο spin coating επιστρώσεις υλικού από διάλυμα διασποράς του σε αιθανόλη και στεατικό οξύ και κατόπιν υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα για την απομάκρυνση του στεατικού οξέος. Τα δοκίμια χαρακτηρίζονται ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους με τη βοήθεια κλωβού Faraday σε συνθήκες σκοταδιού (6 δοκίμια) και φωτός (2 δοκίμια) μέσω της λήψης κυματομορφών I-V (καταγράφοντας την ένταση του ρεύματος για διάφορες τιμές τάσεως).

Πραγματοποιήθηκε υδροθερμική σύνθεση ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα (αυξημένη θερμοκρασία, 200 °C και πίεση) από τα αρχικά διαλύματα ZnCl<sub>2</sub> - NaOH και ZnC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> - NaOH σε αναλογίες Zn<sup>2+</sup> : OH<sup>-</sup> 1:16 ή 1:8 ή 1:5. Στις πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν επίσης η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), η αιθανόλη/μεθανόλη (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O/CH<sub>3</sub>OH) και δις-απεσταγμένο νερό. Το υλικό που παράχθηκε διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση, συλλέγεται, ζυγίζεται και χαρακτηρίζεται με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε απόθεση Zn από ηλεκτρολυτικό διάλυμα  $ZnCl_2$  0.5 M σε επίπεδη επιφάνεια ανοξειδωτού χάλυβα, με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας και στη συνέχεια τοποθετείται στο αυτόκλειστο αντιδραστήρα με 45 mL δισαπεσταγμένου νερού και αφήνεται να αντιδράσει σε υδροθερμικές συνθήκες (200 °C). Τέλος παραλαμβάνεται το δοκίμιο και παρατηρείται ότι η επικάλυψη Zn έχει χάσει τη μεταλλική της λάμψη, και έχει πάρει ένα λευκό χρώμα, ένδειξη σχηματισμού ZnO.

Με βάση τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων X το προϊόν που παράχθηκε ταυτοποιήθηκε ως ZnO. Διαπιστώθηκε επίσης ότι το σύστημα κρυστάλλωσης του είναι το εξαγωνικό μεγίστης πυκνότητας τύπου βουρτσίτη (wurtzite). Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας που υπολογίστηκαν σε κάθε περίπτωση για το εξαγωνικό σύστημα,  $a=3.2 \text{ \AA}$  και  $c=5.2 \text{ \AA}$ , είναι συγκρίσιμες με αυτές της βιβλιογραφίας. Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 45 nm, 24 nm, 21 nm και 18.1nm.

Επιπλέον, το κάθε προϊόν χαρακτηρίστηκε με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) όπου διαπιστώθηκε η μορφολογία του. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα υλικά αποτελούνται από καλοσχηματισμένες και ευδιάκριτες ράβδους, οι οποίες είναι συνενωμένες μεταξύ τους προς σχηματισμό «λουλουδιών», ή αποτελούνται από πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, οι οποίες είναι συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’. Επίσης, στην επιφάνεια του ανοξειδωτού χάλυβα έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες ράβδοι, είτε μεμονωμένες, είτε ενωμένες σε σχηματισμούς ‘λουλουδιών’. Διακρίνονται και κόκκοι επικαλυμμένοι από ράβδους. Η όλη επικάλυψη στον ανοξειδωτο χάλυβα δεν χαρακτηρίζεται ομοιόμορφη και οι ράβδοι δεν είναι προσανατολισμένες.

Τα φάσματα απορρόφησης UV των νανοδομών δείχνουν ισχυρή κορυφή απορρόφησης με υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (hypochromic shift, blue shift). Η εμφάνιση της απότομης excitonic κορυφής σε όλα αυτά τα δείγματα, δείχνει την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα των νανοδομών ZnO. Η διάμετρος D των σωματιδίων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 22 nm, 20 nm, 22 nm και 20 nm.



Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, στο σκοτάδι μόνο τα υλικά 2Z-1:16-4 και 9Z-1:8-4 (τα οποία αποτελούνται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών) εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά. Στο φως, το υλικό 2Z-1:16-4 εμφάνισε ίδια συμπεριφορά με τη συμπεριφορά του στο σκοτάδι. Το υλικό αυτό δεν είναι φωτοευαίσθητο αφού η διαφορά ορθής και ανάστροφης πόλωσης στο φως δεν εμφανίζει μεγάλη διαφορά τάξη μεγέθους και για το λόγο αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ως ημιαγωγός τύπου p στα φωτοβολταϊκά κελία. Εμφανίζει όμως συμπεριφορά μπαταρίας όταν πολωθεί εξωτερικά (με ηλεκτρική διέγερση).

Η μορφολογία των υλικών δείχνει να επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους και έτσι τα υλικά που αποτελούνται κυρίως από αποτελούνται από πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’ δεν εμφανίζουν ίδια απόκριση (ανορθωτική συμπεριφορά) με το υλικό που αποτελείται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών.

---

## ABSTRACT

---

This postgraduate dissertation has been prepared in the laboratory unit of Advanced Composite Nanomaterials and Nanotechnology at the School of Chemical Engineering of National Technical University of Athens.

The initial purpose of this study is the preparation of zinc oxide of various morphologies in powder form, with the hydrothermal process in an autoclave reactor, and deposition by cyclic voltammetry of zinc on a metal substrate and further reaction with water in an autoclave reactor to produce zinc oxide. The characterization of the materials of zinc oxide will be carried out by the method of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy through / microassay system (SEM / EDAX). Another objective of the research will be the absorption of UV / Vis radiation materials from solution uniformly dispersing them. Finally, it is examined whether the materials are prepared photoconducting for potential application in photovoltaic cells. For this purpose, coating material by dispersing the solution in ethanol and stearic acid are deposited on cylindrical specimens Nickel, Ni, with the spin coating method and then are subjected to heat treatment in the presence of air for removal of stearic acid. The samples are characterized by means of Faraday cage in dark conditions (6 samples) and light (2 pieces) by making waveforms IV (recording the current intensity for different voltage values).

ZnO hydrothermal synthesis was performed in an autoclave reactor (elevated temperature, 200 ° C and pressure) of the starting solutions ZnCl<sub>2</sub> - NaOH and ZnC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> - NaOH in proportions Zn<sup>2+</sup> : OH<sup>-</sup> 1:16 or 1: 8. In raw materials were also used polyethylene glycol (PEG), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) and doubly distilled water. The material produced was separated by centrifugation, collected, weighed and characterized by the methods above.

Also, a Zn deposition of electrolytic solution ZnCl<sub>2</sub> 0.5 M in stainless steel flat surface was performed, by means of cyclic voltammetry and then placed in an autoclave reactor with 45 mL of bidistilled water and allowed to react at hydrothermal conditions (200 ° C). Finally, the

specimen is received and it is observed that the Zn coating has lost its metallic luster, and has gotten a white color, indicating Formation ZnO.

According to the ray diagrams X ray diffraction the product produced was identified as ZnO. It was also found that the crystallization of the system is the maximum density type hexagonal Wurtzite (wurtzite). The dimensions of the unit cell calculated in each case for the hexagonal system,  $a = 3.2 \text{ \AA}$  and  $c = 5.2 \text{ \AA}$ , are comparable with those of literature. The average crystal size was calculated for cases 2Z-1: 16-4, 5Z-1: 8-7, 9Z-1: 8-4 and 1 M-1: 5 to 24 are respectively 45 nm, 24 nm, 21 nm and 18.1nm.

Furthermore, each product was characterized by the method of Scanning Electron Microscopy (SEM) which showed morphology. The results show that the materials consist of well-formed and distinct bars, which are combined together to form a "flower", or consisting of very thin rods / whiskers, which are combined together forming non-distinct formations or formations 'urchins - tangles'. Also, the surface of stainless steel have been developed numerous bars, either individually or combined in formulations 'flower'. Granules coated rods are also distinguished. The whole coating on the stainless steel is not characterized as uniform and the rods are not oriented.

The UV absorption spectra of nanostructures show strong absorption peak with hypochromic shift or blue shift (hypochromic shift, blue shift). The appearance of the sharp excitonic peak in all these samples, shows the high crystalline quality of the ZnO nanostructures. The diameter D of the particles were calculated for cases 2Z-1: 16-4, 5Z-1: 8-7, 9Z-1: 8-4 and 1 M-1: 5 to 24 are respectively 22 nm, 20 nm, 22 nm and 20 nm.

Regarding the electrical properties of the materials, the dark material only 2Z-1: 4.16 and 9Z-1: 8-4 (which consist of bars combined in flower formation) exhibit rectifying behavior. In light, the material 2Z-1: 16-4 showed the same behavior with the behavior of the dark. This material is not photosensitive because the difference in forward and reverse bias to the light shows no big difference magnitude and therefore cannot be used as such as a p-type semiconductor in photovoltaic cells Displays when battery behavior but externally polarized (electric stimulation).

The morphology of the materials seems to affect the electrical properties and thus materials consisting mainly composed of very thin rods / whiskers, forming non-distinct formations or formations 'urchins - tangles' does not exhibit the same response (no rectifying behavior) as a material composed of rods combined in flower formation.

---

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

---



## **1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα κεραμικά υλικά είναι απαραίτητα στην καθημερινότητά μας και υπάρχουν παντού γύρω μας. Σήμερα ο όρος κεραμικά υλικά έχει ευρύτερη χρήση και περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C) είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής και τα οποία βρίσκουν διαφορετικές χρήσεις στην καθημερινή μας ζωή. Μηχανικοί σχεδιάζουν διάφορες διαδικασίες με τις οποίες μπορούν να κατασκευαστούν τέτοια υλικά αλλά και νέοι τύποι κεραμικών προϊόντων.

Τα κεραμικά υλικά περιλαμβάνουν διάφορα υλικά όπως πλακάκια, τούβλα, πλάκες, γυαλί, και τουαλέτες και μπορούν να βρεθούν σε προϊόντα όπως ρολόγια, αυτοκίνητα και τηλεφωνικές γραμμές. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας κεραμικά χρησιμοποιούνται και σε επιστημονικούς κλάδους όπως η βιοϊατρική, η αεροναυπηγική και για τα οποία έχει επικρατήσει η ονομασία «προηγμένα κεραμικά». Η κατηγορία των υλικών αυτών διαθέτει ιδιότητες, όπως υψηλή σκληρότητα, χαμηλή πυκνότητα, αντοχή στη φθορά και στις υψηλές θερμοκρασίες και ηλεκτρομαγνητική συμπεριφορά, οι οποίες τα καθιστά απαραίτητα και αναντικατάστατα.

## **1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ**

Η κεραμική αποτελούσε στην αρχαιότητα αναπόσπαστο στοιχείο της καθημερινής ζωής. Τα προϊόντα της εύθραυστα και με περιορισμένη διάρκεια χρήσης, σπάνε σε μικρά κομμάτια, τα λεγόμενα όστρακα, που δεν ξαναχρησιμοποιούνται, για τούτο και αντιπροσωπεύουν αποκλειστικά και μόνο τη χρονική περίοδο που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν. Σε κάθε ανασκαφή αποτελούν την πολυπληθέστερη κατηγορία ευρημάτων και είναι ο πλέον αξιόπιστος εκπρόσωπος της εποχής τους στα χέρια των αρχαιολόγων. Παράλληλα, αποτελούν ένα πολιτιστικό στοιχείο στο οποίο αντανακλώνται οι οικονομικές, κοινωνικές και πνευματικές παράμετροι των κοινωνιών που τα δημιούργησαν.

Η πρώτη ύλη των κεραμικών σκευών ήταν ο πηλός ο οποίος υπήρχε άφθονος σε πολλά μέρη του ελληνικού κόσμου και μάλιστα ήταν συχνά εξαιρετικής ποιότητας, δίνοντας την ευκαιρία στους Έλληνες να

δημιουργήσουν πλήθος αδιακόσμητων και διακοσμημένων αγγείων, για την κάλυψη κυρίως των καθημερινών οικιακών τους αναγκών.

Το μεγαλύτερο μέρος της αρχαίας κεραμικής παράγονταν από τα ελληνικά εργαστήρια για εξαγωγή, στο πλαίσιο των εμπορικών σχέσεων με όλη σχεδόν τη λεκάνη της Μεσογείου, καθώς φυσικά και για την κάλυψη των αναγκών της εγχώριας αγοράς. Σε κάποιες περιπτώσεις τα κέρδη των κεραμέων ήταν σημαντικά, κυρίως στην αττική όπου βεβαιώνεται η καλύτερη και η μεγαλύτερη παραγωγή αγγείων στον ελληνικό κόσμο. Τα αρχαία κεραμικά εργαστήρια ήταν συχνά πολυπρόσωπα, εγκατεστημένα κοντά στα τείχη των πόλεων, σε τόπους με αφθονία νερού, αλλά και με δυνατότητες για καλές πωλήσεις. Από τις επιγραφές που σώζονται επάνω στα αρχαία αγγεία, *ΕΠΟΙΗΣΕΝ* και *ΕΓΡΑΦΣΕΝ*, γίνεται κατανοητή η συνεργασία αγγειοπλάστη και αγγειογράφου, καθώς και το γεγονός ότι οι δημιουργοί των αρχαίων αγγείων υπογράφουν περήφανοι τα έργα τους, δίνοντας μία διαφορετική αισθητική αξία στο «ευτελές» αρχικά υλικό κατασκευής τους.

Η κεραμική τέχνη είναι μία πολύπλοκη και χρονοβόρα διαδικασία που προϋποθέτει τεχνικές γνώσεις σε όλα της τα στάδια: επιλογή κατάλληλου πηλού, καθαρισμό και ζύμωμα, πλάσιμο του αγγείου, στέγνωμα, επεξεργασία-διακόσμηση της επιφάνειας και ψήσιμο. Τα στάδια για την παραγωγή ενός αγγείου είναι σαφή με συγκεκριμένες απαιτήσεις και εφαρμογές.

## **1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

### **1.3.1 ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ**

Η παραγωγή των πήλινων αντικειμένων ήδη από την αρχαιότητα αποτέλεσε βιομηχανία. Αντικείμενα κατασκευασμένα από άργιλο, από την αρχαιότητα, ψήνονταν σε φούρνους σε υψηλές θερμοκρασίες και με την πάροδο του χρόνου η τεχνική βελτιώθηκε. Ο εύπλαστος πηλός, το υγρό αργιλώδες χώμα, απασχόλησε τον άνθρωπο τουλάχιστον από την Ανώτερη Παλαιολιθική εποχή. Οι προσπάθειές του να σταθεροποιήσει τη μορφή των σκευών που κατασκεύαζε από πηλό και συνδέονται με την πυροτεχνολογία, το ψήσιμο δηλαδή στη φωτιά, είναι μακροχρόνιες και ευοδώνονται στη διάρκεια της Νεολιθικής εποχής, αρχικά στην Εγγύς Ανατολή (αρχές 7ης χιλιετίας π.Χ.) και στη συνέχεια στην περιοχή του Αιγαίου (τέλη 7ης χιλιετίας π.Χ.). Σήμερα στεγάζονται σε μουσεία πολλά κεραμικά.

Τα παραδοσιακά κεραμικά υλικά κατασκευάζονται γενικά με την παρασκευή μιγμάτων από πρώτες ύλες οι οποίες βρίσκονται σε αφθονία στη φύση και λόγω της εύκολης παρασκευής χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές. Είναι συνήθως υλικά με αυξημένο πορώδες και με μικτή δομή. Τα κύρια συστατικά τους είναι άργιλος, πυριτική άμμος και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η άργιλος προστίθεται με τη μορφή λεπτών κόκκων, με διάμετρο περίπου 1  $\mu\text{m}$ . Είναι ένα μίγμα ένυδρου πυριτικού αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ ) το οποίο αναμιγνύομενο με νερό, δίνει αυξημένη πλαστικότητα, με αποτέλεσμα να μπορεί εύκολα να μορφοποιείται, διατηρώντας το σχήμα κατά τη ξήρανση. Η πυριτική άμμος (κόκκοι άνυδρου  $\text{SiO}_2$ ), προστίθεται στην άργιλο προκαλώντας μια αύξηση στην δυστηκτικότητα, προστατεύοντας το μίγμα κατά την ξήρανση του. Τέλος, κατά την ξήρανση προστίθενται ευτηκτικά οξείδια, τα οποία σχηματίζουν με την άργιλο και την άμμο συστατικά με χαμηλό σημείο τήξης, μειώνοντας ταυτόχρονα το πορώδες. Στη συνέχεια αφού διαμορφωθεί ο πηλός με μεθοδευμένες και συστηματικές κινήσεις στο επιθυμητό σχήμα, με συνεχή ψεκασμό νερού για να γλιστράει και να μορφοποιείται πιο εύκολα, αφήνεται να στεγνώσει για λίγο και χαράζεται σε αυτό το επιθυμητό σχέδιο με μια λαβίδα αφαιρώντας ταυτόχρονα τα περιττά κομμάτια πηλού. Τέλος, καθαρίζεται, λειάνεται με σφουγγάρι και νερό και τοποθετείται στον κλίβανο όπου και ψήνεται σε μια υψηλή θερμοκρασία. Πολλές φορές ζωγραφίζεται το κεραμικό υλικό με ειδικά χρώματα και ξανατοποθετείται στο φούρνο.

### **1.3.2 ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ**

Ο όρος προηγμένα κεραμικά έκανε την εμφάνιση του την περασμένη δεκαετία, καθώς η διάκριση μεταξύ παραδοσιακών και σύγχρονων κεραμικών ήταν ανύπαρκτη. Η έντονη ερευνητική δραστηριότητα και η τεχνολογική ανάπτυξη στο χώρο των ανόργανων μη μεταλλικών υλικών αλλά και των αυξημένων απαιτήσεων για υλικά με ειδικές προδιαγραφές που δημιουργήθηκαν με την ανάπτυξη των νέων τεχνολογιών, οδήγησαν στη δημιουργία νέων υλικών, τα λεγόμενα προηγμένα κεραμικά.

Τα υλικά αυτά είναι κυρίως οξείδια, νιτρίδια, καρβίδια βορίδια που συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες όπως εξαιρετική μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες που διατηρούνται σε υψηλή θερμοκρασία, θερμομονωτικές ιδιότητες, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς.



Τα προηγμένα κεραμικά κατηγοριοποιούνται με κριτήριο το κύριο μη μεταλλικό στοιχείο των ενώσεων τους. Γενικά, είναι ενώσεις σταθερότερες των μετάλλων, με καλά ελεγχόμενη μικροδομή, μεγάλη χημική καθαρότητα και μικρό αριθμό φάσεων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν συνδυασμό καλών ιδιοτήτων. Επίσης, είναι σκληρά και ψαθυρά υλικά. Ενώ η αστοχία των μετάλλων οφείλεται σε θραύση, μετά από πλαστική παραμόρφωση ή σε κόπωση, η αστοχία των κεραμικών οφείλεται στην ψαθυροποίηση τους, είτε λόγω άμεσης φόρτισης, είτε λόγω θερμικών τάσεων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κεραμικών υλικών σε σχέση με τα μέταλλα.

<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>
Σχετικά χαμηλή πυκνότητα (πιο ελαφριά)	Εύκολη διάδοση ρωγμών
Υψηλό σημείο τήξης (μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών υψηλής θερμοκρασίας)	Ευθραυστότητα
Υψηλό μέτρο ελαστικότητας (πιο στιβαρά)	Μικρή αντίσταση σε εφελκυσμό
Χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (μονωτές)	Μικρή αντοχή σε κόπωση, λύγιση και κρούση
Καλή αντίσταση σε θλίψη (πιο ανθεκτικά)	Συνήθως υψηλό κόστος παραγωγής
Πολύ καλή σκληρότητα (πιο ανθεκτικά στη φθορά)	Μεγάλη επίδραση μικροδομής και πορώδους στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες.
Ανώτερη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά ως συνδυασμός των ανωτέρω ιδιοτήτων.	

**Πίνακας 1.** Σύγκριση κεραμικών υλικών με μεταλλικά υλικά

Τα προηγμένα κεραμικά μπορούμε να τα ταξινομήσουμε σε τέσσερις κατηγορίες:

- ✓ προηγμένα δομικά κεραμικά
- ✓ ηλεκτρονικά κεραμικά
- ✓ κεραμικές επικαλύψεις
- ✓ σύνθετα υλικά.

Στα δομικά κεραμικά περιλαμβάνονται εξαρτήματα μηχανών, βαλβίδες, κοπτικά εργαλεία, αντιτριβικά εξαρτήματα, βιοϊατρικά εξαρτήματα, εναλλάκτες θερμότητας, κ.λ.π. Την δεκαετία του 1970, όταν στις Η.Π.Α ξεκίνησαν μεγάλα ερευνητικά προγράμματα με σκοπό την ανάπτυξη κινητήρων αυτοκινήτων υψηλής απόδοσης σαν απάντηση στην

πετρελαϊκή κρίση, ξεκίνησε το ενδιαφέρον για τα προηγμένα δομικά κεραμικά.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες εφαρμογές συνήθως υφίστανται έντονη μηχανική καταπόνηση υπό ταυτόχρονη θερμική φόρτιση. Ο συνδυασμός αυτός, ιδίως υπό συνθήκες κυκλικής λειτουργίας, οδηγεί σε εντονότερες μηχανικές και θερμικές τάσεις, ενώ ταυτόχρονα οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν με την μεταβολή της θερμοκρασίας και την πάροδο του χρόνου. Έτσι η έμφαση έχει δοθεί σε υλικά που παρουσιάζουν υψηλή αντοχή, δυσθραυστότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και διατήρηση όλων αυτών των καλών μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι "οικογένειες" κεραμικών υλικών που πληρούν τις προϋποθέσεις αυτές είναι :

- κεραμικά με βάση την αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), αποτελείται από εύτηκτο βωξίτη, ρινίσματα σιδήρου και κάρβουνο. Έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή μονωτικότητα και δυστηκτικότητα.
- κεραμικά με βάση την ζirkονία ( $\text{ZrO}_2$ ), έχει καλή σκληρότητα, υψηλή αντοχή στα θερμικά σοκ, στην τριβή και την διάβρωση, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και χαμηλό συντελεστή τριβής.
- κεραμικά με βάση το καρβίδιο του πυριτίου ( $\text{SiC}$ ), παρουσιάζει καλή αντοχή στην φθορά, στην διάβρωση και πολύ καλή συμπεριφορά σε συνθήκες οξειδωσης και σε υψηλές θερμοκρασίες, γι'αυτό χρησιμοποιείται συχνά στην επικάλυψη μετάλλων
- και τέλος κεραμικά με βάση το νιτρίδιο του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες οξειδωσης όπως και το  $\text{SiC}$ , έχει χαμηλή θερμική διαστολή και υψηλή θερμική αγωγιμότητα.

Ηλεκτρονικά κεραμικά είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρομηχανικές εφαρμογές και αντιπροσωπεύουν σήμερα το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς των προηγμένων κεραμικών, με ποσοστό μεγαλύτερο του 50%. Τα υλικά αυτά αποτελούν μια ευρεία κατηγορία ενώσεων ξεκινώντας από απλά οξείδια και νιτρίδια μέχρι πιο σύνθετες ενώσεις. Οι εφαρμογές ποικίλουν από μονωτές και υλικά υποστρωμάτων μέχρι στοιχεία για ολοκληρωμένα κυκλώματα, πιεζοηλεκτρικά κεραμικά και τα πλέον πρόσφατα ανεπτυγμένα υπεραγώγιμα κεραμικά υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας. Ο χώρος είναι εντονότατα εξελισσόμενος και ολοένα αναπτύσσονται νέες και πρωτοποριακές συνθέσεις με συνεχή διεύρυνση των εφαρμογών.

Το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζεται στα σύνθετα κεραμικά υλικά. Στόχος είναι η παραγωγή σύνθετων δομών κατάλληλων για υψηλής θερμοκρασίας βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

Οι κεραμικές επικαλύψεις έχουν θεωρηθεί ως η λύση εκεί που τα δομικά κεραμικά αποτυγχάνουν. Αυτός ο χώρος περιλαμβάνει θερμικές επικαλύψεις και εναποθέσεις με χημικές ή φυσικές μεθόδους και δέσμες ιόντων.

**Πίνακας 2.** Ταξινόμηση των Προηγμένων Κεραμικών

<b>ΚΥΡΙΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ</b>	<b>ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ (ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ)</b>
Θερμικές	Πυριμαχικότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, κατάλληλη θερμική αγωγιμότητα (υψηλή ή χαμηλή)	Στοιχεία υψηλών θερμοκρασιών, στόμια καυστήρων, θερμαντικά στοιχεία εναλλακτών θερμότητας, θερμομονωτές, υποδοχείς τετηγμένων μετάλλων.
Μηχανικές	Μακρόχρονη αντοχή σε κόπωση, θερμικό αιφνιδιασμό, αντοχή σε τριβή υπό υψηλές θερμοκρασίες	Αντιτριβικά μέρη, κοπτικά εργαλεία, μέρη μηχανών κινητήρων και τουρμπίνων.
Χημικές / Βιολογικές	Αντοχή σε διάβρωση, βιοσυμβατότητα	Αντιδιαβρωτικά μέρη, καταλυτικοί φορείς, περιβαλλοντική προστασία, αισθητήρες, ιατρικά εμφυτεύματα.
Ηλεκτρικές / Μαγνητικές	Κατάλληλη ηλεκτρική αγωγιμότητα (υψηλή ή χαμηλή), διηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές, ημιαγώγιμες κ.λ.π. ιδιότητες	Θερμαντικά στοιχεία, μονωτές, μαγνήτες, υποστρώματα, ηλεκτρονικά πακέτα, στερεοί ηλεκτρολύτες, υπεραγωγοί.
Οπτικές	Χαμηλή απορροφητικότητα	Λάμπες, οπτικές ίνες, οπτικά παράθυρα, κ.λπ.

## 1.4 Μηχανικές και Φυσικοχημικές Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών

Οι ιδιότητες ενός υλικού διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες :

1. Μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες περιγράφουν πως συμπεριφέρεται το υλικό σε εφαρμοζόμενο φορτίο. Μικρές αλλαγές στην μικροδομή ενός υλικού έχουν σημαντικές επιδράσεις στις μηχανικές του ιδιότητες [1]. Μερικές μηχανικές ιδιότητες είναι :

- **Σκληρότητα**

Σκληρότητα ενός υλικού είναι η αντίσταση που εμφανίζει το υλικό στη διείσδυση ενός ξένου σώματος που πιέζεται στην επιφάνεια του υλικού με κάποια συγκεκριμένη δύναμη και για ορισμένη χρονική διάρκεια [10]. Τα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν μεγάλη σκληρότητα λόγω των ισχυρών δεσμών που διαθέτουν μεταξύ των δομικών μονάδων τους. Επειδή τα κεραμικά υλικά έχουν ισχυρούς δεσμούς δεν επιτρέπουν την κίνηση διαταραχών σε μεγάλο βαθμό μέσα στη μάζα του υλικού.

- **Ακαμψία**

Η πολυκρυσταλλικότητα πολλών κεραμικών και οι ισχυροί δεσμοί είναι η αιτία για το ότι τα μέτρα ελαστικότητας τους είναι ιδιαίτερα υψηλά. Η ύπαρξη πορώδους μέσα στη δομή του υλικού επηρεάζει αρνητικά την ελαστικότητα. Πολλά από τα κεραμικά χρησιμοποιούνται ως εξαρτήματα που πρόκειται να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες κάτι το οποίο οφείλεται στη σταθερότητα που εμφανίζει το μέτρο ελαστικότητας σε αυτές τις θερμοκρασίες.

- **Αντοχή**

Αν η δομή των κεραμικών ήταν τέλεια οργανωμένη και υπήρχε ομοιομορφία, τότε τα κεραμικά υλικά θα είχαν πολύ μεγαλύτερες αντοχές από αυτές που έχουν στην πραγματικότητα, όμως η αντοχή τους μειώνεται εξαιτίας των ανωμαλιών που υπάρχουν στα όρια των κρυστάλλων, πολύ περισσότερο από ότι συμβαίνει στα μέταλλα. Όσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες του κεραμικού υλικού, τόσο θα παρουσιάζει μικρότερη αντοχή [11]. Η αντοχή τους σε εφελκυσμό είναι πολύ μικρότερη από την αντοχή τους σε θλίψη αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στον εφελκυσμό η αστοχία του υλικού επέρχεται από την ταχύτερη διάδοση της μεγαλύτερης ρωγμής, της οποίας η διεύθυνση είναι κάθετη στη διεύθυνση εφελκυσμού, ενώ στη θλίψη οι ρωγμές διαδίδονται αργά

και σταθερά μέχρι τον σχηματισμό μιας ζώνης θραύσης. Οι ρωγμές που είναι κάθετες στην διεύθυνση θλίψης, κλείνουν. Επίσης, στα κεραμικά δε μπορεί να υπολογισθεί το όριο θραύσης αφού δεν έχουμε ύπαρξη πλαστικής περιοχής, γι' αυτό θεωρείται σκόπιμος ένας έλεγχος της αρτιότητας τους μετά από κάθε χρήση.

- **Ερπυσμός**

Η πλαστική παραμόρφωση ( $\epsilon$ ) ενός υλικού ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης ( $\sigma$ ), του χρόνου επιβολής της τάσης ( $t$ ), καθώς και της θερμοκρασίας ( $T$ ), ονομάζεται ερπυσμός [10]. Η κατανόηση του μηχανισμού του ερπυσμού παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ανάπτυξη των ατελειών. Ο ρυθμός ερπυσμού των κεραμικών υλικών επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το επιβαλλόμενο φορτίο, την συμμετρικότητα της κρυσταλλικής δομής, την μικροδομή (μέγεθος κόκκων, πορώδες, όρια κόκκων), το ιξώδες (για τα μη κρυσταλλικά κεραμικά), την σύνθεση τους, την στοιχειομετρία και το περιβάλλον. Στα κεραμικά υλικά ο ερπυσμός εμφανίζεται όταν η θερμοκρασία στην οποία χρησιμοποιούμε το υλικό υπερβεί το 1/3 περίπου της θερμοκρασίας τήξης του ( $T_m$ ), η οποία για τα προηγμένα κεραμικά είναι της τάξης των 2000°C.

## **2. Φυσικοχημικές ιδιότητες, εξαρτώνται από τη μικροδομή αλλά και από την κατεργασία στην οποία υποβλήθηκε το υλικό. Μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες είναι [1]:**

- **Ηλεκτρικές ιδιότητες**

Τόσο τα ιοντικά όσο και τα ομοιοπολικά κεραμικά δεν έχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια σθένους, γεγονός που τα καθιστά, γενικά, κακούς αγωγούς της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Όμως μπορούν να άγουν μερικά τον ηλεκτρισμό με τα ιόντα τους. Αυτό παρατηρείται όταν ένα κεραμικό, αφού πρώτα θερμανθεί, τοποθετηθεί στο διάκενο δυο φορτισμένων ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση αυτή τα ιόντα των μετάλλων διαχέονται προς το αρνητικό πόλο και οι "οπές" προς τον θετικό (τα ιόντα οξυγόνου είναι πολύ πιο δυσκίνητα από τα αντίστοιχα ιόντα των μετάλλων). Η ιδιότητα αυτή, ορισμένων κεραμικών υλικών χρησιμεύει στην κατασκευή κελιών καυσίμων (Fuel cells) [11]. Υπάρχουν όμως και κεραμικά τα οποία αποτελούν εξαιρέσεις. Για παράδειγμα τα

καρβίδια, τα νιτρίδια και τα βορίδια των στοιχείων W, V, Nb, Cr, Co, είναι καλοί αγωγοί. Επίσης, υλικά όπως Si, Ge, SiC κλπ, παρουσιάζουν ημιαγωγιμότητα, όπου έχουμε μεταπήδηση ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών σταθμών ενέργειας.

- **Μαγνητικές ιδιότητες**

Οι μαγνητικές ιδιότητες των κεραμικών είναι γνωστές εδώ και αιώνες, όμως η φύση και η πηγή του μαγνητισμού δεν μπορούσε να εξηγηθεί. Πιο πρόσφατες μελέτες έδειξαν, ότι τα οξείδια κάποιων στοιχείων έχουν ισχυρές μαγνητικές ιδιότητες, υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και χαμηλές απώλειες. Αυτές οι ιδιότητες έδωσαν στα κεραμικά ένα σημαντικό προβάδισμα έναντι των μετάλλων, ιδιαίτερα σε συσκευές υψηλής συχνότητας.

- **Οπτικές ιδιότητες**

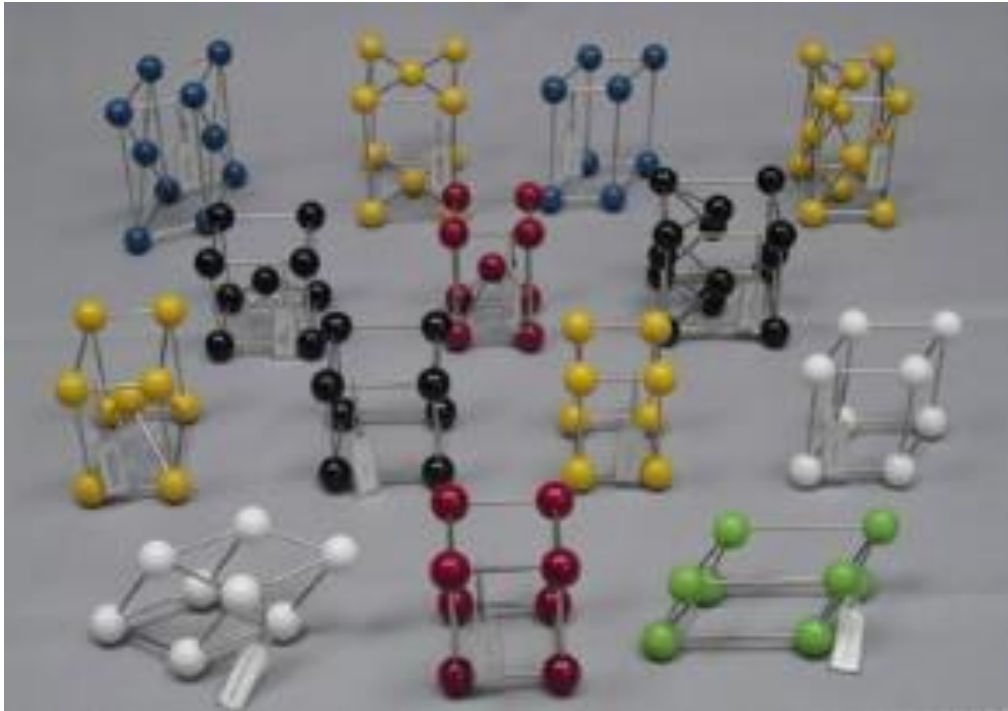
Οι οπτικές ιδιότητες ενός υλικού περιλαμβάνουν την απορρόφηση, την διαφάνεια, την διάθλαση, το χρώμα και το φωσφορισμό. Για τις οπτικές ιδιότητες, το ερέθισμα είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, έχει ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο και αυτό να μετακινηθεί από το ενεργειακό επίπεδο του σ' ένα άλλο. Κάθε υλικό αντιδρά με διαφορετικό τρόπο σε κάθε μήκος κύματος και το ποσό ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που θα απορροφήσει εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού αλλά και από τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα κεραμικά υλικά μπορούν να εγκλωβίζουν ορισμένα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και να είναι διαφανή μόνο σε ένα μικρό εύρος αυτών.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

---



## 2.1. Εισαγωγή

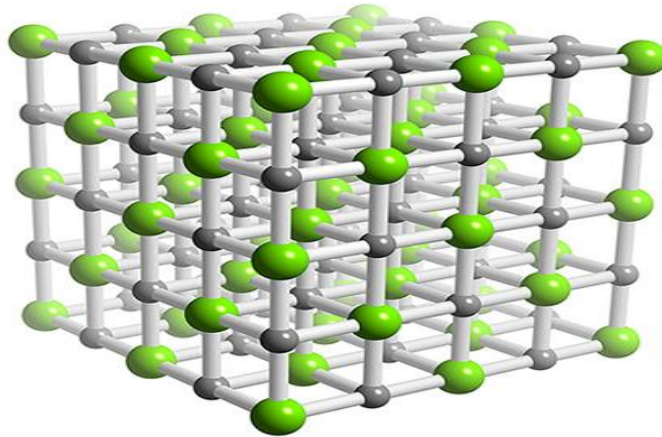
Από τις καταστάσεις της ύλης στα υγρά και στα αέρια τα άτομα δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένη διάταξη στο χώρο όπως τα στερεά. Στα στερεά τα δομικά στοιχεία, άτομα, μόρια ή ιόντα, είτε επαναλαμβάνονται συμμετρικά στο χώρο (κρυσταλλική κατάσταση) είτε έχουν τυχαία και μη συνεχή διάταξη στο χώρο (άμορφη κατάσταση).

### 2.1.1. Πλέγμα- Θεμελιώδης Κυψελίδα

Ορίζουμε ως κρυσταλλικό πλέγμα (Εικόνα 2.1) την τρισδιάστατη συμμετρική διεύθυνση των δομικών μονάδων ενός στερεού. Τα σημεία ενός πλέγματος τα αποτελούν τα μόρια, άτομα ή τα ιόντα, τα οποία θεωρούνται σαν σκληρές σφαίρες με συγκεκριμένη διάμετρο. Τα κρυσταλλικά πλέγματα χαρακτηρίζονται από:

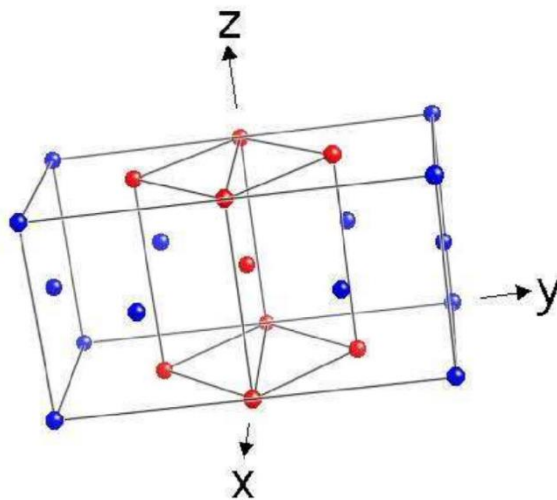
1. Τους κρυσταλλικούς άξονες ή άξονες αναφοράς του κρυστάλλου  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  τα οποία είναι τα διανύσματα που αναφέρονται σε συγκεκριμένο σύστημα αξόνων (x,y,z) του πλέγματος.
2. Τις γωνίες  $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}$  των αξόνων του και
3. Την κυψελίδα (Εικόνα 2.2), η οποία αποτελεί το γεωμετρικό σχήμα της δομικής μονάδας του πλέγματος. Η κυψελίδα είναι ένα παραλληλεπίπεδο το οποίο επαναλαμβανόμενο στις τρεις διαστάσεις αναπαράγει το κρυσταλλικό πλέγμα. Η κυψελίδα έχει κάποιες παραμέτρους για την περιγραφή του σχήματος και του μεγέθους της. Οι παράμετροι αυτές είναι το μήκος των πλευρών και οι γωνίες.





[Εικόνα 2.1] Ιοντικό κρυσταλλικό πλέγμα

Το κρυσταλλικό πλέγμα είναι διαφορετικό από υλικό σε υλικό ανάλογα με το είδος των ατόμων καθώς και από τους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων.



[Εικόνα 2.1] Κυψελίδα





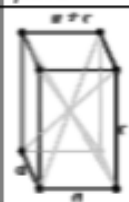






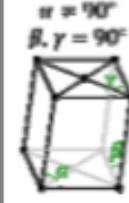
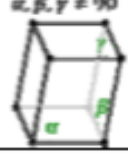

### 2.1.2. Πλέγματα κατά Bravais

Σε ένα πλέγμα bravais όλα τα πλεγματικά σημεία είναι ισοδύναμα. Αντιθέτως σε ένα πλέγμα που δεν είναι πλέγμα bravais μερικά από τα ισοδύναμα σημεία δεν είναι ισοδύναμα.

Ο Bravais έδειξε ότι 14 τύποι κυψελίδας μπορούν να περιγράψουν όλα τα δυνατά κρυσταλλικά πλέγματα (Πίνακας 2.1). Ανάλογα με τη γεωμετρία της κυψελίδας τους ταξινομούνται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από επτά διαφορετικά γεωμετρικά σχήματα [3]:

1. Κυβικό: Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι κύβος.
2. Τετραγωνικό: Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με βάση τετράγωνο.
3. Ορθορομβικό: Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με βάση ορθογώνιο.
4. Ρομβοεδρικό: Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του ίσους ρόμβους.
5. Μονοκλινές: Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με τις δύο βάσεις του και το ένα ζεύγος παράλληλων εδρών ορθογώνια, ενώ το τρίτο ζεύγος παράλληλων εδρών απλά παραλληλόγραμμα.
6. Τρικλινές: Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του παραλληλόγραμμα.
7. Εξαγωνικό: Το γεωμετρικό σχήμα του στοιχειώδους κυττάρου είναι ορθό κανονικό εξαγωνικό πρίσμα, η δε κυψελίδα είναι ορθό πρίσμα με βάση ρόμβο.

Πίνακας 2.1. Κρυσταλλικά συστήματα του Bravais

Κρυσταλλικό Σύστημα	Παράμετροι κυψελίδας	Στοιχειώδη κύτταρα			
		απλό	χωροκεντρωμένο	εδροκεντρωμένο	
Κυβικό	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	απλό	χωροκεντρωμένο	εδροκεντρωμένο	
					
Τετραγωνικό	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	απλό	χωροκεντρωμένο		
					
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	απλό	βασικεντρωμένο	εδροκεντρωμένο	χωροκεντρωμένο
					
Ρομβοεδρικό	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$				
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta=\gamma=90^\circ$	απλό	βασικεντρωμένο		
					
Τρικλινές	$a \neq b \neq c,$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$				
Εξαγωνικό	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ,$ $\gamma=120^\circ$				

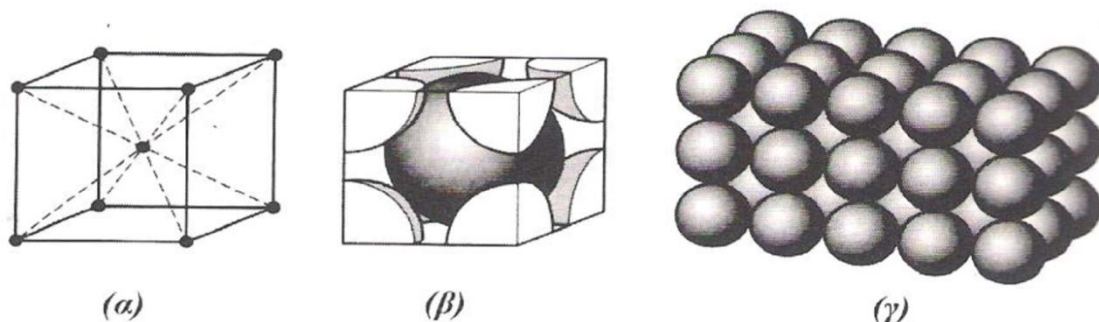
Τα υλικά κρυσταλλώνονται στους ακόλουθους 3 τύπους κρυσταλλικής δομής [3]:

- Απλό πλέγμα, P, (simple lattice), έχει πλεγματικά σημεία μόνο στις κορυφές.
- Χωροκεντρωμένο πλέγμα, I, (Body-Centered lattice), έχει πλεγματικά σημεία στις κορυφές και ένα επιπλέον σημείο στο κέντρο της κυψελίδας.
- Εδροκεντρωμένο πλέγμα, F, (Face-Centered lattice), έχει πλεγματικά σημεία τόσο στις κορυφές όσο και στις 6 έδρες.

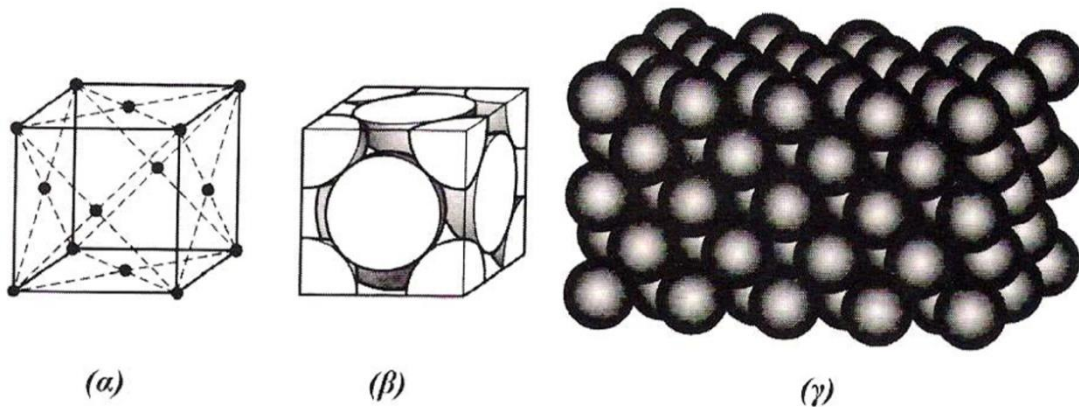
Τα παραπάνω πλέγματα όταν κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα έχουν τους εξής συμβολισμούς:

- Το κυβικό P ως sc
- Το κυβικό I ως bcc (Εικόνα 2.3) και
- Το κυβικό F ως fcc (Εικόνα 2.4).

