



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO Nanoflowers) ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ
ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CdSe)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ Χ. ΜΑΝΔΡΑΚΗΣ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO Nanoflowers) ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ
ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CdSe)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ Χ. ΜΑΝΔΡΑΚΗΣ

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 17^η Μαΐου 2016

.....
Κ. Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Π. Βασιλείου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Γ. Ματσόπουλος
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2016

.....

Εμμανουήλ Χ. Μανδράκης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Εμμανουήλ Χ. Μανδράκης, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής, δίνοντάς μου έτσι την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα που με ενδιαφέρει πραγματικά. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την συνεχή υποστήριξη σε κάθε μου δυσκολία, την καθοδήγηση που μου παρείχε αλλά και το έντονο ενδιαφέρον για κάθε μου βήμα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Γεώργιο Γλένη για την συνεχή υποστήριξη και την υπομονή του, σε κάθε δυσκολία ή αδιέξοδο που έβρισκα, καθώς και για την καθοδήγησή του στις πειραματικές διαδικασίες.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Μαριάννα Αθανασοπούλου, διδάκτορας της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π., για την καθοδήγηση που μου παρείχε για την πειραματική διαδικασία ανάπτυξης του υλικού. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Δημήτριο Νιάρχο, ερευνητή του ερευνητικού κέντρου Ε.Κ.Ε.Φ.Ε., που μας παρείχε για χρήση το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου του καθώς και την Αλεξάνδρα Ιωαννίδου για την καθοδήγηση κατά την διάρκεια της χρήσης του.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Χρυσόστομο και Αγγελική, τα αδέρφια μου Αθανάσιο και Άγγελο, για την υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς επιστρώσεων οξειδίου του ψευδαργύρου σε υπόστρωμα σεληνιούχου καδμίου, με σκοπό να χαρακτηριστεί η συμπεριφορά του, ως ημιαγωγός. Αναμένουμε παρουσία φωτοβολταϊκού φαινομένου όπως επίσης και ανίχνευσης αερίων, όπου η τελευταία θα μπορούσε να υλοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φωτοβολταϊκά κελιά καθ' όλη την διάρκεια της ημέρας, εκμεταλλευόμενα τον άνεμο αερίων. Για τον σκοπό της διερεύνησης αυτής, αρχικά κατασκευάζονται δοκίμια με σεληνιούχο κάδμιο στην επιφάνειά τους, πάνω σε υπόστρωμα νικελίου με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής απόθεσης. Στην συνέχεια μελετώνται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των δοκιμών αυτών λαμβάνοντας μετρήσεις ρεύματος-τάσης με και χωρίς την παρουσία τεχνητού φωτισμού. Έπειτα μελετάται η δομή τους με την χρήση της δοκιμής X-Ray Diffraction, από όπου διαπιστώνεται και καθορίζεται η κρυσταλλική τους δομή και η χημική τους σύσταση. Τέλος γίνεται οπτική παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο εκτός από εικόνα παρέχει και πληροφορίες για την χημική σύσταση, πιο συγκεκριμένα σε σημεία εστίασης στην επιφάνεια. Ύστερα γίνεται απόθεση οξειδίου του ψευδαργύρου, διαλυμένο σε βουτανοδιόλη. Το οξύδιο του ψευδαργύρου έχει αναπτυχθεί με την μέθοδο της υδρόθερμης ανάπτυξης. Ακολουθούν μετρήσεις ρεύματος τάσης για μελέτη της ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς, όπως και δοκιμή XRD και SEM για μελέτη της δομής τους.

Λέξεις Κλειδιά:

Ημιαγωγοί, κρυσταλλικά υλικά, νανοϋλικά, νανοτεχνολογία, ηλεκτροχημική απόθεση, σεληνιούχο κάδμιο, λεπτά υμένα, χαρακτηρισμός υλικών, XRD, SEM, οξύδιο του ψευδαργύρου, nano-flowers, nano-thorns, απόθεση νανοϋλικών, ανίχνευση αερίων, φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δίοδος.

Abstract

In the present diploma thesis, the behavior of zinc oxide above cadmium selenite is being studied to be electrically characterized as a semiconductor. Photovoltaic and gas sensing behavior is being expected, while the latter could contribute on electrical energy generation from photovoltaic panels during the night, in the presence of wind. In the scope of this investigation, test subjects are developed with cadmium selenite on nickel substances. The development of cadmium selenite thin films is achieved with the method of electrochemical deposition. Electrical properties are then studied, with current – voltage measurements, both in the dark and in the presence of technical light. Then a study of their structural properties follows with the use of X-Ray Diffraction and SEM, where their chemical and lattice structure is being confirmed. Afterwards, deposition of zinc oxide, via butanethiol is being conducted. Zinc oxide is formed as nanoflowers hydrothermally grown. Similar tests are being conducted, more specifically, electrical study with current-voltage measurements and structural study with XRD and SEM tests.

Key words:

Semiconductors, crystal materials, nanomaterials, nanotechnology, electrochemical deposition, cadmium selenite, thin films, material characterization, XRD, SEM, zinc oxide, nano-flowers, nano-thorns, nanomaterial deposition, gas sensing, photovoltaic phenomenon, diode.

Περιεχόμενα

Μέρος 1 ^ο	8
Θεωρητικό Μέρος	8
Κεφάλαιο 1	9
Ημιαγώγιμες Νανοδομές.....	9
1.1 Κρυσταλλικοί Ημιαγωγοί	9
1.2 Νανοϋλικά.....	15
Κεφάλαιο 2	21
Ανάπτυξη Νανοϋλικών	21
2.1 Ηλεκτροαπόθεση νανοϋλικών	22
2.2 Υδροθερμική Ανάπτυξη	23
Κεφάλαιο 3	24
Πειραματικός χαρακτηρισμός των υλικών	24
3.1 XRD (X-Ray Diffraction)	25
3.2 SEM	27
3.3 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Ρεύματος-Τάσης (I-V)	30
Κεφάλαιο 4	33
Χρήσεις CdSe και ZnO Nanoflowers	33
4.1 Χρήσεις CdSe.....	33
4.2 Χρήσεις και εφαρμογές ZnO nanoflowers	33
Μέρος 2 ^ο	34
Πειραματικό Μέρος.....	34
Κεφάλαιο 5	35
Ανάπτυξη των υλικών	35
5.1 CdSe quantum dots.....	35
5.2 Ανάπτυξη επιστρώσεων CdSe (με ηλεκτροαπόθεση)	35
5.3 Ανάπτυξη ZnO Nanoflowers.....	37
5.4 Απόθεση ZnO Nanoflowers σε υπόστρωμα CdSe	37
Κεφάλαιο 6	38
Πειραματικός χαρακτηρισμός των υλικών	38
6.1 XRD (X-Ray Diffraction)	38

6.2 SEM (Scanning electron microscopy)	44
6.3 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V).....	68
Παράρτημα Α Χρήσιμοι Πίνακες.....	81
Α.1 Περιοδικός Πίνακας Στοιχείων	82
Βιβλιογραφία.....	83

Μέρος 1^ο

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1

Ημιαγώγιμες Νανοδομές

1.1 Κρυσταλλικοί Ημιαγωγοί

1.1.1 Βασικές έννοιες για την μελέτη Κρυσταλλικών Υλικών

Τα στερεά υλικά διακρίνονται σε κρυσταλλικά και άμορφα. Κρυσταλλικά καλούνται τα υλικά που αποτελούνται από ομοιόμορφη στον όγκο τους, επανάληψη βασικών μονάδων, τις στοιχειώδεις κυψελίδες. Αυτό φυσικά αφορά τα ιδανικά κρυσταλλικά υλικά, στην πραγματικότητα, υπάρχουν ατέλειες. Άμορφα είναι τα υλικά στα οποία οι μονάδες που τα αποτελούν έχουν τυχαίες θέσεις στον χώρο, ενώ δεν είναι όμοιες και προκύπτουν συνήθως κατά την μετάβαση του υλικού από την υγρή στην στέρεα κατάσταση. [1]

Οι στοιχειώδεις κυψελίδες από τις οποίες σχηματίζονται οι κρύσταλλοι, είναι 14 σύμφωνα με τον Bravais, παρουσιάζονται στην εικόνα 1.1.1.1 και καλούνται πλέγματα Bravais. Πολλές φορές εμφανίζονται στοιχειώδεις κυψελίδες διαφορετικές όμως προκύπτουν από συνδυασμό των παραπάνω. Στην εικόνα 1.1.1.2 παρουσιάζονται οι στοιχειώδεις κυψελίδες που συνιστούν τους περισσότερους ημιαγώγιμους κρυστάλλους. Οι συνηθέστεροι ημιαγωγοί έχουν κρυσταλλική δομή αδάμαντος ή Zincblende που ανήκουν στην τετράεδρη φάση. Ο δεσμός μεταξύ του κάθε ατόμου που συνιστά τον κρύσταλλο είναι ομοιοπολικός και συμβαίνει μεταξύ ηλεκτρονίων με αντίθετο spin. Σε σύγκριση με τα πλέγματα Bravais, οι παραπάνω στοιχειώδεις κυψελίδες μπορούν να θεωρηθούν FCC, δηλαδή εδροκεντρωμένες. Η κάθε στοιχειώδης κυψελίδα για την περιγραφή της χρειάζεται την πλεγματική παράμετρο a , που είναι το μήκος της ακμής της, το πλήθος των πλεγματικών σημείων N_T που υπολογίζεται από την εξίσωση 1.1.1.1, και τους δείκτες Bravais, που δίνονται στην μορφή (hkl) και υπολογίζονται από την θέση των ατόμων που αποτελούν την στοιχειώδη κυψελίδα στο καρτεσιανό σύστημα αξόνων. Χρησιμοποιούνται επίσης και οι δείκτες παράλληλων επιπέδων $\{hkl\}$, κάποια σημαντικά πλέγματα παρουσιάζονται στην εικόνα 1.1.1.3, για καλύτερη κατανόηση της χρήσης αυτών των δεικτών. [2]

$$N_T = N_l + \frac{N_r}{2} + \frac{N_c}{8}$$

ΕΞΙΣΩΣΗ 1.1.1.1

όπου: N_l : τα σημεία στο κέντρο της στοιχειώδους κυψελίδας

N_r : τα σημεία στις έδρες της στοιχειώδους κυψελίδας

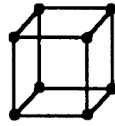
N_c : τα σημεία στις γωνίες της στοιχειώδους κυψελίδας

Η κρυσταλλική δομή μπορεί να προσδιοριστεί με την δοκιμή περίθλασης ακτίνων X (XRD X Ray Diffraction), προσδιορίζοντας με αυτήν την δοκιμή τόσο τα στοιχεία που αποτελούν το υλικό, από την χαρακτηριστική τιμή K_{α} που λαμβάνουν οι ακτίνες, όσο και την κρυσταλλική δομή του. Αυτό γίνεται με μία σειρά περίπλοκων πράξεων, βέβαια πλέον προγράμματα υπολογιστών έχουν κάνει την διαδικασία ιδιαίτερα απλή. [1]

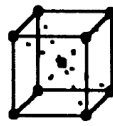
CUBIC

$$a = b = c$$

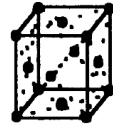
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$$



simple



body-centered

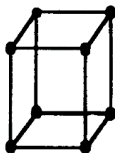


face-centered

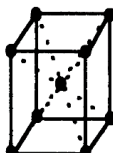
TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$$



simple

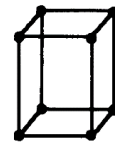


body-centered

ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

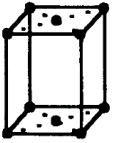
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$$



simple



body-centered



end-centered



face-centered

RHOMBOHEDRAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ} < 120^{\circ}$$



HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^{\circ}$$

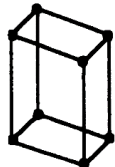
$$\gamma = 120^{\circ}$$



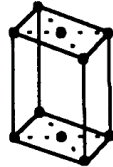
MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$$



simple

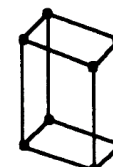


end-centered

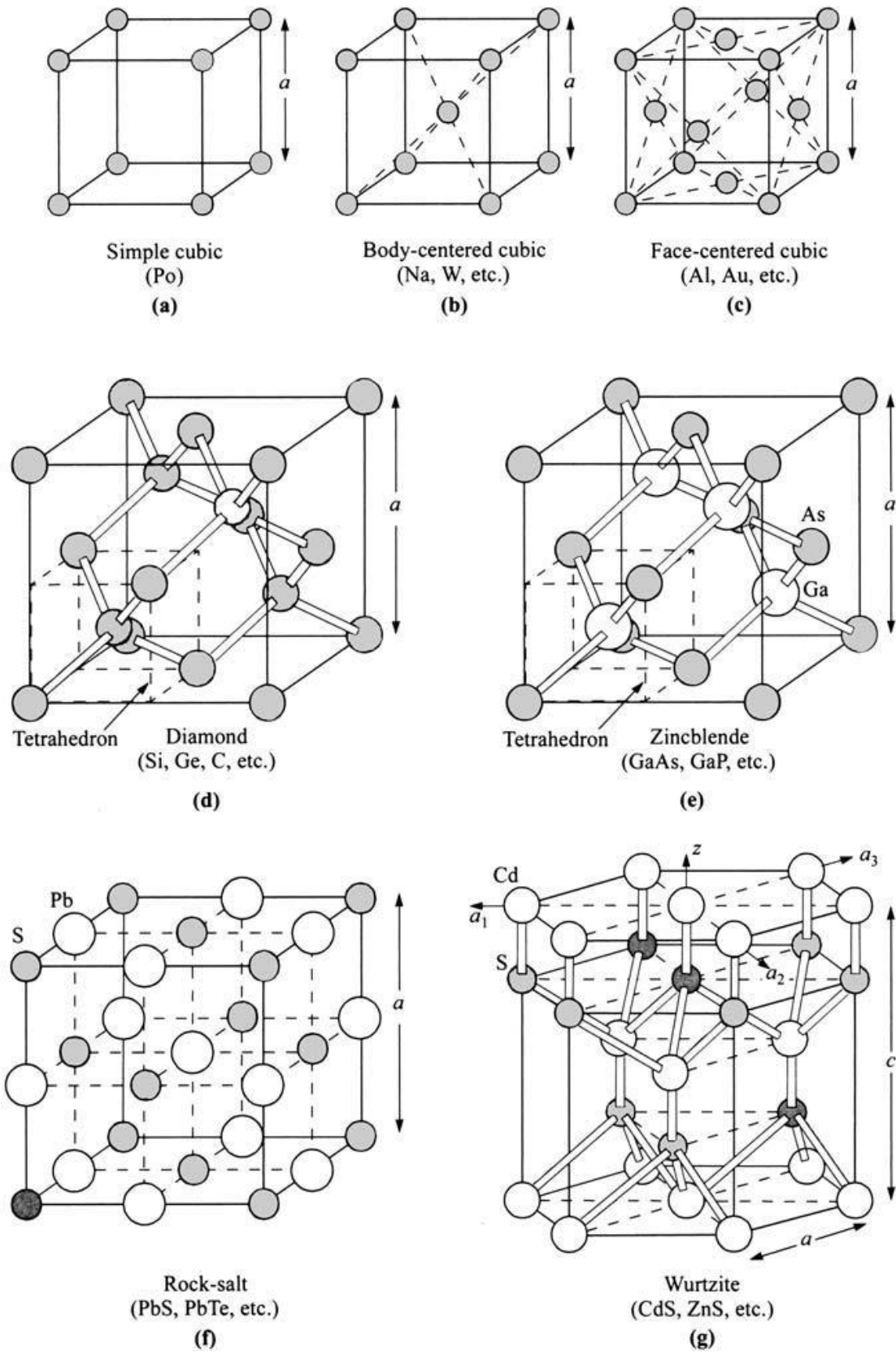
TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

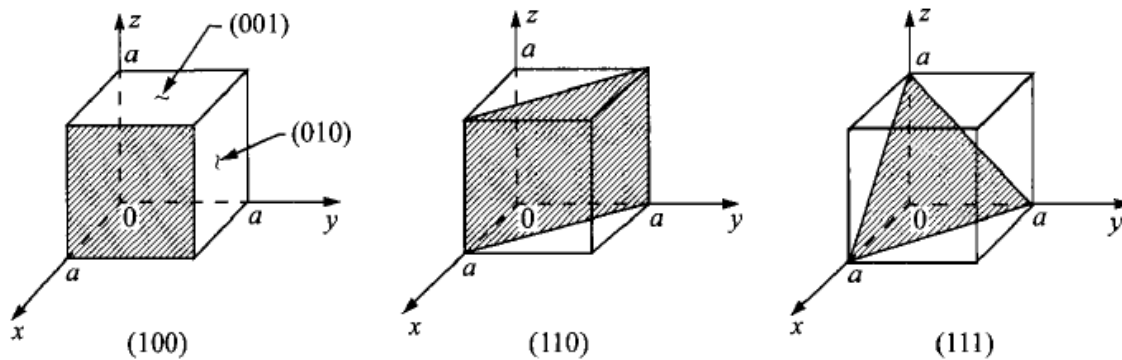
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$



ΕΙΚΟΝΑ 1.1.1.1 ΠΛΕΓΜΑΤΑ BRAVAIS



ΕΙΚΟΝΑ 1.1.1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΕΙΣ ΚΥΦΕΛΙΔΕΣ ΠΟΥ ΣΥΝΑΝΤΩΝΤΑΙ ΣΤΟΥΣ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ



ΕΙΚΟΝΑ 1.1.1.3 ΔΕΙΚΤΕΣ ΗΚΛ ΤΩΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ

Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι το Si (Πυρίτιο) και το GaAs (Αρσενιούχο Γάλλιο). Το Si λόγω αφθονίας ενώ το GaAs λόγω άμεσου ενεργειακού διακένου, ιδιότητας εξαιρετικά χρήσιμη για οπτικές εφαρμογές. Κρύσταλλοι που αποτελούνται από ένα χημικό στοιχείο σχηματίζουν δομή αδάμαντος συχνότερα ενώ κρύσταλλοι που αποτελούνται από χημικές ενώσεις III-V (αναφέρονται στις ομάδες του περιοδικού πίνακα), όπως στην περίπτωση του GaAs σχηματίζουν δομή Zincblende τις περισσότερες φορές. Βέβαια άλλες περιπτώσεις III-V ενώσεων, σχηματίζουν πλέγμα Wurtzite ή άλατος. [2]

1.1.2 Βασικές Έννοιες για την μελέτη Ημιαγωγών

Η έννοια της ημιαγωγιμότητας και η μελέτη των ημιαγωγών είναι αρκετά σύνθετα πεδία. Ένας σύντομος ορισμός είναι πως ημιαγωγίμα καλούνται τα υλικά που συμπεριφέρονται ως αγωγοί υπό ορισμένες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές αφορούν το περιβάλλον, θερμοκρασία πίεση, ηλεκτρική διέγερση, ακτινοβολία και άλλα. Όσον αφορά όμως το τι συμβαίνει στο υλικό και συμπεριφέρεται σαν αγωγός απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός εννοιών, όπως αυτής των ενεργειακών ζωνών των φορέων αγωγιμότητας. [1]

Φορείς που συμμετέχουν στην αγωγιμότητα, στις εφαρμογές που θα μελετηθούν, είναι το ηλεκτρόνιο και η οπή. Το ηλεκτρόνιο είναι το στοιχειώδες αρνητικό φορτίο. Η οπή είναι η απουσία του ηλεκτρονίου. Κάθε άτομο σε ηρεμία, για κάθε πρωτόνιο, που κατέχει θετικό φορτίο, φέρει και ένα ηλεκτρόνιο για ισορροπία του φορτίου. Στην περίπτωση που κάποιο ηλεκτρόνιο απουσιάζει περισσεύει θετικό φορτίο, αυτό του πρωτονίου του ατόμου, το οποίο φυσικά δεν μετακινείται, μετακινείται όμως η απουσία του ηλεκτρονίου σε διπλανά άτομα. Φυσικά η αγωγιμότητα των οπών έχει περισσότερες απώλειες και είναι πιο αργή. [1]

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις εξωτερικές στοιβάδες των ατόμων που συνιστούν ένα υλικό, συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμών, και στην αγωγιμότητα. Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμών δεν μπορούν να συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του υλικού και λέμε πως ενεργειακά ανήκουν στην ζώνη σθένους. Περιέχουν λιγότερη ενέργεια από τα ηλεκτρόνια που

μετακινούνται στην ύλη προσφέροντάς της αγωγιμότητα. Ενδιάμεσα υπάρχουν ενεργειακές στάθμες που είναι κενές, δηλαδή δεν καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια, που συνιστούν την ζώνη του ενεργειακού διακένου. Για την συμμετοχή ενός ηλεκτρονίου στην αγωγιμότητα του υλικού απαραίτητη είναι η μεταπήδηση στην ζώνη αγωγιμότητας και για να γίνει αυτό πρέπει να του προσφερθεί ενέργεια τουλάχιστον ίση με το πλάτος του ενεργειακού διακένου (εάν το ηλεκτρόνιο στο οποίο αναφερόμαστε βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης σθένους). Η διαδικασία που περιεγράφηκε απλά είναι οι συνθήκες κάτω από τις οποίες ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν αγωγός, στο επίπεδο του υλικού. Στο επίπεδο του περιβάλλοντος, είναι η συνθήκες που «πυροδοτούν» την διαδικασία αυτήν.

Οι θέσεις που καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια προσδιορίζονται με επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger από όπου προκύπτει η πιθανότητα παρουσίας ενός ηλεκτρονίου σε κάποια θέση. Στους ημιαγωγούς υπάρχει ένας χώρος που δεν προκύπτει λύση της εξίσωσης, οπότε η πιθανότητα είναι μηδενική. Πάνω και κάτω από αυτόν τον χώρο επιτρέπεται η παρουσία ηλεκτρονίων. Πάνω βρίσκεται η ζώνη αγωγιμότητας και κάτω η ζώνη σθένους. Η απόσταση από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας E_C μέχρι την κορυφή της ζώνης σθένους E_V , καλείται ενεργειακό διάκενο και συμβολίζεται με E_g . Το πλάτος του ενεργειακού διακένου αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για έναν ημιαγωγό, καθώς και εάν αυτό είναι άμεσο ή έμμεσο. Η ενέργεια που φέρει ένα ηλεκτρόνιο θεωρείται θετική από την θέση E_C προς τα πάνω ενώ αντίθετα, η ενέργεια που φέρει μια οπή θεωρείται θετική από την θέση E_V προς τα κάτω. [2] [1] Σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές το πλάτος του ενεργειακού διακένου συνδέεται με τις συχνότητες της ακτινοβολίας που είναι ικανό να απορροφήσει το στοιχείο. Το άμεσο ενεργειακό διάκενο είναι χρήσιμο για εφαρμογές εκπομπής ακτινοβολίας, πχ laser, ενώ το έμμεσο είναι χρήσιμο για απορρόφηση ακτινοβολίας. [1]

Για σωματίδια με ιδιοπεριστροφή $\frac{1}{2}$, όπως για παράδειγμα το ηλεκτρόνιο, η συνάρτηση κατανομής $F(E)$, δίνει την πιθανότητα ώστε η στάθμη ενέργειας E να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, και δίνεται από την σχέση:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad \text{ΕΞΙΣΩΣΗ 1.1.2.1}$$

k: σταθερά του Boltzmann

T: απόλυτη θερμοκρασία

Η παραπάνω σχέση καλείται συνάρτηση κατανομής Fermi – Dirac. Η παράμετρος κατανομής E_F καλείται στάθμη Fermi και αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη της οποίας η πιθανότητα να καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$. Εάν δεν υπάρχει τέτοια στάθμη όμως, ο ορισμός παραμένει σε ισχύ με την διαφορά πως καθορίζεται η υποθετική στάθμη Fermi ενώ η συνάρτηση $F(E)$ εξακολουθεί να ισχύει για την κατανομή των ενεργειακών σταθμών. [3]

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε αμιγείς ημιαγωγούς, και ημιαγωγούς προσμίξεων. Στους αμιγείς ημιαγωγούς, η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού διακένου E_G . Οι ημιαγωγοί προσμίξεων διακρίνονται σε ημιαγωγούς τύπου n και τύπου p. Οι ημιαγωγοί τύπου n έχουν φορείς πλειονότητας, φορείς ηλεκτρονίων, δηλαδή προσμίξεις με παραπάνω ηλεκτρόνια που προσφέρουν αγωγιμότητα. Στους ημιαγωγούς τύπου p, η στάθμη Fermi έχει μετακινηθεί και είναι πιο κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας. Οι ημιαγωγοί τύπου p έχουν φορείς πλειονότητας τις οπές. Σε αυτήν την περίπτωση η στάθμη Fermi βρίσκεται πιο κοντά στην ζώνη σθένους.

1.1.3 Χρήσεις Ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί έχουν φέρει την επανάσταση στην σύγχρονη ηλεκτρονική και κατ' επέκταση σε πολλές επιστήμες. Αυτό όμως έγινε τον περασμένο αιώνα και οι απαιτήσεις απέναντι στις τεχνολογίες των ημιαγωγών ολοένα και αυξάνονται. Ποιες είναι όμως οι χρήσεις τους και ποιες είναι οι προκλήσεις της σημερινής εποχής;

Όσον αφορά τον Ενεργειακό Μηχανικό, ενδιαφέρουν διατάξεις ηλεκτρονικών ισχύος, που περιλαμβάνουν τρανζίστορ, θυρίστορ και δίοδοι, για κατασκευή διατάξεων ανόρθωσης και εναλλάκτες ρεύματος. Πρόκληση σε αυτές τις διατάξεις αποτελεί ο βαθμός απόδοσής τους, μιας και υπάρχουν απώλειες κατά την χρήση τους, αλλά και οι εκπομπές flicker και ανώτερων αρμονικών που αλλοιώνει την ποιότητα της ηλεκτρικής ενέργειας, πολλές φορές σε βαθμό που δεν είναι εμπορεύσιμη. Ενδιαφέρει επίσης η χρήση των φωτοβολταϊκών για παραγωγή ρεύματος, όπου αποτελεί μεγάλη πρόκληση η απόδοση του υλικού, μιας και σήμερα εκμεταλλευόμαστε ένα μικρό κλάσμα της ηλιακής ενέργειας. Επίσης ενδιαφέρει και η αποθήκευση ενέργειας, μιας και η απαιτήσει αξιοπιστίας του δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας οδηγούν σε απώλειες τεράστιων ποσών ενέργειας. Οπότε και η ανάπτυξη συσσωρευτών για αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελεί πρόκληση της χρήσης των ημιαγωγών.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, υπάρχουν ημιαγωγοί με έμμεσο ενεργειακό διάκενο και ημιαγωγοί με άμεσο ενεργειακό διάκενο. Στους ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο η επανασύνδεση φορέων δεν απαιτεί μεταβολή της ορμής του ηλεκτρονίου για να καταρρεύσει και να συνδεθεί με την οπή στην ζώνη αγωγιμότητας. Οπότε η κατάρρευση αυτή γίνεται πιο γρήγορα και με περισσότερες πιθανότητες να γίνει επιτυχώς. Όταν γίνεται επανασύνδεση φορέων εκλύεται ενέργεια σε μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η συχνότητα της οποίας εξαρτάται από την ενέργεια που χάνει το ηλεκτρόνιο καταρρέοντας από την ζώνη αγωγιμότητας στην ζώνη σθένους. Η ενέργεια αυτή είναι ίση με το ενεργειακό διάκενο E_G από όπου προκύπτει και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σύμφωνα με την εξίσωση 1.1.3.1, μεταβάλλεται όμως με νοθεύσεις στο υλικό. Έτσι μπορεί κανείς να δημιουργήσει λαμπτήρες LED, ή laser. [3]

$$v = \frac{E_G}{h} \quad \text{ΕΞΙΣΩΣΗ 1.1.1.1}$$

Όπου v : η συχνότητα του εκπεμπόμενου φωτονίου

h : η σταθερά του Planck

Φυσικά μπορεί ημιαγωγός με έμμεσο ενεργειακό διάκενο να χρησιμοποιηθεί για συσκευή εκπομπής ακτινοβολίας, όμως για να πραγματοποιηθεί επανασύνδεση φορέων απαιτείται και μεταβολή της ορμής του φορέα, κάτι που οδηγεί σε διατάξεις χαμηλότερης ποιότητας και απόδοσης. Στην περίπτωση των ημιαγωγού με έμμεσο ενεργειακό διάκενο η επανασύνδεση φορέων γίνεται μέσα από στάθμες που βρίσκονται στο ενεργειακό διάκενο και εισάγονται στο υλικό από προσμίξεις. Αυτές καλούνται βαθείες ενεργειακές στάθμες. Η διαδικασία της επανασύνδεσης φορέων μέσω των ενεργειακών σταθμών συνεπάγεται εκπομπή φωτονίων, με διαφορετική όμως ενέργεια. Έστω πως η βαθείες στάθμες βρίσκονται στο μέσο του ενεργειακού διακένου η ενέργεια του φωτονίου θα είναι $\frac{E_G}{2}$. Η αντίστροφη διαδικασία από την διαδικασία επανασύνδεσης είναι η απορρόφηση ακτινοβολίας ή θερμικής ενέργειας για αποσύνδεση ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους προς την ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια αυτά όμως θα καταρρεύσουν «αμέσως» προς την ζώνη σθένους ξανά. Σε αυτό παίζει ρόλο

ο χρόνος επανασύνδεσης ο οποίος είναι μεγάλος σε υλικά με έμμεσο ενεργειακό διάκενο. Οπότε είναι δυνατόν τα ηλεκτρόνια να δεσμευτούν προτού επανασυνδεθούν. Για αυτό είναι πιο διαδεδομένα τα υλικά με έμμεσο ενεργειακό διάκενο για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, χωρίς φυσικά αυτό να σημαίνει πως δεν είναι εφικτή η υλοποίηση φωτοβολταϊκών διατάξεων με χρήση ημιαγωγών άμεσου ενεργειακού διακένου, όπως για παράδειγμα το GaAs. [3]

1.2 Νανοϋλικά

1.2.1 Νανοτεχνολογία

Ο όρος Νανοτεχνολογία, ιδιαίτερα δημοφιλής τα τελευταία χρόνια, αναφέρεται στην μελέτη και ανάπτυξη υλικών και διατάξεων σε επίπεδο ατόμων και μορίων, με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων που τα χαρακτηρίζει ή και την δημιουργία νέων. Η κλίμακα του ατόμου είναι το νανόμετρο, που είναι 1 δισεκατομμυριοστό του μέτρου ($10^{-9}m$) από όπου και προκύπτει και ο όρος Νανοτεχνολογία. Νανοτεχνολογία λοιπόν είναι ένας κλάδος της τεχνολογίας υλικών, με παρουσία σχεδόν σε όλες τις θετικές επιστήμες. Πιο συγκεκριμένα, είναι η ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δομών υλικών, ορατών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σύνθεση υλικών άτομο-άτομο, με προσέγγιση δηλαδή bottom-up (Θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο) όπως και φυσικά εφαρμογές στην βιοτεχνολογία για χορήγηση φαρμάκων ελάχιστα επεμβατικά και άλλα. [4]

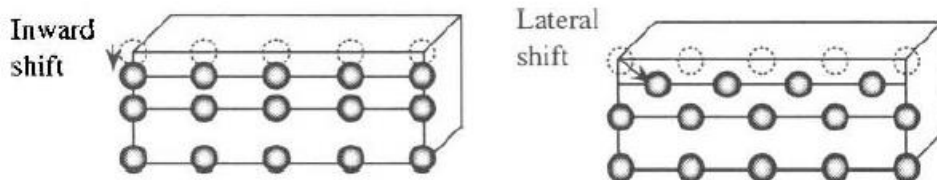
Ο σκοπός της νανοτεχνολογίας είναι ο έλεγχος των ιδιοτήτων ενός υλικού, όπως για παράδειγμα η ηλεκτρική συμπεριφορά ή το σημείο τήξης. [5] Υλικά που έχουν ακριβώς την ίδια χημική σύνθεση, από άποψη στοιχείων και πυκνοτήτων τους, έχουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά όσον αφορά τα βασικά του χαρακτηριστικά, όταν παρασκευάζονται με έλεγχο σε νανοεπίπεδο. Σε αυτό το επίπεδο, οι ιδιότητες της ύλης, όπως για παράδειγμα η ενέργειά της, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το χρώμα η αντοχή ή και το βάρος, αλλάζουν. Επομένως τα υλικά αυτά φέρουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του ίδιου υλικού σε μεγαλύτερη κλίμακα. [6]

Η Νανοεπιστήμη αφορά την μελέτη των επιστημονικών αρχών που αφορούν την συμπεριφορά της ύλης στα επίπεδα του νανομέτρου, δηλαδή ατόμων και μορίων. Χρήσιμες είναι αρχές από την Φυσική, και πιο συγκεκριμένα η μελέτη των Ηλεκτρομαγνητικών Πεδίων αλλά και κβαντικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο υλικό. Χρήσιμη είναι επίσης η μελέτη της χημείας, μιας και οι μέθοδοι ανάπτυξης των υλικών είναι και ηλεκτροχημικοί. Μπορεί κανείς να πει πως η νανοεπιστήμη είναι οριζόντια μιας και η μελέτη της απαιτεί μελέτη πολλών επιστημών αλλά και βοηθάει στην ραγδαία ανάπτυξη πολλών τεχνολογιών, όπως για παράδειγμα αυτήν της Ηλεκτρονικής. Ας ορίσουμε την Ηλεκτρονική σαν τεχνολογία ελέγχου και παρατήρησης ηλεκτρικών φορέων. Νανοηλεκτρονική λοιπόν θα είναι χώρος της Ηλεκτρονικής, όπου τα στοιχεία θα είναι διαστάσεων νανομέτρου. [7]

