



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Οπτικός Χαρακτηρισμός Αισθητήρων με Νανοσωλήνες Άνθρακα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φιλατζικιώτη Αναστασία - Σοφία

Επιβλέπων καθηγητής: Γλέζος Νικόλαος

Αθήνα, 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Οπτικός Χαρακτηρισμός Αισθητήρων με Νανοσωλήνες Άνθρακα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φιλατζικιώτη Αναστασία - Σοφία

Παρουσιάστηκε δημόσια, εξετάστηκε και εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή

Αθήνα, 2016

Copyright © Φιλατζικιώτη Αναστασία – Σοφία, 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 ότι αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν στη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό ή άλλο σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το 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.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Ευχαριστίες	vii
Περίληψη	viii
Abstract	ix
Ευρετήριο διαγραμμάτων	x
1 Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα	1
1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά και Δομή του Άνθρακα	1
1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα	2
1.3 Η δομή του γραφίτη – Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα	3
1.3.1 Η δομή του γραφίτη	3
1.3.2 Νανοσωλήνες άνθρακα	5
1.3.2.1 Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs)	5
1.3.2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)	7
1.4 Ιδιότητες Νανοσωλήνων άνθρακα	8
1.4.1 Μηχανικές ιδιότητες	8
1.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες	8
1.4.3 Θερμικές ιδιότητες	9
1.4.4 Οπτικές ιδιότητες	9
1.5 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα	10
1.5.1 Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)	10
1.5.2 Εξάχνωση με λέιζερ (laser ablation)	11
1.5.3 Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)	12
2 Ακτινοβολία – Ανιχνευτές ακτινοβολίας	13
2.1 Αλληλεπίδραση με την ύλη	13
2.2 Γενικά στοιχεία ανιχνευτών ακτινοβολίας	14
2.3 Τρόποι λειτουργίας ανιχνευτών	14
2.4 Αλληλεπίδραση φωτονίων – ύλης	15
2.4.1 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης	15
2.4.1.1 Σκέδαση Compton	15
2.4.1.2 Δίδυμη γένεση	16
2.4.1.3 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	17

2.5	Στερεοί ανιχνευτές (Solid State Detectors)	18
2.6	Ημιαγώγιμοι ανιχνευτές (Semiconductor Detectors)	18
2.6.1	Κατανομή φορέων	18
2.6.2	Νόθευση (Doping).....	18
2.7	Επαφή p-n.....	19
2.7.1	Πόλωση διόδου p-n	21
3	Φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	23
3.1	Εισαγωγή στη Θεωρία των φωτοβολταϊκών.....	23
3.2	Τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων	24
3.3	Πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων.....	24
3.4	Μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων	25
3.5	Φωτοβολταϊκό φαινόμενο	25
3.6	Αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών διατάξεων	26
3.7	Χαρακτηριστική καμπύλη του φωτοβολταϊκού στοιχείου	29
3.8	Βαθμός απόδοσης φωτοβολταϊκού στοιχείου	29
3.9	Ενδεικτικός υπολογισμός απόδοσης ενός φθηνού φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	30
4	Κατασκευή ανιχνευτών με νανοσωλήνες άνθρακα	39
4.1	Ανάπτυξη των πειραματικών διατάξεων	39
4.1.1	Indium – Tin Oxide (ITO)	41
4.1.2	Silicon Nitride (Si ₃ N ₄).....	43
4.1.3	Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα	44
4.2	Πειραματική διάταξη οπτικών μετρήσεων	46
5	Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα	48
6	Συμπεράσματα & Προοπτικές	55
	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	56

Στους γονείς μου, Ιωάννη και Αρχοντούλα

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα αρχικά, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου και ερευνητή του *ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»*, κ. Γλέζο Νικόλαο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου τη συγκεκριμένη εργασία. Τον ευχαριστώ επίσης, για την καθοδήγηση και τις στοχευμένες παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια της εξαγωγής των πειραμάτων στο *Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας*.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω τη συμβολή της συμφοιτήριάς μου Δήμητρας Σταθοπούλου. Καθώς οι εργασίες μας πραγματεύονται παρόμοιο θέμα, εκτελέσαμε μαζί μεγάλο μέρος των πειραμάτων. Η συνεργασία μας όμως δε σταμάτησε εκεί, καθώς ήμασταν συνεχώς σε επικοινωνία για θέματα επιστημονικά και μη.

Θα ήθελα στη συνέχεια να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου, Γιάννη και Αρχοντούλα, για τη στήριξη, την κατανόηση και την ενθάρρυνση που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Τέλος, ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή των φίλων σε κάθε μεγάλη προσπάθεια, οι οποίοι άλλοι από μακριά και άλλοι από κοντά, είναι στο πλευρό μου.

Περίληψη

Βασικό αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι ο οπτικός χαρακτηρισμός ανιχνευτών ακτινοβολίας που περιλαμβάνουν νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) στο φάσμα του ορατού (UV) και του υπέρυθρου (IR). Οι διατάξεις κατασκευάστηκαν σε υπόστρωμα πυριτίου n-Si. Οι νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών και είναι πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs). Αναπτύχθηκε επίσης οξείδιο του πυριτίου (Si_3N_4) στη μία ή και στις δύο επιφάνειες για τη δημιουργία αντι-ανακλαστικού στρώματος αλλά και για τον περιορισμό του ανάστροφου ρεύματος. Κατασκευάστηκαν σειρές διατάξεων που διαφέρουν ως προς την παρουσία ή όχι επιπλέον στρώματος Si_3N_4 και φιλμ ITO.

Το βήμα που προηγείται των οπτικών μετρήσεων είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων για να βεβαιωθούμε πως λειτουργούν κανονικά. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα η ακτινοβολήση των ανιχνευτών και η καταγραφή της συμπεριφοράς τους. Μελετάται έτσι, το προφίλ του φωτορεύματος αλλά και η κβαντική απόδοση της κάθε διάταξης. Τέλος, τα δείγματα συγκρίνονται για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το πώς επιδρά η παρουσία των Si_3N_4 και ITO στην οπτική συμπεριφορά.

Παράλληλα, μελετήθηκαν τα βασικά χαρακτηριστικά και η θεωρία των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ενδεικτικά, έγινε οπτικός χαρακτηρισμός ενός φθηνού εμπορικού φωτοβολταϊκού στοιχείου και υπολογίστηκε ο βαθμός απόδοσής του.

Abstract

The main objective of this Master Thesis is the optical characterization of UV and IR sensors which contain Carbon Nanotubes (CNTs). We study the behavior of different sample geometries under radiation. The samples were synthesized on n-Si wafers and Au pads were grown on their back. Additionally, an anti-reflective Si_3N_4 film was grown. The multi-walled CNTs were developed through Chemical Vapor Deposition. The differences between the geometries lay on the existence or absence of an extra Si_3N_4 film and ITO.

The first step is the electrical characterization of the samples in order to ensure that they all perform as a reverse biased Schottky diode. Following the electrical measurements, we perform the optical characterization which leads us to the photocurrent results and to the estimation of the devices' quantum efficiency. Moreover, we compare the results between the different geometries and we exclude how the existence or absence of Si_3N_4 and ITO affect the optical behavior.

Finally, we study the basic characteristics and the theory of photovoltaics. Indicatively, we performed the optical characterization of a cheap commercial solar cell and we estimated its efficiency rate.

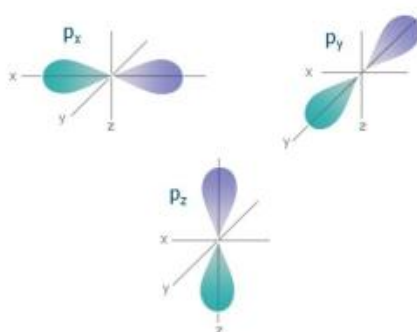
Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1: Φάσμα μετρούμενου φωτοβολταϊκού πάνελ συναρτήσει του μήκους κύματος	32
Διάγραμμα 3.2: Ρεύμα φωτοβολταϊκού πάνελ και φωτοβολταϊκού αναφοράς συναρτήσει του μήκους κύματος	33
Διάγραμμα 3.3: Γινόμενο φασματικής κατανομής του ηλίου S_{λ} και φασματικής απόκρισης του φωτοβολταϊκού A_{λ} συναρτήσει του μήκους κύματος	34
Διάγραμμα 3.4: Διάγραμμα φασματικής κατανομής του ηλίου σε μονάδες $W*m^{-2}*nm^{-1}$	35
Διάγραμμα 3.5: Κβαντική απόδοση πειραματικού φωτοβολταϊκού	38
Διάγραμμα 3.6: Φασματική κατανομή της ακτινοβολίας του ηλίου (37)	38
Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα μετάδοσης (T) και ανακλαστικότητας (R) για φιλμ ITO (38)	43
Διάγραμμα 4.2: Ρεύμα πηγής αναφοράς (reference)	47
Διάγραμμα 4.3: Ένταση ακτινοβολίας της διάταξης PM-QE	47
Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα ορθής πόλωσης δείγματος CI	48
Διάγραμμα 5.2: Συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) και του φωτορεύματος δείγματος C συναρτήσει του μήκους κύματος	49
Διάγραμμα 5.3: Κβαντική απόδοση συναρτήσει του μήκους κύματος για δείγμα C	50
Διάγραμμα 5.4: Κβαντική απόδοση και πολυωνυμικό fit της καμπύλης για το δείγμα CI	51
Διάγραμμα 5.5: Συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) και του φωτορεύματος δείγματος CI συναρτήσει του μήκους κύματος	52
Διάγραμμα 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) και του φωτορεύματος δείγματος NC συναρτήσει του μήκους κύματος	52
Διάγραμμα 5.7: Κβαντική απόδοση και πολυωνυμικό fit της καμπύλης για δείγμα NC	53
Διάγραμμα 5.8: Σύγκριση των φωτορευμάτων για τα δείγματα NC, C και CI σε τάση 10V	53
Διάγραμμα 5.9: Σύγκριση των κβαντικών αποδόσεων για τα δείγματα NC, CI σε τάση 10V	54

1 Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα

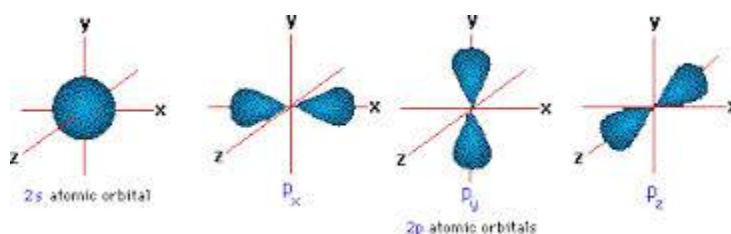
1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά και Δομή του Άνθρακα

Στην Κβαντομηχανική, η κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση Schrödinger που έχει ως λύση τα ατομικά τροχιακά, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Τα τροχιακά χαρακτηρίζονται από τις τιμές τριών κβαντικών αριθμών n , l , m , οι οποίοι αντιστοιχούν στην ενέργεια του ηλεκτρονίου, τη γωνιακή του στροφορμή και τη διεύθυνση του διανύσματος της στροφορμής, αντίστοιχα. Ειδικότερα, ο κύριος κβαντικός αριθμός n αναπαριστά τη σχετική συνολική ενέργεια κάθε τροχιάς, η οποία αυξάνεται ανάλογα με την απόσταση από τον πυρήνα. Τα σύνολα των τροχιακών με την ίδια τιμή του n αναφέρονται συνήθως ως ενεργειακοί φλοιοί. Το n παίρνει τιμές στο σύνολο $[1, +\infty)$ και ενδεικτικά προκύπτουν οι φλοιοί K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), κ.λπ. Ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής l παίρνει τιμές στο διάστημα $[0, n-1]$ και περιγράφει το σχήμα των ατομικών τροχιακών. Έχουμε λοιπόν, τους υποφλοιούς s (*sharp*), p (*principal*), d (*diffuse*), f (*fundamental*), κ.λπ., για $l=0, 1, 2, 3$, αντίστοιχα. Τέλος, ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m δείχνει τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα εντός ενός υποφλοιού. Για δεδομένη τιμή του l , ο m είναι ακέραιος και οι τιμές του είναι από $-l$ μέχρι $+l$. Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα ατομικά τροχιακά γίνεται σύμφωνα με καθορισμένους κανόνες της Κβαντομηχανικής. Συγκεκριμένα, το s τροχιακό είναι σφαιρικό, δεν έχει κατευθυντικά χαρακτηριστικά, και μπορεί να δεχθεί μέχρι δύο ηλεκτρόνια. Τα p , d , f είναι πλήρη με 6, 10 και 14 ηλεκτρόνια αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψη και το σπιν. Τα p τροχιακά, σε ό,τι αφορά τον κατευθυντικό τους χαρακτήρα, βρίσκονται σε τρεις κάθετους μεταξύ τους άξονες p_x , p_y και p_z (1).



Εικόνα 1.1: Το p ατομικό τροχιακό στους τρεις άξονες (1)

Ο άνθρακας αποτελεί αμέταλλο χημικό στοιχείο της 14^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα, συμβολίζεται C (Carbon) και έχει ατομικό αριθμό 6 (Z=6). Η κατανομή των ηλεκτρονίων του στα ατομικά τροχιακά είναι $1s^2 2s^2 2p^2$. Τα δύο ηλεκτρόνια της $1s^2$ ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρόνια και είναι ισχυρά συνδεδεμένα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τέσσερα, τα οποία κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά (Εικόνα 1.2). Τα τελευταία είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Οι κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων συνδυάζονται, με αποτέλεσμα τον υβριδισμό. Το παραπάνω είναι αποτέλεσμα της μικρής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ του υψηλότερου $2p$ και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου, σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών. Μεταβάλλεται λοιπόν, η κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών και αυξάνεται η ενέργεια σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Ο συνδυασμός ενός $2s$ ηλεκτρονίου με $n=1,2,3$ ηλεκτρόνια της $2p$ καλείται sp^n υβριδισμός. Στον άνθρακα συναντώνται οι υβριδισμοί sp , sp^2 και sp^3 (2).



Εικόνα 1.2: Ατομικά τροχιακά στοιβάδας σθένους του άνθρακα (3)

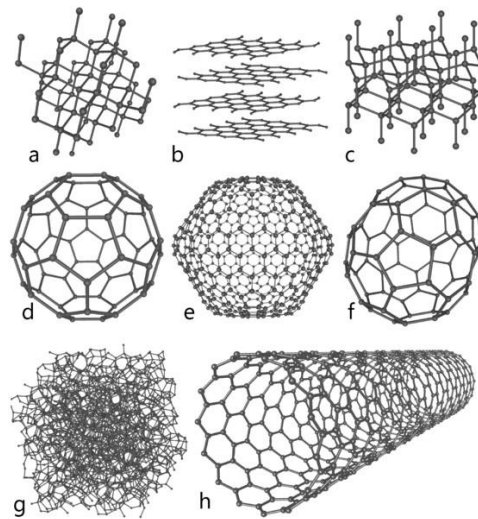
Κατά τη σύνδεσή του με άλλα στοιχεία ή άτομα άνθρακα, σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις με τέσσερις σ ή π δεσμούς. Ο σ δεσμός σχηματίζεται με «επικάλυψη» μεταξύ των ατομικών τροχιακών και αποτελεί τον ισχυρότερο τύπο ομοιοπολικού δεσμού λόγω της απευθείας επικάλυψης των τροχιακών. Ο π δεσμός συνήθως είναι ασθενέστερος του σ και στο συγκεκριμένο χημικό δεσμό επικαλύπτονται δύο λοβοί από το κάθε ένα τροχιακό των δύο ατόμων που συμμετέχουν.

Ο άνθρακας έχει τρία φυσικά ισότοπα και αρκετές αλλοτροπικές μορφές.

1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και μελετώνται εκτενώς, εξ' αιτίας της ποικιλίας των ιδιοτήτων τους. Ειδικότερα,

- το διαμάντι είναι ένας διάφανος κρύσταλλος με μεγάλη σκληρότητα και δεν άγει τον ηλεκτρισμό,
- ο γραφίτης έχει μαύρο χρώμα, είναι μαλακός, και είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού,
- ο άμορφος άνθρακας (κάρβουνο) είναι στερεό, κακός αγωγός του ηλεκτρισμού, και το χρώμα και η σκληρότητά του διαφέρουν ανάλογα με την καθαρότητά του,
- οι γαϊάνθρακες είναι οργανικά ορυκτά και απαντώνται σε διάφορες μορφές,
- το κωκ (ή μεταλλουργικός άνθρακας) είναι το αποτέλεσμα της ξηρής απόσταξης του λιθάνθρακα,
- οι ανθρακικές ίνες χρησιμοποιούνται στη βελτίωση της ανθεκτικότητας άλλων υλικών,
- τα φουλερένια, των οποίων το κάθε μόριο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα ενωμένα σε μορφή σφαίρας,
- το γραφένιο, δισδιάστατο υλικό αποτελούμενο από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε μορφή κυψέλης,
- οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι είναι αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία.



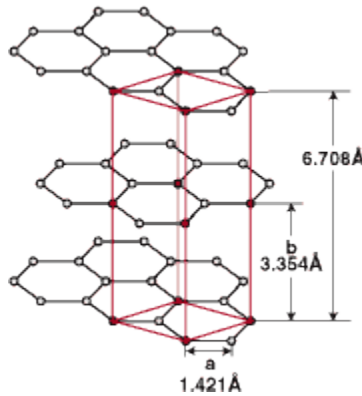
Εικόνα 1.3: Κρυσταλλική δομή: (a) διαμαντιού, (b) γραφίτη, (c) εξαγωνικού διαμαντιού, (d) μορίου C_{60} , (e) μορίου C_{540} , (f) μορίου C_{70} , (g) άμορφου άνθρακα, (h) νανοσωλήνα άνθρακα (4)

1.3 Η δομή του γραφίτη – Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα

1.3.1 Η δομή του γραφίτη

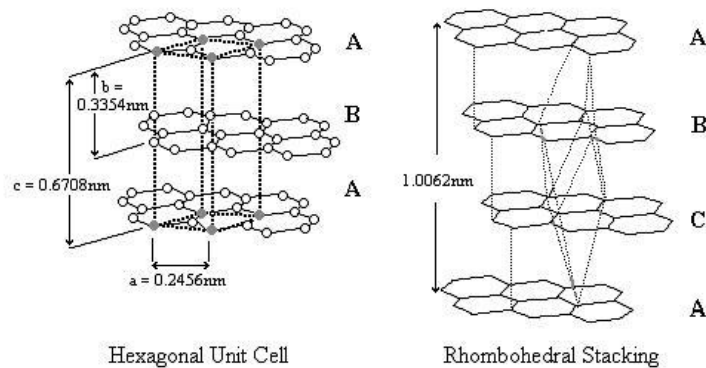
Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη αποτελείται από πολλά επίπεδα (layers), στα οποία κατανέμονται τα άτομα του άνθρακα σε εξαγωνικό πλέγμα. Ο κάθε άνθρακας απέχει 0.142nm από τους τρεις γειτονικούς του. Σε κάθε επίπεδο οι χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα ανθρακικά

άτομα είναι ομοιοπολικοί, sp^2 υβριδισμοί. Τα επίπεδα αυτά ονομάζονται *στρώματα γραφενίου* (graphene layers) και είναι τοποθετημένα παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση 0.335nm, σχηματίζοντας έτσι την τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του γραφίτη (Εικόνα 1.4) (5). Η δομή του γραφίτη είναι είτε εξαγωνική είτε ρομβοεδρική, γεγονός που εξαρτάται από την επιστοίβαξη των στρωμάτων, ενώ συχνότερα απαντάται η εξαγωνική δομή.



Εικόνα 1.4: Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη (6)

Στην εξαγωνική δομή η ακολουθία των γραφενικών στρωμάτων είναι ABABAB και στη μοναδιαία κυψελίδα περιέχονται τέσσερα άτομα. Η ρομβοεδρική δομή αντίστοιχα, προκύπτει με ακολουθία ABC-ABC επιπέδων και η μοναδιαία κυψελίδα της έχει έξι άτομα άνθρακα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.5.



Εικόνα 1.5: Εξαγωνική (αριστερά) και ρομβοεδρική(δεξιά) δομή του γραφίτη (7)

1.3.2 Νανοσωλήνες άνθρακα

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes ή CNTs) έγινε το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό Sumio Iijima. Αποτελούν αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και η μελέτη τους τα τελευταία χρόνια αναδεικνύει τις εξαιρετικές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους, προκαλώντας έτσι το ενδιαφέρον τόσο των ερευνητών όσο και των βιομηχανιών.

Η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα κυμαίνεται από μερικά έως μερικές δεκάδες nm, ενώ μπορούν να φτάσουν σε μήκος μερικά μm. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται άμεσα από τη δομή τους και επιπλέον, οι νανοσωλήνες συναντώνται σε δύο βασικές μορφές – τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (*Single Walled CNTs*) και τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (*Multi Walled CNTs*).

1.3.2.1 Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs)

Ο νανοσωλήνας μονού τοιχώματος παρομοιάζεται με ένα επίπεδο φύλλο γραφενίου, τυλιγμένο σε σχήμα σωλήνα. Η δομή του γραφενίου ορίζεται ως ένα μονοατομικού πάχους επίπεδο φύλλο που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Ο sp^2 υβριδισμός ανάμεσα σε ένα s και δύο p τροχιακά (p_x και p_y), οδηγεί σε επίπεδη δομή με σχηματισμό ενός σ -δεσμού ανάμεσα στα ανθρακικά άτομα, η μεταξύ απόσταση των οποίων είναι 1.41\AA . Οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί ομοιοπολικοί και είναι υπεύθυνοι για την εξαιρετική μηχανική αντοχή του γραφενίου, και κατ' επέκταση των νανοσωλήνων άνθρακα. Το p_z τροχιακό που είναι κάθετο στο επίπεδο του γραφενίου, αλληλεπιδρά με γειτονικά ανθρακικά άτομα σχηματίζοντας π δεσμούς (8).