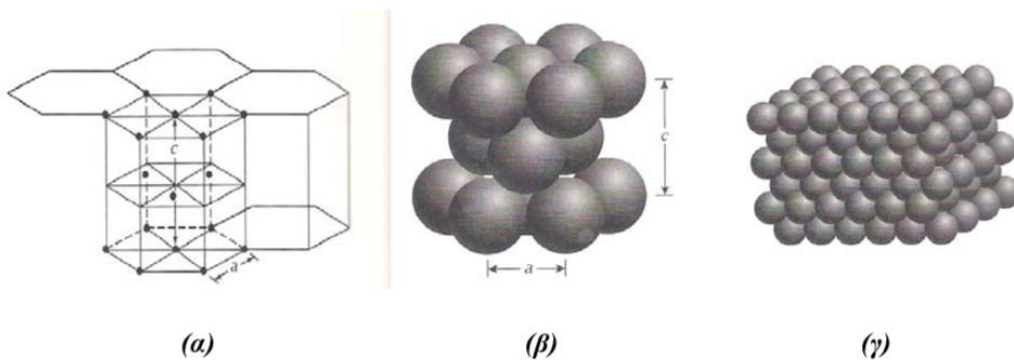
Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε το μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα όπου χρησιμοποιείται μόνο για το εξαγωνικό πλέγμα. Πρόκειται για βασικοκεντρωμένο πλέγμα (Εικόνα 2.5) που έχει επιπλέον άλλα 3 άτομα στο μέσο της απόστασης (ύψος) που ενώνει τα κέντρα βάρους των απέναντι τριγώνων που σχηματίζονται από τις διαγωνίους των εξαγωνικών βάσεων και δεν γειτονιάζουν μεταξύ τους.



**[Εικόνα 2.3]** Κρυσταλλική δομή χωροκεντρωμένου κυβικού (bcc): (α) κυψελίδα, (β) τοποθέτηση των ατόμων μέσα στην κυψελίδα, (γ) κρυσταλλική δομή bcc που προκύπτει με την παράθεση πολλών κυψελίδων στις τρεις διαστάσεις στο χώρο.



[Εικόνα 2.4] Κρυσταλλική δομή εδροκεντρωμένου κυβικού (fcc): (α) κυψελίδα, (β) τοποθέτηση των ατόμων μέσα στην κυψελίδα, (γ) κρυσταλλική δομή fcc που προκύπτει με την παράθεση πολλών κυψελίδων στις τρεις διαστάσεις στο χώρο.

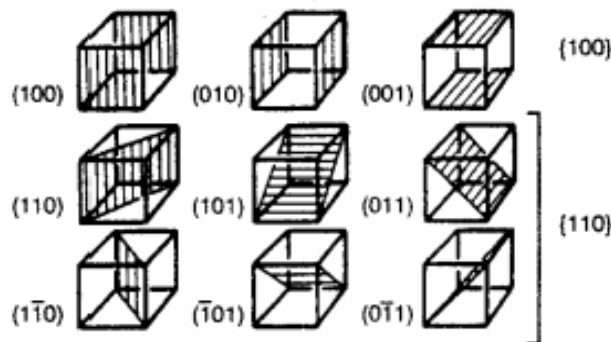
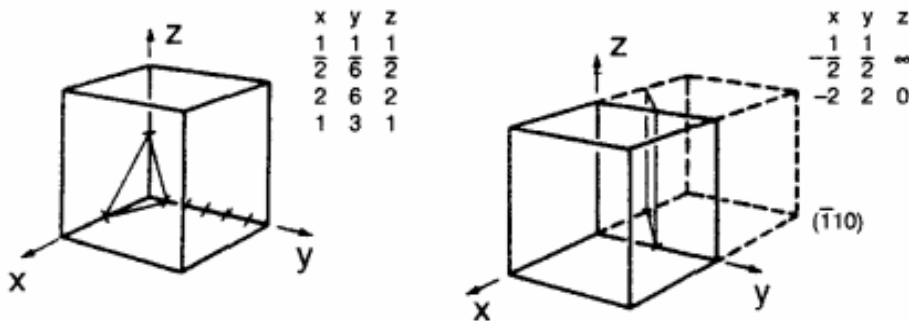


[Εικόνα 2.5] Κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικού (hcp): (α) κυψελίδα, (β) τοποθέτηση των ατόμων μέσα στην κυψελίδα, (γ) κρυσταλλική δομή hcp που προκύπτει με την παράθεση πολλών κυψελίδων στις τρεις διαστάσεις.

## 2.2. Προσανατολισμός πλεγματικών επιπέδων. Δείκτες Miller

Κατά τη μελέτη των κρυστάλλων και των ιδιοτήτων προκύπτει η ανάγκη να περιγράψουμε διαφορετικές κρυσταλλικές διευθύνσεις και κρυσταλλικά επίπεδα στο χώρο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ένα σύστημα δεικτών. Για την περιγραφή των κρυσταλλικών επιπέδων χρησιμοποιούμε τους δείκτες Miller, οι οποίοι περιγράφουν τον προσανατολισμό των επιπέδων σε σχέση με τους κρυσταλλικούς άξονες χωρίς όμως να περιγράφουν τη θέση του επιπέδου σε σχέση με την αρχή των αξόνων. Οι δείκτες βασίζονται στις τομές του επιπέδου με τους άξονες, όπου κάθε τομή μετριέται σε αριθμό ακμών κυψελίδας (a, b, c) κατά μήκος του άξονα. Έτσι για να προσδιορίσουμε τους δείκτες Miller ενός επιπέδου ακολουθούμε μια συγκεκριμένη διαδικασία (Εικόνα 2.6) [3]:

1. Βρίσκουμε τις τομές του επιπέδου με τους τρεις άξονες
2. Παίρνουμε τους αντίστροφους των αριθμών αυτών
3. Τους ανάγουμε στους τρεις μικρότερους ακέραιους με τον ίδιο λόγο, h, k, l
4. Κλείνουμε τους τρεις ακέραιους αριθμούς σε παρένθεση (hkl)

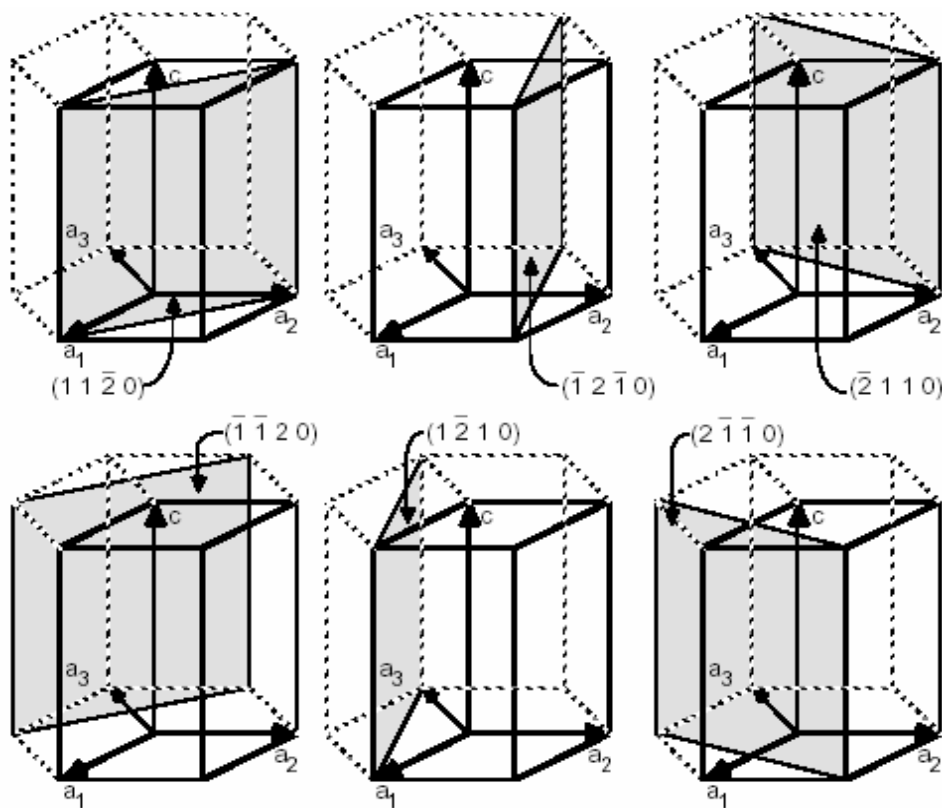


[Εικόνα 2.6] (α) Παραδείγματα υπολογισμού κρυσταλλικών επιπέδων με δείκτες Miller. (β) Οικογένειες κρυσταλλικών επιπέδων

Όλα τα παράλληλα επίπεδα έχουν τους ίδιους δείκτες Miller. Ο συμβολισμός (hkl) αναφέρεται σε ένα επίπεδο και στα παράλληλα με αυτό. Για να συμβολίσουμε τα ισοδύναμα κρυσταλλογραφικά επίπεδα χρησιμοποιούμε αγκύλες {hkl}. Οι έξι έδρες της κυψελίδας ενός κυβικού κρυστάλλου έχουν δείκτες Miller (100), (010), (001), (100), (010), (001) και τα έξι επίπεδα μαζί τα συμβολίζουμε με {100}. Γενικά όλα τα

επίπεδα της ομάδας  $\{hkl\}$  έχουν την ίδια διάταξη ατόμων και είναι ισοδύναμα.

Στο εξαγωνικό σύστημα χρησιμοποιούνται τέσσερις δείκτες  $(hkil)$ , που βασίζονται στους τέσσερις άξονες  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  και  $c$ . Τα ισοδύναμα επίπεδα στο εξαγωνικό σύστημα προκύπτουν με παραλλαγή των θέσεων των τριών πρώτων δεικτών, αφού οι άξονες  $a_1$ ,  $a_2$  και  $a_3$  είναι ισοδύναμοι. Έτσι τα επίπεδα  $(1100)$ ,  $(1010)$ ,  $(0110)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}00)$ ,  $(\bar{1}0\bar{1}0)$ , και  $(0\bar{1}\bar{1}0)$  είναι ισοδύναμα. Μεταξύ των τριών πρώτων δεικτών  $h$ ,  $k$  και  $i$  ισχύει η σχέση  $i = -(h + k)$ .



[Εικόνα 2.7] Οικογένειες επιπέδων στο εξαγωνικό σύστημα

### 2.2.1. Πλεγματική Απόσταση μεταξύ Επιπέδων

Ορίζουμε πλεγματική απόσταση,  $d$ , την απόσταση μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων που έχουν τους ίδιους δείκτες Miller [3]. Για να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση χρησιμοποιούμε την παρακάτω σχέση ανάλογα με το σύστημα που έχουμε.

Για ορθογώνιο σύστημα δίνεται από τη σχέση:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.1)$$

όπου: h, k, l οι δείκτες Miller και a, b, c οι κρυσταλλικοί άξονες του συστήματος. Η σχέση αποδεικνύει ότι όταν αυξάνεται ένας ή περισσότεροι από τους δείκτες Miller, η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων ελαττώνεται.

Για το κυβικό σύστημα (a=b=c) η παραπάνω σχέση γράφεται:

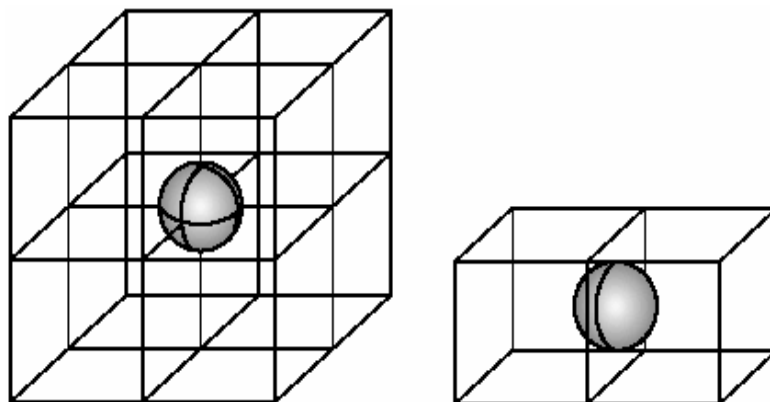
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

## 2.3. ΒΑΣΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Για να μπορέσουμε να περιγράψουμε την κρυσταλλική δομή θα πρέπει να ορίσουμε μερικά μεγέθη όπως:

1. Ο αριθμός ατόμων που περιέχει η θεμελιώδης κυψελίδα:

Στο **κυβικό σύστημα** τα άτομα κορυφής θεωρούνται ότι μετέχουν κατά το 1/8 του όγκου τους [Εικόνα 2.7]. Στο **εξαγωνικό σύστημα** κατά το 1/6 του όγκου τους, τα άτομα στο κέντρο εδρών συμμετέχουν κατά το 1/2 του όγκου τους και τα εσωτερικά άτομα μετέχουν εξ ολοκλήρου.



[Εικόνα 2.7]: Παράδειγμα υπολογισμού του ποσοστού συμμετοχής ατόμου κορυφής ή κέντρου έδρας στο κυβικό σύστημα



2. **Η Ελάχιστη απόσταση ( $\delta$ )**, η οποία ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών ατόμων. Σημειώνεται ότι μέσα στην κρυσταλλική δομή του μετάλλου μερικά άτομα του μετάλλου εφάπτονται μεταξύ τους, ενώ άλλα όχι.
3. **Ο Αριθμός συνδιάταξης (CN – Coordination Number)**, ο οποίος είναι ο αριθμός των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων σε απόσταση ίση με  $\delta$  από τυχαίο άτομο αναφοράς.
4. **Ο Αριθμός ατομικής πλήρωσης (APF – Atomic Packing Factor)**, ο οποίος είναι ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνουν τα άτομα της θεμελιώδους κυψελίδας προς τον όγκο αυτού  $V_c$  και για τον οποίο ισχύει η ακόλουθη σχέση (όπου  $r$  η ακτίνα του ατόμου):

$$APF = \frac{n_{atom} \frac{4}{3} \pi r^3}{V_c} \quad (2.3)$$

---

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

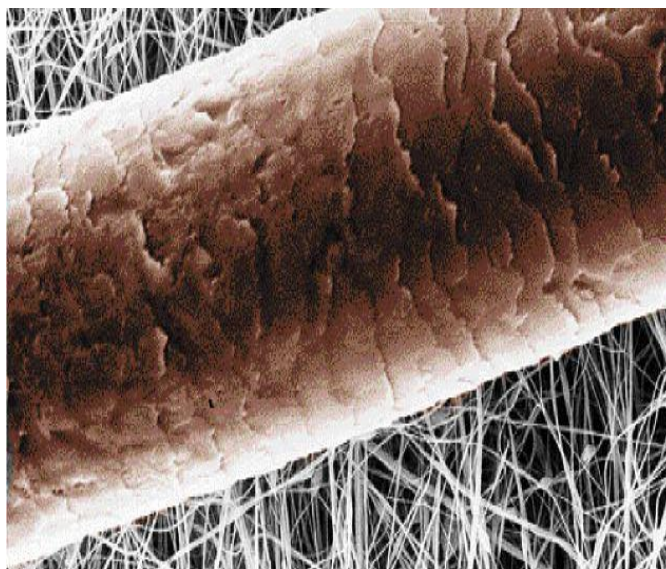
## ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

---



### 3.1. Εισαγωγή

Τα νανοϋλικά είναι υλικά που περιέχουν σωματίδια με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις εντός της κλίμακας μεγέθους 1 nm –100 nm (δηλαδή ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου ή ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστόμετρου), με άτομα διευθετημένα σε συμπλέγματα νανοδιαστάσεων, τα οποία αποτελούν τους δομικούς κόκκους ή τα δομικά σύμπλοκα των υλικών [12]. Πρόκειται για υλικά τα οποία έχουν διάμετρο έως και 10.000 φορές μικρότερη από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας (Εικόνα 3.1), τα νανοϋλικά είναι συγκρίσιμα σε μέγεθος με τα άτομα και τα μόρια και ονομάζονται έτσι επειδή είναι μικροσκοπικά σωματίδια.



[Εικόνα 3.1] Τρίχα από ανθρώπινο κεφάλι, ενώ τριγύρω είναι τα προϊόντα της νανοτεχνολογίας

Τα νανοϋλικά μπορεί να έχουν μικροσκοπικές διαστάσεις αλλά η χρησιμότητά τους είναι τεράστια σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας μας, όπως τρόφιμα, ηλεκτρονικά, φάρμακα, διότι έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε μεγαλύτερη κλίμακα αφενός μεν λόγω του μεγέθους τους, αφετέρου δε λόγω άλλων φυσικών ή χημικών χαρακτηριστικών που διαθέτουν, όπως το σχήμα και η επιφάνεια τους.

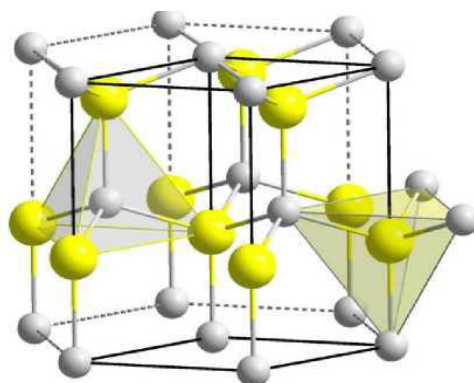
Στην οικογένεια των νανοϋλικών ανήκει και το οξειδίο του ψευδαργύρου, ZnO, ένας ημιαγωγός τύπου II-IV που εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές . Αυτές οι

ιδιότητες καθιστούν το οξείδιο του ψευδαργύρου ξεχωριστό και εμφανίζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές σε τεχνολογίες αιχμής ενώ παράλληλα συνεχίζονται οι έρευνες για νέους τομείς χρησιμοποίησής του.

## 3.2 Κρυσταλλική δομή ZnO

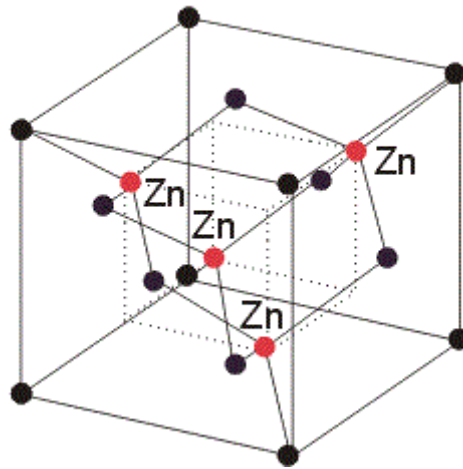
Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένας ημιαγωγός ο οποίος έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο περίπου 3,4 eV. Η κρυσταλλική δομή του είναι σπάνια για οξείδιο μετάλλου. Συγκεκριμένα παρουσιάζει τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής :

**α)** την τετραεδρικού τύπου εξαγωνική δομή του ορυκτού wurtzite (Εικόνα 3.2) με σταθερές πλέγματος  $a=3,250 \text{ \AA}$  και  $c=5,207$ , η οποία προκύπτει από την εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας διάταξη ανιόντων με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα και είναι η σταθερή του φάση στους 300 K.



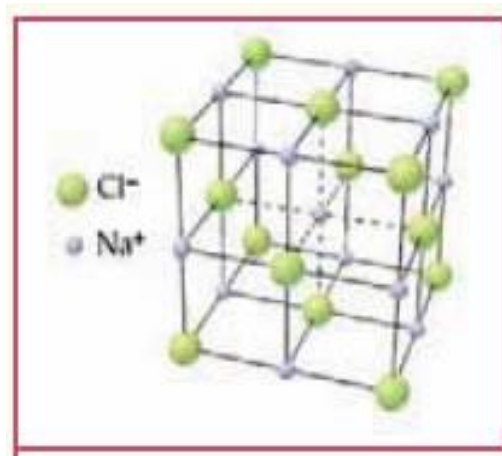
[Εικόνα 3.2] Κρυσταλλική Δομή του ZnO τύπου βουρτσίτη (wurtzite)

**β)** την τετραεδρικού τύπου κυβική δομή (fcc) του ορυκτού σφαλερίτης, zinc-blende, (Εικόνα 3.3) με  $a=4,28 \text{ \AA}$ , η οποία προκύπτει από δυο κυβικές εδροκεντρωμένες διατάξεις, μια ανιόντων και μια κατιόντων, που επικαλύπτονται μερικώς



[Εικόνα 3.3] Κρυσταλλική Δομή του ZnO τύπου σφαλερίτη

γ) την κυβική δομή (fcc) άλατος (Εικόνα 3.4)



[Εικόνα 3.4] Κυβική δομή άλατος (NaCl)

Από τις τρεις αυτές κρυσταλλικές δομές η πιο σταθερή σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι αυτή του βουρτζίτη. Το ZnO κρυσταλλώνεται στη δομή του σφαλερίτη μόνο όταν αναπτύσσεται σε υπόστρωμα κυβικής δομής [13]. Η κυβική δομή άλατος είναι μια μετασταθής φάση και σχηματίζεται μόνο σε υψηλές πιέσεις  $\sim 10$  GPa [14]. Όπως και στους περισσότερους II-VI ημιαγωγούς ο δεσμός του ZnO είναι ιοντικός, κάτι που σχετίζεται και με την υψηλή πιεζοηλεκτρική του ικανότητα.

### 3.3. Βασικά Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες του ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι μια χημική ένωση οξυγόνου (O) και ψευδαργύρου (Zn) με μοριακό τύπο ZnO. Είναι στερεά ουσία σχεδόν αδιάλυτη στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη, κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου» σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Παραμένει λευκή όταν εκτεθεί στο σουλφίδιο του υδρογόνου όπως και την υπεριώδη ακτινοβολία. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα βασικά φυσικά χαρακτηριστικά μεγέθη του οξειδίου του ψευδαργύρου.

Πίνακας 3.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά Μεγέθη του ZnO

<b>Χρώμα</b>	<b>Λευκό</b>
<b>Φάση</b>	<b>Στερεά</b>
<b>Μοριακό Βάρος</b>	<b>81,41 gr/mol</b>
<b>Πυκνότητα</b>	<b>5.606 gr/cm<sup>3</sup></b>
<b>Σημείο Τήξης</b>	<b>1975 °C</b>
<b>Σημείο Βρασμού</b>	<b>-----</b>
<b>Ενεργειακό Διάκενο</b>	<b>3,4 eV</b>
<b>Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού <math>\Delta H_f^\circ</math> solid</b>	<b>-348,0 KJ/mol</b>
<b>Πρότυπη Μοριακή Ενθαλπία S<sup>o</sup> solid</b>	<b>43,9 J/(K* mol)</b>

- **Μηχανικές Ιδιότητες**

Με τη βοήθεια μετρήσεων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) προσδιορίστηκε το μέτρο ελαστικότητας κάμψης νανοζωνών (nanobelts) ZnO μέσω διέγερσης συντονισμού σε ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ ενός σταθερού ηλεκτροδίου και νανοδομών ZnO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι νανοζώνες ZnO είναι ένα υποσχόμενο υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως νανο-ηχείο ή νανοδοκός σε όργανα, λόγω της αυξημένης ευαισθησίας που προσδίδει το μικρό μέγεθός τους [15].

- **Ηλεκτρικές Ιδιότητες**

Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός αμέσου ενεργειακού χάσματος και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να καθοριστούν με την συγκέντρωση των προσμείξεων(dopants) που εισάγονται σε αυτόν. Οι προσμίξεις αυτές εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις επιτρεπόμενες ενεργειακές ζώνες του υλικού και αλλάζουν το ενεργειακό του χάσμα. Για το λόγο αυτό η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοδομών ZnO είναι μεγάλης σημασίας για μελλοντική εξέλιξη τους σε εφαρμογές στη νανοηλεκτρονική. Μετρήσεις μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιήθηκαν σε νανοσύρματα και νανοράβδους ZnO. Εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών όπως οπή λόγω έλλειψης οξυγόνου και ύπαρξη ψευδαργύρου σε διάκενο του πλέγματός του, τα νανοσύρματα ZnO συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί τύπου n. Το κυριότερο εμπόδιο για την ευρεία και εκτεταμένη εφαρμογή του ZnO στην ηλεκτρονική και φωτονική έγκειται στη δυσκολία ντοπαρίσματος p. Το επιτυχημένο ντοπάρισμα τύπου p των νανοδομών ZnO θα αυξήσει κατά πολύ τις μελλοντικές εφαρμογές τους στην ηλεκτρονική και στην οπτικοηλεκτρονική σε νανοκλίμακα. Τα τύπου p και n νανοσύρματα ZnO μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δίοδοι ενώσεων pn και δίοδοι εκπομπής φωτός (Εικόνα 3.5) [15].

- **Οπτικές Ιδιότητες**

Οι οπτικές ιδιότητες του ZnO εξαρτώνται κυρίως από το ενεργειακό του διάκενο και μελετώνται κυρίως μέσω φωταύγειας, φωτοαγωγιμότητας και οπτικής απορρόφησης. Τρεις διαφορετικές περιοχές φωταύγειας, στο υπεριώδες, στο πράσινο και στο κίτρινο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζονται στα αντίστοιχα φάσματα. Η εκπομπή στο υπεριώδες (3.2 eV) σχετίζεται με απευθείας επανασύνδεση των φορέων φορτίου (εξιτονική εκπομπή), ενώ οι εκπομπές στο ορατό είναι το αποτέλεσμα των ενεργειακών καταστάσεων των ατελειών [16].

Από φάσματα μέτρησης φωτοφωταύγειας των νανοράβδων ZnO έχουν παρατηρηθεί εκπομπές εξιτονίων. Ο περιορισμός του κβαντικού μεγέθους μπορεί να αυξήσει σημαντικά την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου. Τα νανοσύρματα, εξαιτίας της πολύ καλής διαμόρφωσης των

πλευρών τους, σχηματίζουν κοιλότητες οπτικού συντονισμού που διευκολύνουν κατά πολύ την κατευθυνόμενη εκπομπή ακτινοβολίας σε θερμοκρασία δωματίου σε πολύ καλά ευθυγραμμισμένα νανοσύρματα ZnO. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τις νανοδομές ZnO ικανές να αποτελέσουν οικοδομικούς λίθους για ολοκληρωμένα οπτικοηλεκτρονικά κυκλώματα [15].

- **Θερμικές ιδιότητες**

Οι θερμικές ιδιότητες ενός υλικού προσδιορίζονται με τον συντελεστή θερμικής διαστολής, τη θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμότητα.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής περιγράφει την παραμόρφωση του πλέγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Για το ZnO που έχει κρυσταλλωθεί στην δομή του βουρτσίτη ο συντελεστής αυτός για τον κρυσταλλογραφικό άξονα  $a$  είναι  $\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  και για τον  $c$  είναι  $\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  στους 300 K. [17].

Η θερμική αγωγιμότητα,  $\kappa$  ( $\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ενός ημιαγωγού είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα ιδιαίτερα για διατάξεις που λειτουργούν σε υψηλή ισχύ και σε υψηλή θερμοκρασία. Είναι μια κινητική ιδιότητα και επηρεάζεται από τους δονητικούς, περιστροφικούς και ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας. Το ZnO όπως και οι περισσότεροι ημιαγωγοί, εμπεριέχει μεγάλο αριθμό ατελειών οι οποίες έχουν σημαντική επιρροή στην θερμική του αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα n-τύπου ZnO υπολογίζεται να είναι:

$$\kappa = 1.16 \pm 0.08 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1} [18].$$

- **Μαγνητικό Ντοπάρισμα**

Το ZnO έδειξε να είναι υποσχόμενος ξενιστής φερομαγνητικού ντοπαρίσματος. Ο φερομαγνητισμός στο ZnO παρατηρήθηκε όταν τα  $\text{Co}^{147,148}$  και  $\text{Fe}^{149,150}$  χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα ντοπαρίσματος. Επίσης έχει αναφερθεί η προσπάθεια ανάπτυξης φερομαγνητικών νανοσυρμάτων  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  με  $x=0,13$  σε θερμοκρασία 37 K. Εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος του φερομαγνητικού ZnO, θεωρείται εξαιρετικό υλικό για μικρού μήκους κύματος μαγνητο-οπτικών διατάξεων [15].



- **Πιεζοηλεκτρικό Φαινόμενο και Πολικές επιφάνειες**

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του ZnO είναι ο πιεζοηλεκτρισμός, το ZnO έχει μελετηθεί εκτενώς σε πολλές εφαρμογές όπως σε αισθητήρες ισχύος, σε ηχεία ακουστικού κύματος, σε οπτικο-ακουστικούς διαμορφωτές κλπ. Η προέλευση του πιεζοηλεκτρισμού βρίσκεται στην κρυσταλλική δομή του ZnO, στην οποία τα άτομα του οξυγόνου και ψευδαργύρου συνδέονται τετραεδρικά. Σε μια τέτοια δομή μη κεντροσυμμετρική δομή, το κέντρο του θετικού φορτίου και του αρνητικού μπορεί να μετατοπιστεί εξαιτίας παραμόρφωσης του πλέγματος από εξωτερική πίεση. Η μετατόπιση αυτή οδηγεί σε τοπική διπολική ροπή, επομένως μακροσκοπική διπολική ροπή εμφανίζεται σε όλο τον κρύσταλλο. Μεταξύ των τετραεδρικά συνδεδεμένων ημιαγωγών, το ZnO εμφανίζει τον μεγαλύτερο πιεζοηλεκτρικό τανυστή, ο οποίος παρέχει μεγάλη ηλεκτρομηχανική σύζευξη. Η πιεζοηλεκτρική ιδιότητα των νανοδομών ZnO μελετήθηκε για δυναμικές εφαρμογές τους σε νανο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα [15].

Ένα άλλο ενδιαφέρον αποτέλεσμα της μη κεντροσυμμετρικής κρυσταλλικής δομής του ZnO είναι η αυθόρμητη πόλωση και οι νανοδομές που κυριαρχούν οι πολικές θέσεις. Τα τετράεδρα της δομής του ZnO στοιβάζονται στη διεύθυνση [0001]. Εξαιτίας της αυθόρμητης πόλωσης, η θέση του θετικού φορτίου μετατοπίζεται από τη θέση του αρνητικού φορτίου και η διεύθυνση μετατόπισης είναι επίσης η διεύθυνση [0001]. Το αποτέλεσμα αυτής της αυθόρμητης πόλωσης είναι μια φορτισμένη επιφάνεια ZnO στη διεύθυνση (0001). Για να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια, η φορτισμένη επιφάνεια αυτή οδηγεί σε μια μοναδική δομή νανοδακτυλίου και νανοέλικας [15].

### **3.4. Μέθοδοι Παραγωγής**

Η σύνθεση για την ανάπτυξη ημιαγωγικών νανοδομών ZnO πραγματοποιείται με πολλές μεθόδους:

- **Σύνθεση μέσω φερόντων αερίων**

Η επικρατέστερη μέθοδος σύνθεσης είναι μέσω φερόντων αερίων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μείγμα αεριοποιημένο Zn και αερίου

οξυγόνου φέρεται και αντιδρά το ένα με το άλλο. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την αεριοποίηση Zn και O. Η αποικοδόμηση του ZnO είναι άμεση και εύκολη μέθοδος, αλλά περιορίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (~1400 °C). Άλλη μία άμεση μέθοδος είναι η θέρμανση σκόνης Zn σε ροή οξυγόνου. Η μέθοδος αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (500-700 °C) αλλά ο λόγος πίεσης των δύο αερίων πρέπει να ρυθμίζεται προσεχτικά για τον σχηματισμό επιθυμητών νανοδομών ZnO. Οι έμμεσες μέθοδοι για την αεριοποίηση του Zn περιλαμβάνουν ένα οργανομεταλλικό υπόστρωμα ανάπτυξης από 'αέρια' φάση, κατά την οποία χρησιμοποιείται αργανομεταλλική ένωση Zn υπό κατάλληλη ροή οξυγόνου ή N<sub>2</sub>O [15].

Ανάλογα με τους διαφορετικούς μηχανισμούς δημιουργίας νανοδομών η μέθοδος αυτή μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε αυτή όπου δε χρησιμοποιείται καταλύτης και είναι γνωστή ως μέθοδος αερίου-στερεού (VS), και σε αυτή όπου χρησιμοποιείται καταλύτης και είναι γνωστή ως μέθοδος αερίου-υγρού-στερεού (VLS). Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στη δημιουργία νανοδομών με διαδικασία συμπύκνωσης από αέρια φάση. Ενώ παράγεται πληθώρα νανοδομών με τη μέθοδο αυτή δεν εξασφαλίζει έλεγχο της γεωμετρίας, ευθυγράμμισης και ακριβή εντοπισμό των νανοδομών ZnO. Με τη δεύτερη μέθοδο μπορεί να επιτευχθεί ελεγχόμενη ανάπτυξη νανοσυρμάτων / νανοράβδων / νανοσωλήνων ZnO.

- **Ανάπτυξη σε καλούπια και κάθετη ευθυγράμμιση νανοσειράς – νανοπαράταξης (nano-array) ZnO.**

Η προοπτική εφαρμογής των νανοδομών ZnO βασίζεται κατά πολύ στην ικανότητα ελέγχου της θέσης, της ευθυγράμμισης και της πυκνότητας στοίβαξής τους. Για τον έλεγχο της θέσης των νανοσυρμάτων ZnO, έχουν χρησιμοποιηθεί λιθογραφικές και μη τεχνικές καλουπιών. Με τη φωτολιθογραφική τεχνική δημιουργήθηκε τετραγωνική και εξαγωνική νανοπαράταξη κουκκίδων καταλυτικού χρυσού πάνω σε υπόστρωμα από ζαφείρι και μέσω της μεθόδου αερίου-υγρού-στερεού (VLS) αναπτύχθηκαν νανοςύματα ZnO μικρής διαμέτρου από τα καλούπια των καταλυτών. Μια απλή μέθοδος δημιουργίας καλουπιών παράταξης καταλυτών είναι η χρήση σκιερών

καλυμμάτων για την εναπόθεση του καταλύτη [15]. Η κάθετη ευθυγράμμιση των νανοδομών ZnO μπορεί να γίνει με ηλεκτρικό πεδίο, αλλά και με τη χρήση πλέγματος όμοιο με αυτό του ZnO και του υποστρώματος.

- **Υδροθερμική Μέθοδος**

Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια εύκολη και συμφέρουσα μέθοδος για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας παράταξης καλά διευθετημένων νανοσυρμάτων / νανοράβδων ZnO. Όμως, η ποιότητα των παρατεταγμένων νανοράβδων ZnO παραγόμενων υδροθερμικά δεν είναι τόσο καλή όσο οι αντίστοιχοι που παράγονται με τη μέθοδο αερίου – υγρού – στερεού (VLS) [8]. Η υδροθερμική σύνθεση λαμβάνει χώρα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας ένα αρχικό διάλυμα το οποίο θερμαίνεται σταδιακά και υπόκειται γήρανση για ώρες ή ακόμα και για μέρες. Κατά τη θέρμανση και την απόψυξη γίνεται μια υδροθερμική αντίδραση που οδηγεί σε πυρήνα και ακολουθεί κρυσταλλική ανάπτυξη.

- **Άλλες μέθοδοι σύνθεσης**

Ενώ η μέθοδος σύνθεσης μέσω φερόντων αερίων είναι η επικρατέστερη για την ανάπτυξη ημιαγωγικών νανοδομών όπως νανοσυρμάτων ZnO, GaN και Si, παράλληλα έχουν αναπτυχθεί άλλες μέθοδοι ανάπτυξης όπως η μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης, η μέθοδος λύμματος-πηκτής, η μέθοδος ανάπτυξης με βοήθεια πολυμερούς. Με αυτές τις μεθόδους μπορούν να παράγονται νανοδομές ZnO σε χαμηλές θερμοκρασίες [15].

### **3.5. Εφαρμογές του ZnO**

Το ZnO είναι υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές που στηρίζονται στις ιδιαίτερες ιδιότητές του. Μερικές από τις εφαρμογές είναι:

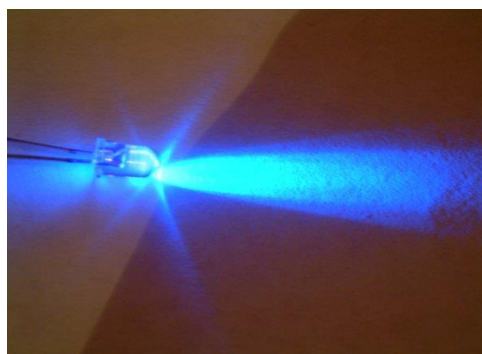
- **Βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών**

Τα οξειδία του ψευδαργύρου χάρη στις οπτικές και βιοχημικές ιδιότητες του χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία φαρμάκων και

καλλυντικών. Η χρήση τους στα προϊόντα αυτά έγινε διότι απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία οπότε προστατεύουν το δέρμα από τον ήλιο και τα εγκαύματα.

- ZnO varistor

Λόγω της κεραμικής του φύσης ο ρόλος του είναι σημαντικός για τη λειτουργία κυκλωμάτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ή τάσεις διότι προστατεύει τα ηλεκτρονικά κυκλώματα και ειδικά τα κυκλώματα από υπερφόρτωση σε βιομηχανίες διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης πληροφοριών. Τέλος λόγω της κεραμικής τους φύσεως υπάρχουν διάφορα σχήματα και μεγέθη οπότε διευκολύνουν σε μεγάλο βαθμό τον χρήστη (Εικόνα 3.5).



[Εικόνα 3.5] Αριστερά στην εικόνα είναι ένας ZnO Varistor και δεξιά ένα LED

- Φίλτρα τσιγάρων

Το οξειδίο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως συστατικό στα φίλτρα των τσιγάρων διότι απομακρύνουν σημαντική ποσότητα υδροκυάνιου και υδρόθειου από τον καπνό του τσιγάρου χωρίς να επηρεάζεται η γεύση του.

- Ελαστικά

Στη βιομηχανία ελαστικών είναι χρήσιμο το ZnO επειδή συνεισφέρει στη χημική ενδυνάμωση των ελαστικών και στην αποτροπή της γήρανσης λόγω υπερθέρμανσης και πίεσης, επιταχύνει τη διαδικασία σκλήρυνσης των ελαστικών και τέλος απορροφάει την υπεριώδη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να προστατεύει από τον ήλιο τα ελαστικά που εκτίθενται μακροχρόνια στον ήλιο.

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**  
**ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΩΝ**  
**ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ**

---



## 4.1. Σύντομη Ιστορική Αναδρομή των Φωτοβολταϊκών Συστημάτων

Τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία έχει κάνει άλματα σε συνδυασμό με την αύξηση των περιβαλλοντικών προβλημάτων και με την εξάντληση των ορυκτών ενεργειακών πόρων δημιουργήθηκαν τα φωτοβολταϊκά συστήματα.

### *Edmond Becquerel*



**1839** ο Γάλλος φυσικός **Edmond Becquerel** (1820 - 1891) ανακάλυψε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο κατά την διάρκεια πειραμάτων του με μια ηλεκτρολυτική επαφή φτιαγμένη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια.

**1873** ο Willoughby Smith ανακάλυψε την φωτοαγωγιμότητα του σεληνίου.

### *Adams*

**1876** οι **Adams** (1836 - 1915) και ο φοιτητής του **Day** παρατήρησαν ότι μια ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος παραγόταν από το σεληνίο (Se) όταν αυτό ήταν εκθειθέμενο στο φως.



W. Grylls Adams, F.R.S.

Μερικά χρόνια αργότερα, το **1883** ο Charles Fritts κατασκευάζει το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση περίπου 1%, όπου και χρησιμοποιήθηκαν επαφές μαγνητικού σεληνίου (Se) οι οποίες είχαν επικαλυφθεί με ένα εξαιρετικά λεπτό στρώμα χρυσού (Au).

Την πληρέστερη εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου την διατύπωσε το 1905 ο Albert Einstein, για την οποία βραβεύθηκε με το Nobel το 1921.

**1918** ο Πολωνός **Czochralski** (1885 - 1953) πρόσθεσε την μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si) με την σχετική έρευνα του και η οποία μάλιστα χρησιμοποιείται βελτιστοποιημένη ακόμα και σήμερα.

*Czochralski*



**1939** ο Αμερικανός μηχανικός Russel Ohl ανακάλυψε την ένωση p-n

**1941** κατασκεύασε το πρώτο ηλιακό κύτταρο από πυρίτιο (Si).

**1947** οι Αμερικανοί Scockley, Bardeen και Brattain ανακάλυψαν το τρανζίστορ.

**1949** οι **Mott** και **Schottky** ανέπτυξαν την θεωρία της διόδου σταθερής κατάστασης. Στο μεταξύ η κβαντική θεωρία είχε ξεδιπλωθεί. Ο δρόμος πλέον για τις πρώτες πρακτικές εφαρμογές είχε ανοίξει. Το πρώτο ηλιακό κελί ήταν γεγονός στα εργαστήρια της Bell το **1954** από τους **Chapin, Fuller και Pearson**.

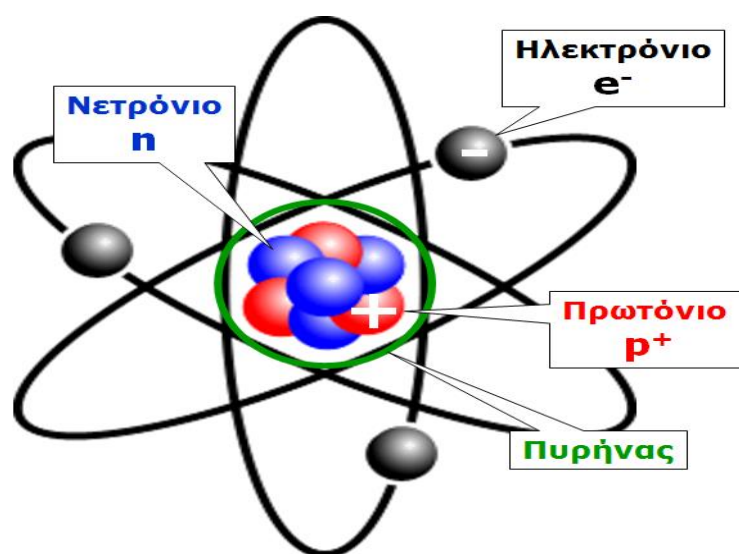
Τα επόμενα χρόνια, τα φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον και χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές και με την πάροδο των χρόνων όλο και βελτιώνονται σημαντικά. Τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει και τοποθετούνται πολλές εγκαταστάσεις φωτοβολταϊκών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

## **4.2. Διάκριση Στερεών Υλικών**

### **4.2.1. Το άτομο**

Η ύλη αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια τα οποία δεν μπορούν να διαιρεθούν άλλο με χημικά μέσα. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται άτομα. Η ύλη λοιπόν, αποτελείται από άτομα που διαφέρουν μεταξύ τους κατά σχήμα και κατά μέγεθος. Ο σχηματισμός των υλικών σωμάτων οφείλεται στις ενώσεις ατόμων με άλλα άτομα. Τα άτομα έχουν έναν πυρήνα, περιοχή στην οποία είναι συγκεντρωμένο όλο

το θετικό φορτίο καθώς και σχεδόν όλη η μάζα του ατόμου, ο οποίος αποτελείται από νετρόνια και πρωτόνια και γύρω από αυτόν περιφέρονται σε στιβάδες, τροχιές με διαφορετική απόσταση από τον πυρήνα, τα ηλεκτρόνια (Εικόνα 4.1). Τα πρωτόνια έχουν θετικό φορτίο και τα ηλεκτρόνια έχουν αρνητικό φορτίο, που τα φορτία τους είναι ίσα κατά απόλυτη τιμή. Τα νετρόνια είναι ουδέτερα ή δεν έχουν φορτίο. Για να είναι ουδέτερο το άτομο θα πρέπει ο αριθμός των ηλεκτρονίων του να είναι ίσος με τον αριθμό των πρωτονίων του. Στην περίπτωση όπου δε συμβαίνει αυτό τα άτομα μετατρέπονται σε ιόντα.



[Εικόνα 4.1] Δομή του ατόμου

Η πιο απομακρυσμένη στιβάδα από τον πυρήνα ονομάζεται εξωτερική στιβάδα ή στιβάδα σθένους. Η εξωτερική στιβάδα μπορεί να έχει μέχρι 8 ηλεκτρόνια και είναι χαρακτηριστική για τις ιδιότητες που εμφανίζει ένα άτομο. Για να έχει ένα άτομο, σταθερή δομή, θα πρέπει στην εξωτερική στιβάδα να έχει 2 ή 8 ηλεκτρόνια.

#### 4.2.2. Αγωγοί - Μονωτές - Ημιαγωγοί

Τα υλικά παρουσιάζουν διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες που οφείλεται στην ύπαρξη των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Υπάρχουν υλικά που τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι ελάχιστα όπως είναι το ξύλο, το χαρτί, το γυαλί και υλικά που τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι πάρα πολλά όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, ο χρυσός. Τα υλικά με βάση τις ηλεκτρικές ιδιότητες

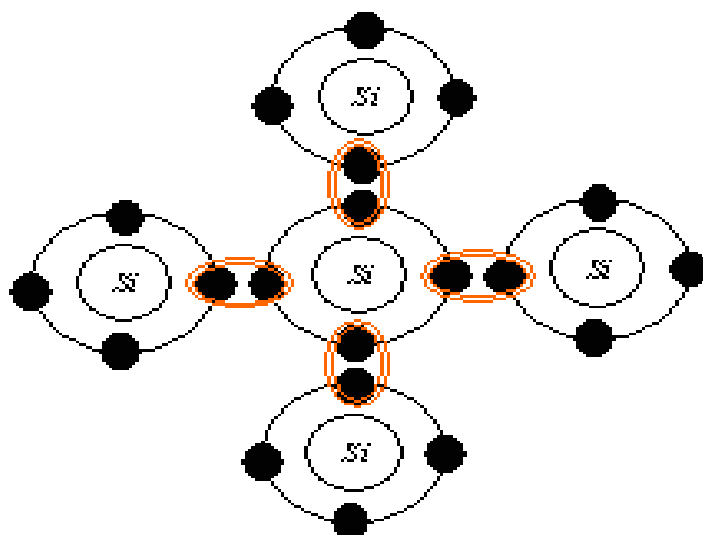


που εμφανίζουν, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: αγωγούς, μονωτές και ημιαγωγούς.