1.2.2 Βασικές έννοιες για την μελέτη νανοδομών

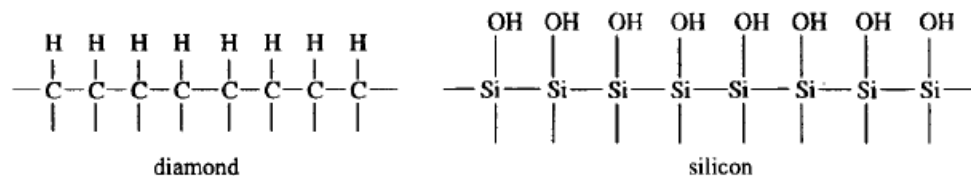
Οι νανοδομές και τα νανοϋλικά φέρουν μεγάλο λόγο επιφανειακών ατόμων ανά μονάδα όγκου. Ο λόγος αυτός μεταβάλλεται δραματικά κάθε φορά που διαιρείται ένα μακροσκοπικό αντικείμενο σε μικρότερα μέρη. Αυτή η μεταβολή επηρεάζει και τον λόγο των επιφανειακών ατόμων προς το σύνολο των ατόμων στον όγκο της δομής. Αυτό μεταβάλλει την επιφανειακή ενέργεια των νανοδομών, που αποτελεί βασικό παράγοντα της διαφορετικής φυσικής και χημικής συμπεριφοράς των νανοδομών έναντι των ίδιων υλικών αλλά στην κανονική τους κατάσταση. Η μελέτη της επιφανειακής ενέργειας ενδιαφέρει επίσης για την διατήρηση της νανοδομής σε διάφορες συνθήκες. Ένα πολύ συχνό παράδειγμα, είναι η τάση των πολύ μικρών δομών να συσσωματώνονται δημιουργώντας μία μεγαλύτερη. Μπορεί αυτό με κατάλληλους ελέγχους να φέρει το επιθυμητό αποτέλεσμα, όμως τις περισσότερες φορές είναι παράγοντας καταστροφής της νανοδομής, οπότε ανεπιθύμητο φαινόμενο. [4]

Τα κρυσταλλικά υλικά, θεωρητικά είναι άπειρη επανάληψη μιας στοιχειώδους κυψελίδας. Αυτό απέχει πολύ από την πραγματικότητα. Στο εσωτερικό του κρυσταλλικού υπάρχουν ατέλειες ενώ στα όρια του υλικού δεν συνεχίζει η ομοιομορφία της επανάληψης μιας και ύστερα από αυτά δεν υπάρχουν όμοιες ελκτικές δυνάμεις να συνεχίσουν την δομή. [1] Για την διατήρηση της ισορροπίας των δομών και την αποφυγή της κατάρρευσής τους ή της δημιουργίας συσσωματωμάτων πρέπει να γίνει έλεγχος της επιφανειακής ενέργειας. Αυθόρμητα, τα επιφανειακά άτομα θα ολισθήσουν προς το εσωτερικό του υλικού ή πλεγματικά έτσι ώστε να ελαττωθεί η επιφανειακή ενέργεια, όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 1.2.2.1. [4]



ΕΙΚΟΝΑ 1.2.2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΗΣ ΚΥΛΙΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ, ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΤΗΣ ΕΛΑΤΤΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ένας άλλος τρόπος, περιορισμού της επιφανειακής ενέργειας είναι ο χημικός. Τα επιφανειακά μόρια θα σχηματίσουν χημικούς δεσμούς για απορρόφηση της επιφανειακής τους ενέργειας, με την προϋπόθεση ύπαρξης των κατάλληλων χημικών στοιχείων στο περιβάλλον, άρα λιγότερο αυθόρμητος τρόπος. Αυτό φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 1.2.2.2, για το παράδειγμα του αδάμαντα και του κρυστάλλου πυριτίου. [4]



ΕΙΚΟΝΑ 1.2.2.2 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΟ ΤΡΟΠΟ

1.2.3 Ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι (Quantum Dots)

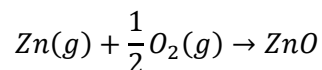
Τα quantum dots δεν είναι όλα κρυσταλλικά, όμως μόνο τα κρυσταλλικά θα μελετηθούν αφού είναι αυτά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά. Οι ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι είναι κρυσταλλικές δομές πολύ μικρών διαστάσεων, από μερικά άτομα μέχρι μερικές δεκάδες νανόμετρα σε κάθε διάσταση. Τα ημιαγώγιμα quantum dots έχουν μέγεθος που κυμαίνεται σε όλο αυτό το εύρος και εξαρτάται από την ενεργή μάζα των φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας ή σπές της ζώνης σθένους) των Quantum Dots είναι διάχυτα στον χώρο. [6] Ανήκουν στην κατηγορία των νανοδομών μηδέν διαστάσεων ή αλλιώς νανοσωματιδίων. Η ηλεκτρονική ενεργειακή δομή των quantum dots διαφέρει πολύ από αυτήν των ίδιων υλικών σε ακατέργαστη μορφή. [8]

Μία από τις βασικότερες διαφορές μεταξύ της κλασικής και της κβαντικής μηχανικής είναι η κβάντωση των ενεργειακών σταθμών. Αυτό που κάνει ξεχωριστά τα quantum dots είναι το γεγονός ότι αποτελούν συστήματα στα οποία τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διακριτές ενεργειακές στάθμες. Αυτό συμβαίνει σε κάθε υλικό, σε κάθε δομή, σε κάθε σύστημα. Σε ένα σύνθετο σύστημα όμως, οι ενεργειακές στάθμες διακρίνονται με πολύ μικρό ενεργειακό βήμα, μη ορατό σε ένα εργαστήριο σήμερα, οπότε αυτό αποτελεί υπόθεση. Βάσιμη υπόθεση μιας και στην φύση η έννοια της συνέχειας απουσιάζει. Σε ένα εργαστήριο μπορεί κανείς να παρατηρήσει μια διαφορά ως και 0.1 meV. Ένα άτομο υδρογόνου, δεδομένου πως κατέχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο, οι θέσεις που αυτό μπορεί να καταλάβει είναι διακριτές. Η διάκριση των ενεργειακών σταθμών σε ένα quantum dot είναι ορατή και για αυτό η συμπεριφορά τους ενεργειακά είναι παρόμοια με αυτή του ατόμου. Καλούνται λοιπόν και τεχνητά άτομα (artificial atoms). [9]

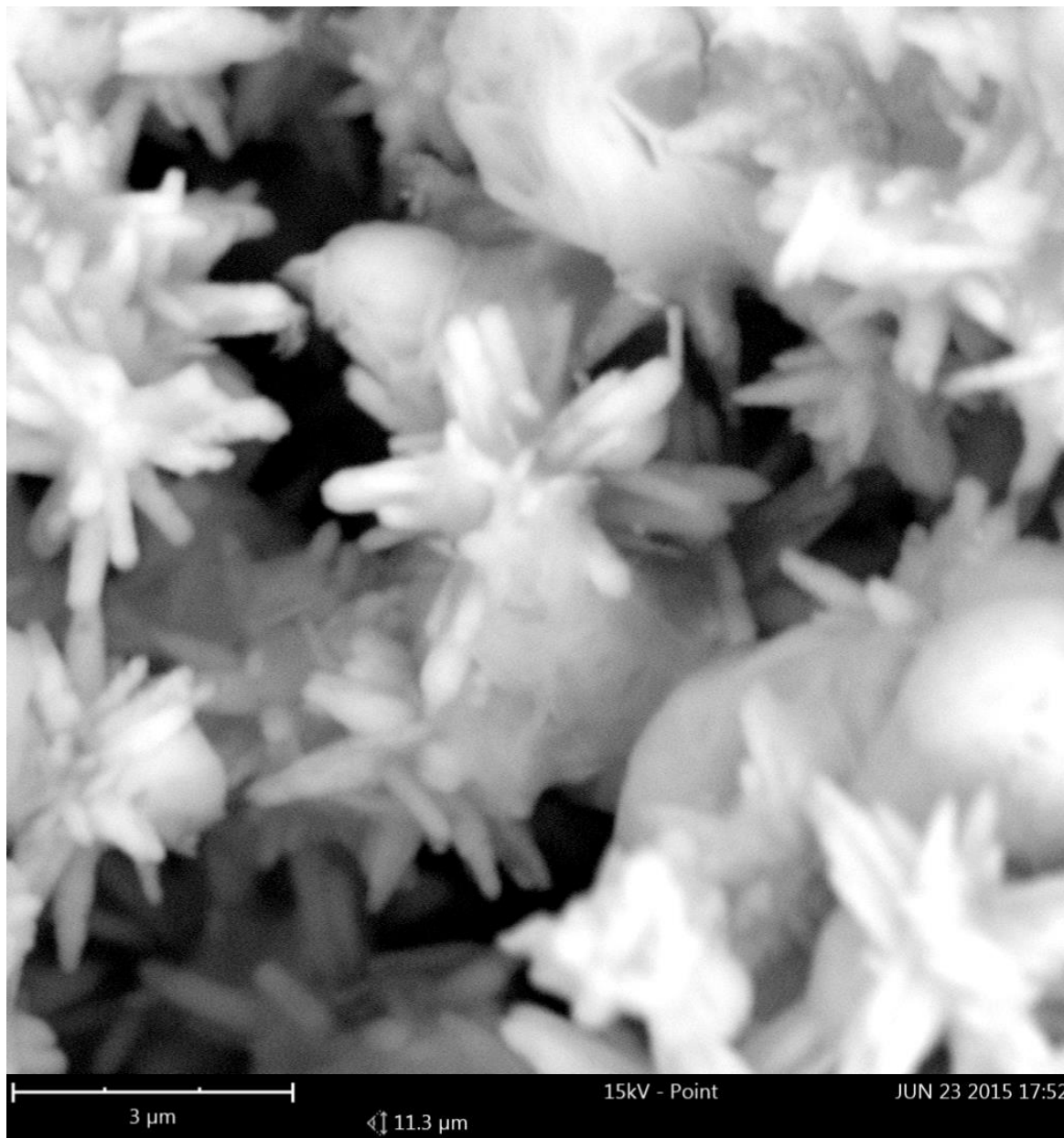
1.2.4 Nanothorns – Nanoflowers (Nanorods)

Τα nanoflowers, είναι νανοδομές με σχήμα που θυμίζει λουλούδια. Δεν εμφανίζονται συχνά στην βιβλιογραφία αν και τελευταία συγκεντρώνουν ενδιαφέρον για εφαρμογές οπτοηλεκτρονικών συσκευών, αισθητήρων, φωτοβολταϊκών αλλά και σαν καταλύτες σε διάφορες εφαρμογές. Υπάρχουν λοιπόν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να αναπτυχθούν τα nanoflowers και αποτελούνται από διάφορα υλικά όπως στοιχειώδη μέταλλα, οργανικά, οξειδίων μετάλλων και άλλα. [10] Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν τα τελευταία, αφού έχουν αναπτυχθεί στο πειραματικό μέρος nanoflowers οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO Nanoflowers).

Τα οξείδια μετάλλων, μαζί με τα στοιχειώδη μέταλλα, εμφανίζουν συχνότερα την μορφή των nanoflowers. Η διαδικασίες παραγωγής βασίζονται στο μηδενικό σθένος της μεταλλικής οξειδωσης ή στην αποσύνθεση υδροξυλίων και άλλων ενώσεων. Μεταξύ των άλλων, το ZnO έχει χαρακτηριστεί περισσότερο καθώς εμφανίζει πλήθος εφαρμογών, όπως για παράδειγμα τα φωτοβολταϊκά. Τα ZnO nanoflowers, εμφανίζονται με απλή οξείδωση του ψευδαργύρου. Η τελική του μορφολογία εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία, καθώς εκτός από nanoflowers μπορούν να δημιουργηθούν και άλλες δομές. Με την παρακάτω αντίδραση, στους 550°C, εμφανίζονται τα nanoflowers: [10]



Παρακάτω φαίνεται μία εικόνα ZnO nanoflowers, η οποία πάρθηκε από SEM στο ερευνητικό κέντρο ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ:

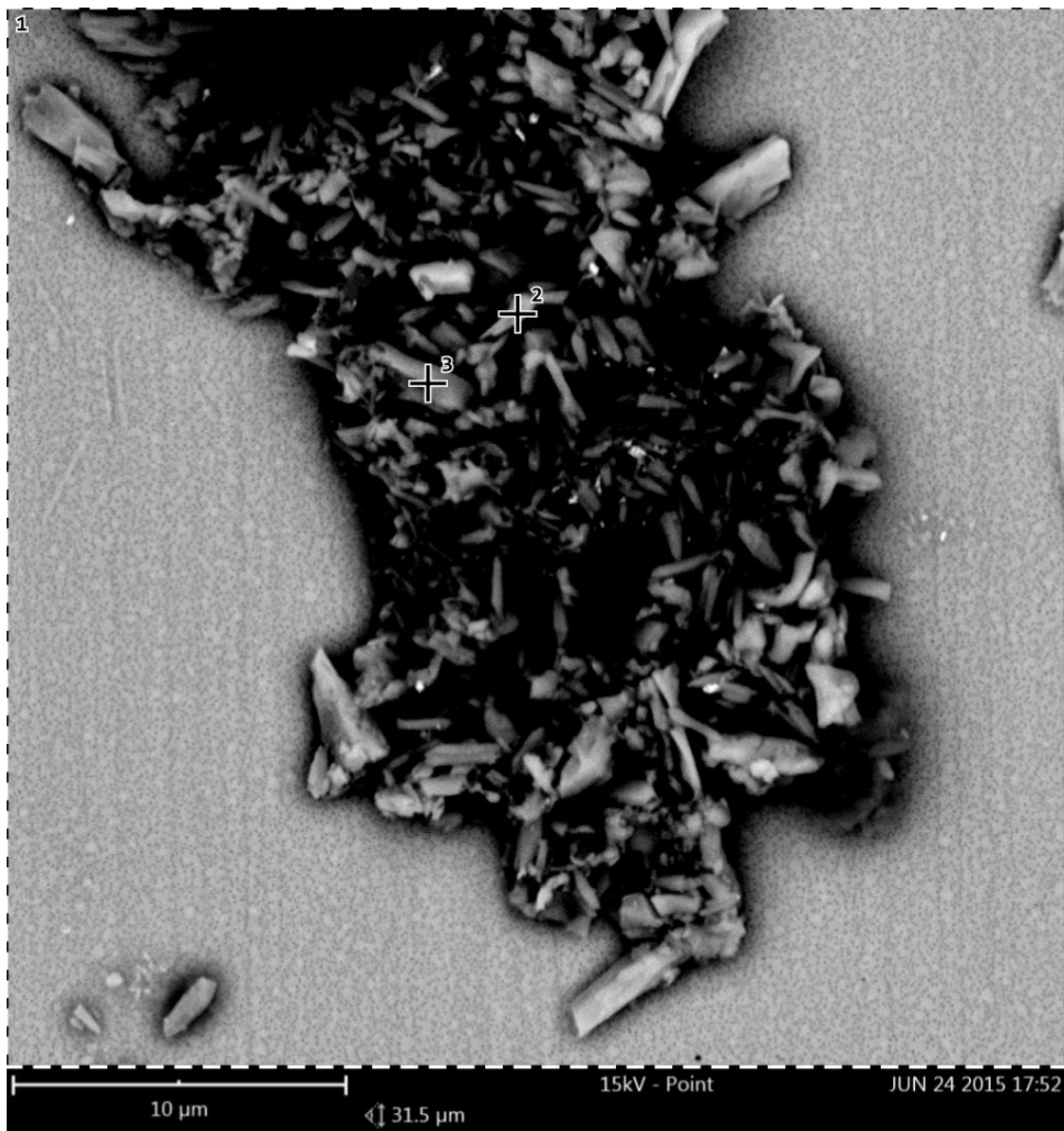


ΕΙΚΟΝΑ 1.2.4.1 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΖΝΟ ΝΑΝΟFLOWERS ΑΠΟ SEM, ΑΠΛΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗΣ

Τα ZnO nano-flowers εμφανίζουν εξαγωνική κρυστάλλωση Wurtzite, με μέσο μέγεθος κρυστάλλου 48nm. Είναι II-VI ημιαγωγός κατάλληλος για πολλαπλές εφαρμογές, παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ενεργειακό, $E_g = 3.37 eV$, έχει μεγάλη ενέργεια εξιτονίων 60 meV, εμφανίζει κινητικότητα ηλεκτρονίων $115-155 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$, ενώ έχει εξαιρετική χημική σταθερότητα. Οι βασικές εφαρμογές τους είναι : [11]

- Ανιχνευτές αερίων
- Πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς ρεύματος
- Dye – sensitized φωτοβολταϊκά κελιά (DSSC)
- Αντανακλαστικές επενδύσεις
- Συσκευές εκπομπής πεδίου
- Οπτοηλεκτρικά υλικά
- Λέιζερ υπεριώδους ακτινοβολίας
- Υλικά που εμποδίζουν την διέλευση υπεριώδους ακτινοβολίας
- Ρυθμιστές φωτός
- Υλικά LED εταιροδομών

Λέγοντας πως είναι πολλαπλών εφαρμογών, εκτός των παραπάνω εφαρμογών, το ZnO, φαίνεται παράλληλα με την φωτοβολταϊκή μετατροπή να παράγει ενέργεια και στο σκοτάδι, ως ανιχνευτής αερίων ή και με ασκούμενη πίεση στην επιφάνεια των κρυστάλλων του, ως δηλαδή πιεζοηλεκτρικός μετατροπέας. Η πρώτη παρουσιάζεται μέσω διαδικασιών εξουδετέρωσης πολωμένων νοθεύσεων που βρίσκονται και στον αέρα, όπως το υδρογόνο, ή το νερό με το υδροξύλιο. [11] Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται και στο ZnO μορφής nano-rods. Τα nano-flowers, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.3, είναι σφαιρίδια που έχουν αναπτύξει nano-rods προς διάφορες κατευθύνσεις. Για τον λόγο αυτόν εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με καλύτερη όμως κατανομή. Επίσης στην περίπτωση της γήρανσης και καταπόνησης των nano-flowers είναι δυνατόν να σπάσουν εμφανίζοντας nano-rods, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.4.2 (από SEM στο ερευνητικό κέντρο ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ)



ΕΙΚΟΝΑ 1.2.4.2 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΖΝΟ ΝΑΝΟFLOWERS ΑΠΟ SEM, ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPINCOATING. ΤΑ ΝΑΝΟFLOWERS ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΝΑ ΕΧΟΥΝ ΚΑΤΑΡΕΥΣΕΙ ΣΕ ΡΑΒΔΟΥΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΚΡΟΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ.

Το μεγάλο πλεονέκτημα που κάνει την δομή των nano-flower να προτιμάται έναντι άλλων, όπως πχ τα nano-rods ή nanowire, είναι ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο που έχουν. Αυτό τα κάνει πιο ευαίσθητα στην χρήση τους ως αισθητήρες ενώ παράλληλα παρέχουν ποικίλες διόδους για διάθλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, πράγμα που ανεβάζει την απόδοσή τους σαν φωτοβολταϊκά υλικά. [11]

Κεφάλαιο 2

Ανάπτυξη Νανοϋλικών

Η νανοτεχνολογία, δίνει την δυνατότητα κατασκευής ηλεκτρονικών διατάξεων με εξωτικές ιδιότητες. Δηλαδή διατάξεις από υλικά που ήδη χρησιμοποιούνται αλλά με τελείως διαφορετικές ιδιότητες. Οι ημιαγωγοί είναι υλικά που έχουν φέρει επανάσταση στην ηλεκτρολογία αλλά και στην τεχνολογία των υπολογιστών. [1] Με σκοπό την διερεύνηση των ιδανικών ιδιοτήτων και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα, η ικανότητα ανάπτυξης και επεξεργασίας νανοϋλικών αποτελούν την βασικότερη προτεραιότητα της νανοτεχνολογίας. Νανοϋλικά είναι τα υλικά που τουλάχιστον μία από της διαστάσεις τους είναι σε επίπεδα νανομέτρου αλλά και υλικά που προκύπτουν με σύνθεση τους. [4]

Για τον σκοπό της ανάπτυξης νανοϋλικών εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι, άλλες οικονομικότερες άλλες με καλύτερα αποτελέσματα. Οι μέθοδοι χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, Bottom-Up και Top-Down. Η πρώτη αναφέρεται στην διαδικασία που από μικρές δομές, μέσω χημικών και ηλεκτροχημικών διαδικασιών, δημιουργούνται πιο σύνθετες δομές με τις επιθυμητές ιδιότητες. Η δεύτερη αναφέρεται στην διαδικασία επεξεργασίας ενός υλικού για την δημιουργία μικρότερων δομών με τις επιθυμητές ιδιότητες, με μηχανικό ή και χημικό τρόπο. [5] Η διάκριση λοιπόν μεταξύ των μεθόδων ανάπτυξης νανοϋλικών, αφορά την αρχική δομή της πρώτης ύλης.

Top-Down μέθοδοι:

Οι Top-Down μέθοδοι αφορούν την επεξεργασία μεγάλων σχετικά υλικών για παραγωγή νανοϋλικών. Οι πιο δημοφιλείς είναι η μηχανική ανάδευση και η τριβή, μέθοδοι που χρησιμοποιούνται πολύ πριν την παρουσία της νανοτεχνολογίας. Η λιθογραφία θεωρείται υβριδική μέθοδος αφού η χάραξη είναι Top-Down μέθοδος ενώ η ανάπτυξη λεπτών υμενίων είναι Bottom-Up μέθοδος. Τα κυριότερα αρνητικά των μεθόδων αυτών είναι οι ατέλειες της επιφάνειας του αποτελέσματος. Πιο συγκεκριμένα, η μηχανικές μέθοδοι παραγωγής προκαλούν αλλοίωση της κρυσταλλικής δομής και ατέλειες που δεν είναι επιθυμητές, ενώ τα μέσα που χρησιμοποιούνται προσθέτουν ακαθαρσίες στο αποτέλεσμα. Επιπλέον το αποτέλεσμα έχει μεγάλη ποικιλία στο μέγεθός του. Οι εφαρμογές βέβαια στις οποίες χρησιμοποιούνται αυτές οι μέθοδοι δεν επηρεάζονται σημαντικά από αυτά τα προβλήματα, χωρίς αυτό να σημαίνει πως μπορούν να παραλειφθούν, μιας και οι επιφανειακές φθορές έχουν μεγάλη επίδραση στην ποιότητα του αποτελέσματος αφού ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, στα νανοϋλικά είναι χαρακτηριστικά μεγάλος. Παραδείγματος χάριν, οι ατέλειες αυτές μπορεί να μειώσουν την αγωγιμότητα λόγω ανελαστικής επιφανειακής διασποράς οπότε σε ηλεκτρικές εφαρμογές παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας. [4]

Bottom-Up μέθοδοι:

Οι Bottom-Up μέθοδοι αφορούν σύνθεση νανοδομών ξεκινώντας από το ατομικό επίπεδο. Παραδείγματα αποτελούν απόθεση λεπτών υμενίων, η νανολιθογραφία, η ανάπτυξη κρυσταλλικών υλικών με χημικούς τρόπους και άλλα. Οι Bottom-up μέθοδοι είναι πολλά υποσχόμενοι για την παραγωγή νανοδομών με λιγότερες ατέλειες, πιο ομογενοποιημένες σε μέγεθος και χημική σύσταση.

Αυτό γίνεται επειδή οι διαδικασίες που ακολουθούνται οδηγούν σε αποτέλεσμα πολύ κοντά στην θερμοδυναμική ισορροπία, δεν υπάρχουν δηλαδή εσωτερικές τάσεις που μπορεί να οδηγήσουν στην κατάρρευση του υλικού.

2.1 Ηλεκτροαπόθεση νανοϋλικών

Η ηλεκτροχημική απόθεση ημιαγωγικών υλικών σε μεταλλικά δοκίμια είναι μέθοδος που παράγει ομοιόμορφα κρυσταλλικά υλικά σε πολύ χαμηλό κόστος και με πολύ απλή πειραματική διάταξη. Η ηλεκτροαπόθεση κανονικά οδηγεί σε σχηματισμό σωματιδίων πολύ μικρών διαστάσεων, όπως τα quantum dots, λόγω του ότι είναι τεχνική που πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε ελαχιστοποιεί την ανάπτυξη των δομών. Το χαρακτηριστικό της χαμηλής θερμοκρασίας συναντάται και σε χημικές μεθόδους, όπως στην χημική απόθεση διαλύματος, που οδηγεί σε νανοκρυσταλλικά υλικά επίσης. Το πλεονέκτημα της ηλεκτροαπόθεσης είναι ο μεγάλος βαθμός ελέγχου του αποτελέσματος, ελέγχοντας τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η διαδικασία. Ο έλεγχος μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον νόμο του Faraday, από όπου προκύπτει η ποσότητα του υλικού που θα αποτεθεί μέσω της εφαρμοζόμενης τάσης. [8]

Η διαδικασία καλείται ηλεκτρολυτική απόθεση και η πειραματική διάταξη είναι όμοια με αυτήν της απλής ηλεκτρόλυσης. Ενώ είναι απλή η πειραματική διάταξη και εύκολα υλοποιήσιμη, αποτελεί πρόκληση ο έλεγχος των διαστάσεων του στρώματος του κρυσταλλικού υλικού που θα δημιουργηθεί [8]. Παράγοντας, ίσως και ο σημαντικότερος, σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Αρχικά μελετήθηκε το 1971 από τον Hodes η μέθοδος αυτή [12], για το CdSe χωρίς όμως να καταγράψει τις συνθήκες πυκνότητας του ρεύματος, πυκνότητας του άλατος στο διάλυμα που χρησιμοποίησε, του ρεύματος αλλά και της τάσης που επέβαλε στην διάταξη. Οι παραπάνω συνθήκες είναι καθοριστικές για την επιτυχία του πειράματος, για τον έλεγχο του πάχους του film που δημιουργείται αλλά και για την ομοιομορφία του αποτελέσματος. Ύστερες μελέτες της ηλεκτροχημικής απόθεσης του CdSe αλλά και άλλων ημιαγωγών, με καταγραφή των συνθηκών, που πραγματοποιήθηκαν από ερευνητές μέχρι και σήμερα οδήγησαν σε μία ικανοποιητική κατανόηση της σχέσης των συνθηκών με το αποτέλεσμα αλλά και συστηματοποίηση της διαδικασίας.

Αρχικά παράγεται ο ημιαγωγός σε μορφή άλατος σε όξινο διάλυμα, πλήρως διαλυμένο, οπότε υπάρχει η παρουσία των ιόντων που αποτελούν τον ημιαγωγό. Το αποτέλεσμα είναι το λουτρό της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Αυτό γίνεται με αντίδραση των $CdSO_4$ και SeO_2 για το παράδειγμα του CdSe όπως μελετήθηκε από τον Hodes. [12] Η ρύθμιση του pH του διαλύματος γίνεται με προσθήκη H_2SO_4 για περιορισμό του και υπερκαθαρού νερού για αύξησή του.

Έπειτα ακολουθεί προετοιμασία των δοκιμών στα οποία θα γίνει η απόθεση. Τα δοκίμια συνήθως είναι νικελίου ή τιτανίου. Είναι κύλινδροι μικρής διαμέτρου σχετικά, οι οποίοι πρέπει να λειανθούν και να καθαριστούν στην επιφάνεια, μιας και η παρουσία ανομοιομορφίας ή ξένης ύλης στην επιφάνεια θα αλλοιώσει σημαντικά το αποτέλεσμα, λόγω διαστάσεων του κρυστάλλου που θα δημιουργηθούν στην επιφάνειά του. [13]

2.2 Υδροθερμική Ανάπτυξη

Υδροθερμική ανάπτυξη καλείται η μέθοδος στην οποία χρησιμοποιείται υδάτινο διάλυμα σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση για διάλυση των υλικών που θα αναπτυχθούν. Χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που υπό κανονικές συνθήκες θα ήταν αδύνατον να διαλυθούν. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι πως η ανάπτυξη γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, υπάρχει μικρή διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των αδιάλυτων στοιχείων και του διαλύματος, είναι τεχνική που μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερη κλίμακα από αυτήν του εργαστηρίου και έχει μικρή περιεκτικότητα νοθεύσεων. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου από την άλλη είναι η παρουσία ενδιάμεσων προϊόντων, η φύση των οποίων εξαρτάται από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται, παραδείγματος χάριν NaOH, KOH, LiOH. Επίσης άλλο μειονέκτημα είναι ο αργός ρυθμός ανάπτυξης. Τα πρώτα πειράματα για υδροθερμική ανάπτυξη ZnO κρυστάλλων, ξεκίνησαν στις αρχές τις δεκαετίας του 60', από την εταιρία Bell Telephone Laboratories και το ινστιτούτο κρυσταλλογραφίας της ακαδημίας επιστημών USSR. Η υδροθερμική ανάπτυξη φάνηκε να είναι ιδανική για ανάπτυξη σχετικά μεγάλων ZnO κρυστάλλων από διαλύματα ανιόντων υδροξυλίου (OH)⁻ θερμοκρασίας μικρότερης των 500°C σε δοχεία υψηλής πίεσης (από 15 έως 150 MPa), με μικρή διακύμανση θερμοκρασίας (από 3 έως 80°K), με ρυθμό ανάπτυξης περίπου 0.05-0.3 mm/ημέρα. [14]

Στην επιστήμη της ωρίμανσης των νανοσωματιδίων, δίδεται μεγάλη έμφαση στην ικανότητα εφαρμογής της διαδικασίας σε μεγάλη κλίμακα. Οι περισσότερες διαδικασίες για παρασκευή οξειδίων είναι διαλυτικές, χημικές. Συχνά περιλαμβάνουν αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κοντά στο σημείο βρασμού των αντιδρώντων, ενώ χρησιμοποιούνται χημικά είτε τοξικά είτε χημικά που παράγονται δύσκολα ή/και με μεγάλο κόστος, οπότε η παραγωγή μεγάλης κλίμακας είναι μη βιώσιμη. Ένας σχετικά απλός τρόπος να προσπεραστεί αυτό το πρόβλημα είναι η διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, η υδροθερμική ή θερμοδιαλυτική ανάπτυξη. Πιο συγκεκριμένα, να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτήν του βρασμού του διαλύματος. Η διαδικασία αυτή είναι εφικτή σε δοχεία που καλούνται αυτόκλειστα ή βόμβες, δοχεία σφραγισμένα έτσι ώστε η υψηλή πίεση να αποτρέψει τον βρασμό. Υδροθερμική ανάπτυξη καλείται στην περίπτωση όπου ο διαλύτης είναι το νερό. [15] Στην περίπτωση αυτή, λόγω της χρήσης του νερού ως διαλύτη η διαδικασία λέγεται πως είναι πιο «πράσινη». [11]

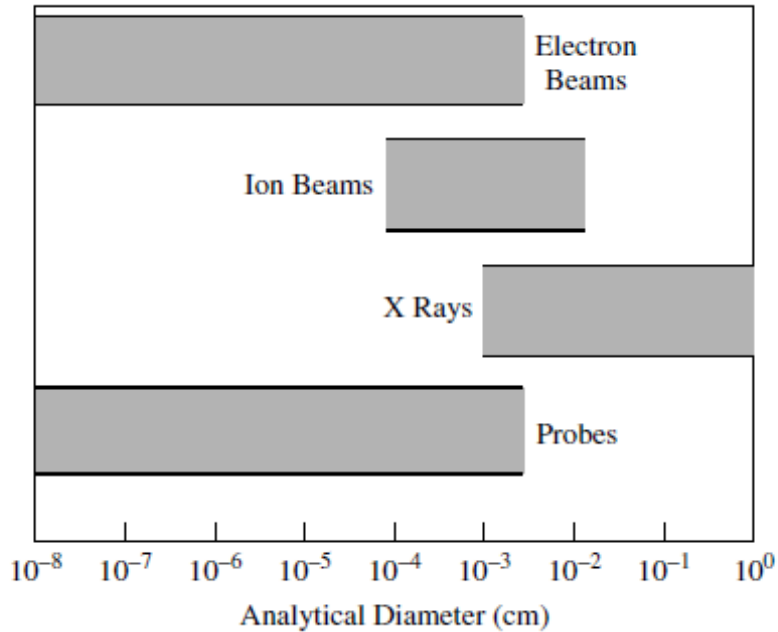
Κεφάλαιο 3

Πειραματικός χαρακτηρισμός των υλικών

Τα υλικά σε επίπεδο νανομέτρου έχουν μελετηθεί εδώ και αρκετά χρόνια και πολλές φυσικές ιδιότητες που σχετίζονται με την κλίμακα του νανομέτρου, όπως ο χρωματισμός των χρυσών σωματιδίων, είναι γνωστά εδώ και αιώνες. Μία από τις πιο κρίσιμες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η ερευνητική κοινότητα στην εποχή μας είναι η δυσκολία της παρατήρησης και της συστηματοποίησης της παραγωγής σε μακροσκοπικό επίπεδο. Μέχρι πρόσφατα η έρευνα περιοριζόταν στην συνολική συμπεριφορά και τις ιδιότητες μιας μεγάλης ομάδας νανοϋλικών, παρατηρήσιμων και στο μακροεπίπεδο. Μία καλύτερη και πιο θεμελιώδης κατανόηση των δυνατικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών απαιτούν περισσότερη ικανότητα για παρατήρηση, μέτρηση και συστηματοποίηση της παραγωγής. [4]