Με βάση το επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα ορίζεται το διάνυσμα ελικότητας ως γραμμικός συνδυασμός των α_1 και α_2 που είναι τα διανύσματα του πλέγματος του γραφενίου, ενώ n και m είναι οι δείκτες ελικότητας του νανοσωλήνα.

$$C_h = n\alpha_1 + m\alpha_2 = (n, m)$$

Εξίσωση 1.1

Τα διανύσματα πλέγματος είναι $\alpha_1 = (\frac{3}{2}\alpha_{C-C}, \frac{\sqrt{3}}{2}\alpha_{C-C})$ και $\alpha_2 = (\frac{3}{2}\alpha_{C-C}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha_{C-C})$ στο καρτεσιανό επίπεδο $x-y$, όπου $\alpha_{C-C} = 1.41\text{\AA}$ το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων. Το μέτρο των διανυσμάτων δίνει τη σταθερά πλέγματος $|\alpha_1| = |\alpha_2| = \sqrt{3}\alpha_{C-C} \rightarrow a = 2.46\text{\AA}$. Προκύπτουν έτσι, οι εκφράσεις $\alpha_1 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a)$ και $\alpha_2 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a)$, και υπολογίζεται η διάμετρος του νανοσωλήνα συναρτήσει των n και m . Η περιφέρεια ενός νανοσωλήνα ισούται με το μέτρο του διανύσματος ελικότητας $|C_h|$, η διάμετρός d λοιπόν, θα είναι:

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{\alpha}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

Εξίσωση 1.2

Στη συνέχεια, ορίζεται το κάθετο στο C_h διάνυσμα T , το οποίο έχει τη διεύθυνση του αξονικού μήκους του σωλήνα, $T = ka_1 + la_2$, όπου $k = \frac{2m+n}{d_R}$, $l = -\frac{2m+n}{d_R}$ και $d_R = (M.K.A.)(2m + n, 2n + m)$.

Το μέτρο του T είναι:

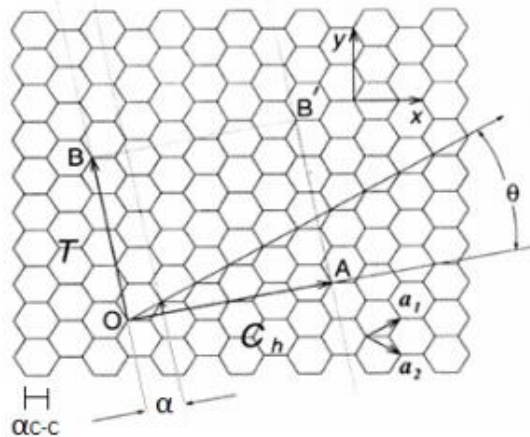
$$|T| = \frac{\sqrt{3}|C_h|}{d_R} \rightarrow |T| = \frac{3a_{C-C}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_R}$$

Εξίσωση 1.3

Το παραλληλόγραμμο $OBB'A$ που φαίνεται στην Εικόνα 1.6 και ορίζεται από τα C_h και T παριστάνει την επιφάνεια του νανοσωλήνα. Μπορεί να υπολογιστεί το πλήθος των εξαγώνων στην επιφάνεια αυτή, σύμφωνα με την εξίσωση (9):

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$

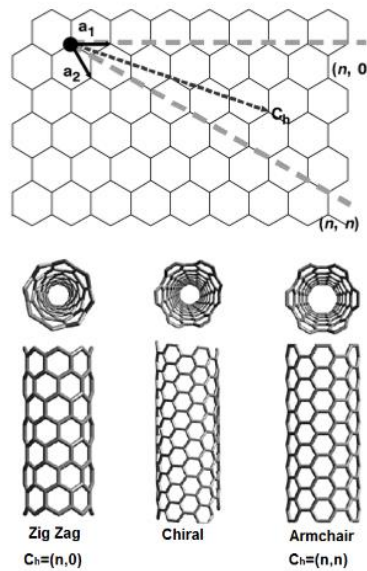
Εξίσωση 1.4



Εικόνα 1.6: Το πλέγμα ενός επιπέδου του γραφίτη (9)

Καθώς τα μεγέθη της περιφέρειας (C_h), της διαμέτρου (d) και του μήκους του νανοσωλήνα (L) εξαρτώνται από τους δείκτες n και m , διακρίνονται τρεις περιπτώσεις (Εικόνα 1.7) ως προς τη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα:

- $m = 0$ (zig-zag, $\theta = 0^\circ$), όπου $d = \frac{\sqrt{3}n}{\pi} a_{C-C}$ και $N = 2n$
- $n \neq m$ (chiral), $0^\circ < \theta < 30^\circ$
- $n = m$ (armchair), $\theta = 30^\circ$, $d = \frac{3n}{\pi} a_{C-C}$ και $N = 2n$



Εικόνα 1.7: Δομές των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (10)

1.3.2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)

Οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων περιγράφονται ως μία συλλογή πολλών ομοκεντρικών κυλίνδρων από πλέγματα γραφενίου, η συνοχή των οποίων οφείλεται στις δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Υπάρχουν δύο διαφορετικές δομές:

- Russian doll (ρωσική κούκλα): ο νανοσωλήνας αποτελείται από πολλούς SWCNTs, όπου οι μικρότεροι σε διάμετρο βρίσκονται εσωτερικά, ενώ οι μεγαλύτερης διαμέτρου βρίσκονται εξωτερικά
- Parchment (πάπυρος): το μοντέλο αυτό περιγράφει ένα φύλλο γραφενίου που τυλίγεται γύρω από τον εαυτό του, ώσπου να δημιουργηθούν εσωτερικά και εξωτερικά στρώματα (ομοαξονικοί κύλινδροι)

1.4 Ιδιότητες Νανοσωλήνων άνθρακα

1.4.1 Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αντοχή τους υπό την άσκηση τάσεων ξεπερνά κατά πολύ την αντοχή υλικών όπως ο σίδηρος, και αυτό δικαιολογείται από την ανάλυση της δομής του. Ειδικότερα, στο εξαγωνικό πλέγμα τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με ισχυρούς sp^2 ομοιοπολικούς δεσμούς. Είναι γνωστό πως, τα άτομα της 14^{th} ομάδας του περιοδικού πίνακα συχνά σχηματίζουν υβριδικά τροχιακά της μορφής sp^n (11). Έτσι, τα ηλεκτρόνια σθένους πέφτουν σε χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, συντηρείται λοιπόν ο ισχυρός δεσμός και το αποτέλεσμα είναι μεγάλη αξονική αντοχή στον εφελκυσμό και τη θλίψη. Ο συντελεστής Young για τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι της τάξης των 10^3 GPa, η τάση εφελκυσμού 50 GPa και η τάση συμπίεσης 100 GPa (12).

Οι μηχανικές τους ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ελικότητα, από τη διάμετρο αλλά και από τις ατέλειες στα τοιχώματα.

Πίνακας 1-1: Μέτρο ελαστικότητας Young για διάφορα υλικά (13)

Υλικό	Μέτρο Young (GPa)
Διαμάντι	1200
Carbon Nanotube	1000+
Γραφένιο	1000
Όσμιο	550
Silicon Carbide	450

1.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται από τη δομή τους και κατά συνέπεια, από το διάνυσμα ελικότητας $C_h = (n, m)$. Στην περίπτωση των SWCNTs, όταν $n = m$, το ενεργειακό χάσμα E_g είναι μηδενικό και ο νανοσωλήνας εμφανίζει μεταλλική (αγώγιμη) συμπεριφορά. Αντίθετα, για $n \neq m$, το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό αλλά όχι μηδενικό, και ο νανοσωλήνας έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

Η ηλεκτρική συμπεριφορά των MWCNTs παρομοιάζεται με εκείνη ενός SWCNT μεγάλης διαμέτρου, καθώς η διάδοση του ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιείται κυρίως μέσω του εξωτερικού κυλινδρικού τοιχώματος.

Αναφέρεται πως ένας μεταλλικός νανοσωλήνας μπορεί να μεταφέρει πυκνότητα ρεύματος $J = 4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$, που είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του χαλκού. Ωστόσο, το ανώτατο όριο αγωγιμότητας ενός SWCNT είναι $4e^2/\hbar$ (14).

1.4.3 Θερμικές ιδιότητες

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι θερμικές ιδιότητες και η θερμική συμπεριφορά των νανοσωλήνων. Τα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα κατά μήκος του άξονά τους. Η θερμική ενέργεια στους νανοσωλήνες μεταφέρεται ουσιαστικά σε κύματα. Στους καλούς αγωγούς της θερμότητας, τα κύματα αυτά κινούνται γρήγορα σε μία κατεύθυνση. Επιπλέον, τα θερμικά κύματα που φέρουν θερμική ενέργεια, κινούνται μέσα στους νανοσωλήνες με ταχύτητα της τάξης των 1000m/sec, γεγονός που δικαιολογεί την υψηλή θερμική αγωγιμότητα (15). Αξίζει να σημειωθεί ότι στους MWCNTs η θερμική αγωγιμότητα είναι μικρότερη σε σχέση με τους SWCNTs λόγω της μεγάλης διαμέτρου του σωλήνα (16).

Πίνακας 1-2: Θερμική αγωγιμότητα διάφορων υλικών (17)

Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Γραφένιο	5000
Carbon Nanotube	3500
Diamond (natural)	2200
Χαλκός	401
Μόλυβδος	138

1.4.4 Οπτικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ή να σκεδάζουν το φως. Επιπλέον, η οπτική τους συμπεριφορά συνήθως οδηγεί στο χαρακτηρισμό τους, καθώς οι οπτικές ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από τη μορφή και τη διάμετρο του νανοσωλήνα.

Οι οπτικές ιδιότητες που ενδιαφέρουν κυρίως είναι η απορρόφηση (absorption), η φωτοφωταύγεια (photoluminescence) αλλά και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy) (18). Επιπλέον, οι οπτικές ιδιότητες επηρεάζονται και από το μήκος τους νανοσωλήνα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, η αύξηση του μήκους προκαλεί την αύξηση στην ικανότητα του υλικού να απορροφά φως, ενώ επίσης του δίνει τη δυνατότητα να φθορίζει στο κοντινό υπέρυθρο φάσμα (19).

1.5 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα

Οι πρώτοι νανοσωλήνες άνθρακα που δημιουργήθηκαν από τον Lijima έφεραν ως τεχνική την ηλεκτρική εκκένωση τόξου. Στην ενότητα αυτή αναφέρονται οι τεχνικές παρασκευής των νανοσωλήνων, ωστόσο ανεξαρτήτως τεχνικής, η δομή του νανοσωλήνα σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο. Χωρίζουμε λοιπόν, τις τεχνικές αυτές στις εξής κατηγορίες:

- Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)
- Εξάχνωση με laser (laser ablation)
- Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)

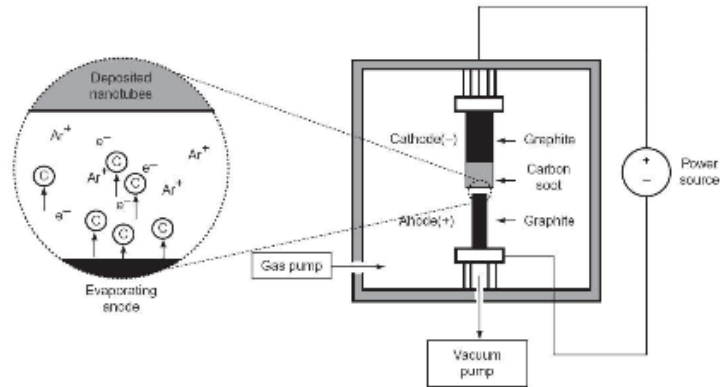
Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι παραπάνω μέθοδοι.

1.5.1 Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)

Το 1991 ο Lijima στην προσπάθειά του να συνθέσει φουλερένια, τυχαία οδηγήθηκε στην παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα.

Στη μέθοδο τόξου εκκένωσης χρησιμοποιούνται δύο ράβδοι από γραφίτη, μία εκ των οποίων λειτουργεί ως άνοδος και μία ως κάθοδος και στα άκρα τους εφαρμόζεται τάση συνεχούς ρεύματος. Συνήθως το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 1mm, το ρεύμα που τα διαρρέει είναι μεταξύ 50 και 100A και η εφαρμοζόμενη τάση είναι της τάξης των 20V. Επιπλέον, η διάταξη αποτελείται από μια γραμμή παροχής αδρανούς αερίου, συνήθως ηλίου ή αργού σε χαμηλή πίεση (50-700mbar), για την τροποποίηση των παραγώγων. Αρχικά, η πειραματική διάταξη δε διαρρέεται από ρεύμα εφόσον δεν εφαρμόζεται τάση. Καθώς ο μηχανισμός πλησιάζει τις πλάκες, στην απόσταση του ενός χιλιοστού δημιουργείται σταδιακά τόξο το οποίο και σταθεροποιείται. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην περιοχή του τόξου φτάνουν τους 4000K. Η άνοδος είναι θερμότερη από την κάθοδο εξ' αιτίας των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η εξάχνωση να παρατηρείται στην άνοδο. Τα προϊόντα προκύπτουν στην κάθοδο ύστερα από λίγα λεπτά εξάτμισης στην άνοδο. Ως αποτέλεσμα, παράγονται διάφορα γραφιτικά συσσωματώματα, εκ των οποίων και νανοσωλήνες (20). Η σχηματική απεικόνιση της διάταξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.8.

Τα παράγωγα της μεθόδου αυτής είναι κυρίως MWCNTs. Η ασκούμενη πίεση, οι διαστάσεις των ράβδων αλλά και ο καταλύτης επηρεάζουν τα προϊόντα της (21) (22).



Εικόνα 1.8: Διάταξη αντιδραστήρα εκκένωσης τόξου (20)

1.5.2 Εξάχνωση με λέιζερ (laser ablation)

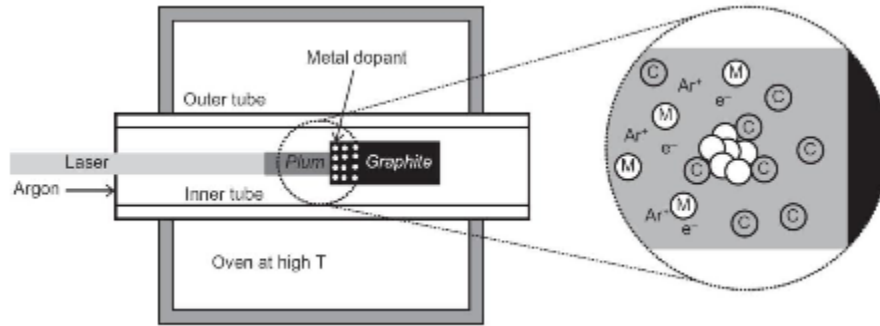
Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Smalley το 1995 και εν συντομία, βασίζεται στην εστίαση μιας δέσμης λέιζερ σε στόχο που αποτελείται κυρίως από άνθρακα και μικρές ποσότητες μετάλλων, και οδηγεί στην εξάχνωση (23).

Ειδικότερα, σε μία διάταξη φούρνου εναποτίθεται γραφίτης και ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 1500K περίπου. Επιπλέον, ο χώρος γεμίζεται με αδρανές αέριο, το οποίο συνήθως είναι αργό (Ar). Το λέιζερ εκπέμπεται στο γραφίτικο στόχο και προκαλεί την εξάχνωση. Σημειώνεται πως το είδος του λέιζερ, το μήκος κύματος και η ισχύς του επηρεάζουν τα προϊόντα που παράγονται κατά τη διαδικασία. Το 2001 ο Zhang μελέτησε τον αντίκτυπο της ισχύος του λέιζερ στη δημιουργία νανοσωλήνων, όπου χρησιμοποιήθηκε μια συνεχής υπέρυθρη ακτίνα CO₂ λέιζερ σε στόχο άνθρακα-νικελίου/κοβαλτίου με το αργό ως καταλύτη. Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι η ελάχιστη απαιτούμενη ισχύς για την εξάτμιση ήταν 500W. Ακόμη, η αύξηση της ισχύος σε επίπεδα άνω των 800W είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της παραγωγής νανοσωλήνων (24).

Τα υλικά της εξάχνωσης μεταφέρονται μέσω της ροής του αδρανούς αερίου σε ψυχρότερους συλλέκτες, όπου και δημιουργούνται τα συσσωματώματα άνθρακα. Η ψύξη οδηγεί σε συμπύκνωση των μορίων του άνθρακα και σε σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.

Οι συνθήκες πίεσης και η σύνθεση του αδρανούς αερίου διαδραματίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο – επιτυχής διαμόρφωση νανοσωλήνων έχει αναφερθεί υπό την ύπαρξη αργού και αζώτου σε διάφορες τιμές πίεσης ενώ η χρήση του ηλίου δεν έχει φέρει ανάλογα αποτελέσματα.

Προκύπτουν επομένως, MWCNTs και SWCNTs ανάλογα με την καθαρότητα του γραφίτη που χρησιμοποιείται.

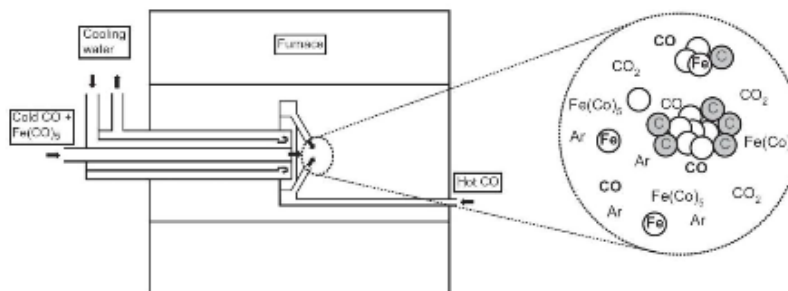


Εικόνα 1.9: Διάταξη εξάχνωσης με λέιζερ (20)

1.5.3 Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD)

Η μέθοδος αυτή αποτελεί τη συνηθέστερη για την παραγωγή CNTs καθώς θεωρείται η μόνη βιώσιμη λύση για μαζική παραγωγή αλλά και για παραγωγή νανοσωλήνων μεγαλύτερου μήκους.

Στη χημική απόθεση ατμών απαιτούμενη είναι μια αέρια πηγή άνθρακα και συνήθως χρησιμοποιείται μεθάνιο (CH_4), αιθυλένιο (C_2H_4), ακετυλένιο (C_2H_2) ή μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η διάσπαση της πηγής άνθρακα επιτυγχάνεται είτε με ενέργεια μέσω πλάσματος (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), είτε με θέρμανση (Thermal Chemical Vapor Deposition). Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται είναι της τάξης 900-1200K, χαμηλότερες σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες των προηγούμενων μεθόδων καθώς δεν απαιτείται εξάχνωση στερεάς πηγής άνθρακα. Η παρουσία καταλύτη είναι απαραίτητη και συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο. Επιπρόσθετα, το οξείδιο του πυριτίου, το οξείδιο του μαγνησίου και το οξείδιο του αλουμινίου χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη του καταλύτη (25).



Εικόνα 1.10: Διάταξη χημικής απόθεσης ατμών (25)

2 Ακτινοβολία – Ανιχνευτές ακτινοβολίας

2.1 Αλληλεπίδραση με την ύλη

Ο όρος ακτινοβολία εμπεριέχει τη διάδοση ενέργειας μέσω φορέων οι οποίοι είτε χαρακτηρίζονται από σωματιδιακή φύση (μάζα, διαστάσεις) είτε όχι, παράγονται από φυσικές ή τεχνητές πηγές ακτινοβολίας, και είναι δυνατό να κινούνται με υψηλές ταχύτητες στο κενό ή διαμέσου υλικών με τα οποία αλληλεπιδρούν ανταλλάσσοντας ενέργεια. Αρχικά λοιπόν, γίνεται διάκριση των ακτινοβολιών με κριτήριο τη φύση του φορέα μετάδοσης της ενέργειας, η οποία οδηγεί στο διαχωρισμό ανάμεσα στις ηλεκτρομαγνητικές και σωματιδιακές ακτινοβολίες.

Αναλυτικότερα, φορείς των ηλεκτρομαγνητικών (H/M) ακτινοβολιών είναι τα φωτόνια, τα οποία έχουν τόσο κυματική όσο και σωματιδιακή φύση. Παράγονται από μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, στο κενό διαδίδονται με την ταχύτητα του φωτός διατηρώντας την κυματική τους φύση, και εμφανίζουν σωματιδιακά χαρακτηριστικά καθώς ανταλλάσσουν ενέργεια με τα υλικά που αλληλεπιδρούν, αν κ δεν έχουν μάζα και διαστάσεις.