Στους αγωγούς τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξωτερική στιβάδα, τα οποία ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους, είναι χαλαρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα και γι' αυτό μπορούν να κινούνται ελεύθερα μέσα στον αγωγό. Χάρη σ' αυτό το φαινόμενο οφείλεται η διέλευση ηλεκτρικών φορτίων, δηλαδή η αγωγιμότητα των αγωγών. Στους αγωγούς έχουμε μικρή ειδική αντίσταση άρα επιτρέπουν τη διέλευση του ρεύματος διότι τα ηλεκτρόνια σθένους δεν αντιδρούν ισχυρά με τον πυρήνα και έτσι καταφέρνουν και ξεφεύγουν από το άτομο δημιουργώντας ένα σύνολο από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται εύκολα από το ένα άτομο στο άλλο και έτσι μπορούν να σχηματίσουν μεγάλο ρεύμα στον αγωγό με ελάχιστη τάση. Στους μονωτές έχουμε μεγάλη ειδική αντίσταση άρα εμποδίζεται η διέλευση του ρεύματος. Οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται μερικές φορές σαν μονωτές και μερικές φορές σαν αγωγοί, ανάλογα με τις συνθήκες.

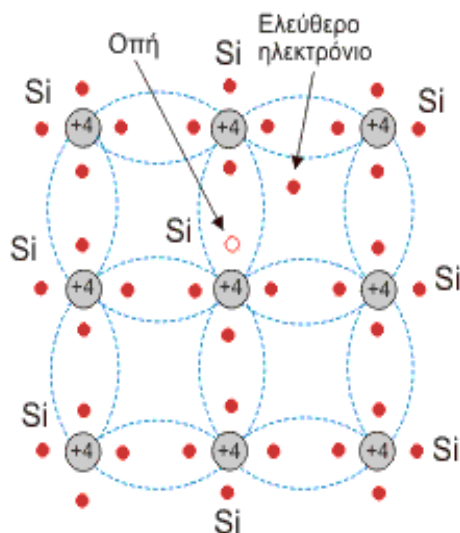
### **4.2.3. Δομή των ημιαγωγών**

Οι ημιαγωγοί όπως το γερμάνιο και το πυρίτιο έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα. Το άτομο του πυριτίου καταφέρνει να συμπληρώσει την εξωτερική στιβάδα με οκτώ ηλεκτρόνια, αποκτώντας σταθερή δομή. Κάθε ένα ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας του ατόμου συνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο από τα γειτονικά άτομα, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς (Εικόνα 4.2). Η δομή αυτή είναι αρκετά σφιχτή και έτσι τα ηλεκτρόνια των ημιαγωγών δεν έχουν την ευκολία που έχουν τα ηλεκτρόνια των μετάλλων να αποδεσμεύονται εύκολα από το υπόλοιπο άτομο και να κινούνται ελεύθερα, άρα παρουσιάζουν πολύ μικρότερη αγωγιμότητα. Αυτή είναι η πρώτη διαφορά μεταξύ μετάλλων και ημιαγωγών.



[Εικόνα 4.2] Πλέγμα Πυριτίου

Η συμπεριφορά του πυριτίου εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι ικανή να δώσει την κατάλληλη ενέργεια ώστε να "σπάσουν" ορισμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί. Όταν σπάει ένας ομοιοπολικός δεσμός ελευθερώνεται ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μπορεί πια να κινηθεί ελεύθερα. Επειδή το άτομο δεν είναι πια ηλεκτρικά ουδέτερο, μπορούμε να "δούμε" στη θέση του ατόμου που ξέφυγε έναν κενό χώρο, μια οπή (Εικόνα 4.3). Αυτή η οπή είναι έτοιμη να δεχθεί στη θέση της ένα ηλεκτρόνιο που θα ξεφύγει από ένα γειτονικό άτομο και ούτω καθεξής. Έτσι, όταν εφαρμοστεί μια τάση σε έναν ημιαγωγό βλέπουμε, από τη μια μεριά, ελεύθερα ηλεκτρόνια να κινούνται προς το θετικό πόλο ενώ από την άλλη, οπές να κινούνται σαν να είναι "θετικά ηλεκτρόνια" προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου σθένους από ένα άτομο ερμηνεύεται από τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών.



[Εικόνα 4.3] Οπή και ελεύθερο ηλεκτρόνιο στο πλέγμα πυριτίου

#### 4.2.4. Ενεργειακές ζώνες στους ημιαγωγούς

Ένα άτομο το οποίο είναι μεμονωμένο έχει ηλεκτρόνια τα οποία κατέχουν μόνο ορισμένες διακριτές ενεργειακές στάθμες. Όταν όμως πολλά άτομα δημιουργήσουν κρυσταλλικό πλέγμα αποδεικνύεται ότι δημιουργούνται διαπλατυσμένες ενεργειακές ζώνες. Οι δημιουργούμενες ενεργειακές ζώνες είναι:

α) Η ζώνη αγωγιμότητας που αντιστοιχεί στην ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων και η οποία είναι κενή. Στη ζώνη αγωγιμότητας υπάρχουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που έχουν απομακρυνθεί από τους δεσμούς των ατόμων και τα οποία παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα όταν εφαρμοστεί μια εξωτερική τάση.

β) Η ζώνη σθένους που αντιστοιχεί στην ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους και η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη.

γ) Η απαγορευμένη ζώνη ή ενεργειακό χάσμα, EG, η οποία υπάρχει ανάμεσα στις δύο παραπάνω ζώνες και η οποία είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους. Το ενεργειακό διάκενο εκφράζει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με ταυτόχρονη δημιουργία μιας οπής.

Όταν έχουμε ηλεκτρικό ρεύμα, τα ηλεκτρόνια-φορείς του έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή που έχουν στον κρύσταλλο χωρίς ρεύμα, άρα θα ανεβαίνουν στην ψηλότερη στάθμη ενέργειας. Συνεπώς, μια πλήρως κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη δεν δίνει ηλεκτρική αγωγιμότητα γιατί δεν υπάρχουν ενεργειακές στάθμες υψηλότερης ενέργειας. Για να έχουμε αγωγιμότητα, πρέπει να υπάρχουν μισοάδειες ενεργειακές ζώνες.

Ανάλογα με την τιμή του εύρους ενεργειακού διάκενου, τα υλικά χωρίζονται σε μονωτές, ημιαγωγούς και μεταλλικούς αγωγούς (Εικόνα 4.4).

#### α) Μονωτές

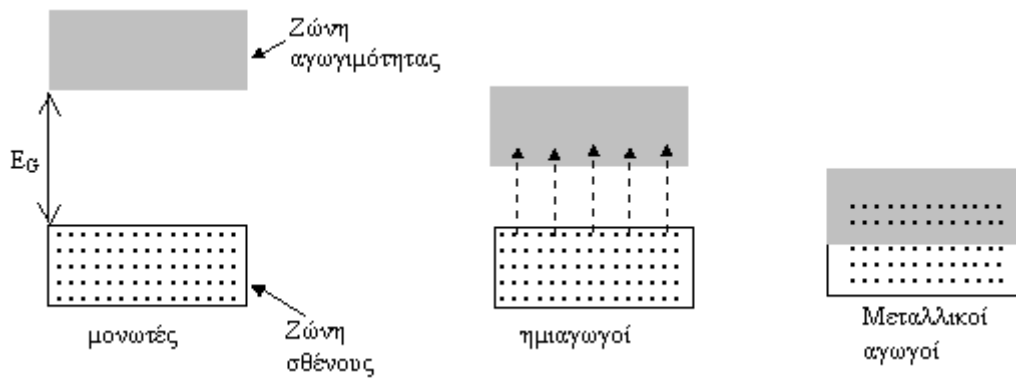
Στους μονωτές η απαγορευμένη ζώνη είναι τόσο διευρυμένη που, για τη θραύση των ομοιοπολικών δεσμών και τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη ποσότητα ενέργειας, κ'ατι που καθιστά τη δυνατότητα εμφάνισης ρευματος, ελεύθερα ηλεκτρόνια, πρακτικά αδύνατη [21].

#### β) Ημιαγωγοί

Στους ημιαγωγούς η ενέργεια τους χάσματος του είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα να υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια υπό προϋποθέσεις. Το εύρος ζώνης  $E_G$  είναι μικρό (για το Si είναι 1,4 eV και για το Ge 0,67 eV) και με μικρή προσφορά ενέργειας τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας μια κενή θέση που ονομάζεται οπή. Υπάρχει δυναμική ισορροπία μεταξύ οπών - ηλεκτρονίων, δηλαδή συνεχώς δημιουργούνται και καταστρέφονται οπές.

#### γ) Μέταλλα

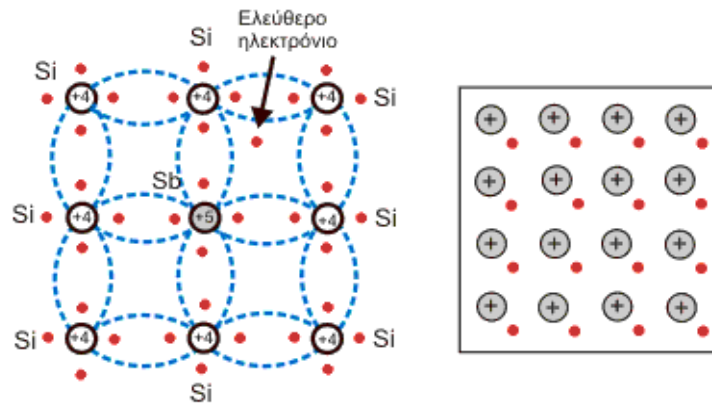
Στους αγωγούς ή μέταλλα η ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτεται εν μέρει από τη ζώνη σθένους, οπότε πολλά από τα ηλεκτρόνια σθένους βρίσκονται και κινούνται τυχαία μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας έτσι, με την επίδραση έστω και ενός ασθενούς ηλεκτρικού πεδίου, αυτά θα κινηθούν προς την κατεύθυνση του δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα [21].



[Εικόνα 4.4] Εξήγηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υλικών σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών

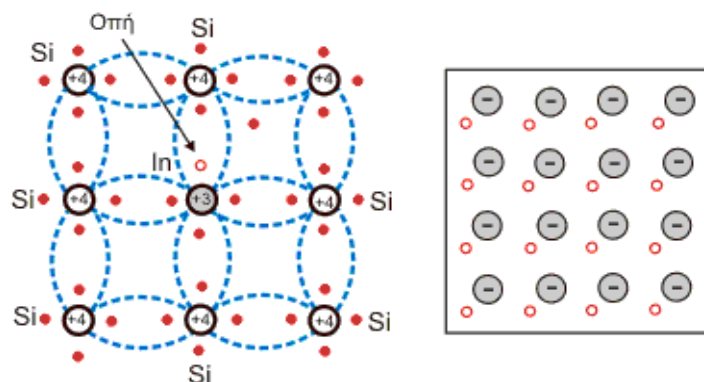
#### 4.2.5. Ημιαγωγοί τύπου N και P

Στους ημιαγωγούς οι συγκεντρώσεις (αριθμός φορτίων ανά κυβικό εκατοστό) των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των οπών είναι ίσες. Η αγωγή του ρεύματος στους ημιαγωγούς διευκολύνεται όταν αυτοί δεν χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή αλλά νοθευμένοι. Ανάλογα με το είδος της πρόσμιξης που χρησιμοποιούμε για να τους ενισχύσουμε, τους διακρίνουμε σε ημιαγωγούς τύπου -N (Εικόνα 4.5) και σε ημιαγωγούς τύπου -P. Πρόσμιξεις με πεντασθενή στοιχεία, όπως το αρσενικό, ο φωσφόρος και το αντιμόνιο, δημιουργούν ημιαγωγούς τύπου -N, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων από τη συγκέντρωση των οπών. Επειδή τα άτομα της 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 αδιάθετο ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο θα περιφέρεται γύρω από τον πυρήνα της πρόσμιξης [22].



[Εικόνα 4.5] Ημιαγωγός τύπου n (-N)

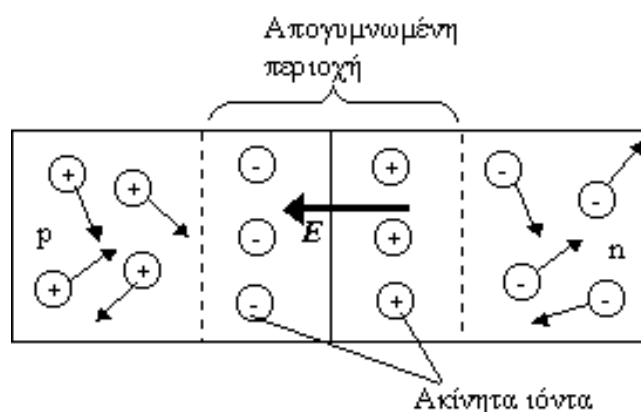
Προσμίξεις με τρισθενή στοιχεία, όπως το βόριο, το γάλλιο και το ίνδιο, δημιουργούν ημιαγωγούς τύπου -P (Εικόνα 4.6), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πληθώρα οπών. Επειδή τα άτομα της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν τρία ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, όταν καταλάβουν μια θέση ενός ατόμου του ημιαγωγού, θα χρησιμοποιήσουν όλα τα ηλεκτρόνια σθένους για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Έτσι θα παραμείνει ένα γειτονικό άτομο του ημιαγωγού, το οποίο θα απαιτεί ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει την πλήρη δομή των οκτώ ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα του. Το απαιτούμενο ηλεκτρόνιο αυτό θα το «δανειστεί» από κάποιο γειτονικό άτομο του ημιαγωγού [22].



[Εικόνα 4.6] Ημιαγωγός τύπου p (-P)

#### 4.2.6. Επαφή PN

Όταν ένας ημιαγωγός υποστεί επεξεργασία έτσι ώστε να έχει από τη μία του πλευρά προσμείξεις τύπου -N και από την άλλη προσμείξεις τύπου -P, τότε έχουμε μια επαφή PN (δίοδο). Η δίοδος παρουσιάζει μερικές πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες κατά τη λειτουργία της και αυτό είναι αποτέλεσμα της προσέγγισης σε πολύ μικρή απόσταση του υλικού τύπου -N και του υλικού τύπου -P. Στο τμήμα N του ημιαγωγού υπάρχουν περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια από τις οπές, ενώ στο τμήμα P του ημιαγωγού συμβαίνει το αντίθετο. Όταν γίνει η ένωση των δυο ημιαγωγών τα εξωτερικά ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην ένωση θα ενωθούν με τις γειτονικές οπές με αποτέλεσμα η περιοχή κοντά να είναι απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια και οπές. Στην περιοχή αυτή υπάρχουν μόνο αρνητικά και θετικά ιόντα. Τα θετικά ιόντα είναι στην περιοχή P ενώ τα αρνητικά ιόντα είναι στη περιοχή N. Η περιοχή αυτή του ημιαγωγού, στην οποία δεν υπάρχουν πλέον ελεύθεροι φορείς πλειονότητας (παρά μόνο φορείς μειονότητας που προέρχονται από θερμική γένεση) ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης ή περιοχή έλλειψης φορέων ή, ακόμα, περιοχή φορτίων χώρου λόγω της παρουσίας των ίσων και αντίθετων ακίνητων ιόντων στα τμήματά της. Επίσης, ακριβώς λόγω αυτών των ιόντων, στην περιοχή αυτή εμφανίζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο με τη μέγιστη έντασή του ακριβώς στην επαφή, καθώς από εκεί περνούν όλες οι δυναμικές γραμμές [21] (Εικόνα 4.7).



[Εικόνα 4.7] Δίοδος pn (PN) στην οποία διακρίνουμε την περιοχή απογύμνωσης

Τα θετικά και αρνητικά ιόντα που αποτελούν την περιοχή απογύμνωσης, δημιουργούν ένα δυναμικό φραγμού που εμποδίζει τα εξωτερικά ηλεκτρόνια και τις οπές να το υπερπηδήσουν, αν δεν έχουν τη κατάλληλη ενέργεια, μέσω κάποιας εξωτερικής τάσης.

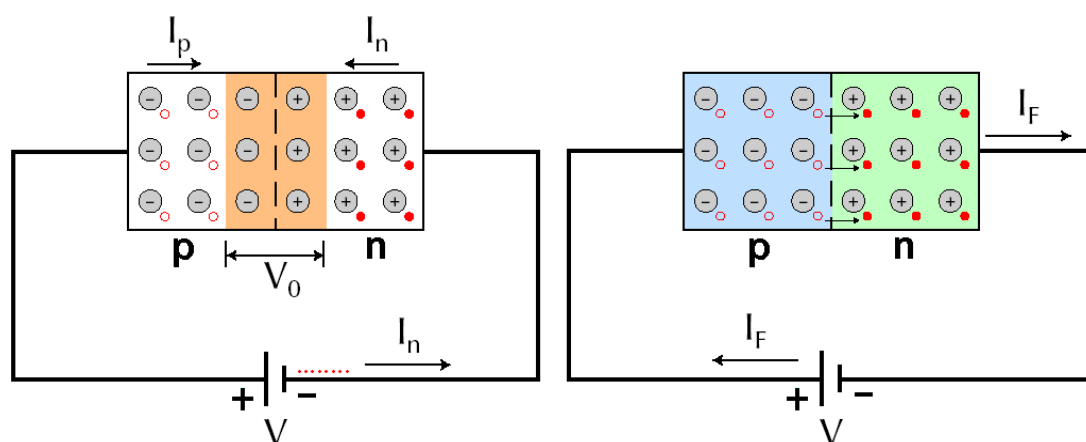
Η πιο ενδιαφέρουσα ιδιότητα της επαφής p-n είναι ότι επιτρέπει να περάσει το ρεύμα προς μία μόνο κατεύθυνση και η διόδος παρουσιάζει ή πολύ μικρή ή πολύ μεγάλη αντίσταση. Εάν εφαρμόσουμε συνεχή τάση με το + στο μέρος p της επαφής, τότε μειώνεται το ολικό φράγμα. Το μήκος της ζώνης απογύμνωσης βαθμιαία μειώνεται μέχρις ότου μηδενιστεί, οπότε ξεκινά ροή ρεύματος στο κύκλωμα προς μία κατεύθυνση [21] (Εικόνα 4.8). Το ρεύμα αυξάνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται αυτή η εξωτερική τάση ή τάση ορθής πόλωσης (Εικόνα 4.10).

Κατευθείαν ρεύμα ή ρεύμα ορθής φοράς ή ρεύμα διάχυσης (forward current) ( $I_F$ ) ορίζεται το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα και σημειώνεται με φορά αντίθετη προς τη φορά κίνησης των ηλεκτρονίων.

Ανάστροφο ρεύμα κόρου ( $I_0$ ): είναι το ρεύμα που οφείλεται σε θερμική διέγερση του ημιαγωγού και λαμβάνει πολύ χαμηλή τιμή (μερικά  $\mu A$ ).

Ρεύμα εξωτερικού κυκλώματος ( $I_D$ ):  $I_D = I_F - I_0$ .

Τάση γόνατος ( $V_\gamma$ ): Είναι η τιμή της εξωτερικής τάσης, μετά την οποία αυτή αυξάνεται εκθετικά.

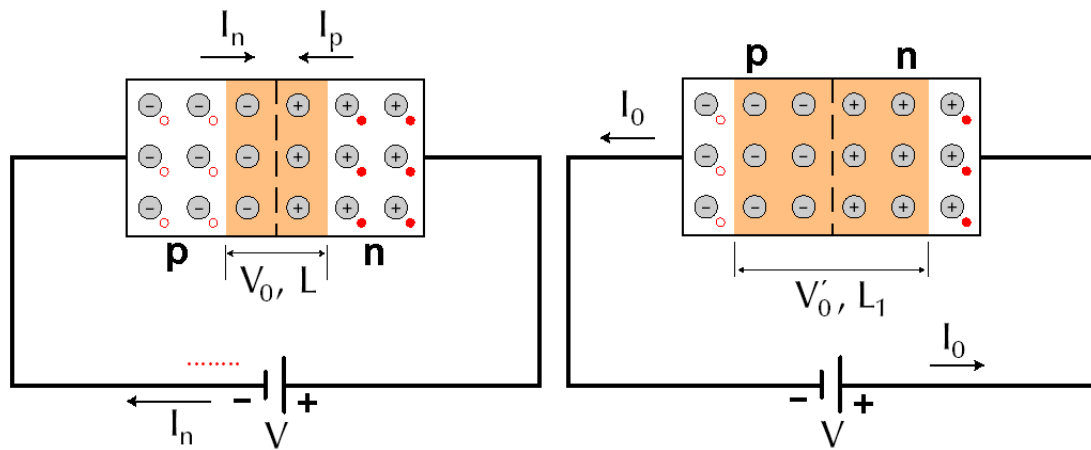


[Εικόνα 4.8] Ορθή πόλωση διόδου pn α)  $V < V_0$  β)  $V > V_0$

Στην περίπτωση που αναστραφεί η εξωτερική τάση πόλωσης, ανάστροφη τάση πόλωσης, εάν εφαρμόσουμε δηλαδή μια συνεχή τάση

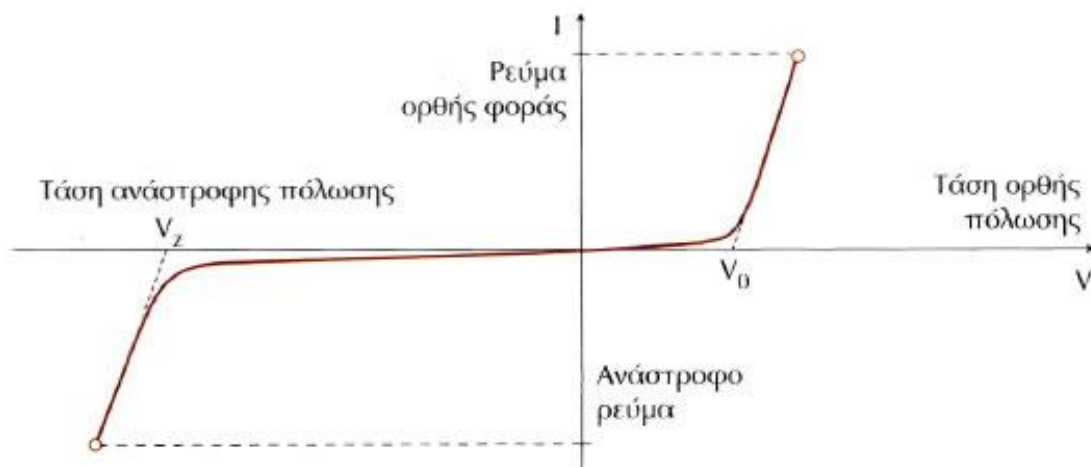


με το + στο μέρος n της επαφής, τότε αυξάνεται το φράγμα δυναμικού, με αποτέλεσμα να υπάρξει ένα πάρα πολύ μικρό ρεύμα κατά την αντίστροφη φορά (Εικόνα 4.9). Με αύξηση της εξωτερικής τάσης, το μήκος της ζώνης απογύμνωσης αυξάνεται συνεχώς ( $L_1 > L$ ) και η διόδος διαρρέεται από ένα πολύ μικρό ρεύμα ( $I_0$ ), που ονομάζεται ανάστροφο ρεύμα κόρου (της τάξης των  $\mu A$ ) και παραμένει σχεδόν σταθερό [21].



[Εικόνα 4.9] Ανάστροφη πόλωση διόδου p-n: (α)  $V < V_0$ , (β)  $V > V_0$

Συμπερασματικά, η διόδος μπορεί να θεωρηθεί ως ένας διακόπτης: όταν πολώσουμε μία διόδο ορθά τότε αυτή επιτρέπει το ρεύμα να περάσει από μέσα της και όταν την πολώσουμε ανάστροφα, τότε διακόπτει το κύκλωμα (Εικόνα 4.10).



[Εικόνα 4.10] Χαρακτηριστική καμπύλη διόδου

### 4.3. Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Τα φωτοβολταϊκά (PV-PhotoVoltaic) ηλιακά στοιχεία (Εικόνα 4.11) παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα υλικά παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα όταν εκτίθενται στο φως.

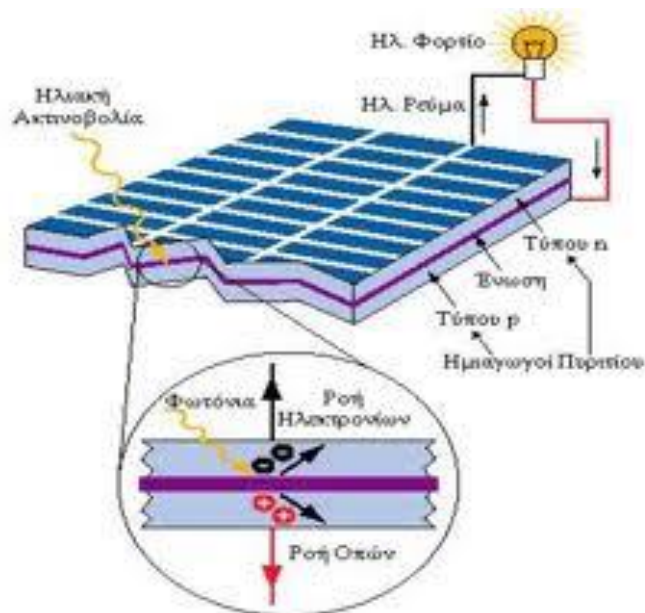
Ο ημιαγωγός pn κατασκευάζεται με την ένωση δύο στρωμάτων από καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο σε κάθε ένα από τα οποία έχει γίνει πρόσμιξη με ένα διαφορετικό υλικό, όπως αρσενικό (As), γάλλιο (Ga), αλουμίνιο (Al), φώσφορος (P). Με τον τρόπο αυτόν το ένα στρώμα πυριτίου έχει έλλειμμα ηλεκτρονίων (p-type) δηλαδή περίσσεια οπών και το άλλο στρώμα περίσσεια ηλεκτρονίων (n-type) [23].

Τα υλικά πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πυρίτιο οδηγούν στη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα στα δύο στρώματα και έτσι τα ηλεκτρόνια κινούνται μονόδρομα από το στρώμα με περίσσεια ηλεκτρονίων σε αυτό με έλλειψη ηλεκτρονίων. Εκεί όπου τα δύο στρώματα ενώνονται έχουμε μια «περιοχή κατάρρευσης» λόγω της απουσίας αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων, ηλεκτρόνια και οπές. Ηλεκτρόνια κινούνται από το n-type στρώμα, αρνητικά φορτισμένο, προς το p-type στρώμα, θετικά φορτισμένο, και ενώνονται με οπές. Κατά παρόμοιο τρόπο, οπές κινούνται από το p-type στρώμα στο n-type στρώμα [23].

Εφόσον τα άτομα πυριτίου δεν κινούνται, όσες οπές παραμένουν αδέσμευτες στο n-type στρώμα το καθιστούν θετικά φορτισμένο ενώ κατά παρόμοιο τρόπο, όσα ηλεκτρόνια μένουν αδέσμευτα στο p-type στρώμα το καθιστούν αρνητικά φορτισμένο [23].

Έτσι, δημιουργείται ένα ηλεκτρικό δυναμικό γύρω από την περιοχή ένωσης των δύο στρωμάτων της τάξης των 0,6-0,7 Volts. Το φράγμα δυναμικού ανάμεσα στο p-type στρώμα και στο n-type στρώμα εμποδίζει περισσότερα ηλεκτρόνια και οπές να κινηθούν διαπερνώντας την ένωση μέχρι το φως να φτάσει στο φωτοβολταϊκό στοιχείο μεταφέροντας ενέργεια στα ηλεκτρόνια με την οποία πλέον θα μπορέσουν να κινηθούν προς το αντίθετα φορτισμένο στρώμα [23].

Η ενέργεια από τον ήλιο μεταδίδεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας με τη μορφή «πακέτων ενέργειας» που ονομάζονται φωτόνια. Κάθε φωτόνιο αντιστοιχεί σε μία ποσότητα ενέργειας που έχει σχέση με το μήκος κύματός του. Το γαλάζιο χρώμα ή το υπεριώδες έχουν περισσότερη ενέργεια από το κόκκινο ή το υπέρυθρο. Όταν λοιπόν τα φωτόνια προσκρούσουν σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο, άλλα ανακλώνται, άλλα το διαπερνούν και άλλα απορροφώνται από το φωτοβολταϊκό. Στην τρίτη περίπτωση, η ενέργεια του απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου του φωτοβολταϊκού στοιχείου προσφέροντας ουσιαστικά την απαραίτητη ενέργεια για να «δραπετεύσει» από την θέση του, να διαπεράσει την p-n ένωση και να ενωθεί με μία οπή. Με αυτόν τον τρόπο, τα κινούμενα ηλεκτρόνια μπορούν να διοχετευθούν σε ένα κλειστό κύκλωμα, να τροφοδοτήσουν με ρεύμα μία ηλεκτρική συσκευή και να καταλήξουν στο αντίθετο στρώμα επαναδεσμεύοντας τις οπές που έχουν μείνει ακάλυπτες.



[Εικόνα 4.11] Φωτοβολταϊκό Στοιχείο

Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναλαμβάνεται για πολλά χρόνια μέχρι το τέλος της ζωής του φωτοβολταϊκού στοιχείου.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

---

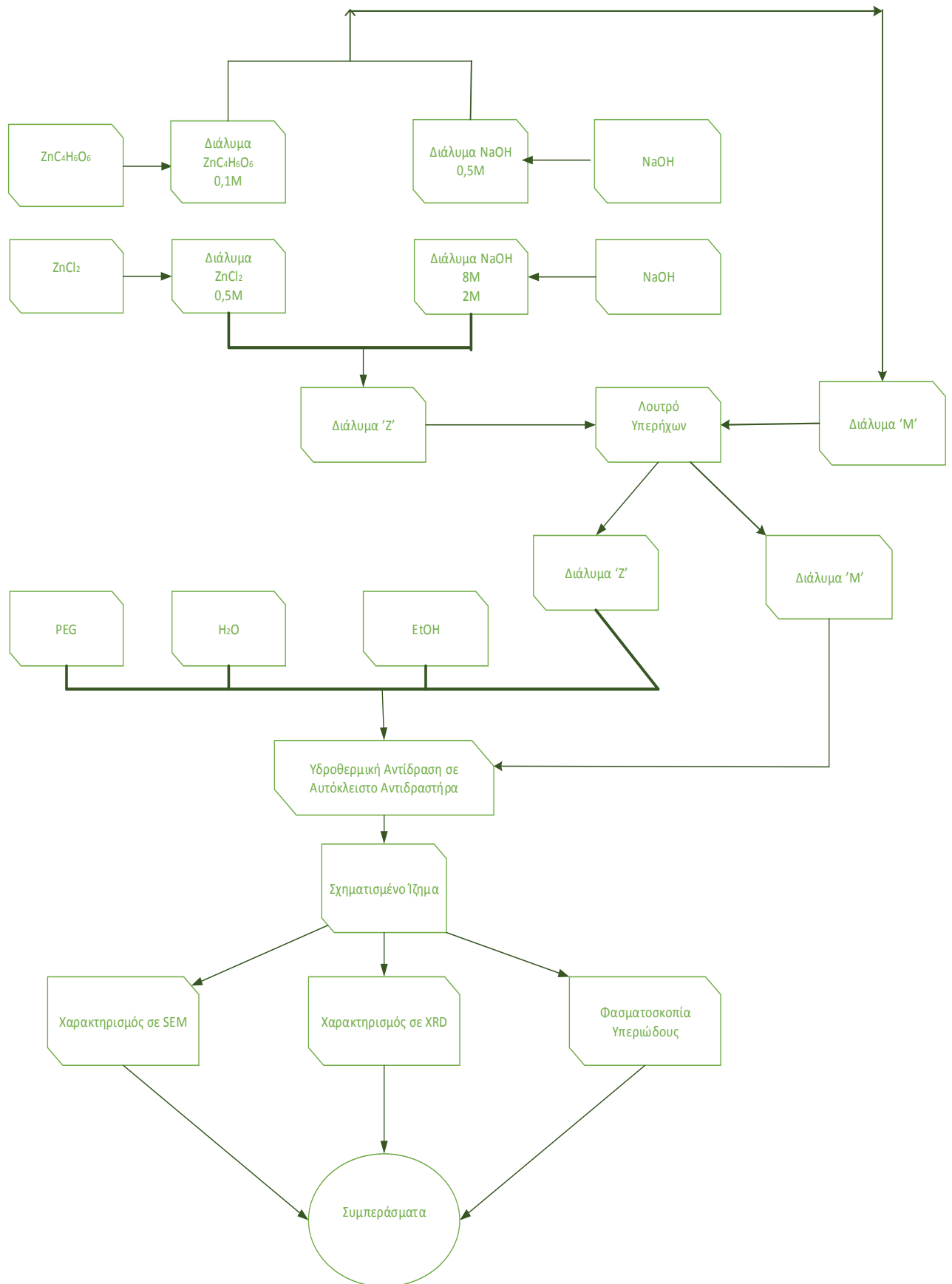
Με το πέρασμα των χρόνων ο άνθρωπος εξελίχθηκε και ανακάλυψε υλικά των οποίων οι διαστάσεις τους είναι σε νανοκλίμακα, τα λεγόμενα νανοϋλικά. Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε μεγαλύτερη κλίμακα. Στην κατηγορία αυτή των υλικών ανήκει και το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το οξειδίο του ψευδαργύρου βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους (ηλεκτρονική, φαρμακευτική) αλλά και σε αρκετές βιομηχανίες (φαρμακοβιομηχανίες, βιομηχανίες κεραμικών κ.α.) και αυτό οφείλεται σε δυο λόγους. Αφενός μεν στις πολύπλευρες ιδιότητές του αφετέρου δε στην ποικιλία μορφολογιών με τις οποίες μπορεί να παρασκευαστεί.

Σκοπός της παρούσας εργασίας αρχικά είναι η παρασκευή οξειδίου του ψευδαργύρου διάφορων μορφολογιών, με την υδροθερμική μέθοδο σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας διαλύματα αλάτων του ψευδαργύρου, καθώς επίσης και απόθεση ψευδαργύρου μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε μεταλλικό υπόστρωμα και περεταίρω αντίδρασή του με νερό σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα προς δημιουργία οξειδίου του ψευδαργύρου. Η δομή των παρασκευασθέντων υλικών οξειδίου του ψευδαργύρου θα πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) ενώ η μορφολογία τους, καθώς και η στοιχειακή ανάλυσή τους θα πραγματοποιηθεί μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης / συστήματος μικροανάλυσης (SEM/EDAX). Επίσης, θα μελετηθεί και η απορρόφηση της UV/Vis ακτινοβολίας στα υλικά από διάλυμα ομοιόμορφης διασποράς τους. Επιπλέον, θα μελετηθούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες όλων των παρασκευασθέντων υλικών σε κλωβό Faraday για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την πιθανή εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά κελία και πώς επηρεάζεται αυτή από τη μορφολογία τους.

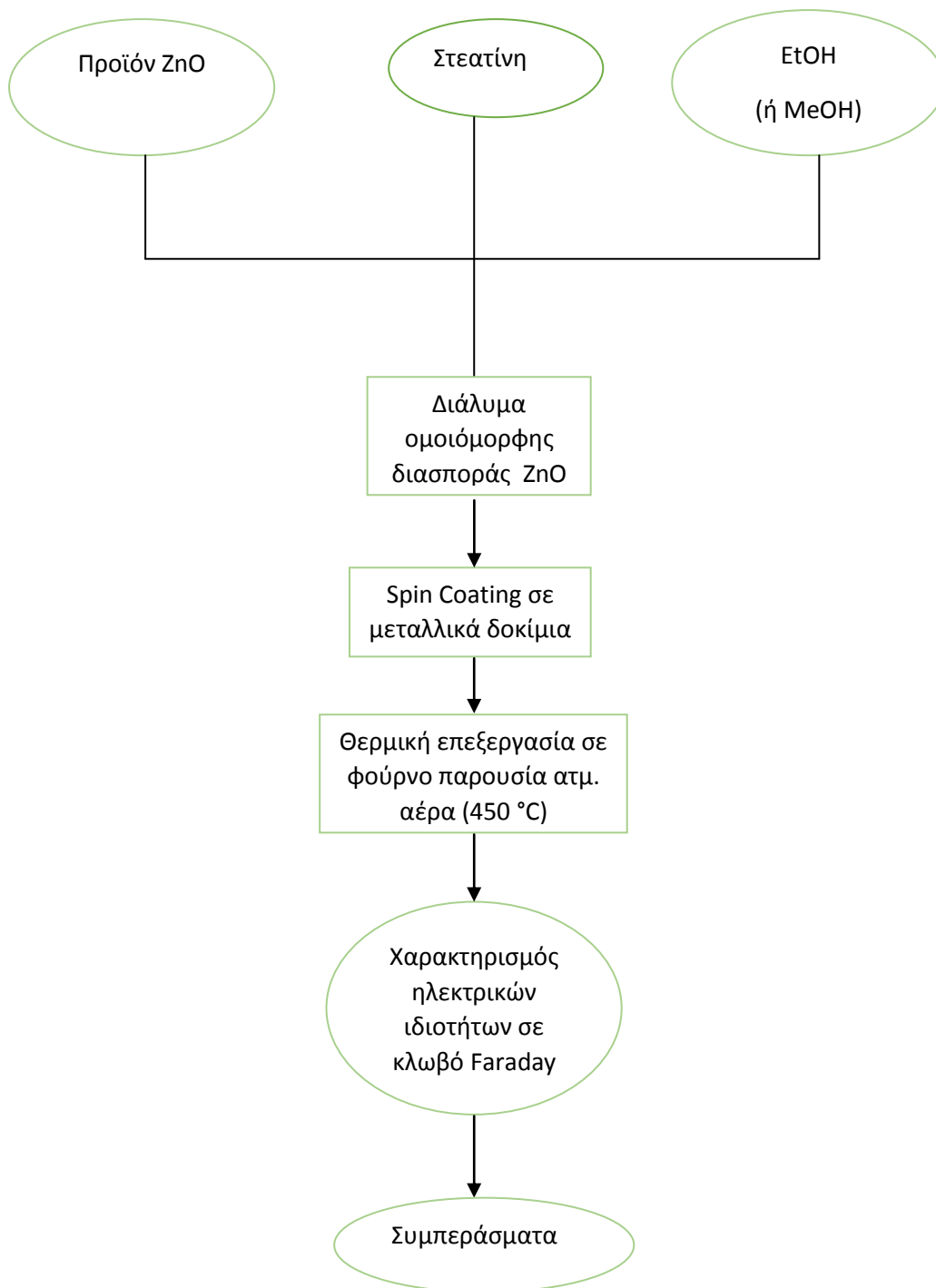
Οι παράμετροι που θα μελετηθούν, οι οποίες επηρεάζουν τη μορφολογία του τελικού προϊόντος, είναι οι αναλογίες των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν, καθώς επίσης ο χρόνος παραμονής του διαλύματος στο αυτόκλειστο σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Οι

πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν είναι ο χλωριούχος ψευδάργυρος ( $ZnCl_2$ ), το καυστικό νάτριο ( $NaOH$ ), η πολυαιθυλογλυκόλη (PEG), η αιθανόλη ( $C_2H_5OH$ ) διένυδρος οξικός ψευδάργυρος ( $ZnC_4H_6O_4$ ), μεθανόλη ( $CH_3OH$ ) και το δις-απεσταγμένο νερό ( $H_2O$ ).

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που ακολουθείται σε κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας.



5.1 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας



5.2 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας (Συνέχεια)

## **Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



---

## Κεφάλαιο 6

# ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

---

### 6.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παραγωγή των νανοϋλικών  $ZnO$  χρησιμοποιήσαμε τρία συστήματα πρώτων υλών:

1. Χλωριούχος ψευδάργυρος ( $ZnCl_2$ ) (MB 136,28), καυστικό νάτριο ( $NaOH$ ) (MB 40), πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) (MB 10.000), αιθανόλη ( $C_2H_5OH$ ) (MB 46,07 και  $\rho = 0,788 \frac{Kg}{L}$ ) και δυσσαπεσταγμένο νερό ( $H_2O$ ). Οι τρεις πρώτες ύλες βρίσκονται σε στερεά μορφή και οι δύο τελευταίες σε υγρή μορφή.
2. Διένυδρος οξικός ψευδάργυρος ( $ZnC_4H_6O_4$ ) (MB 219,50), καυστικό νάτριο ( $NaOH$ ) (MB40), μεθανόλη ( $CH_3OH$ ) (MB 32). Οι δύο πρώτες ύλες είναι σε στερεά μορφή ενώ η τρίτη σε υγρή.
3. Ανοξειδωτος χάλυβας (διαστάσεων 4,4cm\*2,6 cm), χλωριούχος ψευδάργυρος ( $ZnCl_2$ ) (MB 136,28), απιονισμένο νερό ( $H_2O$ ) .

### 6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακά όργανα και συσκευές.

Τα βασικά εργαστηριακά όργανα χημείας:

- Ποτήρια ζέσεως
- Κωνικές φιάλες
- Σιφόνιο

- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Πουάρ
- Σπάτουλες και Τσιμπιδάκια
- Υάλινοι Ράβδοι

Οι εργαστηριακές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Αυτόκλειστο ενός λίτρου: Είναι η κύρια συσκευή για την εκτέλεση του πειράματος και αποτελείται από τρία κύρια μέρη.



[Εικόνα 6.1] Αυτόκλειστο

1. Δοχείο κυλινδρικού σχήματος, κατασκευασμένο από τεφλόν για να αντέχει στις υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, στο οποίο εισέρχεται το τελικό μας διάλυμα. Η χωρητικότητα του δοχείου είναι περίπου 600 ml.
2. Μεταλλική υποδοχή μέσα στην οποία εφαρμόζεται το δοχείο. Στην εξωτερική πλευρά της μεταλλικής υποδοχής υπάρχει ηλεκτρική υποδοχή ρεύματος ενώ όλη περικλείεται από ηλεκτρικές αντιστάσεις για την ομοιόμορφη θέρμανση στο εσωτερικό.
3. Καπάκι μεταλλικής υποδοχής. Το καπάκι κλείνει αεροστεγώς τη συσκευή βιδώνοντας 8 παξιμάδια. Στο καπάκι υπάρχει βαλβίδα εκτόνωσης, ένα μανόμετρο για τον έλεγχο της πίεσης και τέλος υποδοχή για το θερμοστοιχείο.

- Ρυθμιστής θερμοκρασίας: συσκευή που θερμαίνει το αυτόκλειστο. Ο ρυθμιστής περιλαμβάνει, ένα θερμοστοιχείο που τοποθετείται στην υποδοχή που υπάρχει στο καπάκι του αυτόκλειστου και το οποίο ελέγχει τη θερμοκρασία μέσα στο αυτόκλειστο, διακόπτη με τον οποίο ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία και οθόνη που απεικονίζει τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του αυτόκλειστου.



[Εικόνα 6.2] Ρυθμιστής θερμοκρασίας

- Μαγνητικός θερμαινόμενος αναδευτήρας: αποτελείται από μια πλάκα πάνω στην οποία τοποθετούμε το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμά μας, με ένα διακόπτη για να ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία και ένα ακόμη για να ρυθμίζουμε τις στροφές.
- Λουτρό υπερήχων: καθαρίζει υλικά και διαλύματα από ανεπιθύμητες ουσίες. Το λουτρό περιλαμβάνει μια δεξαμενή ύδατος από ανοξείδωτο πλέγμα που διευκολύνει στην εμβάπτιση των υλικών, έναν ρυθμιστή χρόνου και έναν ρυθμιστή θερμοκρασίας.

- Συσκευή φυγοκέντρωσης: Η συσκευή αποτελείται από μια βάση στην οποία τοποθετούμε 16 δοκιμαστικούς σωλήνες με το διάλυμά μας. Περιστρέφεται το διάλυμα με ταχύτητα 4000 rpm για συγκεκριμένο χρόνο έτσι ώστε να διαχωριστούν οι φάσεις του. Η συσκευή περιλαμβάνει ένα ψηφιακό ρολόι για τον χρόνο και ένα ρυθμιστή για τις στροφές.
  
- Φούρνος θερμικής επεξεργασίας υλικών: Ο φούρνος έχει μια κεντρική είσοδο, «θάλαμος» σχήματος τετραγώνου, από μπροστά και μια από δεξιά, σχήματος κυλινδρική, που φτάνει μέχρι την απέναντι πλευρά. Τοποθετείται κεραμικός σωλήνας από τη δεξιά είσοδο μέχρι την άλλη μεριά. Πάνω στον φούρνο υπάρχει ψηφιακή ένδειξη θερμοκρασίας για το εσωτερικό του «θαλάμου».
  