Η δοκιμή XRD, δίνει πληροφορία για την κρυσταλλική δομή και τα χημικά στοιχεία του νανοϋλικού και η παρατήρηση με SEM, δίνει εικόνα σε νανοεπίπεδο της επιφάνειας του υλικού ενώ δίνει και την χημική σύσταση του υλικού κοντά στην επιφάνειά του. [4] Υπάρχουν φυσικά και άλλες δοκιμές για τον χαρακτηρισμό υλικών, η κάθε μία επιλέγεται ανάλογα με τις ανάγκες της κάθε εφαρμογής. Η ικανότητα ανάλυσης της κάθε εφαρμογής φαίνεται στην εικόνα 3.1 και αφορά την ικανότητα στις διαστάσεις x και y . Φυσικά ενδιαφέρει και η διάσταση z , ο τρόπος υπολογισμού θα αναφερθεί παρακάτω για την δοκιμή SEM. Οι ακτίνες X προσφέρουν ανάλυση 100 μm και άνω ενώ η δέσμες ηλεκτρονίων ως 0.1 nm. Σε κάθε μέθοδο, η ευαισθησία του αποτελέσματος είναι ανάλογη με το μέγεθος του δοκιμίου που εξετάζεται. Αυτό σημαίνει πως όσο μικρότερο εύρος εστίασης επιλέγει ο χρήστης, τόσο μικρότερη ευαισθησία θα έχει στο αποτέλεσμα του, αφού υψηλή ευαισθησία απαιτεί μεγάλη διάμετρο εξόδου στις ακτίνες. [16]

Τέλος, η χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης θα κρίνουν την συμπεριφορά του υλικού ως ημιαγωγός. Για παράδειγμα αν συμπεριφέρεται σαν δίοδος, ή σαν δίοδος με ικανότητα φωτοβολταϊκής μετατροπής. [4]



ΕΙΚΟΝΑ 3.1 Η ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΗΣΗΣ

3.1 XRD (X-Ray Diffraction)

Η δοκιμή XRD (X-Ray Diffraction) είναι πολύ σημαντική πειραματική δοκιμή που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό όλων των παραμέτρων που έχουν σχέση με την κρυσταλλική δομή των στερεών, όπως τις πλεγματικές σταθερές, την γεωμετρία αλλά και τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων που αποτελούν το στερεό. Στην δοκιμή αυτή, μία δέσμη ακτίνων X με μήκος κύματος από 0.7 έως 2 Å, εκπέμπεται προς το δοκίμιο και διαθλάται από τις κρυσταλλικές του φάσης σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{εξίσωση 3.1.1}$$

Όπου το d είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων στον κρύσταλλο και το λ , το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτίνας X. Η ένταση της διαθλώμενης ακτίνας X, υπολογίζεται σαν συνάρτηση της γωνίας διάθλασης 2θ , και του προσανατολισμού του δοκίμιου. Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιείται για ταυτοποιηθεί η κρυσταλλική δομή του δοκίμιου και να υπολογιστούν οι δομικές του ιδιότητες. Η δοκιμή XRD είναι δοκιμή που δεν προκαλεί βλάβη στο δοκίμιο και δεν απαιτεί προετοιμασία του δοκίμιου, για αυτό χρησιμοποιείται τόσο τακτικά. [4]

Τα σημεία όπου η διάθλαση εμφανίζει κορυφές, υπολογίζονται με ακρίβεια με το XRD, κάτι που το κάνει την καλύτερη μέθοδο χαρακτηρισμού ομογενών και μη, πλεγματικών τάσεων. Ομογενείς ή ομοιόμορφες ελαστικές τάσεις μετατοπίζουν τις κορυφές διάθλασης. Από την μετατόπιση των κορυφών,

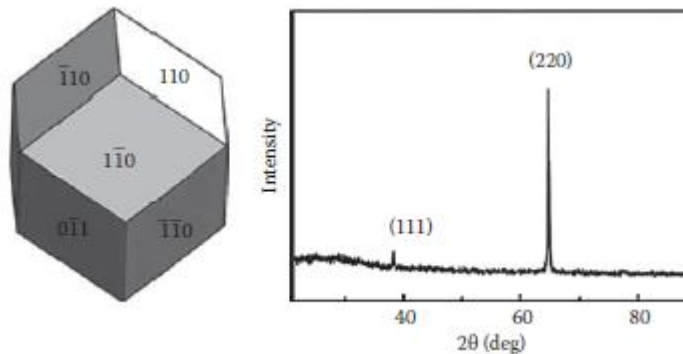
είναι εύκολος ο υπολογισμός της μεταβολής της απόστασης d , που είναι αποτέλεσμα της μεταβολής των πλεγματικών σταθερών υπό πίεση. Ανομοιογενείς τάσεις διαφέρουν από κρύσταλλο σε κρύσταλλο ή μέσα σε έναν κρύσταλλο, και αυτό προκαλεί διεύρυνση των κορυφών διάθλασης που αυξάνει την τιμή της $\sin\theta$. Η διεύρυνση των κορυφών προκαλείται επίσης από το πεπερασμένο μέγεθος των κρυστάλλων, αυτή όμως η διεύρυνση είναι ανεξάρτητη του μεγέθους $\sin\theta$. Όταν συμβάλλουν, το μέγεθος των κρυστάλλων και η ανομοιογένεια των τάσεων, στο εύρος των κορυφών, τότε καθορίζονται χωριστά με ανάλυση των σχημάτων των κορυφών. [4] Η διασκόρπιση μικρών γωνιών είναι χρήσιμη για εκτίμηση της μέσης απόστασης μεταξύ των σωματιδίων ενώ η διάθλαση μεγαλύτερων ακτίνων είναι χρήσιμη για τον καθορισμό της ατομικής δομής. Τα πλάτη των γραμμών διάθλασης σχετίζονται με το μέγεθος, τις ατέλειες και τις τάσεις στους νανοκρυστάλλους, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Καθώς το μέγεθος του νανοκρυστάλλου μειώνεται, το πλάτος της γραμμής μεγαλώνει, αφού περιορίζεται η συνάφεια με την διάταξη που εμφανίζει το υλικό σε μεγαλύτερη κλίμακα. Το πλάτος λοιπόν της γραμμής που εμφανίζεται στην δοκιμή XRD, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί το μέγεθος του σωματιδίου, μέσω της εξίσωσης Debye-Scherrer: [17]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{εξίσωση 3.1.2}$$

Όπου D είναι η διάμετρος του νανοκρυστάλλου, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, β είναι το πλήρες πλάτος του μισό στο μέγιστο ακτίνια (FWHM Full Width Half at Maximum). [17]

Ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα της δοκιμής XRD είναι η περιορισμένη ακρίβεια για υλικά με χαμηλό ατομικό αριθμό Z . Αυτό συμβαίνει επειδή οι διαθλώμενες ακτίνες από υλικά με χαμηλό ατομικό αριθμό, έχουν χαμηλή ένταση. Ατομικός αριθμός καλείται το πλήθος των πρωτονίων στον πυρήνα του ατόμου. Χαμηλό ατομικό αριθμό έχουν όλα τα στοιχεία που βρίσκονται ψηλότερα και αριστερότερα στον περιοδικό πίνακα στοιχείων (βλέπε παράρτημα Α.1). Για αυτά τα υλικά λοιπόν συνιστάται δοκιμή διάθλασης ηλεκτρονίων ή διάθλασης νετρονίων. [4]

Παρακάτω φαίνεται ένα παράδειγμα εξόδου XRD σωματιδίων χρυσού (εικόνα 3.2). [10]



ΕΙΚΟΝΑ 3.1.1 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΞΟΔΟΥ XRD ΕΝΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

3.2 SEM

Το SEM (Scanning Electron Microscopy), είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών και νανοδομών. Η ανάλυσή του φτάνει ως μερικά νανόμετρα και οι συσκευές μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγεθύνσεις που προσαρμόζονται εύκολα από 10 φορές έως παραπάνω από 300,000. Το SEM όχι μόνο παράγει τοπολογικές πληροφορίες όπως τα οπτικά μικροσκόπια, παρέχει και χημική ανάλυση των υλικών κοντά στην επιφάνεια. Σε ένα τυπικό SEM, η πηγή των ηλεκτρονίων εστιάζεται σε μία δέσμη, με μέγεθος περίπου 5 nm και φέρει ενέργεια που κυμαίνεται μεταξύ μερικών εκατοντάδων eV έως 50 keV, όπου σαρώνονται από την επιφάνεια του δοκιμίου με πηνία εκτροπής. Καθώς τα ηλεκτρόνια χτυπούν και διαπερνούν την επιφάνεια του δοκιμίου, συμβαίνει ένα πλήθος αλληλεπιδράσεων που προκαλούν την εκπομπή ηλεκτρονίων και φωτονίων από το δείγμα. Ύστερα οι εικόνες SEM παράγονται συλλέγοντας τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια στην CRT (Cathode Ray Tube) οθόνη. [4]

Παρακάτω, στην εικόνα 3.2.1, φαίνονται τα μέρη που αποτελούν το SEM, σαν γενική αρχιτεκτονική. [16]

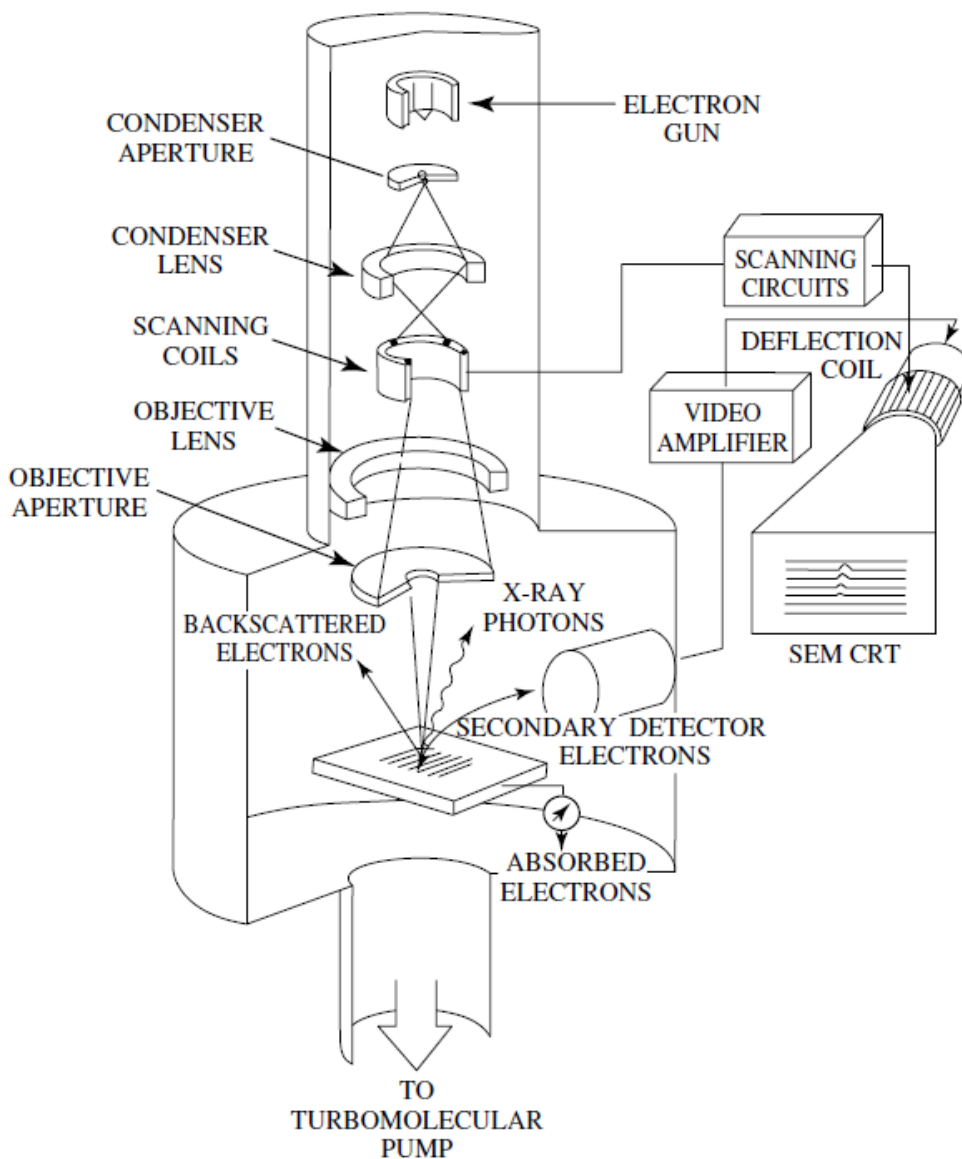
Η ικανότητα μεγέθυνσης του οπτικού μικροσκοπίου περιορίζεται στο μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας, το οποίο κυμαίνεται από 400 έως 700 nm. Στο SEM η ο φορέας «όρασης» είναι το ηλεκτρόνιο. Ο De Broglie πρότεινε το 1923 πως τα σωματίδια συμπεριφέρονται ως κύματα. Το μήκος κύματος του ηλεκτρονίου λ_e εξαρτάται από την ταχύτητά του v ή από την τάση επιτάχυνσής του V ως εξής: [16]

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} \text{ nm} \quad \text{Εξίσωση 3.2.3}$$

Οπότε για τάση $V=10,000$ V, το μήκος κύματος του ηλεκτρονίου θα είναι $\lambda_e = 0.012$ nm, πολύ μικρότερο από το εύρος που παρουσιάζει το φωτόνιο στο ορατό φάσμα. Αυτό κάνει την ικανότητα του SEM για υψηλή ανάλυση πολύ καλύτερη από αυτήν του οπτικού μικροσκοπίου. Φυσικά η ικανότητα επιβολής τάσης εξαρτάται και από το υλικό που τοποθετείται, αφού πολύ ψηλή τάση μπορεί να προκαλέσει κίνηση του δοκιμίου που θα το κάνει αδύνατον να φωτογραφηθεί. [17] Η εικόνα που παράγει το SEM, δημιουργείται από σάρωση με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και ανίχνευση των δευτερευόντων ή και των ηλεκτρονίων οπισθοδιασκόρησης. [16] Ένα τρίτο είδος εικόνας που δημιουργείται είναι ο στοιχειώδης χάρτης ακτίνων X (Elemental X-Ray map), που δίνει τοπολογική πληροφορία για την χημική σύσταση του δοκιμίου. [4]

Πιο αναλυτικά, εκπέμπεται ένα πρωταρχικό ηλεκτρόνιο με υψηλή ενέργεια το οποίο αλληλοεπιδρά με το άτομο, συμβαίνει είτε μια ανελαστική κρούση με ηλεκτρόνια ενός ατόμου του δοκιμίου, ή ελαστική κρούση με κάποιο νουκλεοτίδιο (πρωτόνιο ή νετρόνιο) του πυρήνα. Στην ανελαστική κρούση με το ηλεκτρόνιο, μέρος της ενέργειας του πρωταρχικού ηλεκτρονίου μεταφέρεται στο άλλο ηλεκτρόνιο. Όταν η ενέργεια αυτή είναι αρκετή το άλλο ηλεκτρόνιο εξέρχεται από το δοκίμιο. Αν η ενέργειά του είναι μικρότερη από 50eV ανήκει στην κατηγορία των δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια οπισθοδιασκόρησης έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο, είναι αποτέλεσμα ελαστικής κρούσης οπότε έχουν σχεδόν την ίδια ενέργεια με την ενέργεια του πρωταρχικού ηλεκτρονίου. Η πιθανότητα οπισθοδιασκόρησης αυξάνεται όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του υλικού του

δοκιμίου. Αν και οι εικόνες οπισθοδιασκόρησης δεν δίνουν πληροφορία για την ταυτοποίηση των στοιχείων που αποτελούν το δοκίμιο, εμφανίζεται όμως χρήσιμη αντίθεση στην εικόνα σε περιοχές που έχουν στοιχεία με διαφορετικό ατομικό αριθμό. Μια ακόμα αλληλεπίδραση που συμβαίνει στο SEM είναι πως το πρωταρχικό ηλεκτρόνιο προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο το οποίο εξέρχεται από κάποιο άτομο του δοκιμίου. Το εξερχόμενο ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει στην θέση του εκπέμποντας χαρακτηριστική ακτίνα X ή ηλεκτρόνιο μέσω του φαινομένου Auger. Και στις δυο περιπτώσεις, η πληροφορία είναι χρήσιμη για χημικό χαρακτηρισμό. [4] Παρακάτω στην εικόνα 3.2.2, φαίνεται η ενέργεια που φέρει το κάθε εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο. [16]

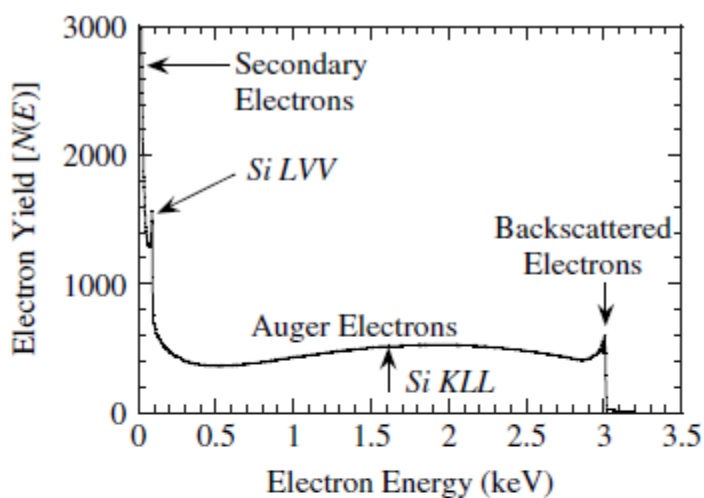


ΕΙΚΟΝΑ 3.2.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ SEM

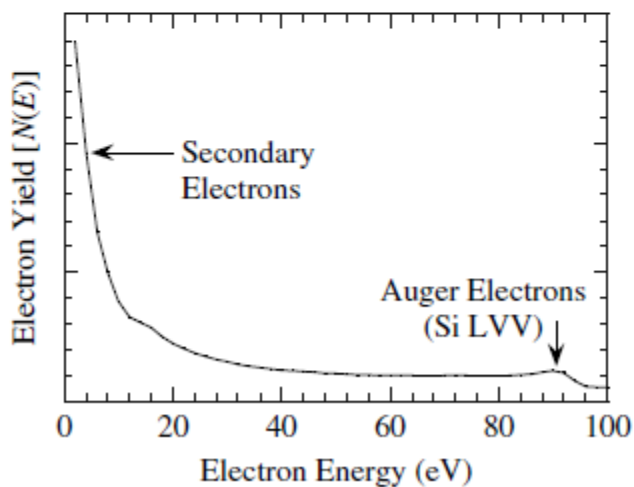
Το βάθος διείσδυσης του ηλεκτρονίου (electron range R_e), είναι η μέση απόσταση που θα διανύσει το ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια του δοκιμίου, δηλαδή η ικανότητα στην διάσταση z του οργάνου. Υπάρχει πλήθος εμπειρικών εκφράσεων για το R_e , μια από αυτές είναι η ακόλουθη: [16]

$$R_e = \frac{4.28 \cdot 10^{-6} \cdot E^{1.75}}{\rho} \text{ cm} \text{ εξίσωση 3.4}$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα του δοκιμίου σε g/cm^3 και E , η ενέργεια που φέρει το ηλεκτρόνιο. Η παραπάνω εξίσωση έχει ικανοποιητική ακρίβεια για ενέργεια ηλεκτρονίου από 20 έως 200 keV. [16]



(a)



(b)

ΕΙΚΟΝΑ 3.2.2 Η ΦΕΡΟΜΕΝΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΩΝ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΟΚΙΜΗ SEM

3.3 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Ρεύματος-Τάσης (I-V)

Η χαρακτηριστικές καμπύλες Ρεύματος-Τάσης, είναι η απόκριση ρεύματος διατάξεων υπό την επιβολή εξωτερικής τάσης, με σκοπό τον χαρακτηρισμό της ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς. Εφαρμόζεται τάση στα άκρα της διάταξης και καταγράφεται η απόκριση ρεύματος για τις διάφορες τιμές της επιβαλλόμενης τάσης.

3.3.1 Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού-Δίοδος Schottky

Στις διόδους Schottky, υπάρχει μόνο ένα είδος φορέων που μεταφέρεται από το ένα υλικό προς το άλλο και αυτό είναι ο φορέας πλειονότητας του ημιαγωγού. Στην περίπτωση δηλαδή ημιαγωγού τύπου p, ο φορέας πλειονότητας είναι οι οπές ενώ στον ημιαγωγό τύπου n ο φορέας πλειονότητας είναι το ηλεκτρόνιο. Για την μεταφορά φορέων, οι φορείς αυτοί καλούνται να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού. Το φαινόμενο της υπερπήδησης του φράγματος δυναμικού καλείται θερμιονική εκπομπή. Το ύψος του φράγματος δυναμικού αποτελεί χαρακτηριστικό της διόδου και εξαρτάται από τα υλικά του μετάλλου και του ημιαγωγού στην ιδανική περίπτωση και υπολογίζεται ως η διαφορά του έργου εξόδου του μετάλλου (Φ_m) από την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού (X_S). [3]

Η θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων προβλέπει μια πυκνότητα ρεύματος J, της μορφής:

$$J = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{\Phi}{kT}} \quad \text{εξίσωση 3.3.1.1}$$

Όπου Φ είναι η τιμή του φράγματος δυναμικού και A^* η σταθερά Richardson, τροποποιημένη έτσι ώστε να λαμβάνεται υπόψη η ενεργός μάζα των φορέων.

$$A^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot q \cdot m^* \cdot k^2}{h^3} \quad \text{εξίσωση 3.3.1.2}$$

Τα μεγέθη της οποίας σταθεράς θεωρούνται γνωστά.

Η χαρακτηριστική I-V της επαφής μετάλλου ημιαγωγού, κατανοείται αν έχουμε κατά νου ότι η εφαρμοζόμενη πολικότητα (και τιμή τάσεως) τροποποιεί την τιμή του ύψους του φράγματος δυναμικού που θα πρέπει να υπερβούν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ή η οπές. Στην περίπτωση της ορθής πόλωσης το φράγμα που καλείται να υπερπηδήσει ο ηλεκτρικός φορέας του ημιαγωγού είναι ίσος προς την διαφορά του φράγματος δυναμικού Φ_b από το γινόμενο του φορτίου του ηλεκτρονίου επί την επιβαλλόμενη τάση. Αντίστοιχα το φράγμα δυναμικού που καλείται να υπερπηδήσει ο ηλεκτρικός φορέας του μετάλλου είναι ίσο με το Φ_b και αμετάβλητο σε κάθε περίπτωση. Για αυτό στην ανάστροφη πόλωση παρατηρείται περιορισμένη ένταση ρεύματος με αντίθετη κατεύθυνση από αυτήν της ορθής πόλωσης. Βέβαια όταν η επιβαλλόμενη ανάστροφη πόλωση ξεπεράσει ένα κατώφλι, έχουμε ροή ρεύματος μέσω του κβαντικού φαινομένου σήραγγας, χωρίς δηλαδή υπερπήδηση του φράγματος δυναμικού. Αυτό συμβαίνει όταν το εύρος w γίνει πολύ μικρό. [3]

Τα παραπάνω φυσικά αφορούν την ιδανική δίοδο. Στην περίπτωση της πραγματικής διόδου, υπάρχει η παράμετρος της ωμικής αντίστασης, η οποία οφείλεται στην ωμική συμπεριφορά της διόδου,

στην ωμική αντίσταση που δημιουργείται στο σημείο της ένωσης και στην αντίσταση των εξωτερικών ακροδεκτών. Αυτή προκαλεί μία μετατόπιση της χαρακτηριστικής κατά ΔV προς τα δεξιά, ίση με $I^* \cdot R_S$, όπου I^* είναι η τιμή του ρεύματος στην εκάστοτε στιγμή που μελετάται και R_S η τιμή της ισοδύναμης αντίστασης σειράς που δημιουργείται. [3]

3.3.2 Επαφή p-n

Αντίστοιχα με την δίοδο επαφής μετάλλου ημιαγωγού, στην δίοδο επαφής p-n, η απόκριση ρεύματος-τάσης, χαρακτηρίζεται από την διαδικασία μεταφοράς των φορέων μειονότητας, δηλαδή την διάχυση των εγχόμενων ηλεκτρονίων στην περιοχή τύπου p και την διάχυση οπών στην περιοχή τύπου n που ελέγχουν την όλη ροή ρεύματος μέσα στην περιοχή της επαφής p-n. Στην περίπτωση της ανάστροφης πόλωσης επειδή οι δημιουργούμενες κλήσεις των συγκεντρώσεων των φορέων είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερες, το ρεύμα που προκύπτει στην ανάστροφη πόλωση είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερο από αυτό της ορθής πόλωσης. [3]

Στην περίπτωση της έκθεσης της δίοδου p-n σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, έχουμε στην παράσταση I-V και την παράμετρο του φωτορρεύματος. Το φωτόρρευμα είναι το ρεύμα που ρέει την δίοδο p-n ως αποτέλεσμα της φωτοβολταϊκής μετατροπής και έχει διεύθυνση αντίθετη με αυτήν του ρεύματος ορθής πόλωσης και ίδια με αυτήν του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης. Αυτό σημαίνει πως το φωτόρρευμα θα προστίθεται στο ρεύμα της ανάστροφης πόλωσης και θα αφαιρείται από το ρεύμα της ορθής πόλωσης. [3]

Οι γενικευμένες εξισώσεις ρεύματος-τάσης του φωτοβολταϊκού στοιχείου που προκύπτουν σύμφωνα με τα παραπάνω είναι:

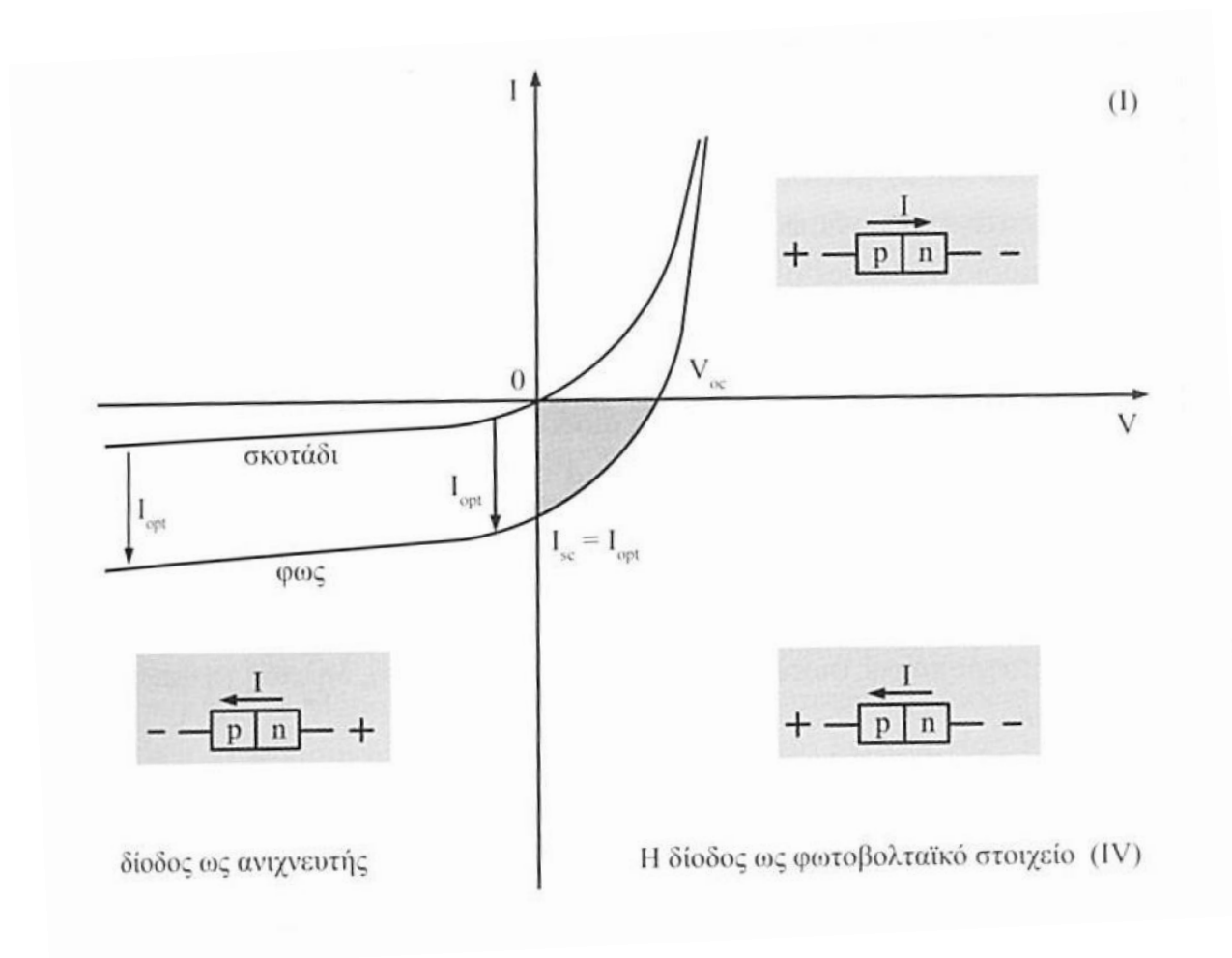
$$I_{fwd} = I_S \cdot \left(e^{q \frac{V_{fwd}}{kT}} - 1 \right) - q \cdot A \cdot (L_n + L_p) \cdot g_{opt} \quad \text{εξίσωση 3.3.2.1}$$

$$I_{rev} = I_S + q \cdot A \cdot (L_n + L_p) \cdot g_{opt} \quad \text{εξίσωση 3.3.2.2}$$

Όταν η διάταξη βρίσκεται στο σκοτάδι, η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης της ιδανικής δίοδου διέρχεται από την αρχή των αξόνων και βρίσκεται στο 1^ο και 3^ο τεταρτημόριο για την ορθή και την ανάστροφη πόλωση αντίστοιχα. Στην ορθή πόλωση η καμπύλη που περιγράφει το ρεύμα I_{fwd} αυξάνει εκθετικά με την εφαρμοζόμενη τάση V_{fwd} . Τυχόν αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά δεν είναι δυνατόν να εντοπιστούν σε διαγράμματα με γραμμικό άξονα ρευμάτων. Θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί λογαριθμική κλίμακα ρεύματος προκειμένου να καθίσταται άμεσα εμφανής η εκθετική εξάρτηση του ρεύματος από την τάση. Στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα θα πρέπει να διατηρείται σταθερό και ανεξάρτητο από την εφαρμοζόμενη τάση ($I_{rev} = I_S$) όταν η διάταξη βρίσκεται στο σκοτάδι. Οποιαδήποτε απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά της δίοδου κατά την ανάστροφη πόλωση που επιφέρει εξάρτηση του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης I_{rev} από την τιμή της τάσεως, προκαλείται από μηχανισμούς που εισάγουν ρεύμα επανασύνδεσης μέσα στην περιοχή του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού. Για παράδειγμα, εκτός από το φωτοβολταϊκό φαινόμενο που δεν αφορά την καμπύλη όταν

η διάταξη βρίσκεται στο σκοτάδι, μπορούμε να αναφέρουμε παρουσία βεθίων ενεργειακών σταθμών στον κρύσταλλο του υλικού ή και μηχανισμούς ανίχνευσης αερίων.

Όταν η διάταξη φωτίζεται, η χαρακτηριστική εξίσωση I-V της διόδου, εμπίπτει στο 1^ο και 4^ο τεταρτημόριο για την ορθή πόλωση ενώ για την ανάστροφη πόλωση βρίσκεται στο 3^ο τεταρτημόριο. Το φωτόρρευμα προστίθεται στην τιμή του ρεύματος ανάστροφης πόλωσης της διόδου και επαυξάνει το I_{rev} . Στην ορθή πόλωση το φωτόρρευμα αφαιρείται από την τιμή του ρεύματος που αναλογεί για την ίδια δίοδο στο σκοτάδι, μειώνοντας το I_{fwd} . Στην εικόνα 3.3.2.1 φαίνεται γραφικά η γραφική παράσταση ρεύματος τάσης της ιδανικής φωτοδίοδος. Η πραγματική φωτοδίοδος έχει διαφορετική γραφική παράσταση, οι αποκλίσεις της οποίας οφείλονται σε κρυσταλλικές ατέλειες, βαθιές ενεργειακές στάθμες και άλλα φαινόμενα που μεταβάλλουν το ρεύμα που διέρχεται από την δίοδο. Επίσης για καλύτερη εποπτεία, στις γραφικές παραστάσεις θα φαίνεται το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης ανεστραμμένο, δηλαδή στο 1^ο τεταρτημόριο. [3]



ΕΙΚΟΝΑ 3.3.2.1 ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ – ΤΑΣΗΣ ΟΡΘΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Κεφάλαιο 4

Χρήσεις CdSe και ZnO Nanoflowers

4.1 Χρήσεις CdSe

Το Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe) είναι ημιαγωγός που χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στην παραγωγή μονοχρωματικών ακτινοβολιών (laser), ενώ τα τελευταία χρόνια έχει εμφανιστεί να χρησιμοποιείται συχνά και στην παραγωγή φωτοβολταϊκών. Για την πρώτη, ύστερα από την παρουσία της ικανότητας που δίνει η νανοτεχνολογία να καθοριστεί το ενεργειακό διάκενο των quantum dots CdSe, το επόμενο βήμα για παραγωγή με αυτό ως πρώτη ύλη, μονοχρωματικά laser ήταν αναμενόμενο επακόλουθο. Το ενεργειακό διάκενο καθορίζει και την ενέργεια των εξερχόμενων φωτονίων, άρα και την συχνότητά τους. [8] Για το δεύτερο παρατηρήθηκε πως το CdSe έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο με τιμή 1.3-1.5 eV, ιδανικό για φωτοβολταϊκή μετατροπή ενέργειας. [13]

4.2 Χρήσεις και εφαρμογές ZnO nanoflowers

Τα ZnO nanoflowers έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους αλλά και της μορφολογίας τους. Αρχικά εμφανίζουν στο υπεριώδες φάσμα, ικανότητα φωτοβολταϊκής μετατροπής, λειτουργούν ως φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας, ανιχνεύουν την παρουσία αερίων για την οποία λόγω της μορφολογίας των nanoflowers, η ανίχνευση γίνεται με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια, εμφανίζουν πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες [11] αλλά και μη ηλεκτρικές εφαρμογές όπως καταλυτική συμπεριφορά σε αντιδραστήρια είναι άξιες να αναφερθούν.