Πίνακας 2-1: Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (26)

Περιοχή H/M φάσματος	Μήκος κύματος λ	Συχνότητα f(Hz)	Ενέργεια E(J)
Ραδιοκύματα	>10cm	<3x10 ⁹	<2x10 ⁻²⁴
Μικροκύματα	10cm – 1mm	3x10 ⁹ – 3x10 ¹¹	2x10 ⁻²⁴ – 2x10 ⁻²²
Υπέρυθρο	1mm – 750nm	3x10 ¹¹ – 4x10 ¹⁴	2x10 ⁻²² – 3x10 ⁻¹⁹
Ορατό	750nm – 450nm	4x10 ¹⁴ – 7.5x10 ¹⁴	3x10 ⁻¹⁹ – 5x10 ⁻¹⁹ (1.8eV – 3.0eV)
Υπεριώδες	450nm – 10nm	7.5x10 ¹⁴ – 3x10 ¹⁶	5x10 ⁻¹⁹ – 2x10 ⁻¹⁷
Ακτίνες – Χ	10nm – 0.01nm	3x10 ¹⁶ – 3x10 ¹⁹	2x10 ⁻¹⁷ – 2x10 ⁻¹⁴
Ακτίνες- γ	<0.01nm	>3x10 ¹⁹	>2x10 ⁻¹⁴

Στην κατηγορία των σωματιδιακών ακτινοβολιών συγκαταλέγονται ατομικά και υποατομικά σωματίδια, τα οποία μέσω αυθόρμητων ή όχι φαινομένων, απελευθερώνονται και κινούνται στο χώρο μεταφέροντας ενέργεια. Ειδικότερα, πρόκειται είτε για ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από τον ιονισμό των ατόμων, είτε για πυρήνες ατόμων που προκύπτουν από ραδιενεργές διασπάσεις ή σχάσεις μεγαλύτερων πυρήνων, ή για ηλεκτρόνια, ποζιτρόνια, νουκλεόνια και νετρίνα που εκπέμπονται από πυρηνικές αντιδράσεις.

2.2 Γενικά στοιχεία ανιχνευτών ακτινοβολίας

Κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας στην επιφάνεια ενός ανιχνευτή, υπάρχει αλληλεπίδραση των σωματιδίων ή των κβάντων της ακτινοβολίας με εκείνον. Καθώς όμως οι χρόνοι αλληλεπίδρασης είναι πολύ μικροί, η μεταβολή στην ενέργεια της ακτινοβολίας και η μεταφορά της στο υλικό του ανιχνευτή, θεωρείται ακαριαία. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού φορτίου στον όγκο του ανιχνευτή. Ως ενεργός όγκος αναφέρεται εκείνος από τον οποίο συλλέγεται το φορτίο και κατά συνέπεια ανιχνεύεται η ακτινοβολία. Τυπικά, η συλλογή του φορτίου επιτυγχάνεται από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου που υποχρεώνει τους θετικούς και αρνητικούς φορείς να κινηθούν σε αντίθετες κατευθύνσεις μέσα στον ανιχνευτή. Ο χρόνος πλήρους συλλογής φορτίου εξαρτάται από το είδος του ανιχνευτή, και σχετίζεται τόσο με την ευκινησία των φορέων στον ενεργό όγκο, όσο και με τη μέση απόσταση που διανύουν οι φορείς ώστε να συλληθθούν στα ηλεκτρόδιά του. Αναφέρεται πως στους ημιαγώγιμους ανιχνευτές ο παραπάνω χρόνος είναι της τάξης μερικών nsec.

2.3 Τρόποι λειτουργίας ανιχνευτών

Οι δυνατοί τρόποι λειτουργίας των ανιχνευτών ακτινοβολίας είναι δύο. Ο πρώτος, ονομάζεται *λειτουργία σήματος ή ρεύματος (current mode)*, και το σήμα που λαμβάνεται στην έξοδο του ανιχνευτή ολοκληρώνεται πάνω σε μία συγκεκριμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας της διάταξης. Το αποτέλεσμα δίνει το συνολικό επαγόμενο ηλεκτρικό φορτίο. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται *ανίχνευση ολοκλήρωσης* και ισοδυναμεί με τη μέτρηση του μέσου συνεχούς (dc) ρεύματος που παράγεται από τον ανιχνευτή. Έτσι, προκύπτει μια μέση τιμή των διακυμάνσεων του ρεύματος ανάμεσα σε δύο ανεξάρτητες αλληλεπιδράσεις. Ενδεικτικά, οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ισχύος σε πυρηνικούς αντιδραστήρες συχνά τίθενται σε λειτουργία σήματος ή ρεύματος.

Στην πλειοψηφία όμως των εφαρμογών, οι ανιχνευτές ακτινοβολίας τίθενται σε *λειτουργία παλμού (pulse mode)*. Στον εναλλακτικό αυτό τρόπο λειτουργίας, κάθε αλληλεπίδραση – απορρόφηση προσπίπτοντος σωματιδίου αναλύεται ξεχωριστά, επιτελείται δηλαδή *ανίχνευση απαρίθμησης* και επιπλέον, επιτρέπεται η διάκριση ανάμεσα σε σωματίδια ή κβάντα φωτός διαφορετικής ενέργειας που προσπίπτουν στον ανιχνευτή και αλληλεπιδρούν με το υλικό του.

Υπάρχουν διαφορετικά είδη ανιχνευτών ακτινοβολιών ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους και την προβλεπόμενη χρήση, όπως οι ανιχνευτές αερίου, οι θάλαμοι ιονισμού, οι αναλογικοί απαριθμητές, οι στερεοί ανιχνευτές κλπ.

Στη συνέχεια, γίνεται ανάλυση της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη αλλά και μελέτη των στερεών ανιχνευτών (solid state detectors) με έμφαση στους ημιαγωγικούς ανιχνευτές (semiconductor detectors) (26).

2.4 Αλληλεπίδραση φωτονίων – ύλης

Είναι γνωστό ότι τα φωτόνια δεν υπόκεινται σε πυρηνικές ή Coulomb δυνάμεις, ως αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις τους εντοπίζονται σε μικρές αποστάσεις. Ενώ λοιπόν η ένταση της δέσμης φωτονίων μειώνεται καθώς διαπερνά κάποιο υλικό και τα φωτόνια διαφεύγουν της δέσμης, η ενέργεια των φωτονίων που δε συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις δεν επηρεάζεται καθόλου.

2.4.1 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης

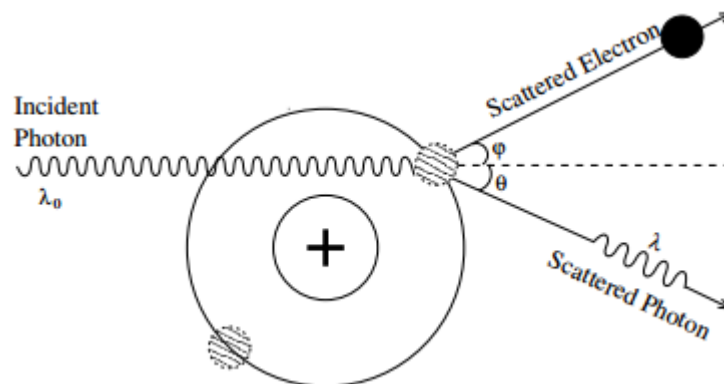
Η αλληλεπίδραση των φωτονίων με την ύλη γίνεται πρωταρχικά με έναν εκ των εξής τρόπων:

- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (photoelectric effect)
- Σκέδαση Compton (Compton scattering)
- Δίδυμη γένεση (pair production)

Σημειώνεται πως καθώς μια δέσμη διαπερνά ένα υλικό, δε χρησιμοποιούν όλα τα φωτόνια τον ίδιο τρόπο αλληλεπίδρασης. Στη συνέχεια αναλύονται λεπτομερέστερα οι παραπάνω τρόποι.

2.4.1.1 Σκέδαση Compton

Το φαινόμενο Compton περιγράφει την ανελαστική σκέδαση ενός φωτονίου από ένα ελεύθερο ατομικό ηλεκτρόνιο. Μετά τη σκέδαση, το φωτόνιο δεν εξαφανίζεται, αλλάζει όμως κατεύθυνση και ενέργεια.



Εικόνα 2.1: Σκέδαση Compton (27)

Χρησιμοποιώντας τις αρχές διατήρησης ενέργειας και ορμής για το σύστημα, προκύπτει η σχέση ανάμεσα στα μήκη κύματος του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{h}{m_0 c} [1 - \cos\theta]$$

Εξίσωση 2.1

Εδώ, τα λ_0 και λ παριστάνουν τα μήκη κύματος του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου αντίστοιχα, m_0 είναι η ενέργεια ηρεμίας του ηλεκτρονίου και θ είναι η γωνία μεταξύ του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου. Η Εξίσωση 2.1, μπορεί να γραφεί στη μορφή ενεργειών ως εξής:

$$E_\gamma = E_{\gamma 0} \left[1 + \frac{E_{\gamma 0}}{m_0 c^2} (1 - \cos\theta) \right]^{-1}$$

Εξίσωση 2.2

όπου $E_\gamma = hc/\lambda$.

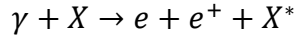
Η Εξίσωση 2.2 δείχνει ότι, η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου εξαρτάται τόσο από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου όσο και από τη γωνία σκέδασης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου στις εξής περιπτώσεις της γωνίας θ :

- $\theta = 0^\circ$, τότε $\cos\theta = 1$ και η Εξίσωση 2.2 δίνει $E_\gamma = E_\gamma^{max} = E_{\gamma 0}$. Αυτό σημαίνει πως το σκεδαζόμενο φωτόνιο συνεχίζει στην ίδια κατεύθυνση με το προσπίπτον, διατηρώντας όλη την ενέργειά του.
- $\theta = 90^\circ$, τότε $\cos\theta = 0$ και η Εξίσωση 2.2 δίνει $E_\gamma = E_{\gamma 0} \left[1 + \frac{E_{\gamma 0}}{m_0 c^2} \right]^{-1}$. Η αλλαγή στο μήκος κύματος του φωτονίου υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.1, $\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} = 2.432 fm$.
- $\theta = 180^\circ$, τότε από την Εξίσωση 2.2 φαίνεται ότι το φωτόνιο θα φέρει την ελάχιστη ενέργεια, από όπου προκύπτει ότι $E_\gamma^{min} = \frac{m_0 c^2}{2} \left[1 + \frac{m_0 c^2}{2E_{\gamma 0}} \right]^{-1}$ (27).

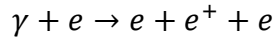
2.4.1.2 Δίδυμη γένεση

Το φαινόμενο της δίδυμης γένεσης αναφέρεται στη μετατροπή ενός φωτονίου σε ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου (e^+e^-). Συνήθως συμβαίνει στην γειτονιά κάποιου βαρύ πυρήνα, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση, με X και X^* να αναπαριστούν τη βασική και τη διεγερμένη κατάστασή του.



Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται είναι: $E_{\gamma,thresh} \geq 2m_e c^2 + \frac{2m_e^2 c^2}{m_{nuc}}$. Όμως, καθώς η μάζα του πυρήνα είναι πολύ μεγαλύτερη της μάζας του ηλεκτρονίου ($m_{nuc} \gg m_e$) προκύπτει για την ελάχιστη ενέργεια ότι $E_{\gamma,thresh} \geq 2m_e c^2$.

Όμως, είναι δυνατή η δίδυμη γένεση και στην περιοχή του πεδίου Coulomb ενός ηλεκτρονίου με ενέργεια κατωφλίου $E_\gamma \geq 4m_e c^2$. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση δίδυμης γένεσης είναι:



Σημειώνεται πως το ποζιτρόνιο χάνοντας την ενέργειά του «έλκει» ένα ηλεκτρόνιο και εξαυλώνεται σε δύο φωτόνια, το καθένα εκ των οποίων έχει ενέργεια 0.511 MeV. Επιπλέον, η μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) ενός φωτονίου για τη δημιουργία ενός ζεύγους e^+e^- σχετίζεται με το «μήκος ακτινοβολίας» (radiation length) X_0 των ηλεκτρονίων (27):

$$\lambda_{\zeta\epsilon\upsilon\gamma\omicron\upsilon\varsigma} = \frac{9}{7} X_0$$

2.4.1.3 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο επαληθεύει τη δυϊκή –κυματική και σωματιδιακή– φύση του φωτός. Πρώτη φορά εξηγήθηκε από τον Einstein εξασφαλίζοντάς του το βραβείο Nobel το 1921. Είναι λοιπόν το φαινόμενο κατά το οποίο μια μεταλλική επιφάνεια απελευθερώνει ηλεκτρόνια στο περιβάλλον όταν πάνω της προσπίπτει φως.

Τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο εσωτερικό ενός αγωγού περιορίζονται στο χώρο που καταλαμβάνει ο αγωγός, από δυνάμεις που εμποδίζουν τη διάχυσή τους στο περιβάλλον. Όταν μια δέσμη φωτός προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του αγωγού, μέρος των ηλεκτρονίων απορροφούν αρκετή ενέργεια για να υπερνικήσουν τις δυνάμεις αυτές και εξέρχονται από το μέταλλο (φωτοηλεκτρόνια).

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι, εκπομπή φωτοηλεκτρονίων συμβαίνει μόνο όταν η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη ή ίση μιας ορισμένης συχνότητας, η οποία είναι χαρακτηριστική για το μέταλλο και ονομάζεται **συχνότητα κατωφλίου** (f_0). Επιπλέον, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αποσπώνται από το μέταλλο ανά μονάδα χρόνου είναι ανάλογος της έντασης της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας. Και τέλος, η ταχύτητα με την οποία εξέρχονται τα ηλεκτρόνια δεν εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας αλλά μόνο από τη συχνότητά της, και αυξάνεται με την αύξησή της (27).

2.5 Στερεοί ανιχνευτές (Solid State Detectors)

Οι ανιχνευτές αερίων είναι ίσως ο τύπος ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στο μεγαλύτερο πλήθος των εφαρμογών. Όμως, ο μικρός αριθμός ζευγών ηλεκτρονίου-ιόντος που παράγονται στο αέριο, αποτελεί πρόβλημα για τα συστήματα υψηλής ευκρίνειας σε περιβάλλοντα χαμηλής ακτινοβολίας. Ένας από τους λόγους της αναποτελεσματικότητας αυτής έγκειται στον αριθμό των ατόμων-στόχων ανά μονάδα όγκου του αερίου που «βλέπει» η προσπίπτουσα ακτινοβολία. Συμπεραίνεται πως, αν χρησιμοποιηθούν υγρά ή στερεά αντί για αέρια, η πιθανότητα παραγωγής των ζευγών θα αυξηθεί. Βέβαια, ο μηχανισμός δημιουργίας ζευγών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες εκτός της πυκνότητας. Παρ' όλα αυτά, έχει βρεθεί πως τα ημιαγώγιμα υλικά έχουν πολύ καλές ιδιότητες δημιουργίας ζευγών φορτίου, και σε ό,τι αφορά την αγωγιμότητά τους, βρίσκεται ενδιάμεσα στους αγωγούς και τους μονωτές.

2.6 Ημιαγώγιμοι ανιχνευτές (Semiconductor Detectors)

Το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si) είναι δύο από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα ημιαγώγιμα υλικά. Μέχρι τώρα, το πυρίτιο αποτελεί τη βάση των περισσότερων ημιαγώγιμων ανιχνευτών, ενώ το GaAs μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά, όμως με πολύ μεγαλύτερο κόστος.

2.6.1 Κατανομή φορέων

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στον όγκο του ημιαγώγιμου κρυστάλλου καταλαμβάνουν τα ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με την κατανομή *Boltzmann*:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F) / k_B T}$$

Εξίσωση 2.3

όπου E είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου, k_B η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, και E_F η ενέργεια Fermi. Η εξίσωση αυτή δίνει την πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής κατάστασης E από ένα ηλεκτρόνιο. Σημειώνεται πως στους ενδογενείς ημιαγωγούς, όπου το πλήθος θετικών και αρνητικών φορέων είναι ίδιο, το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση του ενεργειακού χάσματος των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους.

2.6.2 Νόθευση (Doping)

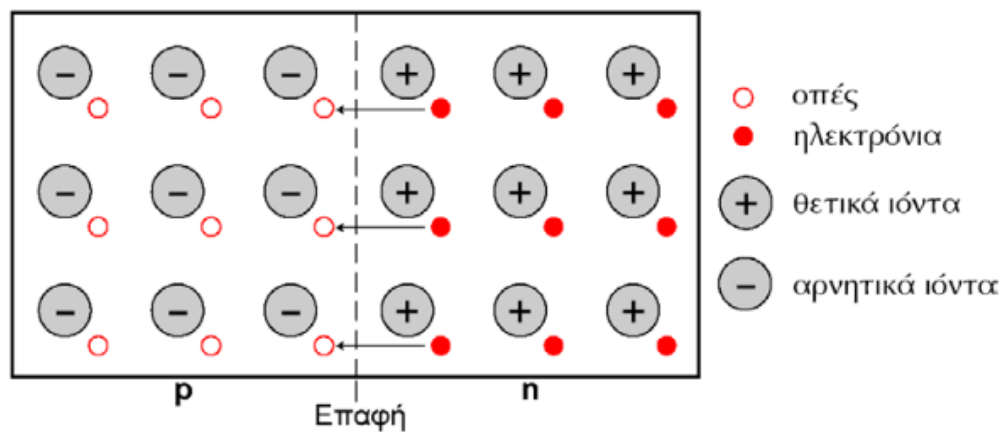
Οι ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ημιαγωγών μπορούν να επηρεαστούν δραστικά με την εισαγωγή μικρής ποσότητας ατελειών (impurities) στο πλέγμα τους, διαδικασία που

αναφέρεται ως *νόθευση*. Εισάγεται λοιπόν στον όγκο του υλικού, ένα στοιχείο με διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα σε σχέση με τον ημιαγωγό. Δημιουργούνται έτσι, επιπλέον ενεργειακά επίπεδα ανάμεσα στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του κρυστάλλου.

Οι δυνατές περιπτώσεις νόθευσης είναι δύο. Αρχικά, η νόθευση που οδηγεί στην πλειονότητα θετικού φορτίου (οπές) στο υλικό έχει ως αποτέλεσμα ημιαγωγό τύπου p και τα νέα ενεργειακά επίπεδα δημιουργούνται κοντά στη ζώνη σθένους. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου η πρόσμιξη γίνεται με άτομο-δότη ηλεκτρονίων, ο ημιαγωγός αποκτά πλειονότητα αρνητικού φορτίου. Επιπλέον, ενεργειακές στάθμες δημιουργούνται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας και ο ημιαγωγός είναι τύπου n . Για τη χρήση των ημιαγωγών σε ανιχνευτές ακτινοβολίας συνήθως προστίθενται μικρές ποσότητες ατελειών (27).

2.7 Επαφή p - n

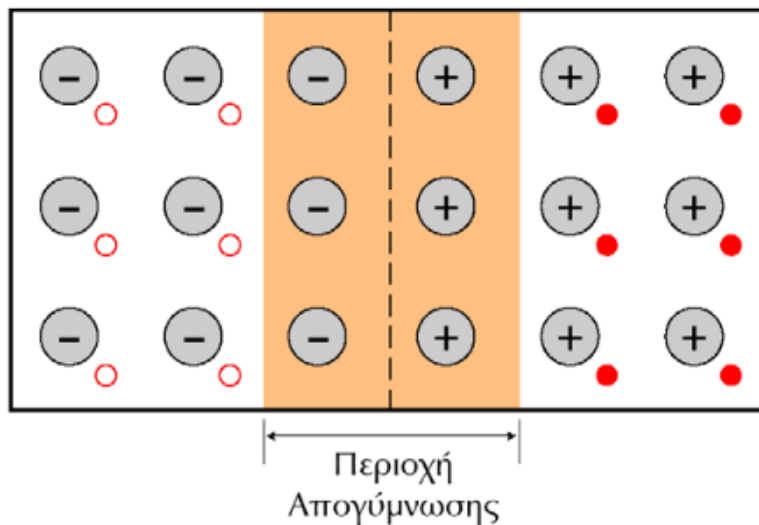
Επαφή p - n δημιουργείται στην επιφάνεια επαφής ενός ημιαγωγού p -τύπου με έναν ημιαγωγό n -τύπου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2: Επαφή p - n (28)

Κατά την υλοποίηση της επαφής p - n , παρατηρείται μετακίνηση ηλεκτρονίων από τον n -ημιαγωγό προς τον p -ημιαγωγό, προς επανασύνδεση με τις αντίστοιχες οπές. Αποτέλεσμα αυτής της μετακίνησης είναι η αλληλοεξουδετέρωση των φορέων και η δημιουργία εκατέρωθεν της επαφής, δύο τμημάτων που έχουν «απογυμνωθεί» από τους φορείς τους. Δημιουργείται δηλαδή, στον ημιαγωγό- n ένα τμήμα μόνο με θετικά φορτία, χωρίς ηλεκτρόνια, και αντίστοιχα, στον ημιαγωγό- p υπάρχει πλέον μια περιοχή με αρνητικό φορτίο από όπου απουσιάζουν οι οπές.

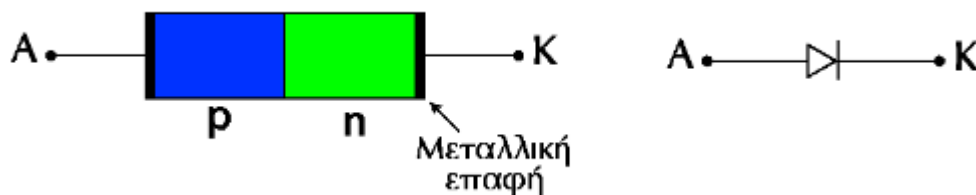
Η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων στα οποία μετατράπηκαν οι αποδέκτες του τμήματος p και η συγκέντρωση των θετικών ιόντων στα οποία μετατράπηκαν οι δότες στο τμήμα n, παραμένουν αμετάβλητες, καθώς τα ιόντα μένουν ακίνητα στο σώμα. Ως αποτέλεσμα, το υλικό χάνει τοπικά την ηλεκτρική του ουδετερότητα και οι πλευρές της ένωσης φορτίζονται με αντίθετα ηλεκτρικά φορτία. Εμφανίζεται έτσι μια διαφορά δυναμικού, της οποίας το ηλεκτροστατικό πεδίο εμποδίζει τη διάχυση των φορέων προς το απέναντι τμήμα της ένωσης. Τα δύο αυτά τμήματα συνιστούν την *περιοχή απογύμνωσης (depletion region)* της διόδου.