- Διάταξη ηλεκτροαπόθεσης: Η διάταξη αποτελείται από ένα υάλινο ηλεκτρολυτικό κελί που αποτελείται από τρεις χώρους. Στον κεντρικό χώρο που περιέχει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποθέσεως τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας, πάνω στο οποίο γίνονται οι αποθέσεις, ο δεύτερος χώρος αποτελεί το χώρο του βοηθητικού ή αντίθετου ηλεκτροδίου (πλάκα από πλατίνα κυκλικής διατομής), ο οποίος συμπληρώνεται με το ίδιο διάλυμα και ο τρίτος χώρος αποτελεί το χώρο του ηλεκτροδίου αναφοράς ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_2$ ), ο οποίος συμπληρώνεται με το ίδιο διάλυμα, και τοποθετείται κάθετα ως προς τον κεντρικό χώρο σε κατάλληλη υποδοχή μέσω του τριχοειδούς Luggin (Luggin capillary system) για την αποφυγή πτώσης τάσεως. Το ηλεκτρολυτικό κελί συνδέεται με ποτενσιοστάτη τύπου POTENTIALSCAN WENKING POS 88, της εταιρείας Bank Elektronik, με τη βοήθεια του οποίου επιτρέπεται ο έλεγχος της σάρωσης του δυναμικού στο ηλεκτρολυτικό κελί και παράλληλα καταγράφονται τα σήματα εξόδου. Τα σήματα αυτά καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή υπό μορφή τιμών δυναμικού και ρεύματος μεταβαλλόμενων με το χρόνο, και με επεξεργασία τους προκύπτουν τα αντίστοιχα βολταμογράφημα.

- Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας

## 6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 6.3.1. Σύνθεση ZnO

Πρώτα παρασκευάστηκαν τα αρχικά διαλύματα  $ZnCl_2 - NaOH$ , 'Z', και  $ZnC_4H_6O_6 - NaOH$ , 'M' σε αναλογίες  $Zn^{2+} : OH^-$  1:16 ή 1:8. Οι αναλογίες αυτές έχουν ορισθεί έτσι με βάση προγενέστερα πειράματα ούτως ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές μορφολογίες του τελικού προϊόντος ZnO [30]-[31]. Με τη βοήθεια ενός σιφωνίου μεταγγίζεται σε κωνική φιάλη η συγκεκριμένη ποσότητα του διαλύματος που απαιτείται για την εκτέλεση του κάθε πειράματος, όπως αυτά παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 1.2. Στη συνέχεια εμβαπτίζεται η κωνική φιάλη με το διάλυμα 'Z' ή 'M' στο λουτρό υπερήχων για 40 λεπτά. Μετά το λουτρό υπερήχων μερικά διαλύματα εξακολουθούν να είναι διαυγή ενώ άλλα εμφανίζουν θολότητα.

Ανάλογα με τη συνταγή που εκτελείται κάθε φορά, αναμειγνύεται σε ένα ποτήρι ζέσεως ποσότητα δισαπεσταγμένου νερού, πολυαιθυλενογλυκόλης, αιθανόλης ή μεθανόλης. Το διάλυμα που προκύπτει υποβάλλεται σε ανάδευση έτσι ώστε να γίνει ομοιογενές. Σε περίπτωση που η πολυαιθυλενογλυκόλη δε διαλύεται θα πρέπει το διάλυμα να θερμανθεί υπό ανάδευση σε θερμαντική πλάκα σε θερμοκρασία που να μην ξεπερνάει τους  $50^\circ C$ . Τέλος προστίθεται η συγκεκριμένη ποσότητα του αρχικού διαλύματος 'Z' ή 'M' και το διάλυμα αναδεύεται. Το προκύπτον τελικό διάλυμα μεταφέρεται στο δοχείο του αυτόκλειστου.

Το δοχείο εισάγεται στη μεταλλική υποδοχή του αυτόκλειστου και το αυτόκλειστο κλείνει αεροστεγώς βιδώνοντας καλά το καπάκι. Τοποθετείται το αυτόκλειστο σε μια θερμαντική πλάκα, η οποία αποτελεί απλά τη βάση για να στηριχθεί το αυτόκλειστο και τοποθετείται το θερμοστοιχείο στην υποδοχή που υπάρχει στο καπάκι. Στη συνέχεια συνδέεται το ένα καλώδιο του ρυθμιστή θερμοκρασίας με το αυτόκλειστο και το άλλο με το ηλεκτρικό ρεύμα. Η θέρμανση του αυτόκλειστου ξεκινάει όταν με το διακόπτη οριστεί θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή που επικρατεί στο εσωτερικό του. Κάθε 5 λεπτά

αυξάνουμε την θερμοκρασία κατά 20 °C μέχρι να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία όπου και θα παραμείνει για αρκετές ώρες ανάλογα με το πείραμα. Όταν ολοκληρωθεί ο χρόνος κλείνουμε τη θέρμανση και αφήνουμε το αυτόκλειστο να ψυχθεί μόνο του μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### **6.3.2. Σύνθεση ZnO ως Επικάλυψη Ανοξειδωτού Χάλυβα**

Αρχικά πυρολύεται ο ανοξειδωτός χάλυβας, διαστάσεων 4,4\*2,6 cm ώστε να απομακρυνθεί η επικάλυψή του, σε φούρνο σωληνωτού αντιδραστήρα. Για το σκοπό αυτό τοποθετείται το δοκίμιο στον κεραμικό σωλήνα, εισάγεται το θερμοστοιχείο όπου μετράει τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του σωλήνα και ρυθμίζεται η επιθυμητή ροή αδρανούς αερίου (αζώτου). Πριν ξεκινήσει η διαδικασία ελέγχεται η στεγανότητα του φούρνου.

Στη συνέχεια ρυθμίζεται η θερμοκρασία του φούρνου στους 1000 °C και περιμένουμε περίπου δύο ώρες μέχρι να φτάσει στο εσωτερικό του σωλήνα την επιθυμητή θερμοκρασία και το αφήνουμε για 30 λεπτά. Στη συνέχεια κλείνουμε τον φούρνο και αφήνεται να πέσει η θερμοκρασία του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου και διακόπτεται η παροχή αζώτου.

Ο ανοξειδωτός χάλυβας είναι κράμα σιδήρου-άνθρακα-χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο. Το χρώμιο δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα, τριοξείδιο του χρωμίου, το οποίο προστατεύει το μεταλλικό επίστρωμα από την οξείδωση και τη διάβρωση. Η επίστρωση αυτή μπορεί να απομακρυνθεί με την πυρόλυση. Όταν παραλάβαμε το δείγμα είχε γκρι σκούρο χρώμα διότι είχε απομακρυνθεί η επίστρωση. Επίσης, ένα δεύτερο δοκίμιο ανοξειδωτού χάλυβα υπέστη ανόπτηση στους 450 °C, σε φούρνο πυρόλυσεως παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Με την απομάκρυνση της επίστρωσης του το δοκίμιο χρωματίστηκε κεραμιδί, εξαιτίας του σχηματισμού οξειδίου του σιδήρου, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

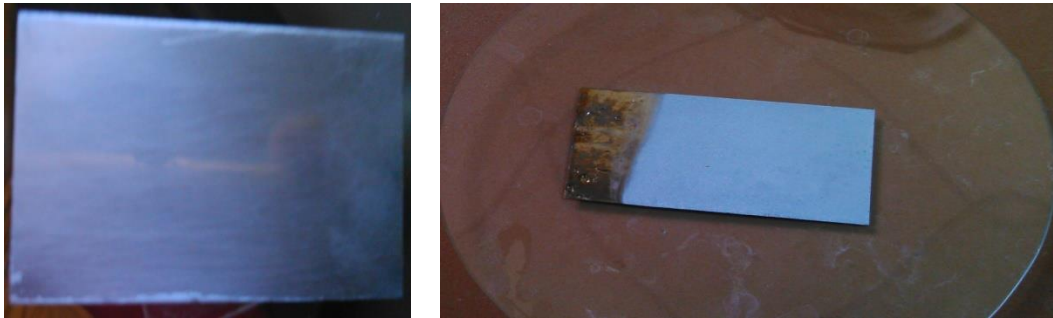
Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τις ηλεκτροαποθέσεις είναι ένα υάλινο ηλεκτρολυτικό κελί που αποτελείται από τρεις χώρους. Στον κεντρικό χώρο που περιέχει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποθέσεως τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας, πάνω στο οποίο γίνονται οι αποθέσεις, ο δεύτερος χώρος αποτελεί το χώρο του βοηθητικού ή αντίθετου ηλεκτροδίου (πλάκα από πλατίνα κυκλικής διατομής), ο οποίος συμπληρώνεται με το ίδιο διάλυμα και ο τρίτος χώρος αποτελεί το χώρο

του ηλεκτροδίου αναφοράς ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_2$ ), ο οποίος συμπληρώνεται με το ίδιο διάλυμα, και τοποθετείται κάθετα ως προς τον κεντρικό χώρο σε κατάλληλη υποδοχή μέσω του τριχοειδούς Luggin (Luggin capillary system) για την αποφυγή πτώσης τάσεως. Το ηλεκτρολυτικό κελί συνδέεται με ποτενσιοστάτη τύπου POTENTIALSCAN WENKING POS 88, της εταιρείας Bank Elektronik, με τη βοήθεια του οποίου επιτρέπεται ο έλεγχος της σάρωσης του δυναμικού στο ηλεκτρολυτικό κελί και παράλληλα καταγράφονται τα σήματα εξόδου. Τα σήματα αυτά καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή υπό μορφή τιμών δυναμικού και ρεύματος μεταβαλλόμενων με το χρόνο, και με επεξεργασία τους προκύπτουν τα αντίστοιχα βολταμογραφήματα.

Εισάγεται το διάλυμα  $\text{ZnCl}_2$ , 0.5 M, στον κεντρικό χώρο του κελιού, προστίθεται βορικό οξύ έτσι ώστε να διευκολυνθεί η απόθεση του ψευδαργύρου και στη συνέχεια με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος HCl συγκέντρωσης 2 N ρυθμίζεται το pH των διαλυμάτων στο 2 - 3. Εμβαπτίζονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου μέσα στο λουτρό. Το ρεύμα στο κελί διέρχεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, ενώ καθόλου ρεύμα δε διέρχεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο εξυπηρετεί ώστε να πραγματοποιούνται κάθε φορά οι αντίθετες δράσεις που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο εργασίας και έτσι να κλείνει το κύκλωμα.

Η απόθεση του ψευδαργύρου στην μεταλλική επιφάνεια πραγματοποιείται μέσω κυκλικής βολταμετρίας, σαρώνοντας το δυναμικό από -1.3 V έως -0.5 V και πίσω για το πρώτο δοκίμιο ενώ για το δεύτερο από -1.2V έως -0.5 V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s, για 11 κύκλους και 5 κύκλους αντίστοιχα. Εμφανίζεται κίνηση των κατιόντων προς την επιφάνεια της καθόδου όπου και ανάγονται προς ουδέτερα άτομα του μετάλλου ενώ τα ανιόντα κινούνται προς την άνοδο όπου και αποφορτίζονται και γίνονται ουδέτερα. Αποτέλεσμα της αναγωγής είναι η απόθεση των μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια της ανόδου, η οποία με το τέλος της διαδικασίας θα σχηματίσει ένα πάχος απόθεσης Zn στη μεταλλική επιφάνεια, η οποία έχει μεταλλική λάμψη (Εικόνα 6.3). Στον ανοπτησμένο ανοξειδωτο χάλυβα παρατηρήθηκε η επάνοδος του αρχικού μεταλλικού χρώματος του δοκιμίου (απομάκρυνση  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) μετά την επεξεργασία/απόθεση με κυκλική βολταμετρία.





**[Εικόνα 6.3]** Η αριστερή εικόνα έχει τον ανοξειδωτο χάλυβα πριν από την πυρόλυση ενώ η δεξιά δείχνει τον ανοξειδωτο χάλυβα μετά την απόθεση

Στη συνέχεια, τοποθετείται σε ένα ποτήρι ζέσεως το επικαλυμμένο δοκίμιο με διασπασταγμένο νερό και εισάγεται στο λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά ώστε να καθαριστεί η επιφάνειά του. Ακολούθως, τοποθετείται στο αυτόκλειστο με 45 mL διασπασταγμένου νερού και ρυθμίζεται η θερμοκρασία μέχρις ότου φτάσει 200 °C. Τέλος αφήνεται για 5 και 16 ώρες αντίστοιχα το κάθε δοκίμιο στο αυτόκλειστο σε αυτή τη θερμοκρασία.

Με την απόψυξη του αυτοκλείστου παραλαμβάνεται το δοκίμιο και παρατηρείται ότι η επικάλυψη Zn έχει χάσει τη μεταλλική της λάμψη, και έχει πάρει ένα λευκό χρώμα, ένδειξη σχηματισμού ZnO (Εικόνα 6.4).



**[Εικόνα 6.4]** Το δοκίμιο μετά το αυτόκλειστο



Πίνακας 6.1 Αναλογίες των πρώτων υλών και συνθήκες πειραματικής διαδικασίας

ΥΛΙΚΟ	ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ Α' ΥΛΩΝ				ΛΟΥΤΡΟ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟΥΣ 200 °C (h)
	'Z' (mL) (ZnCl <sub>2</sub> – NaOH)	H <sub>2</sub> O (mL)	PEG (g)	EtOH (mL)		
2Z-1:16-4	15	105	0.031	-	✓	4
5Z-1:8-7	10	20	0.169	50	✓	7
9Z-1:8-4	15	105	-	-	✓	4
	'M' (mL) (ZnC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> – NaOH)	H <sub>2</sub> O (mL)	PEG (g)	MeOH (mL)	ΛΟΥΤΡΟ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟΥΣ 150 °C (h)
1M-1:5-24	10	-	-	90	✓	24
	Δοκίμιο		ZnCl <sub>2</sub> 0.5 M		ΛΟΥΤΡΟ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟΥΣ 200 °C (h)
SS-ZnO-5	Πυρολυμένος ανοξειδωτός χάλυβας, SS		Απόθεση Zn μέσω κυκλικής βολταμετρίας για 11 κύκλους		✓	5
SS-ZnO-16	Ανοπτησμένος ανοξειδωτός χάλυβας, SS		Απόθεση Zn μέσω κυκλικής βολταμετρίας για 5 κύκλους		✓	16

### 6.3.3. Παραλαβή ZnO

Αφού αποψυχθεί το αυτόκλειστο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αρχίζει η παραλαβή των νανοσωματιδίων ZnO. Αρχικά ανοίγεται η βαλβίδα εκτόνωσης της συσκευής και μετά ξεβιδώνεται το καπάκι του αυτόκλειστου και το αφαιρούμε απο τη μεταλλική υποδοχή. Αφαιρείται το δοχείο του αυτόκλειστου και με αρκετές εκπλύσεις του δοχείου με δυσαπεσταγμένο νερό ή μεθανόλη (ανάλογα με το πείραμα) μεταγγίζεται το διάλυμα σε ένα ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα στο δοχείο του αυτόκλειστου είναι θολό υποκίτρινο με συνήθως άσπρο ίζημα ή μώβ (για την περίπτωση του διαλύματος 'M'). Στη συνέχεια μεταγγίζεται από το ποτήρι ζέσεως (εικόνα 6.6) σε δοκιμαστικούς σωλήνες και υποβάλλεται σε φυγοκέντρωση για 20 περίπου λεπτά στις 4000 rpm για να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (εικόνα 6.5).



[Εικόνα 6.5] Δοκιμαστικός σωλήνας με δύο φάσεις μετά από φυγοκέντρωση

Τέλος αποχύνοντας το περισσότερο υπερκείμενο υγρό αφήνεται το ίζημα να ηρεμήσει και να καθιζάνει. Σε περίπτωση που το ίζημα δεν έχει στεγνώσει, ξηραίνεται σε πυριαντήριο στους 50°C.

Το ίζημα ζυγίζεται και τοποθετείται σε μικρό πλαστικό δοχείο. Ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης/συστήματος μικροανάλυσης (SEM/EDAX) και με περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD). Τα αποτελέσματα των ζυγίσεων των προϊόντων φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 6.2.



[Εικόνα 6.6] Διάλυμα με ίζημα μετά το αυτόκλειστο

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα ζυγίσεων των προϊόντων ZnO

ΥΛΙΚΟ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (h)	ΜΑΖΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (g)
2Z-1:16-4	4	0,2066
5Z-1:8-7	7	0,0793
9Z-1:8-4	4	0,0626
1M-1:5-24	24	0,1938
SS-ZnO-5 (1)	5	δεν μετρήθηκε
SS-ZnO-16 (2)	16	δεν μετρήθηκε

### 6.3.4. Μηχανισμός Σχηματισμού Κρυστάλλων ZnO

Ο μηχανισμός σχηματισμού των νάνο-κρυστάλλων ZnO, από τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, περιλαμβάνει δύο βασικές διαδικασίες. Η πρώτη είναι ο σχηματισμός των πυρήνων (*πυρηνογένεση*) και η δεύτερη η ενσωμάτωση αυτών σε κρυσταλλικό πλέγμα.

Με βάση την εξίσωση υπολογισμού της ενέργειας σταθεροποίησης των συμπλόκων με συνδέσεις  $OH^-$  (ligand) το κατιόν που βρίσκεται με τη μορφή ενός συμπλόκου είναι πιο σταθερό από ένα απλό κατιόν. Συνεπώς, η μονάδα ανάπτυξης των πυρήνων είναι το σύμπλοκο που σχηματίζεται από την έλξη του κατιόντος και των ιόντων  $OH^-$ , των οποίων οι αριθμοί συντονισμού είναι ίσοι με τον αριθμό συντονισμού του κατιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα που θα σχηματιστεί. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO, ο αριθμός συντονισμού του ιόντος  $Zn^{2+}$  είναι 4. Επομένως, με βάση τα παραπάνω ο πυρήνας του κρυστάλλου είναι το σύμπλοκο  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο μηχανισμός σχηματισμού των πυρήνων των κρυστάλλων ZnO, για το σύστημα  $ZnCl_2/NaOH$  υπό υδροθερμικές συνθήκες είναι ο ακόλουθος [19] :

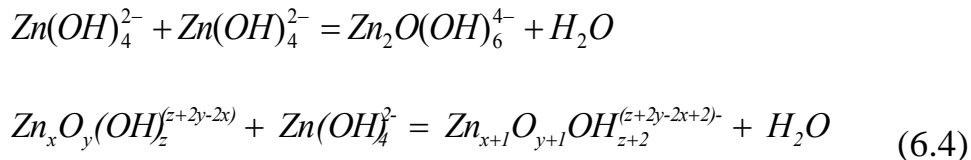
1) Δημιουργία ιόντων στο διάλυμα "Z"



2) Σχηματισμός της μονάδας ανάπτυξης



3) Σχηματισμός των πυρήνων μέσω της αντίδρασης oxolation



Κατά την έναρξη της πυρήνωσης, σχηματίζεται στο διάλυμα η μονάδα ανάπτυξης  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , εξαιτίας της έλξης μεταξύ  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{OH}^-$ , όπως φαίνεται στην αντίδραση 6.3. Έπειτα, υπό συνθήκες υπερκορεσμού σχηματίζονται τα συμπλέγματα  $\text{Zn}_{x+1}\text{O}_{y+1}\text{OH}_{z+2}^{(z+2y-2x+2)-}$ , που αποτελούν τους πυρήνες, μέσω της αντίδρασης oxolation (6.4). Όταν το μέγεθος αυτών των συμπλεγμάτων φθάσει το μέγεθος του «κρίσιμου πυρήνα» (critical nucleus) καθιζάνει ίζημα σε μορφή σκόνης.

Βάσει του ανωτέρω μηχανισμού σχηματισμού των κρυστάλλων ZnO εξάγονται κάποια συμπεράσματα:

Από την αντίδραση 6.4 διακρίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού του πυρήνα ZnO είναι ανάλογος της συγκέντρωσης, στο διάλυμα, της μονάδας ανάπτυξης  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

Από την αντίδραση 6.3 διακρίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού της μονάδας ανάπτυξης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης, στο διάλυμα, των ιόντων  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{OH}^-$ .

Η συγκέντρωση του ιόντος  $Zn^{2+}$ , κατά την πυρήνωση, είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή του ιόντος  $OH^-$ .

Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός πυρήνωσης κατά τη διαδικασία σχηματισμού των κρυστάλλων ZnO εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση του ιόντος  $OH^-$  στο διάλυμα [20].

### **6.3.5. Δημιουργία λεπτών επιστρώσεων ZnO σε δοκίμια νικελίου, Ni**

Για τη δημιουργία λεπτών επιστρώσεων ZnO σε δοκίμια Ni, παρασκευάστηκε διάλυμα από αιθανόλη (αρχικά 5 ml και συμπλήρωση ανάλογα με την εξάτμισή του), στεατικό οξύ και σκόνη ZnO σε όγκο αναλογίας στεατικού οξέος προς ZnO 2:1 (και συγκεκριμένα  $0.1 \text{ cm}^3 : 0.05 \text{ cm}^3$ ), έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια ομοιόμορφη λεπτή επίστρωση. Το διάλυμα τοποθετείται στη θερμαντική πλάκα υπό ανάδευση για 60 περίπου λεπτά σε θερμοκρασία  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Στη συνέχεια τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά περίπου.

Το υλικό 1M-1:5-24 (με το μωβ χρώμα) αφέθηκε να αντιδράσει σε ποτήρι ζέσεως με ελάχιστη ποσότητα HCl 0.1 M, χωρίς θέρμανση μόνο με ανάδευση μέχρις ότου αλλάξει το χρώμα του από μωβ σε λευκό. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία παρασκευής του διαλύματος για την επίστρωσή του υλικού σε δοκίμιο Ni, με τη διαφορά ότι αντί της αιθανόλης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη και στεατικό οξύ.

Η άνω επιφάνεια των μεταλλικών δοκιμίων Ni (Εικόνα 6.7) όπου θα επικαλυφθεί με το προς μελέτη υλικό καθαρίστηκε αρχικά με αλούμινα μέσω ήπιας τριβής και στη συνέχεια εμβαπτίστηκε σε διάλυμα θειικού οξέος (0.5% w/v) για 30 δευτερόλεπτα. Ακολουθεί έκπλυση τους με απιονισμένο νερό και στέγνωμα. Το διάλυμα θειικού οξέος παρασκευάστηκε τοποθετώντας σε μια φιάλη 25 ml νερού και στη συνέχεια σιγά σιγά 1.04 ml θειικό οξύ. Τέλος, προσθέτουμε νερό μέχρι να συμπληρωθούν 50 ml.



[Εικόνα 6.7] Δοκίμια Νικελίου Ni

Στη συνέχεια με τη βοήθεια του spin coater πραγματοποιήθηκε η επικάλυψη της άνω επιφάνειας των δοκιμίων Ni με το διάλυμα διασποράς της σκόνης ZnO σε στεατικό οξύ και αιθανόλη. (Συνθήκες επικάλυψης δοκιμίων : 2000 στροφές για 1 λεπτό με 4-5 στρώσεις υλικού σε κάθε δοκίμιο (Εικόνα 6.8)).



[Εικόνα 6.8] Βάσεις Ni πάνω στις οποίες έχει δημιουργηθεί λεπτή επίστρωση ZnO

Ακολούθησε θερμική επεξεργασία μέχρι τους 450 °C των επικαλυμμένων δοκιμίων σε φούρνο πυρολύσεως παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα που προϋπήρχε στο θάλαμο του φούρνου. Η θερμική επεξεργασία είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση του στεατικού οξέος από τις επιστρώσεις. Η θερμική απομάκρυνση του στεατικού οξέος έχει το μειονέκτημα ότι αφήνει την επίστρωση με πόρους και πρέπει να εξασφαλίζεται η συνέχεια της επίστρωσης σε ZnO με ρύθμιση του πάχους των επιστρώσεων.

---

## Κεφάλαιο 7

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (X-RAY POWDER DIFFRACTION)

---

### 7.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ - X, XRD

#### 7.1.1. Εισαγωγή

Η Φασματοσκοπία είναι κλάδος της Φυσικής που ασχολείται με την έρευνα και τη μελέτη της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των φασμάτων της ύλης καθώς και των διαφόρων ακτινοβολιών. Υπάρχουν αρκετά είδη φασματοσκοπίας αλλά στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε την φασματοσκοπία ακτίνων-X, η οποία αποτελεί μια σύγχρονη τεχνική που βρίσκει σημαντικές επιστημονικές εφαρμογές στο χώρο της επιστήμης. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές που εκμεταλλεύονται τις αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-X με την ύλη, όπως την περίθλαση, την απορρόφηση και την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας, αποτελούν κύριο εργαλείο για τους ερευνητές της δομής των υλικών. Οι ακτίνες X είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος δομικού προσδιορισμού των υλικών. Με το περιθλασίμετρο των ακτίνων X μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης και της δομής των διαφόρων υλικών, όπως μετάλλων, κεραμικών, ορυκτών, πολυμερών, πλαστικών, ανόργανων ή οργανικών ενώσεων. Πρόκειται για ένα ανεκτίμητο ερευνητικό εργαλείο για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Είναι δυνατή η επακριβής μέτρηση των αποστάσεων των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής πολυπλοκότητας. Επιπλέον, δύναται να χρησιμοποιηθεί για προσδιορισμό των επιμέρους φάσεων του δείγματος, από τις πρώτες ύλες μέχρι το τελικό προϊόν, και



να παρέχει πληροφορίες για τη φυσική κατάσταση του υλικού, όπως το μέγεθος κόκκων, την υφή κ.ά. Οι κορυφές ενός φάσματος XRD χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση σε αυτό, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα το υλικό και διαφορετικό σχήμα. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με τον τύπο των ατόμων, τη διεύθυνση τους στον κρύσταλλο και μπορούν επίσης να ποσοτικοποιηθούν και να δώσουν ακριβείς πληροφορίες για το υλικό (Brundle et al., 1992). Το σχήμα των κορυφών στο φάσμα είναι μια ένδειξη της τελειότητας ενός κρυστάλλου.

### 7.1.2. Ακτίνες-X

Οι ακτίνες-X (Εικόνα 7.1) ανακαλύφθηκαν και προχώρησαν σε περαιτέρω έρευνα από αρκετούς επιστήμονες:

**Wilhelm Roentgen, 1895, Γερμανία**, ο πρώτος που ανακάλυψε τις ακτίνες X (άγνωστες) και η ομάδα του έδωσε το συγκεκριμένο όνομα διότι είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platino-cyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτινών στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901.

**Campbell και Swinton, 1896**, εισήγαγαν ένα καθορισμένο στόχο (λευκόχρυσος) για να χτυπάνε οι ακτίνες καθόδου. Αυτός ο στόχος ονομάστηκε αντικάθοδος. Αργότερα ο von Laue, ο θεμελιωτής της θεωρίας της σκέδασης των ακτίνων-X, έδειξε ότι ήταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος πολύ μικρότερο από το φως, ενώ παράλληλα αποκάλυψε ότι στο εσωτερικό των στερεών η συγκρότηση των δομικών λίθων παρουσιάζει μία εκπληκτική αρχιτεκτονική, αυτό που από τότε ονομάζουμε κρυσταλλική δομή.

**Monseley, 1913**, συνέδεσε σε στοιχεία ορισμένου ατομικού αριθμού τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής.

**Barkla, 1916**, ανακάλυψε το φάσμα εκπομπής ακτίνων X.



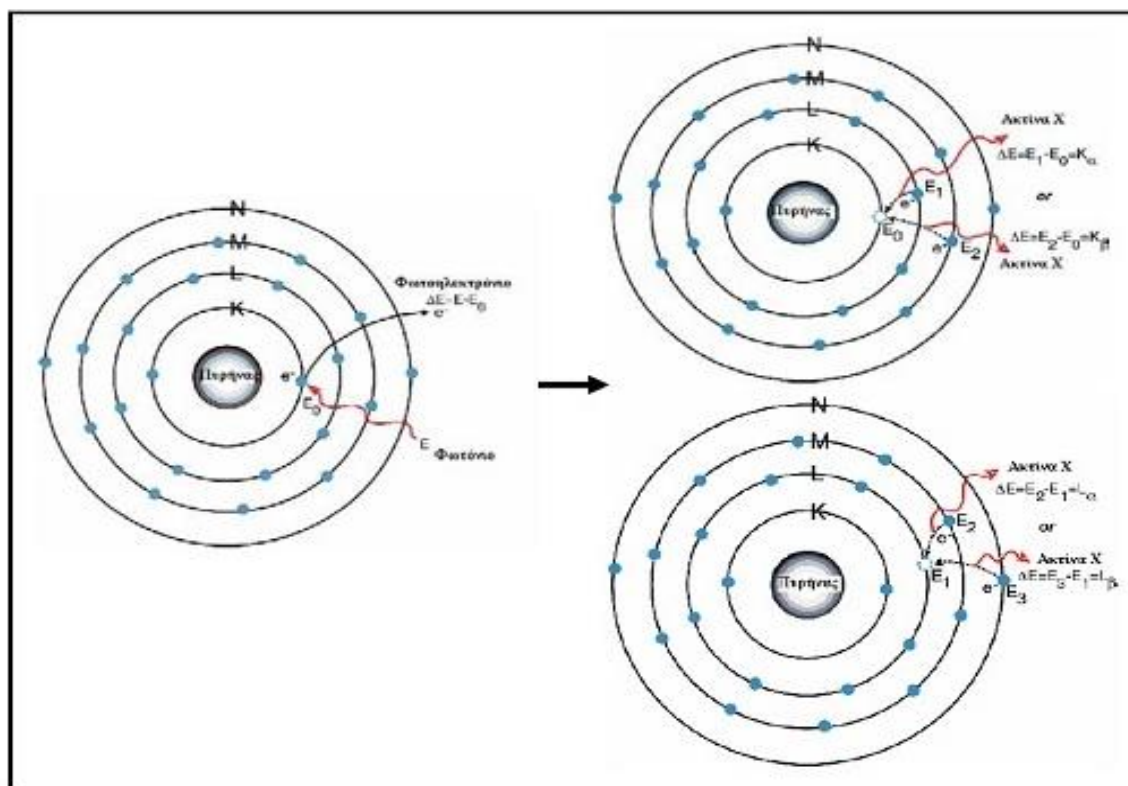
[Εικόνα 7.1] Ακτίνες X

Οι ακτίνες X διακρίθηκαν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με την ικανότητά τους να διεισδύουν στα διάφορα υλικά:

1. Σκληρές ακτίνες, soft x-rays, μεγάλη συχνότητα και μεγαλύτερη ενέργεια από τις μαλακές, και είναι περισσότερο διεισδυτικές για αυτό χρησιμοποιούνται στην ιατρική
2. Μαλακές ακτίνες (hard x-rays), έχουν συχνότητες, μεγαλύτερες από τις υπεριώδεις, δεν έχουν μεγάλη διεισδυτική ικανότητα και απορροφούνται από το στόχο.

Μια απλή περιγραφή για την παραγωγή ακτίνων X δίνεται στο παρακάτω σχήμα, [Εικόνα 7.2]. Ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προσκρούονται στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων

εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X).



[Εικόνα 7.2] Παραγωγή ακτίνων X

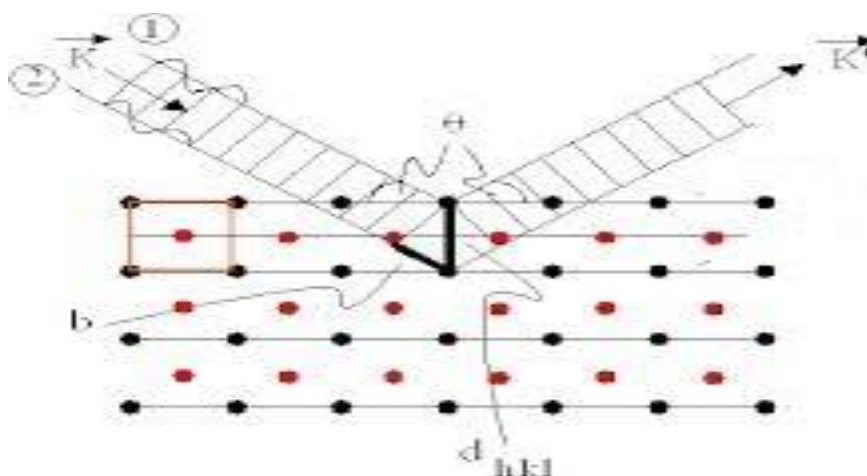
### 7.1.3. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας [Εικόνα 8.3] συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$ , και μόνο όταν ισχύει  $d \leq \lambda$ . Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ  $0,1 - 10 \text{ \AA}$ , επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το  $d$  μπορεί να φτάσει τα  $1000 \text{ \AA}$ . Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του  $1 \text{ \AA}$  και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το  $d$  μπορεί να υπολογιστεί το  $\lambda$  και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο

φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για αν υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg, πατέρα και γιο, που συνδέει το μήκος κύματος,  $\lambda$ , της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης,  $\theta$ , και την πλεγματική απόσταση (interplanar distance),  $d$  μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο (Εικόνα 7.3)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta \quad (n=0,1,2,3\dots) \quad (7.1)$$

όπου  $n$  ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα, που όλα παράγουν ενισχυτική συμβολή.



[Εικόνα 7.3] Περίθλαση ακτίνων X

Γνωρίζοντας το  $d$  είναι δυνατός ο υπολογισμός του  $\lambda$ , το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ισχύει όμως και το αντίστροφο, δηλαδή γνωρίζοντας το  $\lambda$  της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας είναι δυνατός ο προσδιορισμός του  $d$  ενός κρυστάλλου άγνωστης δομής, με βάση το φάσμα περίθλασής του. Σημαντικό είναι η μέτρηση της γωνίας  $\theta$ , που πραγματοποιείται εκκινώντας από την επιφάνεια του κρυστάλλου και όχι από την κάθετη στην επιφάνεια πρόσπτωσης.

Ο θεμελιώδης νόμος που διέπει την περίθλαση ακτίνων X από κρυσταλλικά υλικά, εξάγεται ως εξής: Θεωρούμε πως ένα επίπεδο κύμα προσπίπτει σε ένα δισδιάστατο ορθογώνιο πλέγμα κέντρων σκέδασης.

Καθώς, η ακτίνα είναι ηλεκτρομαγνητικό κύμα, προσδίδει στον σκεδαστή μια ταλαντούμενη ηλεκτρική διπολική ροπή δημιουργώντας εκπομπή σκεδαζόμενων κυμάτων. Το προκύπτον διαμόρφωμα συμβολής είναι η επαλληλία όλων αυτών των κυμάτων. Το διαμόρφωμα συμβολής ή διαμόρφωμα περίθλασης ακτίνων X είναι εναλλαγές περιοχών μηδενικής έντασης (σκοτεινές) και μέγιστης έντασης (φωτεινές). Ο υπολογισμός του συνάγεται εάν θεωρήσουμε τις συνολικές διαφορές δρόμου, που περιλαμβάνουν την απόσταση πηγής-σκεδαστή και σκεδαστή – παρατηρητή. Στην περίπτωση που οι γωνίες πρόσπτωσης και ανάκλασης,  $\theta_a$  και  $\theta_r$  αντίστοιχα, είναι ίσες, το μήκος της απόστασης από την πηγή ως το σκεδαστή είναι το ίδιο για όλους τους σκεδαστές της ίδιας σειράς. Σε γειτονικές σειρές ισχύει εφόσον η διαφορά είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκος κύματος.

Οι προϋποθέσεις για να φθάσει στον παρατηρητή η ακτινοβολία, που προέρχεται από όλη τη συστοιχία, σε φάση είναι: 1) Η γωνία πρόσπτωσης πρέπει να είναι ίση προς τη γωνία σκέδασης 2) Η απόσταση των δυο γειτονικών σειρών να είναι ίση προς  $n\lambda$ . Με αυτό τον τρόπο προκύπτει η συνθήκη του Bragg, επεκτείνοντας τη θεωρία και αντικαθιστώντας τις σειρές σκεδαστών με επίπεδα σκεδαστών.

## **7.2. Οργανολογία φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X**

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των υλικών είναι το περιθλασίμετρο ακτίνων X Siemens D5000, όπου χρησιμοποιείται λυχνία μήκους κύματος  $K_a=1,54051 \text{ \AA}$ . Επίσης χρησιμοποιείται φίλτρο, προκειμένου να παραχθεί μονοχρωματική ακτινοβολία. Το σύστημα είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το κάθε δείγμα θα πρέπει να έχει συγκεκριμένο μέγεθος και ομοιομορφία κόκκων. Στη συνέχεια η σκόνη-δείγμα τοποθετείται στον υποδοχέα – δειγματοφορέα και με τη χρήση γυαλιού αποκτά επίπεδη επιφάνεια. Ο δειγματοφορέας τοποθετείται στο περιθλασίμετρο και μέσω του κατάλληλου λογισμικού, πραγματοποιείται η ανάλυση του δείγματος. Οι συνθήκες με τις οποίες λαμβάνεται το κάθε φάσμα είναι: εύρος σάρωσης

0,2°, ταχύτητα σάρωσης 0,02°/sec, τάση 40 k V και ρεύμα 30 m A ενώ το κάθε δείγμα ακτινοβολείται από τις 5° έως και 120°.

Η περίθλαση ακτίνων X αποτελεί μια απλή, πρακτική και μη καταστρεπτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Το φάσμα περίθλασης των ακτίνων X είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Στην περίπτωση πλήρους ταύτισης μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του πρότυπου δείγματος, οι κορυφές των φασμάτων των δύο υλικών συμπίπτουν. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι για μη κρυσταλλικές ενώσεις δεν υπάρχουν ευδιάκριτες κορυφές στα φάσματα για να αναγνωριστούν, ενώ όταν το δείγμα περιέχει περισσότερες από μια ενώσεις είναι δυνατόν οι κορυφές να αλληλο-επικαλύπτονται.

### 7.3. Αποτελέσματα

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν προέκυψαν τα φάσματα XRD, τα οποία παρατίθενται παρακάτω (Διαγράμματα 7.1.α - δ). Η μονοχρωματική ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε ήταν Cu-K<sub>α</sub>, μήκους κύματος 1,54 nm. Οι αποτυπώσεις ελήφθησαν στα 30 m A και 40 KV στην περιοχή γωνιών 2θ από 10-120 ° με ταχύτητα σάρωσης 0,02 ° /second.

Η εξίσωση (7.2) για τα κρυσταλλικά εξαγωνικά συστήματα χρησιμοποιήθηκε για να υπολογίσουμε τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(l \frac{a}{c}\right)^2}{a^2} \quad (7.2)$$

Από το μήκος d, που υπολογίζεται με τη βοήθεια του λογισμικού, και αντιστοιχεί σε κάθε ένα από τα κρυσταλλικά επίπεδα που έχουμε ταυτοποιήσει για τα προϊόντα μας, υπολογίζουμε τις παραμέτρους a, b, c.

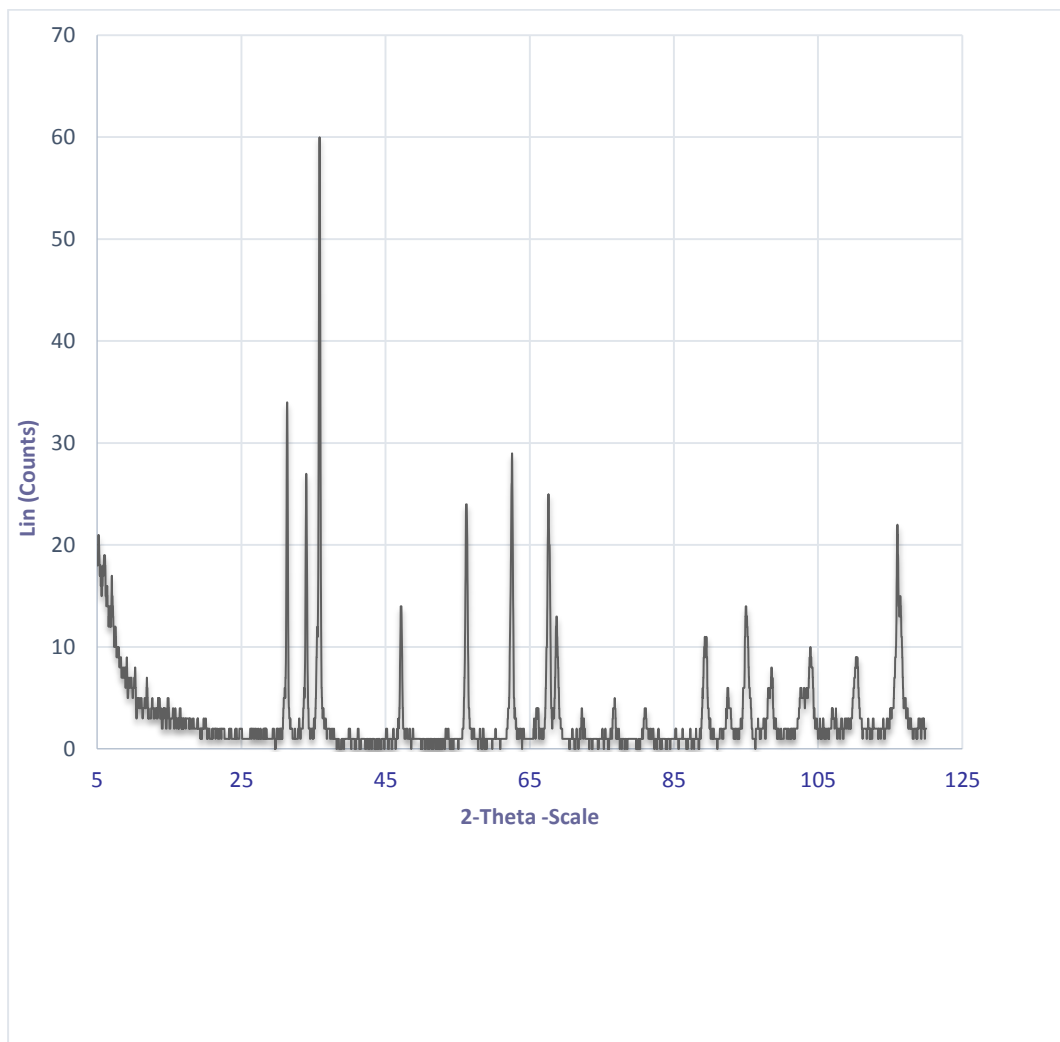
Το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου «D» των νανοράβδων ZnO για τις περιπτώσεις 2Z-1:16, 5Z-1:8, 9Z-1:8 και 1M-1:5 υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τον τύπο Debye-Scherrer (7.3):

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.3)$$

Όπου το «D» είναι το μέγεθος του κρυστάλλου σε nm, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας CuKα σε nm (=1.54 Å= 0.154 nm), β είναι το πλάτος ημίσεως ύψους της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (101) (FWHM-σε μονάδες radian = degrees \* π/180) και θ είναι η γωνία περίθλασης Bragg σε μοίρες.

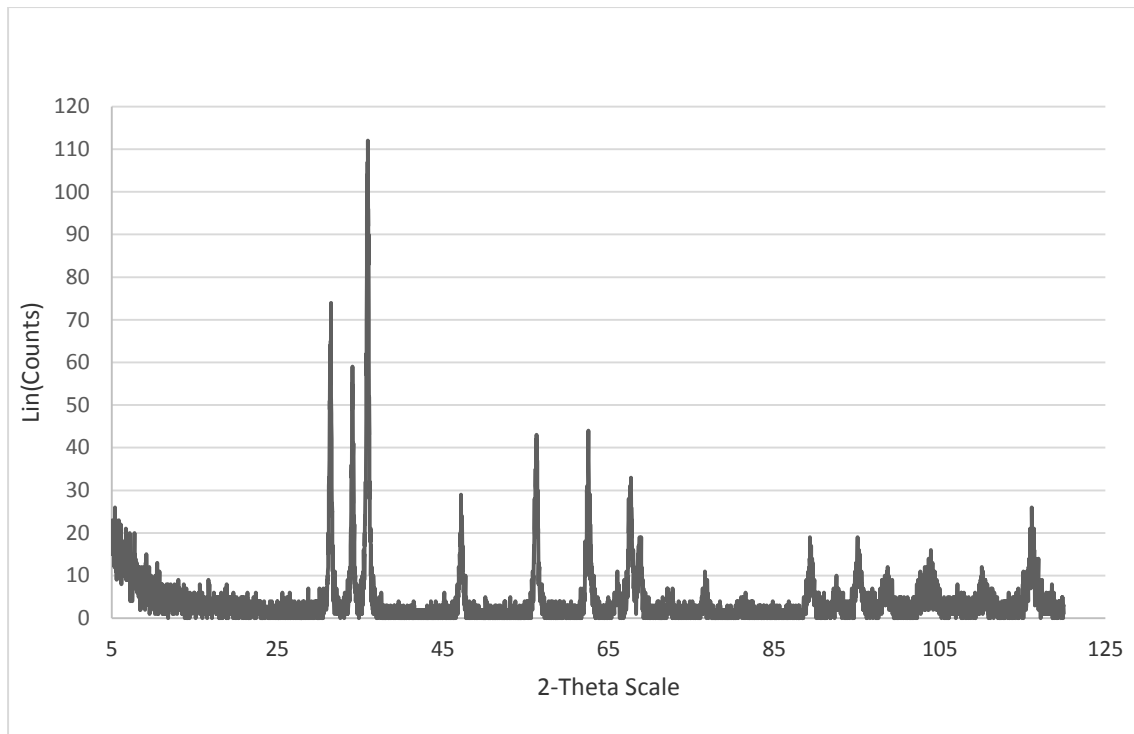
Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 45.4 nm, 24.2 nm, 21.3 nm και 18.1nm.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των προϊόντων που παρασκευάστηκαν, τα οποία εμφανίζουν κρυσταλλική δομή (Διαγράμματα 7.1. α - δ) καθώς επίσης και των προϊόντων που δεν εμφανίζουν κρυσταλλική μορφή (Διάγραμμα 7.1ε) και στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι δείκτες Miller και οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως υπολογίστηκαν. Πρέπει να σημειωθεί ότι έχουμε προσθέσει μόνο το Διάγραμμα 7.1ε για το SSZnO-16 (2) διότι είναι ίδιο με το διάγραμμα για το προϊόν SSZnO-5 (1).