Μέρος 2^ο

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5

Ανάπτυξη των υλικών

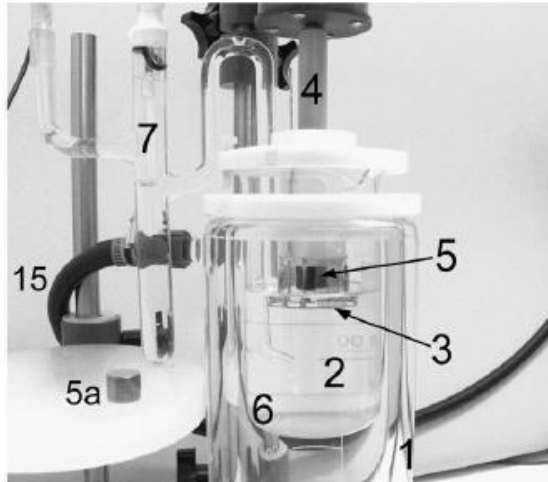
5.1 CdSe quantum dots

Οι νανοδομημένοι ημιαγωγοί έχουν ελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον για πιθανές εφαρμογές φωτονικές και φωτοβολταϊκές συσκευές λόγω των ενισχυμένων οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους σε σχέση με τις ιδιότητες που φέρουν σε άλλη περίπτωση τα ίδια υλικά σε άμορφη κατάσταση. Οι νανοκρύσταλλοι, ή αλλιώς quantum dots, αποτελούν ειδική ομάδα ημιαγωγών, είναι κρύσταλλοι ενώσεων στοιχείων από τις ομάδες II-VI, III-V ή IV-VI του περιοδικού πίνακα. Τα quantum dots είναι ημιαγωγίδια νανοσωματίδια με σύνθεση που το ενεργειακό τους διάκενο μπορεί να ελεγχθεί, μεταβάλλοντας το μέγεθος και την δομή τους, έτσι ώστε πχ να απορροφούν τέλεια την φωτεινή ακτινοβολία. [13]

Το Σεληνιούχο Κάδμιο CdSe είναι γνωστός II-VI ημιαγωγός που κρυσταλλώνεται είτε σε Wurtzite (εξαγωνική δομή), εμφανίζει μεγάλη αντοχή σε φωτο-διάβρωση, είτε σε Zinc Blende (κυβική δομή). Η κυβική δομή είναι μεταβατικό στάδιο και μπορεί να μεταβεί στην εξαγωνική δομή με την διαδικασία της πύρωσης. Το Σεληνιούχο Κάδμιο έχει υψηλό δείκτη διάθλασης και αμελητέα απορρόφηση σε οπτικά μήκη κύματος, κάνοντάς το ιδανικό για παραγωγή φωτονικών κρυστάλλων. Επίσης, επιστρώσεις Σεληνιούχου Καδμίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή οικονομικών φωτοβολταϊκών λόγω της ευαισθησίας του στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, αφού διαθέτει ενεργειακό διάκενο $E_G = 1.74\text{eV}$. Υπάρχουν πολλές τεχνικές για απόθεση φιλμ Σεληνιούχου Καδμίου, χημική απόθεση αερίου, εξάχνωση, πυρόλυση οργανομεταλλικών στοιχείων, σύνθεση κολλοειδούς gel, χημική απόθεση σε λουτρό και ηλεκτροαπόθεση είναι οι πιο δημοφιλείς. Η ηλεκτροαπόθεση είναι τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ημιαγωγικών II-VI πολυκρυσταλλικών φιλμ σε επιφάνεια αγωγίμων αλλά και μονωτικών υποστρωμάτων. Η διαδικασία είναι ισοθερμική και ελέγχεται από ηλεκτρικές παραμέτρους κυρίως, οι οποίες είναι εύκολο να ελεγχθούν για να καθοριστεί το πάχος, η μορφολογία, η στοιχειομετρία και η διασωματιδιακή διάκριση. [13]

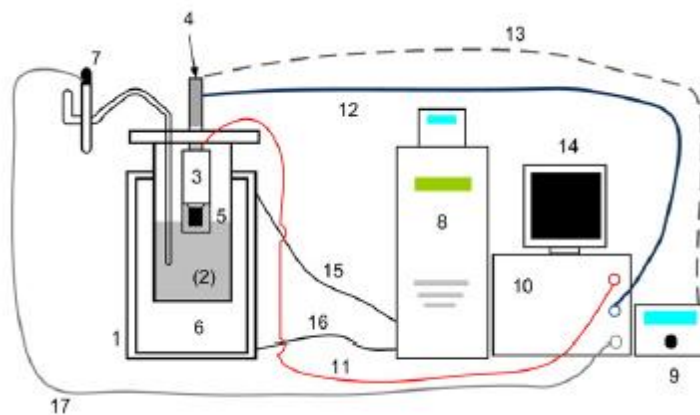
5.2 Ανάπτυξη επιστρώσεων CdSe (με ηλεκτροαπόθεση)

Λεπτά φιλμ CdSe αποτέθηκαν σε κυλινδρικά δοκίμια Νικελίου εμπορικής καθαρότητας (99%), διαμέτρου 15mm. Η επιφάνεια στην οποία έγινε απόθεση στιλβώθηκε με αλοιφή Al_2O_3 , έπειτα καθαρίστηκε και λειάνθηκε με χρήση διαλύματος οξέος HCl 10% για 40 δευτερόλεπτα. Στην συνέχεια πλύθηκε με αφιονισμένο νερό. Το πλευρικό κυλινδρικό τοίχωμα του νικελίου καλύφθηκε με θερμοσυστελλόμενο πλαστικό για να μην έρθει σε επαφή με το λουτρό κατά την διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης. Το λεπτό φιλμ νανοκρυστάλλων CdSe παράχθηκε σε θερμοστατικό κελί τριών ηλεκτροδίων. Το δοχείο του λουτρού είναι γυάλινο διπλού τοιχώματος. Στο εξωτερικό τοίχωμα κυκλοφορεί έλαιο ειδικό για εφαρμογές ελέγχου της θερμοκρασίας, Julabo-H10s, έτσι η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 60°C με ακρίβεια 0.2°C . Η διάταξη φαίνεται στην εικόνα 1.2.1, όπου είναι αριθμημένα κάποια μέρη της διάταξης, τα οποία περιγράφονται στην συνέχεια. [13]



ΕΙΚΟΝΑ 1.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, περιλάμβανε τρία ηλεκτρόδια. Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα ηλεκτρόδιο μετρητή και ένα ηλεκτρόδιο εργασίας. Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι συνδεδεμένα σε διποτενσιοστατικό αναλυτή CBP (Pine Research Instrument), όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2.3, όπου είναι αριθμημένα όλα τα μέρη της διάταξης. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι συνδεδεμένο (βιδωμένο) με το κυλινδρικό δοκίμιο νικελίου, το οποίο είναι τοποθετημένο στο λουτρό με τρόπο τέτοιο ώστε να έρχεται σε επαφή η κάτω επιφάνειά του με το λουτρό. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει ελεγχόμενη κίνηση μάζας προς τα πάνω, προς την επιφάνεια του νικελίου δηλαδή. Το λουτρό περιείχε υπερβολική περιεκτικότητα Cd^{2+} (0.2M), το οποίο προερχόταν από CdSO_4 . Επίσης περιείχε μικρές ποσότητες SeO_2 . Η οξύτητα του διαλύματος είχε ρυθμιστεί να έχει pH 0.2, σε συνθήκες περιβάλλοντος, με προσθήκη 10% H_2SO_4 . Το ηλεκτρόδιο μετρητή ήταν κυλινδρικού σχήματος, πλέγματος πλατίνας και περιβάλλε το ηλεκτρόδιο εργασίας. Τέλος το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας, παρακολουθείτο από βοηθητικό ηλεκτρόδιο $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ σε θειικό διάλυμα αναφοράς σε σύνδεση με τον διποτενσιοστάτη. [13]



ΕΙΚΟΝΑ 1. 2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Ο διποτενσιοστάτης επέβαλε σταθερή τάση καθ' όλη την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, ίση με 1000mV. Πριν την εμβάπτιση του δοκιμίου στο λουτρό, ο κυκλοφορητής του ελαίου, επέβαλε την

επιθυμητή θερμοκρασία. Όταν το διάλυμα έφτασε στην επιθυμητή θερμοκρασία των 60° C, το δοκίμιο βυθίστηκε στο λουτρό και περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 500 ΣΑΛ. Το δοκίμιο παρέμεινε στο λουτρό για 2, 5 και 10 λεπτά έτσι ώστε να δημιουργηθεί επιθυμητού πάχους, πυκνότητας και ομοιομορφίας, λεπτό φιλμ νανοκρυστάλλων. Στα δοκίμια των 10 και των 5 λεπτών το φιλμ είναι ορατό με γυμνό μάτι ενώ στα δοκίμια των 2 λεπτών φαίνεται αμυδρά. [13]

5.3 Ανάπτυξη ZnO Nanoflowers

Η ανάπτυξη των ZnO nanoflowers έγινε με την μέθοδο της υδροθερμικής ανάπτυξης, σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη μετρήθηκαν 200°C υπό πίεση 13 atm και η διάρκεια ήταν 7 ώρες. Τα διαλύματα που αρχικά ήταν ZnCl₂ – NaOH και ZnC₄H₆O₆ σε αναλογίες Zn²⁺ : OH⁻ 1:16 ή 1:8 ή 1:5 με σκοπό την επίτευξη κορεσμένου διαλύματος. Επίσης στο διάλυμα υπήρχε πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), αιθανόλη/μεθανόλη (C₂H₅OH / CH₃OH) και διατεταγμένο νερό. Παρατηρήθηκε το προϊόν της αντίδρασης να έχει χάσει την μεταλλική του λάμψη και να φέρει λευκό χρώμα, δείγμα που υποδηλώνει την δημιουργία ZnO. Στην εικόνα 6.1.1.2 του επόμενου κεφαλαίου φαίνεται το διάγραμμα XRD από το προϊόν, από το οποίο φαίνεται κρυστάλλωση βουρτσίτη. [18]

5.4 Απόθεση ZnO Nanoflowers σε υπόστρωμα CdSe

Τα ZnO nanoflowers που παρήχθησαν αποτέθηκαν σε επιφάνεια λεπτού στρώματος CdSe με χρήση διαλύματος βουτανοδιόλης. Η απόθεση έγινε με προσθήκη μιας σταγόνας διαλυμένου ZnO στην βουτανοδιόλη αφότου προηγήθηκε ομογενοποίηση του διαλύματος με χρήση λουτρού υπέρυθρων ακτίνων για 40 λεπτά. Έπειτα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού για 6 ώρες για να απομακρυνθεί η βουτανοδιόλη και να παραμείνει το στρώμα ZnO πάνω στο δοκίμιο. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας έφερε πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την ομοιογένεια της διασποράς του ZnO στην επιφάνεια των δοκιμίων και την απουσία «γειτονιών» με συσσωματώματα. Αντί αυτού παρατηρείται μια στρώση ομοιογενούς ZnO στην επιφάνεια των δοκιμίων, με πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωσή τους από την μέθοδο του spin coating, όπως φαίνεται στις εικόνες από το SEM στο κεφάλαιο 6.2.

Κεφάλαιο 6

Πειραματικός χαρακτηρισμός των υλικών

Από μακροσκοπικής άποψης, βιβλιογραφικά και εποπτικά, είναι γνωστή η σύσταση των δοκιμίων. Στην πραγματικότητα όμως για να χαρακτηριστεί το αποτέλεσμα με την επιθυμητή ακρίβεια και να αποφανθεί η ποιότητα του αποτελέσματος, πρέπει να γίνει πειραματικός χαρακτηρισμός.

6.1 XRD (X-Ray Diffraction)

Η δοκιμή X-Ray Diffraction, έγινε στο εργαστήριο των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, με συνεχή καθοδήγηση του υποψήφιου διδάκτορα Γεώργιου Γλένη. Το XRD που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 6.1.1. Είναι της εταιρίας SIEMENS το μοντέλο D 5000.

Τα δοκίμια αρχικά τοποθετούνται σε έναν φορέα, για τον οποίο υπάρχει ειδική υποδοχή στον θάλαμο του XRD. Ύστερα το δοκίμιο δέχεται ακτίνες X υπό διαφορετικές γωνίες και το μηχάνημα καταγράφει τις ακτίνες που διαθλώνται. Εντολές για έναρξη της δοκιμής όπως και αλγόριθμοι επεξεργασίας της εξόδου, δίνονται σε υπολογιστή που συνδέεται με το XRD και φέρει ανάλογο λογισμικό. Στην εικόνα 6.1.2 φαίνονται τα δοκίμια που δοκιμάστηκαν.



ΕΙΚΟΝΑ 6.1.2 ΦΩΤΟΦΡΑΦΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΕΝΑ ΜΕ ΛΕΠΤΟ ΥΜΕΝΙΟ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΛΕΠΤΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ NANOFLOWERS ΘΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

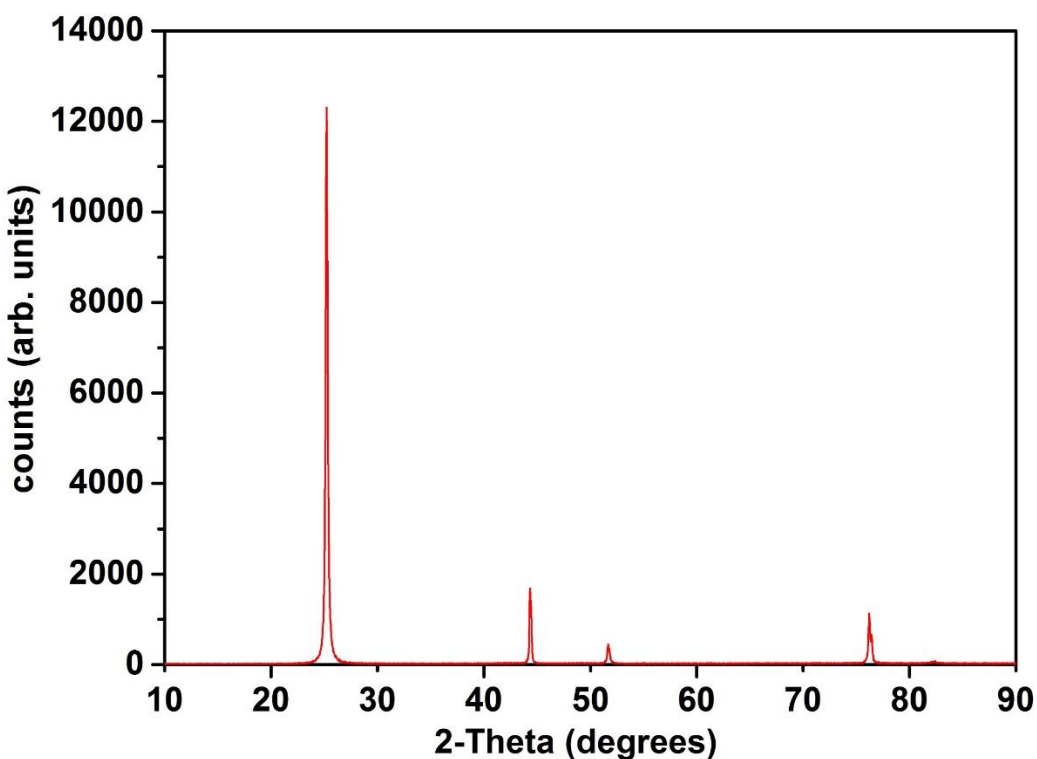


ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1 ΧΡΔ ΕΤΑΙΡΙΑΣ SIEMENS, ΜΟΝΤΕΛΟ D 5000 ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΜΠ

6.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα δεδομένα που εξήγαγε η παραπάνω διάταξη, επεξεργάστηκαν με το λογισμικό OriginPro 2016 και παρουσιάζονται παρακάτω:

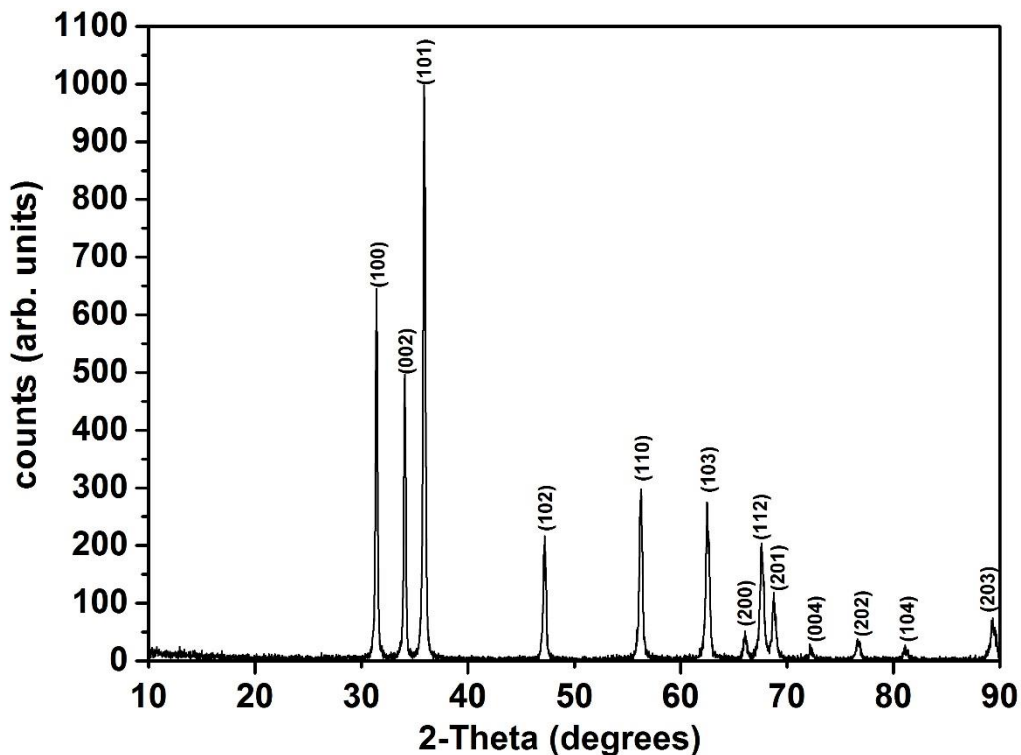
Αρχικά παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1.1.1 η περίθλαση ακτίνων Χ για δοκίμιο Νικελίου με λεπτή επιστρωση Σεληνιούχου Καδμίου στην επιφάνεια.



ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.1 ΕΞΟΔΟΣ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ, ΔΟΚΙΜΙΟ 5 ΛΕΠΤΩΝ

Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται περί των 25 μοιρών, είναι CdSe (111). Η επόμενη που φαίνεται στις 45 μοίρες είναι Ni(111). Δεδομένου πως έχω ηλεκτροαπόθεση σε επιφάνεια Νικελίου, είναι λογικό η κρυστάλλωση του CdSe να ακολουθήσει το κρυσταλλικό πλέγμα του υποστρώματός του, δηλαδή του Ni(111). Η επόμενη μικρή κορυφή που εμφανίζεται στις 52 μοίρες περίπου, είναι Ni(200) ενώ η τελευταία περί των 76 μοιρών, είναι Ni(220). Τα παραπάνω είναι δεδομένα που εξήχθησαν από το λογισμικό του υπολογιστή που συνοδεύει το XRD και πραγματοποιεί μόνο του την αναγνώριση.

Παρακάτω στην εικόνα 6.1.1.2 φαίνεται η περίθλαση ακτινών Χ για δοκίμιο με επιστρωση ZnO nano-flowers:

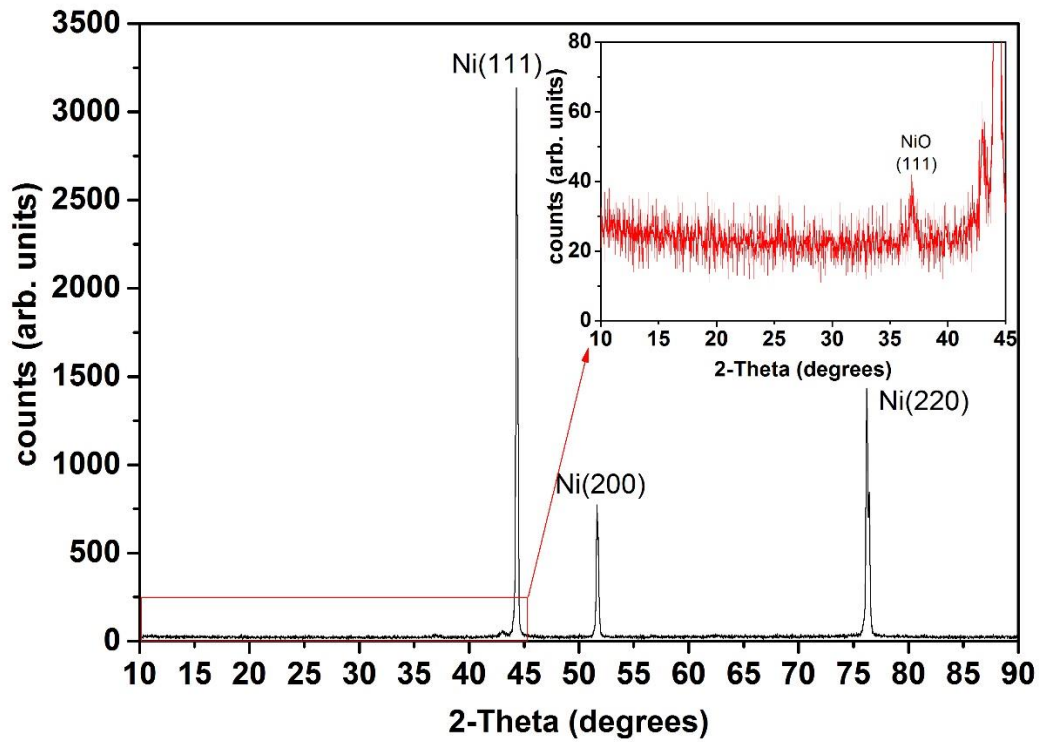


ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.2 ΕΞΟΔΟΣ XRD ΣΚΟΝΗΣ NANOFLOWERS ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

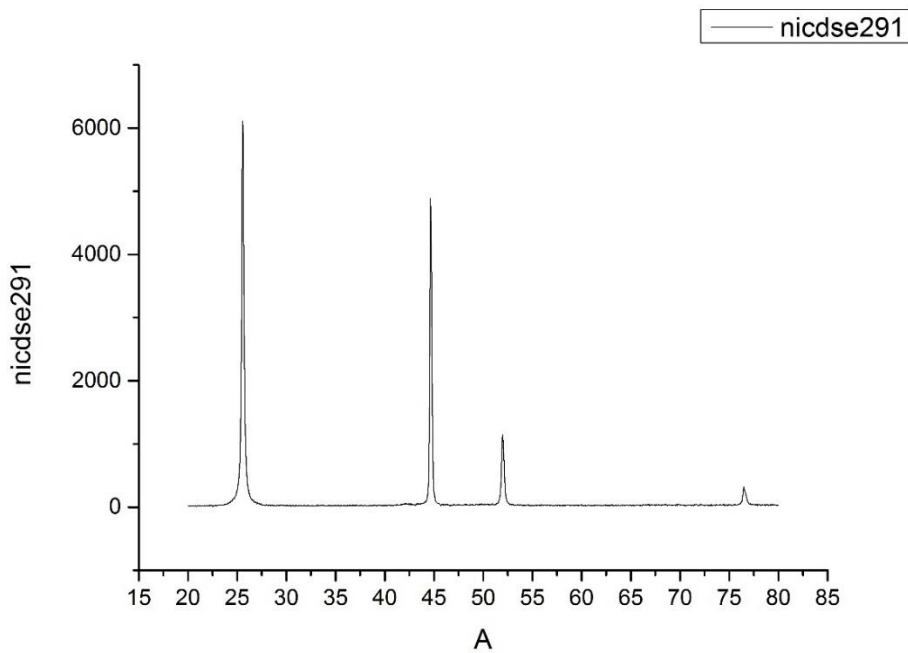
Φαίνονται στην κάθε γωνία οι διευθύνσεις του ZnO. Το δοκίμιο αυτό είναι από προηγούμενη μελέτη [18] και παρατίθεται με σκοπό του εντοπισμού ακτίνων X σε δοκίμιο επιστρώσεων ZnO σε Ni. Το τελευταίο φαίνεται στην εικόνα 6.1.1.3

Φαίνονται στις γωνίες που περίμενα να παρουσιαστούν κορυφές του ZnO να μην υπάρχουν ενώ εμφανίζεται και μία μικρή για να την λάβω υπ' όψη μου εμφάνιση NiO. Η κρυστάλλωση και αυτού είναι με διεύθυνση (111). Η παρουσία του ZnO δεν μπορεί να βεβαιωθεί με την δοκιμή του XRD στο δεδομένο δοκίμιο, λόγω του ότι ο θόρυβος είναι μεγαλύτερος από την επιθυμητή διάθλαση. Το συμπέρασμα αυτό θα γίνει πιο ευδιάκριτο σε επόμενη εικόνα όπου φαίνεται καλύτερα που ο θόρυβος υπερκαλύπτει τις κορυφές του ZnO.

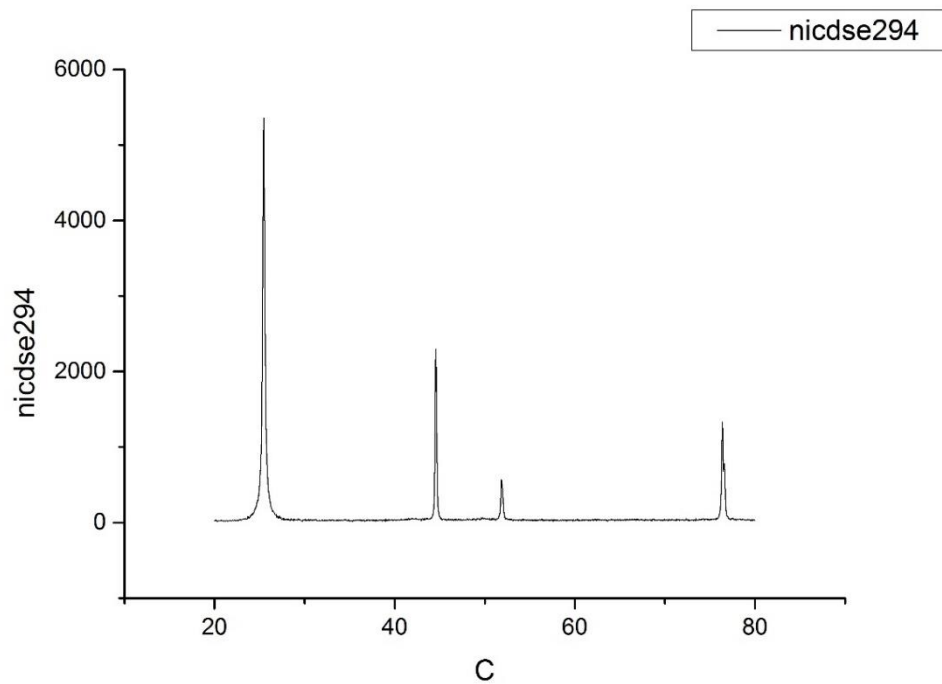
Στις εικόνες 6.1.1.4 και 6.1.1.5, φαίνεται η περίθλαση ακτίνων X σε 2 δοκίμια CdSe, σε δοκίμιο Ni. Στην εικόνα 6.1.1.6, φαίνεται η περίθλαση ακτίνων X σε δοκίμιο ZnO nano-flowers σε υπόστρωμα σεληνιούχου καδμίου, όμοιο με τα προηγούμενα, σε δοκίμιο Ni. Παρατηρώ πως το ZnO δεν εμφανίζει αισθητή διαφορά πέραν του ότι φιλτράρει το φάσμα, κάνοντας λιγότερο ορατή την παρουσία Ni(111).



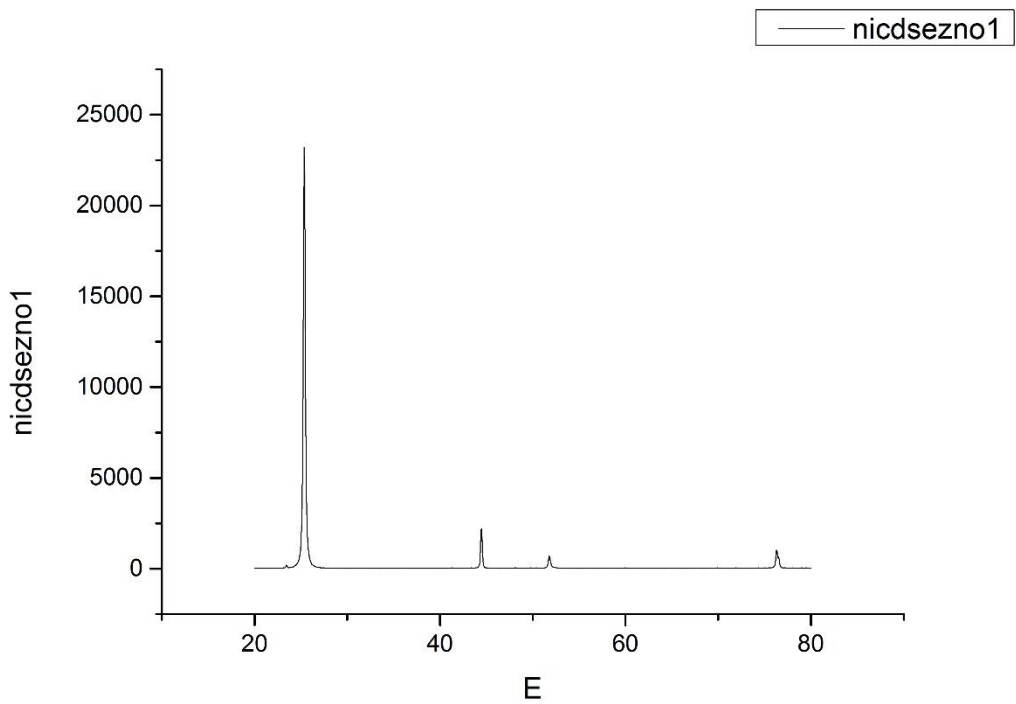
ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.3 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΖΝΟ ΜΕ SPINCOATING ΣΕ ΝΙΚΕΛΙΟ, ΕΞΟΔΟΣ XRD, ΤΟ ΖΝΟ ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ ΟΡΑΤΟ.



ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.4 ΕΞΟΔΟΣ XRD ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ 5 ΛΕΠΤΩΝ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

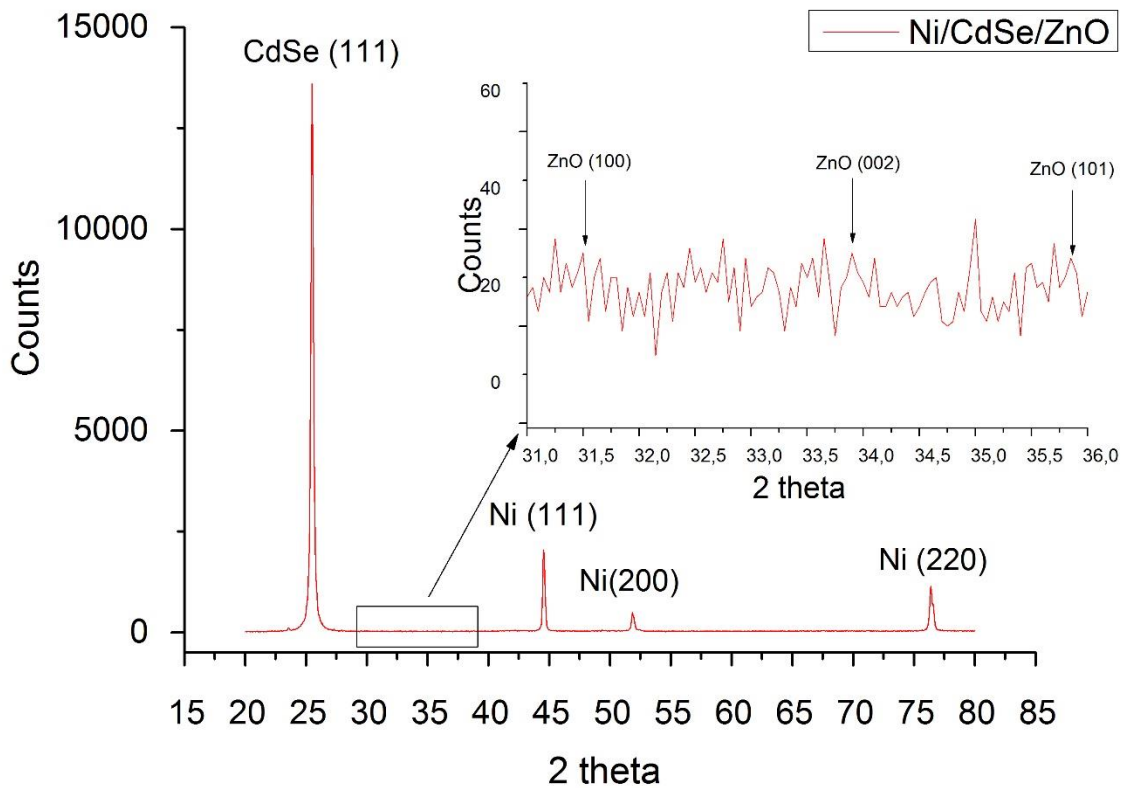


ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.5 ΕΞΟΔΟΣ ΧRD ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ 10 ΛΕΠΤΩΝ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ



ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.6 ΕΞΟΔΟΣ ΧRD ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ 5 ΛΕΠΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΖΝΟ ΝΑΝΟFLOWERS ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Τέλος, φαίνεται η περίθλαση ακτίνων Χ σε δοκίμιο όμοιο με αυτό της εικόνας 6.1.1.6, στην εικόνα 6.1.1.7, δηλαδή ZnO nanoflowers σε υπόστρωμα CdSe, σε δοκίμιο Ni, με τα αποτελέσματα του υπολογιστή του XRD. Στο γράφημα αυτό, έχει γίνει εστίαση στο σημείο όπου θα εντοπιζόταν η παρουσία του ZnO, τόσο ώστε να γίνεται σαφές πως ο θόρυβος στα σημεία εκείνα είναι επικρατέστερος της επιθυμητής περίθλασης.