Εικόνα 2.3: Σχηματισμός ζώνης απογύμνωσης (28)

Η περιοχή απογύμνωσης δημιουργεί *φραγμό* στην μετακίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής, και το ελάχιστο δυναμικό V_0 που είναι απαραίτητο για να υπερπηδήσουν τη ζώνη απογύμνωσης τα ηλεκτρόνια, ονομάζεται *δυναμικό φραγμού*.

Η διάδος p-n υλοποιείται με τη σύνδεση των άκρων των ημιαγωγικών τμημάτων p και n με μεταλλικές επαφές. Προκύπτουν έτσι, η άνοδος A και η κάθοδος K της διόδου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4.

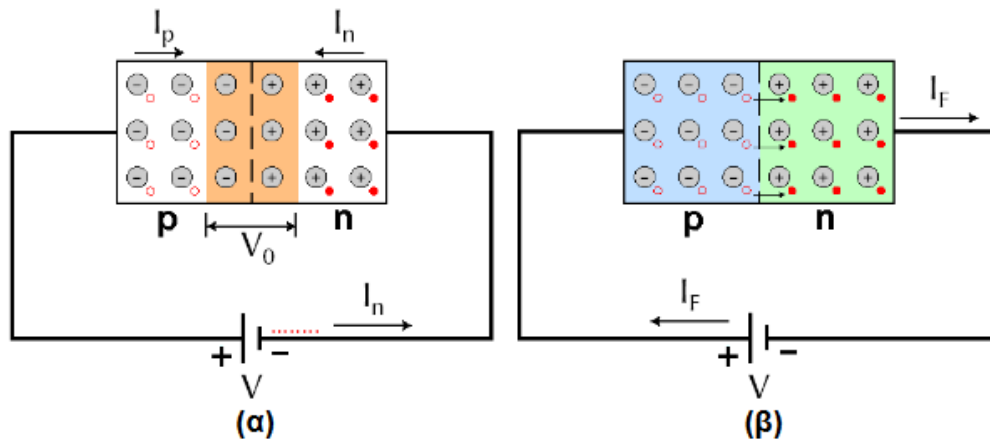


Εικόνα 2.4: Υλοποίηση διόδου p-n (28)

2.7.1 Πόλωση διόδου p-n

Ανάλογα με τη σύνδεση της εξωτερικής πηγής με τα άκρα της διόδου p-n διακρίνουμε δύο είδη πόλωσης της, την *ορθή* και την *ανάστροφη πόλωση*.

Στην *ορθή πόλωση (forward bias)*, ο θετικός πόλος της πηγής συνδέεται με το p-μήμα της διόδου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.5.



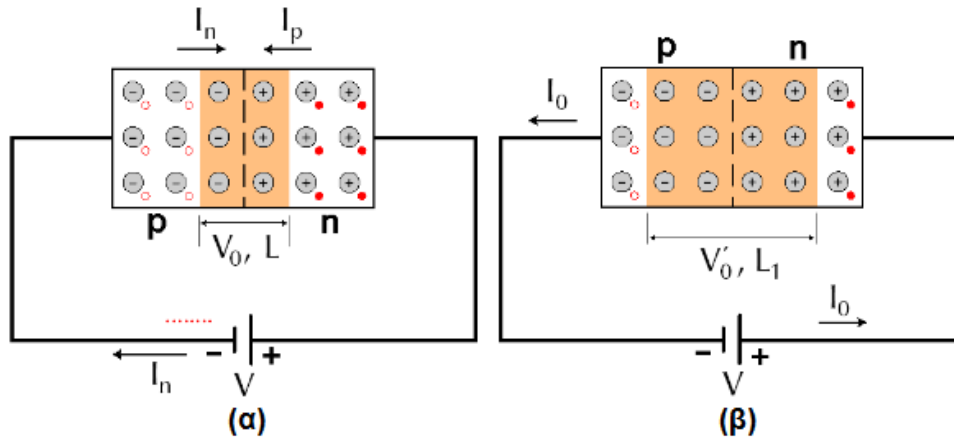
Εικόνα 2.5: Ορθή πόλωση διόδου p-n για (α) $V < V_0$ και (β) $V > V_0$ (28)

Με την αύξηση της εξωτερικής τάσης, το μήκος της ζώνης απογύμνωσης μειώνεται μέχρις ότου να μηδενιστεί, οπότε ξεκινά ροή ρεύματος στο κύκλωμα προς μία κατεύθυνση. Ρεύμα ορθής πόλωσης ή ρεύμα διάχυσης (*forward current*) I_F είναι το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα και σημειώνεται με φορά αντίθετη προς τη φορά κίνησης των ηλεκτρονίων.

Ανάστροφο ρεύμα κόρου I_0 είναι το ρεύμα που οφείλεται σε θερμική διέγερση του ημιαγωγού και οι τιμές του είναι πολύ χαμηλές, της τάξης μερικών μA .

Το ρεύμα του εξωτερικού κυκλώματος I_D υπολογίζεται ως $I_D = I_F - I_0$.

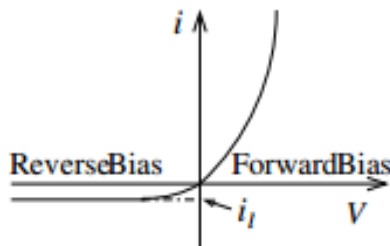
Αντίστοιχα, στην παρουσίαζεται η λειτουργία της διόδου σε *ανάστροφη πόλωση (reverse bias)*.



Εικόνα 2.6: Ανάστροφη πόλωση διόδου p-n για (α) $V < V_0$ και (β) $V > V_0'$ (28)

Όταν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση φτάσει μια ορισμένη τιμή V_z παρατηρείται ραγδαία αύξηση του ρεύματος. Η τάση αυτή καλείται *τάση διάσπασης* ή *τάση Zener* και το φαινόμενο λέγεται *κατάρρευση της διόδου*. (27) (28)

Στην Εικόνα 2.7 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V της διόδου p-n σε ορθή και ανάστροφη πόλωση.

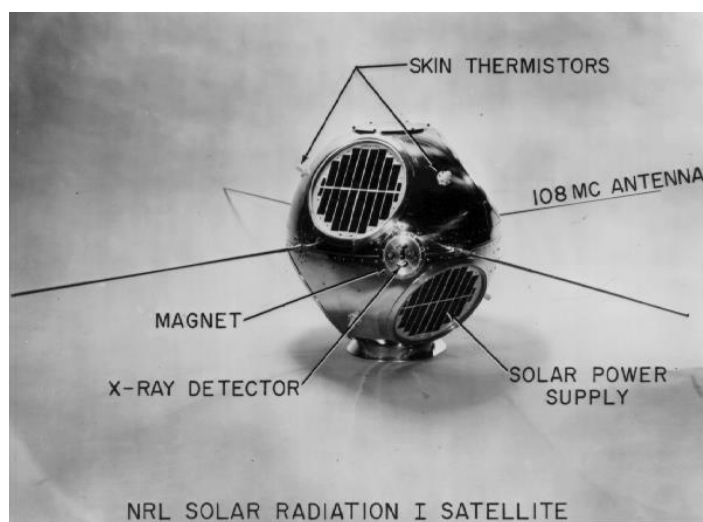


Εικόνα 2.7: Χαρακτηριστική I-V διόδου p-n (27)

3 Φωτοβολταϊκά στοιχεία

3.1 Εισαγωγή στη Θεωρία των φωτοβολταϊκών

Τα ηλιακά φωτοβολταϊκά (ΦΒ) στοιχεία είναι μια λύση υψηλής τεχνολογίας για την άμεση μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Η πρώτη παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου έγινε το 1839 από το Γάλλο φυσικό Alexandre-Edmond Becquerel (1820-1891), ο οποίος διαπίστωσε το φαινόμενο με μία ηλεκτρολυτική επαφή φτιαγμένη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια, το 1867 ο Adams (1836-1915) και ο φοιτητής του Day έκαναν το επόμενο σημαντικό βήμα καθώς παρατήρησαν την παραγωγή μιας ποσότητας ηλεκτρικού ρεύματος από το σελήνιο (Se) όταν αυτό ήταν εκτεθειμένο στο φως. Το 1891 ο Πολωνός ερευνητής Czochralski (1885-1953) εφήυρε τη μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si), η οποία χρησιμοποιείται βελτιστοποιημένη ακόμα και σήμερα. Το 1949 οι Mott και Schottky ανέπτυξαν τη θεωρία της ημιαγωγικής διόδου, ενώ η κβαντική θεωρία είχε αρχίσει να ξεδιπλώνεται και ο δρόμος για τις πρώτες εφαρμογές ήταν πλέον ανοιχτός. Το 1954 στα εργαστήρια της Bell κατασκευάστηκε το πρώτο ηλιακό κύτταρο (solar cell) από τους Charin, Fuller και Pearson. Με την πάροδο των χρόνων και την πρόοδο της έρευνας, το 1958 τα φωτοβολταϊκά συστήματα χρησιμοποιούνται στο χώρο των διαστημικών εφαρμογών, με την τοποθέτηση ενός αυτόνομου συστήματος στο δορυφόρο Vanguard I (Εικόνα 3.1). Η τεχνολογία τους αρχίζει να βελτιώνεται συνεχώς και ενσωματώνονται σταδιακά σε διάφορες εφαρμογές (29).



Εικόνα 3.1: Ο δορυφόρος Vanguard I (30)

3.2 Τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων

Ένα φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από ένα ή περισσότερα πάνελ φωτοβολταϊκών στοιχείων, καθώς και από τις απαραίτητες διατάξεις για τη μετατροπή της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας στην επιθυμητή μορφή. Στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων χρησιμοποιούνται δύο τύποι πυριτίου: το *άμορφο* και το *κρυσταλλικό* πυρίτιο, το οποίο διακρίνεται σε *μονοκρυσταλλικό* και *πολυκρυσταλλικό*. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας γίνεται μετά από την αξιολόγηση των ειδικών συνθηκών της εφαρμογής, όπως η κατεύθυνση και η διάρκεια της ηλιοφάνειας κλπ. Εκτός από το πυρίτιο χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων, όπως το Κάδμιο-Τελλούριο (CdTe).

Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις είναι πλέον ευρέως εφαρμόσιμες, και η ηλεκτροπαραγωγή τους μπορεί να προσαρμοστεί σε ποικίλες εφαρμογές, από καταναλωτικές απαιτήσεις χαμηλής ισχύος –ρολόγια, υπολογιστές χειρός, φορτιστές μπαταριών μικρής χωρητικότητας- μέχρι σημαντικές ενεργειακές απαιτήσεις όπως η τροφοδοσία σύγχρονων εγκαταστάσεων (κατοικίες, θερμοκήπια κλπ.) (29).

3.3 Πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων

Το πλήθος των πλεονεκτημάτων των φωτοβολταϊκών συστημάτων έχει συμβάλλει στην ταχύτερη ανάπτυξη της τεχνολογίας στον τομέα αυτό. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα βασικότερα εξ' αυτών:

- Δε ρυπαίνουν αλλά συμβάλλουν στη μείωση της εκπομπής του διοξειδίου του άνθρακα, αιωρούμενων σωματιδίων, οξειδίων του αζώτου, ενώσεων του θείου και αερίων που εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Η διάρκεια ζωής των κρυστάλλων κυμαίνεται από 20 έως 30 χρόνια, επομένως λειτουργούν αξιόπιστα για πολλά έτη.
- Λειτουργούν αθόρυβα.
- Έχουν χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης.
- Δεν αποτελούνται από κινούμενα τμήματα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει επιπλέον κατανάλωση ενέργειας.
- Συνδυάζονται εύκολα σε μικρά ή μεγάλα συστήματα με τη δυνατότητα επέκτασης σε ενδεχόμενη αύξηση των καταναλωτικών απαιτήσεων.
- Εγκαθίστανται οπουδήποτε υπάρχει ηλιοφάνεια, καθώς και σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές όπως η στέγη ενός κτιρίου.

- Ενσωματώνονται αρμονικά στο περιβάλλον χωρίς επίδραση στη λειτουργικότητα ή την αισθητική του χώρου.
- Χρησιμοποιούνται σε δασικές ή δυσπρόσιτες περιοχές για πυροπροστασία ή ηλεκτροδότηση κτηνοτροφικών μονάδων.
- Χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροδότηση θαλάσσιων εφαρμογών όπως είναι οι φάροι, οι μαρίνες και τα σκάφη.
- Συμβάλλουν στη βελτίωση της ποιότητας ισχύος, στη μείωση των απωλειών μεταφοράς και στην αύξηση της αξιοπιστίας παροχής ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο.
- Η ηλιακή ενέργεια είναι ανεξάντλητη ενεργειακή πηγή η οποία διατίθεται χωρίς κανένα κόστος, παρέχει λοιπόν ανεξαρτησία και ασφάλεια στην ενεργειακή τροφοδοσία.

3.4 Μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων

Ως μειονεκτήματα, θα μπορούσαν να αναφερθούν τα εξής, για τα φωτοβολταϊκά συστήματα:

- Υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης. Ενδεικτικά, κάθε εγκατεστημένο kW ηλεκτρικής ισχύος κοστίζει 2000 ευρώ. Σημειώνεται πως μια οικιακή κατανάλωση απαιτεί 1,5 – 3,5 kW.
- Χαμηλή πυκνότητα παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος (kWh ανά τετραγωνικό μέτρο εγκατάστασης)
- Δεν υπάρχει παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τις νυχτερινές ώρες
- Παραγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων από τα πεπαλαιωμένα φωτοβολταϊκά πλαίσια. Αξίζει να αναφερθεί ότι υπεύθυνοι για την παραλαβή και ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πλαισίων είναι οι παραγωγοί.
- Λόγω της ανακλώμενης θερμικής και ηλιακής ακτινοβολίας παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας στον περιβάλλοντα χώρο της εγκατάστασης (31) (32) (33).

3.5 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Όταν μια δίοδος pn δέχεται ηλιακή ακτινοβολία, τα φωτόνια με ενέργεια $h\nu$ μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό διάκενο E_g του ημιαγωγού, απορροφώνται σε χημικό δεσμό και ελευθερώνουν ηλεκτρόνια. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας λοιπόν, δημιουργείται περίσσεια από ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, τα οποία όταν βρεθούν στην περιοχή της επαφής των ημιαγωγών, έχουμε εκτροπή των ηλεκτρονίων προς τον ημιαγωγό n και εκτροπή των οπών προς τον ημιαγωγό p. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών των δύο τμημάτων της δίοδου, η οποία διαρκεί όσο και η πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **φωτοβολταϊκό φαινόμενο** και η διάταξη που

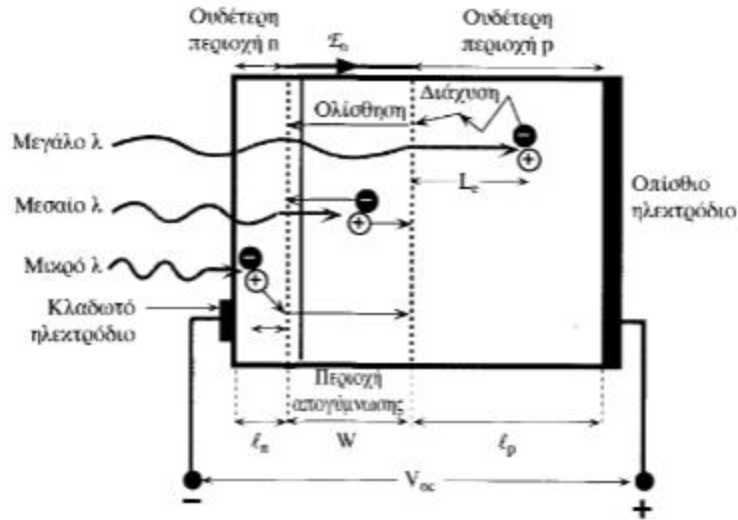
αποτελεί πηγή φωτοβολταϊκού ρεύματος ονομάζεται **φωτοβολταϊκό στοιχείο**. Το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα είναι το **φωτόρευμα I_{ph}** .

Κατά την ακτινοβολία του στοιχείου, ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνειά του και διαχέεται στην ατμόσφαιρα. Είναι λοιπόν, αδύνατη η μετατροπή όλης της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο σε ηλεκτρική ενέργεια. Από την ακτινοβολία που διεισδύει στο στοιχείο, είναι αδύνατο να απορροφηθεί το μέρος των φωτονίων με ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Για αυτά τα φωτόνια, το φωτοβολταϊκό στοιχείο συμπεριφέρεται σα διαφανές σώμα, η ακτινοβολία το διαπερνά και θερμαίνει το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πίσω όψης του. Το μέρος της ακτινοβολίας που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος επίσης δε χρησιμοποιείται, καθώς μετατρέπεται σε θερμότητα. Ως αποτέλεσμα, μόνο η ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίων $h\nu = E_g$ αξιοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (34).

3.6 Αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών διατάξεων

Θεωρούμε μία ένωση pn με πολύ λεπτή και έντονα νοθευμένη περιοχή n , όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Από την μεριά της περιοχής αυτής γίνεται η ακτινοβολία του ηλιακού κυττάρου. Η περιοχή απογύμνωσης (W), στην οποία υπάρχει εσωτερικό πεδίο E_0 , εκτείνεται κατά κύριο λόγο στην p -περιοχή. Τα ηλεκτρόδια της n -περιοχής πρέπει να επιτρέπουν τη διέλευση της ακτινοβολίας μέχρι τη διάταξη, διατηρώντας ταυτόχρονα χαμηλή τη σειριακή αντίσταση. Στην επιφάνεια τοποθετείται και μία λεπτή αντιανακλαστική επικάλυψη που μειώνει την ανάκλαση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα του φωτός που εισέρχεται στη διάταξη.

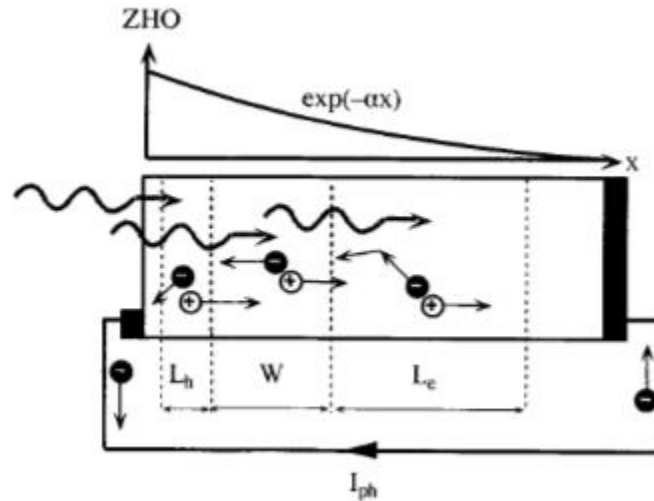
Τα περισσότερα φωτόνια απορροφώνται εντός της περιοχής απογύμνωσης (W) και της ουδέτερης p -περιοχής (I_p), αφού η n -περιοχή είναι πάρα πολύ λεπτή, έτσι στις περιοχές αυτές δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (ΖΗΟ). Τα ζεύγη της περιοχής απογύμνωσης διαχωρίζονται αμέσως λόγω της επίδρασης του εσωτερικού πεδίου E_0 . Σημειώνεται πως απουσία του εσωτερικού πεδίου, δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν τα φωτοδιεγειρόμενα ΖΗΟ. Στη συνέχεια, το ηλεκτρόνιο ολισθαίνει και φτάνει στην ουδέτερη n -περιοχή καθιστώντας την αρνητική κατά ένα ποσό φορτίου $-e$ ενώ αντίστοιχα, η οπή ολισθαίνει και φτάνει στην ουδέτερη p -περιοχή καθιστώντας την θετικά φορτισμένη. Δημιουργείται λοιπόν, μια τάση ανοικτού κυκλώματος ανάμεσα στους ακροδέκτες της διάταξης.