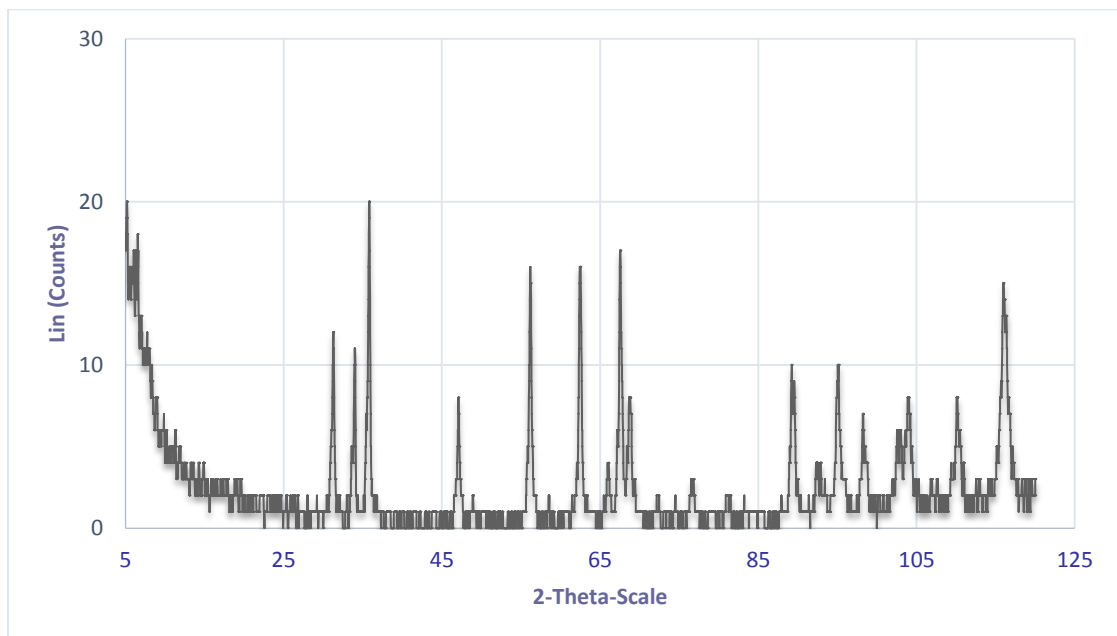


**Διάγραμμα 7.1.α.** Διάγραμμα XRD για το υλικό ZnO 2Z-1:16-4 (διάλυμα 'Z' με ύδωρ και πολύ(αιθυλενογλυκόλη)

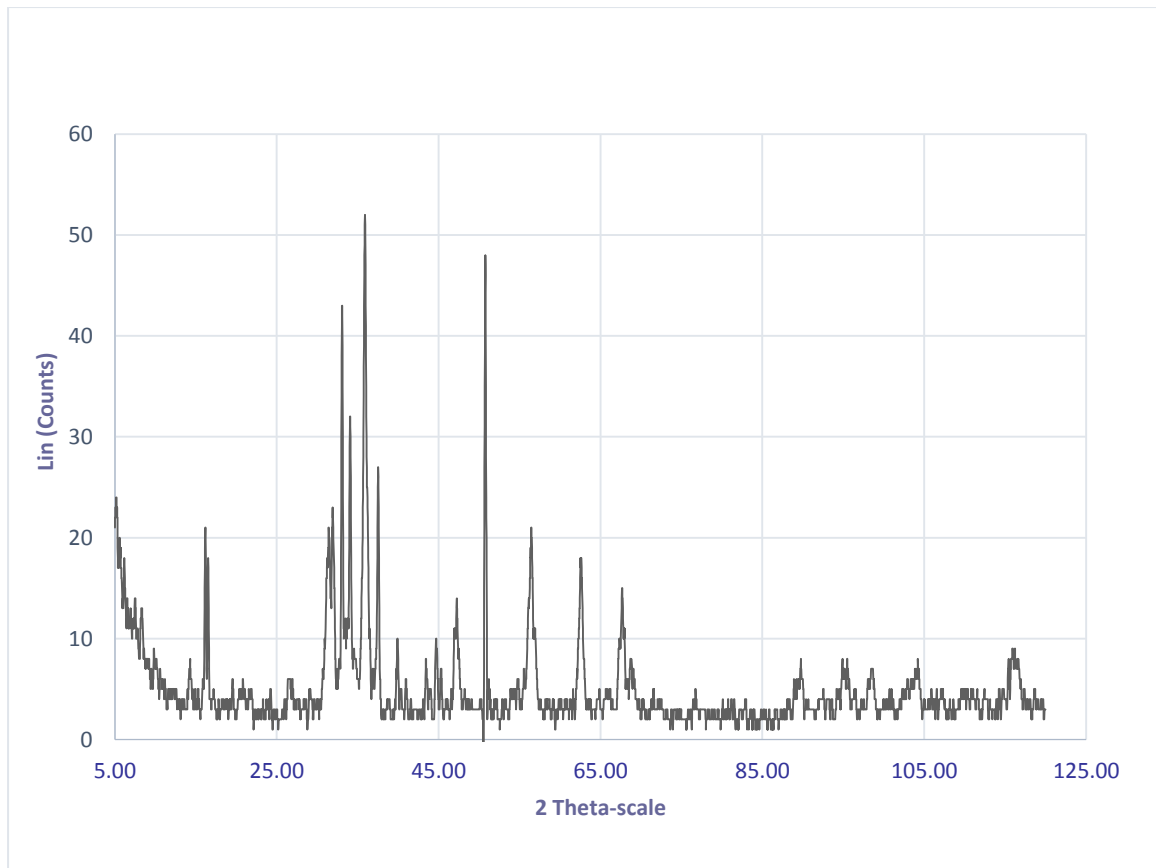




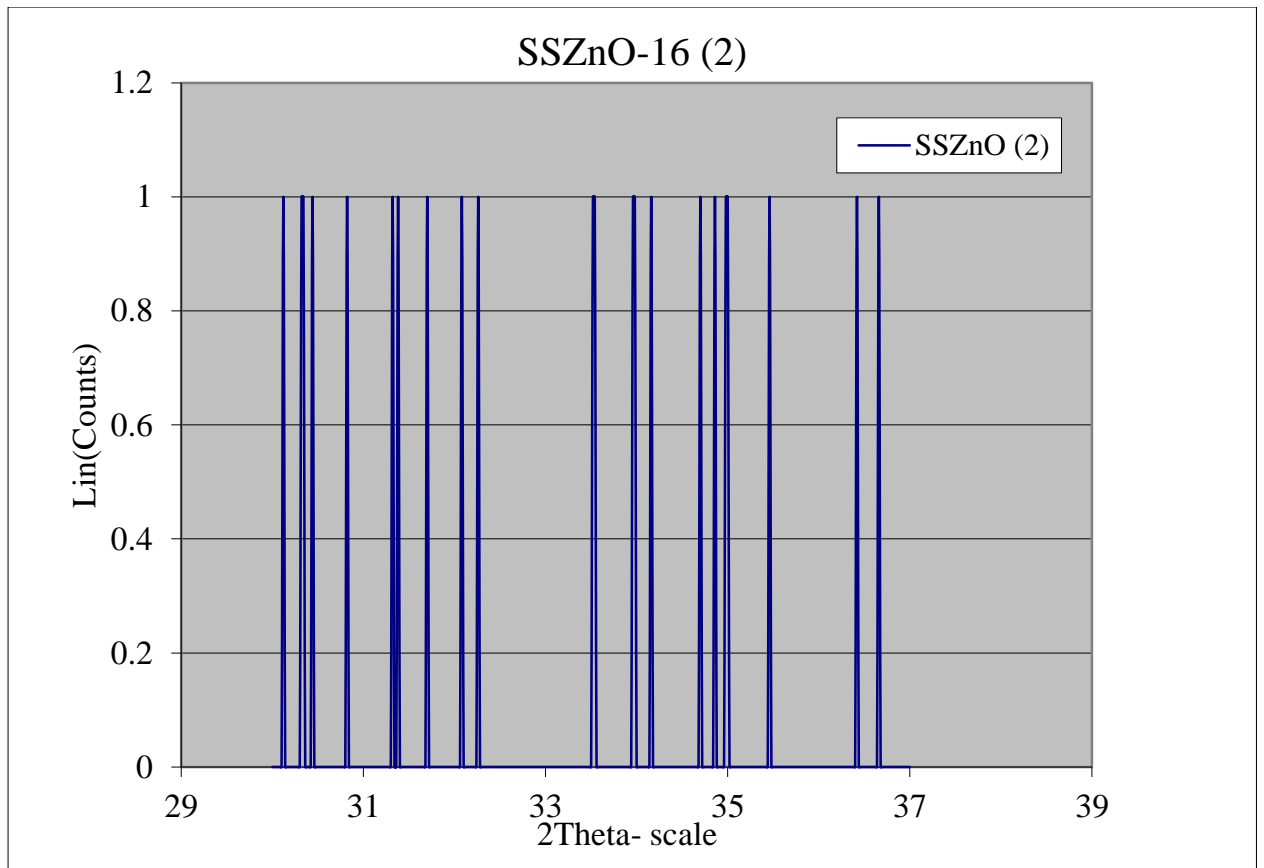
**Διάγραμμα 7.1.β.** Διάγραμμα XRD για το υλικό ZnO 5Z-1:8-7 (διάλυμα ‘Z’ με ύδωρ, πολύ(αιθυλενογλυκόλη) και αιθανόλη)



**Διάγραμμα 7.1.γ.** Διάγραμμα XRD για το υλικό ZnO 9Z-1:8-4 (διάλυμα ‘Z’ με ύδωρ)



**Διάγραμμα 7.1.δ.** Διάγραμμα XRD για το υλικό ZnO 1M-1:5-24 (διάλυμα 'M' με μεθανόλη)



Διάγραμμα 7.1.ε. Διάγραμμα XRD για το υλικό SSZnO-16 (2)

**Πίνακας 7.1.** Αποτελέσματα για την κρυσταλλική δομή κάθε υλικού, με βάση τα διαγράμματα XRD

ΥΛΙΚΟ	ΔΕΙΚΤΕΣ MILLER ΚΑΙ ΜΗΚΟΣ $d_{hkl}$ (Å)													ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ Å (angstrom)	
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)	(004)	(202)	(104)	(203)	a=b	c
2Z-1:16-4	2.85	2.63	2.50	1.93	1.63	1.48	–	1.38	1.36	–	–	–	1.09	3.29	5.26
5Z-1:8-7	2.84	2.63	2.50	1.92	1.63	1.48	–	1.38	1.36	–	1.24	–	1.10	3.28	5.26
9Z-1:8-4	2.85	2.63	2.50	1.93	1.64	1.49	–	1.38	1.36	–	–	–	1.10	3.29	5.26
1M-1:5-24	2.84	2.63	2.50	1.92	1.63	1.48	–	1.38	–	–	–	–	–	3.28	5.26
SS-ZnO-16	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

**Σημείωση:** Μετά τις 90° τα επίπεδα δεν ταυτοποιούνται από την βιβλιογραφία

### 7.3.1. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα συμπεράσματα, τα οποία εξάχθηκαν από τη μελέτη των προϊόντων με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ, παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Η δομή που εμφανίζει το προϊόν ZnO που παρήχθηκε στο εργαστήριο είναι εξαγωνική τύπου βουρτσίτη (wurtzite).
2. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, που υπολογίστηκαν από την εξίσωση για εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, σχέση (7.2), και παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, συμφωνούν με τις τιμές της βιβλιογραφίας  $a=3.2 \text{ \AA}$  και  $c=5.2\text{\AA}$ .
3. Τα προϊόντα 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 εμφάνισαν ευδιάκριτες κορυφές σε γωνίες  $2\theta$  από  $90^\circ$  και άνω, οι οποίες δεν ταυτοποιούνται από τη βιβλιογραφία.
4. Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι τα υλικά SS-ZnO-5 (1) και SS-ZnO-16 (2) δεν έδωσαν αξιοποιήσιμα ακτινοδιαγράμματα, πιθανόν λόγω της παρεμβολής του μεταλλικού υποστρώματος του ανοξειδωτού χάλυβα.
5. Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 45 nm, 24 nm, 21 nm και 18.1nm.

---

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

## **ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΤΟΥ**

## **ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ**

## **ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ**

## **ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ**

## **(SCANNING ELECTRON**

## **MICROSCOPY)**

---

### **8.1. Εισαγωγή**

#### **8.1.1. Γενικά χαρακτηριστικά**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών (μορφολογία) σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (electron probe microanalysis-EPMA) για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.

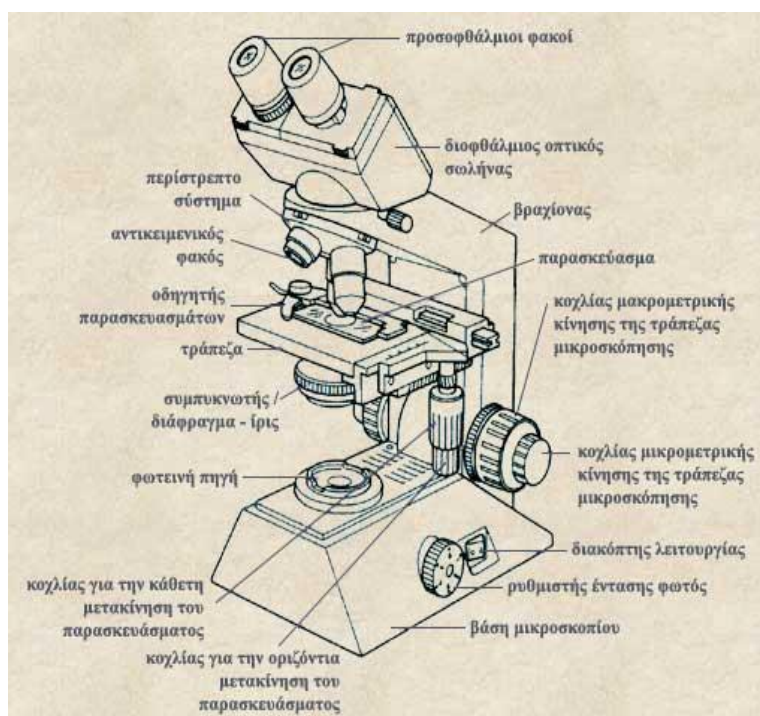
Μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει (scan) μία ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου (raster). Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου διεγείρουν μία μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης και προκαλούν τη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (δευτερογενή ηλεκτρόνια – secondary electrons). Η ένταση (δηλ. ο αριθμός ανά μονάδα χρόνου) των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από ανιχνευτή (detector) και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Η ένταση μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Έτσι επάνω στην φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο[5].

## 8.1.2. Κατηγορίες και Ανάλυση Μικροσκοπίων

Μικροσκόπιο είναι μια διάταξη η οποία μετατρέπει ένα αντικείμενο σε είδωλο. Υπάρχουν πολλές διατάξεις με τις οποίες μπορούμε να πετύχουμε αυτή τη μεγέθυνση.

### ✓ Οπτικό Μικροσκόπιο

Τα οπτικά μικροσκόπια (μικροσκόπια ορατού φωτός) [Εικόνα 8.1] μπορούν να μεγεθύνουν από 10-1300 φορές. Με ορατό φως μπορούμε να δούμε κύτταρα, βακτήρια και υποκυτταρικές δομές, π.χ. μιτοχόνδρια. Σημειώνουμε ότι από πρακτική άποψη με την θεωρητικά καλύτερη ανάλυση δεν είναι πάντα και η πιο χρήσιμη, γιατί υπεισέρχονται τεχνικά προβλήματα π.χ. μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα δείγμα που θα αναλυθεί με την εν λόγω τεχνική, πόσο εύκολη/δύσκολη είναι η χρήση της ίδιας της τεχνικής και τι επιπλέον αβεβαιότητες εισάγει, μπορούμε να εστιάσουμε την δέσμη στο δείγμα και υπάρχει διαθέσιμη τεχνολογία να δούμε και να αναλύσουμε τα αποτελέσματα. Για παράδειγμα αν χρησιμοποιήσουμε ηλεκτρόνια ή ακτίνες X με μικρό μήκος κύματος χρειαζόμαστε μια τεχνική για να δούμε την σκεδαζόμενη ακτινοβολία που είναι αόρατη με γυμνό μάτι.



[Εικόνα 8.1] Οπτικό Μικροσκόπιο

## ✓ Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια βασίζονται σε μια από τις δύο διαφορετικές βασικές τεχνικές: Μετάδοσης (Transmission) και Σάρωσης (Scanning) . Στην τεχνική μετάδοσης η ενέργεια που περνάει μέσα από το δείγμα διαθλάται και απορροφάται (ο δείκτης διάθλασης έχει πραγματικό και φανταστικό μέρος) διαφορετικά ανάλογα με τα συστατικά του δείγματος.

Στην τεχνική σάρωσης δημιουργούμε την εικόνα της επιφάνειας σημείο-σημείο σαρώνοντας πάνω από την επιφάνεια (οι λεπτομέρειες διαφέρουν ανάλογα με την συγκεκριμένη μέθοδο). Τα τελευταία 50 χρόνια είχαν αναπτυχθεί 2 είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων:

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης-transmission electron microscope (TEM) και το
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης-scanning electron microscope (SEM).

Τα δυο αυτά μικροσκόπια χρησιμοποιούν μαγνητικούς φακούς που εστιάζουν μια δέσμη ηλεκτρονίων στο δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται έτσι έχουν ένα μήκος κύματος ( $<0,1\text{nm}$ ) μέχρι και 100.000 φορές μικρότερο από το ορατό φως ( $\sim 560\text{nm}$ ). Το αποτέλεσμα είναι ότι μπορούν να διακρίνουν αντικείμενα μέχρι 400-1000 φορές καλύτερα από τα απλά μικροσκόπια και 200.000 φορές καλύτερα από το ανθρώπινο μάτι, με μεγεθύνσεις 1.000.000 φορές χωρίς απώλεια λεπτομέρειας. Το μόνο πρόβλημα είναι ότι το ανθρώπινο μάτι δεν μπορεί να δει αυτά τα μήκη κύματος, συνεπώς χρειάζεται μια οθόνη στην οποία η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων θα μετατρέπεται σε εκπομπή ορατής ακτινοβολίας. Η χρήση ηλεκτρονίων αντί π.χ. ακτίνων X επιβάλλεται γιατί χρειάζεται να εστιάσουμε την ακτινοβολία και ενώ οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν ασθενώς με την ύλη και δεν μπορούν να εστιαστούν, δέσμες ηλεκτρονίων μπορούν να εστιαστούν με τη βοήθεια μαγνητικών πεδίων. Οι δύο μέθοδοι μπορούν να συνδυαστούν στην STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) που δουλεύει όπως το TEM, εκτός του ότι σαρώνει περιοχή-περιοχή το δείγμα.

Το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο και θα αναλύσουμε :



Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM λειτουργεί αρκετά διαφορετικά και βασικό σκοπό έχει να παράγει 3-διάστατες λεπτομερείς εικόνες επιφανειών. Έτσι μια δέσμη ηλεκτρονίων μετατοπίζεται μπρός-πίσω πάνω σε μια (μεταλλική) επιφάνεια προκαλώντας την δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων από το δείγμα. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγουν τις χαρακτηριστικές εικόνες.

### 8.1.3. Λειτουργία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

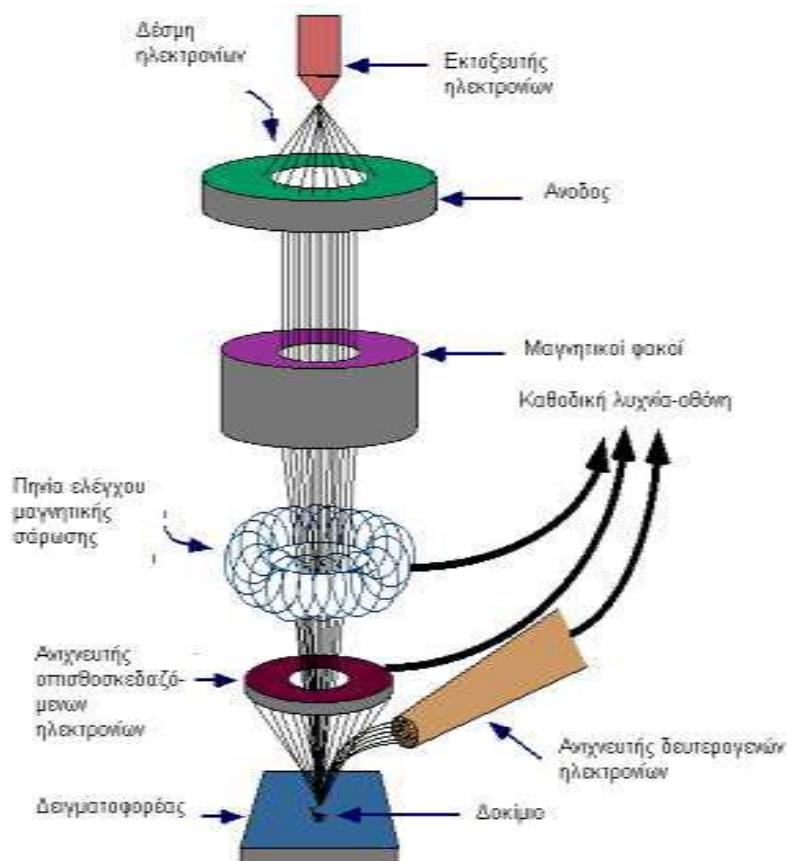
Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [Εικόνα 8.2] είναι [5]:

- Η στήλη (ή κολώνα) του μικροσκοπίου (electron column)
- Ο θάλαμος του δοκιμίου (specimen chamber)
- Το σύστημα δημιουργίας κενού (vacuum pumping system)
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (electronic control)
- Το σύστημα εικόνας (imaging system)



[Εικόνα 8.2] Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το δείγμα ανιχνεύεται [Εικόνα 8.3] από μια συναφή δέσμη ηλεκτρονίων και τα ηλεκτρόνια ή/και τα φωτόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια συλλέγονται, ανιχνεύονται και αναλύονται. Οι φακοί ενός οργάνου SEM χρησιμοποιούν τα ηλεκτροστατικά ή μαγνητικά πεδία για να επηρεάσουν τις τροχιές ηλεκτρονίων της αρχικής δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να κινηθούν στο κέντρο του φακού για να ελαχιστοποιήσουν την περιστροφή γύρω από τον οπτικό άξονα. Ο συγκεντρωτικός φακός ελέγχει το μέγεθος της δέσμης (ποσό ηλεκτρονίων στη στήλη). Η αύξηση του μεγέθους της δέσμης αποφέρει μία καλύτερη αναλογία σήμα/θόρυβος (S/N), αλλά η μεγαλύτερη διάμετρος της δέσμης οδηγεί σε χαμηλότερη ανάλυση. Ο αντικειμενικός φακός εστιάζει τη δέσμη σε ένα σημείο του δείγματος. Είναι απαραίτητο η εικόνα να έχει την κατάλληλη εστίαση. Τα πηνία ανίχνευσης επιτρέπουν την εκτροπή της δέσμης μεταβάλλοντας το δυναμικό. Η δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να σαρωθεί σε ολόκληρο το δείγμα. Η ανάλυση απαιτεί συνθήκες υψηλού κενού (HV) για να αποφευχθούν οι ανακλάσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα σωματίδια του αέρα. Το δείγμα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο.



[Εικόνα 8.3] Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

### 8.1.4. Πηγή Ηλεκτρονίων

Το πρώτο και βασικό μέρος των μικροσκοπίων είναι η πηγή ηλεκτρονίων. Συνήθως είναι ένα νήμα σχήματος V από W (βολφράμιο) που περιβάλλεται από έναν κύλινδρο που λειτουργεί ως ηλεκτροδίο. Λόγω του αρνητικού δυναμικού του ηλεκτροδίου, τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μια μικρή περιοχή του νήματος (source point). Μια πηγή σημείου είναι σημαντική επειδή εκπέμπει μονοχρωματικά ηλεκτρόνια (με παρόμοια ενέργεια). Οι δύο συνηθισμένοι τύποι ηλεκτρονιοβόλων είναι τα συμβατικά ηλεκτρονιοβόλα και τα ηλεκτρονιοβόλα εκπομπής πεδίου (FEG).

- Στα συμβατικά ηλεκτρονιοβόλα, το νήμα (κάθοδος) θερμαίνεται έως ότου να παραχθεί ένα ρεύμα ηλεκτρονίων. Η άνοδος στην οποία εφαρμόζεται ένα θετικό δυναμικό, ασκεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να επιταχύνονται προς το θετικό δυναμικό. Λόγω του αρνητικού δυναμικού του κυλίνδρου, όλα τα ηλεκτρόνια απωθούνται προς τον οπτικό άξονα. Τα

ηλεκτρόνια εξέρχονται από την περιοχή του ηλεκτρονιοβόλου μέσα από μία μικρή οπή ( $<1$  mm) και κατευθύνονται προς τα κάτω, κατά μήκος της στήλης έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν αργότερα στο σχηματισμό εικόνας.

### ✓ Αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-δείγματος

Όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με τα άτομα ενός δείγματος, τα επιμέρους προσπίπτοντα ηλεκτρόνια υφίστανται δύο τύπους σκεδάσεων - ελαστικών και ανελαστικών. Στην ελαστική σκέδαση, μεταβάλλεται μόνο η τροχιά ενώ η κινητική ενέργεια και η ταχύτητα παραμένουν σταθερές. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης, μερικά προσπίπτοντα ηλεκτρόνια συγκρούονται πραγματικά και μετατοπίζουν τα ηλεκτρόνια από τις τροχιές (στιβάδες) που καταλαμβάνουν γύρω από τους πυρήνες των ατόμων που αποτελούν το δείγμα. Αυτή η αλληλεπίδραση προσδίδει στο άτομο μία διεγερμένη (ασταθής) κατάσταση. Η αλληλεπίδραση του δείγματος είναι αυτή που καθιστά δυνατή την ανάλυση μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

### ✓ Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Όταν ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια, η ισχυρότερη περιοχή του ενεργειακού φάσματος ηλεκτρονίων οφείλεται στα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και είναι γενικά υψηλότερη σε στόχους υψηλού ατομικού αριθμού και σε μεγαλύτερες γωνίες πρόσπτωσης. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται όταν το προσπίπτον ηλεκτρόνιο διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο του δείγματος χάνοντας το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς του στη διαδικασία. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο κινείται προς την επιφάνεια του δείγματος υφιστάμενο ελαστικές και ανελαστικές συγκρούσεις έως ότου φθάσει στην επιφάνεια, από όπου μπορεί να διαφύγει εάν έχει ακόμα επαρκή ενέργεια. Η παραγωγή των δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζεται πολύ με την τοπογραφία του δείγματος. Λόγω της χαμηλής ενέργειάς τους (5 eV) μόνο τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος ( $<10$  nm) μπορούν να εξέλθουν του δείγματος και να εξεταστούν. Οποιαδήποτε αλλαγή στην τοπογραφία του δείγματος

που είναι μεγαλύτερη από το βάθος διείσδυσης θα αλλάξει την παραγωγή των δευτερογενών ηλεκτρονίων λόγω της διαφορετικής απόδοσης στη συλλογή ηλεκτρονίων. Η συλλογή αυτών των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με τη χρήση ενός «συλλέκτη» συνδεδεμένου με τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων.

### ✓ **Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια**

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια αποτελούνται από υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια που προέρχονται από τη δέσμη ηλεκτρονίων, τα οποία ανακλώνται ή οπισθοσκεδάζονται από την αλληλεπίδραση με τον όγκο του δείγματος. Η παραγωγή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ποικίλλει άμεσα με τον ατομικό αριθμό του δείγματος. Αυτή η διαφορετική παραγωγή είναι η αιτία που τα στοιχεία υψηλότερου ατομικού αριθμού εμφανίζονται φωτεινότερα σε σχέση με τα στοιχεία χαμηλότερου ατομικού αριθμού [6]. Αυτή η αλληλεπίδραση χρησιμοποιείται για να διαφοροποιήσει μέρη του δείγματος που έχουν διαφορετικό μέσο ατομικό αριθμό.

## **8.2 Πειραματική Διαδικασία**

### **8.2.1 Προετοιμασία Δειγμάτων**

Η προετοιμασία του δείγματος για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι πολύ σημαντική. Το δείγμα πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα έτσι ώστε το αποτέλεσμα να είναι εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Για να πάρουμε καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Πολλές φορές απαιτείται ο τεμαχισμός του υλικού και η τοποθέτηση του στο μικροκόπιο με ασφάλεια, κάτι τέτοιο συμβαίνει στα ηλεκτρικά αγωγίμα υλικά. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, όμως πρέπει να προσέξουμε τον καθαρισμό, καθώς και τα υπολείμματα των υλικών καθαρισμού [7].

Στην περίπτωση που παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων οφείλεται στο ότι κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτού για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο.

## **8.2.2 Οργανολογία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου SEM**

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλλο Quanta 200 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς-EDAX. Το Quanta 200 επιτυγχάνει μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 100,000x με διακριτική ικανότητα 6 nm. Το Quanta 200 χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα, τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης, όσον αφορά στον θάλαμο του δείγματος :

- Υψηλού κενού
- Χαμηλού κενού
- Περιβάλλοντος

προκειμένου να αντιμετωπίζει ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία δείγματος.

Ο υπολογιστής που είναι συνδεδεμένος με το όργανο έχει τη δυνατότητα να εμφανίζει στην οθόνη, η οποία διαθέτει τεσσερα πλαίσια, 1) την επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, 2) την κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, 3) μια μεικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων, 4) πραγματική εικόνα από τον θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας.

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος οπότε προκύπτουν

φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Όταν η στοιχειακή ανάλυση γίνεται στην ευρύτερη περιοχή τότε η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται ως κατανομή των διαφόρων στοιχείων.

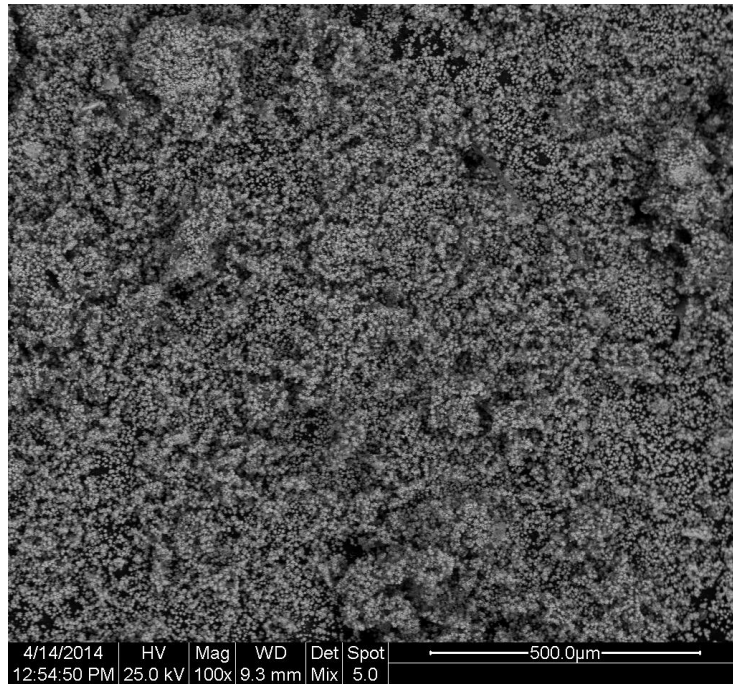
Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται με την μορφή εικόνων μορφολογίας επιφανείας και κατανομής φάσεων καθώς επίσης και με την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων επί της επιφανείας του δείγματος.

### **8.3. Αποτελέσματα**

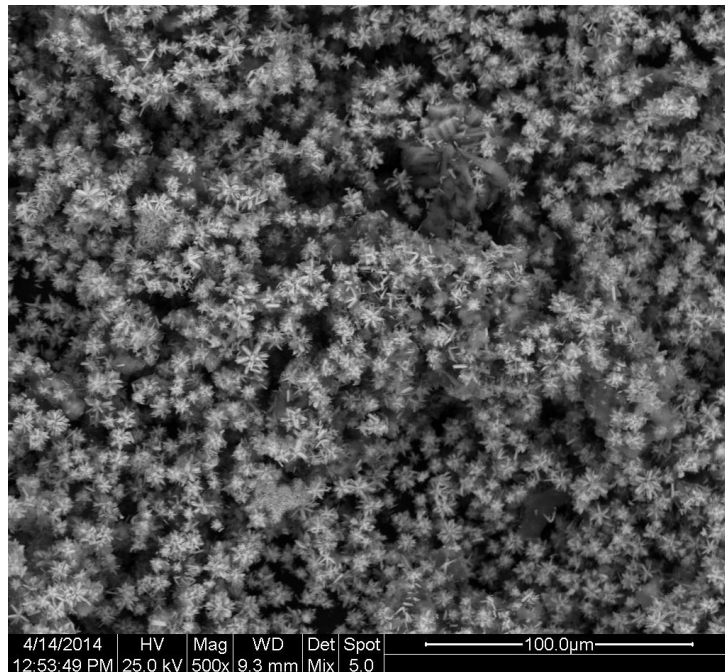
Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται ορισμένες από τις φωτογραφίες που λήφθηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και περιγράφεται η μορφολογία όλων των υλικών ZnO που παράχθηκαν.

- **Υλικό 1 (2Z-1:16-4) – Εικόνα 8.4**

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε διάφορες μεγεθύνσεις (100x, 500x, 1000x, 5000x, 12000x) παρατηρείται ότι έχουν αναπτυχθεί αρκετές ράβδοι, μη προσανατολισμένες, οι οποίες βρίσκονται ενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς κυρίως ‘λουλουδιών’.

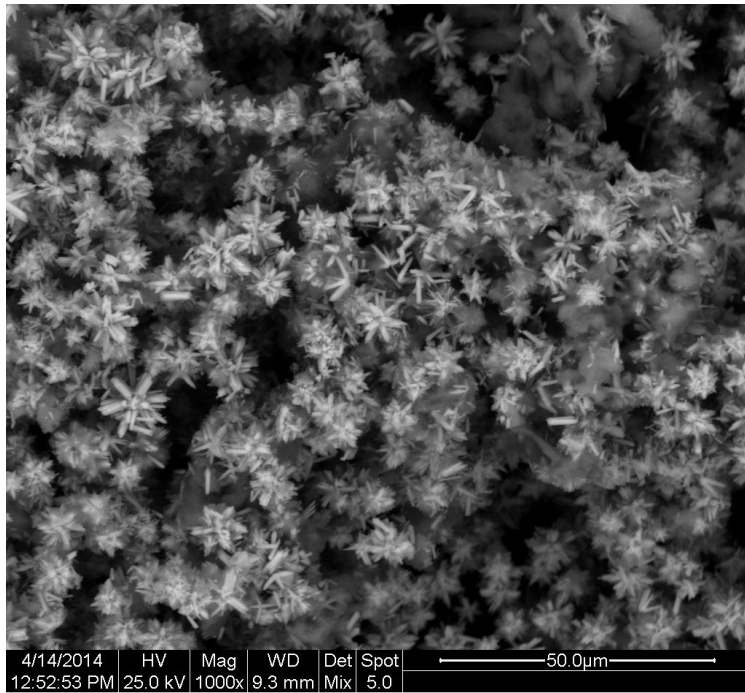


(α)

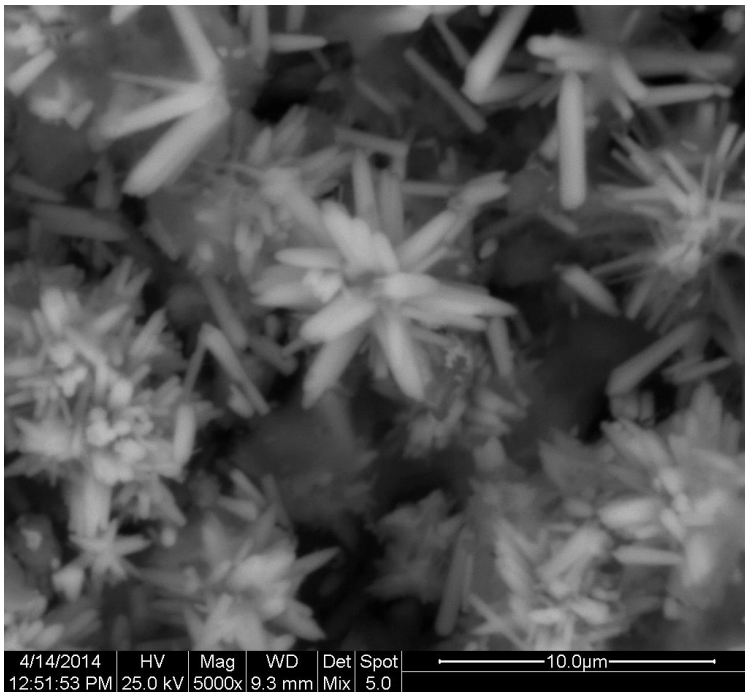


(β)

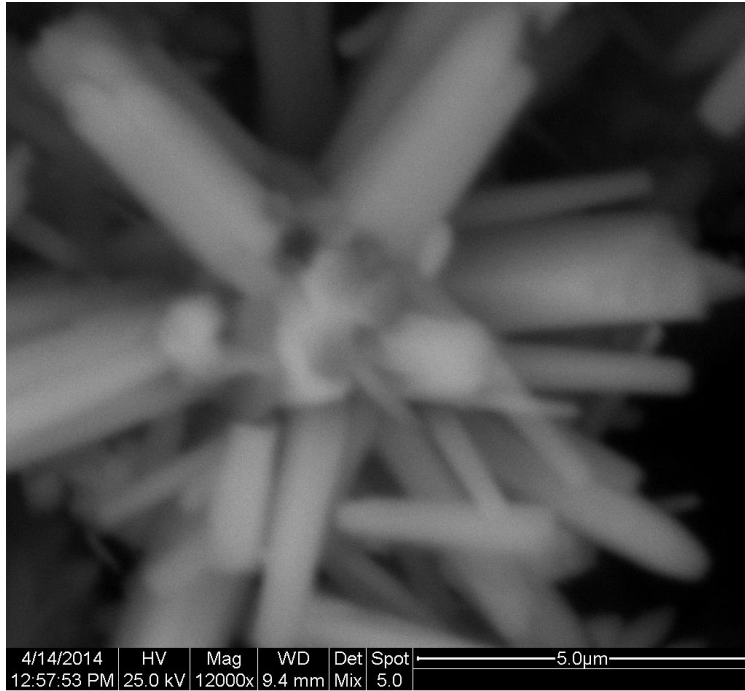




( $\gamma$ )



( $\delta$ )

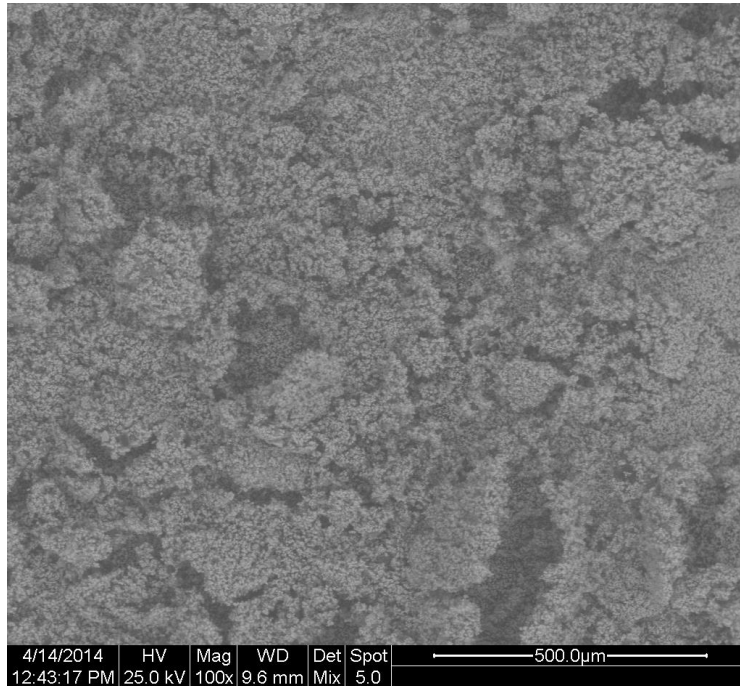


(ε)

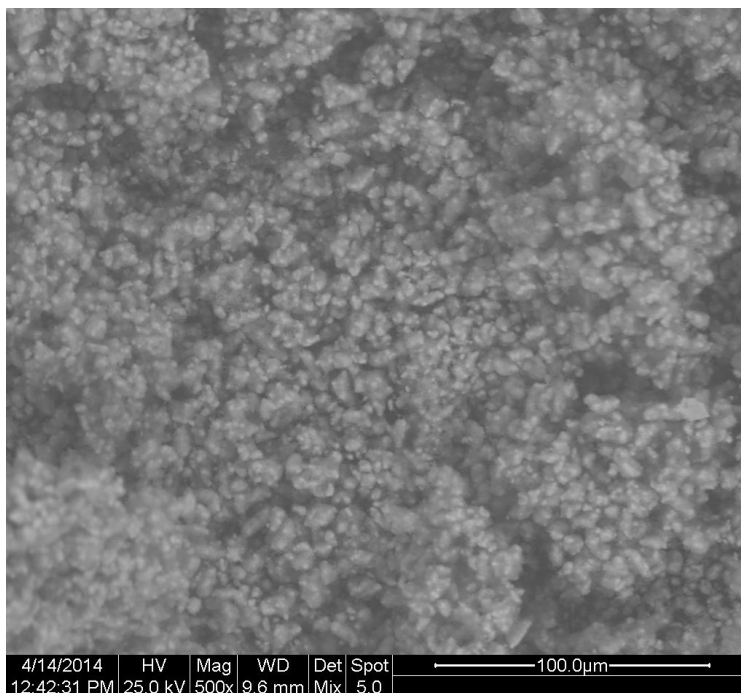
**Εικόνα 8.4.** Φωτογραφίες SEM του υλικού 2Z-1:16-4 με μεγεθύνσεις (α: 100x, β:500x, γ:1000x, δ:5000x, ε:12000x)

- **Υλικό 2 (5Z-1:8-7) - Εικόνα 8.5**

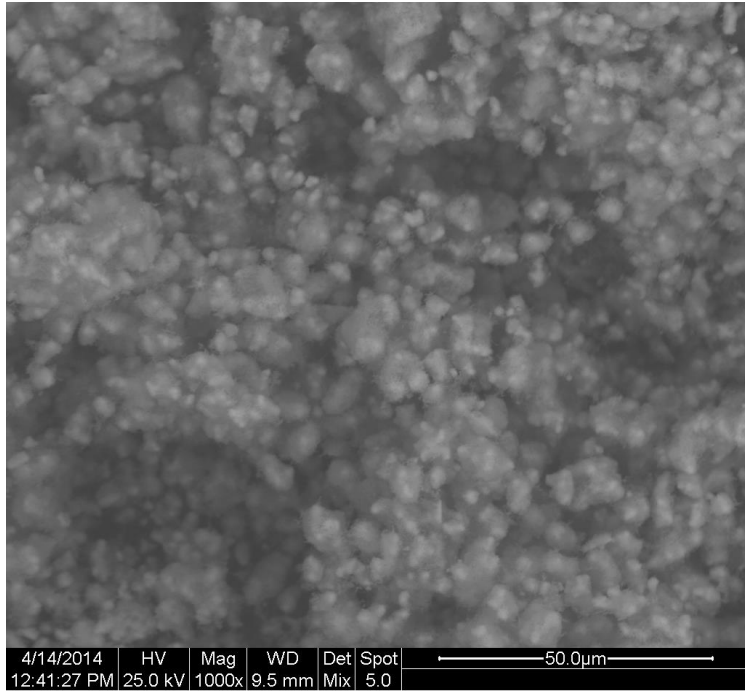
Όπως διαπιστώνεται από τις φωτογραφίες που λήφθηκαν σε διάφορες μεγεθύνσεις (100x, 500x, 1000x, 5000x, 10000x, 12000x) έχουν παραχθεί αρκετές πολύ λεπτές ράβδοι/whiskers, μη προσανατολισμένες και ενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’



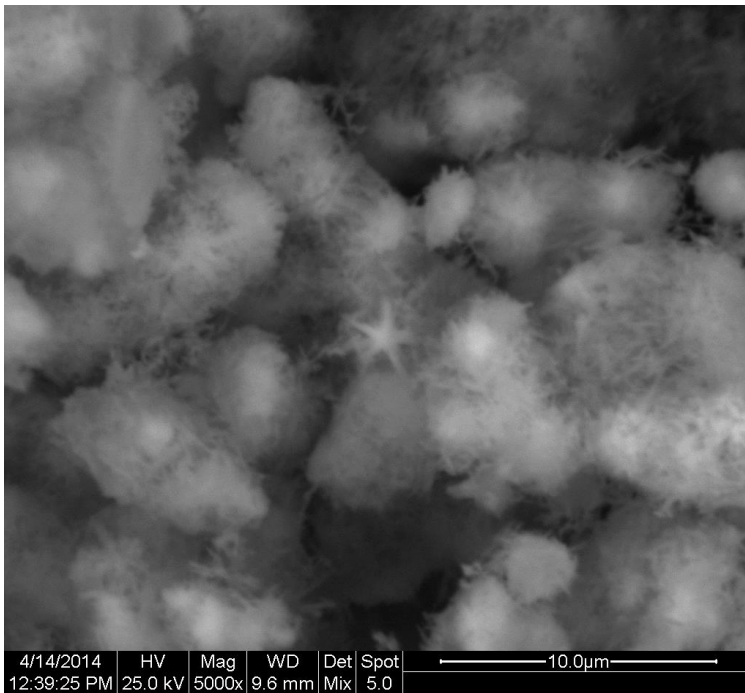
(α)