ΕΙΚΟΝΑ 6.1.1.7 ΕΞΟΔΟΣ XRD ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ 5 ΛΕΠΤΩΝ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ. ΕΣΤΙΑΣΗ ΣΤΑ ΣΗΜΕΙΑ ΠΟΥ ΘΑ ΕΠΡΕΠΕ ΝΑ ΕΝΤΟΠΙΣΤΗ ΤΟ ΖΝΟ

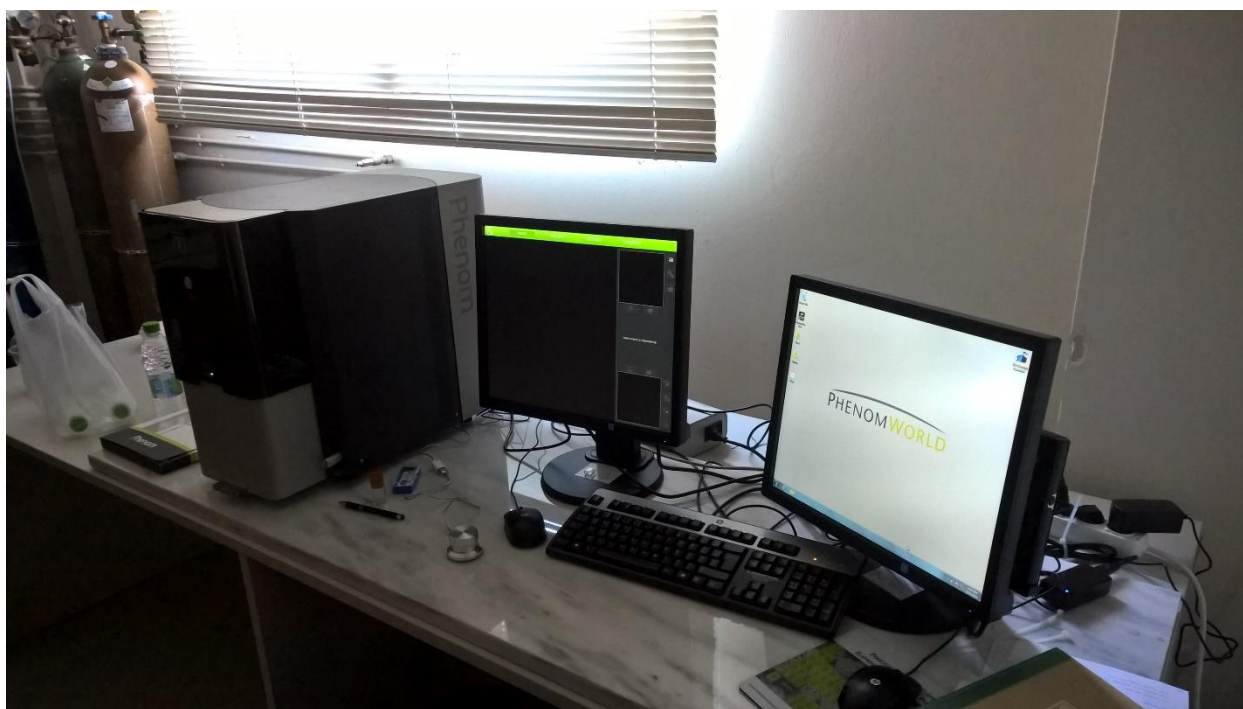
6.2 SEM (Scanning electron microscopy)

Η δοκιμή SEM έγινε στο ερευνητικό κέντρο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ, για την οποία παραχώρησε τον απαραίτητο εξοπλισμό για όσο χρόνο χρειάστηκε ο ερευνητής Δημήτριος Νιάρχος. Η χρήση του εξοπλισμού έγινε με συνεχή καθοδήγηση της ερευνήτριας Αλεξάνδρας Ιωαννίδου.

Το SEM που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 6.2 Α (του κατασκευαστή) και στην εικόνα 6.2 Β (στο εργαστήριο).



ΕΙΚΟΝΑ 6.2 Α SEM ΕΙΚΟΝΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗ



ΕΙΚΟΝΑ 6.2 Β SEM ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΤΟ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Τα δοκίμια που επισκοπήθηκαν με το SEM είναι δοκίμια σεληνιούχου καδμίου (CdSe), σε υπόστρωμα νικελίου (Ni), που κατασκευάστηκαν με ηλεκτροχημική απόθεση, δοκίμια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), σε επιφάνεια σεληνιούχου καδμίου, πάλι σε υπόστρωμα νικελίου, που κατασκευάστηκαν με χημική απόθεση, με βουτανοδιόλη όπως και με Spin Coating. Τα τελευταία κατασκευάστηκαν ένα χρόνο πριν από τον υποψήφιο διδάκτορα Γεώργιο Γλένη και επισκοπήθηκαν στο SEM για να συγκριθεί η διασπορά των nanoflowers στην επιφάνεια του σεληνιούχου καδμίου.

Τα δοκίμια αρχικά τοποθετούνται σε ειδική υποδοχή, σε θάλαμο στην γκρι περιοχή της μπροστινής όψης του SEM. Έπειτα μεταφέρεται εσωτερικά, σε χώρο εξαιρετικά υψηλού κενού, με σκοπό να γίνει η εκπομπή της δέσμης ηλεκτρονίων, για ανάλυση της επιφάνειάς του. Πριν γίνει η εκπομπή δέσμης ηλεκτρονίων, με οπτικό μικροσκόπιο φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου, έτσι ώστε να γίνει επιλογή του σημείου στο οποίο θα γίνει η εστίαση της δέσμης. Στην αριστερή οθόνη που φαίνεται παραπάνω γίνεται προβολή του αποτελέσματος ενώ στην αριστερή είναι ο υπολογιστής που επεξεργάζεται τα δεδομένα εξόδου και φέρει το ανάλογο λογισμικό για εξαγωγή συμπερασμάτων.

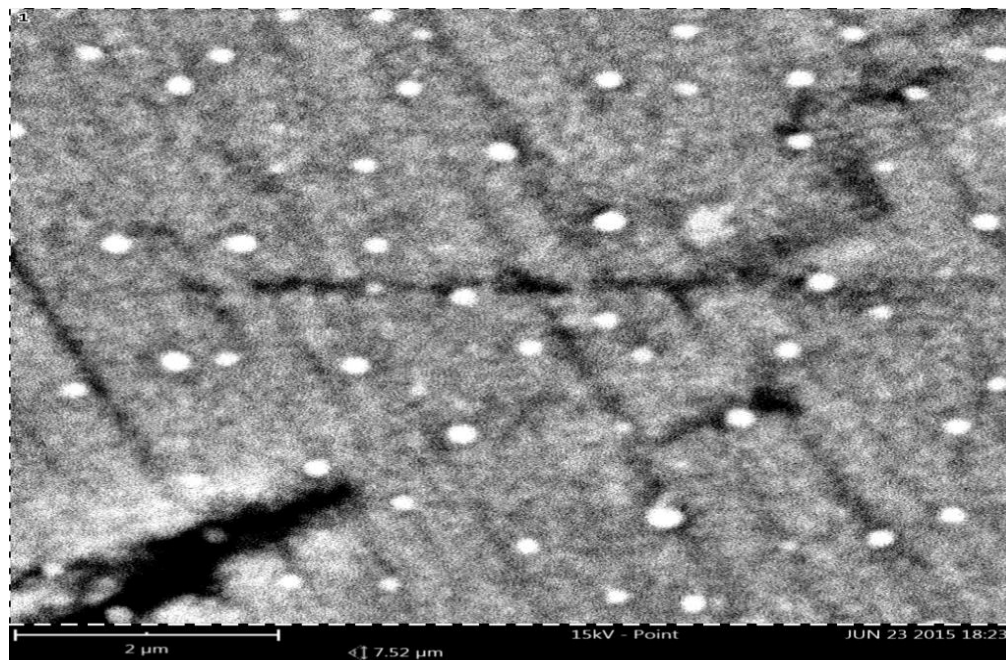
Απαραίτητη είναι η ρύθμιση της τάσης που προσφέρεται στα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται καθώς αν είναι πολύ μικρή, περιορίζεται η ευαισθησία του αποτελέσματος ενώ αν είναι πολύ μεγάλη μπορεί να προσφέρει κινητική ενέργεια στο δοκίμιο και να μην είναι σταθερό για να παρατηρηθεί.

6.2.1 Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Δοκιμάστηκαν 3 δοκίμια σεληνιούχου καδμίου, σε υπόστρωμα Ni. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν με ηλεκτροχημική απόθεση, με χρόνο στο λουτρό 2, 5 και 10 λεπτά. Το πάχος της επίστρωσης CdSe στο Ni αναμένεται να είναι ανάλογο του χρόνου παραμονής του στο λουτρό.

Δοκίμιο CdSe, 2 λεπτών λουτρού

Στην εικόνα 6.2.1 φαίνεται η επιφάνεια του Σεληνιούχου καδμίου, με ρύθμιση στα 15kV, ενώ ο δείκτης των 2μm, μας προσφέρει την ικανότητα να μετρήσουμε τα μεγέθη που παρατηρούνται στην επιφάνεια. Έγινε προσπάθεια για μεγαλύτερη μεγέθυνση, η φύση του δοκιμίου όμως δεν το επέτρεψε καθώς παρατηρήθηκε να κινείται και έτσι δεν μπορούσαμε να εστιάσουμε σε κάποιο σημείο.



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.1 CdSe 2 ΛΕΠΤΑ

Από την εξίσωση 3.3, μπορεί να υπολογιστεί το μήκος κύματος στα 15kV που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εφαρμογή, είναι:

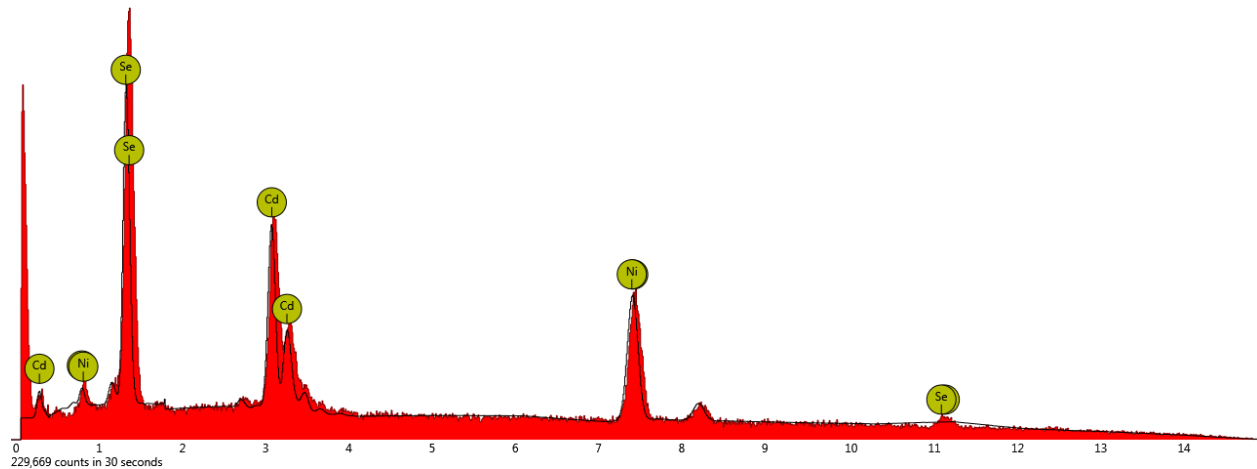
$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} = \frac{1.22}{\sqrt{15 \cdot 10^3}} = 0.00996 \text{ nm}$$

Που είναι πολύ μικρότερο από αυτό του φωτονίου της ορατής ακτινοβολίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε αυτή η τάση, μεταβολή έγινε μόνο σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις.

Έγινε ανάλυση στο σύνολο της επιφάνειας που φαίνεται παραπάνω, για να γίνει προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που συνθέτουν την επιφάνειά του, έως και το βάθος που φαίνεται δίπλα από την κλίμακα (στην προκειμένη περίπτωση 7.52 μm), που είναι το βάθος στο οποίο κατάφερε να διεισδύσει η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο δοκίμιο. Τα ποσοστά για το κάθε υλικό που ανιχνεύτηκε φαίνονται στην εικόνα 6.2.2, ενώ στην εικόνα 6.2.3 φαίνεται το φάσμα των χαρακτηριστικών ακτίνων X.

	Atomic percentage	Certainty
Ni	44.3 %	0.99
Se	36.4 %	0.99
Cd	19.3 %	0.99

ΕΙΚΟΝΑ 6.2.2 CdSe 2 ΛΕΠΤΑ, ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

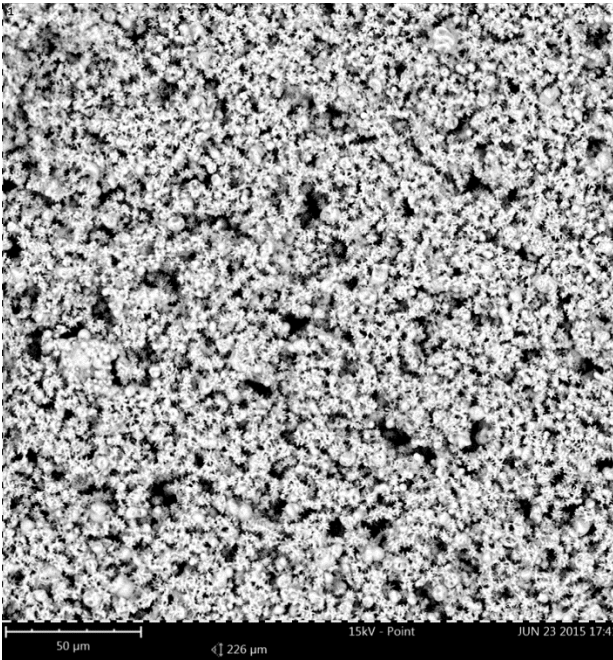


ΕΙΚΟΝΑ 6.2.3 CdSe 2 ΛΕΠΤΑ, ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X

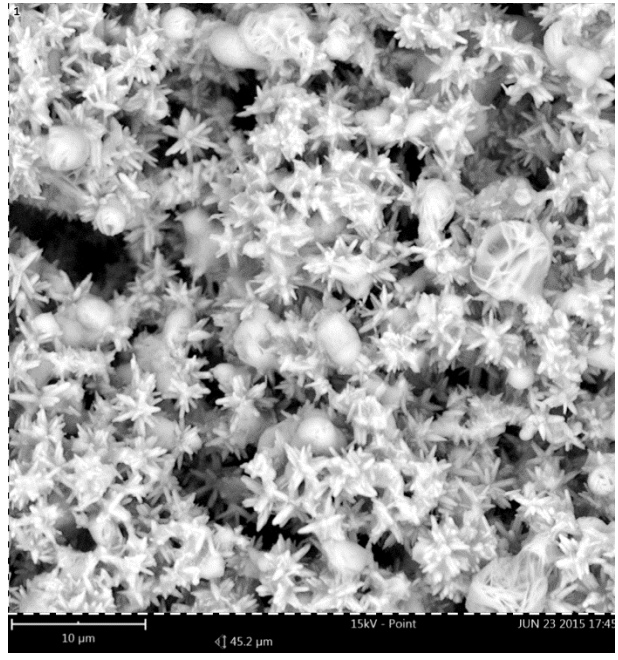
Επίστρωση ZnO Nanoflowers με τεχνική απόθεσης χημική απόθεση με βουτανοδιόλη (Solution Deposition) σε επιφάνεια CdSe 2 λεπτών λουτρού

Το δοκίμιο που θα παρουσιαστεί εδώ, περιέχει στην επιφάνειά του ZnO nanoflowers σε επιφάνεια CdSe, όμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω (λουτρό διάρκειας 2 λεπτών).

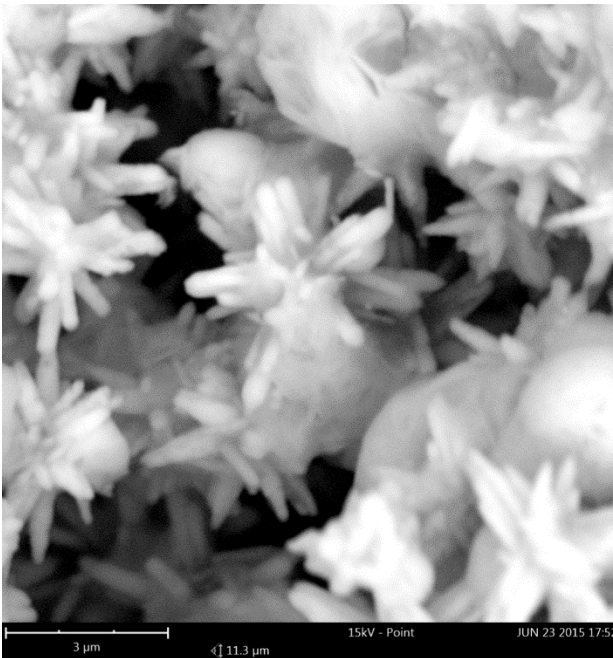
Στις εικόνες 6.2.4 A, B, C και D φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το πρώτο δοκίμιο.



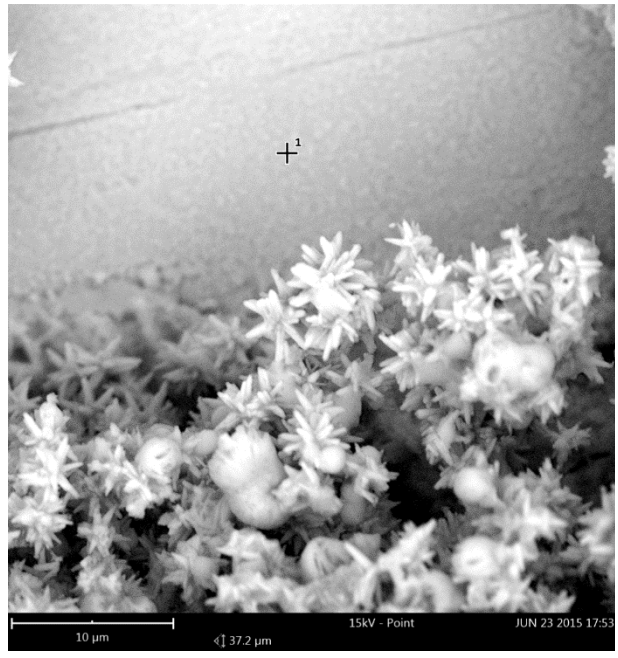
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.4 A



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.4 B



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.4 C



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.4 D

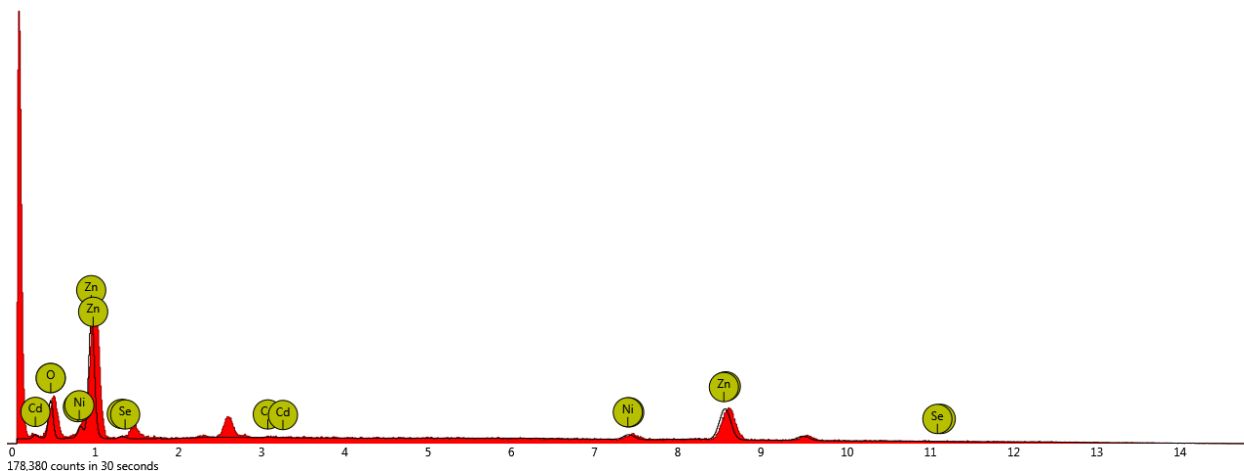
ZNO ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ

Στην εικόνα 6.2.4 A, στην οποία η μεγέθυνση φαίνεται από την κλίμακα των 50μm, φαίνεται το σύνολο της διασποράς των nanoplowers, είναι αρκετά πυκνή η παρουσία του. Στην εικόνα 6.2.4 B, φαίνεται από κοντύτερα η απόσταση που διατηρούν μεταξύ τους και τα κενά που παρουσιάζονται. Φαίνονται επίσης και ατέλειες στον σχηματισμό τους, σωματίδια με σχήμα σφαίρας και σπογγώδη σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά είναι ZnO, προτού γίνουν nanoplowers, ατέλειες της διαδικασίας ανάπτυξης. Από τις ατέλειες, έχουμε εικόνα των σταδίων του ZnO προτού να πάρει την τελική μορφή των nanoplowers. Στην εικόνα 6.2.4 C, φαίνεται από κοντά ένα nanoplower, η κλίμακα είναι τόση ώστε να μπορώ να μετρήσω το μέγεθός του που είναι 3μm. Φαίνονται επίσης και τα σωματίδια των nanoplowers που αναπτύχθηκαν ανεπιτυχώς. Τέλος στην εικόνα 6.2.4 D, φαίνεται το σύνορο της περιοχής με την πυκνή διασπορά των nanoplowers, με μία περιοχή όπου απουσιάζουν. Η περιοχή εκείνη είναι το σημείο που ακούμπησε το probe για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος τάσης, καταλαβαίνουμε λοιπόν πως το ρεύμα έφτασε σε επίπεδα καταστροφικά για τα nanoplowers. Στις εικόνες A και B έγινε χημική ανάλυση στο σύνολο της επιφάνειας που παρατίθεται παρακάτω, ενώ στην εικόνα D, έγινε ανάλυση στην περιοχή που φαίνεται με τον σταυρό, για να διαπιστώσουμε την παρουσία Νικελίου ή Σεληνιούχου καδμίου, ως αποτέλεσμα του ρεύματος που διήλθε κατά τις μετρήσεις.

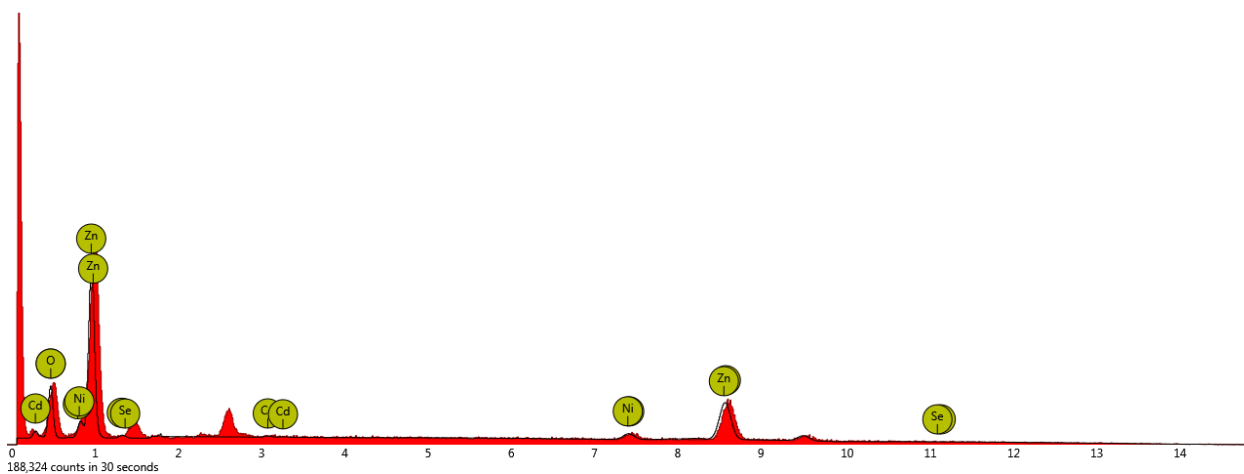
Atomic percentage		Certainty	Atomic percentage		Certainty
Zn	59.0 %	0.99	Zn	56.2 %	0.99
O	35.0 %	0.98	O	38.0 %	0.98
Ni	4.3 %	0.95	Ni	4.2 %	0.95
Se	1.4 %	0.88	Se	1.3 %	0.88
Cd	0.2 %	0.65	Cd	0.3 %	0.76
ΠΕΡΙΟΧΗ Α			ΠΕΡΙΟΧΗ Β		

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.1 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Παρακάτω φαίνεται το φάσμα των ακτίνων X που εξέπεμψε το υλικό κατά την δοκιμή στα σημεία όπου έγινε η χημική ανάλυση:



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.5, ΠΕΡΙΟΧΗ Α ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ, ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

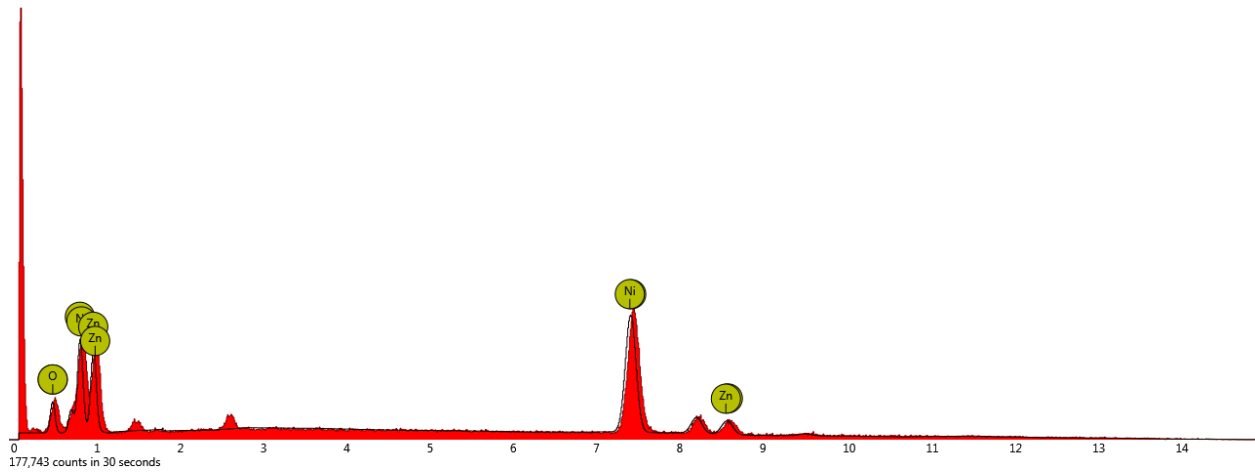


ΕΙΚΟΝΑ 6.2.6 ΠΕΡΙΟΧΗ Β ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Παρακάτω φαίνεται η χημική ανάλυση και το φάσμα της περιοχής της εικόνας D όπου φαίνονται να απουσιάζουν τα ZnO nanoflowers.

	Atomic percentage	Certainty
Ni	70.5 %	0.99
Zn	15.6 %	0.97
O	13.9 %	0.97

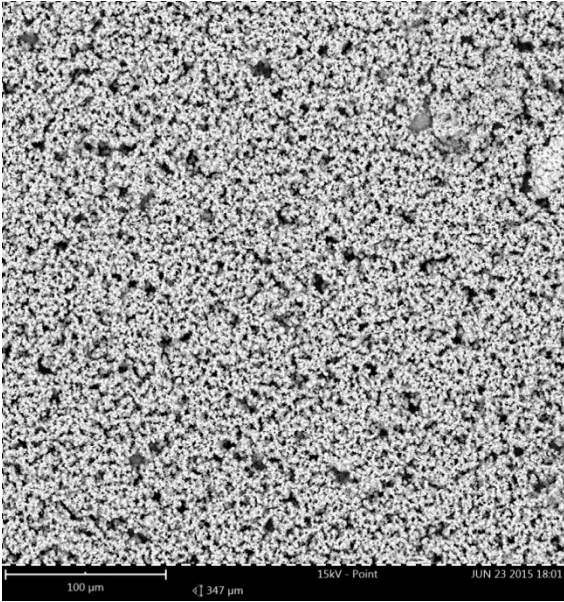
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.7 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



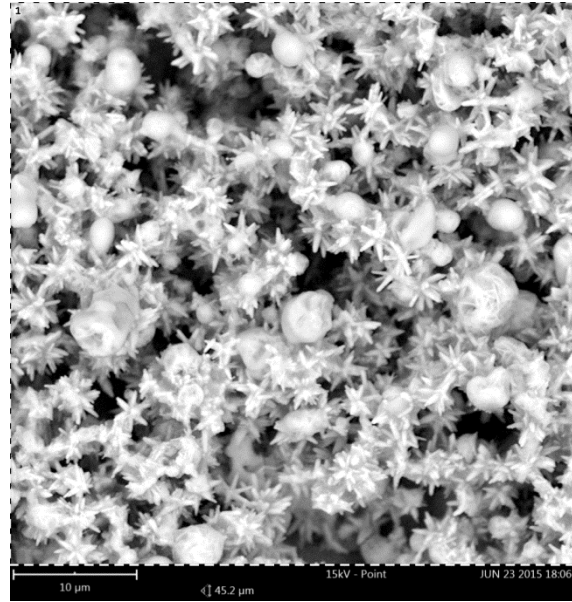
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.8 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Όπως αναμέναμε, το ZnO απουσιάζει, ενώ το CdSe εμφανίζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, κάτι που σημαίνει πως δεν έμεινε ανέγγιχτο από την ροή του ρεύματος.

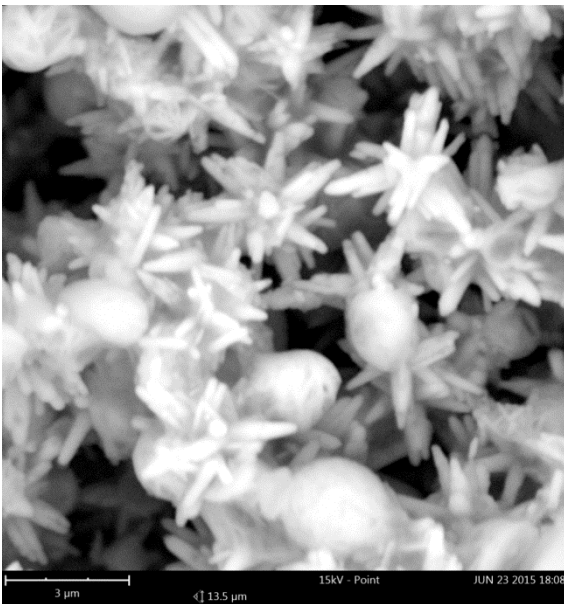
Στις εικόνες 6.2.9 Α, Β, και C φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το δεύτερο δοκίμιο.



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.9 Α



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.9 Β



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.9 Γ

ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ

Από την οπτική εικόνα παρατηρούμε ομοιομορφία στα δύο δοκίμια. Παρακάτω παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.2 τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των παραπάνω εικόνων.

Atomic percentage		Certainty	Atomic percentage		Certainty
Zn	52.8 %	0.99	Zn	59.9 %	0.99
O	38.2 %	0.98	O	30.8 %	0.98
Ni	9.0 %	0.97	Ni	9.3 %	0.97

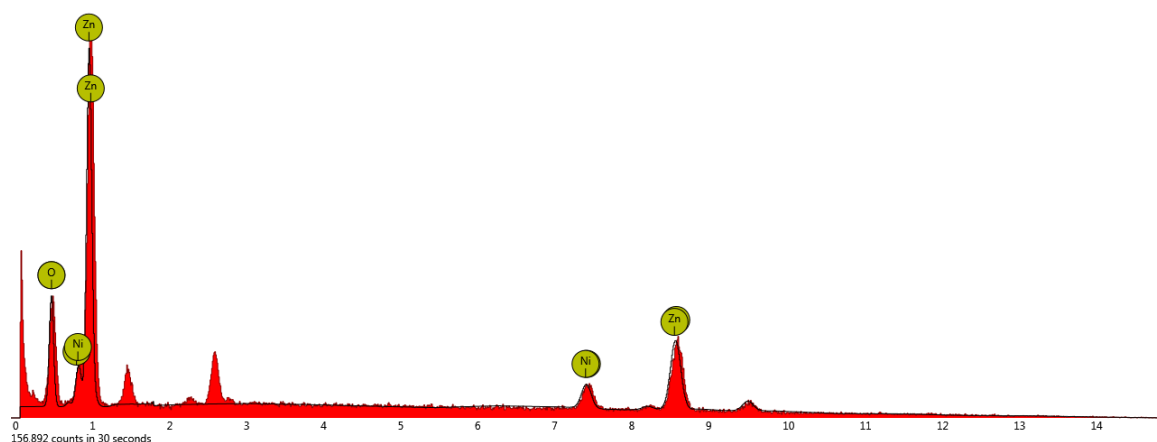
ΠΕΡΙΟΧΗ Α

ΠΕΡΙΟΧΗ Β

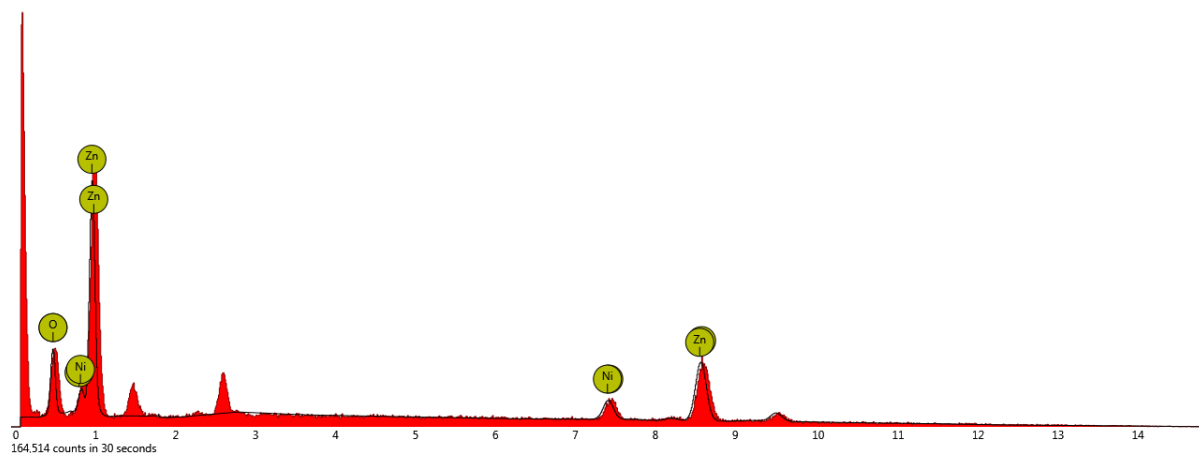
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.2 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Σε αυτό το δοκίμιο τα επίπεδα του οξυγόνου φαίνονται να είναι μεγαλύτερα από αυτά του προηγούμενου και αντίστοιχα τα επίπεδα του ψευδαργύρου μικρότερα. Επίσης τα επίπεδα του νικελίου είναι υψηλότερα, κάτι που μαρτυράει μικρότερο πάχος στο στρώμα των nanoflowers.

Παρακάτω στις εικόνες 6.2.10 και 6.2.11, φαίνονται τα φάσματα των περιοχών.



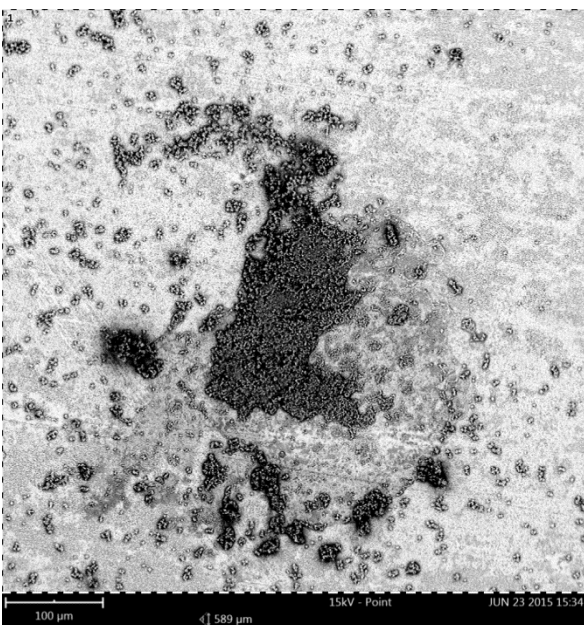
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.10 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ



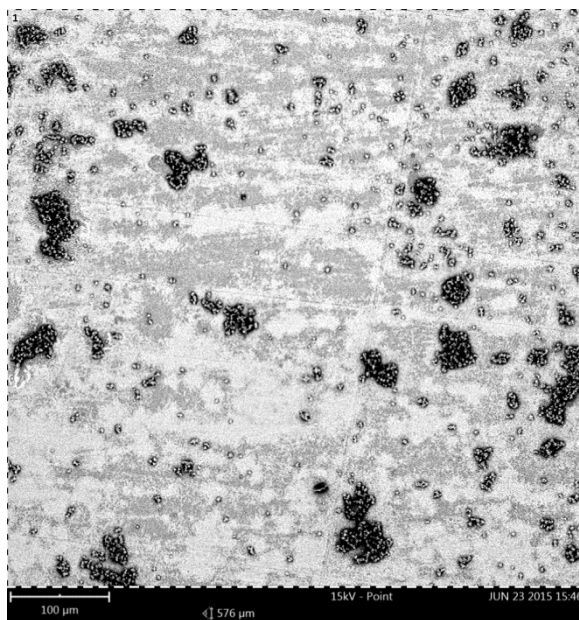
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.11 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Επίστρωση ZnO Nanoflowers με τεχνική απόθεσης spin coating σε επιφάνεια CdSe 2 λεπτών λουτρού

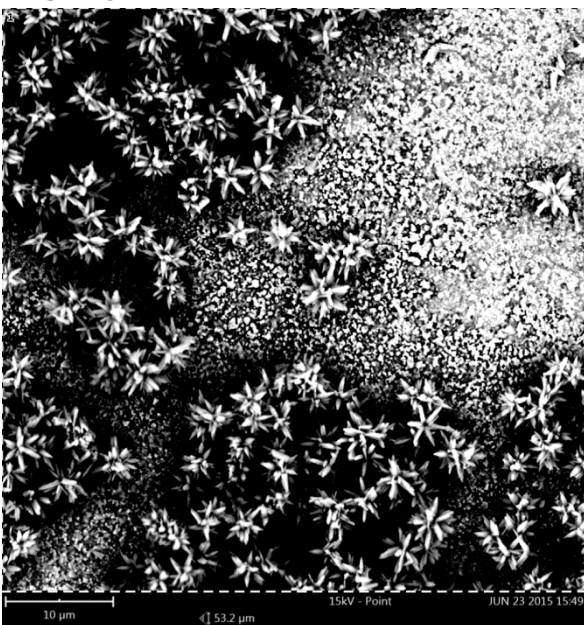
Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με αυτήν την μέθοδο, εμφανίζουν πολύ μικρότερη πυκνότητα, αφού τα προηγούμενα είχαν κάποιο πάχος επιστρώσεων ZnO nanoflowers, ενώ σε αυτά φαίνονται να είναι διάσπαρτα πάνω στην επιφάνεια του CdSe, στις εικόνες 6.2.12 A, B, C και D.



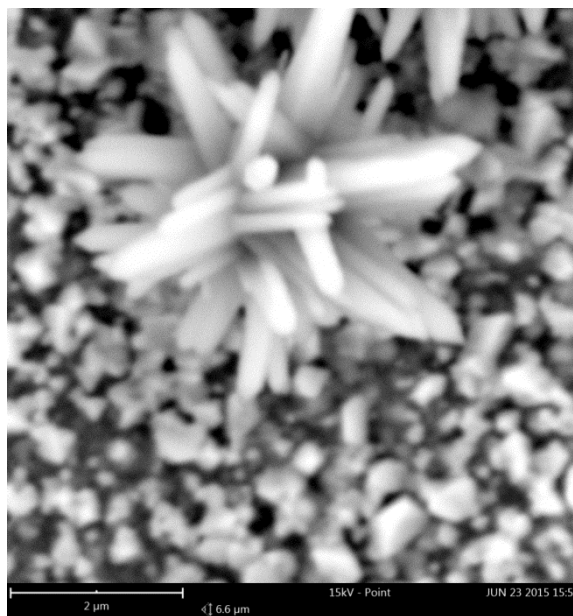
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.12 A



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.12 B



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.12 C



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.12 D

ZNO ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPIN COATING

Η λιγότερο πυκνή διασπορά είναι εμφανής με οπτική παρατήρηση του αποτελέσματος του SEM, φαίνεται όμως και από την χημική ανάλυση που παρουσιάζεται στον πίνακα 6.2.3, από την έντονη παρουσία CdSe σε σχέση με τα προηγούμενα.

Atomic percentage		Certainty	Atomic percentage		Certainty
Ni	56.1 %	0.99	Ni	58.2 %	0.99
O	19.4 %	0.96	O	22.1 %	0.96
Cd	9.0 %	0.98	Cd	10.1 %	0.98
Zn	8.8 %	0.95	Se	6.1 %	0.96
Se	6.7 %	0.97	Zn	3.4 %	0.89

Atomic percentage		Certainty
Ni	42.8 %	0.99
O	26.5 %	0.97
Zn	20.7 %	0.97
Cd	7.0 %	0.98
Se	3.0 %	0.94

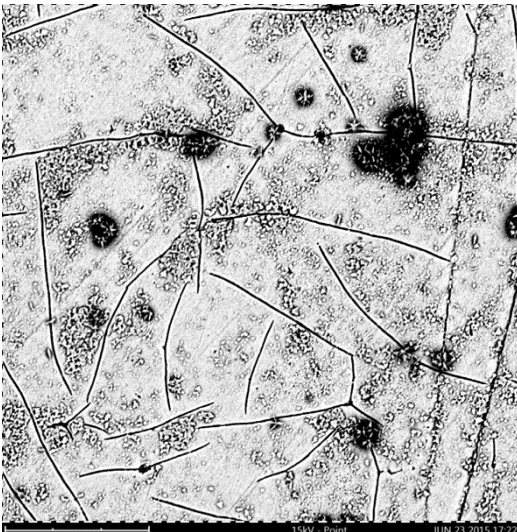
ΠΕΡΙΟΧΗ Α

ΠΕΡΙΟΧΗ Β

ΠΕΡΙΟΧΗ C

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.3 ZnO ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPIN COATING, ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

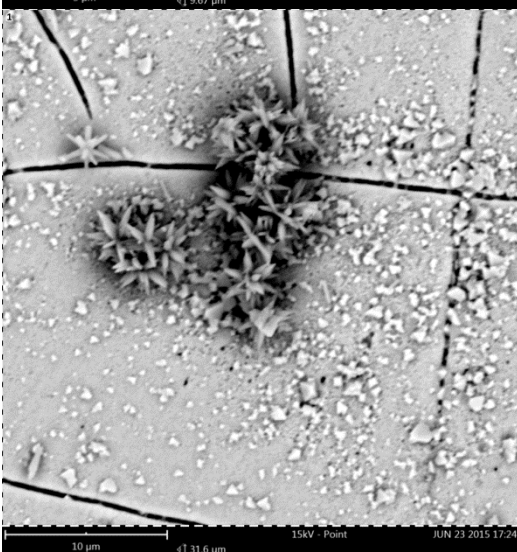
Η έντονη παρουσία του νικελίου, δείχνει πως κατά το spin coating, ενδεχομένως να αλλοιώθηκε το film του CdSe. Για καλύτερη εποπτεία της επανάληψη, παρατίθενται τα αποτελέσματα ενός δεύτερου δοκιμίου.



	Atomic percentage	Certainty
Cd	37.2 %	0.99
Se	31.6 %	0.99
O	22.3 %	0.94
Ni	7.0 %	0.96
Zn	1.9 %	0.81



	Atomic percentage	Certainty
Cd	32.7 %	0.99
O	29.0 %	0.96
Se	27.4 %	0.99
Ni	6.8 %	0.96
Zn	4.0 %	0.91



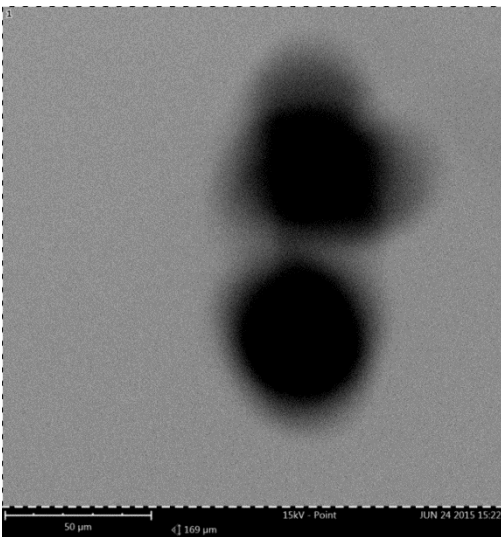
	Atomic percentage	Certainty
O	59.5 %	0.98
Cd	14.4 %	0.99
Se	11.2 %	0.98
Zn	10.2 %	0.97
Ni	4.7 %	0.96

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.4 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPIN COATING, ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

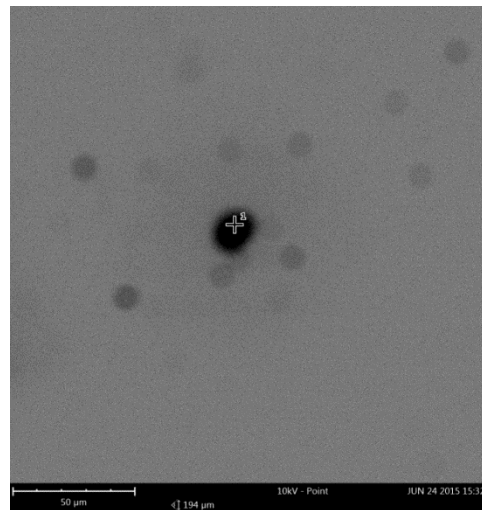
Όπως αρχικά υπέθεσα, η παρουσία του σεληνιούχου καδμίου πρωταγωνιστεί σε αυτό το δοκίμιο σε κάθε περιοχή, όμως το νικέλιο φαίνεται να είναι σε φυσιολογικά επίπεδα, που σημαίνει πως σε αυτό το δοκίμιο το spin coating δεν επηρέασε το film CdSe.

Δοκίμιο CdSe, 5 λεπτών λουτρού

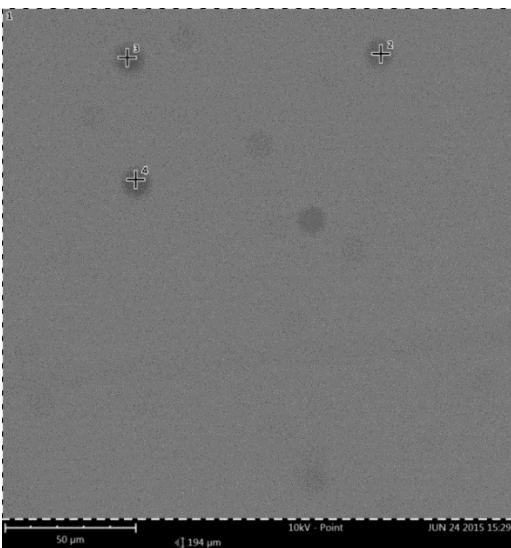
Στην εικόνα 6.2.4 α φαίνεται η επιφάνεια του Σεληνιούχου καδμίου, με ρύθμιση στα 15kV, ενώ στις εικόνες 6.2.4 b και c η ρύθμιση της τάσης είναι στα 10kV, γιατί στα 10kV η εστίαση ήταν αδύνατη ενώ το δοκίμιο φαινόταν να κινείται στην οθόνη του μικροσκοπίου.



EIKONA 6.2.13 A



EIKONA 6.2.13 B



EIKONA 6.2.13 C

CDSE ΛΟΥΤΡΟ 5 ΛΕΠΤΩΝ

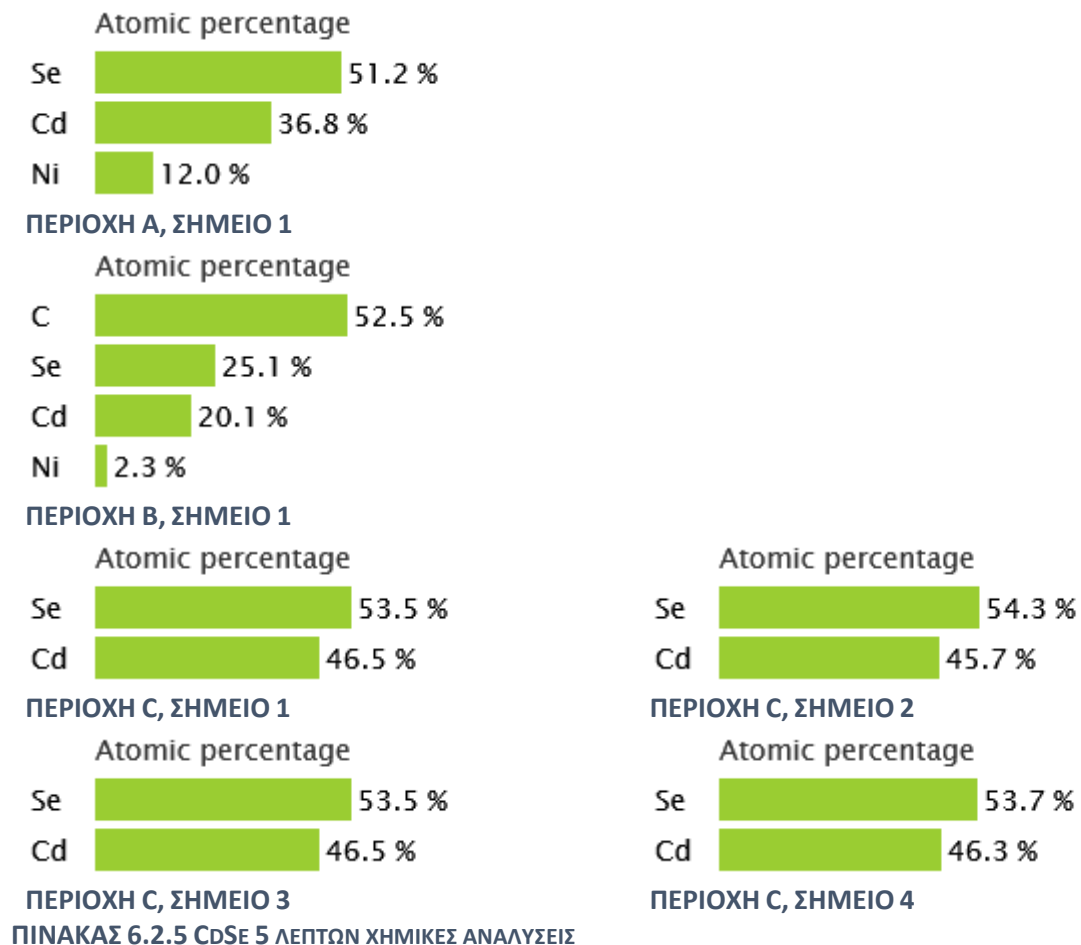
Από την εξίσωση 3.3, μπορεί να υπολογιστεί το μήκος κύματος στα 15kV που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εφαρμογή, είναι:

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} = \frac{1.22}{\sqrt{10 \cdot 10^3}} = 0.0122 \text{ nm}$$

Προφανώς θα ήταν μεγαλύτερο από την περίπτωση της εκπομπής στα 15kV, είναι όμως τάξεις μεγέθους μικρότερο από αυτό του φωτονίου της ορατής ακτινοβολίας.

Σε αυτήν την περίπτωση, με σκοπό την διερεύνηση της φύσης των μαύρων κουκίδων στην επιφάνεια του δοκιμίου (οι κουκίδες αυτές είναι περίπου 50 φορές μεγαλύτερες από τις λευκές κουκίδες που φάνηκαν στο προηγούμενο δοκίμιο, ενδεχομένως αν πετυχαίναμε μεγέθυνση όπως η προηγούμενη, να πετυχαίναμε πάλι τις άσπρες κουκίδες), έγινε ανάλυση στο σύνολο της επιφάνειας του δοκιμίου που φαίνεται στις φωτογραφίες αλλά και σε μεμονωμένα σημεία, αυτά που φαίνονται στην εικόνα 6.2.4 Β και C να είναι σημειωμένα με έναν σταυρό και έναν αριθμό. Ο αριθμός 1 είναι στις περιπτώσεις Α και C το σύνολο της επιφάνειας που φαίνεται και για αυτό εμφανίζεται στα δοκίμια αυτά διακεκομμένη γραμμή να περιβάλλει τις φωτογραφίες και ο αριθμός ένα πάνω αριστερά.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της επιφάνειας:



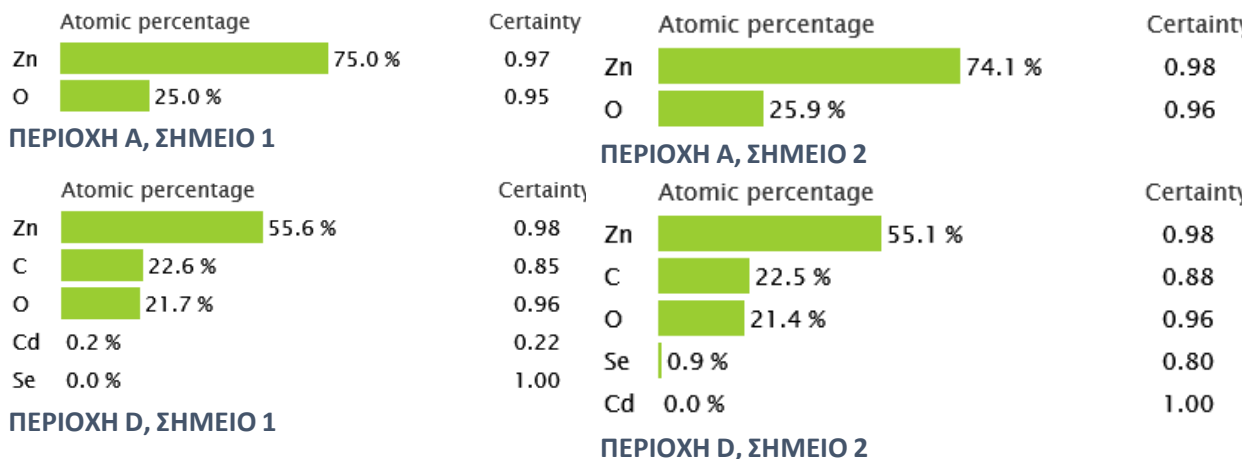
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.5 CdSe 5 ΛΕΠΤΩΝ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Στην εικόνα Β, έγινε ανάλυση μόνον στο κέντρο της μαύρης κουκίδας, όπου παρουσιάζεται άνθρακας σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Κατά την παρασκευή και τις μετρήσεις που γίναν στα δοκίμια, ο άνθρακας απουσίασε, θεωρητικά. Η παρουσία του εδώ οφείλεται ενδεχομένως σε ρύπανση του χώρου φύλαξης ή στην επαφή με το χέρι αυτού που το χειρίστηκε σε κάποια από τις δοκιμές. Παρατηρώ επίσης πως στο σημείο αυτό, ενώ έχω 12% Νικέλιο στο σύνολο της επιφάνειας, που σημαίνει πως το 1/10 των ηλεκτρονίων κατάφερε να διαπεράσει το στρώμα του CdSe και να βρεθεί στο στρώμα Νικελίου, στο σημείο του άνθρακα έχω το 1/5 της ποσότητας αυτής Νικελίου. Στην εικόνα 3, καθόλου. Οπότε εικάζω πως στα σημεία στην εικόνα 3 παρουσιάζονται κουκίδες CdSe (quantum dots) σε πυκνότητα και βάθος τόσο ώστε η δέσμη ηλεκτρονίων αδυνατεί να φτάσει το στρώμα Ni.

Επίστρωση ZnO Nanoflowers με τεχνική απόθεσης χημική απόθεση με βουτανοδιόλη (Solution Deposition) σε επιφάνεια CdSe 5 λεπτών λουτρού

Το δοκίμιο που θα παρουσιαστεί εδώ, περιέχει στην επιφάνειά του ZnO nanoflowers σε επιφάνεια CdSe, όμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω (λουτρό διάρκειας 5 λεπτών).

Στις εικόνες 6.2.14 Α, Β, C και D φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το πρώτο δοκίμιο. Χημική ανάλυση έγινε στην περιοχή Α και D και φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 6.2.6:

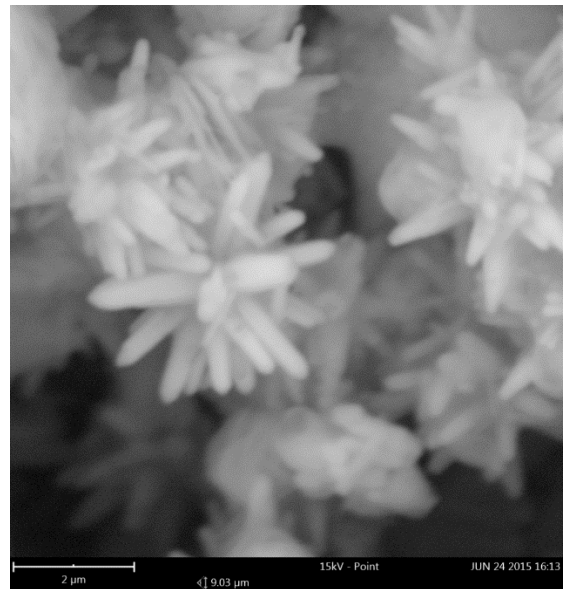


ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.6 CdSe 5 ΛΕΠΤΩΝ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

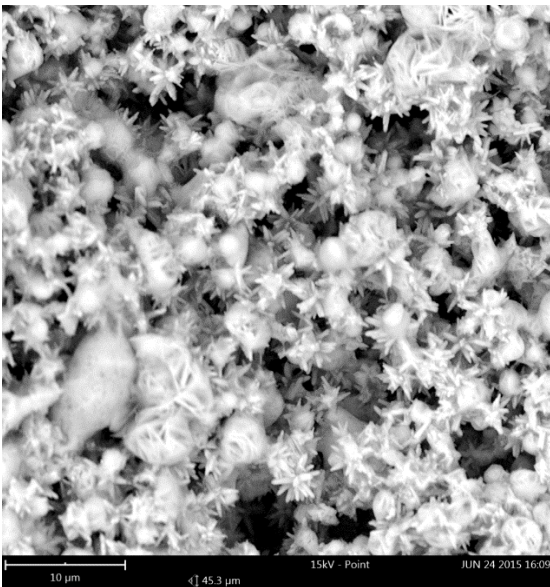
Η παρουσία του άνθρακα οφείλεται στο ότι ο χειρισμός των δοκιμών γινόταν με γυμνό χέρι, και υπάρχει υψηλή πιθανότητα να μείναν κατάλοιπα οργανικής ύλης στην επιφάνεια των δοκιμών. Τα χαμηλά, ως και μηδενικά επίπεδα CdSe, οφείλονται στο ότι το στρώμα των nanoflowers ήταν αρκούτως μεγάλο έτσι ώστε να μην είναι ανιχνεύσιμο το CdSe από την ενέργεια που φέραν τα ηλεκτρόνια για την σάρωση της επιφάνειας.



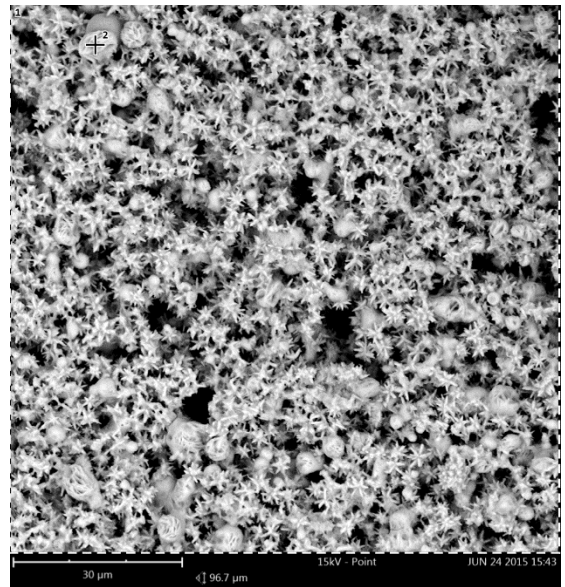
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.14 A



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.14 B



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.14 C



ΕΙΚΟΝΑ 3.2.14 D

ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ

Στις εικόνες 6.2.15 A, B και C φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το δεύτερο δοκίμιο. Χημική ανάλυση έγινε στην περιοχή A και B και φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 6.2.7:

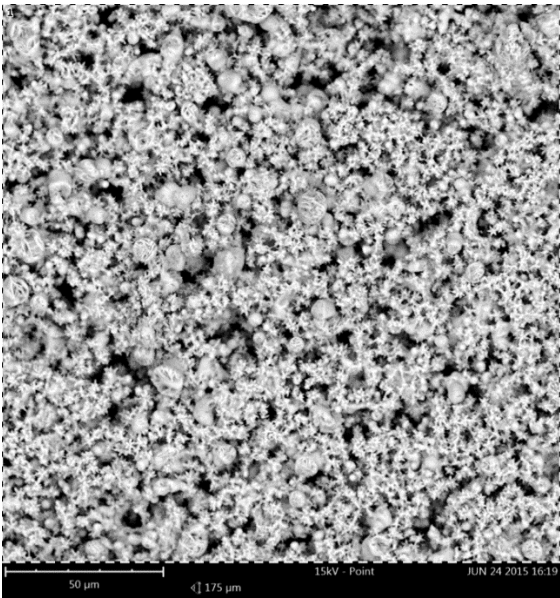
Element	Atomic percentage	Certainty
Zn	54.6 %	0.99
O	40.4 %	0.99
Ni	3.2 %	0.95
Se	1.2 %	0.90
Cd	0.6 %	0.89

ΠΕΡΙΟΧΗ Α

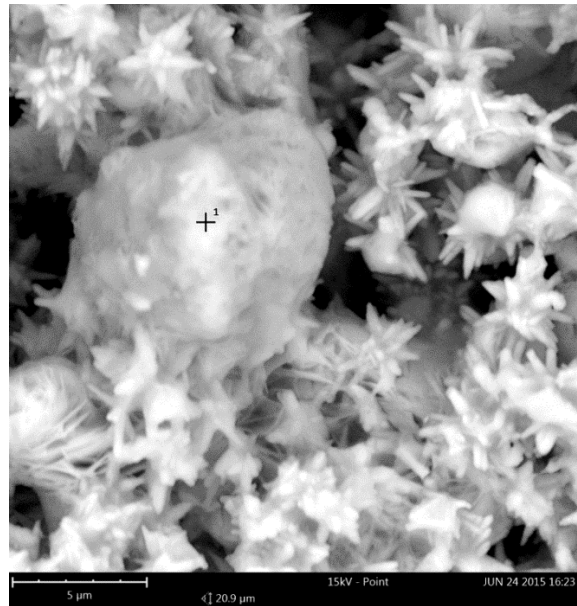
Element	Atomic percentage	Certainty
O	52.7 %	0.99
Zn	40.5 %	0.99
Ni	3.9 %	0.96
Cd	1.7 %	0.96
Se	1.3 %	0.90

ΠΕΡΙΟΧΗ Β

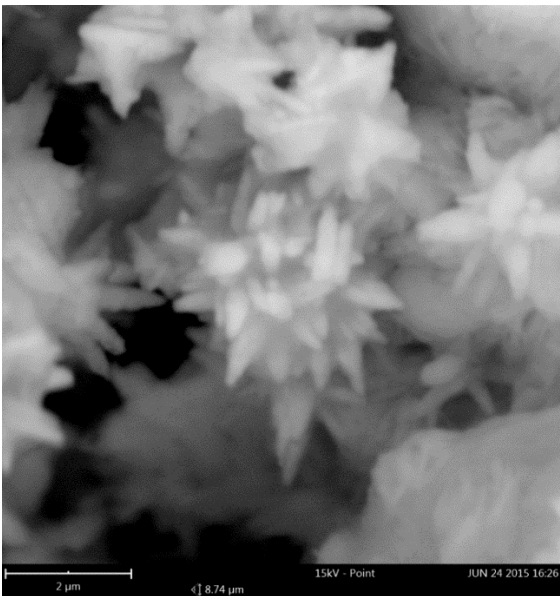
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.7 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ, ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.15 Α



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.15 Β

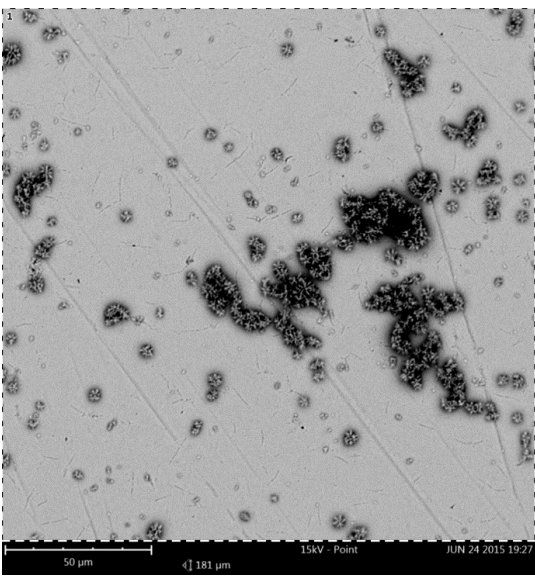


ΕΙΚΟΝΑ 4.2.15 C

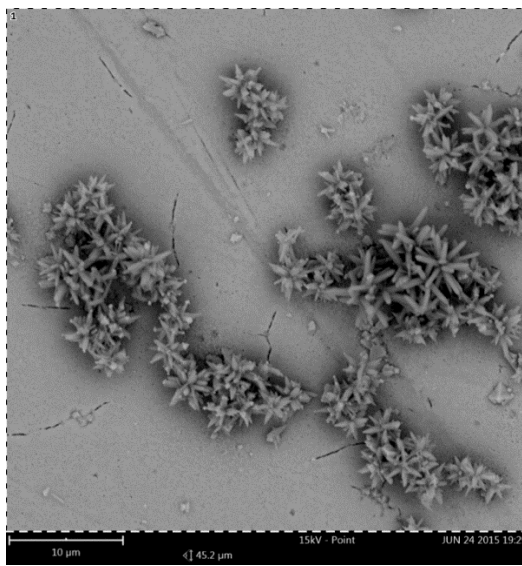
FIGURE 1 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ

Επίστρωση ZnO Nanoflowers με τεχνική απόθεσης spin coating σε επιφάνεια CdSe 5 λεπτών λουτρού

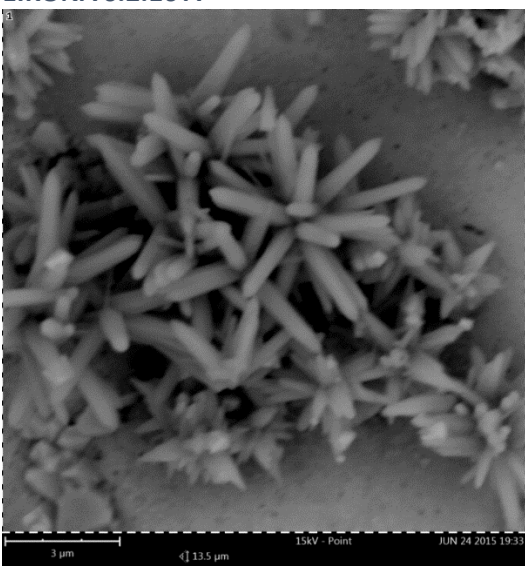
Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με αυτήν την μέθοδο, εμφανίζουν πολύ μικρότερη πυκνότητα, αφού τα προηγούμενα είχαν κάποιο πάχος επιστρώσεων ZnO nanoflowers, ενώ σε αυτά φαίνονται να είναι διάσπαρτα πάνω στην επιφάνεια του CdSe, στις εικόνες 6.2.16 A, B, C, D και E.



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.16 A



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.16 B

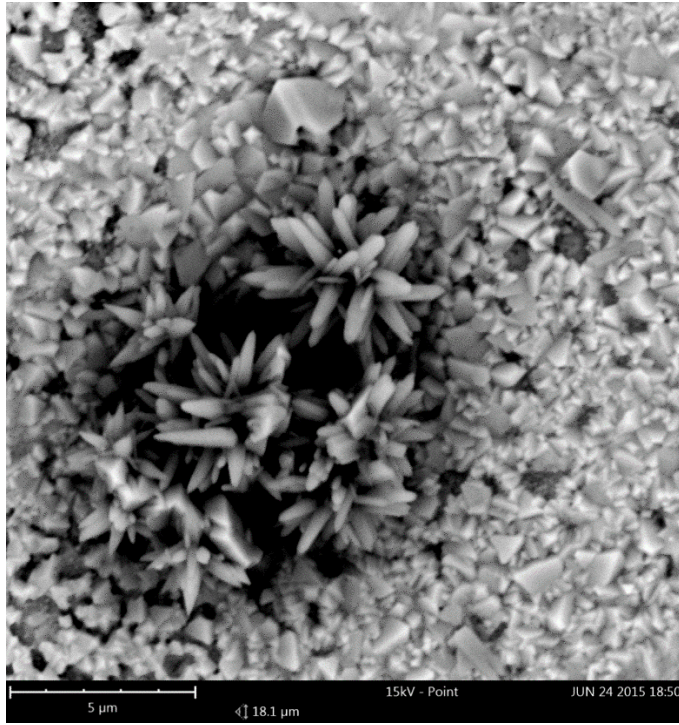


ΕΙΚΟΝΑ 6.2.16 C



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.16 D

ZNO ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPIN COATING



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.16 Ε ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPIN COATING

Παρακάτω φαίνεται η χημική ανάλυση κάποιων σημείων εκ των παραπάνω περιοχών του δοκιμίου.

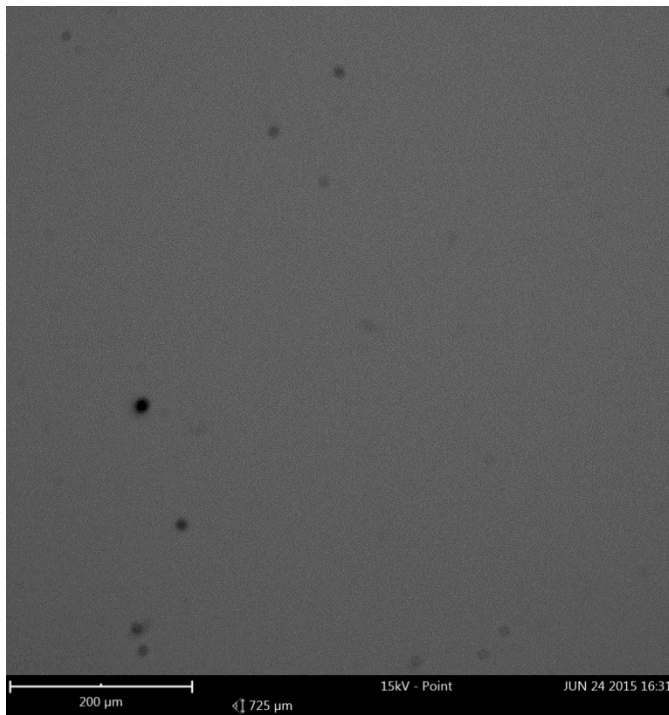
Atomic percentage		Certainty	Atomic percentage		Certainty
Se	32.5 %	0.99	O	32.5 %	0.97
Cd	27.0 %	0.99	Se	22.2 %	0.99
O	19.7 %	0.96	Cd	19.9 %	0.99
Ni	17.7 %	0.98	Ni	15.5 %	0.98
Zn	3.1 %	0.91	Zn	9.8 %	0.97
ΠΕΡΙΟΧΗ Α			ΠΕΡΙΟΧΗ Β		
Atomic percentage		Certainty	Atomic percentage		Certainty
O	42.0 %	0.98	Cd	44.3 %	0.99
Zn	20.1 %	0.98	Se	32.7 %	0.99
Cd	13.2 %	0.99	Ni	23.1 %	0.98
Se	12.8 %	0.99	ΠΕΡΙΟΧΗ D, ΣΗΜΕΙΟ 1		
Ni	11.9 %	0.98			
ΠΕΡΙΟΧΗ C					
Atomic percentage		Certainty			
Se	36.5 %	0.99			
Cd	33.8 %	0.99			
Ni	29.7 %	0.98			
ΠΕΡΙΟΧΗ D, ΣΗΜΕΙΟ 2					

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.8 ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ SPIN COATING, ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Φαίνεται οπτικά, φαίνεται όμως και στις χημικές αναλύσεις, πως τα δοκίμια αυτά έχουν πολύ φτωγή συγκέντρωση ZnO nanoflowers.

Δοκίμιο CdSe, 10 λεπτών λουτρού

Στην εικόνα 6.2.5 φαίνεται η επιφάνεια του σεληνιούχου καδμίου, μετά από λουτρό 10 λεπτών. Δεν έγινε κάποια χημική ανάλυση ως προς την σύσταση της επιφάνειας.



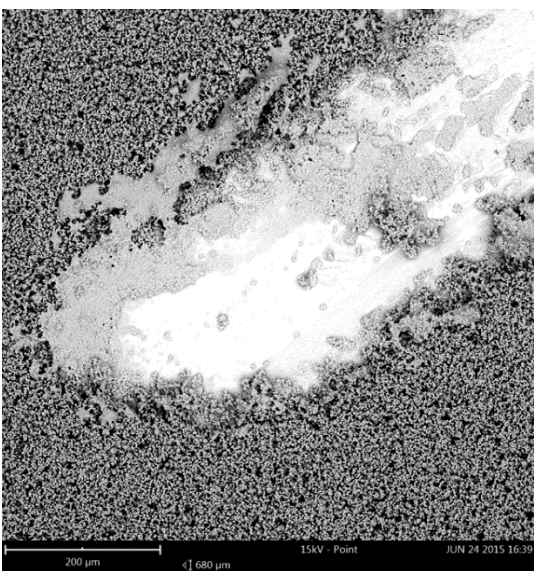
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.17 CdSe 10 ΛΕΠΤΩΝ

Η ρύθμιση ήταν ξανά στα 15kV, και πάλι ήταν αδύνατον να γίνει εστίαση σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

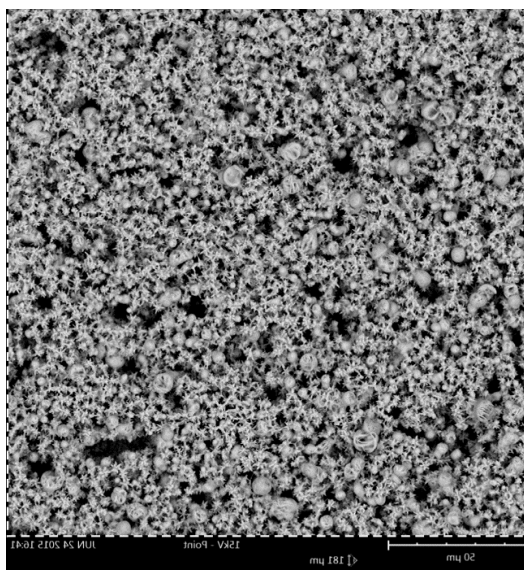
Επίστρωση ZnO Nanoflowers με τεχνική απόθεσης χημική απόθεση με βουτανοδιόλη (Solution Deposition) σε επιφάνεια CdSe 10 λεπτών λουτρού

Το δοκίμιο που θα παρουσιαστεί εδώ, περιέχει στην επιφάνειά του ZnO nanoflowers σε επιφάνεια CdSe, όμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω (λουτρό διάρκειας 10 λεπτών).

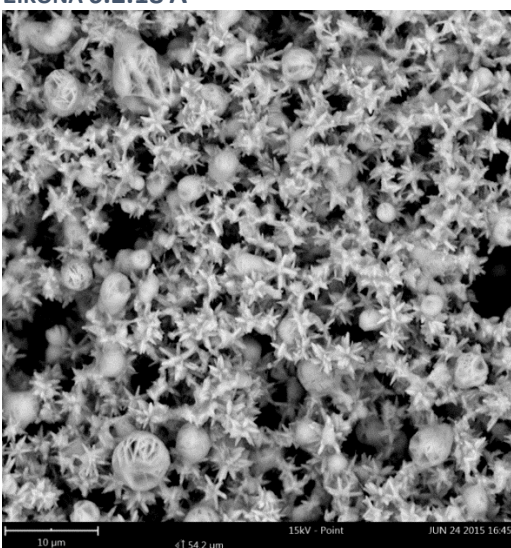
Στις εικόνες 6.2.18 A, B, C και D φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το πρώτο δοκίμιο. Χημική ανάλυση έγινε στην περιοχή B και φαίνεται στις εικόνες 6.2.19 A και B:



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.18 A



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.18 B



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.18 C

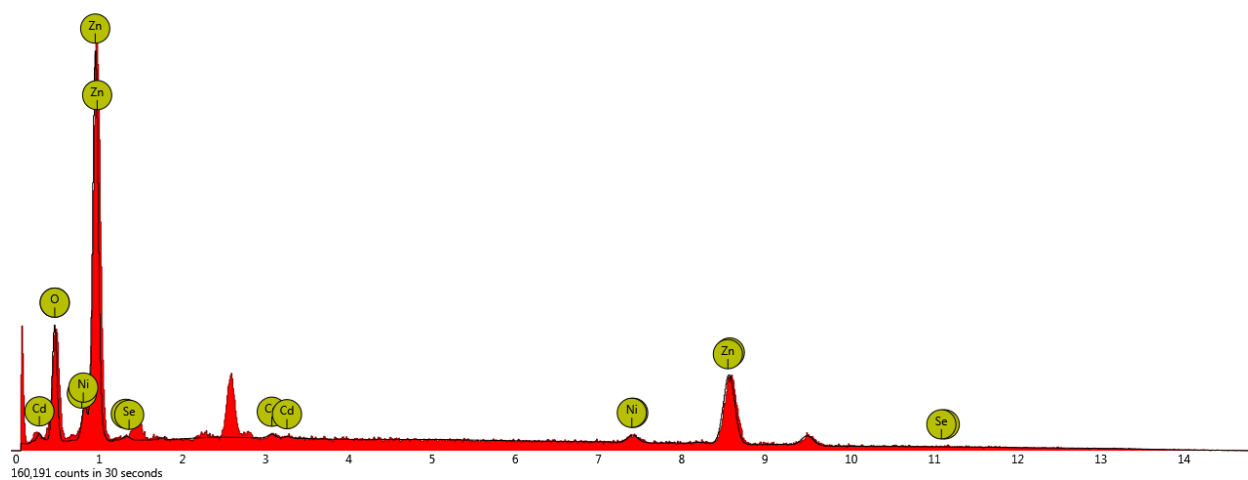


ΕΙΚΟΝΑ 5.2.18 D

ZNO ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ

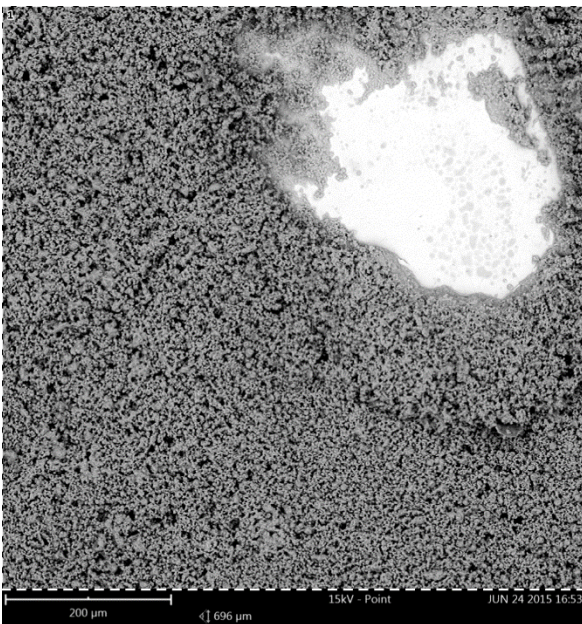
	Atomic percentage	Certainty
Zn	53.4 %	0.99
O	42.5 %	0.99
Ni	2.7 %	0.94
Se	0.9 %	0.86
Cd	0.5 %	0.87

ΕΙΚΟΝΑ 6.2.19 Α ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ, ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

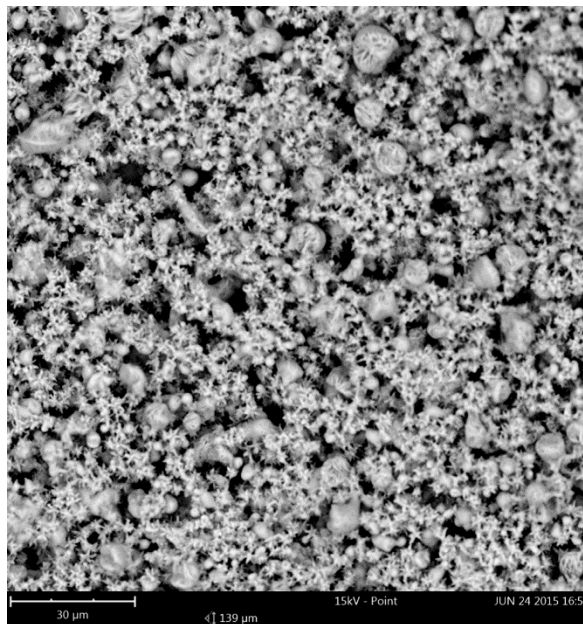


ΕΙΚΟΝΑ 6.2.19 Β ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ, ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

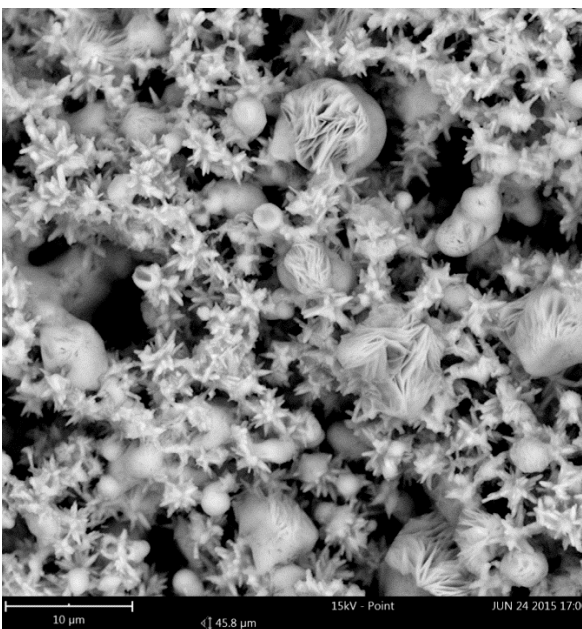
Στις εικόνες 6.2.20 Α, Β, C και D φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το δεύτερο δοκίμιο.



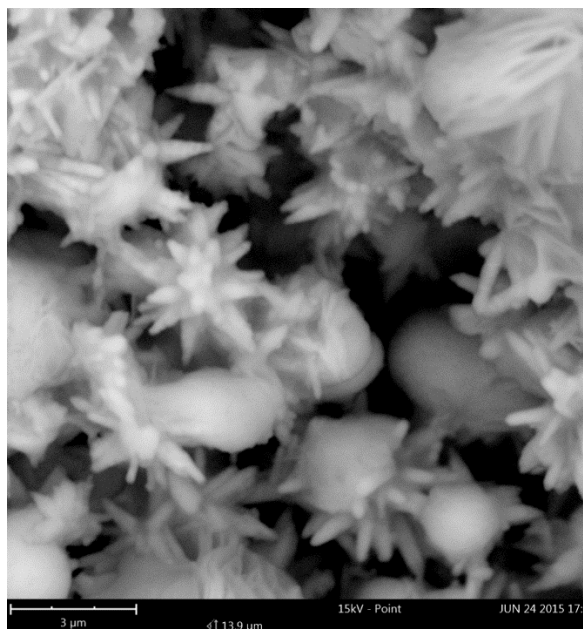
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.20 A



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.20 B



ΕΙΚΟΝΑ 7.2.20 C



ΕΙΚΟΝΑ 6.2.20 D

ZNO ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ, ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ

Και στα 2 δοκίμια η πρώτη εικόνα απεικονίζει με μικρότερη μεγέθυνση την περιοχή στην οποία το probe ερχόταν σε επαφή με το δοκίμιο για τις μετρήσεις I-V. Φαίνεται στα σημεία αυτά να απουσιάζουν τα nanoflowers, που είναι προφανής η ζημιά που προκαλείται από την ένταση του ρεύματος ή και από την ίδια την επαφή.

6.3 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Ρεύματος – Τάσης (I-V)

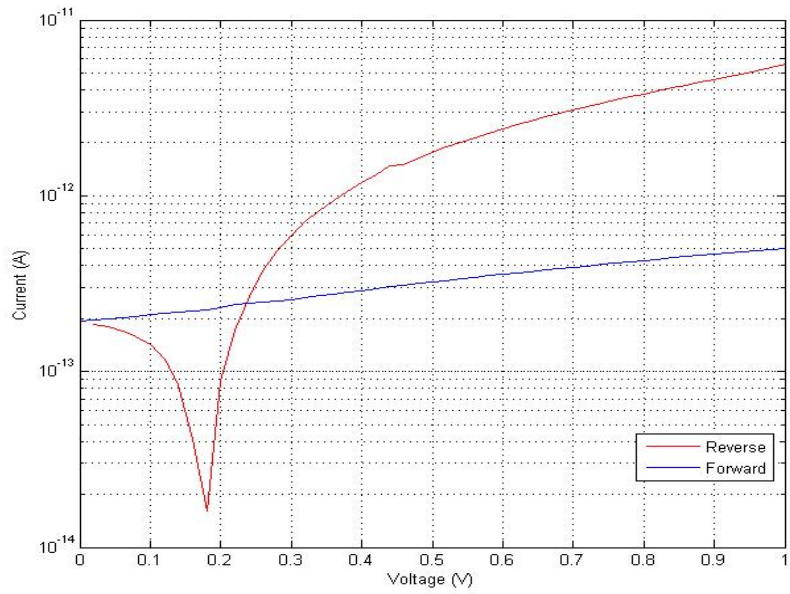
Στην δοκιμή αυτή εξετάζεται η ηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμίων CdSe και ZnO σε επίστρωση CdSe. Γίνεται διερεύνηση εάν εμφανίζουν φωτοβολταϊκή συμπεριφορά αλλά και παρουσία άλλου φαινομένου μεταφοράς φορέων ηλεκτρικής ενέργειας. Για τον σκοπό αυτό τοποθετούνται σε κλωβό Faraday σε συνθήκες σκοταδιού και φωτός. Ο κλωβός Faraday απομονώνει το δοκίμιο από εξωτερική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ύστερα λαμβάνονται μετρήσεις κυματομορφών I-V, καταγραφή δηλαδή της έντασης του ρεύματος για διάφορες τιμές τάσης. [18]

6.3.1 Δοκίμια CdSe

Τα δοκίμια CdSe παρασκευάστηκαν σε υδατινό διάλυμα και έπειτα αφαιρέθηκε η υγρασία τους με χρήση θερμού αέρα. Οι καμπύλες I-V που προέκυψαν εμφάνισαν μη αναμενόμενα αποτελέσματα και για τον λόγο αυτό τα τοποθετήσαμε σε κενό για αφαίρεση υπολειπόμενης υγρασίας. Τα δοκίμια μετά την παραμονή τους στο κενό παρουσίασαν συμπεριφορά πολύ πιο κοντά στην αναμενόμενη. Αρχικά παρουσιάζονται τα δοκίμια πριν το κενό, όταν δηλαδή φέραν υπολείμματα υγρασίας. Αριστερά παρουσιάζονται τα δοκίμια στο σκοτάδι και δεξιά με έκθεσή τους σε φως δωματίου.

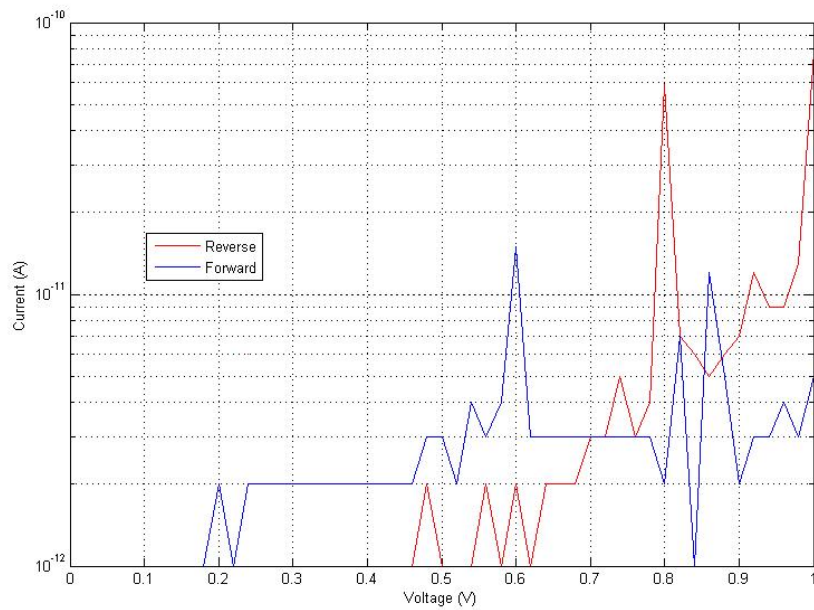
Η εξαγωγή των διαγραμμάτων παρακάτω έγινε με χρήση Matlab, όπου εμφανίζονται με πράσινο χρώμα η ορθή πόλωση και με κόκκινο χρώμα η ανάστροφη πόλωση, με το ρεύμα και την τάση αναστραμμένα για να έρθουν στο πρώτο τεταρτημόριο, με σκοπό την καλύτερη μελέτη τους.

291D

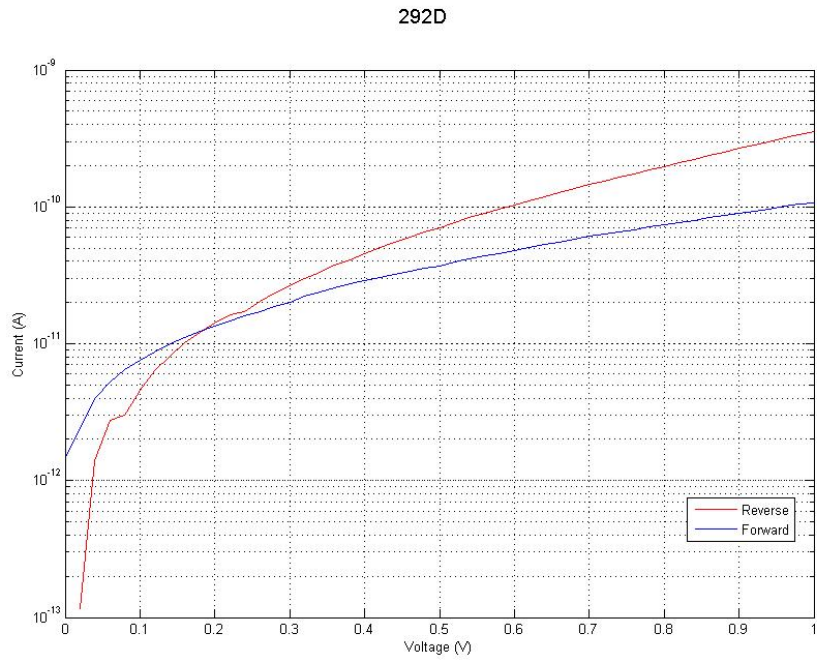


ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.1 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ

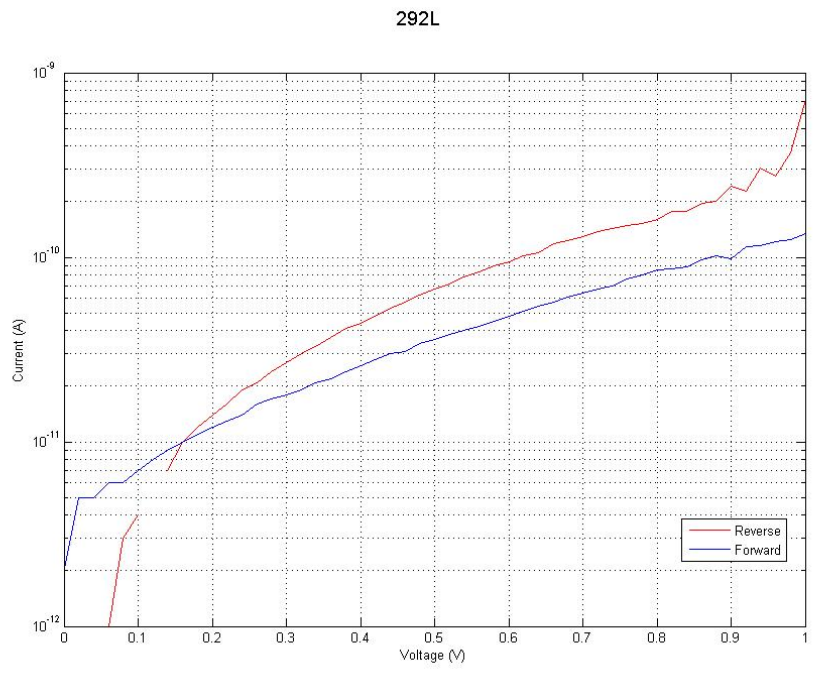
291L



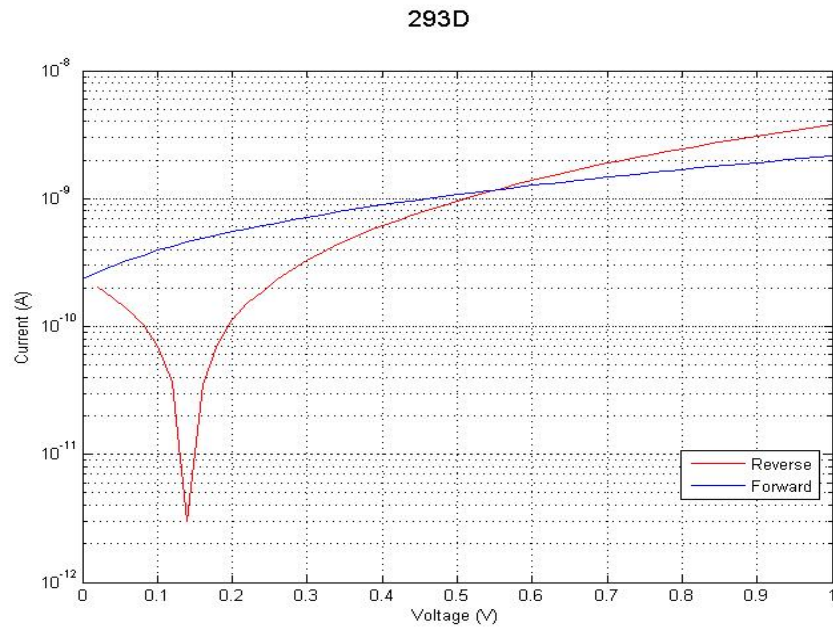
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.2 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ



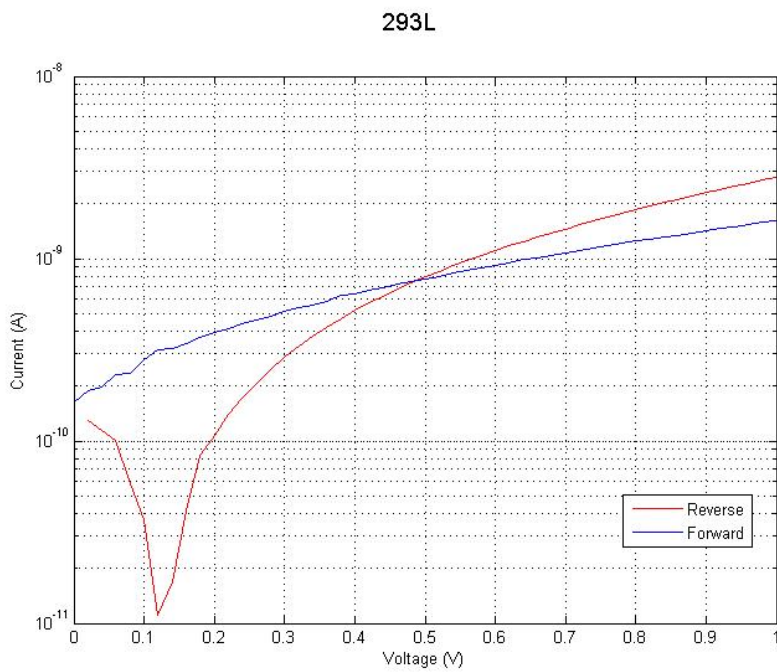
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.3 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ



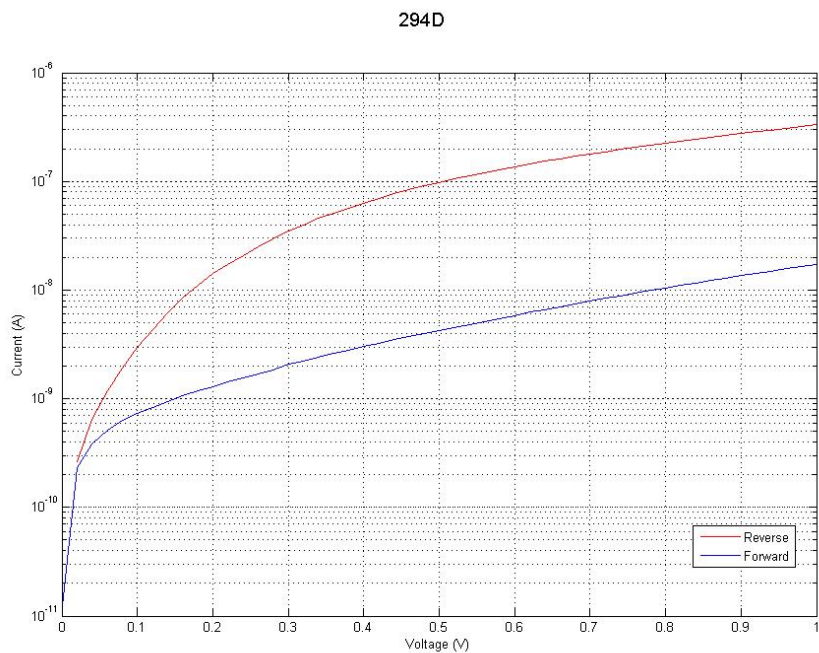
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.4 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ



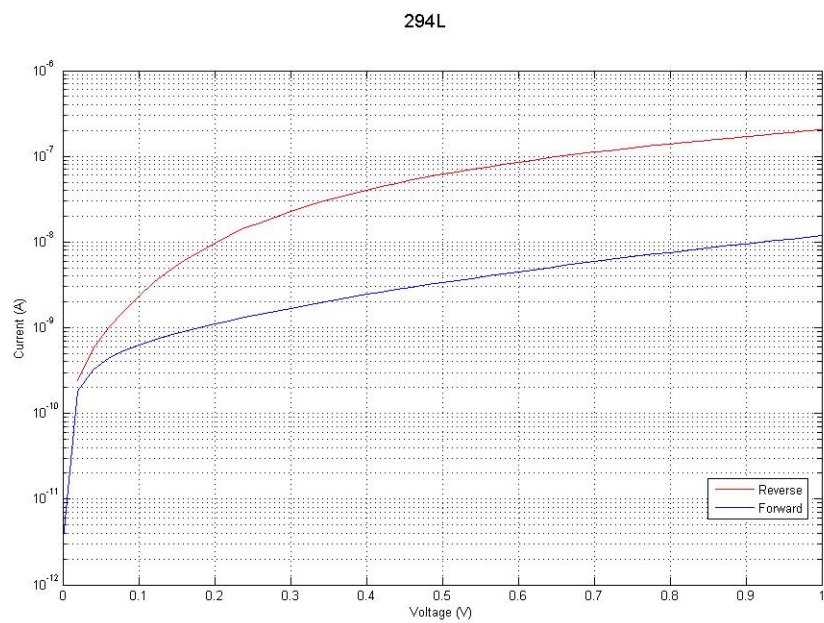
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.5 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ



ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.6 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ

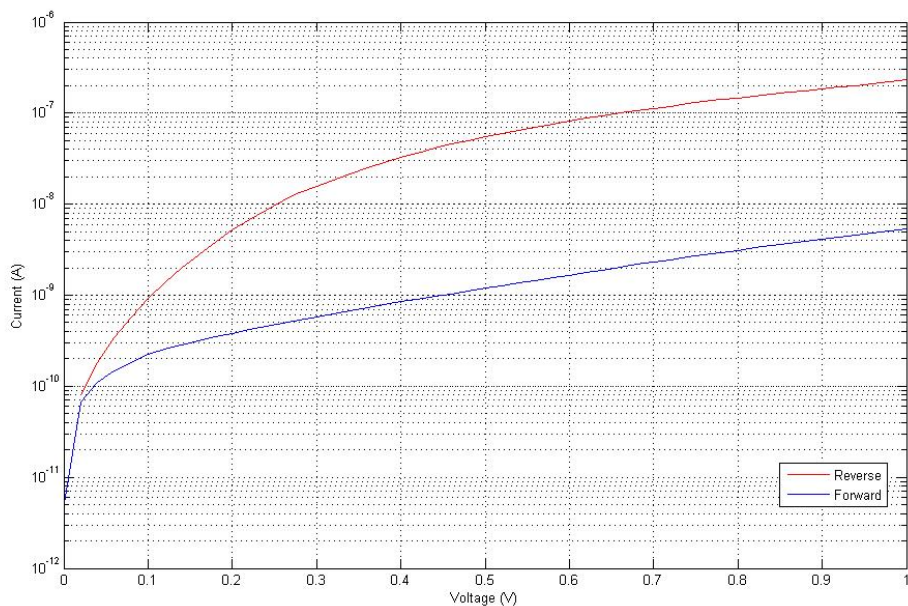


ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.7 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ



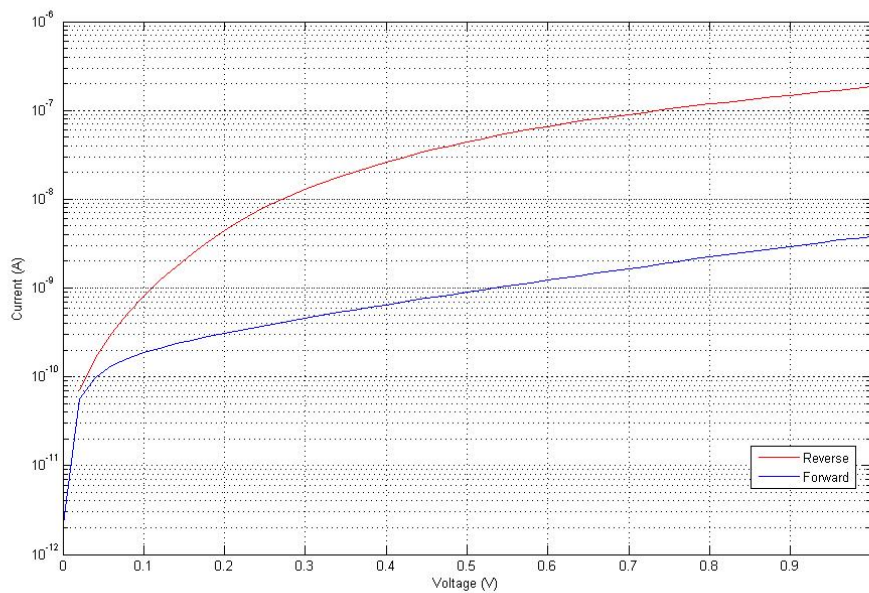
ΕΙΚΟΝΑ 1.3.1.8 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ

295D



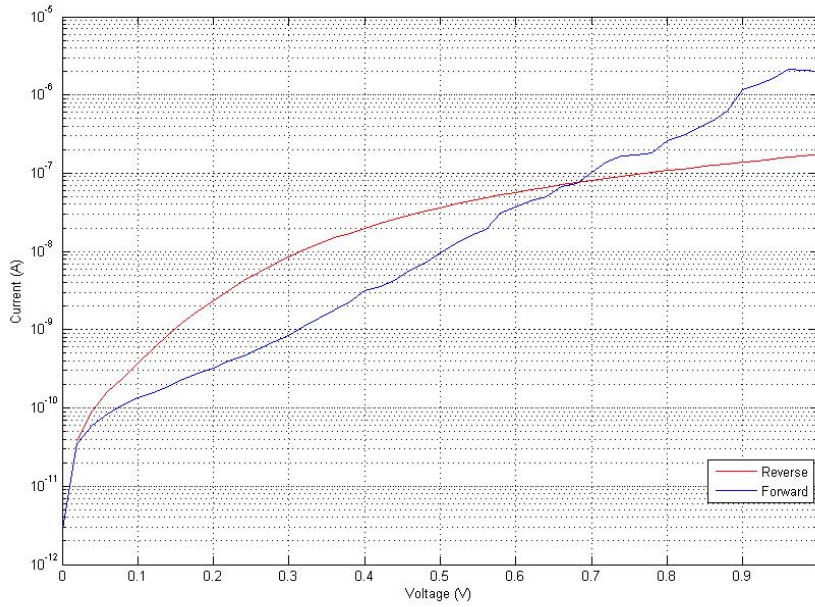
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.9 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ

295L



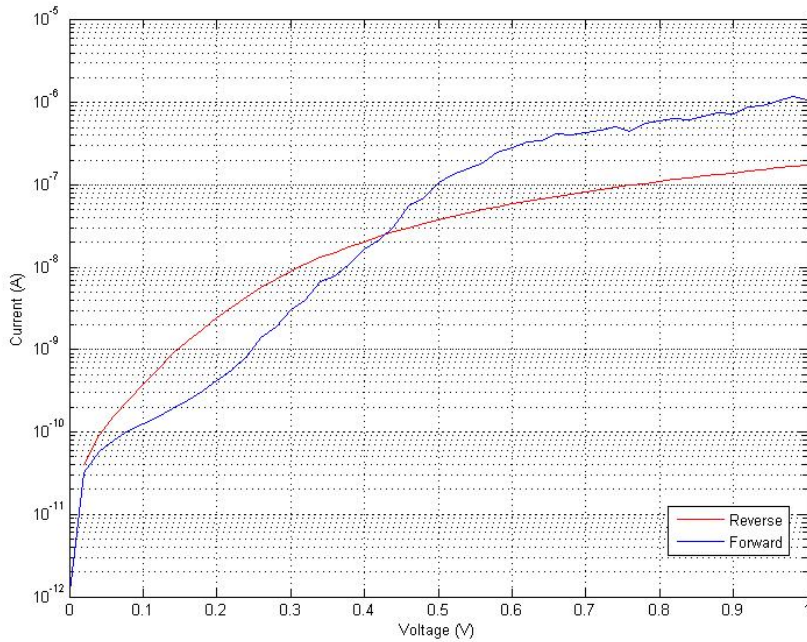
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.10 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ

296D



ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.11 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ

296L

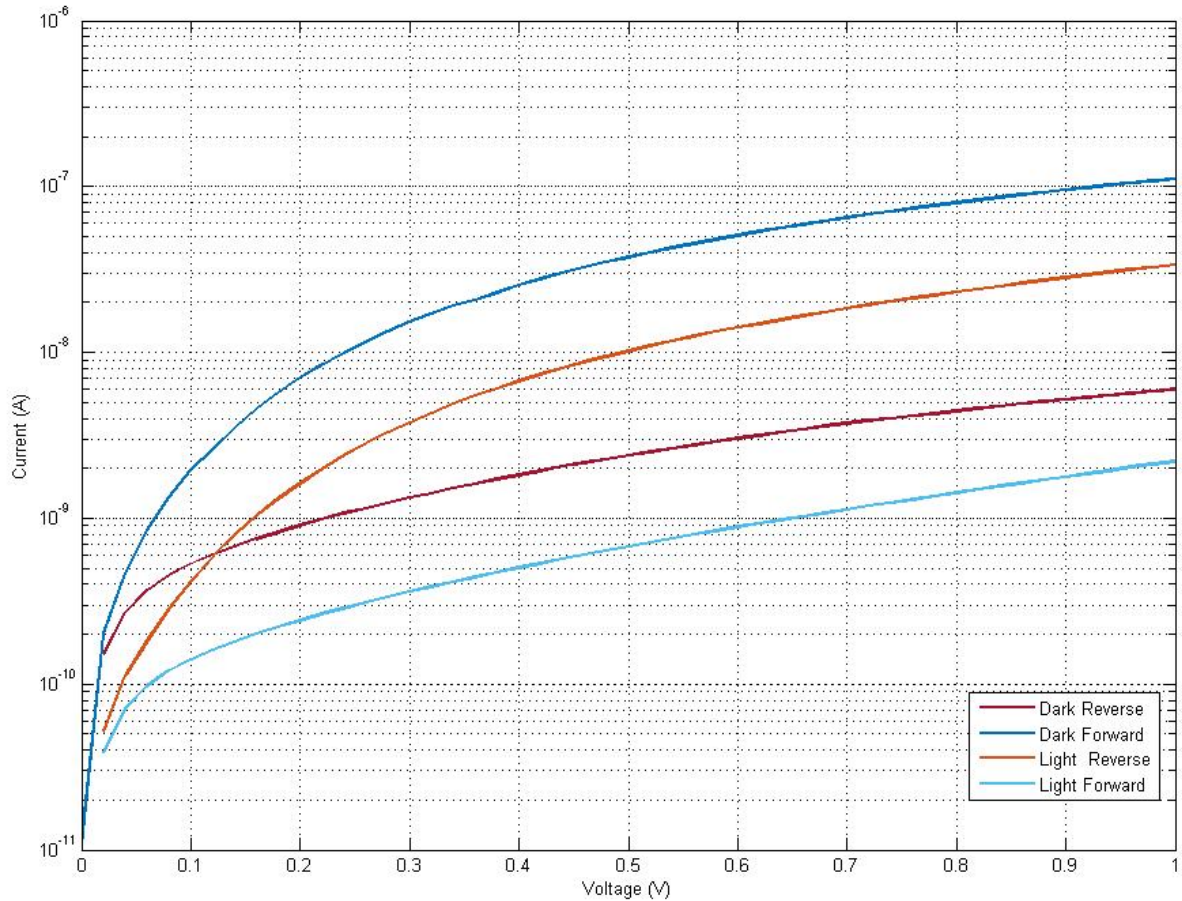


ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.12 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ

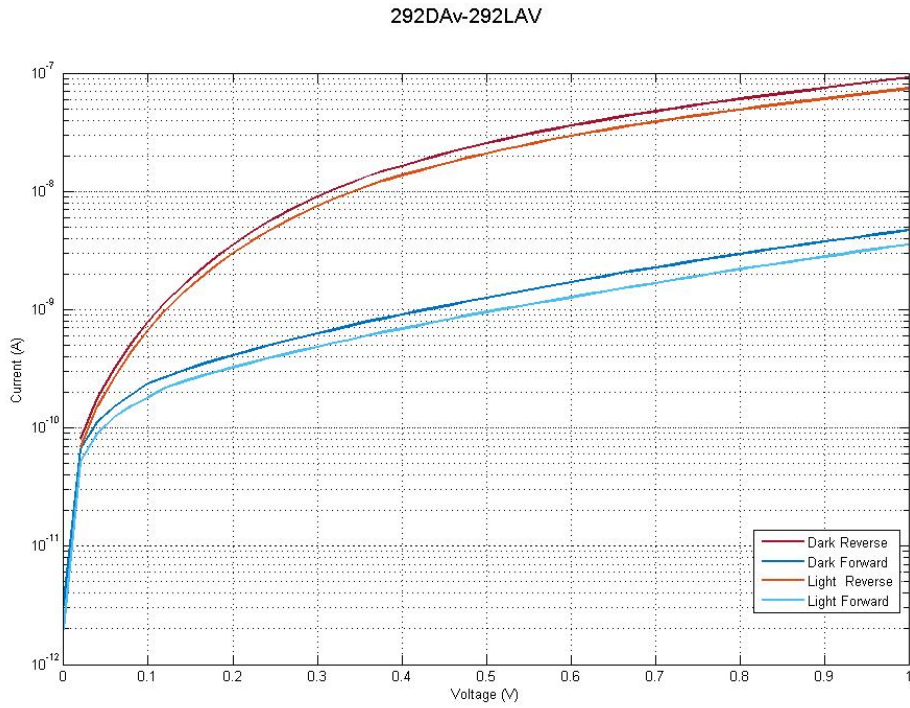
Ιδιαίτερα στα δοκίμια 1, 2 και 6 εμφανίζονται πολύ έντονες ανωμαλίες στα διαγράμματα I-V, έχοντας υπόψιν πως η κλίμακα είναι λογαριθμική και αυτές οι μικρές διαταραχές που εμφανίζονται στα 2 και 6 αφορούν μεταβολές μεταξύ τάξεων μεγέθους. Δεν ανέμενα γραμμική συμπεριφορά αλλά όχι τόσο μεγάλη διακύμανση, ιδιαίτερα στην ορθή πόλωση που θα έπρεπε να έχει σχεδόν ωμική συμπεριφορά.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δοκίμια CdSe μετά το κενό.

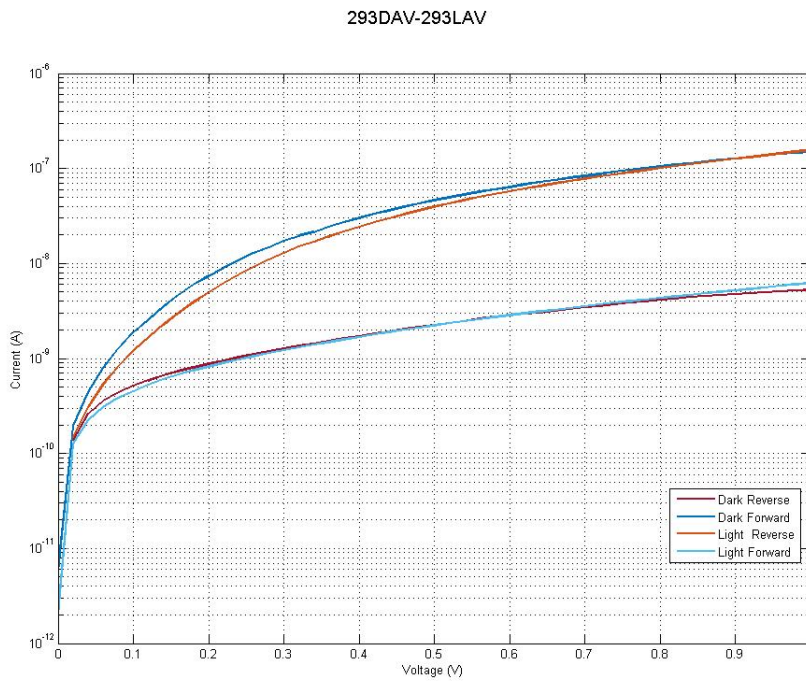
291DAV-291LAV



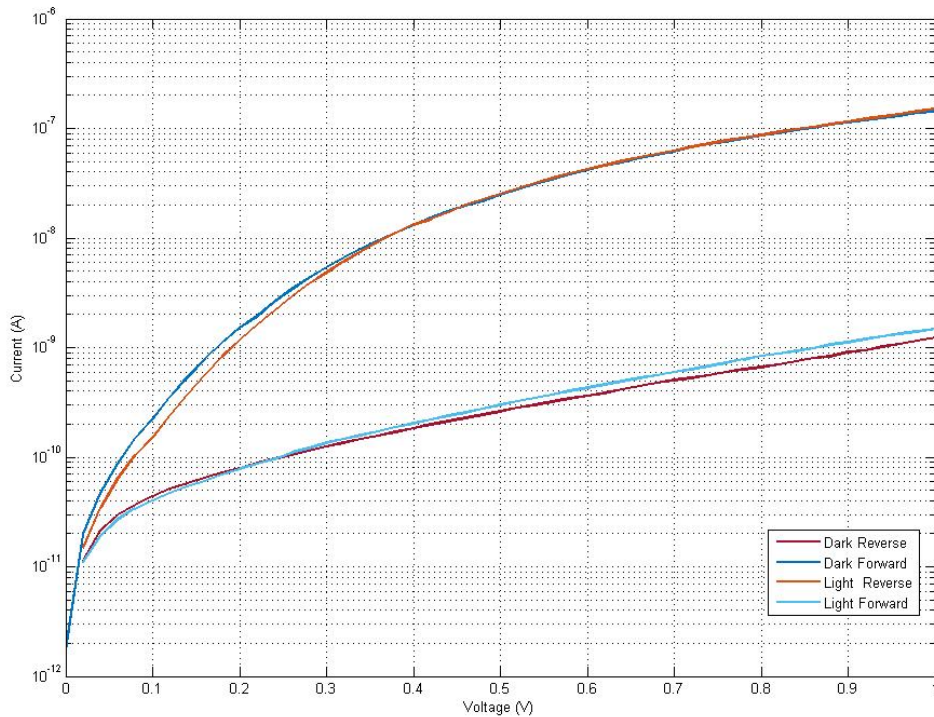
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.13 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.14 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



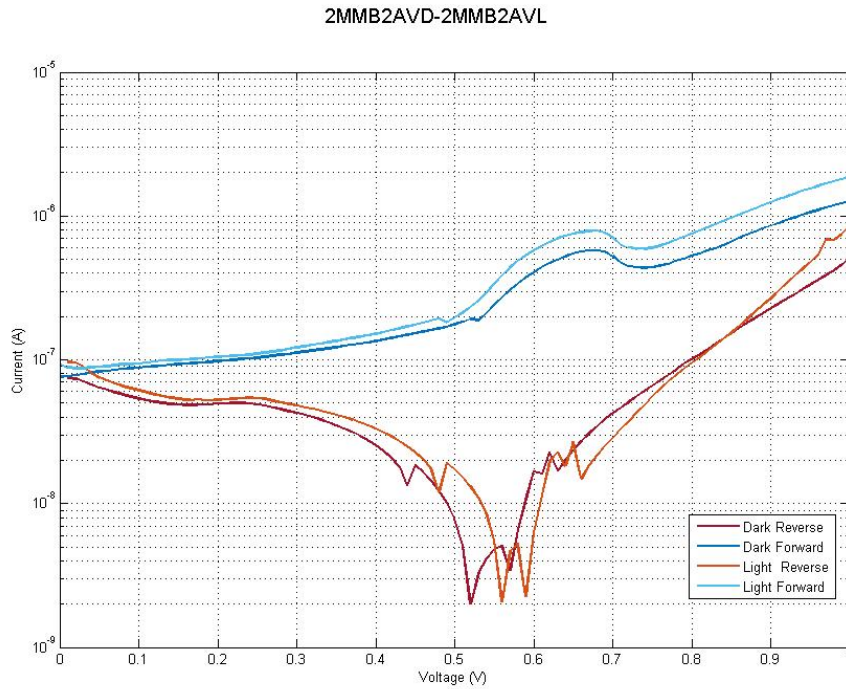
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.15 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



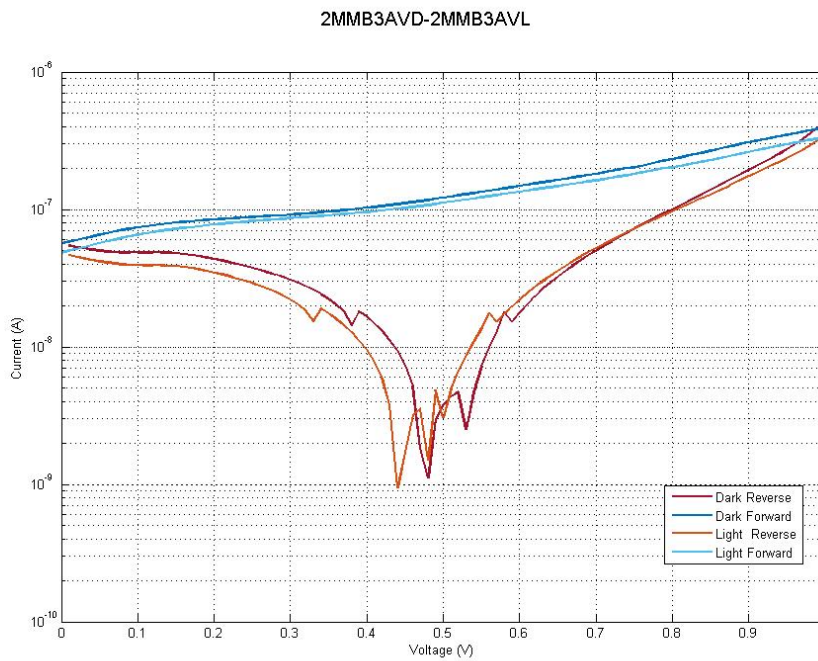
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.1.16 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ

Εξαιρώντας τα δοκίμια 2 και 4, όπου παρατηρούνται ανωμαλίες που θα σχολιαστούν ύστερα, στα υπόλοιπα εμφανίζεται φωτοβολταϊκή συμπεριφορά. Στην δεξιά στήλη έχω τις καμπύλες έκθεσης στο φως. Το φωτόρευμα έχει ίδια φορά με το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης, οπότε αναμένω να το δω να αφαιρείται από το ρεύμα ορθής πόλωσης και να αθροίζεται στο ρεύμα ανάστροφης πόλωσης. Για αυτό παρατηρώ το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης να έχει τάξης μεγέθους μεγαλύτερη τιμή από το ρεύμα ορθής πόλωσης σε σχέση με τις καμπύλες στο σκοτάδι.

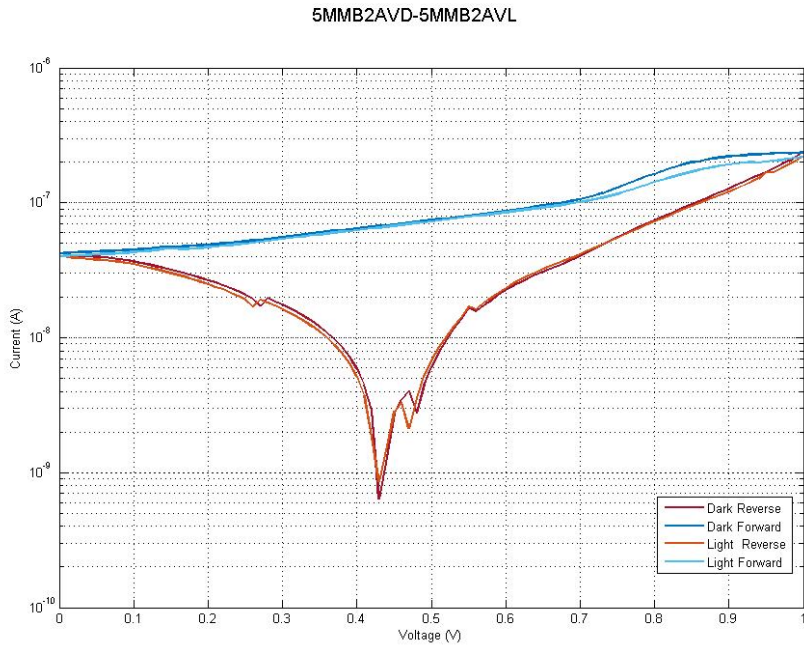
6.3.2 Δοκίμα ZnO σε λεπτό στρώμα CdSe



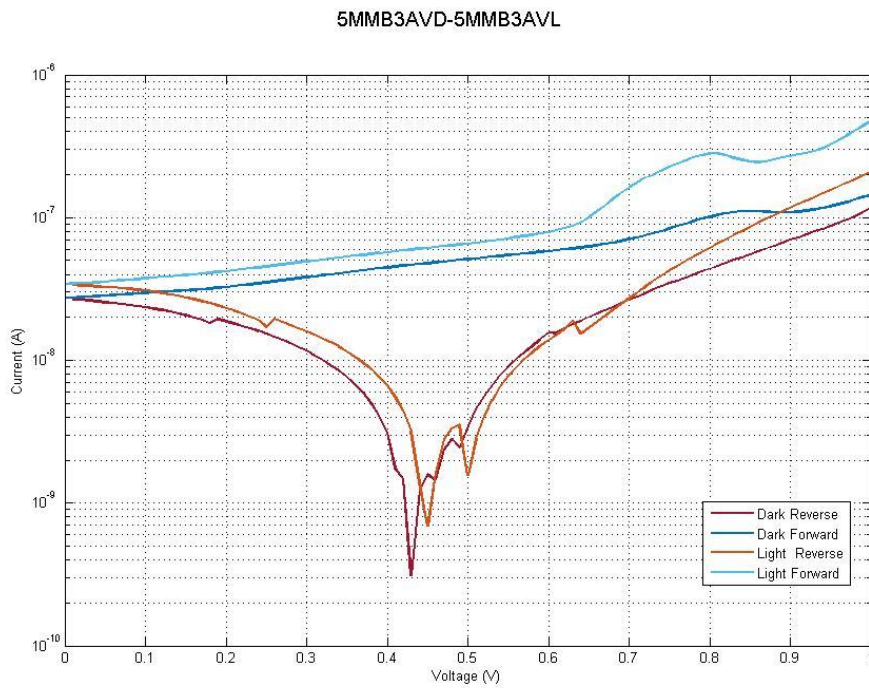
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2.1 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



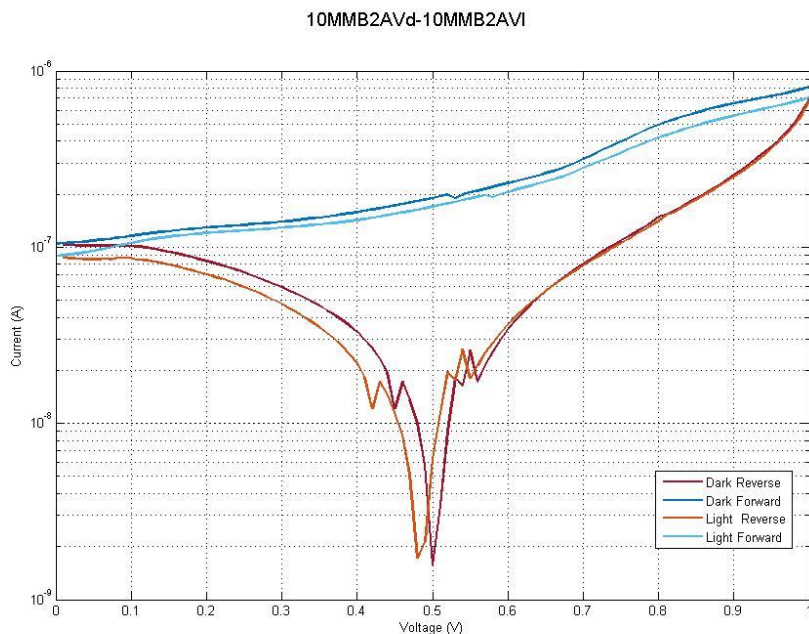
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2.2 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 2 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



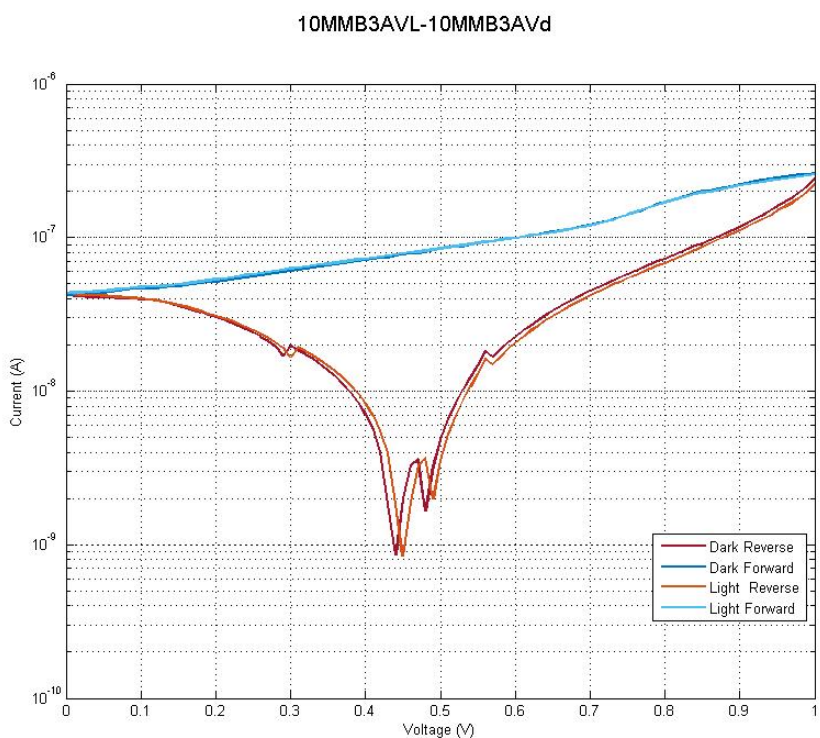
ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2.3 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2.4 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 5 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2.5 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ



ΕΙΚΟΝΑ 6.3.2.6 ΑΠΟΚΡΙΣΗ I-V ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ ΚΑΙ ΣΤΟ ΦΩΣ ΖΝΟ ΣΕ CdSe ΛΟΥΤΡΟΥ 10 ΛΕΠΤΩΝ ΜΕ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ ΜΕΤΑ ΤΟ ΚΕΝΟ

Παράρτημα Α
Χρήσιμοι Πίνακες

A.1 Περιοδικός Πίνακας Στοιχείων

hydrogen 1 H 1.0079	beryllium 4 Be 9.0122																	helium 2 He 4.0026											
lithium 3 Li 6.941	boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180																	argon 18 Ar 39.948						
sodium 11 Na 22.990	aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948																	krypton 36 Kr 83.80						
potassium 19 K 39.098	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	seelenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80																	xenon 54 Xe 131.29						
calcium 20 Ca 40.078	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	copper 29 Cu 63.546	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]						
scandium 21 Sc 44.956	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
titanium 22 Ti 47.867	zirconium 40 Zr 91.224	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
vanadium 23 V 50.942	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	molybdenum 42 Mo 95.94	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	nickel 28 Ni 58.693	iron 26 Fe 55.845	nickel 28 Ni 58.693	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82																	radon 86 Rn [222]
chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	niobium 41 Nb 92.906	niobium 41 Nb 92.906	vanadium 23 V 50.942	iron 26 Fe 55.84																								

Βιβλιογραφία

- [1] Κ. Θ. Δέρβος και Π. Βασιλείου, Εισαγωγή στα Υλικά (Σημειώσεις), Αθήνα: Ε.Μ.Πολυτεχνείο, 2009.
- [2] K. K. N. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*.
- [3] Κ. Θ. Δέρβος, *Φωτοβολταϊκά συστήματα από τη θεωρία στην Πράξη*, 2013.
- [4] Y. W. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, 2011.
- [5] W. Luther, *Industrial application of nanomaterials - chances and risks*, Dusseldorf: Future Technologies Division, 2004.
- [6] L. F. a. Duncan, *Nanotechnologies: Principles, Applications and Hands-on Activities*, Sutherland: European Commission, 2013.
- [7] Ν. Κονοφάος, *Εισαγωγή στην Μικρο και Νανο Ηλεκτρονική: Εφαρμογές στα Υπολογιστικά*.
- [8] G. Hodes, *Electrochemistry of Nanomaterials*, 2001.
- [9] Y. M. B. Yuli V. Nazarov, *Quantum Transport. introduction to Nanoscience*, Cambridge University Press, 2009.
- [10] O. V. K. U. O.-M. Boris I. Kharisov, *Handbook of Less-Common Nanostructures*, 2012.
- [11] G. X. G. P. C. G. a. T. G. A. C. T. Dervos, «The energetically confined traps on a semiconductor surface as a potent energy harvester: Case study for the ZnO nano-flowers,» *IOP Publishing Materials Research Express*, 2015.
- [12] M. Ludwig, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics*, 1992.
- [13] J. M. M. P. T. A. C. D. M.D. Athanassopoulou, «Structural and electrical properties of annealed CdSe films on Ni substrate,» *ELSEVIER Thin Solid Films*, αρ. 520, pp. 6515-6520, 2012.
- [14] N. H. N. a. E. Terukov, *Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, St. Petersburg Russia: Springer, 2005.
- [15] R. S. Michael Rajamathi, *Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions*, ELSEVIER, 2002.
- [16] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2006.
- [17] J. Z. Zhang, *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials*.
- [18] Π. Γ. Θ. Α. Γ. Γ. Λ. Ζ. Σ. Ταμπακάκη, «Υδροθερμική Ανάπτυξη Νανοϋλικών ZnO Διάφορων Μορφολογιών και Μελέτη της Εφαρμογής τους σε Φωτοβολταϊκά Στοιχεία,» Πάτρα, 2015.

[19] E. L. Wolf, Nanophysics and Nanotechnology, 2006.

[20] Π. Γ. Θ. Α. Γ. Γ. Λ. Ζ. Σ. Ταμπακάκη, «Υδροθερμική ανάπτυξη νανοϋλικών ZnO διάφορων μορφολογιών και μελέτη της εφαρμογής τους σε φωτοβολταϊκά στοιχεία,» σε *10 Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Πάτρα, 2015.