Εικόνα 3.2: Η αρχή λειτουργίας του ηλιακού κυττάρου

Τα ΖΗΟ που δημιουργούνται λόγω της φωτοδιέγερσης που προκαλείται από φωτόνια μεγάλου μήκους κύματος, απορροφώνται στην ουδέτερη p-περιοχή και διαχέονται στην περιοχή αυτή, αφού δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο. Έστω τ_e ο χρόνος επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και D_e ο συντελεστής διάχυσης στην p-περιοχή. Τότε το ηλεκτρόνιο διαχέεται σε μία μέση απόσταση $L_e = \sqrt{D_e \tau_e}$. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε απόσταση L_e από την περιοχή απογύμνωσης μπορούν εύκολα να διαχυθούν μέχρι εκεί. Από την περιοχή αυτή και μετά ολισθαίνουν λόγω του πεδίου E_0 , και μεταβαίνουν στην n-περιοχή. Ως αποτέλεσμα, μόνο τα φωτοδημιουργούμενα ΖΗΟ που βρίσκονται σε απόσταση μήκους διάχυσης L_e των φορέων μειονότητας από το στρώμα απογύμνωσης συνεισφέρουν στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Μόλις ένα ηλεκτρόνιο διαχυθεί μέχρι την περιοχή απογύμνωσης, σαρώνεται προς την n-περιοχή από το πεδίο E_0 δίνοντας εκεί ένα επιπλέον αρνητικό φορτίο. Οι οπές που παραμένουν στην p-περιοχή δημιουργούν ένα συνολικό θετικό φορτίο στην περιοχή. Τα ΖΗΟ που δημιουργούνται σε απόσταση μεγαλύτερη του L_e από την περιοχή απογύμνωσης, χάνονται λόγω επανασύνδεσης. Για αυτό, πρέπει να εξασφαλίζεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μήκος διάχυσης L_e στη διάταξη. Επιπλέον, το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων στο Si είναι μεγαλύτερο από το μήκος διάχυσης των οπών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο επιλέγουμε την πλευρά αυτή της ένωσης pn Si να είναι η p-πλευρά, με φορείς μειονότητας τα ηλεκτρόνια. Παρομοίως, οι ίδιες αρχές ισχύουν και για τα ΖΗΟ που δημιουργούνται στην n-περιοχή λόγω της απορρόφησης φωτονίων μικρού μήκους κύματος. Οι οπές που δημιουργούνται εντός απόστασης μικρότερης του μήκους διάχυσης, L_h , μπορούν να φτάσουν μέχρι το στρώμα απογύμνωσης όπου και σαρώνονται στην p-περιοχή. Η φωτοδιέγερση λοιπόν, των ΖΗΟ που συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο λαμβάνει χώρα στην περιοχή μήκους $L_h + W + L_e$. Το ρεύμα που οφείλεται στη ροή των φωτοδιεγερμένων φορέων ονομάζεται **φωτόρρευμα** (Εικόνα 3.3). Αν οι ακροδέκτες της διάταξης είναι βραχυκυκλωμένοι, τα επιπλέον

ηλεκτρόνια της n-περιοχής ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και εξουδετερώνουν τις οπές στην p-περιοχή.



Εικόνα 3.3: Οι φορείς που φωτοδιεγείρονται στην περιοχή μήκους $L_h + W + L_e$ δημιουργούν το φωτόρρευμα I_{ph} (35)

Στην **ιδανική περίπτωση**, η εξίσωση που συνδέει την τάση του ηλεκτρικού ρεύματος με την ένταση και δίνει μια προσέγγιση της συμπεριφοράς του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι η εξής (35):

$$I = -I_{ph} + I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{\eta kT} - 1\right) \right], \text{ όπου}$$

Εξίσωση 3.1

I_{ph} : φωτόρρευμα

I_0 : ανάστροφο ρεύμα κορεσμού

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

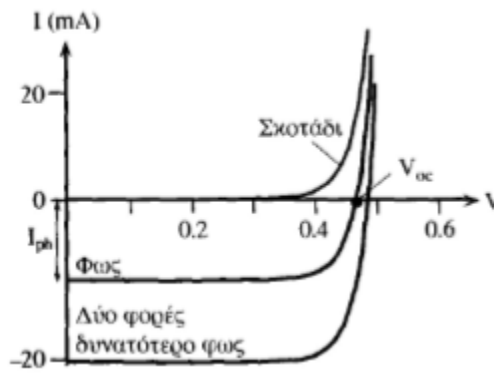
η : συντελεστής ποιότητας, $\eta = 1$ έως 2

T : θερμοκρασία του στοιχείου σε βαθμούς Kelvin

3.7 Χαρακτηριστική καμπύλη του φωτοβολταϊκού στοιχείου

Η Εξίσωση 3.1 δίνει τη χαρακτηριστική I-V του ηλιακού κυττάρου. Το σύνολο των χαρακτηριστικών ενός συνηθισμένου ηλιακού κυττάρου Si φαίνεται στην Εικόνα 3.4 και προκύπτουν από τη μετακίνηση προς τα κάτω λόγω του φωτορεύματος, των χαρακτηριστικών που ισχύουν στο σκοτάδι.

Η τάση εξόδου ανοιχτοκυκλώματος, V_{oc} , του ηλιακού κυττάρου αντιστοιχεί στο σημείο όπου η καμπύλη I-V τέμνει τον άξονα V ($I=0$) (35).



Εικόνα 3.4: Ενδεικτική χαρακτηριστική I-V τις ηλιακού κυττάρου Si (35)

3.8 Βαθμός απόδοσης φωτοβολταϊκού στοιχείου

Το πηλίκο της μέγιστης αποδιδόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς την προσπίπτουσα ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας ονομάζεται βαθμός απόδοσης η του φωτοβολταϊκού στοιχείου (35):

$$\eta = \frac{P_m}{P_{HA}} = \frac{I_m V_m}{P_{HA}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{HA}}$$

Εξίσωση 3.2

όπου:

P_m [W]: η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς ΦΒ στοιχείου

P_{HA} [W]: η ισχύς τις προσπίπτουσας ακτινοβολίας

V_m [V]: τάση στο σημείο μέγιστης ισχύος

I_m [A]: ένταση ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος

FF : συντελεστής πλήρωσης με $FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$

V_{oc} [V]: τάση ανοιχτού κυκλώματος

I_{sc} [A]: ένταση ρεύματος βραχυκυκλώσεως

3.9 Ενδεικτικός υπολογισμός απόδοσης ενός φθηνού φωτοβολταϊκού στοιχείου

Προκειμένου να αξιολογηθεί το σύστημα οπτικών μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των οπτικών αισθητήρων, αλλά και για να συγκριθεί η απόδοση του πρότυπου φωτοβολταϊκού αναφοράς έγινε μέτρηση της απόδοσης ενός φθηνού ηλιακού φακού μπρελόκ (Εικόνα 3.5). Το εσωτερικό του αποτελείται από τρία λευκά LED, μία μπαταρία λιθίου CR2016 και το φωτοβολταϊκό πάνελ (Εικόνα 3.6). Ο τύπος του φωτοβολταϊκού είναι Qfsolar 3722-9L και έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

Διαστάσεις (mm): 37x22x1.1

$V_{oc}(V) = 6$

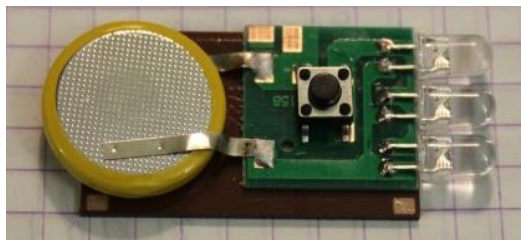
$I_{sc}(mA) = 6$

$V_m(V) = 4.5$

$I_m(mA) = 5$

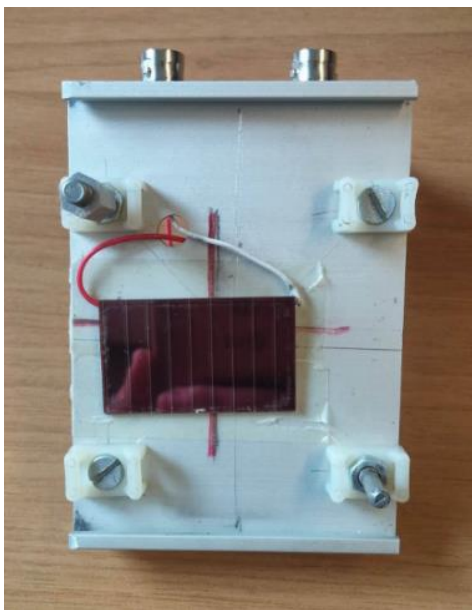


Εικόνα 3.5: Ηλιακός φακός χειρός



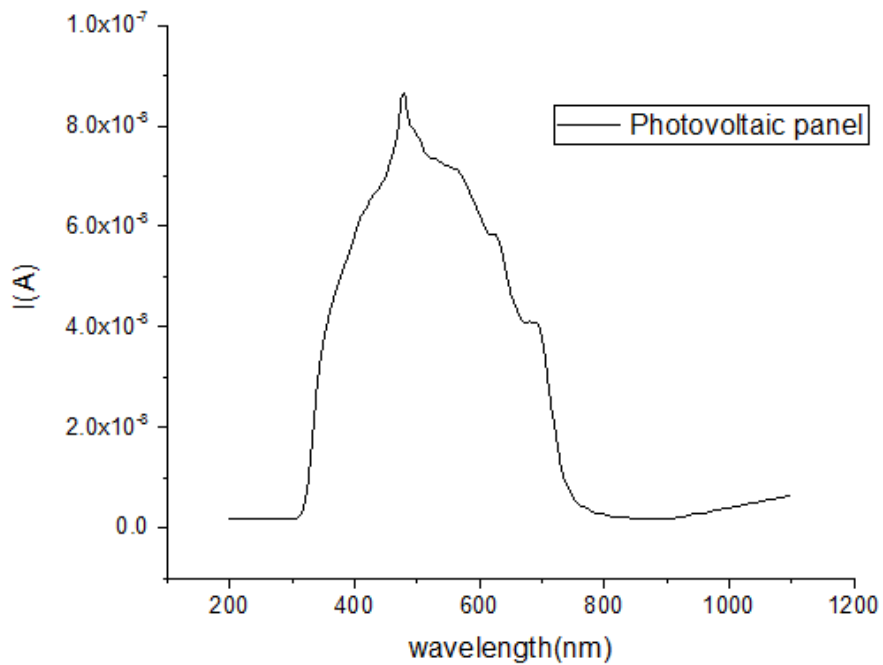
Εικόνα 3.6: Εσωτερικό φακού

Το φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι φτιαγμένο από άμορφο πυρίτιο, το οποίο είναι ημιαγωγικό υλικό. Όταν το φως πέσει στο κύτταρο, ένα μέρος του απορροφάται από τον ημιαγωγό με αποτέλεσμα, η ενέργεια του φωτός να μεταφέρεται στον ημιαγωγό. Ελευθερώνονται έτσι, ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται ελεύθερα μέσα στον ημιαγωγό. Το ηλεκτρικό πεδίο του φωτοβολταϊκού κυττάρου υποχρεώνει τα ηλεκτρόνια αυτά να κινούνται προς μία κατεύθυνση και να υπάρχει ροή ρεύματος. Στον ηλιακό φακό που μελετάται, το ρεύμα μεταφέρεται μέσω μεταλλικών επαφών στη μπαταρία της διάταξης, η οποία φορτίζεται, τροφοδοτεί το κύκλωμα, και ανάβει το λαμπάκι όταν το κύκλωμα είναι κλειστό. Η αρχή λειτουργίας της φωτοβολταϊκής διάταξης περιγράφεται πιο πάνω στην Παράγραφο 3.6. Τέλος, όπως αναφέρεται στο εγχειρίδιο (36) που συνοδεύει την επαναφορτιζόμενη μπαταρία του κυκλώματος, ο χρόνος πλήρους φόρτισής της είναι οκτώ ώρες.

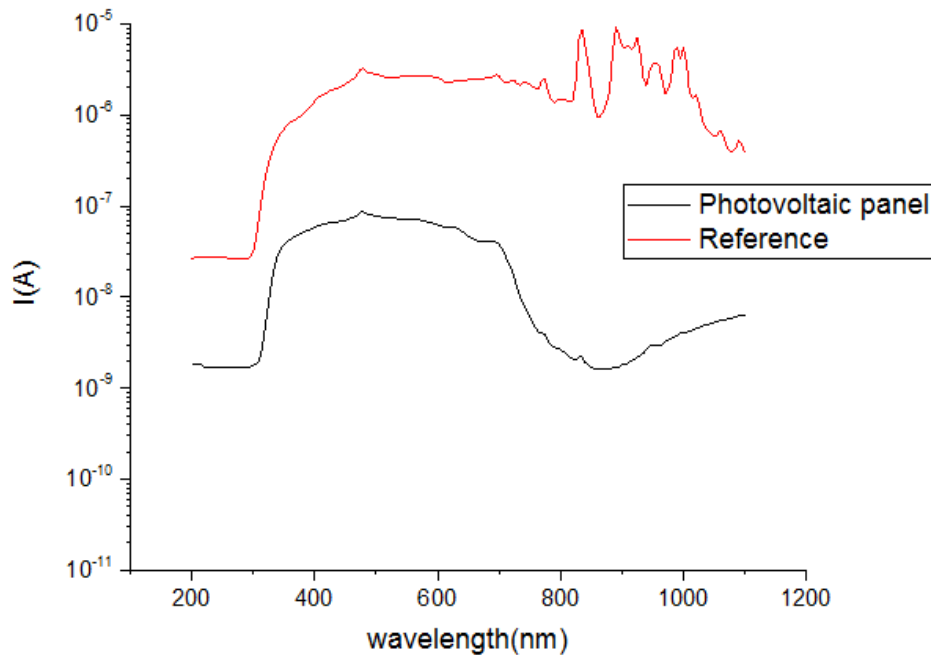


Εικόνα 3.7: Πειραματική διάταξη μέτρησης φωτοβολταϊκού

Στο πείραμα που έγινε μετρήθηκε το φωτόρευμα σε συνθήκες βραχυκύκλωσης του στοιχείου ενώ αυτό φωτιζόταν με ακτινοβολία γνωστής έντασης και μήκος κύματος μεταβαλλόμενο στο διάστημα $\lambda = 200 - 1200\text{nm}$. Για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις, το φωτοβολταϊκό πάνελ επικολλάται σε βάση (Εικόνα 3.7). Στη συνέχεια, εκείνη συνδέεται με τη βοήθεια καλωδίων με τις υποδοχές της γείωσης και του αμπερόμετρου της διάταξης οπτικών μετρήσεων που περιγράφεται παρακάτω, στην Παράγραφο 4.2. Προκύπτει λοιπόν, το φάσμα του μετρούμενου φωτοβολταϊκού στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος (Διάγραμμα 3.1). Παρατηρείται πως, η διάταξη έχει ευαισθησία στην περιοχή του ορατού φάσματος – από 400 έως 700 nm περίπου. Ακολουθώντας στο Διάγραμμα 3.2, όπου παρατίθενται τα φάσματα του φωτοβολταϊκού πάνελ και της πηγής αναφοράς που χρησιμοποιείται από τη διάταξη των οπτικών μετρήσεων, είναι εμφανές πως, η πηγή αναφοράς είναι ευαίσθητη και μετά τα 700nm. Στο διάστημα 800 – 1000nm το φωτοβολταϊκό αναφοράς αναγνωρίζει της κορυφές της λάμπας Ξένου (Xe) από την οποία ακτινοβολείται (Παράγραφος 4.2), σε αντίθεση με το φωτοβολταϊκό πάνελ, του οποίου το ρεύμα έχει μηδενιστεί.



Διάγραμμα 3.1: Φάσμα μετρούμενου φωτοβολταϊκού πάνελ συναρτήσεως του μήκους κύματος



Διάγραμμα 3.2: Ρεύμα φωτοβολταϊκού πάνελ και φωτοβολταϊκού αναφοράς συναρτήσει του μήκους κύματος

Είναι γνωστό ότι το ηλιακό φάσμα αλλάζει κατά τη διάρκεια της μέρας και ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Έχουν σχεδιαστεί λοιπόν, δύο πρότυπα για επίγεια χρήση. Ειδικότερα, το *AM1.5 Global* φάσμα το οποίο αναφέρεται σε διατάξεις που έχουν τη μορφή επίπεδης πλάκας, και έχει ισχύ 1000 W/m^2 , και το *AM1.5 Direct* φάσμα που αναφέρεται σε ηλιακούς συγκεντρωτές, και η ισχύς του είναι 900 W/m^2 (37). Στην περίπτωση μας, θα χρησιμοποιείται το *AM1.5 Global* φάσμα.

Αρχικά, υπολογίζεται η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς του φωτοβολταϊκού της πειραματικής διάταξης (Εικόνα 3.7) κατά την έκθεσή της στην ηλιακή ακτινοβολία, ως εξής:

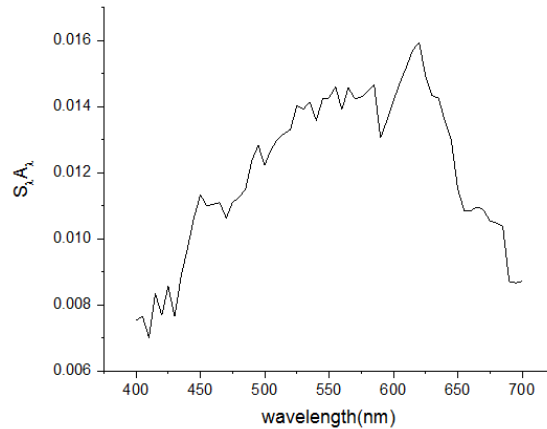
$$P_{\eta\lambda} = VI = V \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_{\lambda} A_{\lambda} d\lambda$$

Εξίσωση 3.3

όπου $V = 4.5\text{V}$, η τάση στο σημείο μέγιστης ισχύος, S_{λ} η φασματική κατανομή του ηλίου σε μονάδες $[\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}]$, και A_{λ} η φασματική απόκριση του φωτοβολταϊκού σε μονάδες $[\text{A/W}]$. Τα παραπάνω εισάγονται σε πίνακα και με τη βοήθεια του προγράμματος OriginPro της OriginLab γίνονται οι απαραίτητοι υπολογισμοί, όπως φαίνεται στη συνέχεια. Τα δεδομένα της

φασματικής κατανομής του ηλίου προέκυψαν από τη βιβλιογραφία (37). Το εμβαδόν (area στην Εικόνα 3.8) που προκύπτει από το Διάγραμμα 3.3 ισούται με το ολοκλήρωμα της Εξίσωση 3.3.

Σημειώνεται πως τα λ_1 και λ_2 του ολοκληρώματος αναφέρονται στα 400 και 700 nm αντίστοιχα, του ορατού φάσματος ακτινοβολίας.



Διάγραμμα 3.3: Γινόμενο φασματικής κατανομής του ηλίου S_λ και φασματικής απόκρισης του φωτοβολταϊκού A_λ συναρτήσει του μήκους κύματος

```
Results Log
Input
iy = [CellResponse]CellResponse!(A,D)
baseline = 0
type = 0 (math:Mathematical Area)
plot = 0 (none:None)
rescale = 0
Output
oy = [CellResponse]CellResponse!
(,G"Integrated Y3")
x1 = 400.005
x2 = 700.013
i1 = 1
i2 = 61
area = 3.6191984660087
y0 = 0.015941894731782
x0 = 620.013
dx = 294.54895471451
```

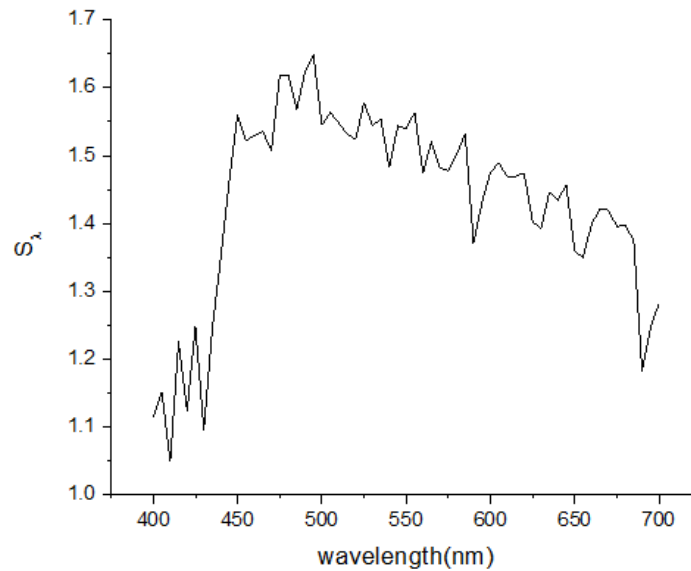
Εικόνα 3.8: Το παράθυρο υπολογισμού του εμβαδού (area)

Στη συνέχεια γίνεται υπολογισμός της ισχύος της προσπίπτουσας στο στοιχείο, ηλιακής ακτινοβολίας:

$$P_{\phi\omega\tau} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_{\lambda} d\lambda$$

Εξίσωση 3.4

Το παραπάνω ολοκλήρωμα υπολογίζεται αριθμητικά από το εμβαδόν του Διάγραμμα 3.4 και το αποτέλεσμα (area) παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.9.