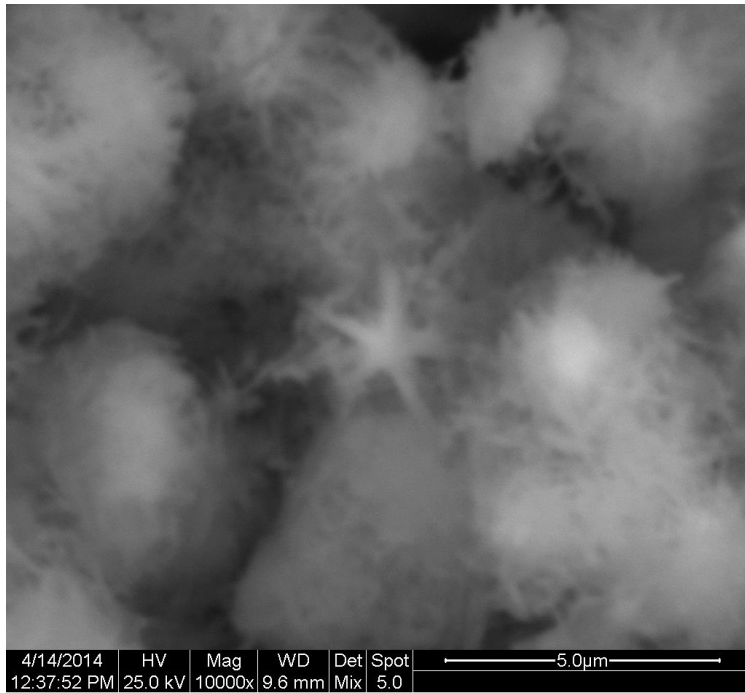
(β)



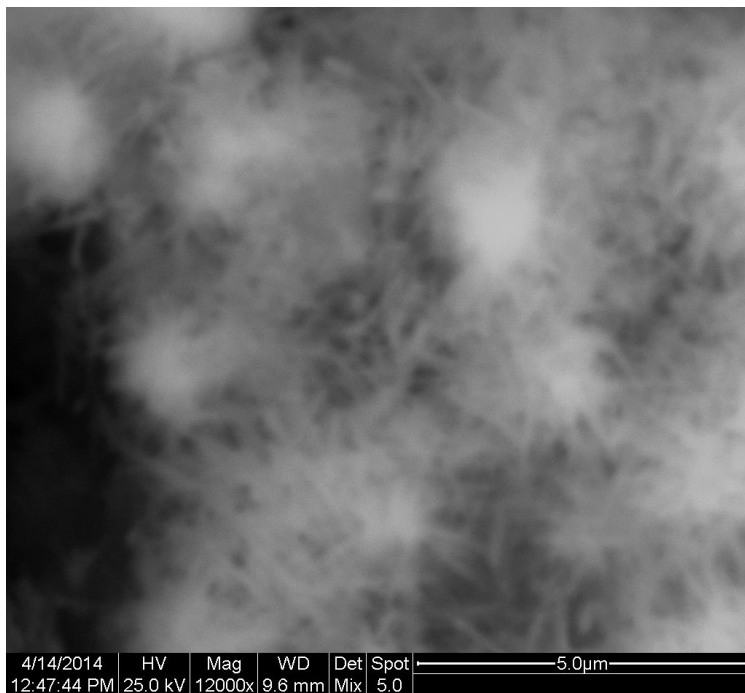
(γ)



(δ)



(ε)

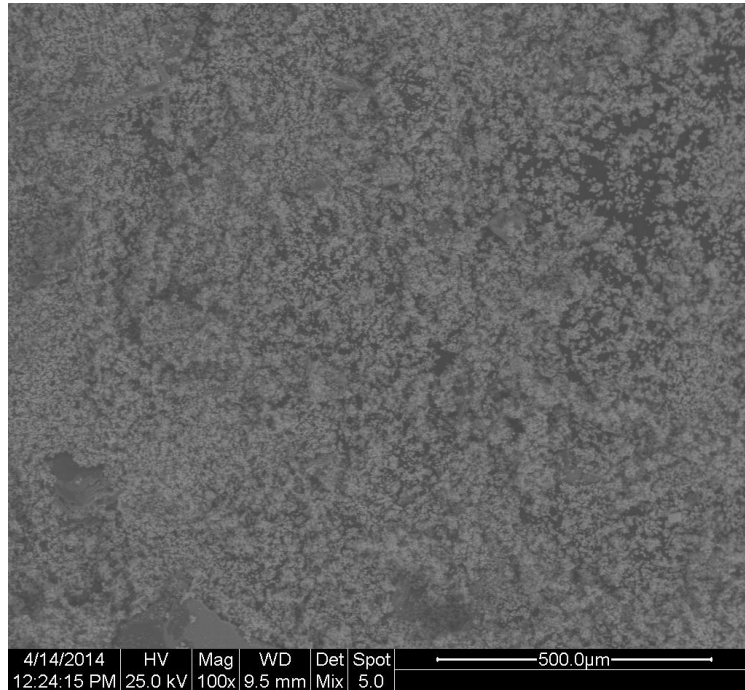


(στ)

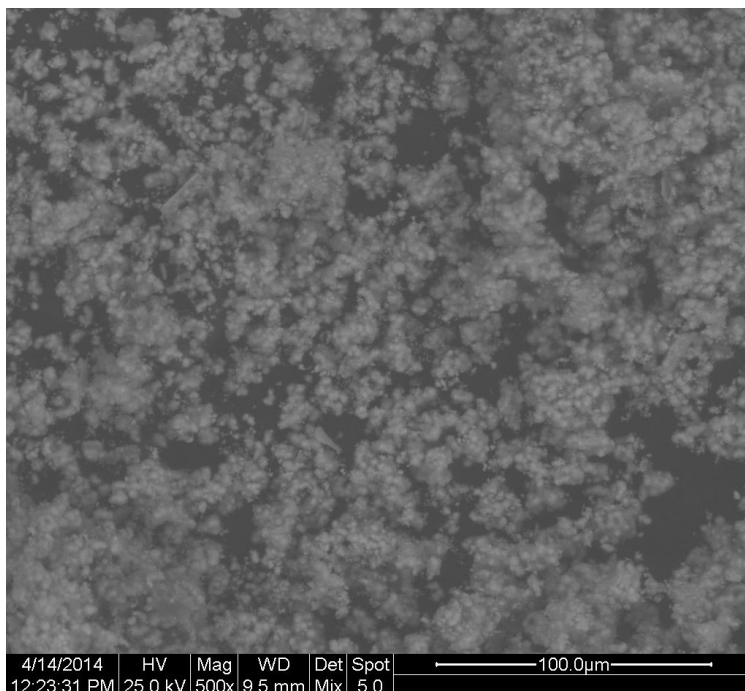
**Εικόνα 8.5.** Φωτογραφίες SEM του υλικού 5Z-1:8-7 με μεγεθύνσεις (α: 100x, β:500x, γ:1000x, δ:5000x, ε:10000x, στ:12000x)

- **Υλικό 3 (9Z-1:8-4) - Εικόνα 8.6.**

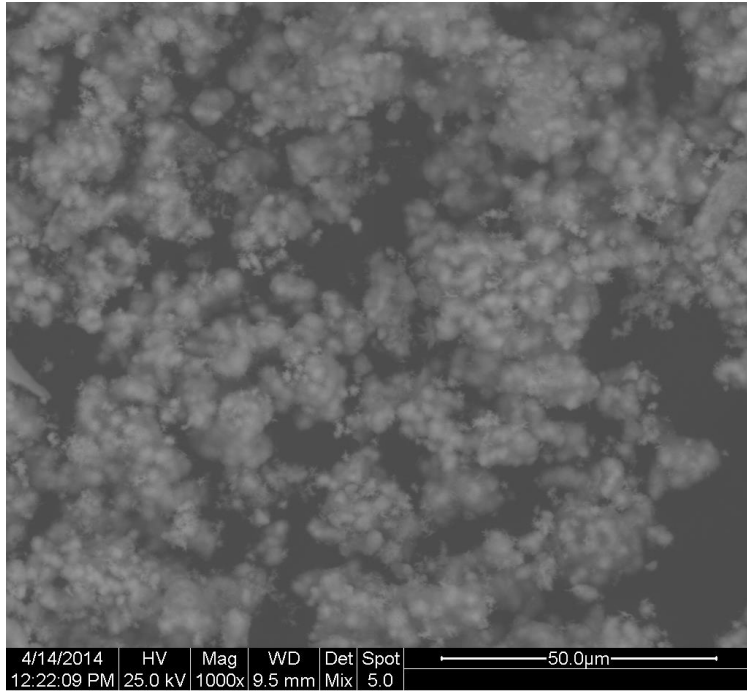
Παρατηρώντας τις φωτογραφίες που λήφθηκαν σε διάφορες μεγεθύνσεις (100x, 500x, 1000x, 5000x, 10000x) παρατηρείται ότι έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες μη προσανατολισμένες χοντρές ράβδοι αλλά και λεπτές / whiskers, μεμονωμένες ή ενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας ανάμεικτους σχηματισμούς ‘λουλουδιών’ και ‘αχινών – κουβαριών’



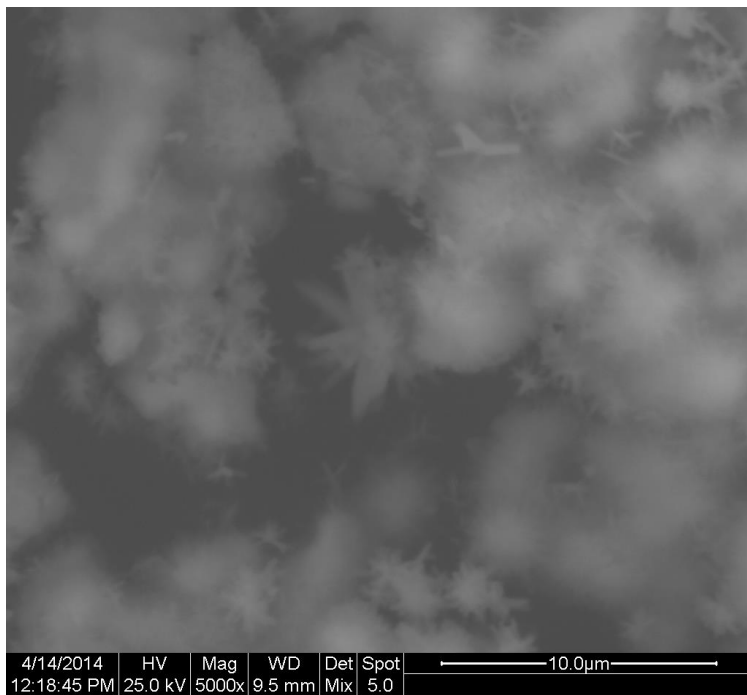
(α)



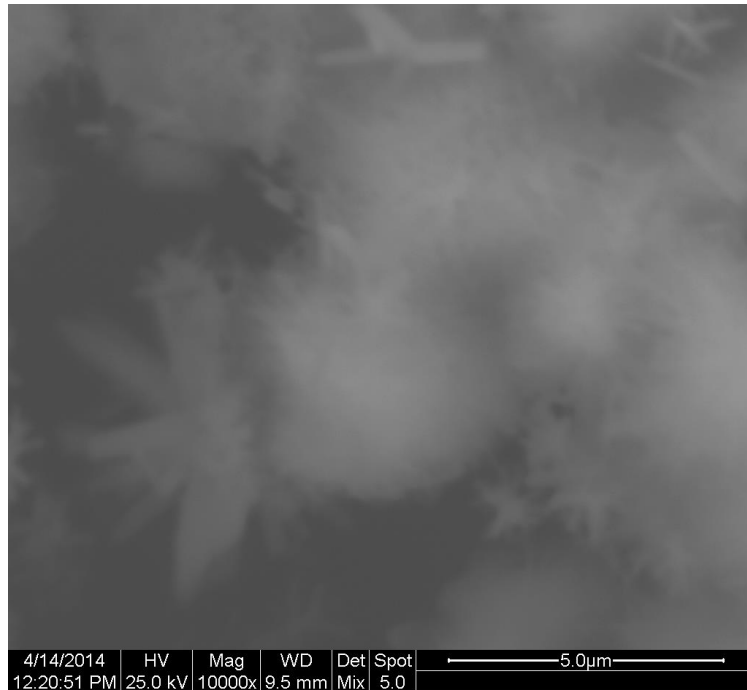
(β)



( $\gamma$ )



( $\delta$ )



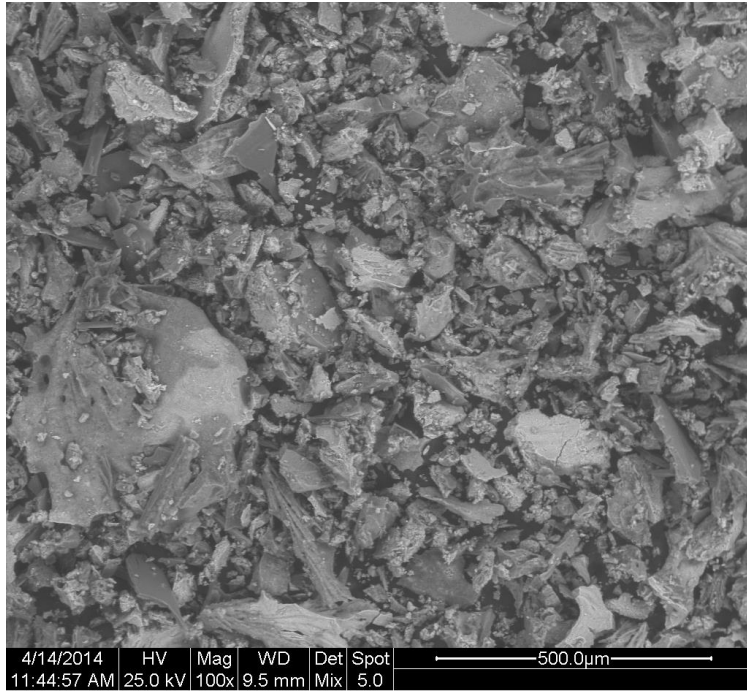
(ε)

**Εικόνα 8.6.** Φωτογραφίες SEM του υλικού 9Z-1:8-4 με μεγεθύνσεις (α: 100x, β:500x, γ:1000x, δ:5000x, ε:10000x)

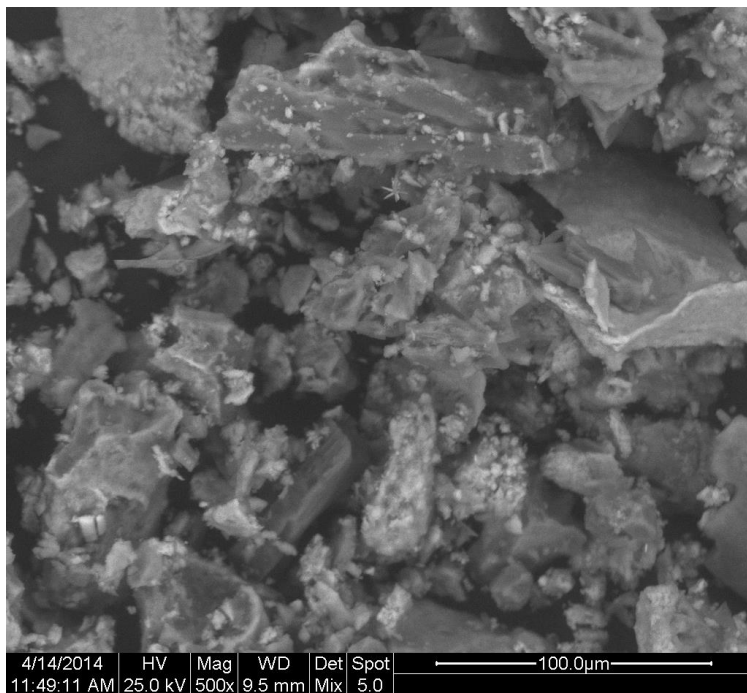
- **Υλικό 4 (1M-1:5-24) - Εικόνα 8.7**

Όπως παρατηρούμε και στις φωτογραφίες που λήφθηκαν σε διάφορες μεγεθύνσεις (α:100x, β:500x, γ:1000x, δ:1000x, ε:5000x) το προϊόν που παράχθηκε είναι κυρίως υπό μορφή ογκωδών συσσωματωμάτων, ενώ έχει αναπτύξει ελάχιστες ράβδους, μη προσανατολισμένες, οι οποίες είναι είτε μεμονωμένες ή έχουν ενωθεί σχηματίζοντας ‘λουλούδια’.

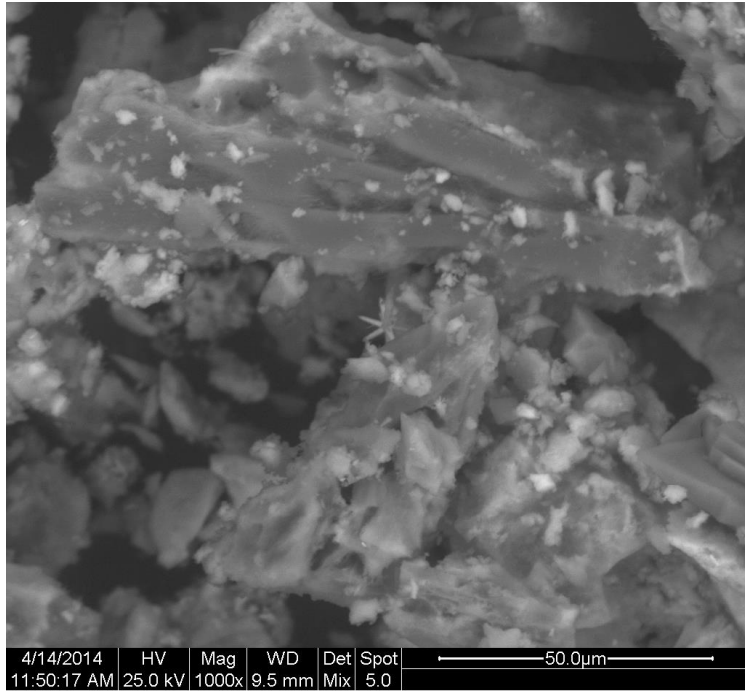




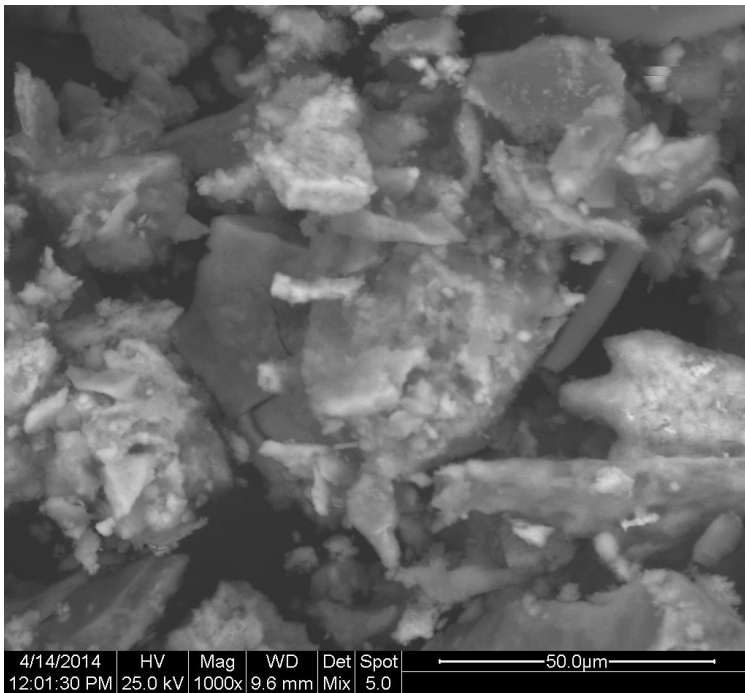
(α)



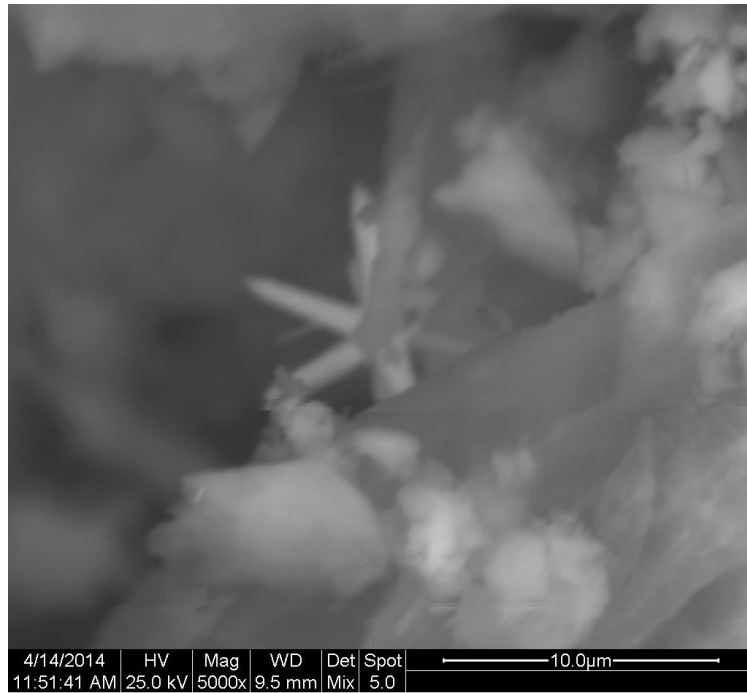
(β)



(γ)



(δ)

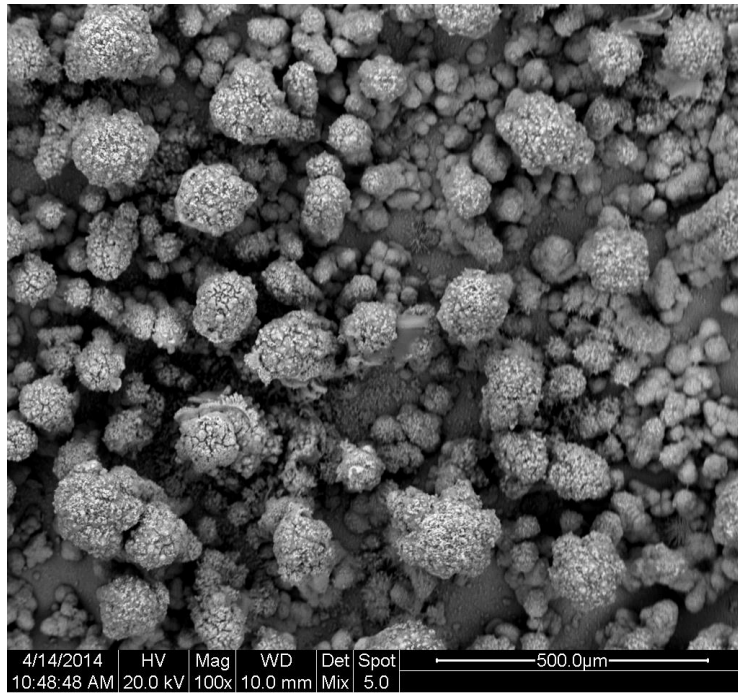


(ε)

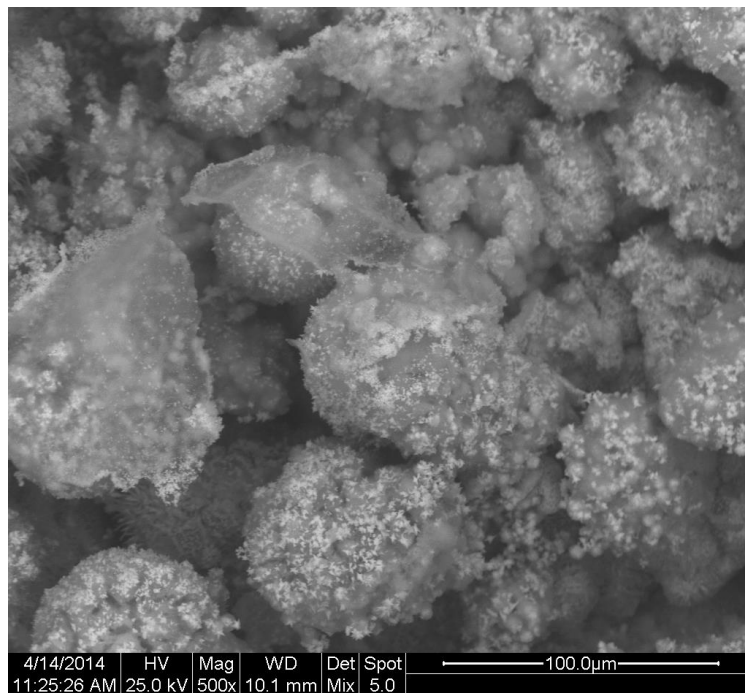
**Εικόνα 8.7.** Φωτογραφίες SEM του υλικού 1M-1:5-24 με μεγεθύνσεις (α: 100x, β:500x, γ:1000x, δ:1000x, ε:5000x)

- **Υλικό 5 SS-ZnO-5 (1) - Εικόνα 8.8**

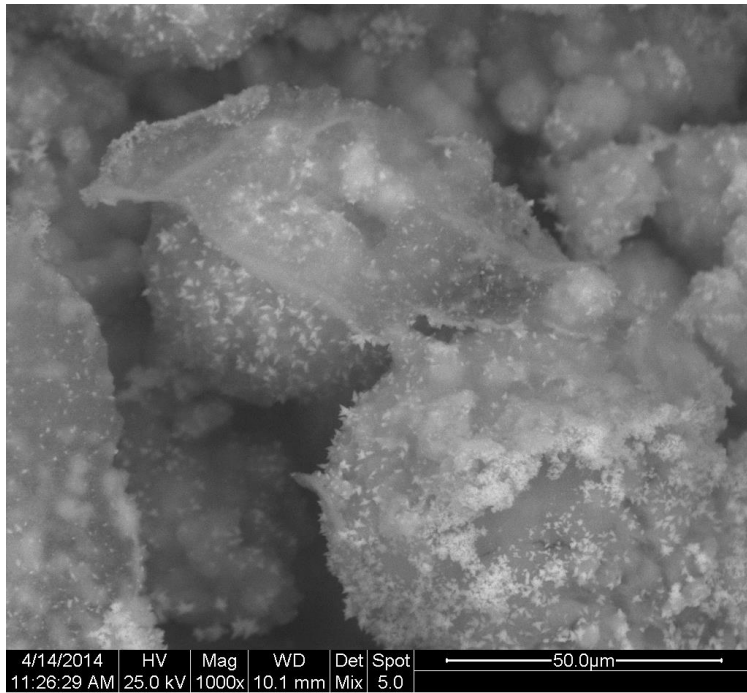
Από τις φωτογραφίες που λήφθηκαν σε διάφορες μεγεθύνσεις (α:100x, β:500x, γ:1000x, δ:5000x, ε:10000x, στ:20000x) διαπιστώνεται ότι στην επιφάνεια του ανοξείδωτου χάλυβα έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες ράβδοι, μη προσανατολισμένες στο χώρο, μεμονωμένες καθώς και ενωμένες σε σχηματισμούς ‘λουλουδιών’. Επίσης, διακρίνονται και κόκκοι επικαλυμμένοι από ράβδους. Η επικάλυψη αυτή δεν χαρακτηρίζεται ομοιόμορφη.



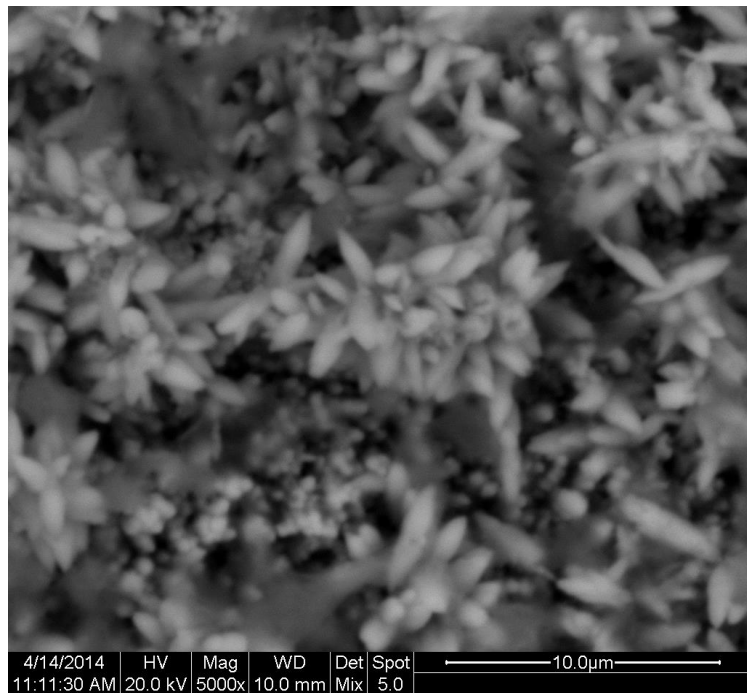
(α)



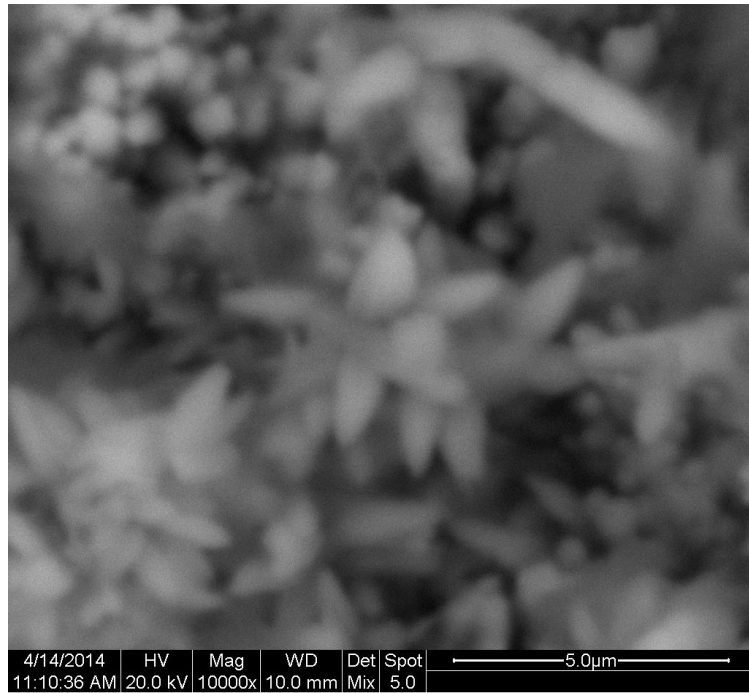
(β)



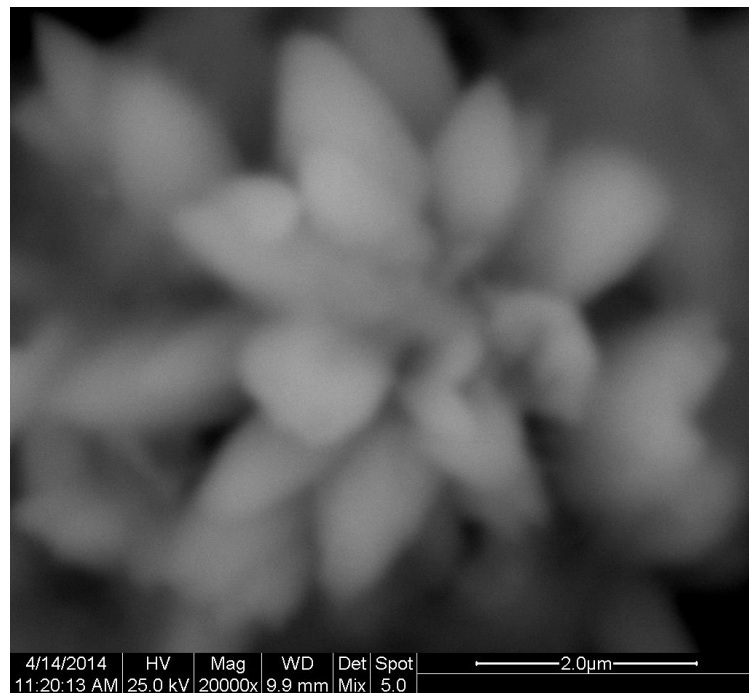
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

**Εικόνα 8.8.** Φωτογραφίες SEM του υλικού SS-ZnO-5 (1) με μεγεθύνσεις (α: 100x, β:500x, γ:1000x, δ:5000x, ε:10000x, στ:20000x)

Στον παρακάτω Πίνακα 8.1. παρουσιάζονται οι διαστάσεις και η μορφολογία των λαμβανόμενων προϊόντων ZnO. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαστάσεις αφορούν μεμονωμένες ράβδους και ράβδους σε σχηματισμούς λουλουδιών. Στην περίπτωση λεπτών ράβδων/whiskers σε σχηματισμούς ‘αχινών’ ή συσσωματωμάτων (κουβάρια) η μέτρηση των διαστάσεων δεν ήταν εφικτή, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους. Οι μετρούμενες διαστάσεις αναφέρονται στο πλάτος των ράβδων (μεμονωμένων ή σε σχηματισμούς) και όχι στο μήκος τους και κυρίως στον κύριο κορμό των ράβδων, οι οποίες καταλήγουν σε μυτερές απολήξεις.

**Πίνακας 8.1.** Διαστάσεις και μορφολογία του παραγόμενου υλικού ZnO

<b>ΥΛΙΚΟ</b>	<b>ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ (πλάτος ράβδων από φωτογραφίες) μm</b>	<b>ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ</b>
<b>2Z-1:16-4</b>	0.22 – 0.71	Ράβδοι, μη προσανατολισμένες, οι οποίες βρίσκονται κυρίως συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας σχηματισμούς ‘λουλουδιών’
<b>5Z-1:8-7</b>	αδιευκρίνιστο	Πολύ λεπτές ράβδοι/whiskers, μη προσανατολισμένες και ενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’
<b>9Z-1:8-4</b>	0.17 – 0.40 (για σχηματισμούς ‘λουλουδιών’) και μικρότερες (για τους σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’)	Ράβδοι, μη προσανατολισμένες, μεμονωμένες ή ενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας ανάμεικτους σχηματισμούς ‘λουλουδιών’ για μεγάλες ράβδους και ‘αχινών – κουβαριών’ για πολύ λεπτές ράβδους / whiskers
<b>1M-1:5-24</b>	0.8 – 0.9 (για μεμονωμένες ράβδους ή ράβδους σε σχηματισμούς ‘λουλουδιών’)	Προϊόν κυρίως υπό μορφή ογκωδών συσσωμαμάτων, ελάχιστες ράβδοι, μη προσανατολισμένες, οι οποίες είναι είτε μεμονωμένες ή έχουν συνενωθεί σχηματίζοντας ‘λουλούδια’
<b>SS-ZnO-5 (1)</b>	0.4 – 0.85	Στην επιφάνεια του ανοξειδωτου χάλυβα έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες ράβδοι, μη προσανατολισμένες, μεμονωμένες καθώς και ενωμένες σε σχηματισμούς ‘λουλουδιών’. Επίσης, διακρίνονται και κόκκοι επικαλυμμένοι από ράβδους. Η επικάλυψη αυτή δεν χαρακτηρίζεται ομοιόμορφη.
<b>SS-ZnO-16 (2)</b>	δεν μελετήθηκε	



## 8.4 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, μπορούν να εξαχθούν κάποια βασικά συμπεράσματα που αφορούν το πως κάποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη μορφολογία και τη σύσταση των προϊόντων.

1. Τα προϊόντα όπου παράχθηκαν από πρώτες ύλες  $ZnCl_2$  - NaOH παρουσία νερού και μικρής περιεκτικότητας πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) αποτελούνται από καλοσηματισμένες και ευδιάκριτες ράβδους, οι οποίες είναι συνενωμένες μεταξύ τους προς σχηματισμό «λουλουδιών».
2. Τα προϊόντα όπου παράχθηκαν από  $ZnCl_2$  - NaOH παρουσία νερού και αιθανόλης καθώς και μικρής περιεκτικότητας πολυαιθυλενογλυκόλης αποτελούνται πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, οι οποίες είναι συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’

Με βάση την βιβλιογραφία [24] η χρήση PEG (δηλ. μη ιοντικής επιφανειακά ενεργής ένωσης επηρεάζει το τελικό προϊόν ZnO. Με βάση τη θεωρία Flory-Huggins, η διαλυτοποιημένη PEG (PEG-νερό) με το περιορισμένο νερό μπορεί να σχηματίσει δομές αλυσίδων. Όταν τα μόρια της επιφανειακά ενεργής ένωσης είναι αρκετά, συναθροίζονται ως iliac(λαγονιο)-μυκήλια, ενώ όταν η περιεκτικότητά τους είναι μικρότερη από την CMC (critical micelle consistence) τα μόρια της επιφανειακά ενεργής ένωσης συναθροίζονται ως ραβδοειδή-μυκήλια και επομένως η διαλυτοποιημένη PEG τυλίγεται γύρω από τα νανοσωματίδια ZnO καθώς οι κρύσταλλοι ZnO αναπτύσσονται κατά μήκος αυτών των αλυσίδων.

Η χρήση νερού ως διαλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις διαστάσεις των ράβδων. Η μείωσή του με ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης οδηγεί σε λεπτότερες ράβδους/whiskers συνενωμένες σε σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’.

3. Το προϊόν που παράχθηκε από πρώτες ύλες  $ZnC_4H_6O_6$ -NaOH απουσία νερού και παρουσία μεθανόλης είναι υπό μορφή ογκωδών συσσωματωμάτων, περιέχει ελάχιστες ράβδους, οι οποίες είναι είτε μεμονωμένες ή έχουν συνενωθεί σχηματίζοντας ‘λουλούδια’.

4. Στην επιφάνεια του ανοξειδωτου χάλυβα έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες ράβδοι, είτε μεμονωμένες, είτε ενωμένες σε σχηματισμούς 'λουλουδιών'. Επίσης, διακρίνονται και κόκκοι επικαλυμμένοι από ράβδους. Η όλη επικάλυψη στον ανοξειδωτο χάλυβα δεν χαρακτηρίζεται ομοιόμορφη και οι ράβδοι δεν είναι προσανατολισμένες

---

## Κεφάλαιο 9

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

---

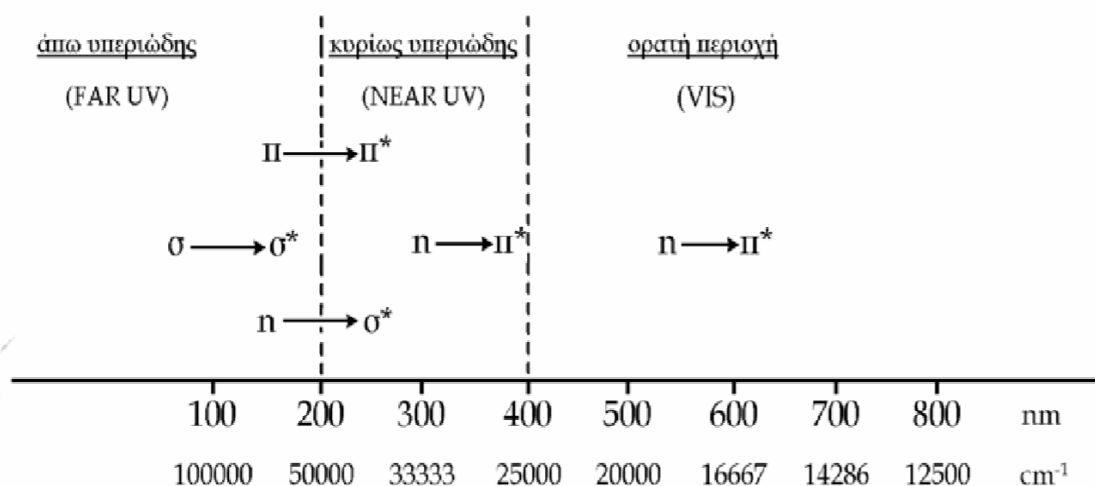
### 9.1. Εισαγωγή

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης στην υπεριώδη (UV) ή και στην ορατή (Visible) περιοχή του φάσματος. Το φάσμα είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

### 9.2. Μεταπτώσεις σε ενεργειακά επίπεδα

Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις εμφανίζονται στην περιοχή ορατού – υπεριώδους (UV/Vis), συγκεκριμένα χωρίζονται σε τρεις περιοχές την ορατή περιοχή (400-700 nm), την κυρίως υπεριώδη περιοχή (200-400 nm) και την άπω υπεριώδη περιοχή (κάτω των 200 nm).

Όταν δύο άτομα σχηματίζουν ένα χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια και από τα δύο άτομα συμμετέχουν στο δεσμό αυτό, ενώ το τροχιακό που δημιουργείται ονομάζεται μοριακό τροχιακό. Στα οργανικά μόρια τα ηλεκτρόνια των οργανικών μορίων κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες τα  $\sigma$ - ηλεκτρόνια, τα  $\pi$ - ηλεκτρόνια και τα  $n$ - ηλεκτρόνια που δεν μπορούν να πάρουν μέρος στους δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα. Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και Vis. Τα  $\sigma$ -ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά όταν βρίσκονται προσκολλημένα στους πυρήνες όμως απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να μπορέσουν να μεταβούν σε άλλο ενεργειακό επίπεδο. Η μετάπτωση των  $n$ - ηλεκτρονίων απαιτεί λιγότερη ενέργεια από τα  $\pi$ - ηλεκτρόνια. Οι μεταπτώσεις  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  βρίσκονται στην άπω υπεριώδη περιοχή δηλαδή η μετάπτωση από ένα δεσμικό  $\sigma$ - ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό  $\sigma$ -ηλεκτρόνιο που απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος ανήκει σε αυτή την περιοχή. Οι μεταπτώσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \sigma^*$  εμφανίζονται στην διαχωριστική γραμμή της άπω και της κυρίως υπεριώδης περιοχής (Εικόνα 9.1). Οι μεταπτώσεις  $n \rightarrow \pi^*$  που βρίσκονται στην κυρίως υπεριώδη περιοχή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι απορροφούν σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Στην ορατή περιοχή οι μεταπτώσεις που υπάρχουν είναι οι  $n \rightarrow \pi^*$ .

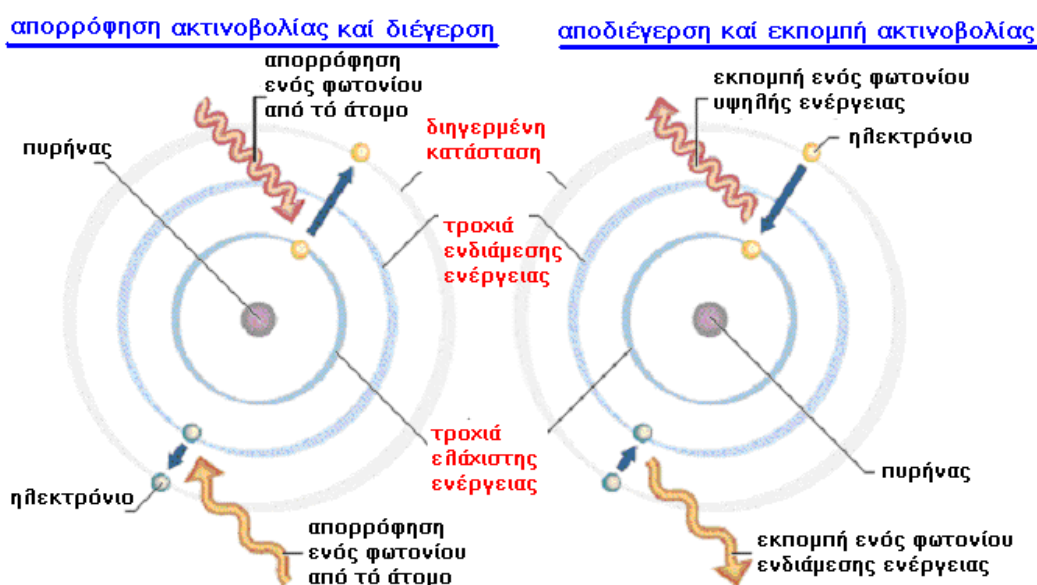


[Εικόνα 9.1] Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο UV-Vis

### 9.2.1. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις

Για την μελέτη μοριακών συστημάτων χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές μέθοδοι, οι οποίες μελετούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Τα μόρια μπορούν να απορροφούν ή να εκπέμπουν φωτόνια ενέργειας  $E=h\nu$ . Όπου  $\nu$  είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας και  $h$  η σταθερά του Planck.

Το ορατό φως εμφανίζει ιδιότητες κύματος, αλλά μπορεί να συμπεριφερθεί και ως σωματίδιο. Το σωματίδιο αυτό είναι το φωτόνιο. Το άτομο πάλι είναι η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είτε αυτή είναι ορατή είτε όχι. Αυτό είναι αποτέλεσμα του φαινομένου ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα του ατόμου σε καθορισμένες τροχιές, οι οποίες εκπροσωπούν ένα ενεργειακό επίπεδο η κάθε μία. Τα ηλεκτρόνια απορροφούν ενέργεια από εξωτερικούς παράγοντες και μεταπηδούν σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες, αυτή η κατάσταση είναι ασταθής και συνήθως χάνει την επιπλέον ενέργεια με αποτέλεσμα να επιστρέφει πίσω στην ενεργειακή κατάσταση που βρισκόταν (Εικόνα 9.2). Η επιστροφή του ηλεκτρονίου στη βασική του κατάσταση οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων, η ενέργεια των οποίων είναι ίση με αυτή που απορρόφησε το ηλεκτρόνιο.



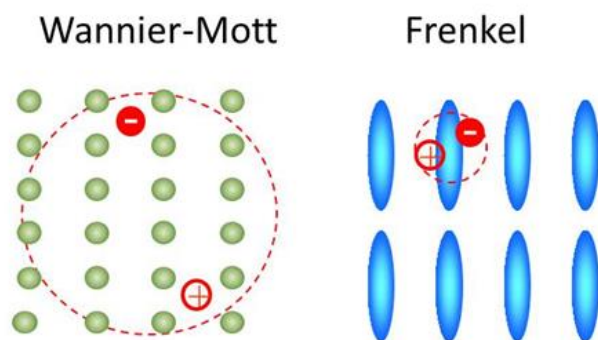
[Εικόνα 9.2] Ηλεκτρονιακή διέγερση και αποδιέγερση

### 9.2.2 Εξιτόνια

Εξιτόνιο καλείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής το οποίο δημιουργείται λόγω της ηλεκτροστατικής δύναμης Coulomb. Είναι ένα ηλεκτρικά ουδέτερο ημισωματίδιο το οποίο βρίσκεται σε μονωτές, ημιαγωγούς και σε κάποια υγρά.

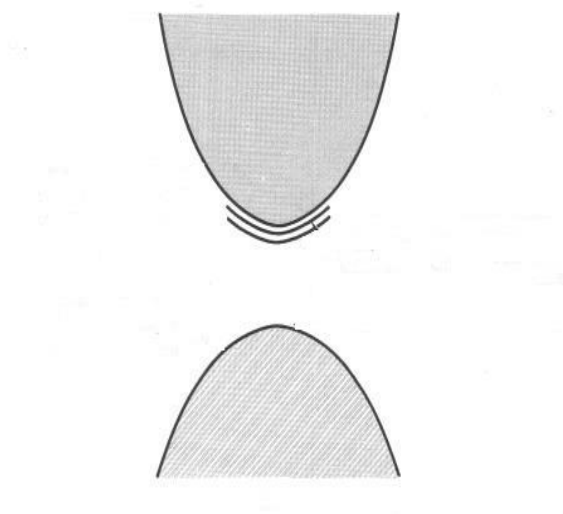
Συγκεκριμένα, ένα φωτόνιο το οποίο εισέρχεται σε έναν ημιαγωγό μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο και αυτό να εγκαταλείψει τη ζώνη σθένους και να αφήσει πίσω του μια κενή θέση, η οποία λέγεται οπή. Εάν η οπή αυτή παραμείνει στη ζώνη σθένους και το απομακρυσμένο ηλεκτρόνιο παραμείνει κοντά στη ζώνη αυτή τότε αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία ζεύγους. Ως αποτέλεσμα αυτού, το εξιτόνιο έχει ελαφρώς λιγότερη ενέργεια από αυτήν του ελεύθερου ηλεκτρονίου και της οπής. Η κυματοσυνάρτηση της δεσμευμένης κατάστασης η οποία έχει προκύψει είναι υδρογονική, η οποία είναι παρόμοια με αυτή του ατόμου του υδρογόνου, όμως η ενέργεια σύνδεσης είναι κατά πολύ μικρότερη και το μέγεθος είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό του υδρογονικού ατόμου λόγω της τελικής μάζας των σωματιδίων του υλικού.

Υπάρχουν δυο περιπτώσεις εξιτονίων ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού που μελετάμε. Το εξιτόνιο Frenkel και το εξιτόνιο Mott-Wannier (Εικόνα 9.3). Στην πρώτη περίπτωση το εξιτόνιο διαμορφώνεται όταν η διηλεκτρική σταθερά του υλικού είναι πολύ μικρή, οι Coulomb αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής είναι ισχυρές και το εξιτόνιο να τείνει να έχει πολύ μικρό μέγεθος, της ίδιας τάξης με το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας, έτσι ώστε το ηλεκτρόνιο και η οπή να εντοπίζονται στην ίδια κυψελίδα. Στην δεύτερη περίπτωση το εξιτόνιο δημιουργείται σε υλικά όπως κρυσταλλικοί ημιαγωγοί με μικρό ενεργειακό χάσμα, τα οποία έχουν μεγάλη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς και οι δυνάμεις Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών περιορίζονται. Ως αποτέλεσμα έχουμε ένα εξιτόνιο το οποίο έχει ακτίνα πολύ μεγαλύτερη από τα μεσοδιαστήματα του υλικού, κάτι που σημαίνει ότι τα σωματίδια θα έχουν μεγαλύτερες μάζες. Έτσι, η ενέργεια σύνδεσης είναι συνήθως πολύ λιγότερη από αυτήν του ατόμου υδρογόνου.



[Εικόνα 9.3] Εξιτόνια Wannier-Mott και Frenkel

Το εξιτόνιο «εγκλωβίζεται» μέσα στο ενεργειακό χάσμα σε ενεργειακά επίπεδα (Εικόνα 9.4), τα λεγόμενα εξιτονικά επίπεδα, τα οποία βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Το εξιτονικό επίπεδο αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη ενέργεια μέσα στο χάσμα η οποία είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση μιας ή περισσότερων κορυφών απορρόφησης μέσα στο φάσμα.



[Εικόνα 9.4] Τα εξιτονικά επίπεδα κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, στα οποία «εγκλωβίζονται» τα εξιτόνια

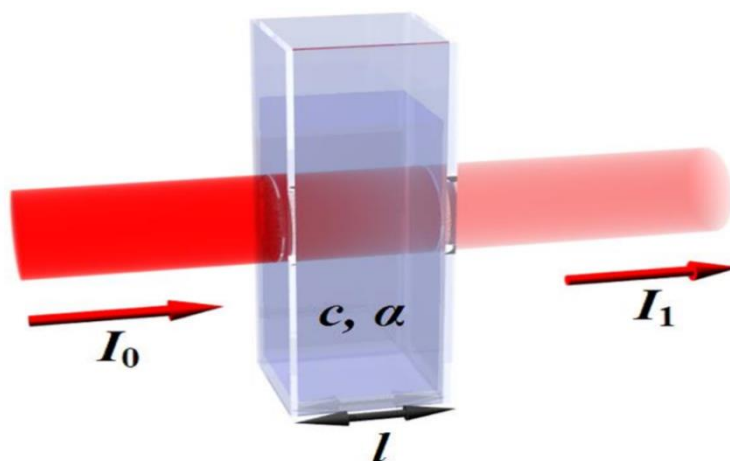
### 9.3. Νόμος των Beer – Lambert

Η βασική αρχή της μεθόδου της φασματοσκοπίας στηρίζεται στο νόμο των Beer - Lambert. Η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης γίνεται με τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα που

μελετάται. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από ένα διάλυμα το οποίο περιέχει μια ουσία που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορροφήσεώς της από την ουσία. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα.

Η ένταση των ηλεκτρονικών απορροφήσεων δίνεται από την κλασική εξίσωση των Beer-Lambert-Bouguer:

$$\log \frac{I_0}{I} = e * c * l \quad (9.1) \quad \text{όπου,}$$



[Εικόνα 9.5] Διεργασία της απορρόφησης και μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $I_0$ ) μετά από διέλευση από δείγμα πάχους  $l$  και συγκέντρωσης  $C$

$c$  είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα,  $l$  είναι το πάχος της κυψελίδας στην οποία τοποθετούμε το δείγμα,  $I_0$  είναι η ένταση του προσπίπτοντος φωτός που διαπερνά το δείγμα (Εικόνα 9.5) και  $e$  είναι ο συντελεστής απόσβεσης που κυμαίνεται από  $5 * 10^5$  για ισχυρές ταινίες απορρόφησης μέχρι 1 για τις πιο ασθενείς.

Ο νόμος Beer-Lambert δηλώνει ότι η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του απορροφητικού είδους, στο διάλυμα και στο πάχος της κυψελίδας. Γι' αυτό το λόγο, για ένα δεδομένο μήκος διαδρομής, η φασματοσκοπία UV/Vis μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της συγκέντρωσης του απορροφητή σε ένα διάλυμα. Γενικά ο νόμος των Beer – Lambert ισχύει σε αραιά διαλύματα, οι μετρήσεις των οποίων δίνουν τιμές απορρόφησης μέχρι το



2.5. Αυτό συμβαίνει γιατί στα πυκνότερα διαλύματα τα μόρια της ουσίας βρίσκονται σε πιο κοντινές θέσεις και έτσι η απορρόφηση της ακτινοβολίας δεν είναι αποτελεσματική, με αποτέλεσμα οι τιμές των απορροφήσεων να είναι μικρότερες των αναμενομένων.

## 9.4. Πειραματική Διάταξη

### 9.4.1. Περιγραφή του Φασμαμομέτρου UV-Vis

Το φασμαμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε [Εικόνα 9.6] είναι της εταιρείας Cary, μοντέλο 300 Conc το οποίο αποτελείται από :

1. Μία φωτεινή πηγή
2. Μία διάταξη συγκράτησης του δείγματος
3. Ένα διάφραγμα περίθλασης ή μονοχρωματική συσκευή για τον διαχωρισμό των διαφορετικών μηκών κύματος του φωτός



[Εικόνα 9.6] Μοντέρνο φασματοφωτόμετρο UV-Vis

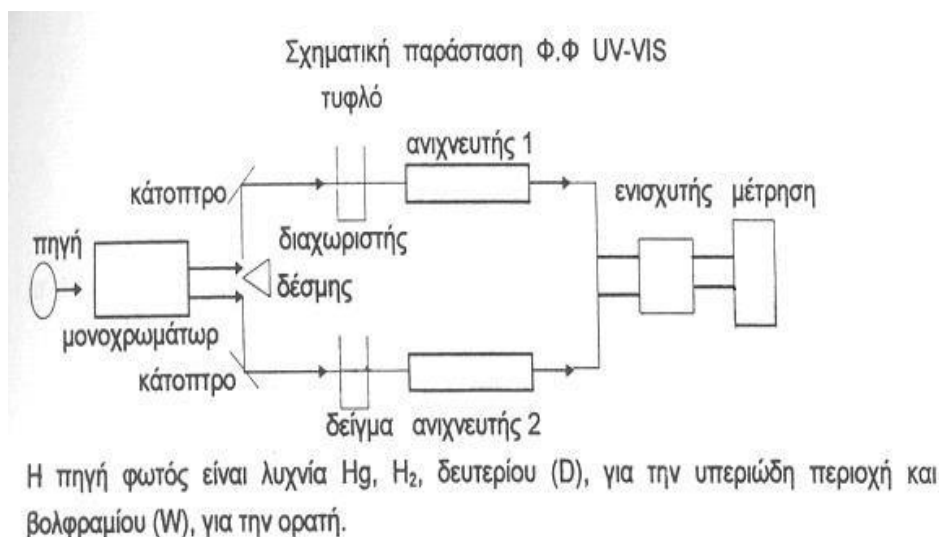
Η πηγή ακτινοβολίας διαθέτει δύο λάμπες έτσι ώστε να παράγεται η υπεριώδης ακτινοβολία από τη μία και η ορατή από την άλλη. Ο μονοχρωμάτορας (πρίσμα, ή περιθλαστικό φράγμα), ο οποίος συνδέεται με την οθόνη του υπολογιστή, αναλύει τα λευκό φως στις διάφορες μονοχρωματικές περιοχές του και επιλέγει τα επιθυμητό μήκος κύματος, με μεγάλη ακρίβεια. Μετά τον μονοχρωμάτορα η δέσμη φωτός

διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες. Οι κυψελίδες [Εικόνα 9.7] που περιέχουν το τυφλό και το δείγμα μέτρησης, κατασκευάζονται από χαλαζία για την περιοχή UV, ή και από ύαλο για την περιοχή Vis. Λόγω της ακριβής τιμής των κυψελίδων αυτών πρέπει να πλένονται τακτικά.



[Εικόνα 9.7] Κυψελίδα για UV

Οι ανιχνευτές 1 και 2 συνδυαζόμενοι βρίσκουν το σήμα που οφείλεται στην ουσία που θέλουμε να προσδιορίσουμε [Εικόνα 9.8]. Ο ενισχυτής, ενισχύει το εξερχόμενο σήμα. Η μέτρηση, ή και καταγραφή του σήματος γίνεται από ευπαθές φωτοκύτταρο και εκφράζεται σαν απορρόφηση, ή διαπερατότητα. Σήμερα τα χρησιμοποιούμενα όργανα είναι συνήθως αυτογραφικά διπλής δέσμης, (ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται αυτόματα) και δίνουν τις μεταβολές της απορρόφησης, ή της διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.



[Εικόνα 9.8] Σχηματική απεικόνιση τμημάτων φασματοφωτόμετρου UV-Vis

Η συνήθης οργανολογία περιορίζει το εύρος των μετρήσεων στο εγγύς υπεριώδες, γιατί η ακτινοβολία κάτω από 190 nm απορροφάται, πρώτον από τον ατμοσφαιρικό αέρα και δεύτερον από το χαλαζία, από τον οποίο είναι φτιαγμένες οι κυψελίδες και άλλα οπτικά εξαρτήματα των οργάνων.

Με τα κοινά φασματομέτρα υπεριώδους-ορατού μελετάμε τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που βρίσκονται στην περιοχή μήκους κύματος κοντά και πάνω από 200 nm.

Στην περιοχή αυτή δίνουν φάσματα οι αυξόχρωμες και οι χρωμοφόρες ομάδες ενός μορίου. Οι αυξόχρωμες ομάδες είναι δραστικές ομάδες που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και απορροφούν σε μήκη κύματος κοντά αλλά όχι πάνω από 200 nm.

Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ονομάζονται χρωμοφόρες ομάδες. Αυτές είναι ακόρεστες ομάδες ή ετεροάτομα που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια.

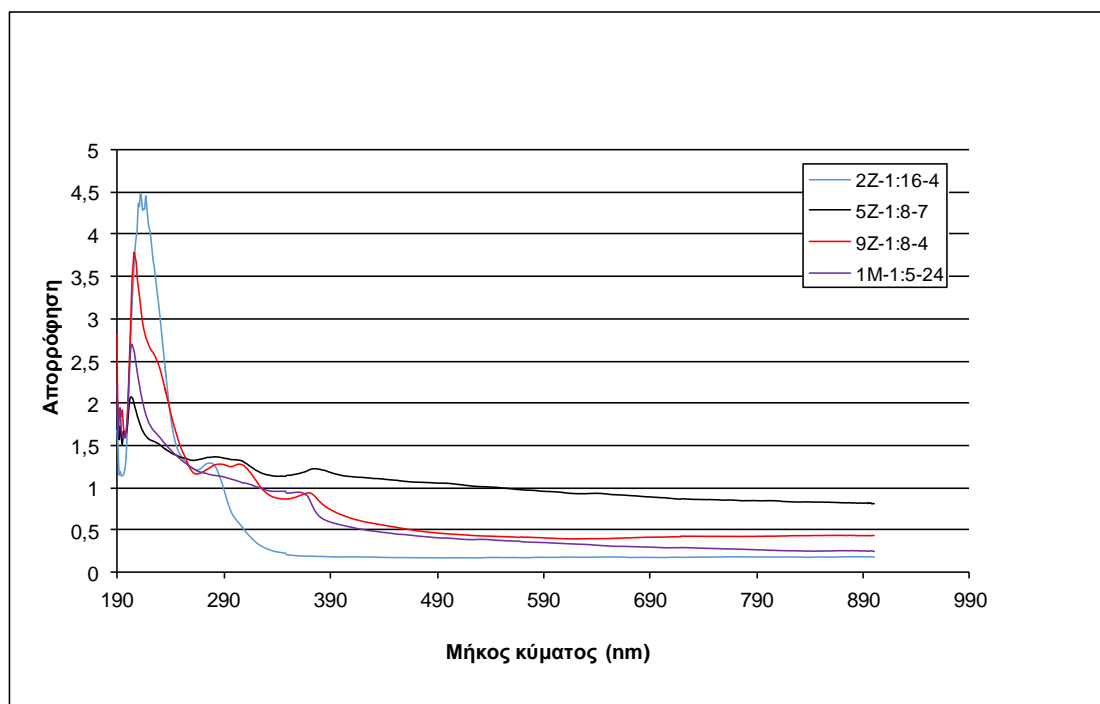
Η παρουσίαση των φασμάτων UV-Vis των οργανικών και ανοργάνων ενώσεων γίνεται αυτόματα σε κατάλληλα βαθμολογημένο χαρτί (ανάλογα με το όργανο ή σε οθόνη H/Y με γραφική παράσταση της  $\epsilon$  ή  $\log \epsilon$  στον άξονα των x προς το μήκος κύματος στον άξονα των y

(όπου  $\epsilon$  ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης), είτε της  $\log I_0/I$ , γνωστής ως οπτικής πυκνότητας (optical density) ως προς το μήκος κύματος.

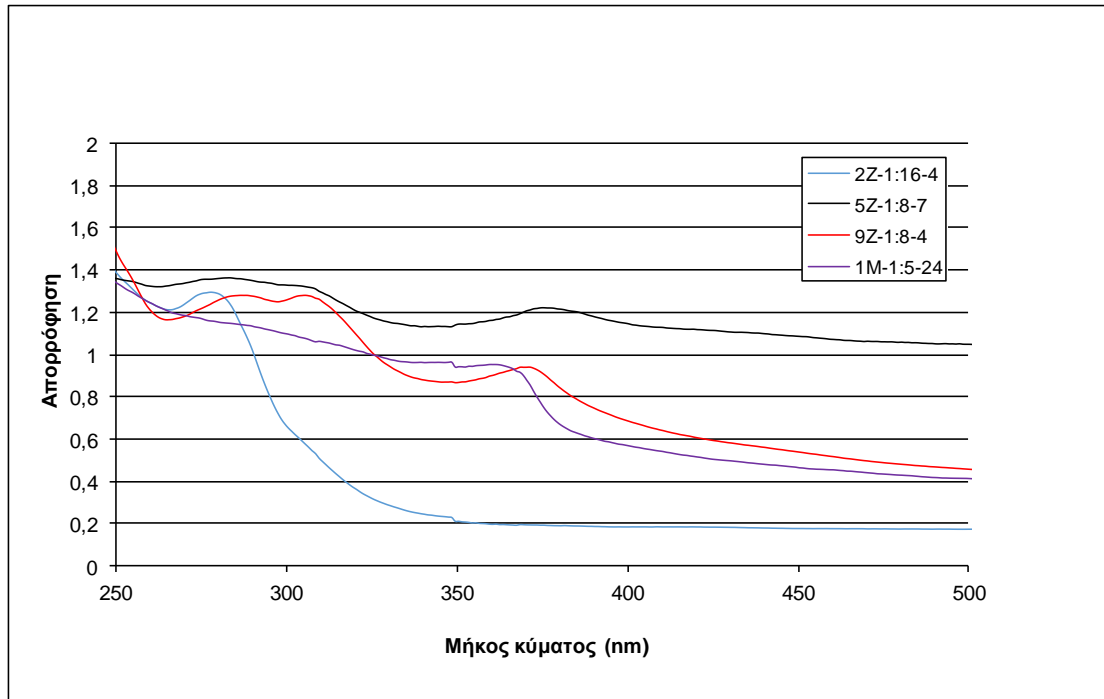
## 9.5. Αποτελέσματα

Για να χρησιμοποιήσουμε τη φασματοσκοπία UV-Vis πρέπει να δημιουργήσουμε διάλυμα ομοιογενούς διασποράς της σκόνης ZnO. Σε κωνικές φιάλες τοποθετούμε 5 mL μεθανόλης και ρίχνουμε κάθε φορά περίπου 0,01 g σκόνης ZnO που έχουν παραχθεί στο εργαστήριο. Τοποθετούμε το διάλυμά μας στο λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά. Όταν βγάλουμε το διάλυμα διασποράς από το λουτρό παρατηρούμε ότι ο όγκος μειώθηκε, οπότε συμπληρώνουμε μεθανόλη μέχρις ότου ο όγκος συμπληρωθεί μέχρι τα 5 mL. Η μείωση του όγκου οφείλεται στο γεγονός ότι η μεθανόλη έχει χαμηλό σημείο ζέσεως και εξατμίζεται εύκολα. Το τελικό διάλυμα διασποράς είναι ομοιογενές οπότε είναι έτοιμο για μέτρηση UV-Vis.

Στο παρακάτω Διάγραμμα 9.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα απορροφήσεως ακτινοβολίας UV-Vis των υλικών ZnO. Σημειώνεται επίσης ότι μόνο αυτά υπό μορφή σκόνης έχουν μελετηθεί.



**Διάγραμμα 9.1.** Φάσματα απορροφήσεως ακτινοβολίας UV-Vis των υλικών ZnO υπό μορφή σκόνης.



**Διάγραμμα 9.2.** Φάσματα απορροφήσεως ακτινοβολίας UV-Vis των υλικών ZnO υπό μορφή σκόνης από 250nm μέχρι 500nm

Το ZnO παρουσιάζει συνήθως δύο κορυφές εκπομπής, μια είναι μια ευρύς πράσινη εκπομπή στην περιοχή μεταξύ 500 και 530 nm [26], η οποία οφείλεται στην κενή θέση οξυγόνου, η οποία όμως δεν εμφανίζεται στο διάγραμμά μας.

Η άλλη κορυφή έδωσε πολύ στενή ζώνη εκπομπής υπεριώδους σε περίπου 300 nm η οποία οφείλεται στον ανασυνδυασμό εξιτονίου [27]. Μια καλά καθορισμένη excitonic κορυφή εμφανίζεται περίπου στα 400 nm. Αυτές οι εκπομπές του ZnO, εξαρτώνται σε πολύ υψηλό βαθμό, από το σχήμα και το μέγεθος των συντεθειμένων νανοδομών.

Ένα από τα εντυπωσιακά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων ημιαγωγών είναι η ικανότητά τους να εκπέμπουν φως κατά τη διέγερση με μικρότερο μήκος κύματος που ισοδυναμεί με την έναρξη της απορρόφησης, ένα ηλεκτρόνιο προάγεται από ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, και εκπέμπεται ένα φωτόνιο [27].

Στη συγκεκριμένη εργασία τα φάσματα UV απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν για να τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων ZnO.

Από την εξίσωση Meulenkamp (9.2) υπολογίζεται η διάμετρος των σωματιδίων, D [25].

$$\frac{1240}{\lambda_{1/2}} = a + \frac{b}{D^2} + \frac{c}{D} \quad (9.2)$$

Όπου,

a: 3.301, b: 294, c : -1.09

$\lambda_{1/2}$  : το μήκος κύματος, σε nm στο οποίο η απορρόφηση γίνεται το μισό της μέγιστης και

D (Å) : η διάμετρος των σωματιδίων

Στον παρακάτω Πίνακα 9.5.1. παρουσιάζονται οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμός με UV-Vis ακτινοβολία, καθώς και τα αποτελέσματα του υπολογισμού των διαστάσεων των νανοσωματιδίων.

**[Πίνακας 9.5.1]** Αποτελέσματα UV-Vis ακτινοβολίας και υπολογισμός διαμέτρου D των υλικών (με τη βοήθεια δεδομένων XRD)

Υλικό	M διαλ. ουσίας (g)	V (mL)	Κορυφές (nm)	$\lambda_{1/2}$ (κορυφή)	D (nm)
2Z-1:16-4	0.010	3.8	303	320	21.7
5Z-1:8-7	0.011	4.0	277	313	20.3
9Z-1:8-4	0.010	3.7	304	320	21.7
1M-1:5-24	0.010	3.7	287	310	19.7

Με βάση τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της υπεριώδους φασματοσκοπίας, οι υπολογισμένες διαμέτροι των σωματιδίων εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούν 4 βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στην ορολογία της φασματοσκοπίας UV-Vis.

1. Βαθυχρωμική μετατόπιση ή ερυθρή μετατόπιση (bathochromic shift, red shift) όταν υπάρχει μετατόπιση μιας απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (προς το ερυθρό χρώμα του ορατού).
2. Υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (hypochromic shift, blue shift) όταν μια απορρόφηση μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (προς την πλευρά του μπλε χρώματος).

3. Υπερχρωμικό φαινόμενο (hyperchromic effect) όταν προκαλείται αύξηση της έντασης της απορρόφησης.
4. Υποχρωμικό φαινόμενο (hypo-chromic effect) όταν προκαλείται μείωση της έντασης μιας απορρόφησης.

## 9.6. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η εμφάνιση της απότομης κορυφής εξιτονίου σε όλα αυτά τα δείγματα, δείχνει την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα των νανοδομών ZnO [28]
2. Τα φάσματα απορρόφησης UV των νανοδομών δείχνουν ισχυρή κορυφή απορρόφησης με υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (hypo-chromic shift, blue shift) διότι η απορρόφηση μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (προς την πλευρά του μπλε χρώματος). Επειδή προκαλείται μείωση της έντασης μιας απορρόφησης έχουμε υποχρωμικό φαινόμενο (hypo-chromic effect).
3. Η διάμετρος D των σωματιδίων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 22 nm, 20 nm, 22 nm και 20 nm.

---

## Κεφάλαιο 10

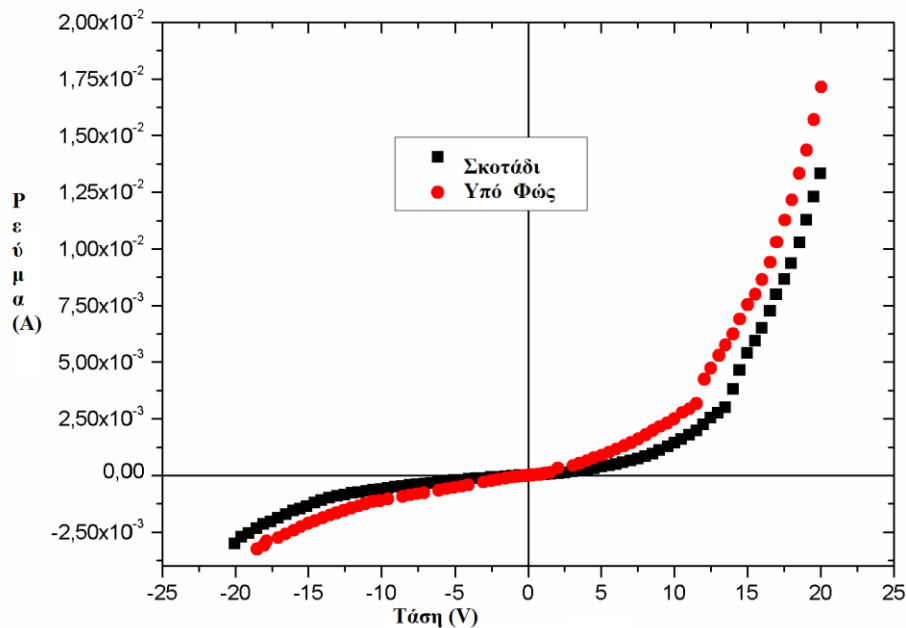
# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

---

### 10.1. Εισαγωγή

Στη διεθνή βιβλιογραφία [29] το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κελίων ετεροεπαφής n-ZnO / p-Si (μικρής μεν απόδοσης : πυκνότητα ρεύματος  $4 \times 10^{-3}$  mA και τάση ανοικτού κυκλώματος 6 mV, αλλά με δυνατότητα βελτίωσης). Η ετεροεπαφή αυτή έχει επιδείξει υψηλό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο υπό φωτισμό λαμπτήρα ισχύος 160 W. Σύμφωνα με τη μέθοδο παρασκευής τους, λεπτά υμένια ZnO αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, με τη μέθοδο της πυρόλυσης ψεκασμού στους 550 °C.

Στο Σχήμα 10.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (I - V) της ετεροεπαφής n-ZnO / p-Si μετρούμενες σε θερμοκρασία δωματίου στο σκοτάδι και υπό φωτισμό (λάμπα / 160 W) [29].



Σχήμα 1. Χαρακτηριστικά διαγράμματα I-V της ετεροεπαφής n-ZnO / p-Si στο σκοτάδι και στο φως



Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα I-V μετρήθηκαν υπό φωτισμό με λευκό φως λαμπτήρα ισχύος (160 W), όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.1. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [29] η ετεροεπαφή εμφάνισε καλή ανορθωτική και φωτοηλεκτρική συμπεριφορά. Το ρεύμα διαρροής στο σκοτάδι είναι μικρό, ενώ το φωτορεύμα που δημιουργείται κάτω από το φωτισμό είναι υψηλότερο. Επίσης, η ετεροεπαφή εμφανίζει ανορθωτική συμπεριφορά και στην παρουσία φωτός. Σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης, το φωτορεύμα που παράγεται κατά την ακτινοβολή της ετεροεπαφής με λαμπτήρα λευκού φωτός είναι αρκετά μεγαλύτερο από το ρεύμα στο σκοτάδι. Συγκεκριμένα, όταν η ανάστροφη πόλωση είναι -18 V, το ρεύμα στο σκοτάδι είναι μόνο  $2,17 \times 10^{-3}$  A ενώ το φωτορεύμα ανάστροφης πόλωσης φθάνει την τιμή  $3,08 \times 10^{-3}$  A υπό φωτισμό λάμπας. Επομένως, σύμφωνα με το Σχήμα 10.1 η ετεροεπαφή n-ZnO / p-Si υπό φωτισμό λάμπας εμφανίζει έντονο φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

## 10.2 Πειραματικό Μέρος

### 10.2.1 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης

Για τη διεξαγωγή των I-V χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκε η διάταξη, τα μέρη της οποίας περιγράφονται παρακάτω:

α) Ο κλωβός Faraday (Εικόνα 10.4) (HEWLETT PACKARD 16055A TEXT FIXTURE), ο οποίος αποτελείται από ορειχάλκινη βάση διαστάσεων (10 cm) x (5 cm) x (2 cm) με σπειροειδή οπή διαμέτρου 1,2 cm και βάθους 1,5 cm στο κέντρο για την προσάρτηση του κάθε δοκιμίου. Επιπλέον, διαθέτει δύο οπές διαμέτρου 0,9 cm κατά μήκος της σε απόσταση 1,6 cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή του probe χρυσού ή αλουμινίου. Η επαφή επιτυγχάνεται με πολύ ελαφριά πίεση του probe στο τοποθετημένο προς μέτρηση δοκίμιο. Η τροφοδοσία παρέχεται μέσω καλωδίου σε οπή διαμέτρου 0,5 cm που βρίσκεται σε μια από τις γωνίες της βάσης και σε απόσταση 0,6 cm από τις ακμές αυτής της γωνίας.

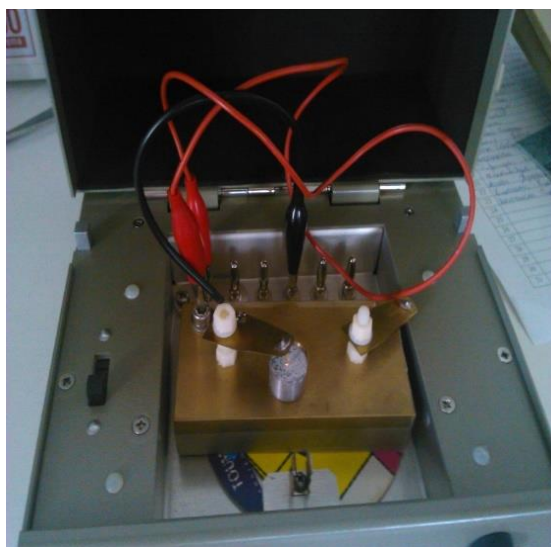
Ο κλωβός Faraday χρησιμοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απομόνωση και ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και τη διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Κάθε δοκίμιο (Εικόνα 10.3) προσαρμόζεται στη διάταξη και τοποθετείται η ακίδα (probe) χρυσού σε διάφορες χαρακτηριστικές

θέσεις (κέντρο, δεξιά-αριστερά άκρη) πάνω στην ημιαγωγίμη επιφάνεια. Οι μετρήσεις ρεύματος έγιναν σε συνθήκες σκοταδιού και η τάση μεταβαλλόταν με σταθερό ρυθμό. Η οπτικοποίηση αποτελεσμάτων γίνεται με τις γραφικές παραστάσεις I-V και διαιστώνεται η ηλεκτρική συμπεριφορά του ημιαγωγού. Τα αποτελέσματα μπορούμε να τα κατατάξουμε σε δυο κατηγορίες δημιουργία ωμικής επαφής και δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ νικελίου-ημιαγωγού-χρυσού.



[Εικόνα 10.3] Δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στον κλωβό



[Εικόνα 10.4] Εσωτερικό κλωβού Faraday

β) Η  $\mu\text{A}$  METER/DC VOLTAGE SOURCE (HEWLETT PACKARD 4140B), η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή τάσης και τη μέτρηση ρευμάτων. Το όργανο (Εικόνα 10.5) έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.



[Εικόνα 10.5] Συσκευή μικρομετρικής τροφοδοσίας

## 10.2.2 Αποτελέσματα

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εξετάστηκαν συνολικά έξι δοκίμια από τα οποία τέσσερα ήταν πάνω σε βάση Ni και δύο επικαλύψεις ZnO πάνω σε ανοξείδωτο χάλυβα. Η εναπόθεση του ZnO πάνω σε βάση Ni έγινε με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 6.

Με τον κλωβό Faraday συλλέξαμε  $I - V$  χαρακτηριστικές καμπύλες για όλα τα δοκίμια σε συνθήκες σκοταδιού σε μερικά σημεία της επιφάνειάς τους. Ένα μήνα αργότερα, έγινε επανάληψη των μετρήσεων σε δύο δείγματα σε συνθήκες σκοταδιού και φωτός για να ερευνησουμε εάν οι μετρήσεις είναι επαναλήψιμες και κατά πόσο επηρέασαν περιβαλλοντικοί παράγοντες τις μετρήσεις μας.

Στο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα οποία θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών που κατασκευάσαμε.

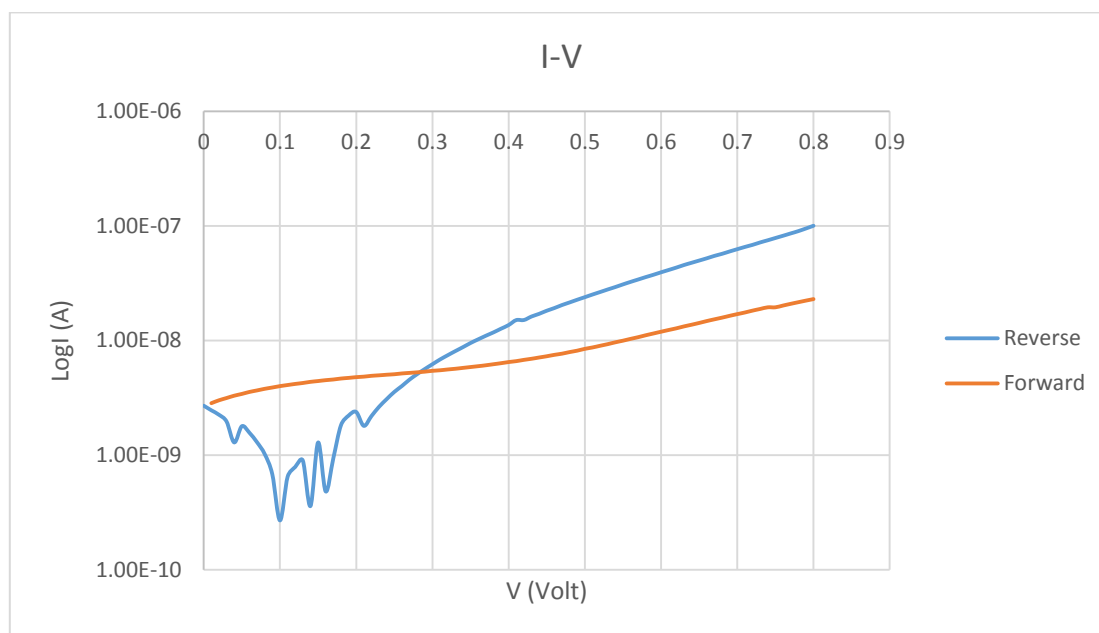
Οι χαρακτηριστικές  $I - V$  σχεδιάστηκαν σε ημιλογαριθμική κλίμακα για να γίνουν εμφανείς οι περιοχές που το ρεύμα είναι εκθετική συνάρτηση της τάσης.

### 10.2.2.1 Μετρήσεις Στο Σκοτάδι

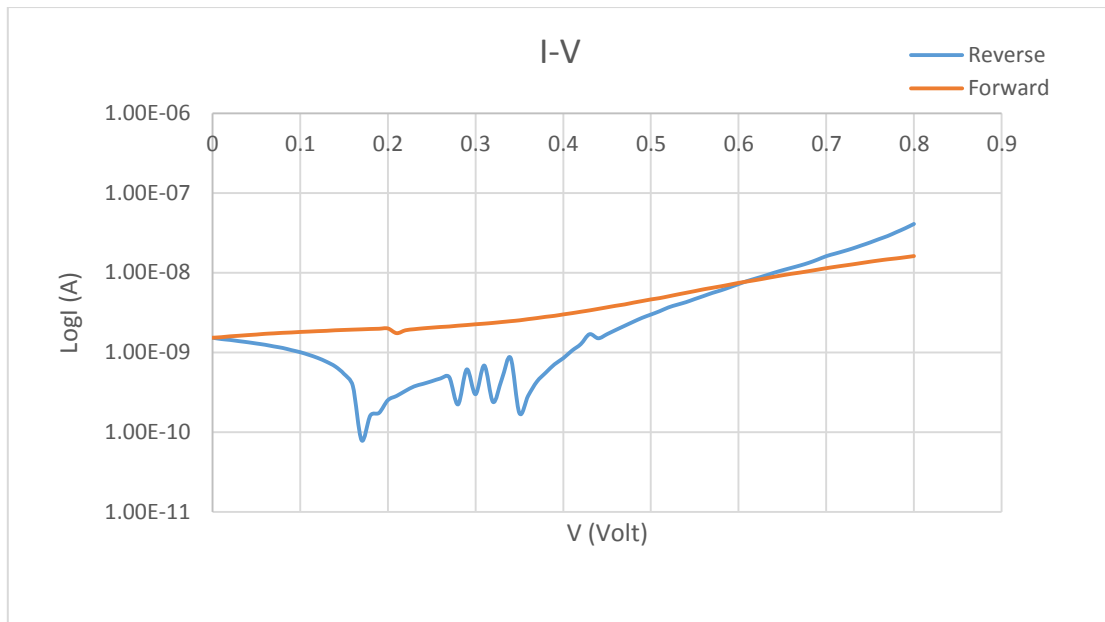
- Δοκίμιο 1 (2Z-1:16-4) – Σχήμα 10.2

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από  $-0,80\text{ V}$  μέχρι  $0,80\text{ V}$  με βήμα  $0,01\text{ V}$ .

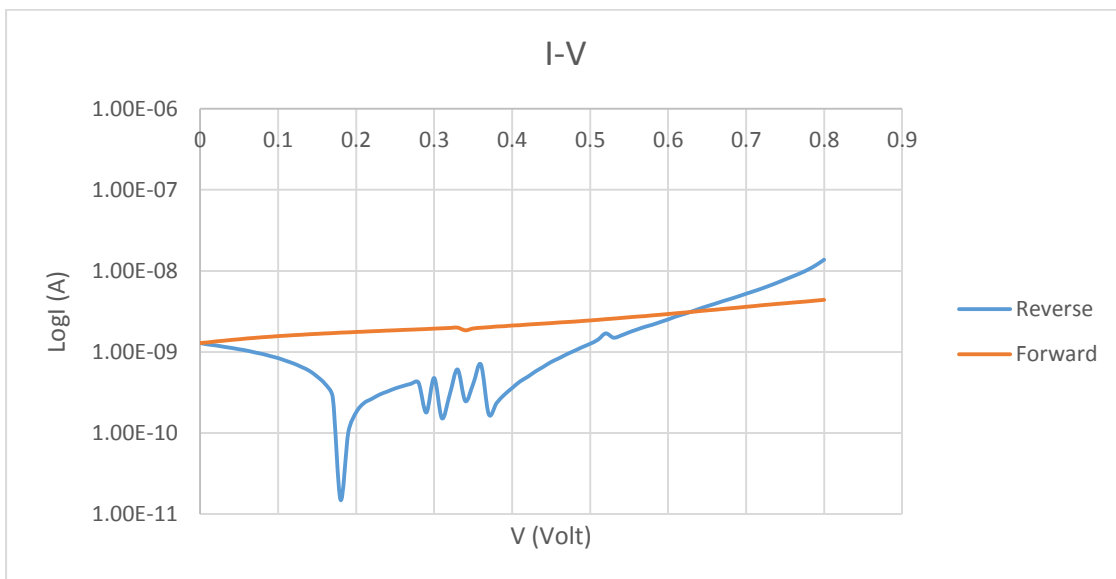
Στην παρακάτω μέτρηση είναι εμφανής η ανόρθωση. Η «βύθιση» στα διαγράμματα (β) και (γ) γίνεται σε μεγαλύτερη τάση σε σχέση με το διάγραμμα (α). Τα διαγράμματα (α), (β), (γ) εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά και αυτό δηλώνει ότι το υλικό είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στην επιφάνεια του νικελίου.



(α)



(β)



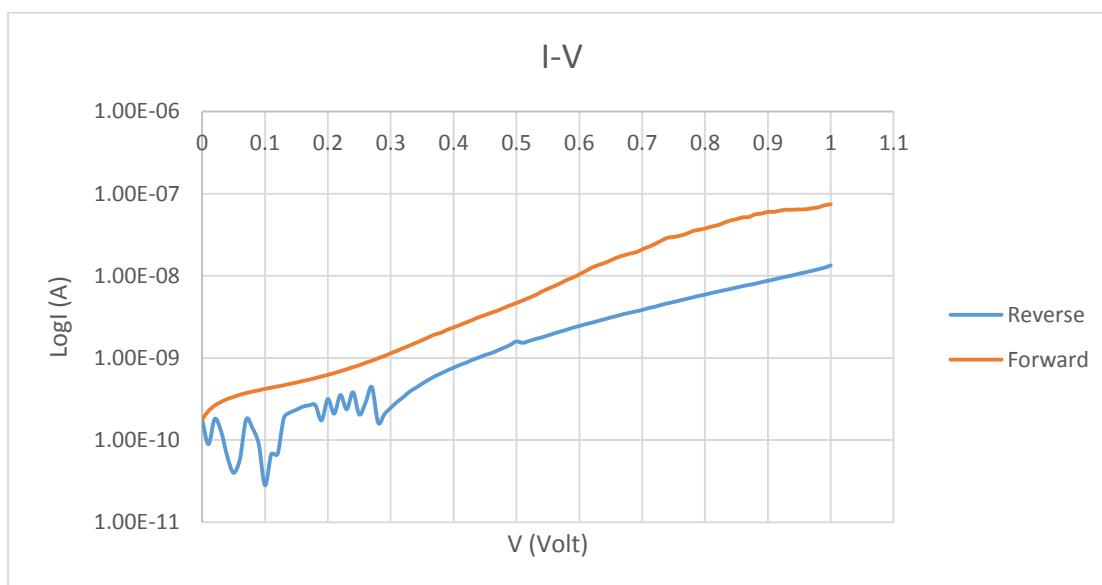
(γ)

**Σχήμα 10.2.** Διαγράμματα I-V του υλικού 2Z-1:16-4

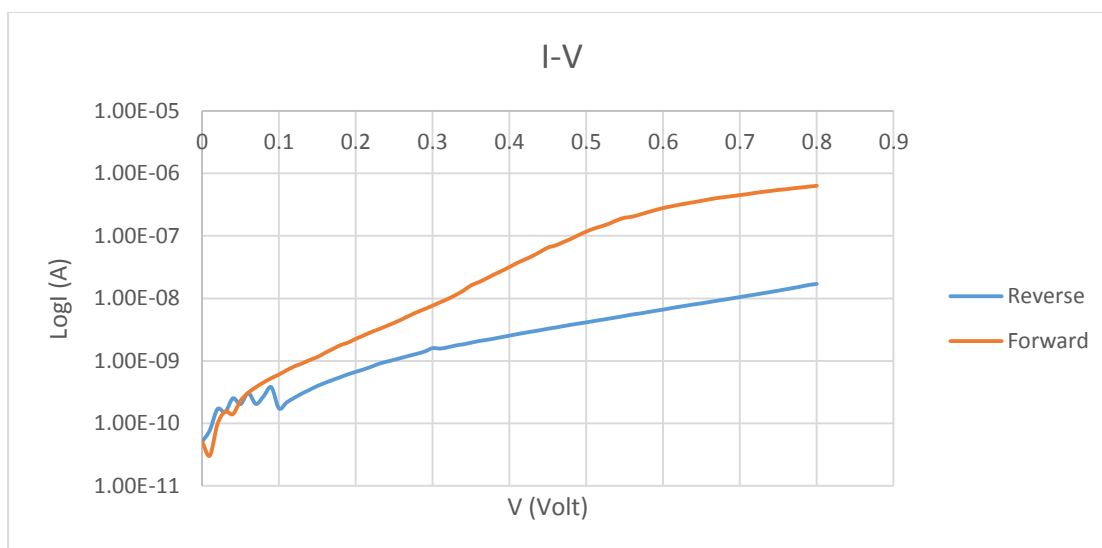
• **Δοκίμιο 2 (5Z-1:8) – Σχήμα 10.3**

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -0,80 V μέχρι 0,80 V με βήμα 0,01V για τα διαγράμματα (β) και (γ) ενώ για το διάγραμμα (α) από -1 μέχρι +1 με βήμα 0,01V.

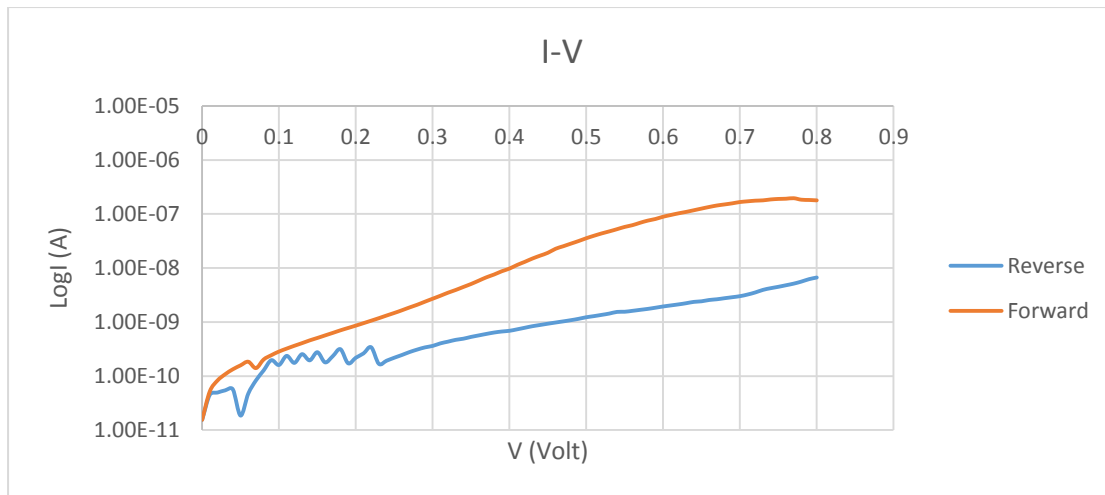
Στην παρακάτω μέτρηση εμφανίζεται μια «φτωχή» ανόρθωση. Τα διαγράμματα (α), (β), (γ) εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά και αυτό δηλώνει ότι το υλικό είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στην επιφάνεια του νικελίου. Να σημειώσουμε, ότι το  $\log I$  μεταξύ των ρευμάτων της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης δεν παρουσιάζει διαφορά παραπάνω από 2 τάξεις μεγέθους.



(α)



(β)



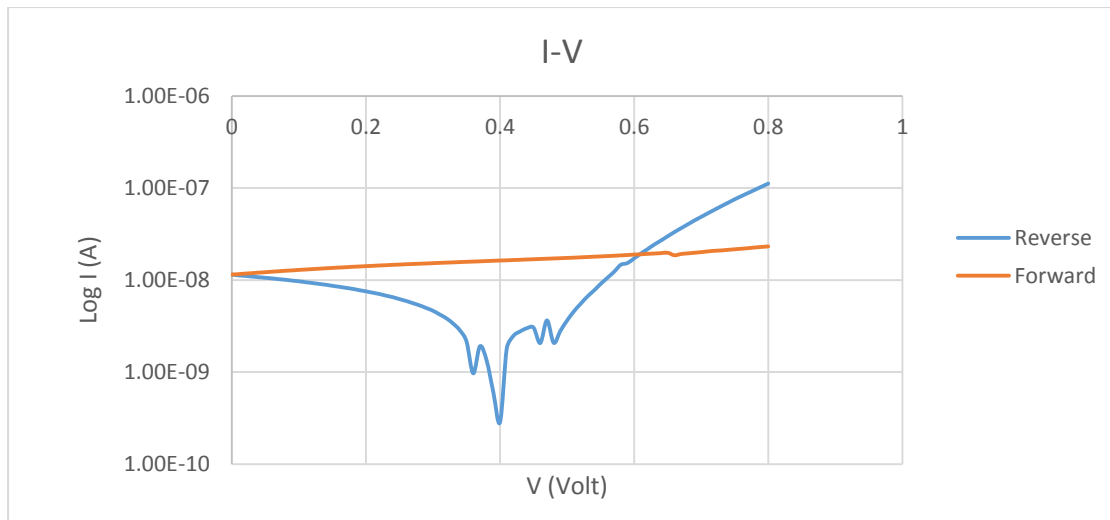
(γ)

**Εικόνα 10.3.** Διαγράμματα I-V του υλικού 5Z-1:8-7

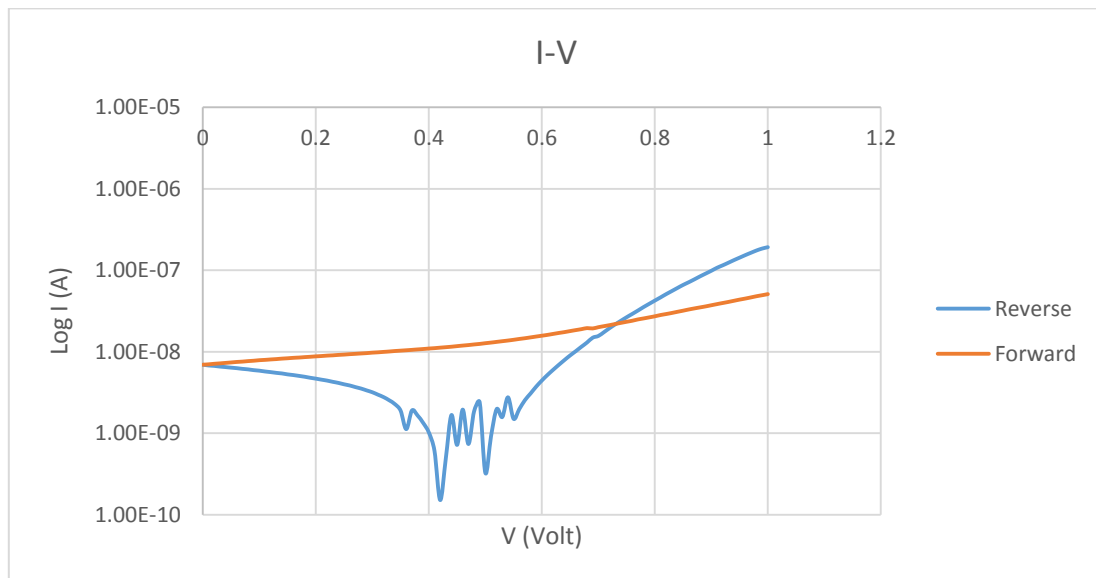
- **Δοκίμιο 3 (9Z-1:8-4) – Σχήμα 10.4**

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -0,80 V μέχρι 0,80 V με βήμα 0,01V για το διάγραμμα (α) ενώ για το διάγραμμα (β) από -1 μέχρι +1 με βήμα 0,01V.

Στην παρακάτω μέτρηση είναι εμφανής η ανόρθωση. Η «βύθιση» και στα δυο διαγράμματα εμφανίζεται περίπου στην ίδια τιμή τάσης. Το υλικό παρουσιάζει μια ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια του νικελίου.



(α)



(β)

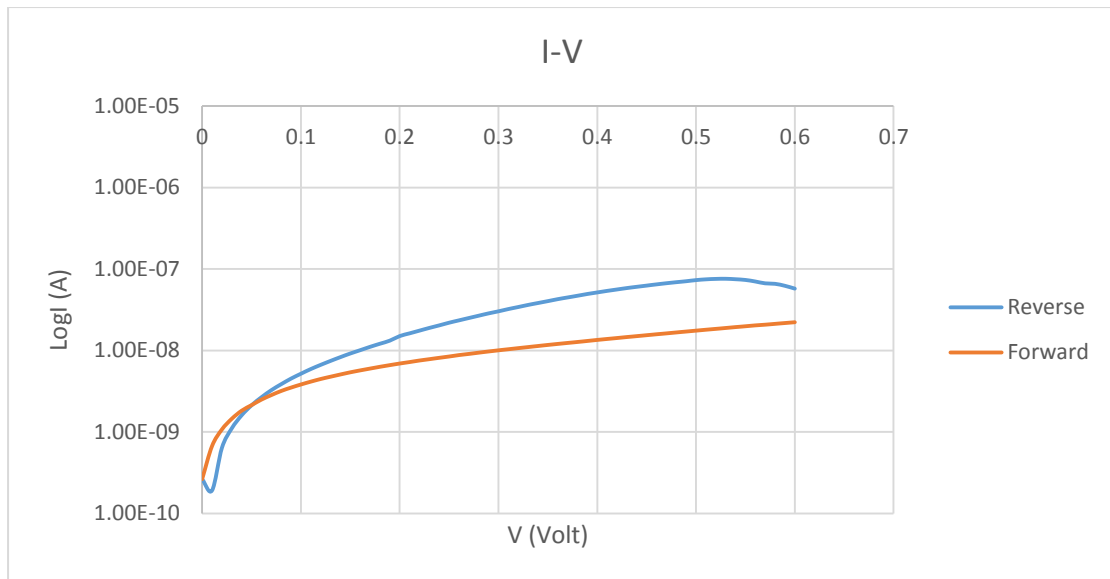
Σχήμα 10.4. Διαγράμματα I-V του υλικού 9Z-1:8-4

- **Δοκίμιο 4 (1M-1:5-24) – Σχήμα 10.5**

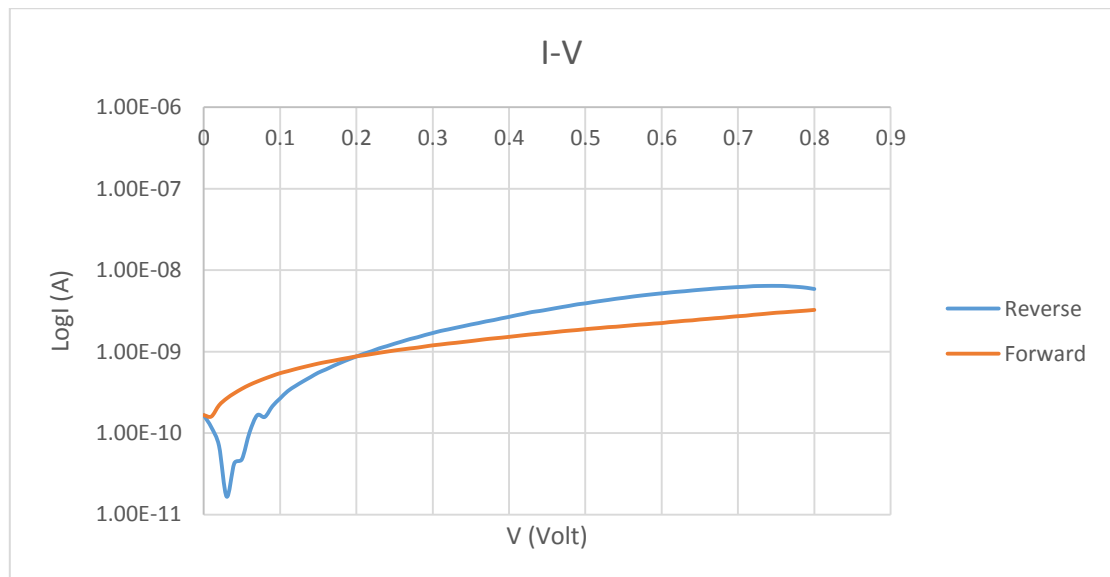
Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -0,60 V μέχρι 0,60 V με βήμα 0,01V για το διάγραμμα (α) ενώ για το διάγραμμα (β) από -0,80 V μέχρι 0,80 V με βήμα 0,01V.

Παρατηρώντας τα παρακάτω διαγράμματα συμπεραίνει κανείς πως το συγκεκριμένο υλικό τείνει να παρουσιάσει μια ημιαγώγιμη συμπεριφορά η οποία δεν είναι τόσο έντονη στο διάγραμμα (α) αφού απουσιάζει το «γόνατο».





(α)



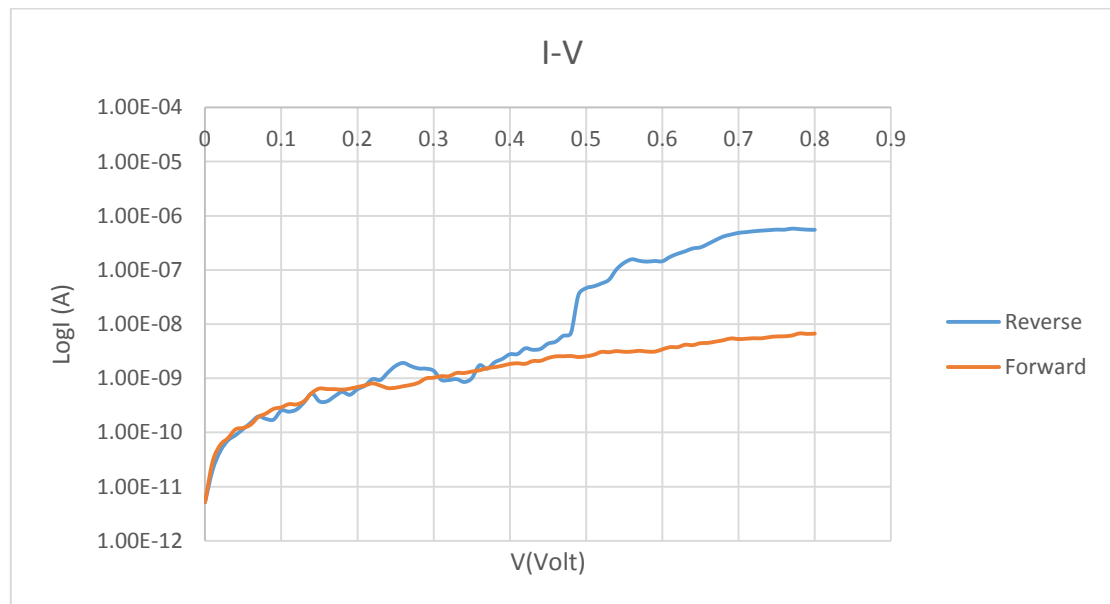
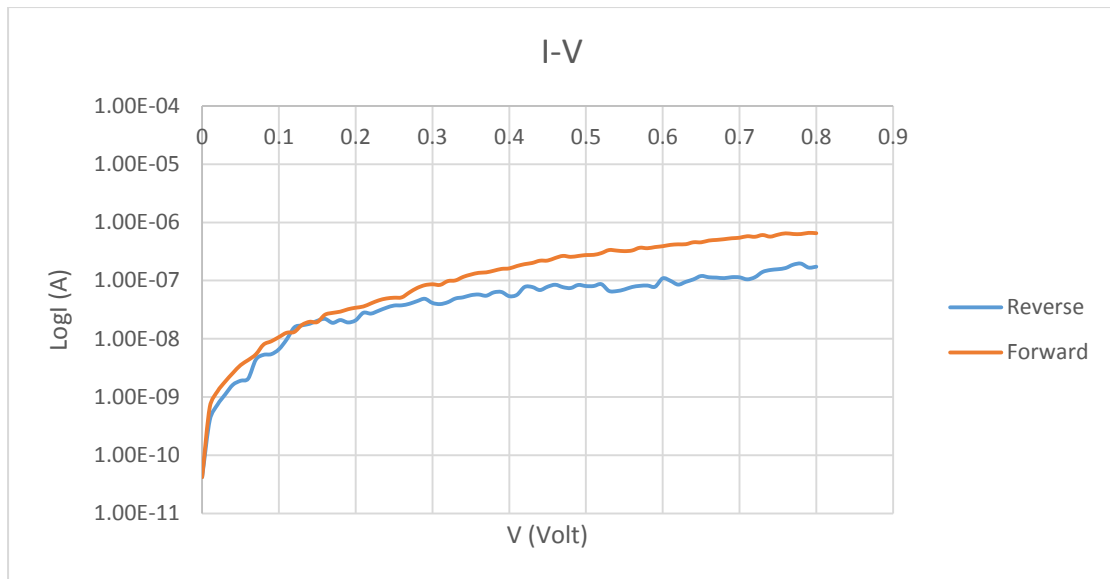
(β)

**Σχήμα 10.5.** Διαγράμματα I-V του υλικού 1M-1:5-24

- **Δοκίμιο 5 (SS-ZnO-5 (1)) – Σχήμα 10.6**

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -0,80 V μέχρι 0,80 V με βήμα 0,01V.

Στα παρακάτω διαγράμματα είναι εμφανής η αστάθεια στη συμπεριφορά που εμφανίζει το συγκεκριμένο υλικό.



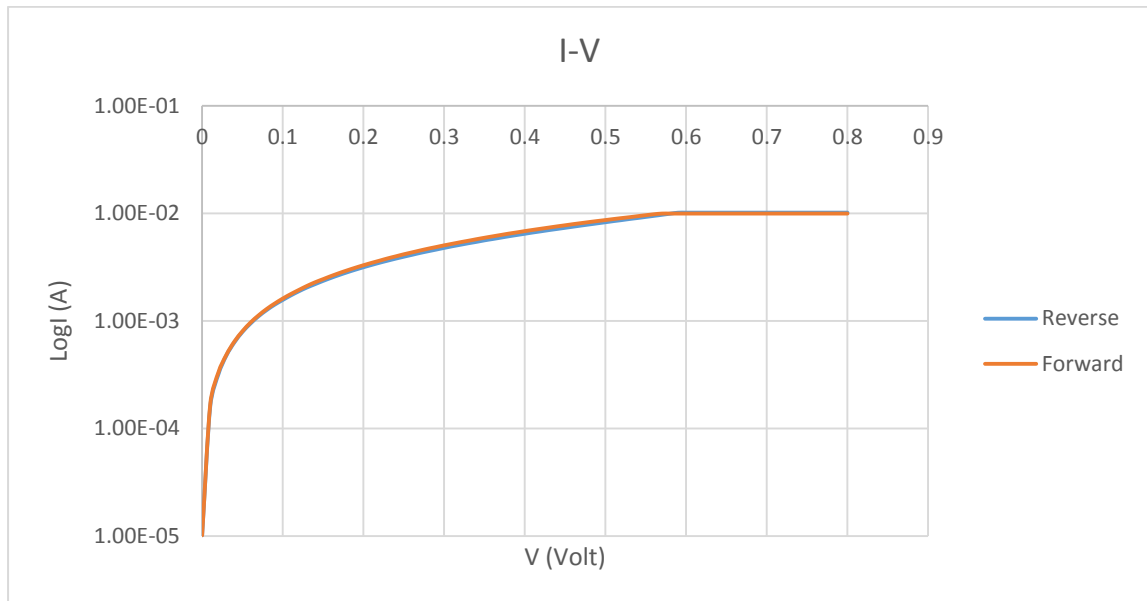
**Σχήμα 10.6.** Διαγράμματα I-V του υλικού SS-ZnO-5 (1)

- **Δοκίμιο 6 (SS-ZnO-16 (2)) – Σχήμα 10.7**

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -0,80 V μέχρι 0,80 V με βήμα 0,01V.

Στο παρακάτω διάγραμμα βλέπουμε ότι η επαφή παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά, τα ρεύματα της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης ταυτίζονται και μάλιστα είναι σχετικά υψηλότερα από άλλες μετρήσεις. Είναι πιθανό η ακίδα μέτρησης να έχει έρθει σε άμεση επαφή με το

υπόστρωμα και να δημιουργείται αγώγιμος δρόμος που παρακάμπτει το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού.



**Σχήμα 10.7.** Διάγραμμα I-V του υλικού SS-ZnO-16 (2)

### 10.2.2.2 Μετρήσεις Στο Σκοτάδι Και Στο Φως

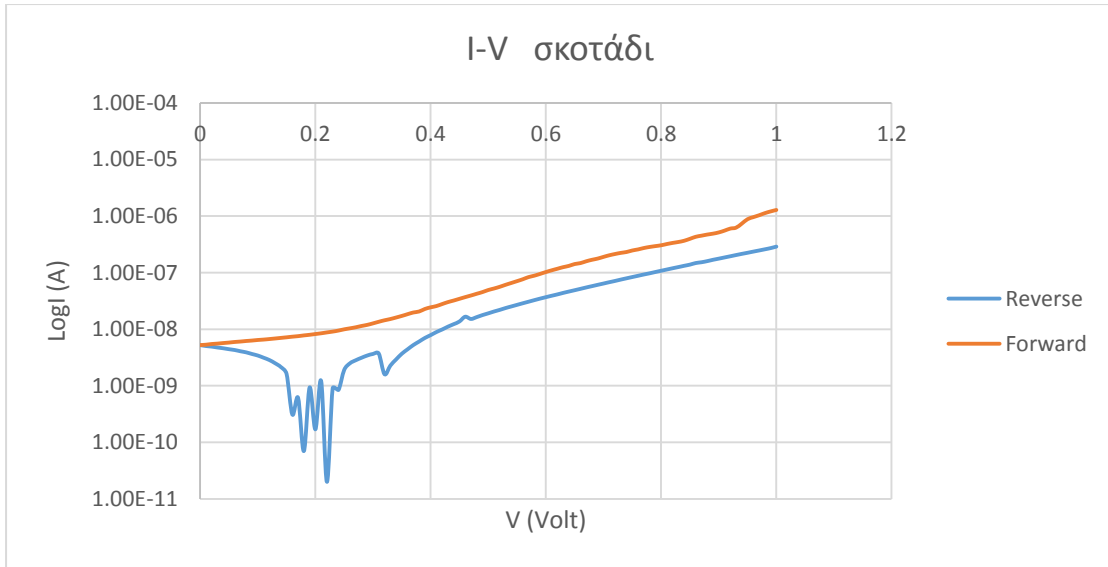
Να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις σε φως έγιναν με τον κλωβό Faraday ανοιχτό.

- **Δοκίμιο 1 (2Z-1:16-4) – Σχήμα 10.8**

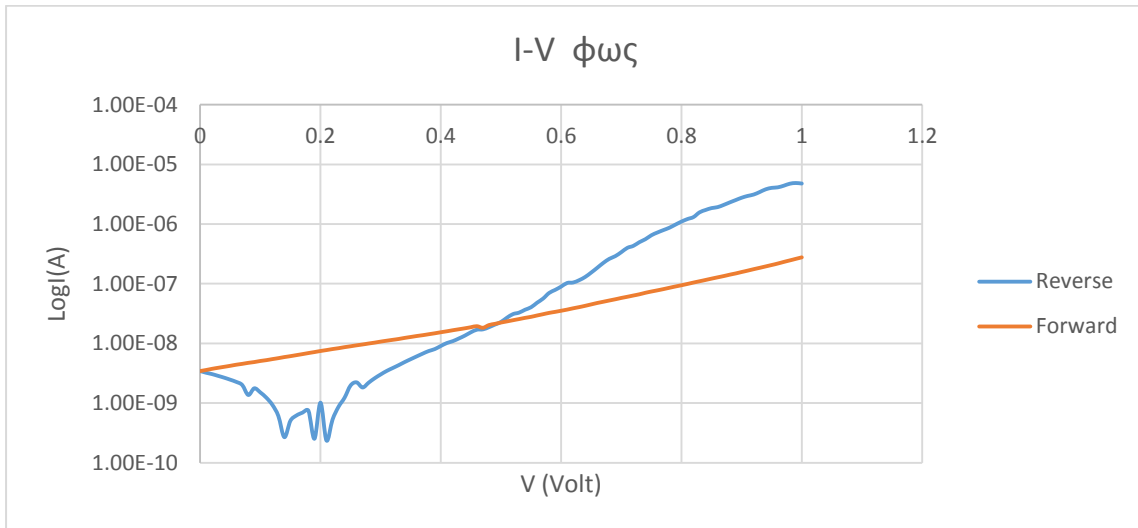
Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -1,00 V μέχρι 1,00 V με βήμα 0,01V.

Από το διάγραμμα (α) εύκολα συμπεραίνουμε ότι το δοκίμιο στο σκοτάδι παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά, αν και η διαφορά των ρευμάτων ορθής και ανάστροφης πόλωσης δεν ξεπερνά τη μία τάξη μεγέθους, πράγμα το οποίο μας δηλώνει ότι η συμπεριφορά του δεν αλλοιώθηκε από περιβαλλοντικές συνθήκες. Το «γόνατο» εμφανίζεται σε όλα τα διαγράμματα σε χαμηλή τάση.

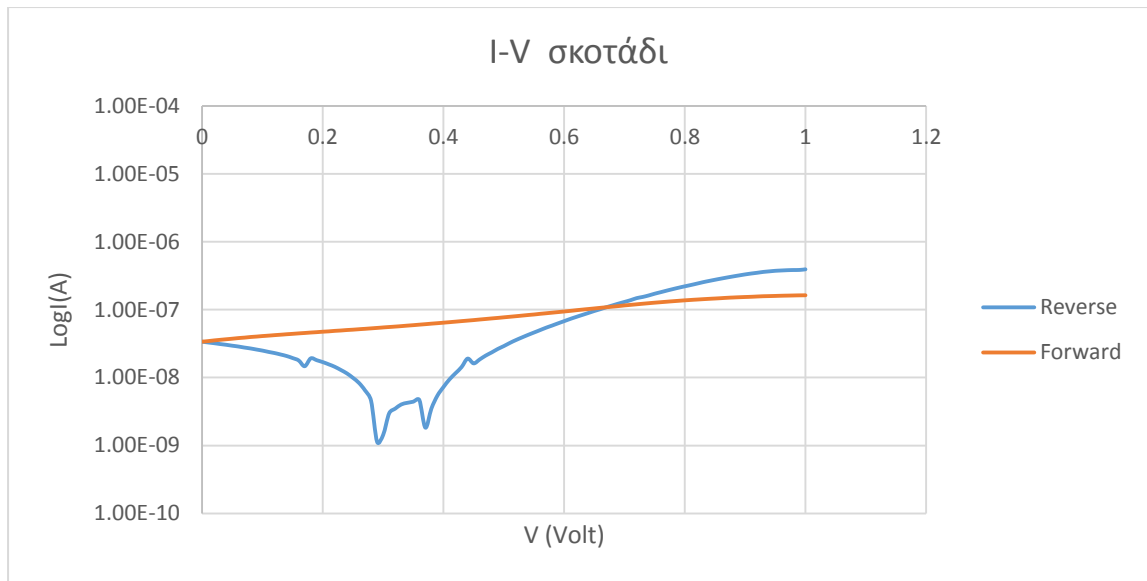
Παρατηρώντας τα διαγράμματα, αυτό που μπορεί να σημειωθεί είναι ότι το πιο πιθανό το συγκεκριμένο υλικό είναι να λειτουργεί ως μια μικρή μπαταρία και όχι σαν ένα υλικό φωτοευαίσθητο. Το συγκεκριμένο υλικό όταν πολωθεί εξωτερικά εμφανίζει μια επιπλέον τάση η οποία όμως οφείλεται σε ηλεκτρική διέγερση και όχι σε οπτική διέγερση. Επομένως το υλικό 2Z-1:16-4 δεν δείχνει να είναι φωτοευαίσθητο.



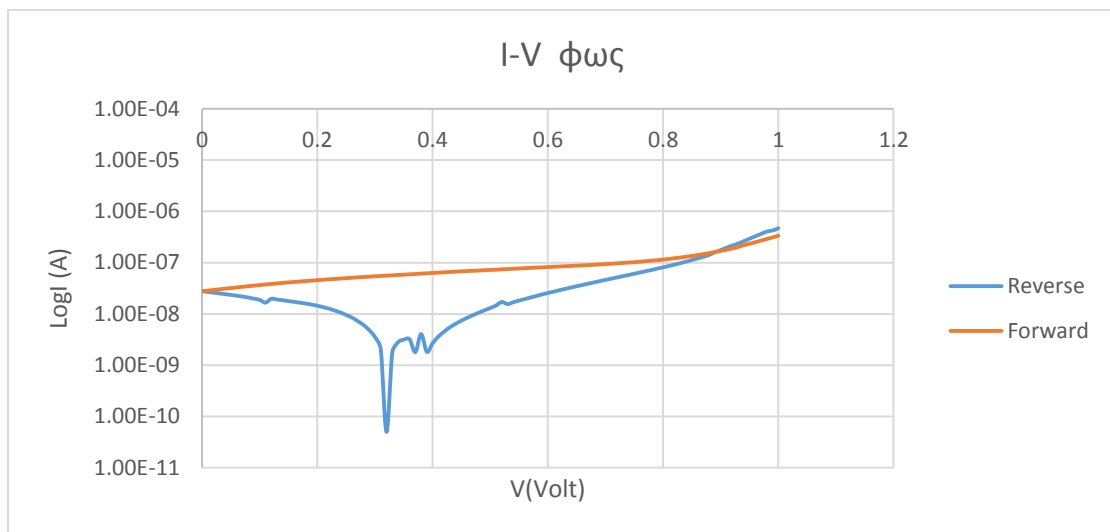
(α)



(β)



(γ)



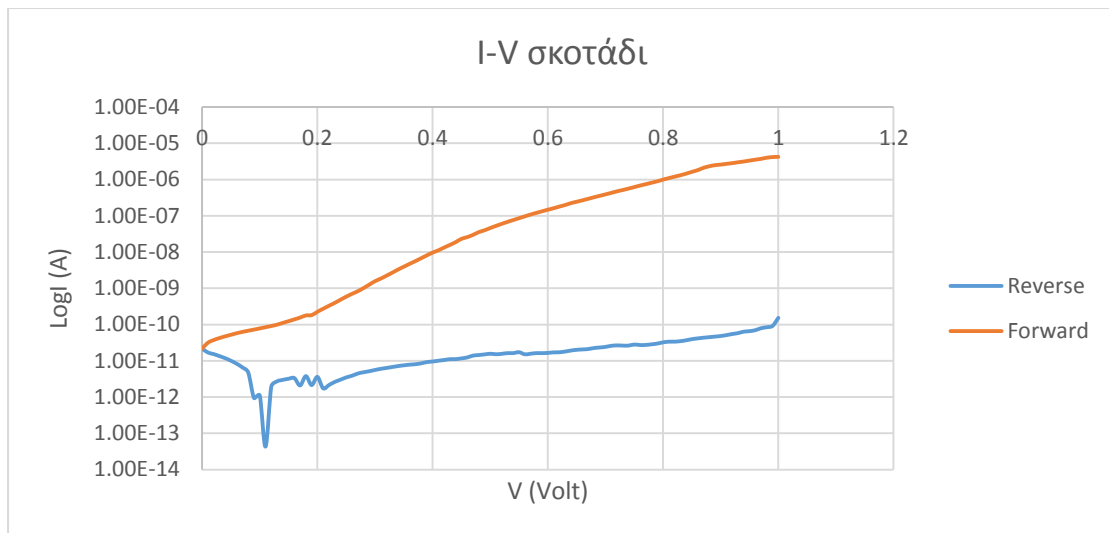
(δ)

**Σχήμα 10.8.** Διαγράμματα I-V του υλικού 2Z-1:16-4 (α), (γ) στο σκοτάδι και (β), (δ) στο φως

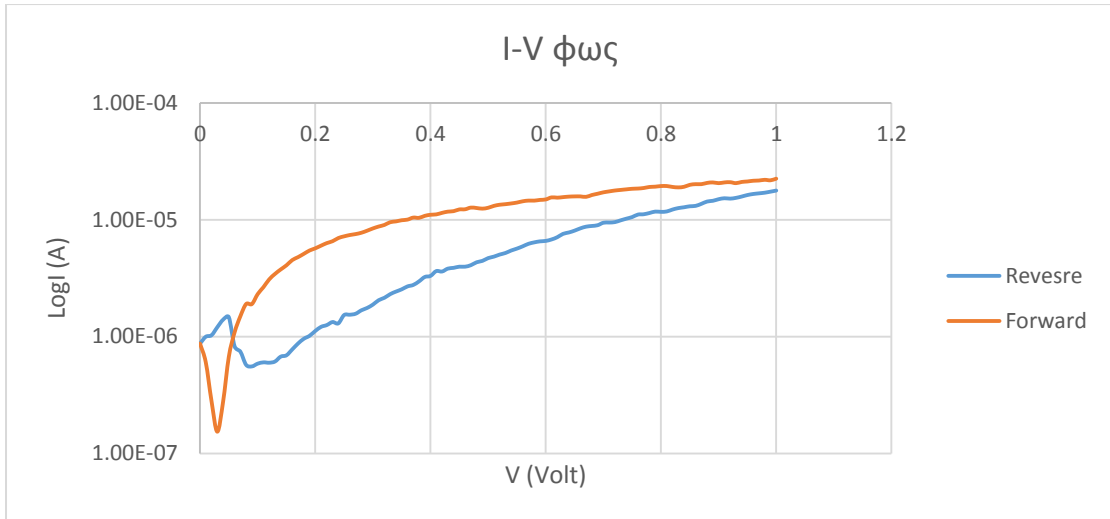
• **Δοκίμιο 5 (SS-ZnO-5 (1)) – Σχήμα 10.9**

Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του δοκιμίου μετρήθηκε η απόκρισή του σε τάσεις από -1,00 V μέχρι 1,00 V με βήμα 0,01V.

Από το διάγραμμα (α) εύκολα συμπεραίνουμε ότι το δοκίμιο στο σκοτάδι παρουσιάζει τέλεια ανορθωτική συμπεριφορά αφού η διαφορά των ρευμάτων ορθής και ανάστροφης πόλωσης ξεπερνά τις τέσσερις τάξεις μεγέθους. Προφανώς δεν υπάρχει ομοιομορφία στην απόθεση του υλικού στην πλάκα του ανοξειδωτου χάλυβα. Από το διάγραμμα (β), μέτρησης στο φως, συμπεραίνουμε ότι το υλικό δεν είναι φωτοευαίσθητο αφού η διαφορά ορθής και ανάστροφης πόλωσης δεν ξεπερνά ούτε τη μια τάξη μεγέθους.



(α)



(β)

**Σχήμα 10.9.** Διαγράμμα I-V του υλικού SS-ZnO-5 (1), (α) στο σκοτάδι και (β) στο φως



### 10.3. Συμπεράσματα

1. Στο σκοτάδι τα υλικά 2Z-1:16-4 και 9Z-1:8-4 (τα οποία αποτελούνται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών) με βάση την απόκριση τους στο διάγραμμα  $\text{Log}I - V$  κατά την ορθή και ανάστροφη πόλωση τους εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά, ενώ τα υλικά 5Z-1:8, 1M-1:5-24 και SS-ZnO-5, SS-ZnO-16 όχι.
2. Στο φως, τα υλικά 2Z-1:16-4 και SS-ZnO-5 εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά με τη συμπεριφορά τους στο σκοτάδι.
3. Η μορφολογία των υλικών δείχνει να επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους και έτσι τα υλικά που αποτελούνται κυρίως από πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’ δεν εμφανίζουν ίδια απόκριση με το υλικό που αποτελείται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών

---

# Κεφάλαιο 11

## ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

---

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρήχθησαν νανοϋλικά οξειδίου του ψευδαργύρου μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, τα οποία στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν με α) Περίθλαση ακτίνων X (XRD) και β) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

### Περίθλαση Ακτίνων X

- Με βάση τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν, το προϊόν που παράχθηκε ταυτοποιήθηκε ως ZnO. Μέσω των κορυφών διαπιστώνεται ότι το σύστημα κρυστάλλωσης είναι το εξαγωνικό μεγίστης πυκνότητας τύπου βουρτσίτη (wurtzite). Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας που υπολογίστηκαν σε κάθε περίπτωση για το εξαγωνικό σύστημα,  $a=3.2 \text{ \AA}$  και  $c=5.2 \text{ \AA}$ , είναι συγκρίσιμες με αυτές της βιβλιογραφίας.
- Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 45 nm, 24 nm, 21 nm και 18.1nm.

### Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

- Τα προϊόντα όπου παράχθηκαν από πρώτες ύλες  $\text{ZnCl}_2$  - NaOH παρουσία νερού και μικρής περιεκτικότητας πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) (2Z-1:16-4) αποτελούνται από καλοσχηματισμένες και ευδιάκριτες ράβδους, οι οποίες είναι συνενωμένες μεταξύ τους προς σχηματισμό «λουλουδιών».
- Τα προϊόντα όπου παράχθηκαν από  $\text{ZnCl}_2$  - NaOH παρουσία νερού και αιθανόλης καθώς και μικρής περιεκτικότητας πολυαιθυλενογλυκόλης (5Z-1:8-7) αποτελούνται από πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, οι οποίες είναι συνενωμένες μεταξύ τους διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’
- Η χρήση νερού ως διαλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις διαστάσεις των ράβδων. Η μείωσή του με ταυτόχρονη προσθήκη

αιθανόλης οδηγεί σε λεπτότερες ράβδους/whiskers συνενωμένες σε σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’

- Το προϊόν που παράχθηκε από πρώτες ύλες  $ZnC_4H_6O_6-NaOH$  απουσία νερού και παρουσία μεθανόλης (1M-1:5-24) είναι υπό μορφή ογκωδών συσσωματωμάτων, περιέχει ελάχιστες ράβδους, οι οποίες είναι είτε μεμονωμένες ή έχουν συνενωθεί σχηματίζοντας ‘λουλούδια’
- Στην επιφάνεια του ανοξειδωτού χάλυβα έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες ράβδοι, είτε μεμονωμένες, είτε ενωμένες σε σχηματισμούς ‘λουλουδιών’. Επίσης, διακρίνονται και κόκκοι επικαλυμμένοι από ράβδους. Η όλη επικάλυψη στον ανοξειδωτο χάλυβα δεν χαρακτηρίζεται ομοιόμορφη και οι ράβδοι δεν είναι προσανατολισμένες

#### Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ακτινοβολίας

- Η εμφάνιση της απότομης excitonic κορυφής σε όλα αυτά τα δείγματα, δείχνει την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα των νανοδομών ZnO.
- Τα φάσματα απορρόφησης UV των νανοδομών δείχνουν ισχυρή κορυφή απορρόφησης με υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (hypochromic shift, blue shift) διότι η απορρόφηση μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (προς την πλευρά του μπλε χρώματος). Επειδή προκαλείται μείωση της έντασης μιας απορρόφησης έχουμε υποχρωμικό φαινόμενο (hypochromic effect).
- Η διάμετρος D των σωματιδίων που υπολογίστηκαν για τις περιπτώσεις 2Z-1:16-4, 5Z-1:8-7, 9Z-1:8-4 και 1M-1:5-24 είναι αντίστοιχα 22 nm, 20 nm, 22 nm και 20 nm.

Συγκρίνοντας τις διαστάσεις των υλικών ZnO που υπολογίστηκαν από τα ακτινοδιαγράμματα ακτίνων X μέσω της εξίσωσης Debye-Scherrer και από τα φάσματα της απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας μέσω της εξίσωσης Meulenkamp, παρατηρείται ότι οι δύο μέθοδοι συμφωνούν εμφανίζοντας συγκρίσιμες τιμές για αντίστοιχα υλικά.

#### Ηλεκτρικές Ιδιότητες

- Στο σκοτάδι τα υλικά 2Z-1:16-4 και 9Z-1:8-4 (τα οποία αποτελούνται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών) με βάση την απόκριση τους στο διάγραμμα LogI – V κατά την ορθή και ανάστροφη πόλωση τους εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά, ενώ τα υλικά 5Z-1:8, 1M-1:5-24 και SS-ZnO-5, SS-ZnO-16 όχι.
- Στο φως, τα υλικά 2Z-1:16-4 και SS-ZnO-5 εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά με τη συμπεριφορά τους στο σκοτάδι.
- Η μορφολογία των υλικών δείχνει να επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους και έτσι τα υλικά που αποτελούνται κυρίως αποτελούνται από πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’ δεν εμφανίζουν ίδια απόκριση με το υλικό που αποτελείται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών

Επομένως, συμπεραίνουμε ότι το υλικό ZnO 2Z-1:16-4 που εμφάνισε την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητές του, δεν είναι φωτοευαίσθητο αφού η διαφορά ορθής και ανάστροφης πόλωσης στο φως δεν εμφανίζει μεγάλη διαφορά τάξη μεγέθους και για το λόγο αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ως ημιαγωγός τύπου p στα φωτοβολταϊκά κελία. Εμφανίζει όμως συμπεριφορά μπαταρίας όταν πολωθεί εξωτερικά (με ηλεκτρική διέγερση).

Η μορφολογία των υλικών δείχνει να επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους και έτσι τα υλικά που αποτελούνται κυρίως από πολύ λεπτές ράβδους / whiskers, διαμορφώνοντας μη διακριτούς σχηματισμούς ή σχηματισμούς ‘αχινών – κουβαριών’ δεν εμφανίζουν ίδια απόκριση με το υλικό που αποτελείται από ράβδους συνενωμένες σε σχηματισμούς λουλουδιών

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας προτείνονται τα εξής :

- Παραγωγή οξειδίου του ψευδαργύρου με μορφολογία μεμονομένων ράβδων σε νανοκλίμακα και μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του
- Σχεδιασμός της επιθυμητής μορφολογίας του τελικού προϊόντος με τον έλεγχο της αναλογίας των α' υλών και των συνθηκών παραγωγής του
- Μελέτη της φωτοφωταύγειας (PL) των παραγόμενων προϊόντων που εμφανίζουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες

---

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

1. Α. Μοροπούλου, Π. Βασιλείου, Ι. Σιμιτζής, Λ. Ζουμπουλάκης, “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2010
2. [courseware.mech.ntua.gr/ml26012/mathimata/krystallografia.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml26012/mathimata/krystallografia.pdf)
3. Κ.Αλεξόπουλος, Π.Βαρώτσος, “Φυσική Στερεάς Κατάστασης”, Εκδόσεις Σαββάλας, ΑΘΗΝΑ, 1995
4. Σ. Καλογεροπούλου, “ Τεχνολογία Υλικών –Κρυσταλλικές Δομές”, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, ΤΕΙ Πειραιά
5. Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών, Οδηγός Εργαστηρίων ΔΠΜΣ «Επιστήμη & Τεχνολογία Υλικών»
6. Δρ. Γ. Φούρλαρης , “Σημειώσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης” , Αθήνα 2010.
7. Μ.Κουή, Θ.Λυμπεροπούλου, “Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ”
8. Min Guo, Pengdiao, Shengmin Caib, “Journal Of Solid State Chemistry”, 178 (2005)
9. <http://hirc.ekt.gr/opencms/opencms/hirc/services/newsletter/inn4/keramika.htm>
10. <http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTHRIO/YLIKA/SHMEIWS EIS/3%20MHXANIKH%20SYMPERIFORA.w.pdf>
11. Α.Μοροπούλου, Δ.Υφαντής, Ι.Σιμιτζής, Λ.Ζουμπουλάκης, “Υλικά”, Εκδόσεις ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2006
12. Κ. Χαριτίδης, “Νανοδομές και Νανοϋλικά”, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ 2004

13. T. Kogure, Y. Bando, J. Electron Microsc. 47 (1993) 7903
14. C.H. Bates, W.B. White, R. Roy, Science 137 (1962) 993.
15. Zhiyong Fan, Jia G. Lu, "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and properties", University of California, Irvine, 2005
16. B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofman, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertam, J. Christen, A. Hoffman, M. Straburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina Phys. Stat. sol. (b) 241 (2004) 231.
17. D. I. Florescu, L. G. Mouroukh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys. 91 (2002) 890
18. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, (2005)
19. Wenjun Li, Er-Wei Shi, Yan-Qing Zheng, Zhi-Wen Yin, «Journal of Materials Science Letters 20», Shanghai, 2001, 1381 – 1383
20. Wenjun Li, Er-Wei Shi, Yan-Qing Zheng, Zhi-Wen Yin, «Journal of Materials Science Letters 20», Shanghai, 2001, 1381 – 1383
21. Γ. Τόμπρας, "Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική", Εκδόσεις Δίαυλος
22. <http://electronicslab.eu/el/theoria-ilektronikon/7-theoriahmiagogon.html>
23. <http://www.endergy.gr>

24. P. Si, X. Bian, H. Li and Y. Liu, *Materials Letters*, 57, 2003, p. 4079
25. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, Eric A. Meulenkamp, Philips Research Laboratories, WA 13, Prof. Holstlaan 4, 5656 AA Eindhoven, The Netherlands
26. D. Sun, H. J. Sue, and N. Miyatake, "Optical properties of ZnO quantum dots in epoxy with controlled dispersion," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 41, pp. 16002–16010, 2008.
27. The Effect of Solvents, Acetone, Water, and Ethanol, on the Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Microwave Phindile B. Khoza,<sup>1</sup> Makwena J. Moloto,<sup>2</sup> and Lucky M. Sikhwivhilu<sup>3</sup>
28. Synthesis of ZnO nanostructures by solvothermal method Shashidhara Bhat, Shrisha B. V. and K. Gopalakrishna Naik Department of Studies in Physics, Mangalore University, Mangalagangothri, India
29. Electrical Properties of ZnO/p-Si Heterojunction for Solar Cell Application F. Z. Bedia\*, A. Bedia, D. Kherbouche, B. Benyoucef URMER, Abou-Bakr Belkaid University, 13000, Tlemcen Algeria
30. Synthesis of ZnO Nanostructures by Hydrothermal Method Pantelitsa Georgiou, Konstantinos Kolokotronis and Johannis Simitzis, National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering
31. Κ.Δ. Χρυσικός, Υδροθερμική Μέθοδος Ανάπτυξης Νανοϋλικών ZnO με Σύστημα ZnCl<sub>2</sub>/NaOH και Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaOH και ο χαρακτηρισμός τους, Αθήνα 2010