Διάγραμμα 3.4: Διάγραμμα φασματικής κατανομής του ηλίου σε μονάδες $W*m^{-2}*nm^{-1}$

```

Results Log
Input
iy = [CellResponse]CellResponse!(A,C)
baseline = 0
type = 0 (math:Mathematical Area)
plot = 0 (none:None)
rescale = 0
Output
oy = [CellResponse]CellResponse!
(,F"Integrated V2")
x1 = 400.005
x2 = 700.013
i1 = 1
i2 = 61
area = 431.20155555
y0 = 1.6485
x0 = 495.01
dx = 556.42969347351

```

Εικόνα 3.9: Παράθυρο υπολογισμού του εμβαδού (area) της φασματικής κατανομής του ηλίου

Ως αποτέλεσμα, μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση του φωτοβολταϊκού πάνελ:

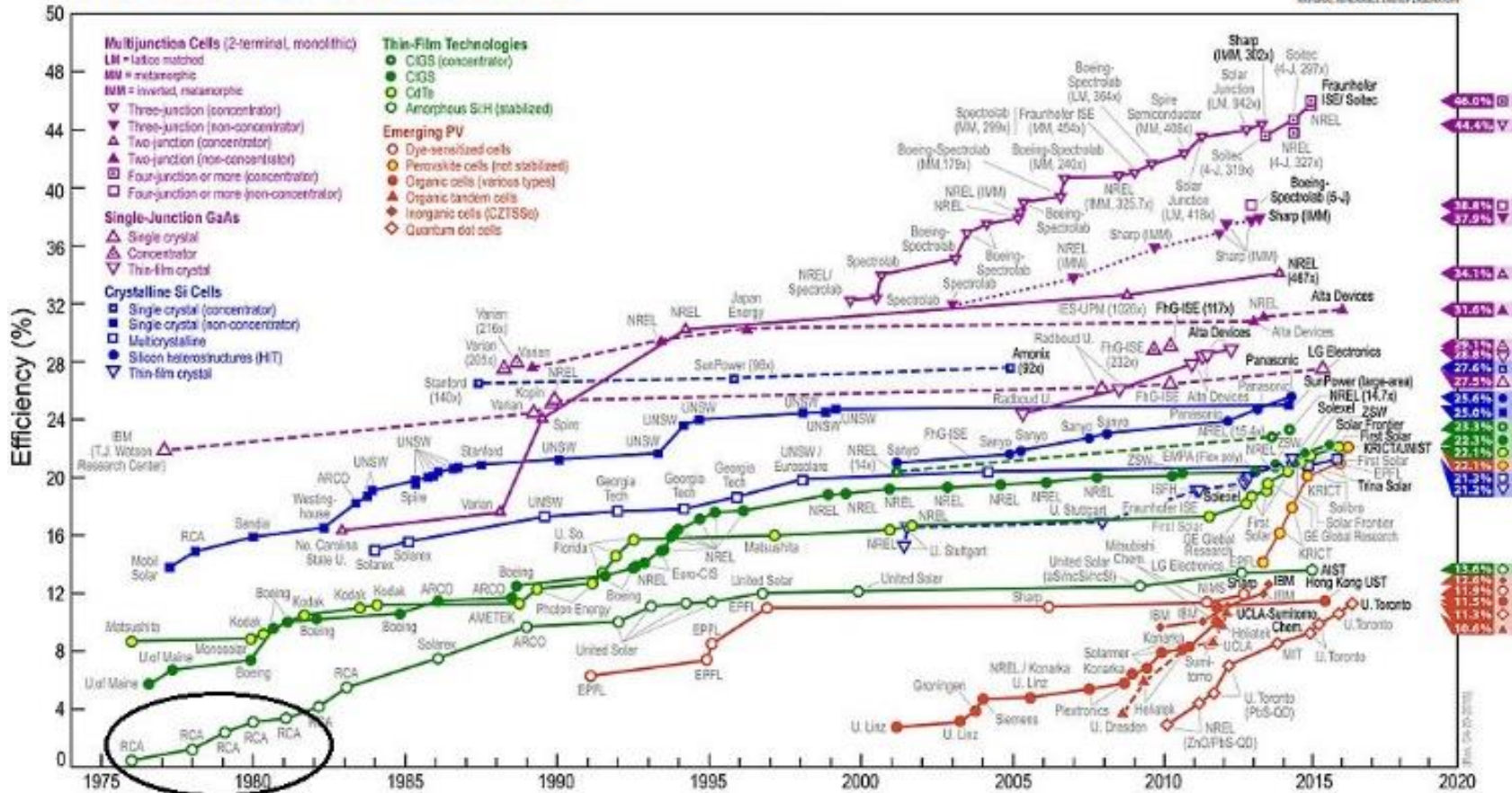
$$\text{απόδοση} = \frac{P_{\eta\lambda}}{P_{\phi\omega\tau}} = \frac{4.5 * 3.62}{431} = 0.038 = 3.8\%$$

Εξίσωση 3.5

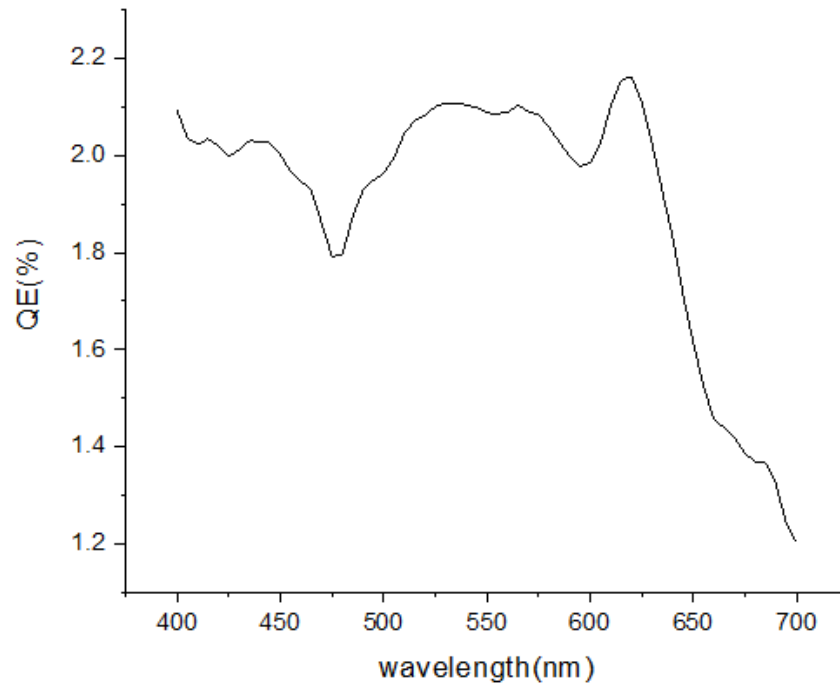
Η απόδοση του φωτοβολταϊκού, όπως υπολογίστηκε στην Εξίσωση 3.5, συμφωνεί με την εκτιμώμενη απόδοση της τεχνολογίας άμορφου πυριτίου (amorphous Silicon) του Πίνακα 3-1.

Από τις πειραματικές μετρήσεις προκύπτει η κβαντική απόδοση (Quantum Efficiency QE) της διάταξης σε ποσοστό επί τοις εκατό, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.5 στην περιοχή του ορατού φάσματος ακτινοβολίας. Παρατηρείται ότι, η κβαντική απόδοση στο διάστημα από 400 έως 630 nm περίπου κυμαίνεται από 1.8 έως 2.2%. Στη συνέχεια, και έως τα 700 nm μειώνεται σημαντικά, γεγονός που σημαίνει τη μείωση της ευαισθησίας του φωτοβολταϊκού σε αυτά τα μήκη κύματος. Τέλος, στο Διάγραμμα 3.6 παρουσιάζεται το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας σύμφωνα με το πρότυπο *AM1.5 Global*.

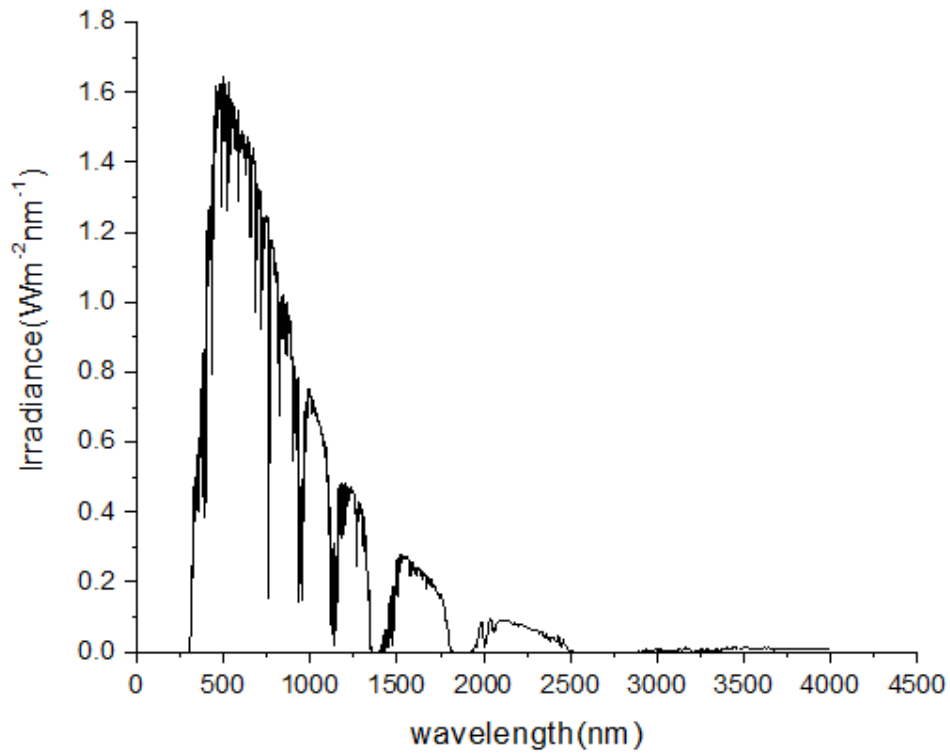
Best Research-Cell Efficiencies



Πίνακας 3-1: Αποδόσεις κυψελών ανάλογα με την τεχνολογία που χρησιμοποιείται (38)



Διάγραμμα 3.5: Κβαντική απόδοση πειραματικού φωτοβολταϊκού



Διάγραμμα 3.6: Φασματική κατανομή της ακτινοβολίας του ηλίου (37)

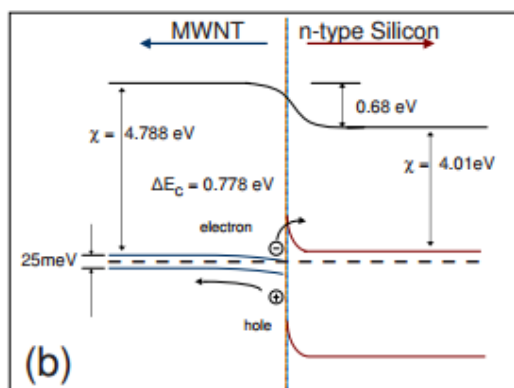
4 Κατασκευή ανιχνευτών με νανοσωλήνες άνθρακα

Το παρόν κεφάλαιο ασχολείται με τις πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των δειγμάτων μας. Ειδικότερα, αναφέρεται η διαδικασία κατασκευής του ανιχνευτή, καθώς και της ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT). Στη συνέχεια, γίνεται ο ηλεκτρικός και τέλος, ο οπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Στόχος είναι η κατασκευή ανιχνευτή της mid-infrared (3-5 μm) ακτινοβολίας, ο οποίος να έχει χαμηλό κόστος και να λειτουργεί σε χαμηλές τάσεις.

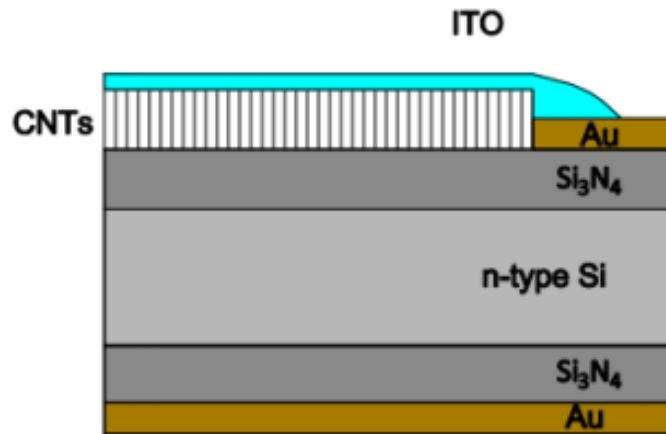
4.1 Ανάπτυξη των πειραματικών διατάξεων

Για την κατασκευή των διατάξεων χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα πυριτίου τύπου n-Si, πάχους 450 μm , κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης (100), και ειδικής αντίστασης $\rho = 10 \Omega\text{cm}$. Το πίσω μέρος του δισκιδίου καλύπτεται με λεπτό –πάχους 20 μm - στρώμα χρυσού (Au), ενώ έχει αναπτυχθεί και στρώμα νιτριδίου του πυριτίου (Si_3N_4) πάχους 150 μm , το οποίο λειτουργεί ως αντι-ανακλαστική επίστρωση. Ακολουθεί η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα με τη χρήση της μεθόδου της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Στη συνέχεια, με βάση τα παραπάνω κατασκευάζονται τρία διαφορετικά είδη γεωμετριών. Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα των ζωνών της ετεροεπαφής MWCNT-nSi που προκύπτει στις διατάξεις μας.

Ειδικότερα, στην πρώτη γεωμετρία (NCI) από κάτω προς τα πάνω, αναπτύσσεται στρώμα Si_3N_4 πάχους 150 μm , ανάμεσα στον Au και το n-Si υπόστρωμα. Επιπλέον, γίνεται εγχάραξη της επαφής Au και τέλος, πάνω από τα CNTs εναποτίθεται φιλμ ITO (Indium Tin Oxide) πάχους περίπου 100nm. Σχηματικά, η διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 4.2.

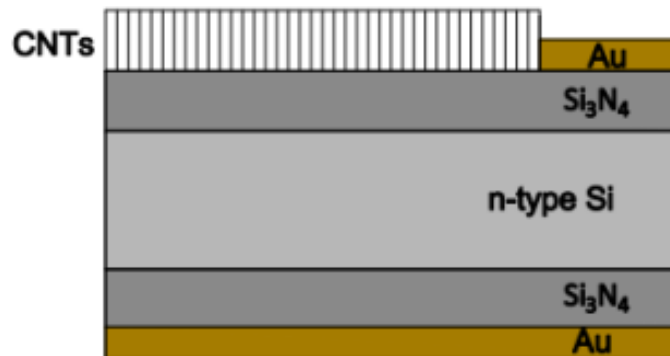


Εικόνα 4.1: Ενεργειακές ζώνες της ετεροεπαφής MWCNT-nSi (38)



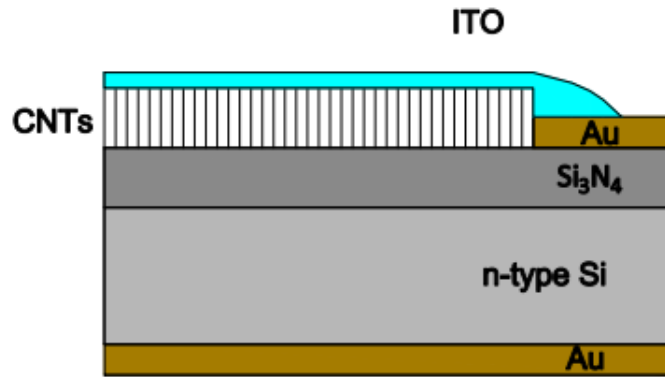
Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης NCI

Η δεύτερη γεωμετρία (NC) είναι όμοια με την προηγούμενη, χωρίς όμως να έχει αναπτυχθεί ITO στην επιφάνειά της, και φαίνεται στην Εικόνα 4.3.

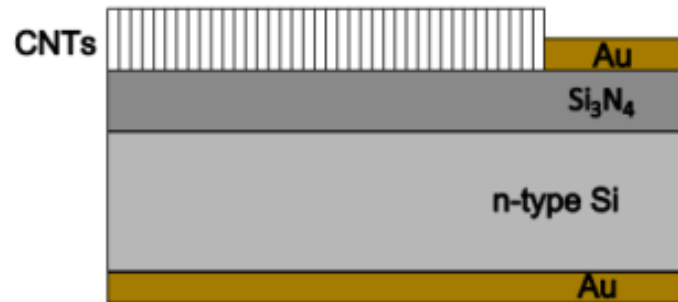


Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης NC

Στην τρίτη γεωμετρία (CI) που μελετάται, δεν έχει αναπτυχθεί Si_3N_4 στην κάτω πλευρά της διάταξης (Εικόνα 4.4) ενώ στην τέταρτη (C), απουσιάζει τόσο το ITO όσο και το Si_3N_4 (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης CI



Εικόνα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης C

Στη συνέχεια αναφέρονται τα κύρια χαρακτηριστικά του ITO, του Si_3N_4 και της πειραματικής σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα.

4.1.1 Indium – Tin Oxide (ITO)

Το ITO είναι ευρέως γνωστό ως ένα διάφανο και ημιαγωγίμο λεπτό υμένιο οξειδίου. Εξ' αιτίας της υψηλής οπτικής του διαπερατότητας στις περιοχές του ορατού (visible) και του εγγύς υπέρυθρου (near-infrared) φάσματος, αλλά και της μεγάλης του ανακλαστικότητας στο υπέρυθρο, χρησιμοποιείται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, υπέρυθρους ανακλαστήρες, και οθόνες. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής ηλεκτρικής του αντίστασης και του μεγάλου ηλεκτροχημικού παραθύρου του, χρησιμοποιείται εκτενώς στο ρόλο του διάφανου ηλεκτροδίου σε εφαρμογές μελέτης ηλεκτροχημικών φασμάτων.

Για την ανάπτυξη του ITO χρησιμοποιούνται οι τεχνικές σύνθεσης λεπτών υμενίων, όπως η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η εξάτμιση (evaporation), η ιοντοβολή (sputtering), η τεχνική λύματος-πηκτής (sol-gel) κ.ά..

Οι παράμετροι που αφορούν στις ηλεκτρικές ιδιότητες του ITO είναι η επιφανειακή του αντίσταση (sheet resistance) R_s , η κινητικότητα (mobility) των φορέων του μ , και η πυκνότητα φορέων N . Ειδικότερα, για ορθογώνιο δείγμα διαστάσεων $l \times b \times t$ (Εικόνα 4.6), η αντίσταση υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$R = \rho \frac{l}{bt}$$

Εξίσωση 4.1

όπου ρ η ειδική αντίσταση. Στην περίπτωση που $l = b$, και το δείγμα έχει σχήμα τετραγώνου, ισχύει ότι:

$$R = \frac{\rho}{t} = R_s$$

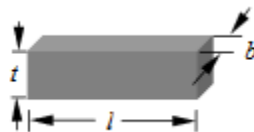
Εξίσωση 4.2

Η κινητικότητα των φορέων του ITO μ , εξαρτάται από την πυκνότητά τους N , σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mu = \sigma / Ne$$

Εξίσωση 4.3

όπου σ η ηλεκτρική αγωγιμότητα του φιλμ και e το φορτίο του ηλεκτρονίου. Οι μικρές τιμές αντίστασης των φιλμ οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση φορέων, η οποία συνήθως βρίσκεται στο εύρος 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} .

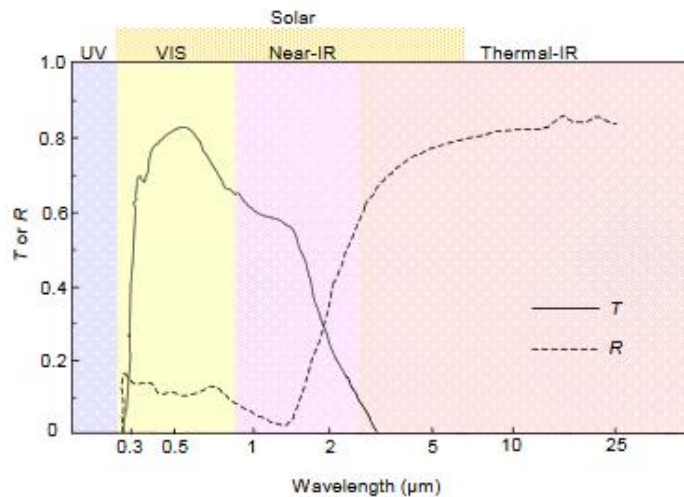


Εικόνα 4.6: Σχηματική απεικόνιση δείγματος ITO, μήκους l , πλάτους b , και πάχους t (38)

Πίνακας 4-1: Ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του ITO (38)

Επιφανειακή αντίσταση R_s (Ωcm^{-1})	$4 - 10^{-4}$
Ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$30 - 2.3 \times 10^4$
Συγκέντρωση φορέων N (cm^{-3})	$10^{20} - 10^{21}$
Κινητικότητα Hall μ_H ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	10 – 70
Μετάδοση T (περιοχή ορατού)	80 – 95
Ανακλαστικότητα R (περιοχή υπέρυθρου)	80 – 90
Ενεργειακό χάσμα E_g (eV)	3.0 – 4.6
Ενεργός μάζα (m'/m_0)	0.30 – 0.35

Οι οπτικές ιδιότητες των ITO φιλμ εξαρτώνται από τις παραμέτρους εναπόθεσης, τις μικροδομές, τα επίπεδα ατελειών και τις τεχνικές ανάπτυξης. Στις περιοχές του ορατού και του εγγύς-υπέρυθρου φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχουν πολύ καλά χαρακτηριστικά μετάδοσης και υψηλή ανακλαστικότητα στην θερμική υπέρυθρη ακτινοβολία. Οι ιδιότητες ανάκλασης και μετάδοσης του ITO, το καθιστούν ευρέως χρησιμοποιούμενο σε εφαρμογές ανιχνευτών. Το Διάγραμμα 4.1 απεικονίζει τη μεταβολή των παραμέτρων ανακλαστικότητας (R) και μετάδοσης (T) ενός τυπικού φιλμ ITO (38).



Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα μετάδοσης (T) και ανακλαστικότητας (R) για φιλμ ITO (38)

4.1.2 Silicon Nitride (Si_3N_4)

Το νιτρίδιο του πυριτίου συνίσταται από όμοια τετράεδρα SiN_4 , τα οποία αποτελούνται από ένα άτομο πυριτίου (Si) που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα αζώτου (N), και πρόκειται για ιοντική-ομοιοπολική ένωση. Το Si_3N_4 παρασκευάζεται εύκολα με αρκετές διεργασίες, όπως θερμή συμπίεση, απόθεση ατμών, τύπωση εν θερμώ κ.ά..

Το Si_3N_4 έχει υψηλές αντοχές και σκληρότητα που διατηρούνται μέχρι θερμοκρασία 1000°C , υψηλή αντίσταση στην τριβή, υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης ($\sim 1900^\circ\text{C}$) και είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και τη διάβρωση. Οι ιδιότητές του συνοψίζονται στον Πίνακα 4-2 (39).

Πίνακας 4-2: Ιδιότητες Si_3N_4 (39)

Πυκνότητα (g/cm^3)	3.2
Σκληρότητα (GPa)	14
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	280-320
Αντοχή (MPa)	400-1000

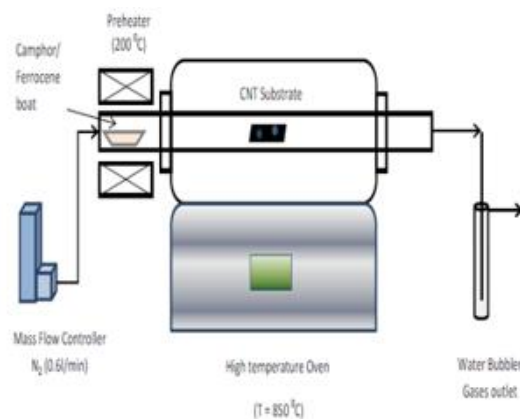
Στις πειραματικές μας διατάξεις το Si_3N_4 χρησιμοποιείται για να ελαττώνει το ρεύμα σκότους αλλά και ως φωτο-ανακλαστική επίστρωση.

4.1.3 Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα

Η ανάπτυξη των CNTs έγινε με τη μέθοδο της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition), όπου η πρόδρομη ένωση του άνθρακα διασπάται δια μέσω της θερμότητας που παρέχεται από ηλεκτρικό φούρνο παρουσία καταλύτη. Γενικά, χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας ροής που βρίσκεται στο εσωτερικό ενός φούρνου για τη διάσπαση της πηγής του άνθρακα. Παράλληλα με την πηγή του άνθρακα εισέρχεται στον αντιδραστήρα αδρανές αέριο Αργό (Ar), Άζωτο (N_2) ή Ήλιο (He). Ο καταλύτης συνήθως είναι σε στερεή μορφή υποστηριγμένος σε υπόστρωμα ή εισέρχεται με την αέρια τροφοδοσία του άνθρακα. Η πίεση συνήθως διατηρείται χαμηλή (1 bar) και σε μερικές διεργασίες είναι αυξημένη.

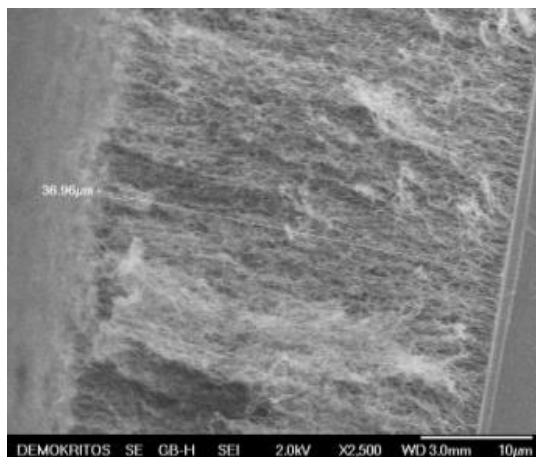
Για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα στις διατάξεις των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας της Εικόνα 4.7. Οι ρυθμιστές ροής μάζας (mass flow controllers) ελέγχουν την ογκομετρική ροή τόσο των αερίων που μετέχουν στην αντίδραση (N_2) αλλά και εκείνων που χρησιμοποιούνται πρωτίτερα για την εγχάραξη των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη και τη δημιουργία μεταλλικών νανοσωματιδίων. Επίσης, η συσκευή συνοδεύεται και από θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Η θερμοκρασία της διεργασίας κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 600 και 1000°C .

Ειδικότερα, στο κέντρο της ισοθερμοκρασιακής περιοχής του αντιδραστήρα τοποθετούνται το υπόστρωμα με τον καταλύτη σε στερεή μορφή. Έτσι, στη διάταξη εισάγεται μίγμα 2g καμφοράς (Camphor ή $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) με 0.1g φεροκενίου (Ferrocene) ως καταλύτη, με ροή αζώτου (N_2) 0.6L/min.



Εικόνα 4.7: Η διάταξη ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα και ο φούρνος υψηλών θερμοκρασιών (40)

Μετά από μια φάση προθέρμανσης στους 200° C το αέριο μίγμα περνά μέσα από το φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (T=850° C). Οι ατμοί της πηγής του άνθρακα εισέρχονται στον αντιδραστήρα για περίπου 40 min και λαμβάνει χώρα η σύνθεση νανοσωλήνων. Οι χρόνοι εναπόθεσης κυμαίνονται από 15 έως 60 min και, για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης ελλοχεύει ο κίνδυνος της δημιουργίας άμορφου άνθρακα. Στη συνέχεια αφήνεται να ψυχθεί ο αντιδραστήρας για να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα συλλέγονται οι εναποτιθέμενοι νανοσωλήνες άνθρακα. Το μήκος των νανοσωλήνων (Εικόνα 4.8) που επιτεύχθηκε είναι γύρω στα 39μm.



Εικόνα 4.8: Εικόνα SEM των CNTs που αναπτύχθηκαν

4.2 Πειραματική διάταξη οπτικών μετρήσεων

Οι οπτικές μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Ινστιτούτο «Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας» του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Η πειραματική διάταξη PM-QE (Εικόνα 4.9) είναι προϊόν της ThetaMetrisis, και αποτελείται από το μονοχρωμάτορα (monochromator), το φωτοανιχνευτή (photodetector), μία λάμπα ξένου (Xenon arc lamp), το φίλτρο, και το ηλεκτρόμετρο. Ο φωτοανιχνευτής του συστήματος έχει εύρος από 200 έως 1100nm ενώ το ηλεκτρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Keithley 6517A (Εικόνα 4.10).



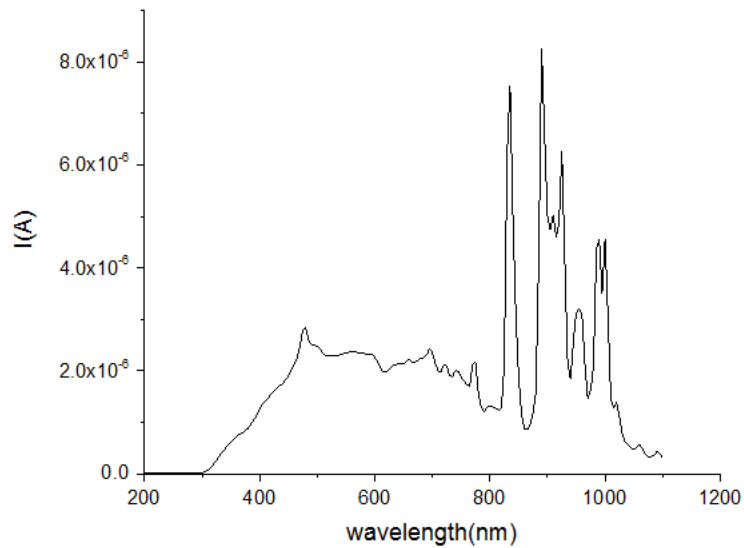
Εικόνα 4.9: Πανοραμική άποψη της διάταξης PM-QE που χρησιμοποιήθηκε στις οπτικές μετρήσεις



Εικόνα 4.10: Ηλεκτρόμετρο/Μετρητής υψηλής αντίστασης Keithley 6517A

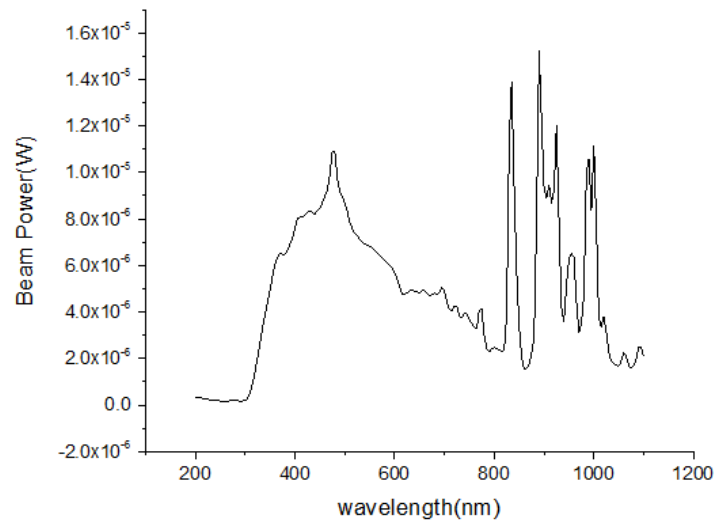
Στο Διάγραμμα 4.2 φαίνεται το ρεύμα του δείγματος αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα μήκη κύματος από 800 έως 1000nm αποτελούν

χαρακτηριστικά της λάμπας ξένου, και είναι εμφανείς στα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων των δειγμάτων.



Διάγραμμα 4.2: Ρεύμα πηγής αναφοράς (reference)

Στο Διάγραμμα 4.3 απεικονίζεται το προφίλ της έντασης της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε για τις οπτικές μετρήσεις των δειγμάτων.

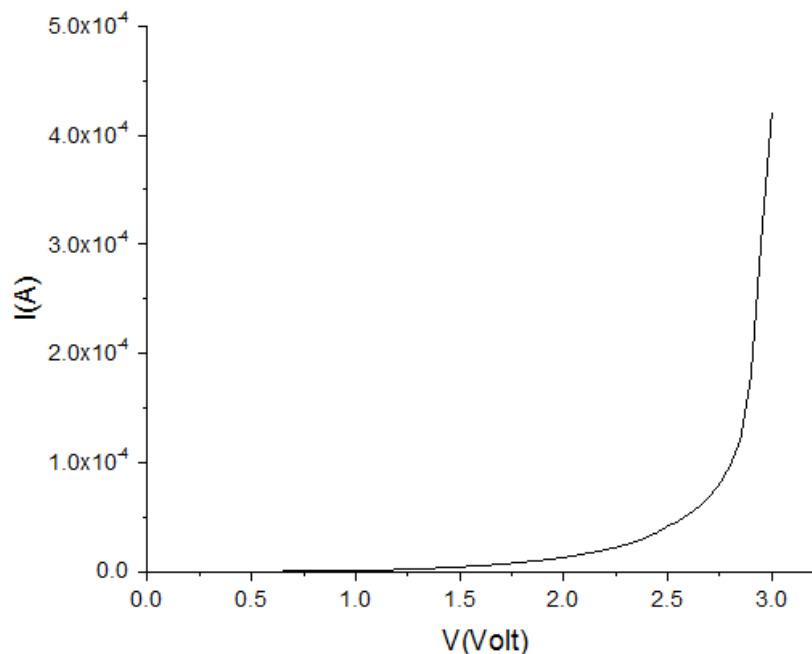


Διάγραμμα 4.3: Ένταση ακτινοβολίας της διάταξης PM-QE

5 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, κατασκευάστηκαν τέσσερις διαφορετικές γεωμετρίες διατάξεων (*NCl*, *NC*, *Cl*, *C*), οι οποίες μελετήθηκαν έτσι ώστε να συγκριθεί η οπτική συμπεριφορά τους. Επιθυμητή είναι η εξαγωγή συμπεράσματος σχετικά με το πώς επηρεάζει η παρουσία των ITO και Si_3N_4 τη συμπεριφορά των διατάξεων όταν αυτές ακτινοβολούνται.

Αρχικά, σε όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν εφαρμόστηκε ορθή τάση. Έτσι, ελέγχεται η συμπεριφορά τους ως δίοδος και είναι βέβαιο πως άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς πρόβλημα. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζεται η συμπεριφορά αυτή από μετρήσεις ενός δείγματος *Cl*. Τον ίδιο τύπο καμπύλης ακολουθούν και τα υπόλοιπα δείγματα που τίθενται προς μελέτη στη συνέχεια. Πρέπει να σημειωθεί πως στις *NCl* διατάξεις που κατασκευάστηκαν δεν ήταν δυνατός ο εντοπισμός της εν λόγω συμπεριφοράς και έτσι, δεν έγινε περαιτέρω διερεύνηση.

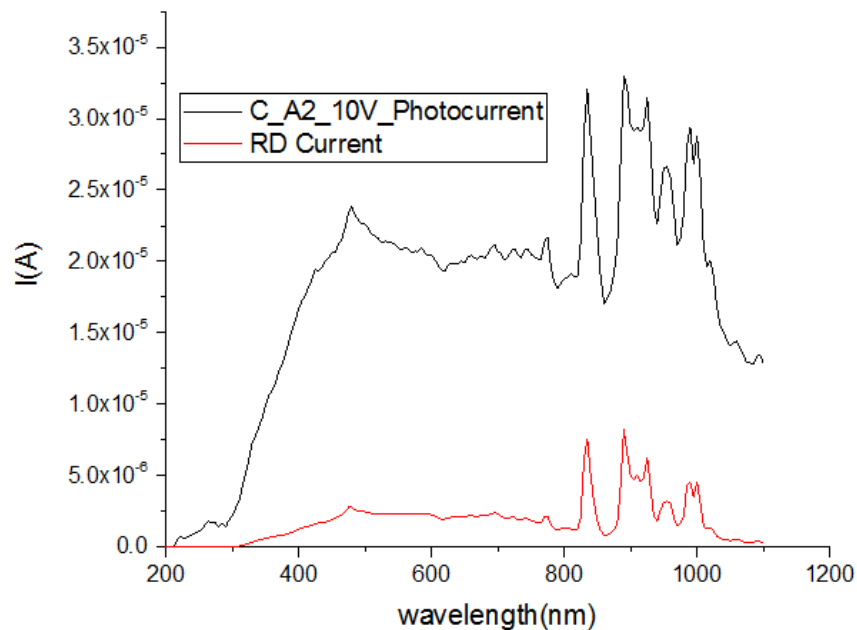


Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα ορθής πόλωσης δείγματος *Cl*

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται και αναλύονται τα σημαντικότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις οπτικές μετρήσεις των *NC*, *CI* και *C* δειγμάτων. Σημειώνεται πως όλες οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

Κατά την εκκίνηση της διάταξης των οπτικών μετρήσεων που περιγράφεται στην Παράγραφο 4.2 γίνεται η μέτρηση του ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) του συστήματος. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη καθώς μας βεβαιώνει πως η διάταξη λειτουργεί κανονικά. Επιπλέον, εξασφαλίζει πως οι μετρήσεις διαφορετικών δειγμάτων και διαφορετικών ημερών είναι συγκρίσιμες – όμοιο φάσμα αναφοράς συνεπάγεται όμοιες συνθήκες ακτινοβολήσης.

Στη διάταξη εισάγεται δείγμα τύπου *C* και εφαρμόζοντας τάση 10V γίνεται η μέτρηση του φωτορεύματος. Στο Διάγραμμα 5.2 γίνεται σύγκριση του μετρούμενου με το ρεύμα της πηγής αναφοράς (reference). Παρατηρείται πως, τόσο στην περιοχή του ορατού (400-700nm) όσο και στην περιοχή του υπέρυθρου (700-1000nm) φάσματος, το προκύπτον φωτόρευμα είναι μεγαλύτερο.



Διάγραμμα 5.2: Συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) και του φωτορεύματος δείγματος *C* συναρτήσει του μήκους κύματος

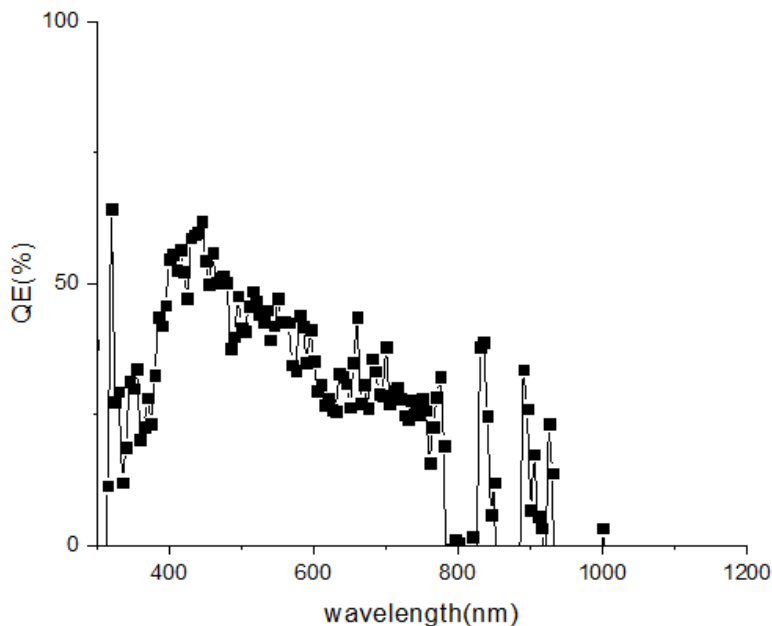
Από τα αποτελέσματα της μέτρησης εξάγεται η ηλεκτρική κβαντική απόδοση επί τοις εκατό (QE%) του δείγματος, σύμφωνα με τα παρακάτω:

$$QE(\lambda) = \frac{N_{el}(\lambda)}{N_{ph}(\lambda)} = \frac{\frac{I(\lambda)}{q}}{\frac{P(\lambda)}{E_{ph}}} = \frac{\frac{I(\lambda)}{q}}{\frac{P(\lambda)}{\frac{hc}{\lambda}}} = \frac{I(\lambda) hc}{\lambda P(\lambda) q}$$

Εξίσωση 5.1

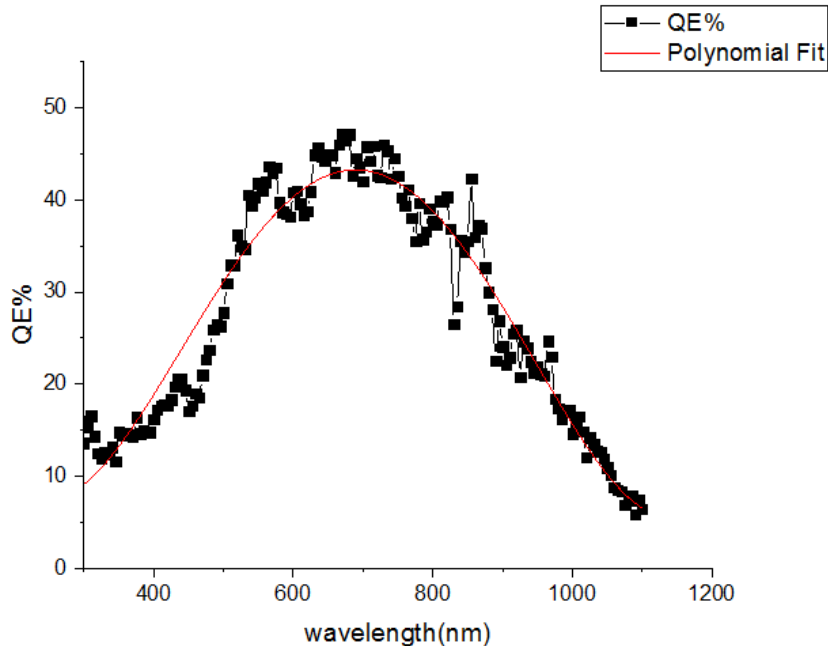
όπου $N_{el}(\lambda)$ και $N_{ph}(\lambda)$ ο αριθμός ηλεκτρονίων και φωτονίων συναρτήσει του μήκους κύματος λ αντίστοιχα, $I(\lambda)$ το ρεύμα, q το φορτίο του ηλεκτρονίου, $P(\lambda)$ η ισχύς της δέσμης φωτός, E_{ph} η ενέργεια του φωτονίου και h η σταθερά Planck. Ακόμη, $hc/q = 1,24 \times 10^{-6} J \cdot m/C$.

Στο Διάγραμμα 5.3 φαίνεται η επί τοις εκατό υπολογισμένη κβαντική απόδοση του παραπάνω δείγματος C. Παρατηρείται ότι, στην περιοχή του ορατού φάσματος η απόδοση είναι της τάξης του 50%.



Διάγραμμα 5.3: Κβαντική απόδοση συναρτήσει του μήκους κύματος για δείγμα C

Ακολούθως, γίνεται μέτρηση δείγματος C1. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.4, η συγκεκριμένη διάταξη έχει μεγαλύτερη απόδοση στα μήκη κύματος από 600 έως 800nm - εύρος που περιέχεται στην ορατή και ελάχιστα στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Η ποσοστιαία κβαντική απόδοση είναι από 40 έως 50% και χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση πολυωνμικής προσέγγισης (polynomial fit) του Origin, προκύπτει πως η καμπύλη ακολουθεί κατανομή πολυωνύμου 4^{ου} βαθμού. Το εν λόγω αποτέλεσμα διακρίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί με την κόκκινη καμπύλη. Μπορεί στη συνέχεια να μελετηθεί το πως επιδρά η παρουσία του ITO στην οπτική συμπεριφορά της διάταξης.



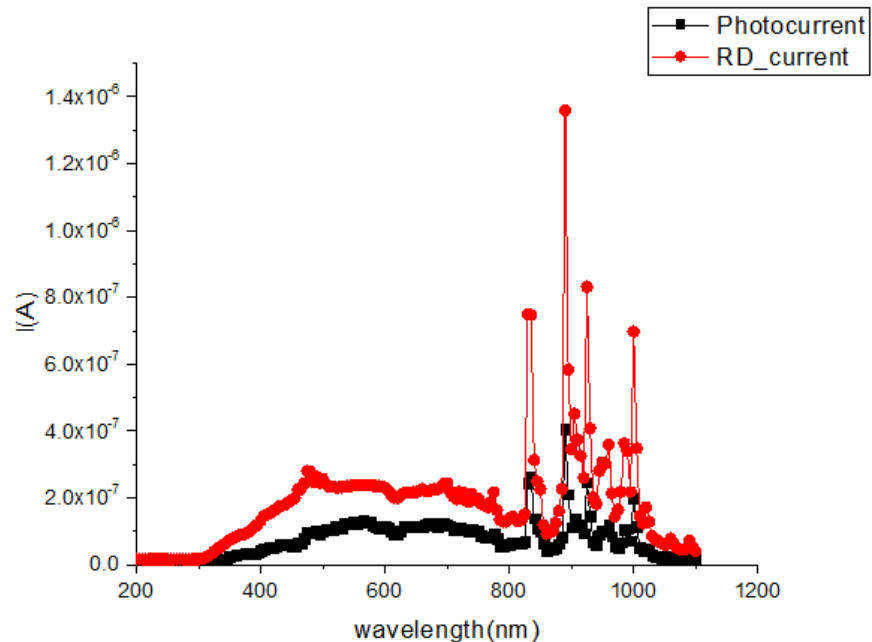
Διάγραμμα 5.4: Κβαντική απόδοση και πολυωνυμικό fit της καμπύλης για το δείγμα CI

Το Διάγραμμα 5.5 απεικονίζει το ρεύμα της πηγής αναφοράς σε σχέση με το φωτόρρευμα του δείγματος CI στα επιθυμητά μήκη κύματος. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα πως η παρουσία ITO στη διάταξη προκαλεί μείωση του φωτορεύματος, αφού το ρεύμα της πηγής αναφοράς (RD_current) είναι μεγαλύτερο του ρεύματος του δείγματος. Ακόμη, σε προηγούμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 5.2) παρατηρήθηκε πως σε δείγμα τύπου C - όπου απουσιάζει το ITO - το φωτόρρευμα ήταν μεγαλύτερο του ρεύματος της πηγής αναφοράς.

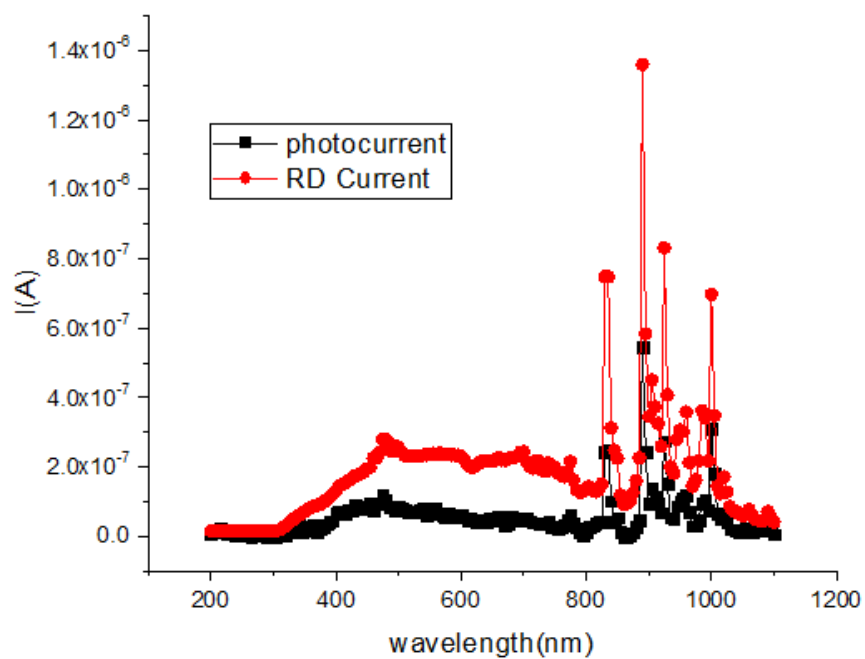
Με την ίδια διαδικασία μελετάται ο ρόλος του Si_3N_4 στις πειραματικές διατάξεις. Ειδικότερα, σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.6 που απεικονίζει τις καμπύλες του ρεύματος της πηγής αναφοράς και του φωτορεύματος του δείγματος NC, το Si_3N_4 φαίνεται να «κόβει» μέρος του φωτορεύματος.

Σε ό,τι αφορά την κβαντική απόδοση των δειγμάτων τύπου NC, και ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως, προκύπτει πως είναι της τάξης του 20% και το προφίλ της καμπύλης φαίνεται στο Διάγραμμα 5.7. Εφαρμόζοντας και σε αυτήν την περίπτωση η πολυωνυμική προσέγγιση του Origin φαίνεται πως η καμπύλη ακολουθεί την κατανομή του πολυωνύμου 4^{ου} βαθμού, και παρουσιάζει κορυφή (peak) στην αρχή του υπέρυθρου φάσματος (700nm).

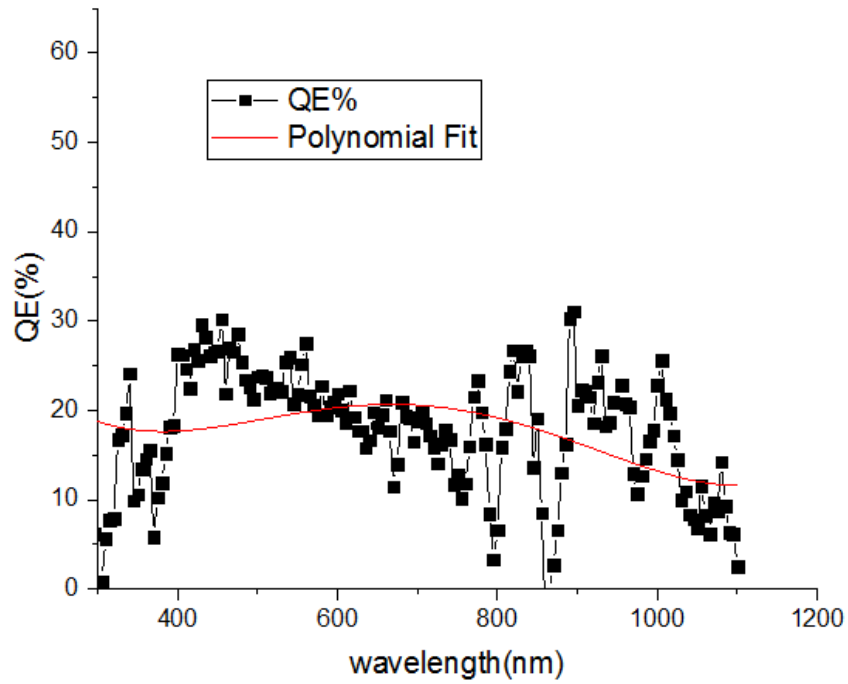
Μπορούν πλέον να εισαχθούν όλα τα δεδομένα στο Origin και να γίνει σύγκριση των φωτορευμάτων και της κβαντικής απόδοσης των παραπάνω δειγμάτων.



Διάγραμμα 5.5: Συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) και του φωτορεύματος δείγματος CI συναρτήσει του μήκους κύματος

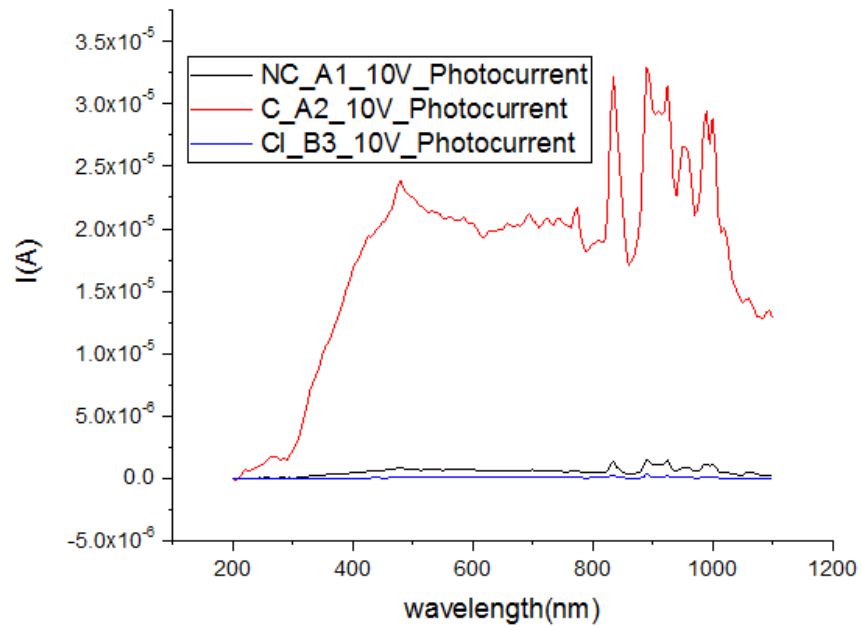


Διάγραμμα 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος της πηγής αναφοράς (reference) και του φωτορεύματος δείγματος NC συναρτήσει του μήκους κύματος



Διάγραμμα 5.7: Κβαντική απόδοση και πολυωνυμικό fit της καμπύλης για δείγμα NC

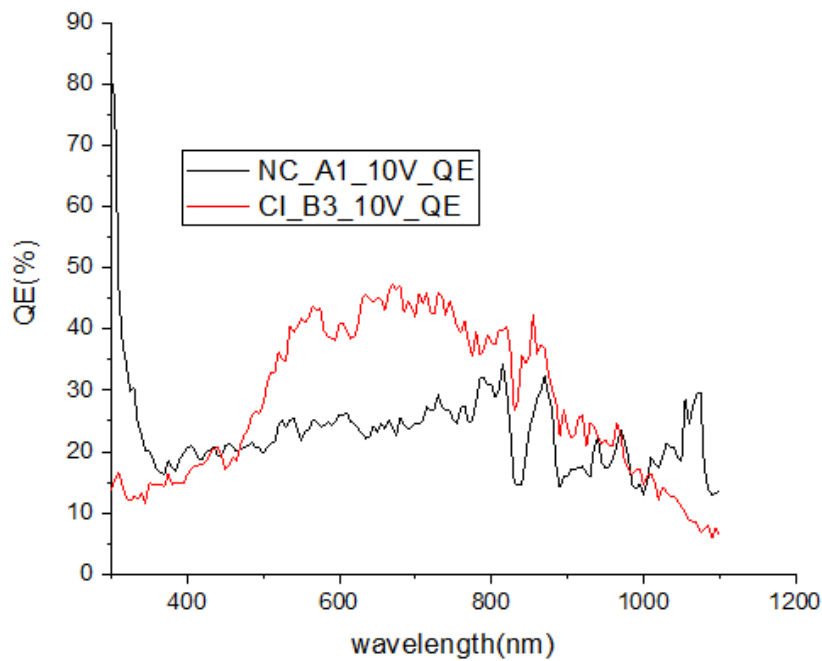
Για σαφέστερη εικόνα αποτελέσματος λοιπόν, εφαρμόζεται τάση 10V και στις τρεις διατάξεις και συγκρίνονται στη συνέχεια τα μεγέθη του φωτορεύματος και της κβαντικής απόδοσης.



Διάγραμμα 5.8: Σύγκριση των φωτορευμάτων για τα δείγματα NC, C και Cl σε τάση 10V

Το Διάγραμμα 5.8 απεικονίζει τα φωτορεύματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις. Συγκεκριμένα, μεγαλύτερο φωτόρευμα μετριέται στη διάταξη τύπου C, όπου απουσιάζει τόσο το ITO όσο και το Si_3N_4 . Ακολουθεί το φωτόρευμα της N διάταξης ενώ, η CI δίνει τις μικρότερες τιμές ρεύματος.

Τέλος, γίνεται σύγκριση της κβαντικής απόδοσης των δειγμάτων NC και CI για μήκη κύματος από 500 έως 900nm. Σε αυτά τα μήκη κύματος περιλαμβάνεται τόσο το ορατό όσο και το μεγαλύτερο μέρος του υπέρυθρου φάσματος ακτινοβολίας. Διακρίνεται λοιπόν, πως η μεγαλύτερη απόδοση είναι εκείνη του δείγματος τύπου CI (Διάγραμμα 5.9).



Διάγραμμα 5.9: Σύγκριση των κβαντικών αποδόσεων για τα δείγματα NC, CI σε τάση 10V

6 Συμπεράσματα & Προοπτικές

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, μελετήθηκε η συμπεριφορά ανιχνευτών με νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), καθώς δέχονται την ακτινοβολία του ορατού (UV) και του υπέρυθρου (IR) φάσματος σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Οι πειραματικές διατάξεις αναπτύχθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου n-Si, το πίσω μέρος του οποίου καλύπτεται με λεπτό στρώμα Au για τη δημιουργία επαφής και με στρώμα Si_3N_4 που λειτουργεί ως αντι-ανακλαστική επίστρωση. Σειρά έχει η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Στη συνέχεια, κατασκευάζονται τέσσερα διαφορετικά είδη γεωμετριών (*NCl*, *NC*, *Cl* και *C*), οι οποίες τίθενται προς μελέτη. Οι γεωμετρίες διαφέρουν ως προς την ύπαρξη ή όχι επιπλέον στρώματος Si_3N_4 και φιλμ ITO. Ακολουθούν τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων και σε ό,τι αφορά το φωτόρευμα και την κβαντική απόδοση των διατάξεων, η απουσία των ITO και Si_3N_4 (δείγμα τύπου *C*) δίνει μεγαλύτερο φωτόρευμα σε σχέση με τις δύο άλλες γεωμετρίες. Η κβαντική απόδοση δε, προκύπτει μεγαλύτερη για τη διάταξη *Cl* όπου δεν υπάρχει Si_3N_4 αλλά υπάρχει ITO στα μήκη κύματος από 500 έως 900 nm.

Επιπλέον, αναφέρεται πως οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν λειτουργούν σε συνθήκες χαμηλής τάσης (<20V), ενώ η διαδικασία ανάπτυξής τους είναι φθηνή. Μπορούμε συμπερασματικά, να χαρακτηρίσουμε τις πειραματικές διατάξεις ως υποσχόμενους ανιχνευτές ακτινοβολίας, η λειτουργία τους όμως χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Πιο συγκεκριμένα, η εκ νέου κατασκευή διατάξεων *NCl* και ο χαρακτηρισμός τους είναι ένα πρώτο βήμα. Η γεωμετρία μπορεί ακόμη να μελετηθεί ως προς τα πάχη των στρωμάτων Si_3N_4 και ITO. Επιπρόσθετα, ο χαρακτηρισμός μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων θα οδηγούσε σε περισσότερα και ασφαλέστερα συμπεράσματα. Ιδιαίτερα χρήσιμες είναι οι μετρήσεις στο φάσμα της mid-IR ακτινοβολίας, ώστε να εξάγουμε τη συμπεριφορά του ανιχνευτή εκεί. Με την επίτευξη της λειτουργίας του ανιχνευτή σε αυτά τα μήκη κύματος, είναι δυνατή η χρήση του στην ανίχνευση αερίων (gas identification). Τέλος, είναι αρκετά ενδιαφέρουσα η μελέτη σχετικά με την επίδραση του διαφορετικού μήκους και των διαφορετικών διαμέτρων των νανοσωλήνων άνθρακα αλλά, και το πώς επηρεάζει η ύπαρξη νανοσωλήνων μονού τοιχώματος τη διάταξη.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. *Nottingham Trent University*. [Ηλεκτρονικό]
http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular_geometry/orbitals/P_Orbitals/index.html.
2. Saito, R.Dresselhaus, G.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. s.l. : Imperial College Press.
3. Molecular Shape. [Ηλεκτρονικό]
<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/intro3.htm>.
4. Computer Information Systems. *Payap University*. [Ηλεκτρονικό]
<http://cis.payap.ac.th/?p=3666>.
5. *Graphite: Structure, properties and manufacture*. Rand, Brian. s.l. : University of Pretoria, 2009.
6. About Graphite. *Nippon Graphite Industries, ltd*. [Ηλεκτρονικό] 2000. <http://www.n-kokuen.com/e/whatis/>.
7. Fletcher, Ashleigh. Carbon. [Ηλεκτρονικό] 2008.
<http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/carbon.htm>.
8. A.Castro Neto, F.Guinea, N.Peres, K.Novoselov, A.Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009.
9. *A Review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors*. Waris Obityay, Tao Liu. s.l. : Journal of Sensors, 2011, Τόμ. 2012.
10. Veena Choudhary, Anju Gupta. *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites*. Delhi, India : Centre for Polymer Science and Engineering, Indian Institute of Technology, 2011.
11. D.Callister, William. *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. s.l. : Εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
12. *Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors*. Olfa Kanoun, Christian Mueller, Abderahmane Benchirouf, Abdulkadir Sanli, Trong Nghia Dinh, Ammar Al-Hamry, Lei Bu, Carina Gerlach, Ayda Bouhamed. *Polymeric Micro Sensors and Actuators*, s.l. : Sensors, 2014.
13. Modulus of Elasticity - Young Modulus for some common Materials. *Engineering ToolBox*. [Ηλεκτρονικό] http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html.
14. Carbon Nanotube. *Wikipedia*. [Ηλεκτρονικό]
https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube#Electrical_properties.

15. Ado Jorio, G.Dresselhaus, M. S.Dresselhaus. *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2008.
16. *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. J.Hone, M.Whitney, A.Zettl. Synthetic Metals, Berkeley : ELSEVIER, 1999, Τόμ. 103.
17. Thermal Conductivity of some common Materials and Gases. *Engineering ToolBox*. [Ηλεκτρονικό] http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html.
18. Stephanie Reich, Christian Thomsen, Janina Maultzsch. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. s.l. : Willey-VCH verlag GmbH & Co KGaA, 2004.
19. *Length-dependent optical effects in single wall carbon nanotubes*. J.A.Fagab, J.R.Simpson, B.J.Bauer, S.H.de Paoli Racerda, M.L.Becker, J.Chum, K.B.Migler, A.R.Hight Walker, E.K.Hobbie. 34, s.l. : American Chemical Society, 2007, Τόμ. 129.
20. *Large scale synthesis of carbon nanotubes*. T.W.Ebbessen, P.M.Ajayan. 220, s.l. : Nature, 1992, Τόμ. 358.
21. *Carbon nanotubes: Production and industrial applications*. M.Paradise, Goswami. 1477, s.l. : Materials and design, 2007, Τόμ. 28.
22. *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by electric-arc technique*. C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.Lamy de la Chapelle, S.Lefrant, P.Deniard, R.Lee, J.E.Fischer. 756, s.l. : Nature, 1997, Τόμ. 388.
23. *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. T.Guo, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley. Chemical Physics Letters, s.l. : ELSEVIER, 1995.
24. *Formation and Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes synthesized by CO₂*. H.Zhang, K.Chen, Y.He, Y.Zhu, Y.Chen, C.Wu, et al. 2007-10, s.l. : Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, Τόμ. 62.
25. *Carbon Nanotubes: Engineering Biomedical Applications*. A.Diego, Gomez-Gualdrón, Juan C.Burgos, Jiamei Yu, Perla B.Balbuena. Progress in Molecular Biology, s.l. : ELSEVIER and Translational Science, 2011, Τόμ. 104 175.
26. Θεωνάς, Βασίλειος. *Μελέτη παραμέτρων μεταφοράς και λειτουργίας ανιχνευτών ημιαγωγών III-V*. Αθήνα : Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ), 2013.
27. Ahmed, Syed Naeem. *Physics and Engineering of Radiation Detection*. s.l. : ELSEVIER, 2007.
28. Επαφή/Δίοδος p-n. [Ηλεκτρονικό] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2_Hmiagogoi_2.pdf.
29. Περγίος, Σταμάτης Δ. *Φωτοβολταϊκές Εγκαταστάσεις*. Αθήνα : ΣΕΛΚΑ-4Μ ΕΠΕ, 2011.

30. U.S Naval Research Laboratory. <http://www.nrl.navy.mil/ssdd/ncst/>. [Ηλεκτρονικό]
31. 4green.gr. www.4green.gr. [Ηλεκτρονικό]
32. *Environmental Aspects of PV Power Systems*. Nieuwlaar, Evert and Alsema, Erik. Utrecht, The Netherlands : IEA PVPS Task 1 Workshop, 1997.
33. Hi Energy People. <http://www.hienergypeople.com/advantages-and-disadvantages-of-solar-energy/>. [Ηλεκτρονικό] 16 December 2013.
<http://www.hienergypeople.com/advantages-and-disadvantages-of-solar-energy/>.
34. Δέρβος, Κ.Θ. *Φωτοβολταϊκά Συστήματα: από τη Θεωρία στην Πράξη*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2013.
35. Kasap, S.O. *Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων*. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2004.
36. PowerStream. *PowerStream Li-ion Coin Cell Lir2032 Data Sheet*. [Ηλεκτρονικό]
<http://www.powerstream.com/p/Lir2032.pdf>.
37. Standard Solar Spectra. *PVEDUCATION.ORG*. [Ηλεκτρονικό]
<http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>.
38. *Carbon nanotube-Si diode as a detector of mid-infrared illumination*. Pang-Leen Ong, William B.Euler, Igor A.Levitsky. s.l. : APPLIED PHYSICS LETTERS, 2010, Τόμ. 96.
39. Indium-Tin Oxide: Its Preparation, Properties and Characterization. *National University of Singapore*. [Ηλεκτρονικό]
<http://scholarbank.nus.edu.sg/bitstream/handle/10635/13509/02Chap.pdf?sequence=4>.
40. Athens, National Technical University of. *Κεραμικά Υλικά*. [Ηλεκτρονικό]
http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B2_Keramika_2.pdf.
41. A.Filatzioti, N.Glezos, A.Kyriaki, G.Pilatos, G.Romanos, A.Spiliotis, D.J.Stathopoulou. *New Generation of UV, IR and γ -ray sensors with Carbon Nano-Tubes*. Αθήνα : ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, 2016.
42. Best Research Cell-Efficiencies. *National Renewable Energy Laboratory*. [Ηλεκτρονικό]
http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg.