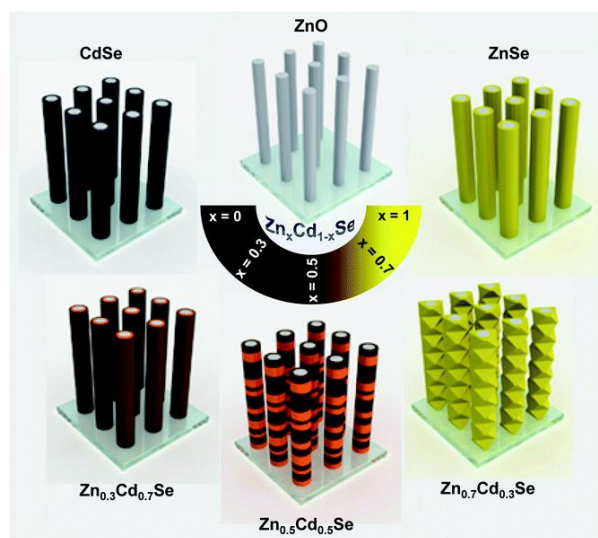




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ  
(ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ – ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ)  
ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ  
ΒΑΣΗ ΤΡΙΜΕΡΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ  
ΤΗΣ ΜΟΡΦΗΣ  $Zn_xCd_{1-x}Se$   
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Λύρος Τριαντάφυλλος



Επιβλέπων Καθηγητής

Σ. Χαμηλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017





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

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ  
(ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ – ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ)  
ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΕ  
ΒΑΣΗ ΤΡΙΜΕΡΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ  
ΤΗΣ ΜΟΡΦΗΣ  $Zn_xCd_{x-1}Se$**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Λύρος Τριαντάφυλλος**

**Επιβλέπων Καθηγητής**

Σ. Χαμηλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

Σ. Χαμηλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

(...)

(...)

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017**



*Στην οικογένειά μου*



## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, με θέμα «Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός υβριδικών (ανόργανων – οργανικών) ημιαγωγικών υμενίων με βάση τριμερή συστήματα της μορφής  $Zn_xCd_{x-1}Se$ », πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του κ. Στυλιανού Χαμηλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ.

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας:

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κύριο Χαμηλάκη για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση και στήριξη καθώς και τις ουσιώδεις συμβουλές κατά τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την κυρία Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη, υποψήφια διδάκτορα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας για τη συνεχή επίβλεψη, την άμεση υποστήριξη καθώς και την αδιάκοπη συμπαράσταση και ενθάρρυνση που μου παρείχε σε όλο αυτό το διάστημα. Και οι δύο με βοήθησαν πολύ να φτάσω ως εδώ και ήταν από τους λίγους ανθρώπους που θα μπορούσα να συνεργαστώ σοβαρά.

Ευχαριστώ θερμά τους κ.κ. .... και .... για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που μου έμαθαν να «προσπερνάω» τυχόν προβλήματα και βοήθησαν να γίνουν «ανεκτοί» οι συμβιβασμοί των τελευταίων χρόνων: την οικογένειά μου, τους φίλους μου, τους συναδέλφους μου. Αυτούς, που με την καθημερινή τους συμπαράσταση, την υπομονή τους και την θετική τους σκέψη, ιδιαίτερα τις στιγμές των μεγάλων διλημμάτων, συνέβαλαν στην εκπλήρωση του στόχου μου.





## Περίληψη

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και σκοπό είχε την ηλεκτρολυτική παρασκευή και το χαρακτηρισμό υβριδικών ημιαγωγών με βάση τριμερή συστήματα καδμίου-ψευδαργύρου-σεληνίου,  $Zn_xCd_{x-1}Se$ , επί υποστρωμάτων τιτανίου. Έμφαση δόθηκε τόσο στον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου των αποθεμάτων, όσον και στην ηλεκτροχημική τους ανταπόκριση στην ηλιακή ακτινοβολία.

Ανόργανα δείγματα  $Zn_xCd_{x-1}Se$  (δείγματα αναφοράς) διαφορετικής ατομικής σύστασης (x) παρελήφθησαν από ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε μεγάλη περίσσεια  $ZnSO_4$  (0.2 M) και διαφορετικές ισομοριακές συγκεντρώσεις  $CdSO_4$  και  $H_2SeO_3$  (0.1 mM, 0.25 mM και 0.5 mM), σε συνθήκες θερμοκρασίας 85 °C, pH=2.2 και  $V = -1.1$  V. Ο σχηματισμός των υβριδικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε με βάση δύο τεχνικές, την ηλεκτροχημική συναπόθεση και την εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων, οι οποίες μελετήθηκαν ανεξάρτητα, αλλά και συνδυαστικά.

Κατά την ηλεκτροχημική συναπόθεση στο ηλεκτρολυτικό λουτρό προστέθηκε κατάλληλο οξαλικό άλας ( $Na_2C_2O_4$ ) σε συγκέντρωση 2 mM. Προς σχηματισμό συστημάτων πολλαπλών στρωμάτων ανόργανα δείγματα CdSe, παρασκευασμένα ηλεκτρολυτικά από λουτρό  $CdSO_4$  και  $H_2SeO_3$  συγκέντρωσης 0.2 M και 2 mM, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία 85 °C, pH 2.2 και  $V = -1.0$  V, επικαλύφθηκαν, με την τεχνική spin coating, με λεπτό στρώμα φερροκενίου (Fc) και στη συνέχεια ακολούθησε δεύτερη ηλεκτρολυτική απόθεση λεπτού υμενίου  $Zn_xCd_{x-1}Se$  στις προαναφερθέντες συνθήκες.

Συνολικά παρασκευάστηκαν τέσσερις σειρές δειγμάτων της μορφής: 1)  $Zn_xCd_{x-1}Se$ , 2)  $Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$ , 3)  $CdSe-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se$  (τύπου “sandwich”), 4)  $CdSe/oxalate-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$  (τύπου “sandwich”), η κάθε μία αποτελούμενη από τρία δείγματα, τα οποία αντιστοιχούν στις τρεις διαφορετικές ισομοριακές συγκεντρώσεις  $CdSO_4$  και  $H_2SeO_3$  στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (0.1 mM, 0.25 mM και 0.5 mM).

Ο χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων ημιαγωγικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε ως προς την κρυσταλλική τους δομή μέσω περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ως προς τη μορφολογία επιφάνειας και την σύσταση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM/EDAX). Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου έγινε μέσω φάσματος ανάκλασης με χρήση φασματοφωτόμετρου UV-VIS-NIR, ενώ η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά μελετήθηκε σε φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC).

Τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τον επιτυχή σχηματισμό τριμερών ημιαγωγικών συστημάτων της μορφής  $Zn_xCd_{x-1}Se$ , τα οποία είναι

φιλικότερα προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον σε σύγκριση με τον κλασικό ημιαγωγό CdSe, αφού έχει πραγματοποιηθεί, έστω μερική, υποκατάσταση του άκρως τοξικού Cd με Zn. Η συμπεριφορά και το εύρος του ενεργειακού διακένου των αποθεμάτων αυτών εξαρτώνται άμεσα από την ατομική σύσταση (x).

Η εισαγωγή οργανικών ενώσεων οδήγησε σε υβριδικά συστήματα με εξαιρετικά διαφοροποιημένες ιδιότητες, μορφολογία, δομή και φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά, ιδιαίτερες στις περιπτώσεις όπου στο σχηματισμό της τελικής δομής συμμετείχαν ταυτόχρονα φερροκένιο και οξαλικό άλας. Επιβεβαιώνεται η επιτυχής σύνθεση ενός νέου υβριδικού ημιαγωγικού παραγώγου, καθώς και ο σχηματισμός CdSe αμιγώς εξαγωνικής δομής, οδηγώντας τελικά σε φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις έως και 5 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των ηλεκτρολυτικά παρασκευασμένων αποθεμάτων καθαρού CdSe. Τα αποτελέσματα αυτά ανοίγουν το δρόμο για περαιτέρω διερεύνηση των πολλά υποσχόμενων υβριδικών συστημάτων με βάση τριμερή της μορφής  $Zn_xCd_{x-1}Se$ .

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια, τέσσερα εκ των οποίων αναφέρονται στο θεωρητικό μέρος και δύο στο πειραματικό μέρος, στο οποίο εμπεριέχονται τα πειραματικά αποτελέσματα και τα συμπεράσματα.

## Abstract

This paper was prepared in the Organic Chemistry Laboratory of Chemical Engineering Faculty of the National Technical University of Athens and was designed for the electrolytic preparation and classification of hybrid semiconductors based on ternary cadmium-zinc-selenium systems,  $Zn_xCd_{x-1}Se$ , on titanium substrates. Emphasis was given both in the determination of the reserve energy gap and in their electrochemical response to solar radiation.

Inorganic  $Zn_xCd_{x-1}Se$  samples (reference samples) of different atomic composition ( $x$ ) were extracted from an electrolytic bath containing a large excess of  $ZnSO_4$  (0.2 M) and different equimolar concentrations of  $CdSO_4$  and  $H_2SeO_3$  (0.1 mM, 0.25 mM and 0.5 mM) at 85 °C temperature, pH = 2.2 and  $V = -1.1$  V. Hybrid systems were formed by using two techniques, electrochemical co-deposition and deposition of multiple layers, which were studied both individually and in combination.

In electrochemical co-deposition, suitable oxalate ( $Na_2C_2O_4$ ) at a 2 mM concentration was added in the electrolytic bath. To form multilayer systems, inorganic CdSe samples, electrolytically prepared in a bath of  $CdSO_4$  and  $H_2SeO_3$  at concentrations of 0.2 M and 2 mM respectively, at 85 °C temperature, pH = 2.2 and  $V = -1.0$  V, were coated by spin coating with a thin layer of ferrocene (Fc), then followed by a second electrolytic deposition of a thin  $Zn_xCd_{x-1}Se$  film under the aforementioned conditions.

In total, four series of samples of the following forms were prepared: 1)  $Zn_xCd_{x-1}Se$ ; 2)  $Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$ ; 3)  $CdSe-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se$  ("sandwich" type); 4)  $CdSe/oxalate-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$  ("sandwich" type), each consisting of three samples, which correspond to the three different equimolar concentrations of  $CdSO_4$  and  $H_2SeO_3$  in the electrolytic bath (0.1 mM, 0.25 mM and 0.5 mM).

The classification of the prepared semiconductor systems regarding their crystal structure was performed via X-ray diffraction (XRD) and regarding their surface morphology and composition with the support of scanning electron microscope (SEM/EDAX). The determination of the energy gap was performed via reflectance spectrum using a UV-VIS-NIR spectrophotometer, while their photoelectrochemical behavior was studied in an photoelectrochemical cell (PEC).

The results from the experiments confirmed the successful formation of ternary semiconducting systems of  $Zn_xCd_{x-1}Se$  form, which is friendly to humans and the environment compared to conventional CdSe semiconductor, after even partial

substitution of highly toxic Cd with Zn. The behavior and the range of the energy gap of these deposits are heavily dependent on atomic composition (x).

The introduction of organic compounds resulted in hybrid systems with highly differentiated properties, morphology, structure and photoelectrochemical behavior, particularly in cases where ferrocene and oxalate were involved simultaneously in the formation of the final structure. The successful composition of a new hybrid semiconducting derivative was confirmed, as well as the formation of CdSe with purely hexagonal structure, finally leading to a photoelectrochemical performance up to 5 times greater than the electrolytically prepared deposits of pure CdSe. These results open the way for further exploration of the very promising hybrid systems based on ternary  $Zn_xCd_{x-1}Se$  form.

This thesis consists of six chapters, four of which refer to the theory and two to the experimental data, results and conclusions, as well.





## Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	ix
Abstract	xi

### I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

##### Ημιαγωγοί

1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	1
1.3 Ενεργειακές Ζώνες	2
1.4 Ηλεκτρόνια και Οπές	6
1.5 Στατιστική Ημιαγωγών	7
1.6 Διάκριση Ημιαγωγών	11
1.7 Επαφή $p-n$	19
1.8 Δίοδος Schottky	23

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

##### Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

2.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	25
2.2 Φωτόρευμα	26
2.3 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων	27

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **Ηλεκτρόλυση**

<b>3.1 Γενικά</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Στοιχείου</b>	<b>33</b>
<b>3.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Στοιχείων</b>	<b>34</b>
<b>3.4 Σελήνιο (Se), Κάδμιο (Cd) και Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe)</b>	<b>37</b>
<b>3.5 Ψευδάργυρος (Zn) και <math>Zn_xCd_{1-x}Se</math></b>	<b>38</b>
<b>3.6 Υβριδικοί Ημιαγωγοί</b>	<b>39</b>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **Μέθοδοι Χαρακτηρισμού**

<b>4.1 Φασματοφωτόμετρο UV-VIS-NIR (Spectrophotometer)</b>	<b>41</b>
<b>4.2 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)</b>	<b>46</b>
<b>4.3 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)</b>	<b>48</b>
<b>4.4 Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης</b>	<b>53</b>

## **II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **Πειραματική Διαδικασία**

<b>5.1 Καθαρισμός Δοκιμίων</b>	<b>55</b>
<b>5.2 Πειραματική Διάταξη</b>	<b>56</b>
<b>5.3 Πειραματική Διαδικασία</b>	<b>58</b>



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

### **Πειραματικά Αποτελέσματα και Συμπεράσματα**

<b>6.1</b>	<b>Πρώτη Σειρά Δειγμάτων</b>	<b>62</b>
<b>6.2</b>	<b>Δεύτερη Σειρά Δειγμάτων</b>	<b>68</b>
<b>6.3</b>	<b>Τρίτη Σειρά Δειγμάτων</b>	<b>79</b>
<b>6.4</b>	<b>Τέταρτη Σειρά Δειγμάτων</b>	<b>90</b>
<b>6.5</b>	<b>Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα</b>	<b>103</b>
<b>6.6</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>113</b>
<b>6.7</b>	<b>Προοπτική</b>	<b>114</b>

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



# I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

#### 1.1 Εισαγωγή

Οι ημιαγωγοί είναι στερεά σώματα τα οποία από την άποψη της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους κατατάσσονται μεταξύ των αγωγών και των μονωτών. Επιτρέπουν δηλαδή τη διόδο του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα τους, υπό ορισμένες συνθήκες. Από άποψης χρησιμότητας οι ημιαγωγοί έχουν πολύ μεγάλη σημασία, καθώς βρίσκουν μεγάλο πλήθος εφαρμογών.

#### 1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (electrical conductance) εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο αντικείμενο και αποτελεί το δυαδικό μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δείχνει την απόκριση του υλικού εάν εφαρμοστεί σε αυτό διαφορά δυναμικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του υλικού τόσο περισσότερο ηλεκτρικό ρεύμα θα ρεύσει εντός του υλικού. Εξαρτάται γενικά από την ειδική αγωγιμότητα του υλικού, και τη γεωμετρία του αντικειμένου. Μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας σύμφωνα με το Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI) είναι το Siemens, διεθνές σύμβολο S.

Χρήσιμο μέγεθος είναι η ειδική αγωγιμότητα (electrical conductivity) η οποία ορίζεται ως το μέτρο της ευκολίας ή δυσκολίας με την οποία άγεται ηλεκτρικό ρεύμα δια μέσω κάποιου υλικού ανεξάρτητα από τις διαστάσεις του. Συμβολίζεται συνήθως με  $\sigma$ . Η μονάδα μέτρησης της ειδικής αγωγιμότητας είναι το Siemens ανά μέτρο ( $S \cdot m^{-1}$ ).

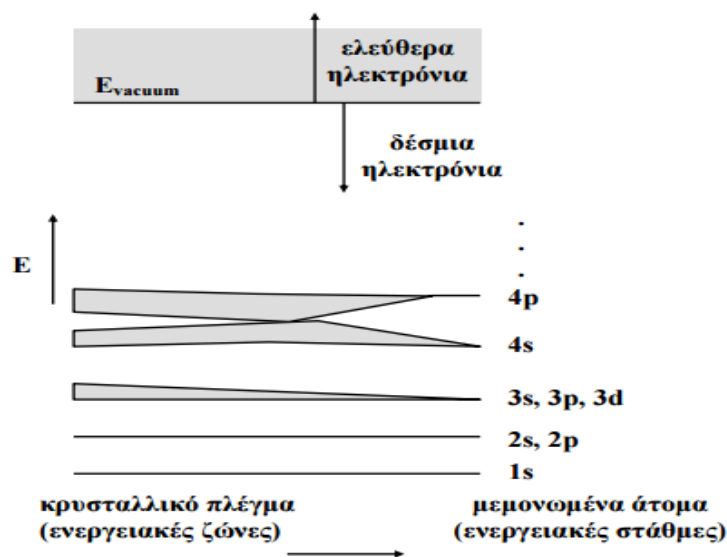
Ανάλογα λοιπόν με την τιμή της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως:

- Αγωγός, με τιμή ειδικής αγωγιμότητας στην περιοχή  $10^5$ - $10^8$  S/m π.χ. χαλκός και άργυρος
- Μονωτής, με τιμή ειδικής αγωγιμότητας μικρότερη από  $10^{-6}$  S/m π.χ. πολυμερή και κεραμικά
- Ημιαγωγός, με τιμή ειδικής αγωγιμότητας στην περιοχή  $10^{-8}$ - $10^5$  S/m π.χ. πυρίτιο και γερμάνιο [1], [2].

### 1.3 Ενεργειακές Ζώνες

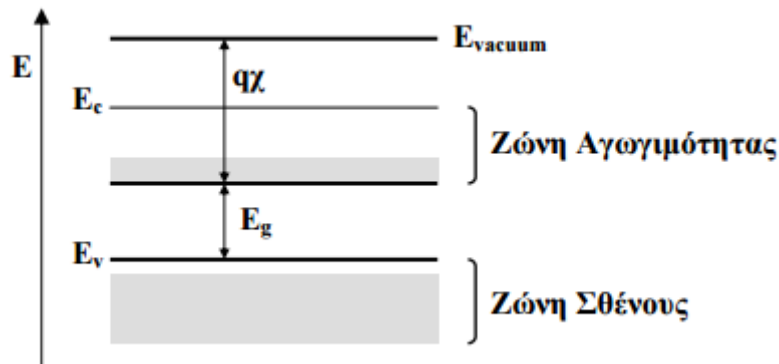
Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διάκριτη τιμή  $E_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ). Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από δυο καταστάσεις: την θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Οι δυο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας  $E_{vacuum}$ . Στη θεμελιώδη κατάσταση η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική σε σχέση με τη στάθμη κενού. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διάκριτες, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονικών καταστάσεων.

Αναλύοντας την θεωρία των ζωνών, θα θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση κατά την οποία  $N$  άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού. Καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Όμως η απαγορευτική αρχή του Pauli που ορίζει ότι δυο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, υπαγορεύει το διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε  $N$  το πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, άλλες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε  $N$  πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1 Σχηματική παράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού

Σε συνθήκες  $T=0$  K, η ζώνη που είναι πλήρης καλείται ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις, που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, είναι γνωστή ως ζώνη αγωγιμότητας. Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στο Σχήμα 1.2, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η οριζόντια γραμμή  $E_c$  σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από τη γραμμή  $E_v$ . Το ενεργειακό χάσμα ή ενεργειακό διάκενο (band gap) βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια  $E_g$ . Είναι δηλαδή,  $E_g = E_c - E_v$  [3].



Σχήμα 1.2 Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού

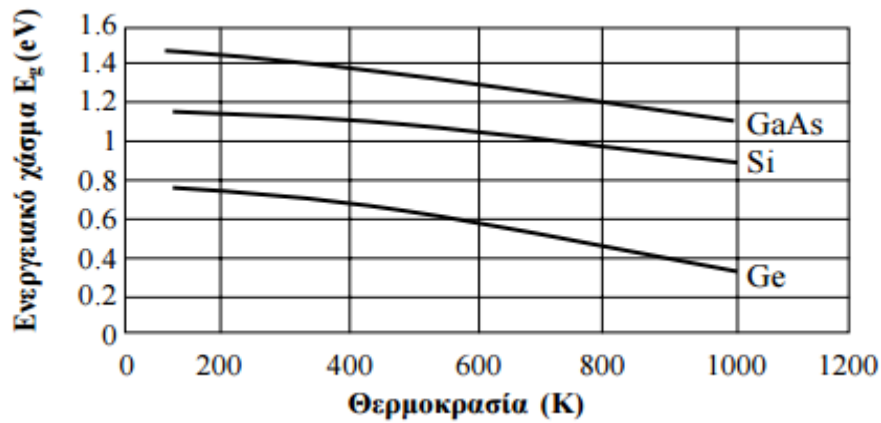
### ***Εξάρτηση ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία***

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

$$E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2)/(T+\beta)$$

όπου  $\alpha, \beta$  παράμετροι.

Στο Διάγραμμα 1.1 φαίνεται γραφικά η σχέση θερμοκρασίας – ενεργειακού χάσματος [3].



Διάγραμμα 1.1 Εξάρτηση ενεργειακού χάσματος Ge, Si και GaAs από τη θερμοκρασία

### Ενεργειακές ζώνες στους ημιαγωγούς

Σε ένα μονωτικό υλικό η ζώνη αγωγιμότητας είναι κενή ενώ η ζώνη σθένους είναι πλήρης. Επιπρόσθετα, το εύρος  $E_g$  της απαγορευμένης ζώνης είναι αρκετά μεγάλο (3.5 έως 6eV και μεγαλύτερο) ώστε είναι εξαιρετικά απίθανο κάποια από τα ηλεκτρόνια σθένους να αποκτήσουν την ενέργεια που απαιτείται για να μεταπέσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Δεν υπάρχουν δηλαδή φορείς με δυνατότητα μετακίνησης, υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, και πρακτικά τα υλικά αυτά δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα.

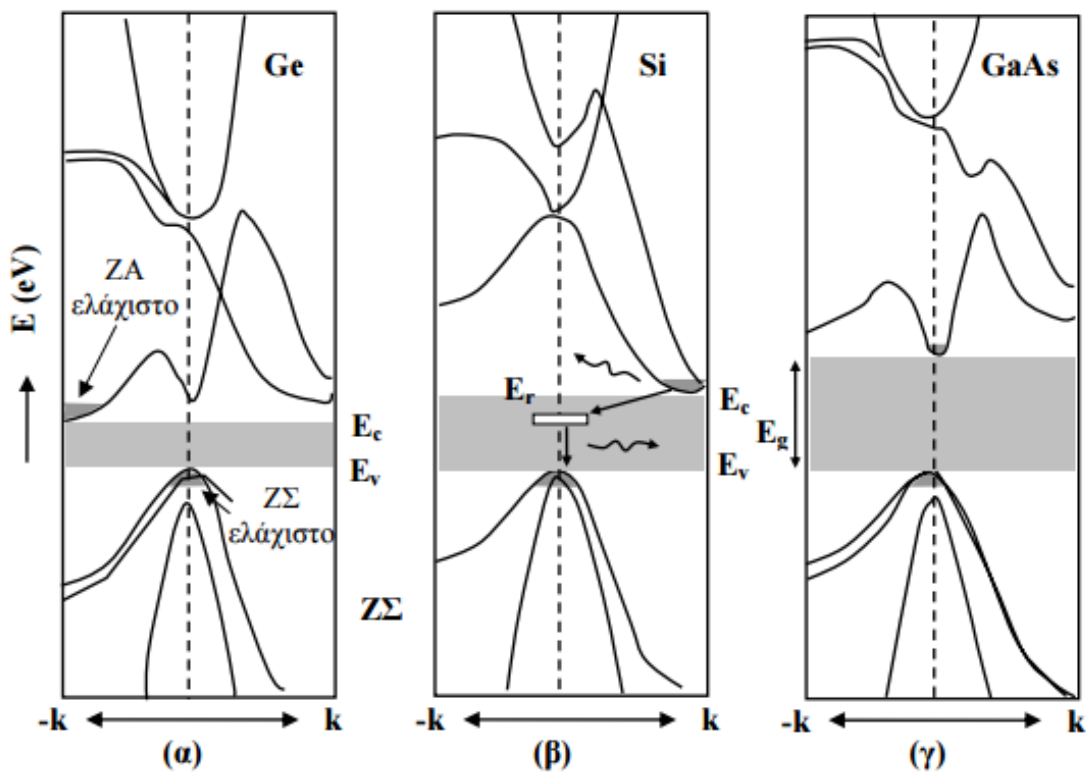
Το διάγραμμα ζωνών ενός ημιαγωγού είναι της ίδιας μορφής με εκείνο των μονωτών με μια όμως ειδοποιό διαφορά : το εύρος  $E_g$  της απαγορευμένης ζώνης είναι μικρό, μέχρι περίπου 2.5eV. Έτσι είναι δυνατό μερικά ηλεκτρόνια, απορροφώντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας, να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας μετατρέπόμενα σε ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Επιπρόσθετα, σε αντιδιαστολή με τα μέταλλα, φορείς αγωγιμότητας δεν είναι μόνο τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας αλλά και ένα δεύτερο είδος φορέα με θετικό ηλεκτρικό φορτίο, ο οποίος καλείται οπή και εντοπίζεται στη ζώνη σθένους [3].



Σχήμα 1.3 Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών

### Έμμεσο και άμεσο ενεργειακό χάσμα

Μια βασική παράμετρος σε ένα ενεργειακό διάγραμμα, είναι αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος  $k$  (όπου  $k$  είναι η διεύθυνση κατά την οποία κινείται ένα σωματίδιο). Αν συμβαίνει αυτό, το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός άμεσου χάσματος. Αν δεν εμφανίζονται στην ίδια τιμή, τότε το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός έμμεσου χάσματος. Στο Σχήμα 1.4 φαίνονται λεπτομερώς τα ενεργειακά διαγράμματα του Ge, Si και GaAs. Παρατηρούμε ότι οι κρύσταλλοι Ge και Si παρουσιάζουν ελάχιστο της ζώνης σθένους σε διαφορετική τιμή του  $k$ , απ' αυτήν που παρουσιάζει ελάχιστο η ζώνη αγωγιμότητας και επομένως είναι ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος. Ένα ηλεκτρόνιο, επομένως, που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας δεν μπορεί να επανασυνδεθεί άμεσα με μια οπή στην κορυφή της ζώνης σθένους, γιατί θα πρέπει να μεταβάλλει την ορμή του (δηλαδή το  $k$ ), πράγμα που δεν ευνοείται από το νόμο διατήρησης της ορμής. Έτσι στους ημιαγωγούς Ge και Si δεν παρατηρούνται άμεσες επανασυνδέσεις ηλεκτρονίου-οπής [3].

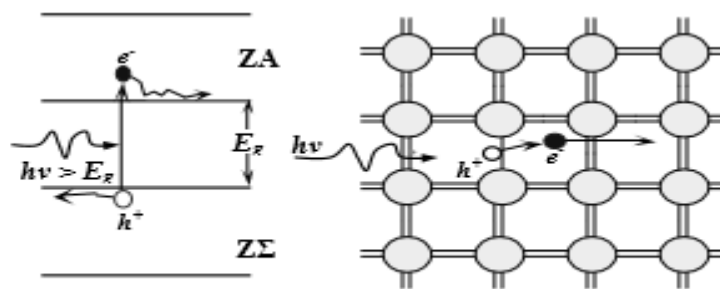


Σχήμα 1.4 Ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για Ge, Si και GaAs

## 1.4 Ηλεκτρόνια και Οπές

Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συνήθως γίνεται με θερμική ή οπτική διέγερση με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα του κρυστάλλου  $E_g$ . Ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο και επίσης να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία, λόγω των κενών γειτονικών ενεργειακών ζωνών.

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση, όπου ένα φωτόνιο με ενέργεια  $h\nu > E_g$  αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους και απορροφάται απ' αυτό (Εικόνα 1.1). Το ηλεκτρόνιο τότε αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα  $E_g$ , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Είναι φανερό ότι κατά την μετακίνηση του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή. Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου από μια ουδέτερη, κατά τα άλλα περιοχή.



Εικόνα 1.1 (α) Ένα φωτόνιο με ενέργεια  $h\nu > E_g$  διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ΖΣ στη ΖΑ. (β) Κάθε γραμμή σ'ένα δεσμό μεταξύ ατόμων Si-Si, είναι ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Όταν ένα φωτόνιο σπάει το δεσμό, δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής.

Η οπή, που συμβολίζεται ως  $h^+$ , επίσης μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού, μπορεί να καλύψει τη θέση της, δημιουργώντας έτσι μια καινούργια ελεύθερη θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές με φορτία  $e^-$  και  $e^+$  αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Αν και στο συγκεκριμένο παράδειγμα, φωτόνιο ενέργειας  $h\nu > E_g$  δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής, υπάρχουν και άλλες πηγές ενέργειας, που επίσης δημιουργούν τέτοια ζεύγη. Όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, συναντά μια οπή την οποία και καλύπτει. Το φαινόμενο καλείται επανασύνδεση και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής. Σε μερικούς ημιαγωγούς, όπως GaAs και InP, το πλεονάζον ποσό ενέργειας του ηλεκτρονίου, που πέφτει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, εκπέμπεται ως φωτόνιο. Στους ημιαγωγούς Si και Ge διαφεύγει υπό τη μορφή θερμότητας [3].



## 1.5 Στατιστική Ημιαγωγών

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από δυο παράγοντες. Ο ένας είναι η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων  $D(E)$  όπου μπορεί να υπάρξουν ηλεκτρόνια και ο άλλος είναι η συνάρτηση κατανομής ενέργειας  $F(E, T)$  των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και εκφράζει την πιθανότητα του να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας.

$$F(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (\text{Εξ. 1.1})$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία σε K και  $E_F$  μια ενεργειακή παράμετρος που καλείται ενέργεια Fermi ή απλώς στάθμη Fermi.

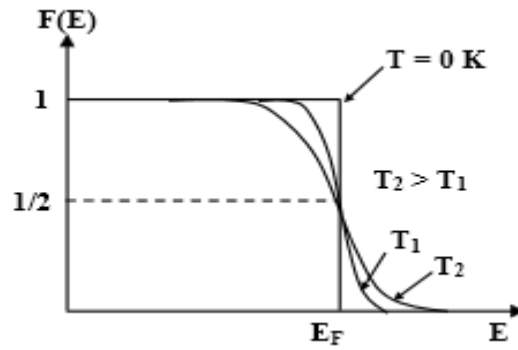
Η (Εξ. 1.1) στις περισσότερες πρακτικές περιπτώσεις μπορεί να προσεγγιστεί με τη συνάρτηση κατανομής Maxwell-Boltzmann.

Η στάθμη Fermi  $E_F$  είναι μια τιμή της ενέργειας στην οποία η πιθανότητα να καταληφθεί μια ενεργειακή κατάσταση είναι 1/2. Πιο απλά, η στάθμη Fermi αποτελεί ένα δείκτη στο κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους. Σε ένα μονωτή η στάθμη συναντάται στη ζώνη σθένους, ενώ σε έναν αγωγό βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς η ενέργεια Fermi βρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας και μπορεί να δρα είτε ως μονωτής, είτε ως αγωγός. Σε υλικό, που βρίσκεται υπό συνθήκες σκότους και σε θερμοδυναμική ισορροπία,  $\Delta E_F = 0$  και η στάθμη Fermi είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του.

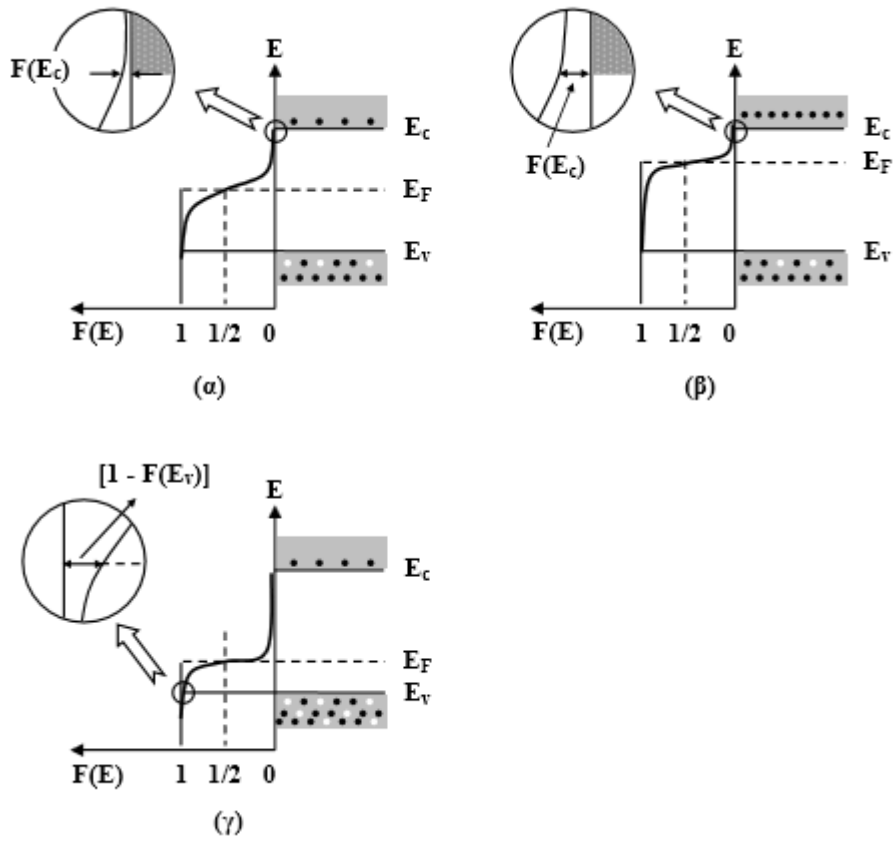
Στο Διάγραμμα 1.2 φαίνεται η συνάρτηση κατανομής Fermi με τη στάθμη Fermi, σε σχέση με τη θερμοκρασία. Αξιοσημείωτο είναι ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η κατανομή απλώνεται και είναι δυνατό να υπάρξουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων σε ενέργειες υψηλότερες της στάθμης Fermi και επομένως να βρεθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους. Δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει τη δημιουργία φωτοφορέων (ενδογενείς φορείς). Στις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, το φαινόμενο αυτό εμποδίζει την ομαλή λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι δεν μπορεί να ελεγχθεί αποτελεσματικά η συμπεριφορά τους από ηλεκτρικά πεδία.

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται τρία παραδείγματα της συμπεριφοράς ημιαγωγών υλικών, κατά τη μεταβολή της στάθμης Fermi εντός της ζώνης

απογύμνωσης. Παρατηρείται ότι όταν η στάθμη πλησιάζει τη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνει η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σ' αυτή τη ζώνη, ενώ αυξάνει η συγκέντρωση των οπών όταν η στάθμη πλησιάζει τη ζώνη σθένους. Σημειώνεται ότι η πιθανότητα να βρεθεί μια οπή σε μια ενεργειακή κατάσταση  $E$ , είναι  $1 - F(E)$ .



Διάγραμμα 1.2 Συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και στάθμη Fermi ως προς τη θερμοκρασία



Σχήμα 1.5 Συνάρτηση ενεργειακής κατανομής Fermi σε: α) ενδογενή ημιαγωγό, β) ημιαγωγό τύπου  $n$ , γ) ημιαγωγό τύπου  $p$

$$D_n(E) = M_c \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{\hbar^3} (m_e^*)^{3/2}$$

Από την άλλη πλευρά η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων  $D(E)$  εξαρτάται από το υλικό του ημιαγωγού. Προσεγγιστικά ισχύει:

(Εξ. 1.2)

και

$$D_p(E) = M_v \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(E_v - E)^{1/2}}{\hbar^3} (m_h^*)^{3/2} \quad (\text{Εξ. 1.3})$$

όπου  $M_c, M_v$  το πλήθος των ισοδύναμων ελάχιστων στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα και  $m_e^*, m_h^*$  η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων και των οπών σε Kg.

Αν  $n$  είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, τότε:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} F(E, T) D(E) dE \quad (\text{Εξ. 1.4})$$

και στην περίπτωση που η στάθμη Fermi βρίσκεται σημαντικά πιο κάτω από την στάθμη  $E_c$ , δηλαδή η ενεργειακή διαφορά της στάθμης  $E_F$  από την ενέργεια  $E_c$  στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας είναι μεγάλη (περίπτωση στατιστικής κατανομής Maxwell-Boltzmann), τότε:

$$n = N_c \exp \left[ -\frac{(E_c - E_F)}{k_B T} \right] \quad (\text{Εξ. 1.5})$$

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

$$p = N_v \exp \left[ -\frac{(E_F - E_v)}{k_B T} \right] \quad (\text{Εξ. 1.6})$$

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

Προσεγγιστικά ισχύει:

$$N_c = 2(2\pi m_e^* k_B T / h^2)^{3/2} M_c \quad (\text{Εξ. 1.7})$$

και

$$N_v = 2(2\pi m_h^* k_B T / h^2)^{3/2} M_v \quad (\text{Εξ. 1.8})$$

Οι πυκνότητες καταστάσεων είναι βασικές παράμετροι για τον προσδιορισμό των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ημιαγωγών. Οι (Εξ. 1.7) και (Εξ. 1.8) ισχύουν τόσο για τους ενδογενείς ημιαγωγούς, όσο και για τους ημιαγωγούς πρόσμιξης. Το γινόμενο  $np$  είναι ανεξάρτητο από τη στάθμη Fermi και δίνεται από τη σχέση:

$$np = N_c N_v e^{-E_g/k_B T} \quad (\text{Εξ. 1.9})$$

όπου  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα, δηλαδή  $E_g = E_c - E_v$ .

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

$$n_i^2 = N_c N_v e^{-E_g/k_B T} \quad (\text{Εξ. 1.10})$$

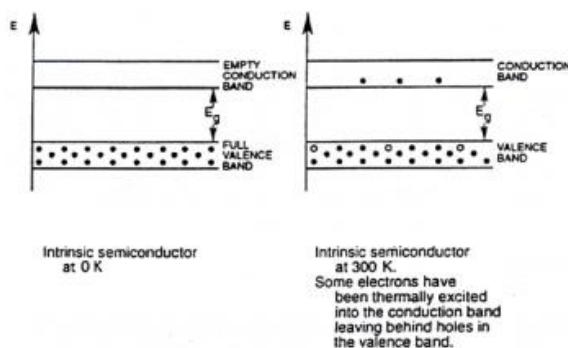
όπου  $n_i$  η ενδογενής συγκέντρωση φορέων [3].

## 1.6 Διάκριση Ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους ενδογενείς ημιαγωγούς και τους ημιαγωγούς πρόσμιξεων.

### *Ενδογενείς ημιαγωγοί*

Η παράγραφος αυτή θα επικεντρωθεί στους ενδογενείς ημιαγωγούς, στις



εξισώσεις που τους χαρακτηρίζουν και στα αίτια εκδήλωσης της αγωγιμότητάς τους. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί δεν περιέχουν προσμίξεις από ξένα στοιχεία. Είναι υλικά με σχετικά μικρά ενεργειακά διάκενα, τυπικά μικρότερα από 0.5 eV. Στις περιπτώσεις αυτές, ένας αριθμός  $e^-$  διεγείρεται θερμικά, κερδίζει ενέργεια και μπορεί να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά, όπως έχει περιγραφεί και προηγουμένα, αφήνουν κενές θέσεις (οπές) στη ζώνη σθένους, οι οποίες επίσης συνεισφέρουν στην εκδήλωση αγωγιμότητας. Στους ενδογενείς δηλαδή ημιαγωγούς η αγωγιμότητα οφείλεται αποκλειστικά στη μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, εξαιτίας θερμικής διέγερσης, ακτινοβολίας ή κάποιου άλλου είδους προσφοράς ενέργειας. Στην Εικόνα 1.2 δίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα απεικόνισης των ενεργειακών ζωνών ενός ενδογενούς ημιαγωγού σε θερμοκρασίες 0 K και 300 K:

Είναι προφανές ότι στους ενδογενείς ημιαγωγούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας ισούται με τη συγκέντρωση των οπών της ζώνης σθένους, αφού κάθε διεγερμένο ηλεκτρόνιο αφήνει στη ζώνη σθένους μια αντίστοιχη οπή. Οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών του ενδογενή ημιαγωγού θα συμβολίζονται με  $n_i$ . Ισχύει δηλαδή  $n_o = p_o = n_i$ .

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί είναι στην πλειοψηφία τους non-degenerate, δηλαδή η ενέργεια Fermi είναι σε απόσταση τουλάχιστον  $3kT$  από το ενεργειακό άκρο κάθε ζώνης. **Εικόνα 1.2** Απλοποιημένο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ημιαγωγού στους 0 K και στους 300 K

$$n_o = n_i = 2 \left[ \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{E_i - E_c}{kT}} \quad (\text{Εξ. 1.11})$$

$$p_o = n_i = 2 \left[ \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{E_v - E_i}{kT}} \quad (\text{Εξ. 1.12})$$

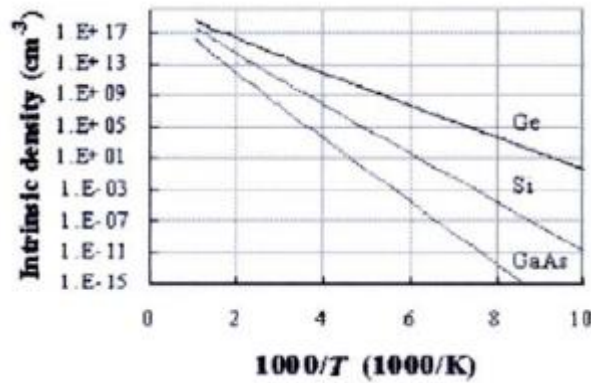
και

με  $E_i$  συμβολίζουμε την ενέργεια Fermi του ενδογενή ημιαγωγού. Η γνώση της ενέργειας Fermi είναι απαραίτητη στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των φορέων σε έναν ενδογενή ημιαγωγό. Αν πολλαπλασιαστούν όμως κατά μέλη οι δύο παραπάνω εξισώσεις, λαμβάνεται ως αποτέλεσμα μια σχέση στην οποία δεν συμμετέχει η ενέργεια Fermi:

$$(\text{Εξ. 1.13})$$

$$n_i^2 = 32 \frac{\pi^3 k^3}{h^6} T^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

Πριν αναλυθεί η τεράστια σημασία της τελευταίας σχέσης, θα παρασταθεί γραφικά η συγκέντρωση των φορέων ενδογενούς ημιαγωγού σε σχέση με τη θερμοκρασία για τους τρεις σημαντικότερους ημιαγωγούς (βλ. Διάγραμμα 1.3).



Διάγραμμα 1.3 Η συγκέντρωση των φορέων για τους τρεις σημαντικότερους ενδογενείς ημιαγωγούς (Si, Ge, GaAs) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Αν εφαρμοστεί ο αμέσως προηγούμενος συλλογισμός για οποιονδήποτε non-degenerate ημιαγωγό, θα ληφθεί σε μια σχέση απολύτως όμοια με την (Εξ. 1.13). Για όλους επομένως τους non-degenerate ημιαγωγούς θα ισχύει η (Εξ. 1.14).

$$n_o \cdot p_o = 32 \frac{\pi^3 k^3}{h^6} T^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (\text{Εξ. 1.14})$$

Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή σαν «Νόμος δράσης των μαζών» (mass action law) και ισχύει για κάθε non-degenerate ημιαγωγό σε θερμική ισορροπία. Επιτρέπει τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των οπών αν είναι γνωστή η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (και το αντίστροφο), αρκεί απλά η γνώση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού. Εξισώνοντας τις (Εξ. 1.11) και (Εξ. 1.12) είναι δυνατός ο υπολογισμός και της ενέργειας Fermi ενός ενδογενή ημιαγωγού :

$$n_i = n_o = p_o \quad \text{δηλαδή} \quad 2 \left[ \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_i - E_c}{kT}} = 2 \left[ \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_v - E_i}{kT}}$$

$$e^{\frac{2E_F - E_c - E_v}{kT}} = \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{\frac{3}{2}} \quad E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (\text{Εξ. 1.15})$$

άρα & λογαριθμίζοντας

Οι ενεργές μάζες των οπών και των ηλεκτρονίων είναι περίπου παραπλήσιες και το γινόμενο  $kT$  σχετικά μικρό, οπότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης πρακτικά μηδενίζεται και βρίσκεται ότι στους ενδογενείς ημιαγωγούς ισχύει :

$$E_F \approx \frac{E_c + E_v}{2} \quad (\text{Εξ. 1.16})$$

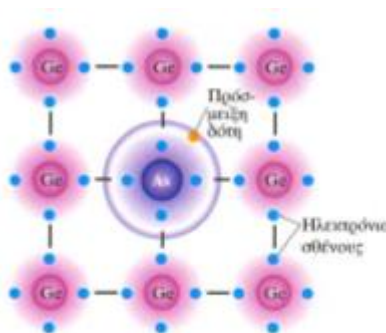
Δηλαδή η ενέργεια Fermi των ενδογενών ημιαγωγών είναι στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Βρίσκεται δηλαδή στο μέσο του ενεργειακού διακένου, και ισχύει  $E_F = E_g/2$  [2].

### **Ημιαγωγοί προσμίξεων p και n**

Αφού αναλύθηκε η φύση των ενδογενών ημιαγωγών και έγιναν γνωστές οι εξισώσεις που τους χαρακτηρίζουν, στην παράγραφο αυτή θα ασχοληθούμε με την έννοια και τις εξισώσεις των εξωγενών ημιαγωγών (ή ημιαγωγών προσμίξεων). Ένας εξωγενής ημιαγωγός είναι ένα υλικό με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (μεγαλύτερο από το διάκενο ενός ενδογενή ημιαγωγού), που θα μπορούσε να θεωρηθεί και μονωτής, εκτός από συγκεκριμένα σημεία όπου έχουν εισαχθεί προσμίξεις. Η παρουσία των προσμίξεων μπορεί να είναι τυχαία (εξαιτίας π.χ. της έλλειψης ελέγχου κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου), ή μπορεί να έχουν εισαχθεί σκοπίμως για τη δημιουργία ελευθέρων φορέων στον ημιαγωγό. Η συνηθέστερη περίπτωση είναι η νόθευση σε τετρασθενή ημιαγωγό στοιχεία, ατόμων πεντασθενών ή τρισθενών στοιχείων, με αποτέλεσμα να καταργείται η ισότητα των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας και των οπών της ζώνης σθένους. Τώρα πια, ένα από τα δύο είδη φορέων υπερισχύει του άλλου. Οι φορείς του ενός είδους ονομάζονται “φορείς πλειονότητας” και του άλλου “φορείς μειονότητας”.

Η προσθήκη ατόμων ενός πεντασθενούς στοιχείου (π.χ. P, As, Sb) στο πλέγμα ενός τετρασθενούς στοιχείου όπως π.χ. το Si, έχει σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του σε  $e^-$ . Τα ηλεκτρόνια αποτελούν δηλαδή τους φορείς πλειονότητας και οι οπές τους φορείς μειονότητας. Ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται ημιαγωγός τύπου n (negative), επειδή υπερισχύουν οι αρνητικοί φορείς.

Στην Εικόνα 1.3 υπάρχει η απεικόνιση της προσθήκης ενός πεντασθενούς ατόμου As στο τετρασθενές Ge. Παρατηρείται ότι το άτομο του αρσενικού τοποθετείται σε πλεγματική θέση, αλλά μόνο 4 από τα ηλεκτρόνια σθένους του συμμετέχουν σε δεσμούς με τα 4 γειτονικά άτομα γερμανίου. Το πέμπτο

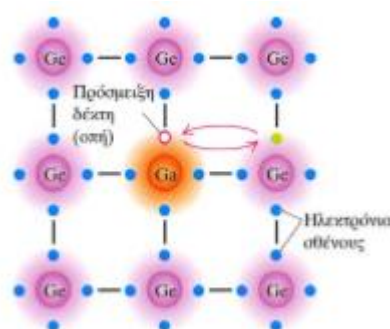




ηλεκτρόνιο συγκρατείται πολύ χαλαρά από το άτομο και με πολύ μικρή προσφορά ενέργειας μπορεί να περιφέρεται ελεύθερα στο πλέγμα και να γίνει ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Μπορεί δηλαδή πολύ εύκολα να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας του Ge. Συγχρόνως το άτομο του As μετατρέπεται σε θετικό ιόν  $As^+$ . Τα πεντασθενή άτομα, όπως το αρσενικό, όταν προστίθενται σε τετρασθενή στοιχεία, όπως το γερμάνιο και το πυρίτιο, δημιουργούν ημιαγωγούς με φορείς πλειονότητας τα ηλεκτρόνια και ονομάζονται δότες ηλεκτρονίων. Δημιουργούν δηλαδή ημιαγωγούς τύπου  $n$ .

**Εικόνα 1.3** Απεικόνιση της προσθήκης ενός πεντασθενούς ατόμου As (δότης) στο πλέγμα του τετρασθενούς Ge

Στην Εικόνα 1.4 απεικονίζεται η προσθήκη ενός τρισθενούς στοιχείου (Ga), στο τετρασθενές Ge. Βλέπουμε ότι το άτομο του Ga τοποθετείται σε πλεγματική θέση, αλλά τα 3 ηλεκτρόνια της εξωτερικής του στιβάδας δεν επαρκούν για να σχηματίσουν τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με τα 4 γειτονικά άτομα γερμανίου. Ο τέταρτος δεσμός μένει δηλαδή με 1 ηλεκτρόνιο και στη θέση αυτή δημιουργείται μια οπή. Με πολύ μικρή προσφορά ενέργειας μπορεί ένα ηλεκτρόνιο από τους γειτονικούς ομοιοπολικούς δεσμούς να καλύψει τη θέση της οπής και να δημιουργήσει μια νέα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την κυκλοφορία της οπής στο στερεό. Με την έλευση του νέου ηλεκτρονίου το άτομο του Ga μετατρέπεται σε αρνητικό ιόν  $Ga^-$ . Τα τρισθενή άτομα, όπως το γάλλιο, όταν προστίθενται σε τετρασθενή στοιχεία, όπως το γερμάνιο, δημιουργούν ημιαγωγούς με φορείς πλειονότητας τις οπές και ονομάζονται αποδέκτες ηλεκτρονίων. Άλλα τρισθενή στοιχεία που έχουν το ίδιο αποτέλεσμα με το γάλλιο, είναι τα Al, B και In. Η προσθήκη τέτοιων στοιχείων, έχει σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του τετρασθενούς ημιαγωγού σε οπές. Ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται ημιαγωγός τύπου  $p$  (positive), επειδή υπερισχύουν οι θετικοί φορείς.

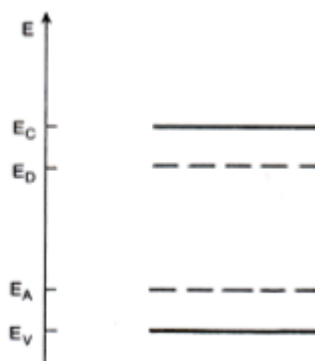


Εικόνα 1.4 Απεικόνιση της προσθήκης ενός τρισθενούς ατόμου Ga (αποδέκτης) στο πλέγμα του τετρασθενούς Ge

Οι μετατροπές



Για τη δημιουργία όμως των φορέων στους εξωγενείς ημιαγωγούς, απαιτείται πολύ λιγότερη ενέργεια από εκείνη που απαιτείται στους ενδογενείς. Δεν είναι επομένως απαραίτητη τόσο μεγάλη προσφορά ενέργειας όσο είναι το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, αλλά πολύ μικρότερη. Η απεικόνιση της απαιτούμενης προσφοράς ενέργειας στην περίπτωση των ημιαγωγών προσμίξεων φαίνεται στο απλοποιημένο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του Διαγράμματος 1.4. Η ενέργεια  $E_D$  ονομάζεται ενεργειακή στάθμη των δοτών, και η ενέργεια  $E_A$  ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών. Η απόσταση  $(E_C - E_D)$  ισούται με την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθεί ο φορέας στους ημιαγωγούς τύπου  $n$ . Για τη δημιουργία δηλαδή ενός ηλεκτρονίου αγωγιμότητας. Η απόσταση  $(E_A - E_V)$  υποδηλώνει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται στους ημιαγωγούς τύπου  $p$  για την απόσπαση της οπής από τη θέση της τρισθενούς πρόσμιξης. Η ενεργειακή στάθμη των δοτών είναι αρχικά γεμάτη ηλεκτρόνια τα οποία μετά τη διέγερση μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας  $E_C$  και δημιουργούν φορείς. Η ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών είναι καταρχάς κενή, ενώ μετά την προσφορά ενέργειας κάποια  $e^-$  μεταπηδούν σε αυτήν. Τα ηλεκτρόνια αυτά αφήνουν αντίστοιχες οπές στη ζώνη σθένους του υλικού, οι οποίες αποτελούν τους φορείς αγωγιμότητας.



Διάγραμμα 1.4 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ενός ημιαγωγού που περιέχει συγχρόνως προσμίξεις ενός είδους από δότες και ενός είδους από αποδέκτες

Στον Πίνακα 1.1 συμπεριλαμβάνονται οι απαιτούμενες ενέργειες για τη διέγερση δοτών και αποδεκτών που περιλαμβάνονται ως προσμίξεις στο Si και στο Ge. Παρατηρείται ότι οι τιμές διέγερσης δοτών και αποδεκτών στο γερμάνιο είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερες από ότι οι αντίστοιχες στο πυρίτιο.

**Πίνακας 1.1 Η απαιτούμενη ενέργεια ( $E_C - E_D$ ) για τη διέγερση των προσμίξεων-δοτών και ( $E_A - E_V$ ) για τη διέγερση των προσμίξεων-αποδεκτών στο πυρίτιο και στο γερμάνιο τύπων  $n$  και  $p$ , αντίστοιχα**

Δότες	$(E_C - E_D)$ eV		Αποδέκτες	$(E_A - E_V)$ eV	
	Si	Ge		Si	Ge
Φωσφόρος, P	0,044	0,0120	Βόριο, B	0,045	0,0104
Αρσενικό, As	0,049	0,0128	Αλουμίνιο, Al	0,057	0,0102
Αντιμόνιο, Sb	0,039	0,0096	Γάλλιο, Ga	0,065	0,0108
			Ίνδιο, In	0,160	0,0112

Η πιθανότητα διέγερσης των προσμίξεων στους εξωγενείς ημιαγωγούς και η μετατροπή τους σε φορείς αγωγιμότητας δίνεται από τις σχέσεις:

$$P(D^+) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_D - E_F)/kT}} \quad (\text{Εξ. 1.17}) \quad \text{και} \quad P(A^-) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_A - E_F)/kT}} \quad (\text{Εξ. 1.18})$$

για τους δότες και τους αποδέκτες αντίστοιχα.

Ο νόμος δράσεων των μαζών (mass action law), που δίνεται από την εξίσωση, ισχύει και στην περίπτωση των ημιαγωγών προσμίξεων. Αυτό σημαίνει ότι η δημιουργία και η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων πλειονότητας, συνοδεύεται υποχρεωτικά από αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας. Η μείωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα το γινόμενο  $np$  να είναι σταθερό σε κάθε θερμοκρασία και ίσο με  $2 \ln$ . Η προσθήκη προσμίξεων και ο εμπλουτισμός του ημιαγωγού με φορείς ενός είδους, συνεπάγεται την εξαφάνιση ενός μέρους από τους ενδογενείς φορείς του άλλου είδους. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αυξημένη παρουσία φορέων πλειονότητας μεγαλώνει την πιθανότητα να συναντηθούν αυτοί με φορείς μειονότητας και να επανασυνδεθούν. Με τον όρο επανασύνδεση αποκαλούμε το αντίστροφο φαινόμενο από τη διέγερση των φορέων. Κατά την επανασύνδεση ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας μεταπίπτει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους. Εκεί καταλαμβάνει τη θέση μιας οπής σθένους με αποτέλεσμα την αμοιβαία εξαφάνιση και των δύο φορέων. Η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας μας επιτρέπει να γράψουμε την παρακάτω εξίσωση για τους ημιαγωγούς προσμίξεων:

$$N_D^+ + p_o = N_A^- + n_o \quad (\text{Εξ. 1.19})$$

όπου  $N_D^+$  και  $N_A^-$  οι συγκεντρώσεις ανά μονάδα όγκου των δοτών και των αποδεκτών αντίστοιχα που έχουν διεγερθεί, ενώ  $n_o$  και  $p_o$  οι συγκεντρώσεις των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) από ενδογενή και εξωγενή μηχανισμό διέγερσης.

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση τον νόμο δράσεως των μαζών (Εξ. 1.14) λαμβάνουμε την παρακάτω εξίσωση για την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας:

$$n_o = \frac{n_i^2}{n_o} + N_D^+ - N_A^- \quad (\text{Εξ. 1.20})$$

λύνοντας τη δευτεροβάθμια εξίσωση που προκύπτει λαμβάνεται λύση της μορφής:

$$n_o = \frac{N_D^+ - N_A^-}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D^+ - N_A^-}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad (\text{Εξ. 1.21})$$

αντίστοιχα η συγκέντρωση των οπών της ζώνης σθένους δίνεται από την εξίσωση:

$$p_o = \frac{N_A^- - N_D^+}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_A^- - N_D^+}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad (\text{Εξ. 1.22})$$

Από τις (Εξ. 1.11) και (Εξ. 1.12) για τα  $n_o$  και  $p_o$  σε non-degenerate ημιαγωγούς, λαμβάνουμε τις παρακάτω εξισώσεις:

$$n_o = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \quad (\text{Εξ. 1.23}) \quad \text{και} \quad p_o = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \quad (\text{Εξ. 1.24})$$

λύνοντας τις παραπάνω εξισώσεις ως προς  $E_F$ , έχουμε αντίστοιχα:

$$E_F = E_i + kT \ln \frac{n_o}{n_i} \quad (\text{Εξ. 1.25}) \quad \text{και} \quad E_F = E_i - kT \ln \frac{p_o}{n_i} \quad (\text{Εξ. 1.26})$$

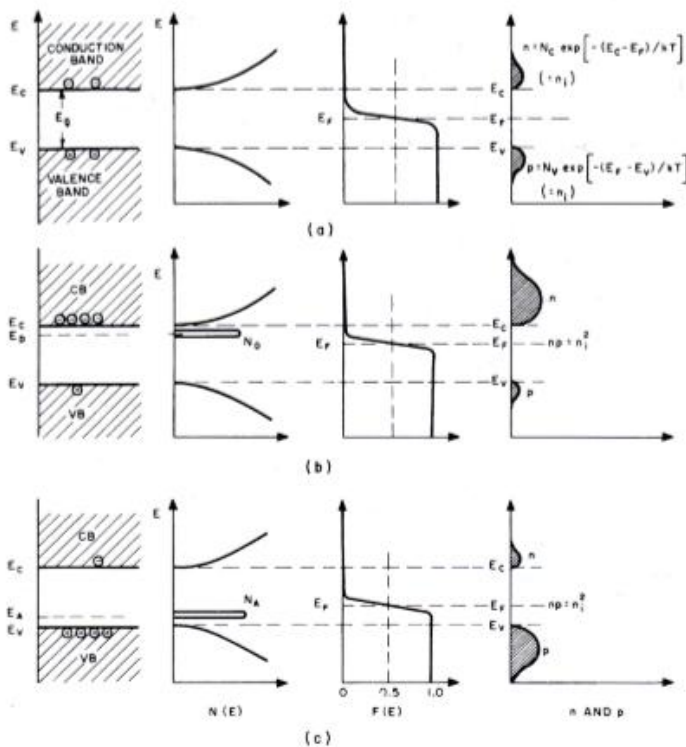
(Εξ. 1.25), (Εξ. 1.26) οι εκφράσεις που πήραμε από τις (Εξ. 1.21) και (Εξ. 1.22) για τις συγκεντρώσεις  $n_o$  και  $p_o$  των εξωγενών ημιαγωγών, μπορούμε σε κάθε περίπτωση να υπολογίζουμε τη θέση της ενέργειας Fermi σε αυτούς. Τα πράγματα είναι πολύ πιο απλά όταν υπάρχει μόνο το ένα από τα δύο είδη προσμίξεων. Στους ημιαγωγούς τύπου n ισχύει ότι  $N_D = n_o$ , ενώ στους ημιαγωγούς τύπου p ότι  $N_A = p_o$ . Με απλή αντικατάσταση στις (Εξ. 1.25) και (Εξ. 1.26), συνεπάγεται ότι:

$$E_F = E_i + kT \ln \frac{N_D}{n_i} \quad \text{για τους n-ημιαγωγούς} \quad (\text{Εξ. 1.27})$$

και

$$E_F = E_i - kT \ln \frac{N_A}{n_i} \quad \text{για τους } p\text{-ημιαγωγούς} \quad (\text{Εξ. 1.28})$$

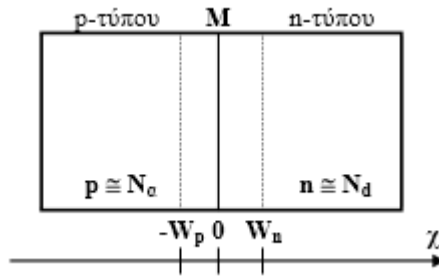
Στην Εικόνα 1.5 απεικονίζονται τα διαγράμματα ζωνών, η πυκνότητα καταστάσεων, η κατανομή Fermi, και οι συγκεντρώσεις φορέων για (a) ενδογενείς, (b) εξωγενείς τύπου  $n$  και (c) εξωγενείς τύπου  $p$  ημιαγωγούς. Αποτελεί δηλαδή μια σύνοψη για όσα έχουν αναφερθεί στις τελευταίες παραγράφους [2].



Εικόνα 1.5 Σχηματική απεικόνιση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών, της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων, της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας και της συγκέντρωσης των φορέων αγωγιμότητας για (a) ενδογενείς, (b) εξωγενείς τύπου  $n$  και (c) τύπου  $p$  ημιαγωγούς

## 1.7 Επαφή $p$ - $n$

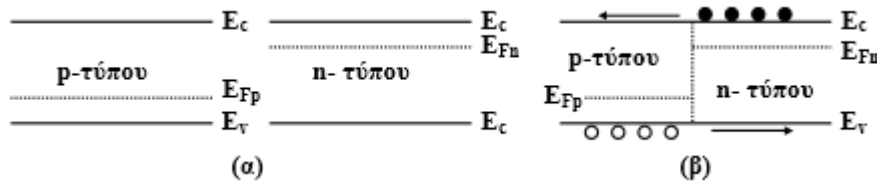
Η επαφή  $p$ - $n$  αποτελεί μία δίοδο, δηλαδή επιτρέπει στο ηλεκτρικό ρεύμα να περάσει από τη μια κατεύθυνση, αλλά μπλοκάρει την κίνηση από την αντίθετη κατεύθυνση. Μια ημιαγωγός επαφή ή επαφή  $p$ - $n$ , αποτελείται από δυο περιοχές ενός ημιαγωγού με αντίθετες προσμίξεις όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6. Η περιοχή αριστερά είναι  $p$ -τύπου με συγκεντρώσεις αποδεκτών  $N_a$  και η περιοχή δεξιά είναι  $n$ -τύπου με συγκεντρώσεις δοτών  $N_d$ . Θεωρούμε ότι οι προσμίξεις είναι ελαφρές, έτσι ώστε η πυκνότητα των ηλεκτρονίων/οπών στην περιοχή  $n$ -τύπου/ $p$ -τύπου να είναι περίπου ίση με την πυκνότητα των δοτών/αποδεκτών.



Εικόνα 1.6 Τομή μίας επαφής  $p-n$

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις, όπου η μια περιοχή της επαφής παρουσιάζει βαριά πρόσμιξη. Σε μια τέτοια περίπτωση, μόνο η περιοχή ελαφράς πρόσμιξης παρουσιάζει ενδιαφέρον γιατί κυρίως αυτή προσδιορίζει τα χαρακτηριστικά της διάταξης. Στο παράδειγμα πάντως, υποθέτουμε ότι η κατανομή των προσμίξεων στις δυο περιοχές είναι ομοιόμορφη.

Ας υποτεθεί ότι φέρνουμε σε επαφή τις δυο περιοχές του ημιαγωγού και ευθυγραμμίζουμε τις ενεργειακές τους ζώνες. Αυτό θα μας δώσει ένα ενεργειακό διάγραμμα, γνωστό ως επίπεδο ενεργειακό διάγραμμα (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6 Ενεργειακό διάγραμμα επαφής  $p-n$  (α) πριν και (β) μετά την ένωση των περιοχών  $n$ -τύπου και  $p$ -τύπου

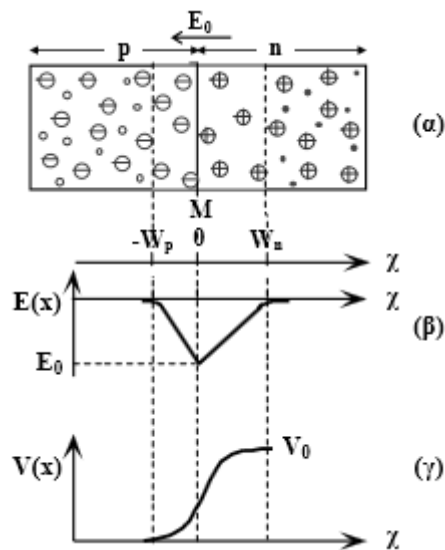
Αξιοσημείωτο είναι ότι οι ενέργειες Fermi  $EF_p$  και  $EF_n$  δεν ευθυγραμμίζονται αυτόματα και ότι το διάγραμμα δεν είναι ισορροπημένο αφού και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να χάσουν ενέργεια, περνώντας την επαφή. Θα πρέπει, επομένως να προηγηθεί μετακίνηση των φορέων πριν φτάσουμε σε θερμική ισορροπία. Υποδηλώνει επίσης την απουσία ηλεκτρικού πεδίου [3].

### Ανοιχτό κύκλωμα

Στην περίπτωση ανοιχτού κυκλώματος, δηλαδή χωρίς εξωτερική πόλωση, οι οπές διαχέονται από την περιοχή  $p$  προς την περιοχή  $n$  και επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια, που είναι φορείς πλειοψηφίας. Η περιοχή  $n$ , κοντά στην επαφή απογυμνώνεται έτσι από φορείς πλειοψηφίας και δημιουργείται πλεόνασμα θετικού φορτίου (θετικά ιόντα δότη). Ομοίως, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από την περιοχή  $n$  προς την περιοχή  $p$  και επανασυνδέονται με τις οπές, που είναι φορείς πλειοψηφίας. Η περιοχή  $p$  κοντά στην επαφή απογυμνώνεται από φορείς πλειοψηφίας και δημιουργείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου (αρνητικά ιόντα αποδέκτη).

Δημιουργείται επομένως, εκατέρωθεν της επαφής, μια περιοχή απογυμνωμένη από ελεύθερους φορείς, με εύρος  $W_0 = W_p + W_n$  που καλείται ζώνη αποκοπής.

Εξ αιτίας του διαχωρισμού των φορέων, αναπτύσσεται στη ζώνη ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$ , που τείνει να σαρώσει τις οπές/ηλεκτρόνια προς κατευθύνσεις αντίθετες από τις κατευθύνσεις διάχυσής τους. Είναι φανερό ότι όσο περισσότερες οπές/ηλεκτρόνια διαχέονται, το εσωτερικό πεδίο  $E_0$  θα αυξάνει μέχρι να ισορροπήσει το σύστημα. Μέχρι δηλαδή οι οπές/ηλεκτρόνια, που διαχέονται να ισορροπήσουν με τις οπές/ηλεκτρόνια, που σαρώνονται από το πεδίο (Εικόνα 1.7α).



Εικόνα 1.7 Χαρακτηριστικές ιδιότητες επαφής  $p-n$

Η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου, κατά μήκος της επαφής  $p-n$ , φαίνεται στην Εικόνα 1.7β. Να σημειωθεί ότι το  $E(x)$  φτάνει τη μέγιστη τιμή του  $E_0$  στο  $M$ . Αν θεωρήσουμε ότι το δυναμικό  $V(x)$  στην περιοχή  $p$  είναι μηδέν, τότε βλέπουμε ότι στη ζώνη αποκοπής αυξάνει για να φτάσει μια μέγιστη τιμή  $V_0$  στην περιοχή  $n$ . Το  $V_0$  καλείται και ενσωματωμένο δυναμικό.

Αποδεικνύεται ότι:

$$V_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} \quad (\text{Εξ. 1.29})$$

όπου:  $k$  = σταθερά Boltzmann  $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$T =$  απόλυτη θερμοκρασία σε K

$$n_i^2 = np$$

Στην Εικόνα 1.8α φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα μιας επαφής  $p-n$  υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Αν  $EF_n$  και  $EF_p$  είναι οι στάθμες Fermi στις περιοχές  $p$  και  $n$  αντίστοιχα, τότε σε κατάσταση ισορροπίας η στάθμη Fermi πρέπει να είναι ομοιόμορφη κατά μήκος των δυο περιοχών. Στην περιοχή  $n$ , μακριά από την επαφή M, οι στάθμες  $E_c - EF_n$  είναι ίδιες όπως θα ήταν στην περίπτωση, που το  $n$ -τύπου υλικό θα ήταν απομονωμένο. Οι ίδιες συνθήκες ισχύουν και στην περιοχή  $p$ , δηλαδή  $EF_p - E_v$  είναι ίδιες. Είναι φανερό ότι για να έχουμε, τις στάθμες  $EF_n - EF_p$  και  $E_c - E_v$  ίδιες, κατά μήκος του συστήματος, θα πρέπει να κάμψουμε τις  $E_c - E_v$  κοντά στην επαφή M.

Τη στιγμή, που οι δυο ημιαγωγοί ενώνονται για να σχηματίσουν την επαφή, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από την περιοχή  $n$  προς την περιοχή  $p$ , απογυμνώνοντας την  $n$  κοντά στην επαφή. Έτσι, όσο πλησιάζουμε προς το M η  $E_c$  θα πρέπει να απομακρύνεται από την  $EF_n$ , πράγμα που φαίνεται καθαρά στο σχήμα. Αντίστοιχα, στην περιοχή  $p$  η  $E_v$  απομακρύνεται από την  $EF_p$ .

Η ηλεκτροστατική δυναμική ενέργεια (ΗΔΕ) των ηλεκτρονίων, μεταβάλλεται από μηδέν (στην περιοχή  $p$ ) σε  $-eV_0$  (στην περιοχή  $n$ ), δηλαδή η συνολική του ενέργεια ελαττώνεται κατά  $eV_0$ . Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρόνια της περιοχής  $n$  στην  $E_c$  θα πρέπει να ξεπεράσουν ένα φράγμα δυναμικού  $eV_0$  για να μετακινηθούν προς την  $E_c$  της περιοχής  $p$ . Το ίδιο φράγμα δυναμικού εμποδίζει και τη διάχυση των οπών από την  $p$  στη  $n$  περιοχή [3].

### **Ορθή και ανάστροφη πόλωση**

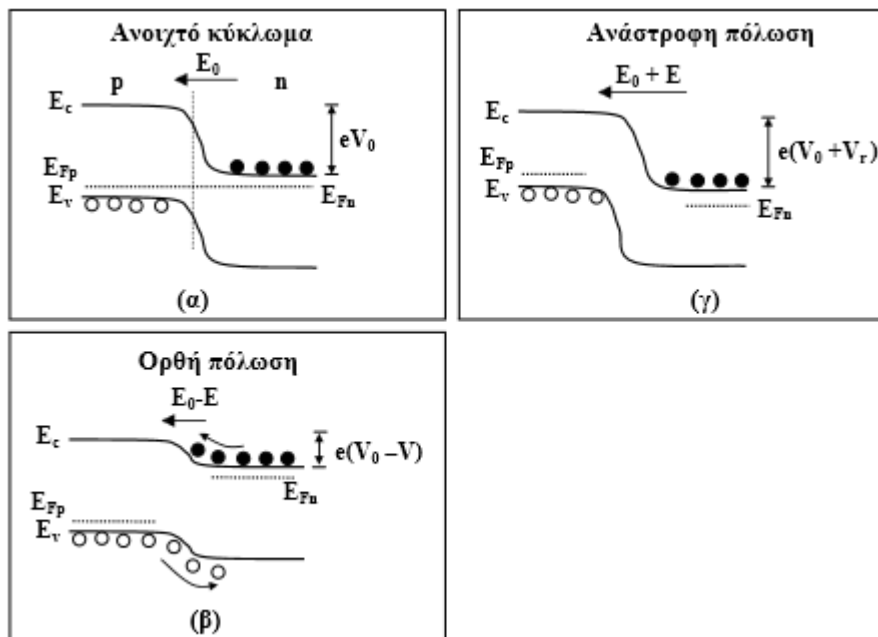
Αν στα άκρα της επαφής  $p-n$ , εφαρμόσουμε τάση  $V$  (ορθής φοράς), τότε κατά μήκος της ζώνης αποκοπής δημιουργείται πτώση τάσης και το ενσωματωμένο δυναμικό θα μειωθεί κατά  $V_0 - V$  με συνέπεια τη μείωση του πεδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του εύρους της ζώνης αποκοπής, πράγμα που σημαίνει ότι ο αριθμός των φορέων που διαχέονται αυξάνει. Το αντίθετο συμβαίνει κατά την ανάστροφη πόλωση, όπου το δυναμικό αυξάνει κατά  $V_0 + V$ .

Όταν η επαφή  $p-n$  πολωθεί ορθά με μια τάση  $V$ , δημιουργείται μια πτώση τάσης κατά μήκος της περιοχής απογύμνωσης, ελαττώνοντας το φράγμα δυναμικού από  $eV_0$  σε  $e(V_0 - V)$ , έτσι που τα ηλεκτρόνια της πλευράς  $n$  να μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα και να διαχυθούν προς την πλευρά  $p$  (Εικόνα 1.8β). Σε αντικατάσταση των ηλεκτρονίων που διαχέονται προς την περιοχή  $p$ , η περιοχή  $n$  τροφοδοτείται με ηλεκτρόνια από τον αρνητικό πόλο της πηγής. Κατά τον ίδιο τρόπο, οι οπές μπορούν να διαχυθούν από την  $p$  στην  $n$  περιοχή, που διατηρεί τα φορτία της από το θετικό πόλο της πηγής. Αυτή η διαδικασία διάχυσης –



αντικατάστασης φορέων, δημιουργεί ροή ρεύματος στο κύκλωμα ημιαγωγού – εξωτερικής πόλωσης.

Στην περίπτωση ανάστροφης πόλωσης,  $V = V_r$ , της επαφής  $p-n$  η περιοχή απογύμνωσης δέχεται μια πτώση τάσης, που προστίθεται στο ενσωματωμένο δυναμικό  $V_0$  με αποτέλεσμα την αύξηση του φράγματος δυναμικού σε  $e(V_0+V_r)$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.8γ. Σ' αυτή την περίπτωση, στο κύκλωμα ρέει ένα μικρό ανάστροφο ρεύμα λόγω θερμικών διεργασιών [4].



Εικόνα 1.8 Ενεργειακά διαγράμματα επαφής  $p-n$  (α) ανοιχτού κυκλώματος, (β) ορθής πόλωσης και (γ) ανάστροφης πόλωσης

## 1.8 Δίοδος Schottky

Η δίοδος Schottky είναι ειδικής χρήσης, χρησιμοποιεί στη μια πλευρά της επαφής ένα μέταλλο όπως ο χρυσός, ο άργυρος ή ο λευκόχρυσος. Στην άλλη πλευρά της επαφής έχει εμπλουτισμένο πυρίτιο (συνήθως  $n$  – τύπου). Όταν η δίοδος Schottky δεν είναι πολωμένη, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της  $n$  περιοχής βρίσκονται σε μικρότερες τροχιές (σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα) από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του μεταλλικού τμήματος. Η διαφορά στη στάθμη των ενεργειακών επιπέδων λέγεται φράγμα Schottky.

Όταν η δίοδος Schottky είναι ορθά πολωμένη, ελεύθερα ηλεκτρόνια της περιοχής  $n$  μπορούν να αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να κινηθούν σε ανώτερες τροχιές. Έτσι ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να φθάσουν στην επαφή και να εισέλθουν στο μέταλλο προκαλώντας έτσι μεγάλο ορθό ρεύμα. Επειδή το μέταλλο δεν έχει φορείς μειονότητας, δεν προκαλείται συσσώρευση φορτίων και ο ανάστροφος χρόνος αποκατάστασης είναι σχεδόν μηδέν.

Η δίοδος Schottky βρίσκει σημαντική εφαρμογή στους ψηφιακούς υπολογιστές. Η ταχύτητα των υπολογιστών εξαρτάται από το πόσο γρήγορα μεταβαίνουν οι δίοδοι τους και αλλά στοιχεία τους από την κατάσταση αγωγιμότητας στην κατάσταση αποκοπής [5].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

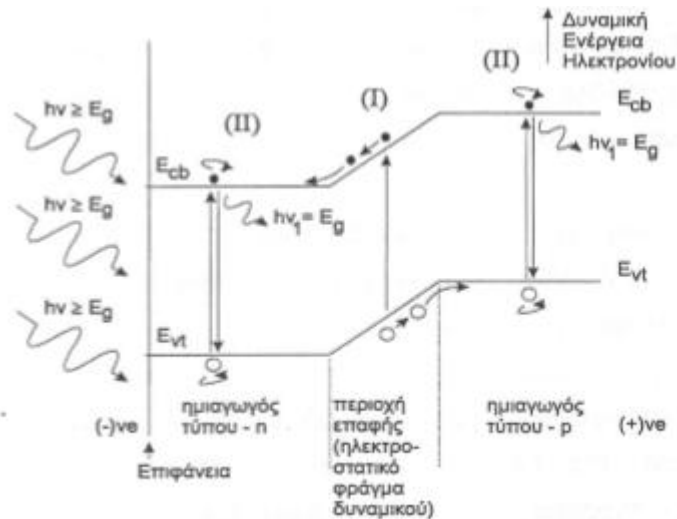
### ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

#### 2.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα ηλιακά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή του φωτός (που αποτελεί μία μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας) σε ηλεκτρική ενέργεια. Κατασκευάζονται από ημιαγώγιμα υλικά τα οποία μπορεί να είναι είτε μονοκρυσταλλικά, είτε πολυκρυσταλλικά, είτε άμορφα. Ανεξάρτητα από τη κρυσταλλική τους δομή, όλα τα ηλιακά στοιχεία εμπεριέχουν μία δίοδο ημιαγωγού κοντά στην επιφάνεια τους. Συνήθως η δίοδος αυτή παρέχεται από την επαφή ενός στρώματος τύπου- $n$  με ένα στρώμα τύπου- $p$  (δίοδος επαφής  $p-n$ ), ή ακόμη και από την επαφή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός κατάλληλα επιλεγόμενου μετάλλου (δίοδος Schottky).

Πέρα από τη μορφή της εμπεριεχόμενης διόδου, τα ηλιακά στοιχεία βασίζονται στη λειτουργία τους στη δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό το φράγμα δυναμικού βρίσκεται κατανεμημένο σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται από την πλευρά από την οποία προσπίπτει το φως. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων, δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας και μία οπή στη ζώνη σθένους. Η αναγκαιότητα ύπαρξης του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού πηγάζει από την απαίτηση για διαχωρισμό των θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου και την συγκέντρωσή τους πάνω στις δύο όψεις του ηλιακού στοιχείου, δηλαδή την φωτιζόμενη και την πίσω όψη τους. Συγκεκριμένα, επειδή μερικά από τα ζεύγη των φορέων αυτών δημιουργούνται μέσα ή/και δίπλα από τη περιοχή του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού διαχωρίζονται προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν την δυναμική τους ενέργεια.

Για παράδειγμα, σε μια δίοδο  $p-n$  τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου  $n$  και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου  $p$ , με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται φορτία στις δύο αντικρινές επιφάνειες και να δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων του ηλιακού στοιχείου, για όσο διάστημα υπάρχει η οπτική διέγερση (Διάγραμμα 2.1). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο.



**Διάγραμμα 2.1** Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια

Στην περιοχή (I), το δημιουργούμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής διαχωρίζεται από το ηλεκτροστατικό πεδίο. Στο διάγραμμα, τα ηλεκτρόνια (σφαίρες) κυλούν πάνω στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και μεταφέρονται στην περιοχή τύπου-*n*. Κατ' αναλογία, οι οπές (φυσάλιδες) ολισθαίνουν μόλις κάτω από την κορυφή της ζώνης σθένους και μεταφέρονται προς την περιοχή τύπου-*p* για να ελαχιστοποιήσουν τη δυναμική τους ενέργεια.

Στις περιοχές (II), δεν διαχωρίζονται χωρικά οι παραγόμενοι φορείς οπότε, αφού ζήσουν τον χρόνο ζωής τους, επανασυνδέονται και χάνονται εκπέμποντας ένα φωτόνιο ενεργείας  $E = h\nu = E_g$  [6].

## 2.2 Φωτόρευμα

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται κατάλληλη ακτινοβολία δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρευμα  $I_\phi$ . Το ρεύμα αυτό είναι ανάλογο με τα απορροφούμενα από το στοιχείο φωτόνια και υπό βασικές προϋποθέσεις η πυκνότητά του δίνεται από την παρακάτω σχέση [7]:

$$I_\phi = e \cdot g \cdot (L_n + L_p) \quad (\text{Εξ 2.1})$$

Όπου:

$e$ : το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου

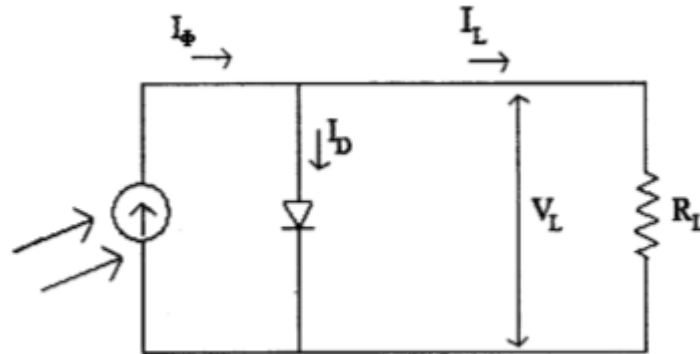
$g$ : ο ρυθμός δημιουργίας φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας

$L_n$ : το μέσο μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων

$L_p$ : το μέσο μήκος διάχυσης των οπών

## 2.3 Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Με στόχο την εκτίμηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και της λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αποτελείται από μια πηγή ρεύματος που ελέγχεται από μια δίοδο και περιγράφεται από το Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Απλοποιημένο κυκλωματικό διάγραμμα φωτοβολταϊκού στοιχείου

Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, θα αποκατασταθεί η ισορροπία, όταν η τάση που θα αναπτυχθεί ανάμεσα στις 2 όψεις του στοιχείου θα δημιουργεί ένα αντίθετο ρεύμα που θα αντισταθμίζει το φωτόρευμα. Δηλαδή θα ισχύει η σχέση:

$$I_{\phi} = I_0 [ \exp ( eV / \gamma kT ) - 1 ] \quad (\text{Εξ 2.2})$$

Όπου:

$e$ : στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου

$k$ : η σταθερά του Boltzmann

$T$ : η απόλυτη θερμοκρασία

$\gamma$ : συντελεστής που παίρνει τιμές μεταξύ 1 και 2 ανάλογα με τη δίοδο

$I_0$ : ανάστροφο ρεύμα κόρου

Το πηλίκο  $kT/e$  είναι γνωστό και ως  $V_t$ , που ονομάζεται θερμική τάση και εξαρτάται από την θερμοκρασία. Το  $I_0$  είναι συνήθως μικρότερο από  $1 \mu\text{A}$  ενώ το ρεύμα ορθής πόλωσης είναι πολύ μεγαλύτερο της τάξης των  $\text{mA}$ .

Από τη σχέση αυτή βρίσκουμε ότι η τιμή της τάσης ανοιχτοκύκλωσης του στοιχείου  $V_{oc}$  θα είναι:

$$V_{oc} = ( \gamma kT / e ) \cdot \ln[ (I_{\phi} / I_0) - 1 ] \quad (\text{Εξ 2.3})$$

Κατά τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων, η τιμή του  $I_{\phi}$  είναι πολύ μεγαλύτερη από το  $I_0$  και επομένως η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί στη σχέση:

$$V_{oc} = ( \gamma kT / e ) \cdot \ln (I_{\phi} / I_0) \quad (\text{Εξ 2.4})$$

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

Στην άλλη ακραία περίπτωση, δηλαδή σε συνθήκες βραχυκύκλωσης ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου το ρεύμα  $I_{sc}$  θα ισούται με το παραγόμενο φωτόρευμα:

$$I_{sc} = I_{\phi} \quad (\text{Εξ 2.5})$$

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

$$I_L = I_{\phi} - I_0 [ \exp ( e I_L R_L / \gamma kT ) - 1 ] \quad (\text{Εξ 2.6})$$

Προφανώς θα υπάρχει κάποια τιμή της αντίστασης (δηλαδή του φορτίου του κυκλώματος) για την οποία η ισχύς που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο θα γίνεται μέγιστη. Στις συνθήκες αυτές, θα αντιστοιχεί μια τάση  $V_m$ , η οποία δίνεται από τη λύση της εξίσωσης:

$$(I_{\phi} / I_0) + 1 = [ 1 + ( e V_m / \gamma kT ) ] \exp( e V_m / \gamma kT ) \quad (\text{Εξ 2.7})$$

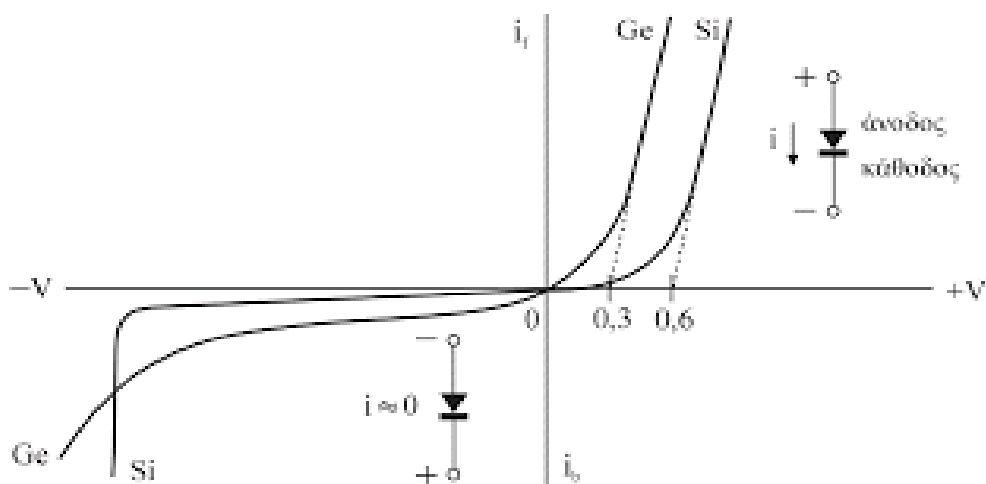
Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος  $P_m = V_m \cdot I_m$  προς το γινόμενο της έντασης βραχυκυκλώματος και της τάσης ανοιχτοκύκλωσης  $I_{sc} \cdot V_{oc}$  ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης. Δηλαδή:

$$FF = I_m \cdot V_m / I_{sc} \cdot V_{oc} \quad (\text{Εξ 2.8})$$

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

$$\eta = P_m / H \cdot A = I_m \cdot V_m / H \cdot A = FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc} / H \cdot A \quad (\text{Εξ 2.9})$$

Όπου  $H$  είναι η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, εμβαδού  $A$ . Όπως βλέπουμε, για την πραγματοποίηση αυξημένων αποδόσεων, επιδιώκεται οι τιμές των  $FF$ ,  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες [8].



Διάγραμμα 2.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες ( $I-V$ ) Si και Ge





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

#### 3.1 Γενικά

Τα διάφορα γαλβανικά στοιχεία λειτουργούν με οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που είναι αυθόρμητες και οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι αντίστροφες όμως αντιδράσεις, σε κάθε περίπτωση, δεν είναι αυθόρμητες και γίνονται με παροχή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η διεργασία, κατά την οποία χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Η διέλευση, όμως, του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα ενός σώματος προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλων ευκίνητων φορέων. Τέτοιοι φορείς είναι τα ελεύθερα ιόντα στο υδατικό διάλυμα ή το τήγμα ενός ηλεκτρολύτη. Με άλλα λόγια:

«Ηλεκτρόλυση είναι η διεργασία με την οποία μια μη αυθόρμητη αντίδραση υποχρεώνεται να λάβει χώρα ως αποτέλεσμα της διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το τήγμα ή το υδατικό διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη» [9].

#### *Ηλεκτρολυτικά στοιχεία*

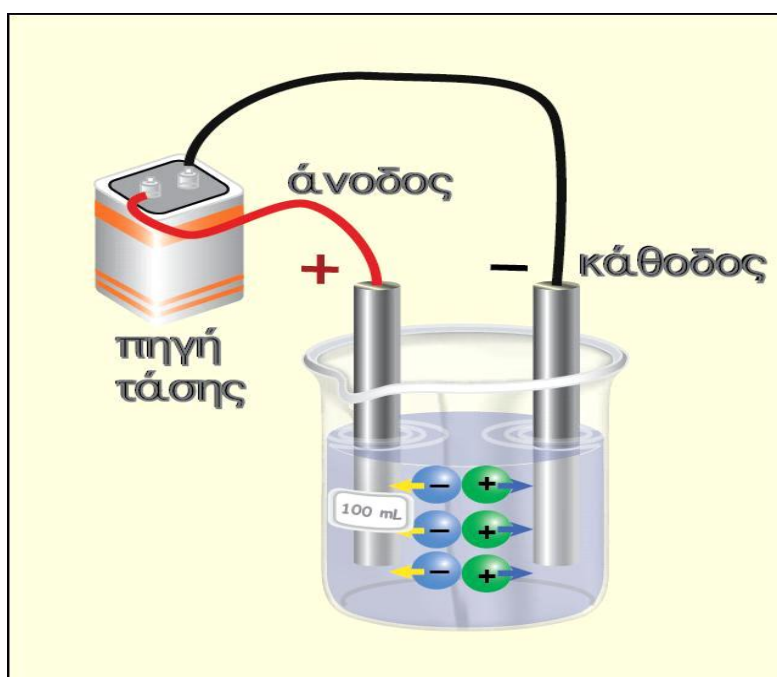
Η ηλεκτρόλυση γίνεται μέσα σε ειδικές συσκευές, που ονομάζονται ηλεκτρολυτικά στοιχεία και, συνήθως, αποτελούνται από:

- ένα δοχείο που περιέχει έναν ηλεκτρολύτη σε κατάσταση τήξης ή σε υδατικό διάλυμα
- μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος
- δύο ηλεκτρόδια που συνδέονται με αυτή.

Για να γίνει ηλεκτρόλυση, πρέπει η τάση της πηγής να είναι κατά ένα ορισμένο ποσό μεγαλύτερη από αυτήν που παρέχει ένα γαλβανικό στοιχείο το οποίο λειτουργεί με την αντίστροφη (αυθόρμητη) αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια, που μπορεί να είναι ράβδοι ή επιφάνειες, αφενός συνδέονται με τους πόλους της πηγής και αφετέρου βρίσκονται σε επαφή με το τήγμα ή το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο το οποίο συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής αποτελεί την κάθοδο του ηλεκτρολυτικού στοιχείου, ενώ εκείνο που συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής αποτελεί την άνοδο. Γενικά, είναι επιθυμητό τα ηλεκτρόδια να είναι αδρανή, δηλαδή να μην αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη ή τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης. Ως αδρανή ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια από γραφίτη ή λευκόχρυσο.

### Λειτουργία των ηλεκτρολυτικών στοιχείων

Κατά τη λειτουργία ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται από τον αρνητικό πόλο της πηγής προς την κάθοδο του στοιχείου. Έτσι, η κάθοδος εμφανίζει περίσσεια ηλεκτρονίων και ασκεί έλξη στα κατιόντα του ηλεκτρολύτη που βρίσκονται γύρω από αυτή. Τα κατιόντα αυτά κινούνται προς την κάθοδο, όπου και εκφορτίζονται προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί μία κλίση συγκέντρωσης γύρω από το ηλεκτρόδιο, οπότε νέα κατιόντα έρχονται με διάχυση στην περιοχή, τα οποία με τη σειρά τους έλκονται, οδεύουν προς την κάθοδο και εκφορτίζονται, κ.ο.κ.



Εικόνα 3.1 Απεικόνιση της ανόδου, της καθόδου καθώς και μιας πηγής τάσης

Σε αντίθεση με την κάθοδο, η άνοδος παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων και έλκει τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη που βρίσκονται γύρω από αυτή. Τα ανιόντα αυτά κινούνται προς την άνοδο, όπου και εκφορτίζονται αποβάλλοντας ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί μία κλίση συγκέντρωσης γύρω από το ηλεκτρόδιο, οπότε νέα ανιόντα έρχονται με διάχυση στην περιοχή, τα οποία με τη σειρά τους έλκονται, οδεύουν προς την άνοδο και εκφορτίζονται, κ.ο.κ. [9].

## Εφαρμογές

Οι κλασικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης αφορούν στην:

- Παραγωγή μετάλλων: Τα πιο δραστικά μέταλλα (αλκάλια, αλκαλικές γαίες και αργίλιο) παράγονται αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση τήγματος των αλογονιδίων ή των υδροξειδίων τους. Αρκετά μάλιστα από αυτά απομονώθηκαν για πρώτη φορά σε καθαρή κατάσταση με την ίδια μέθοδο από τον άγγλο χημικό Sir Humphrey Davy, στις αρχές του 18ου αιώνα.
- Παραγωγή αμετάλλων και χημικών ουσιών, όπως:
  - $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$
  - $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $H_2O_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Cu_2O$ ,  $AsH_3$ ,  $S_2O_8$ ,  $N_2O_5$ ,  $NH_2OH$
  - $ClO_3^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $SnO_3^{2-}$ , κ.ά.
- Μεταλλουργικές διεργασίες: καθαρισμός (ραφινάρισμα) μετάλλων, επιμετάλλωση, αντιδιαβρωτική προστασία (ανοδική και καθοδική προστασία, θυσιαζόμενες άνοδοι).
- Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες: για την αντιστροφή των χημικών δράσεων που γίνονται κατά την εκφόρτιση, ώστε να επανασηματιστούν οι αρχικές ουσίες και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πάλι η μπαταρία.

Σήμερα, η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης εφαρμόζεται επίσης και στη σύνθεση οργανικών ουσιών, στον καθαρισμό και στο διαχωρισμό τους από ηλεκτρολύτες, στην κατεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων, για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από το έδαφος, κ.λ.π.

## 3.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Στοιχείου

Θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Nernst, ώστε να καταλήξουμε σε μια απλοποιημένη θερμοδυναμική περιγραφή της ηλεκτραπόθεσης ημιαγωγών από υδατικά διαλύματα. Έτσι εμβαπτίζοντας ηλεκτρόδιο του μετάλλου  $M$  σε υδατικό διάλυμα ιόντων  $M^{m+}$ , έχουμε:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M}{a_M^{m+}} \quad (\text{Εξ. 3.1})$$

όπου  $E_M$  δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου  $M$

$E_M^0$  πρότυπο δυναμικό

$a_M$  ενεργότητα του  $M$  στο απόθεμα

$a_M^{m+}$  ενεργότητα του  $M$  στον ηλεκτρολύτη.

Η ηλεκτραπόθεση του Μ πραγματοποιείται σε δυναμικά  $E$  αρνητικότερα από την τιμή ισορροπίας  $E_M$ , σε δεδομένες συνθήκες. Η διαφορά  $(E-E_M)$  είναι γνωστή ως πόλωση ή υπέρταση.

### 3.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Στοιχείων

Στην συγκεκριμένη υποενότητα θα αναλυθούν τα δυο σημαντικότερα μοντέλα στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων.

#### *Μελέτη κατά Brenner*

Για να επιτευχθεί συναπόθεση στοιχείων Μ, Ν θα πρέπει σε κάποιο υπόστρωμα ο ηλεκτρολύτης να περιέχει ιόντα  $M^{+m}$ , ιόντα  $N^{+n}$  και να τηρείται η συνθήκη:

$$E' = E_M + \eta_M = E_N + \eta_N \quad (\text{Εξ. 3.2})$$

όπου  $E'$  το δυναμικό στην κάθοδο-υπόστρωμα.

Συνδυάζοντας την εξίσωση Nernst η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$E_M^0 + \left(\frac{RT}{mF}\right) \ln \left[ \frac{\alpha_{M^{m+}}}{\alpha_M} \right] + \eta_M = E_N^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[ \frac{\alpha_{N^{n+}}}{\alpha_N} \right] + \eta_N \quad (\text{Εξ. 3.3})$$

όπου  $E_M^0, E_N^0$  τα αντίστοιχα κανονικά δυναμικά των Μ, Ν

$n_M, n_N$  οι υπερτάσεις των Μ, Ν, αντίστοιχα

$\alpha_M, \alpha_N$  οι ενεργότητες των στοιχείων Μ και Ν στη στερεά φάση του μίγματος πάνω στο υπόστρωμα.

Για να γίνει επομένως η συναπόθεση των δυο στοιχείων θα πρέπει το δυναμικό που εφαρμόζουμε στην κάθοδο-ηλεκτρολύτη να είναι αρνητικότερο από το κανονικό δυναμικό του στοιχείου που ανάγεται περισσότερο. Κατ' αυτόν τον τρόπο, όσο πιο απομακρυσμένο είναι το δυναμικό  $E$  στην κάθοδο τόσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός απόθεσης του κάθε στοιχείου και κατά συνέπεια πιο μεγάλη η πυκνότητα ρεύματος [10].

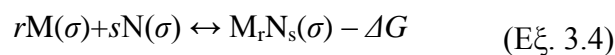
#### *Μελέτη κατά Kröger*

Το 1978, ο F. A. Kröger, πρότεινε το ομώνυμο μοντέλο για να περιγράψει την μεταβολή των δυναμικών των στοιχείων που συμμετέχουν στην συναπόθεση. Το μοντέλο δέχεται ότι οι ρυθμοί απόθεσης των στοιχείων στη διεπιφάνεια

υποστρώματος/ηλεκτρολύτη θεωρούνται ίσοι και επίσης δεν λαμβάνεται υπόψη η αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η συναπόθεση των επιμέρους στοιχείων, έστω τα Μ και Ν, θα συμβεί στην κάθοδο της διάταξης, όταν εφαρμόσουμε στην κάθοδο δυναμικό ίσο με το άθροισμα του δυναμικού πόλωσης και ενός παραμένουτος δυναμικού.

Το παραμένον δυναμικό καλείται οιονεί-παραμένον δυναμικό  $QPR$  και ορίζεται ως το δυναμικό απόθεσης κατά το οποίο οι ενεργότητες των ιόντων στον ηλεκτρολύτη να είναι ίσες με αυτές που παρουσιάζονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη. Εξαρτάται προφανώς από τα δυναμικά ισορροπίας των επιμέρους στοιχείων ( $E_M, E_N$ ), την αλληλεπίδραση τους στην κάθοδο κατά την συναπόθεση, τις ενεργότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη καθώς και από την σχετική ισχύ των ρευμάτων ανταλλαγής των στοιχείων στο απόθεμα.

Ας δούμε τώρα τι συμβαίνει στην διεπιφάνεια αποθέματος/ηλεκτρολύτη κατά την ισορροπία, σύμφωνα με το μοντέλο. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο υπόστρωμα είναι:



όπου  $\Delta G$  είναι η διαφορά στην ενέργεια Gibbs.

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι:

$$K = \frac{a_{M_rN_s}}{a_M^r a_N^s} \quad (\text{Εξ. 3.5})$$

Και δεχόμενοι ότι ο παρανομαστής είναι περίπου ίσος με την μονάδα, καταλήγουμε στην παρακάτω εξίσωση:

$$a_M^r a_N^s = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{Εξ. 3.6})$$

Υστερα εξετάζουμε τις δυο ακραίες περιπτώσεις που μπορεί να υπάρξουν κατά τη συναπόθεση, οι οποίες αναλύονται παρακάτω:

Περίπτωση 1<sup>η</sup> (απόθεμα σύστασης  $M_rN_s/M$ )

$$\begin{aligned} a_{M,N} &= 1 \\ a_M &= 1 \\ a_N &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{sRT}\right) \end{aligned} \quad (\text{Εξ. 3.7})$$

Περίπτωση 2<sup>η</sup> (απόθεμα σύστασης  $M_rN_s/N$ )

$$\begin{aligned} a_{M,N_i} &= 1 \\ a_N &= 1 \\ a_M &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{rRT}\right) \end{aligned} \quad (\text{Εξ. 3.8})$$

Τα δυναμικά ισορροπίας των δυο στοιχείων M, N δίνονται από την εξίσωση Nernst αντίστοιχα:

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad (\text{Εξ. 3.9})$$

$$E_N = E_N^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} \quad (\text{Εξ. 3.10})$$

Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων βρίσκουμε ότι οι μέγιστες μεταβολές  $QPR$  για κάθε στοιχείο θα δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF} \quad (\text{Εξ. 3.11})$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF} \quad (\text{Εξ. 3.12})$$

Επειδή  $\Delta G < 0$ , οι μετατοπίσεις των δυναμικών ισορροπίας του κάθε στοιχείου είναι προς θετικότερα δυναμικά. Από τη μετατόπιση αυτή θα ευνοηθεί το λιγότερο ευγενές στοιχείο (θεωρείται ως πιο ευγενές στοιχείο το N σε σχέση με το M διότι έτσι γίνεται πιο εύκολη η αναγωγή του).

Με βάση το μοντέλο Kröger, για την ένωση που αποτίθεται στην κάθοδο και η οποία έχει κάποια συγκεκριμένη σύσταση, θα πρέπει να ισχύει:

$$E_M = E_N = E_{MN} = QRP \quad (\text{Εξ. 3.13})$$

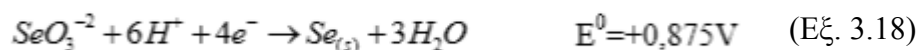
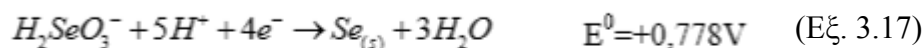
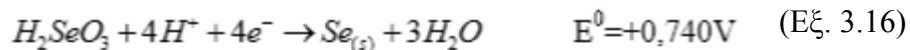
και επομένως πρέπει να γίνεται ο συσχετισμός των ενεργοτήτων  $a_M^{m+}$  και  $a_N^{n+}$  στη διεπιφάνεια υποστρώματος – ηλεκτρολύτη, ώστε να μπορούμε να γνωρίζουμε το βαθμό συνεισφοράς τους στο ρεύμα ανταλλαγής και κατ' επέκταση τη γνώση του είδους των ιόντων που καθορίζει το δυναμικό της απόθεσης [11].

### 3.4 Σελήνιο (Se), Κάδμιο (Cd) και Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe)

Το σελήνιο (λατινικά: selenium) είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Se και ατομικό αριθμό 34, ατομικό βάρος 78.96 με σημείο τήξης 217 °C. Είναι ένα αμέταλλο με ιδιότητες που είναι ενδιάμεσες μεταξύ των διπλανών χαλκογόνων στο περιοδικό σύστημα στοιχείων, δηλαδή ενδιάμεσες με τις αντίστοιχες του θείου και τελλουρίου. Έχει εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα και συναντάται σε τέσσερις αλλομορφές: τριγωνικό σελήνιο (Se<sub>3</sub>), μονοκλινές σελήνιο (Se<sub>8</sub>), ρομβοεδρικό σελήνιο (Se<sub>6</sub>) και άμορφο σελήνιο (*a*-Se). Αντίστοιχα το κάδμιο είναι χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα, με σύμβολο Cd και ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112.41 με σημείο τήξης 320 °C περίπου. Η κρυσταλλική του δομή είναι διαταραγμένο εξάγωνο και οι κυριότερες ενώσεις του είναι: οξειδίο του καδμίου (CdO), θειούχο κάδμιο (CdS), χλωριούχο κάδμιο (CdCl<sub>2</sub>), βρωμιούχο κάδμιο (CdBr<sub>2</sub>), θειικό κάδμιο (CdSO<sub>4</sub>) και σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) [12],[13].

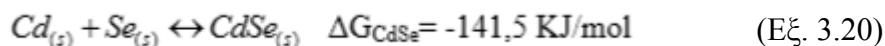
Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe) κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική μορφή του βουρτσιτή αλλά και τη μετασταθή κυβική δομή του σφαλερίτη. Όσον αφορά τη στοιχειώδη κυψελίδα του CdSe αποτελείται από 4 άτομα Cd και 4 Se, οι παράμετροι του πλέγματος είναι  $a=4.29 \text{ \AA}$  και  $c=7.00 \text{ \AA}$  ενώ η μετασταθής κυβική δομή του σφαλερίτη έχει παράμετρο πλέγματος  $a=6.04 \text{ \AA}$ . Τέλος αναφέρεται ότι η πυκνότητα του εξαγωνικού CdSe είναι  $5.81 \text{ g/cm}^3$  και το ενεργειακό του διάκενο έχει τιμή  $1.7 \text{ eV}$  [14].

Η καθόδικη απόθεση CdSe στηρίζεται στην ταυτόχρονη ανάγωση μιας ένωσης του Se και των ιόντων καδμίου  $\text{Cd}^{+2}$  σε τέτοιες συνθήκες που να συναποτίθονται και τα δύο μαζί. Επομένως από βιβλιογραφικά δεδομένα προκύπτει ότι η περιοχή συναπόθεσης βρίσκεται περίπου μεταξύ  $-0.9 \text{ V}$  και  $-1.1 \text{ V}$ . Προσθέτοντας  $\text{CdSO}_4$  και  $\text{SeO}_2$  σε διάλυμα προκύπτουν οι παρακάτω αντιδράσεις (το οξειδίο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει τη μορφή σεληνιόδους οξέως, το οποίο με τη σειρά του δίσταται):





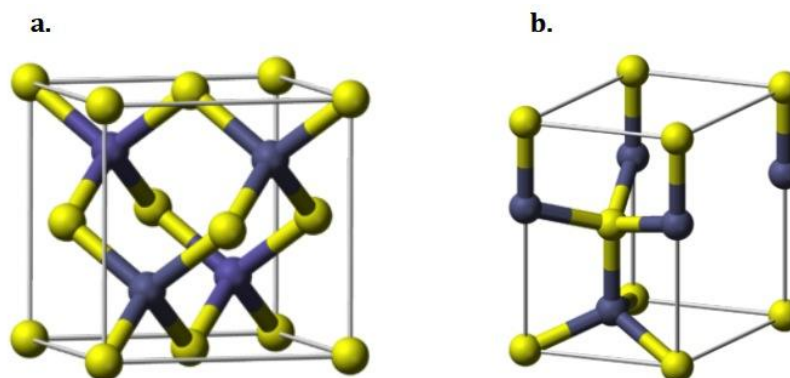
Η δράση αναγωγής του  $H^+$  αγνοείται διότι δεν ευνοείται κινητικά σε σχέση με τις λοιπές αντιδράσεις. Επίσης λαμβάνει χώρα η αυθόρμητη, μη ηλεκτρολυτική δράση του σχηματισμού του εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου ( $CdSe$ ):



Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δυο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του  $Cd$  και του  $Se$ . Έτσι το κάδμιο συναποτίθεται με το σελήνιο σε δυναμικά θετικότερα από ότι αναμένεται με βάση τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας [15].

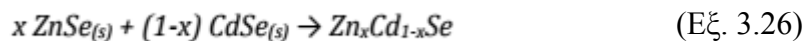
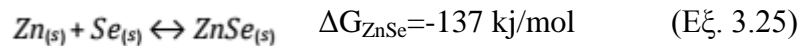
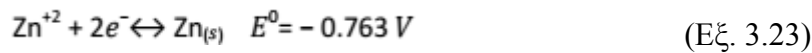
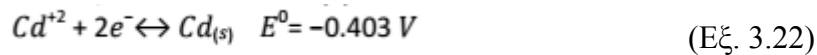
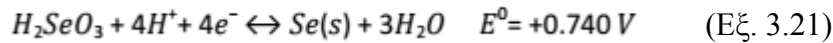
### 3.5 Ψευδάργυρος ( $Zn$ ) και $Zn_xCd_{1-x}Se$

Το χημικό στοιχείο ψευδάργυρος (*Zincum*) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65.38. Έχει θερμοκρασία τήξης  $419.58 \text{ }^\circ\text{C}$  και θερμοκρασία βρασμού  $907 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου. Πέντε ισότοπα ψευδάργυρου εμφανίζονται στη φύση. Το  $^{64}Zn$  είναι το αφθονότερο (με ποσοστό ύπαρξης στη φύση 48.63%). Αυτό το ισότοπο έχει τόσο μακροχρόνια ημιζωή ( $4.3 \times 10^{16}$  χρόνια), που η αστάθειά του μπορεί να αγνοηθεί. Ομοίως, το  $^{70}Zn$  (0.6%), με ημιζωή  $1.3 \times 10^{16}$  χρόνια, δεν θεωρείται συνήθως ραδιενεργό ισότοπο. Τα άλλα ισότοπα που βρίσκονται στη φύση είναι  $^{66}Zn$  (28%),  $^{67}Zn$  (4%) και  $^{68}Zn$  (19%) [16]. Η δομή του πλέγματος του  $CdSe$  και του  $ZnSe$  μπορεί να βρίσκεται είτε σε κυβική (σφαλερίτη) είτε σε εξαγωνική (βουρτσιτή) μορφή (Εικόνα 3.2). Βρέθηκε ότι τα δείγματα των  $Zn-Cd-Se$  είναι σε μορφή σφαλερίτη για υποκατάσταση μεγαλύτερη του 70% του καδμίου, ενώ εμφανίζονται σε μορφή βουρτσιτή για υποκατάσταση κάτω του 60%. Για τιμές υποκατάστασης από 60% έως 70% η δομή του πλέγματος είναι υπό έρευνα [30].



Εικόνα 3.2 α. μορφή σφαλερίτη και β. μορφή βουρτσιτή

Για την παρασκευή τριμερούς στερεού διαλύματος Zn-Cd-Se εφαρμόζεται δυναμικό -1.1V έως -1.4V σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα. Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε επιλέχθηκε δυναμικό -1.1V, έτσι ώστε να αποφευχθεί τόσο ο σχηματισμός στοιχειακού καδμίου, όσο και να περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό ο στοιχειακός ψευδάργυρος σε μεγαλύτερα δυναμικά. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο σχήμα που περιέχει την ταυτόχρονη αναγωγή Se(IV), Cd(II) και Zn(II) προς σχηματισμό του  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , σε όξινα διαλύματα, όπου το οξείδιο του σεληνίου θεωρείται ότι έχει τη μορφή σεληνιώδους οξέος [38], [39]:



### 3.6 Υβριδικοί Ημιαγωγοί

Οι υβριδικοί ημιαγωγοί είναι ο συνδυασμός οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε μια δομή, έχοντας ευρεία εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Ουσιαστικά οι οργανικές ενώσεις, στην πλειονότητά τους, λειτουργούν σαν δότες ή δέκτες όπως αντίστοιχα και οι ανόργανες ενώσεις, δημιουργώντας ένα συνδυασμό που σαν στόχο έχει την τροποποίηση των χαρακτηριστικών των ανόργανων ημιαγωγών. Η ενσωμάτωση μιας οργανικής ένωσης σε ανόργανο ημιαγωγό μπορεί να γίνει είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο και μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικά τροποποιημένες φυσικοχημικές ιδιότητες και λειτουργικότητα στο τελικό σύστημα.

Ουσιαστικά υπάρχουν δυο τρόποι για την επίτευξη υβριδικών συστημάτων με βάση τους ανόργανους ημιαγωγούς που αποτίθενται ηλεκτροχημικά [31].

#### 1. Μέσω ηλεκτροχημικής συναπόθεσης

Στην ηλεκτροχημική συναπόθεση ουσιαστικά γίνεται ταυτόχρονη απόθεση, σε ηλεκτρολυτικό λουτρό το οποίο περιέχει, τόσο τα χημικά είδη για την δημιουργία του ανόργανου ημιαγωγού, όσο και μια ευδιάλυτη οργανική ένωση που θα συναποτεθεί ηλεκτρολυτικά. Με αυτόν τον τρόπο η ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος πραγματοποιείται σε ένα βήμα, ενώ είναι ένας τρόπος όπου δίνεται η ευκαιρία με την τροποποίηση είτε της σύστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είτε των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων (pH, θερμοκρασία, κλπ.) να μεταβληθούν εύκολα οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

## **2. Μέσω εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων**

Κατά τη διαδικασία αυτή, αποτίθεται ένα λεπτό στρώμα οργανικής ένωσης στην επιφάνεια λεπτού υμενίου ανόργανου ημιαγωγού, που έχει αποθεθεί ηλεκτροχημικά. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας διαδικασίας που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, το spin coating. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την ενστάλαξη του επιθυμητού οργανικού διαλύματος σε πτητικό διαλύτη στην επιφάνεια περιστρεφόμενου υποστρώματος, με στόχο την ομοιογενή απόθεση του υμενίου. Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικότερα η διαδικασία: Αρχικά το διάλυμα ενσταλάζεται υπό χαμηλή ή μηδενική ταχύτητα περιστροφής, η οποία όλο και αυξάνεται. Στη συνέχεια η φυγόκεντρος δύναμη αλλά και η επιφανειακή τάση, ωθούν το διάλυμα να ανακατανεμηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι σε υψηλή ταχύτητα περιστροφής ο διαλύτης εξατμίζεται πλήρως, αφήνοντας μόνο τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια δομή δύο στρωμάτων, η οποία μπορεί με ηλεκτροχημική απόθεση ενός ακόμη ανόργανου ημιαγωγού να γίνει δομή τριών στρωμάτων (τύπου ‘sandwich’) [17].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

#### 4.1 Φασματοφωτόμετρο UV-VIS-NIR (Spectrophotometer)

Η φασματομετρία υπεριώδους - ορατού φωτός στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (100-800 nm) από τα μόρια του υλικού. Στην πράξη οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή 400-800 nm (ορατό) και 190-400 nm (εγγύς υπεριώδεις), αφού στην περιοχή 100-190 nm (άπω υπεριώδεις) απορροφάει ο αέρας και οι μετρήσεις θα έπρεπε να γίνουν υπό κενό. Ουσιαστικά αυτό που υπολογίζει ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS-NIR είναι η διαπερατότητα  $T$  και η ανακλαστικότητα  $R$ , τα οποία ορίζονται από τους παρακάτω τύπους:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (\text{Εξ 4.1}) \quad R = \frac{I_2}{I_0} \quad (\text{Εξ 4.2})$$

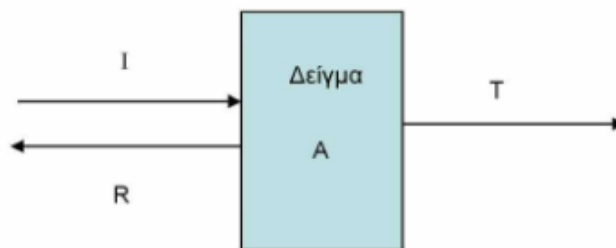
όπου  $I_0$ : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$I_1$ : η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα

$I_2$ : η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα.

Ενώ η συσχέτιση μεταξύ απορροφητικότητας  $A$  και διαπερατότητας δίνεται από τη σχέση:

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (\text{Εξ 4.3})$$



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου

Το οπτικό σύστημα του φασματοφωτόμετρου αποτελείται από τρία κυρίως μέρη:

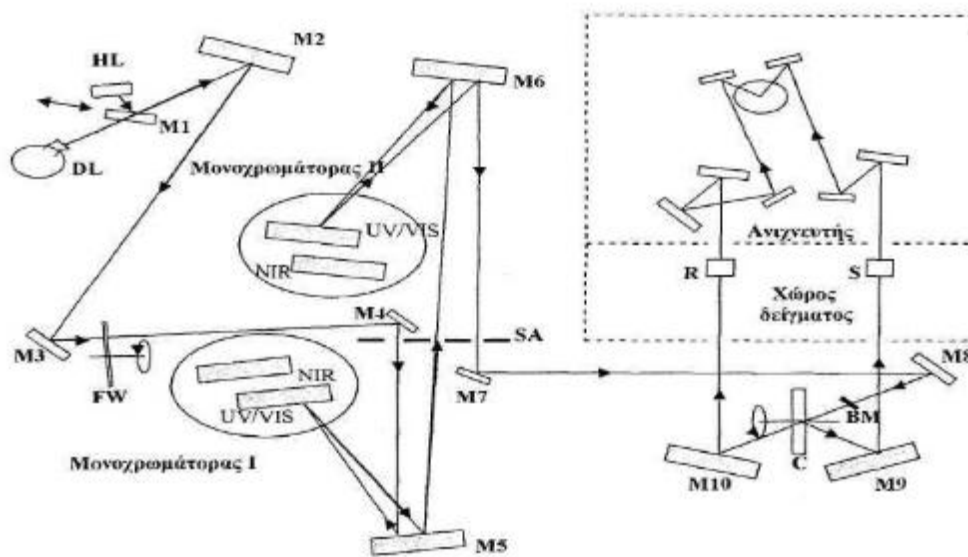
- 1) Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος της ακτινοβολίας
- 2) Τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος
- 3) Το σύστημα ανίχνευσης

Με την εγκατάσταση ενός ειδικού εξαρτήματος στο χώρο του δείγματος, είναι δυνατόν να μετρηθεί η ανακλαστικότητα της επιφάνειας του υμενίου. Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος. Για να καλυφθεί όλο το φάσμα των μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV), χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας μια λάμπα δευτερίου και μια αλογόνου [18],[19].

### *Αρχή λειτουργίας*

Για τη λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, ο καθρέπτης M1 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα αλογόνου στον καθρέπτη M2, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση της ακτινοβολίας από τη λάμπα δευτερίου. Για λειτουργία στο υπεριώδες, ο καθρέπτης M1 μετατοπίζεται κατάλληλα και ο M2 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα δευτερίου. Οι δύο μονοχρωμάτορες της διάταξης αποτελούνται από δύο φράγματα, τα οποία επιλέγονται αυτόματα, με βάση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Πιο αναλυτικά, το κάτοπτρο M1 κινείται έτσι ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της χρησιμοποιούμενης πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες οι οποίοι αποτελούνται από δύο ανακλαστικά φράγματα περίθλασης, ένα για την περιοχή ορατού – υπεριώδους και ένα για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Η περιστροφική θέση του ανακλαστικού φράγματος του πρώτου μονοχρωμάτορα, ανακλά μια συγκεκριμένη περιοχή του αναλυμένου φάσματος πίσω στο κάτοπτρο M5, η οποία και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα II δια μέσω της σχισμής εξόδου – εισόδου. Η περιστροφική θέση του δεύτερου φράγματος είναι συγχρονισμένη με εκείνη του πρώτου. Η τελικά εξερχόμενη δέσμη από την σχισμή εξόδου οδηγείται μέσω των M7 και M8 σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα του οποίου το ένα τρίτο είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στον M9 η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος οδηγεί κομμάτι της δέσμης, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στον M10 και στη συνέχεια στο σύστημα ανίχνευσης. Η σκοτεινή περιοχή δεν στέλνει σήμα και επιτρέπει στον ανιχνευτή να καθορίσει το μηδέν της μέτρησης. Οι δέσμες αναφοράς και δείγματος μέσω ανακλάσεων στα οπτικά του συστήματος ανίχνευσης, οδηγούνται σε φωτοπολλαπλασιαστή για την περιοχή UV-VIS ή σε κατάλληλο ανιχνευτή για την περιοχή NIR και στη συνέχεια αναλύονται στο λογισμικό του συνδεδεμένου με το σύστημα υπολογιστή [18], [20].

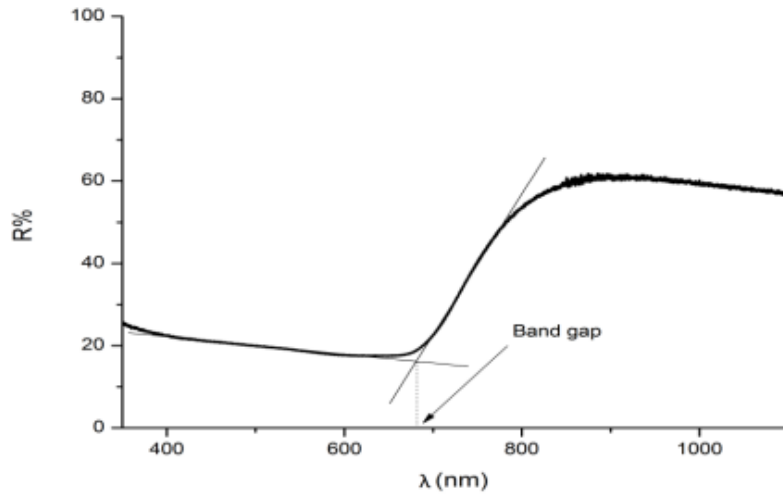


Εικόνα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτόμετρου. Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερίου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος S και του υποστρώματος R

### Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης

Πολλές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου ημιαγωγικών υλικών, με πιο συνηθισμένες εκείνες της φασματοσκοπίας απορρόφησης, φωτοφωταύγειας και ανάκλασης, κάθε μία με τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Άλλες τεχνικές που έχουν επίσης εφαρμοστεί ευρέως σε μετρήσεις ενεργειακού διακένου είναι η ελλεισομετρία, η φωτοακουστική φασματοσκοπία και η μελέτη φωτοαγωγιμότητας. Οι μέθοδοι που αναφέρονται στην φασματοσκοπία ανάκλασης είναι πολύ χρήσιμες σε περιπτώσεις όπου τα υμένια του ημιαγωγού ή/και το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα εμφανίζουν έντονη απορρόφηση.

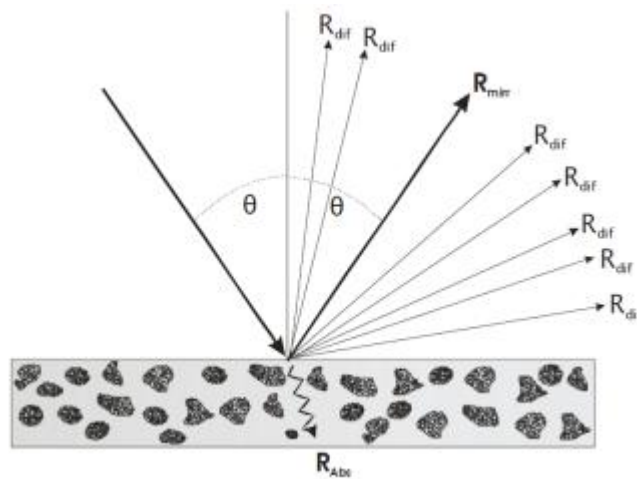
Οι πιο απλές οπτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου εκμεταλλεύονται την απότομη αύξηση της απορρόφησης όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια πλησίον εκείνης του ενεργειακού διακένου, η οποία εκδηλώνεται με ακμή της απορρόφησης ( $Abs\%$ ) ή ελαχιστοποίηση της ανακλαστικότητας ( $Ref\%$ ) εντός της περιοχής UV-Vis κατά τη λήψη του αντίστοιχου φάσματος. Με βάση αυτήν την αρχή είναι δυνατό ο υπολογισμός της τιμής του ενεργειακού διακένου με απλή γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης και χρήση της εξίσωσης 4.4, ως ακολούθως:



Σχήμα 4.2 Υπολογισμός ενεργειακού διακένου με γραφική επεξεργασία φάσματος ανάκλασης

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{max}} \quad (\text{Εξ, 4.4})$$

Πολύ σημαντικό στην περίπτωση αυτή είναι ότι όταν η δέσμη της ακτινοβολίας προσπέσει στον ημιαγωγό ανακλάται, όχι μόνο από την επιφάνειά του, αλλά και από τα εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται μέσα αυτόν αλλά και το υπόστρωμα Ti. Πρόκειται δηλαδή για διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflection, reflectance) η οποία αντιστοιχεί σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχείες και θαμπές επιφάνειες που αποτελούνται από μικρά σωματίδια και όχι κατοπτρική ανάκλαση (specular reflection, reflectivity), η οποία πραγματοποιείται πάνω σε λείες και εντελώς επίπεδες επιφάνειες (που μοιάζουν με καθρέφτη).



Σχήμα 4.3 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας κατά την πρόσπτωση σε αδιαφανές στερεό δείγμα ( $R_{mirr}$  κατοπτρικά ανακλώμενη ακτινοβολία,  $R_{dif}$  διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία,  $R_{abs}$  ακτινοβολία που απορροφάται από το δείγμα)

Η λύση στο πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας δίνεται από την προσθήκη στο φασματομέτρο μίας σφαιρικής πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας, της σφαίρας ολοκλήρωσης (integrating sphere). Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι μια οπτική διάταξη που αποτελείται από μια κοιλότητα της οποίας το εσωτερικό είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένο με ένα υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (π.χ.  $\text{BaSO}_4$ ), εξαιρετικής σημασίας για στερεά δείγματα, κονιορτοποιημένα, αδιαφανή υλικά και υμένια. Διαθέτει μικρές οπές που λειτουργούν ως θύρες εισόδου και εξόδου ούτως ώστε η ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό της, να προσπίπτει στο εξεταζόμενο δείγμα και εν συνεχεία να συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Πιο αναλυτικά, οι ακτίνες φωτός προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού τοιχώματος και ύστερα από πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις διαχέονται ομοιόμορφα στα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας. Η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική, εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το εσωτερικό της, οπότε στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα.

Αντί δείγματος αναφοράς, που να φέρει τα χαρακτηριστικά του πλήρως ανακλαστικού δείγματος, χρησιμοποιείται το υπόστρωμα  $\text{Ti}$ , πάνω στο οποίο αναπτύσσεται το υμένιο. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται η απορρόφηση ακτινοβολίας που οφείλεται σε αυτό, η οποία μπορεί να παρεμποδίζει ή να επικαλύπτει απορροφήσεις που οφείλονται στον ημιαγωγό. Αναφορά και δείγμα τοποθετούνται αντιδιαμετρικά από το “παράθυρο” που εισέρχεται η ακτινοβολία μέσα στη σφαίρα ολοκλήρωσης. Καταγράφεται έτσι ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας του ημιαγωγού ως προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το υπόστρωμα, ως συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$ . Ο λόγος των δύο εντάσεων ακτινοβολίας συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος,  $R$ . Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm [17], [21].



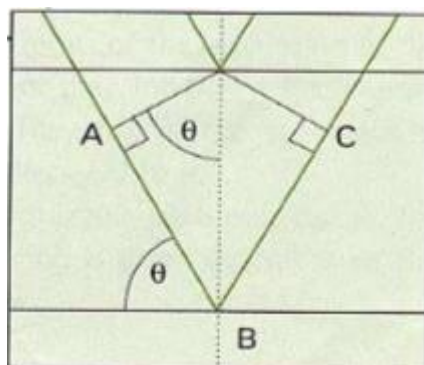
Εικόνα 4.2 Η σφαίρα ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα



## 4.2 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Παραδοσιακά η παραγωγή ακτίνων- X γίνεται μέσα σε ειδικές λυχνίες, όπου ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται απότομα κατά την πρόσπτωσή τους σε μεταλλικό στόχο και εκπέμπονται φωτόνια – ακτίνες X. Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων-X αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα (λευκή ακτινοβολία) που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων γι' αυτό και λέγεται ακτινοβολία πέδησης. Πάνω σε αυτή τη συνιστώσα βρίσκονται γραμμές. Οι γραμμές προέρχονται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε διακριτές στάθμες και σχηματίζουν σειρές που χαρακτηρίζονται με τα γράμματα K, L, M, N, O, P [22].

Στην περίπτωση περίθλασης σε πλέγμα, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή προκύπτει από την προϋπόθεση: η διαφορά οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων-X ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Συνεπώς όπως φαίνεται στην εικόνα 4.3, η διαφορά οπτικού δρόμου ισούται με  $AB+BC=2d\sin\theta$ , όπου με βάση την παραπάνω συνθήκη γράφεται η εξίσωση,  $n\lambda=2d\sin\theta$ .

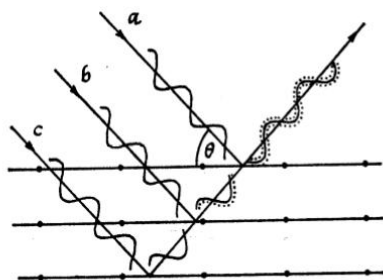


Εικόνα 4.3 Σχηματική αναπαράσταση των AB, BC

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά  $d$ . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση.

## Νόμος Bragg

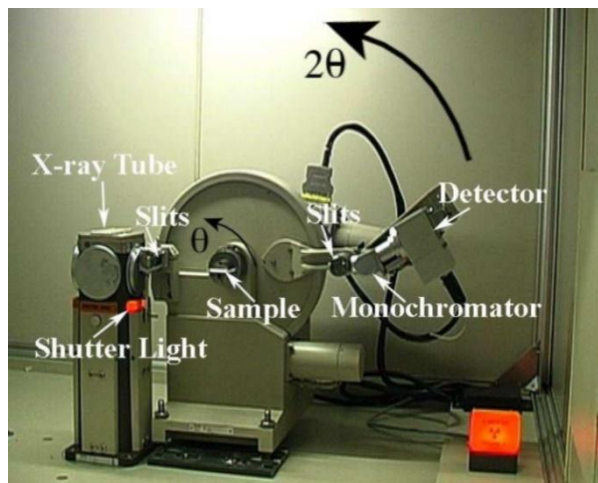
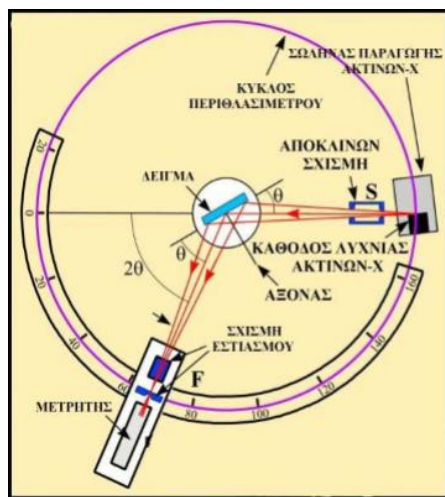
Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες-Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι, αν ακτίνες-Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους.



Σχήμα 4.2 Απεικόνιση της πρόσπτωσης ακτίνων-Χ με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης βασίζεται στην ανάκλαση μιας δέσμης ακτίνων-Χ από διάφορα πλεγματικά επίπεδα που συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης,  $\theta$ . Ένα τυπικό περιθλασίμετρο αποτελείται από τα παρακάτω μέρη [23]:

- 1) Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων-Χ
- 2) Λυχνία ακτίνων-Χ, λεπτής γραμμικής εστίασης
- 3) Γωνιόμετρο δύο κύκλων  $\theta$ ,  $2\theta$  με κοινό άξονα περιστροφής
- 4) Κινητήρα κύκλων
- 5) Μετρητική διάταξη
- 6) Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface)
- 7) Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 4.4-4.5 Διάταξη περιθλασίμετρου

### 4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

#### Γενικά

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγενθύνσεων έως  $1000\times$  και σε διακριτική ικανότητα έως  $0.2 \mu\text{m}$ . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του  $10000\times$ . Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) [24].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

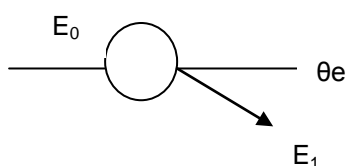
### Αλληλεπιδράσεις δέσμης - δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω τέσσερις παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες:

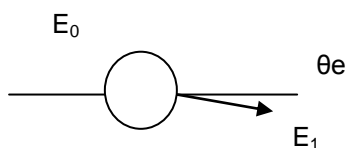
- 1) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- 2) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 4) Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.6 και περιλαμβάνουν:

- 1) Φόρτιση (Charging), συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)
- 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)



- 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)



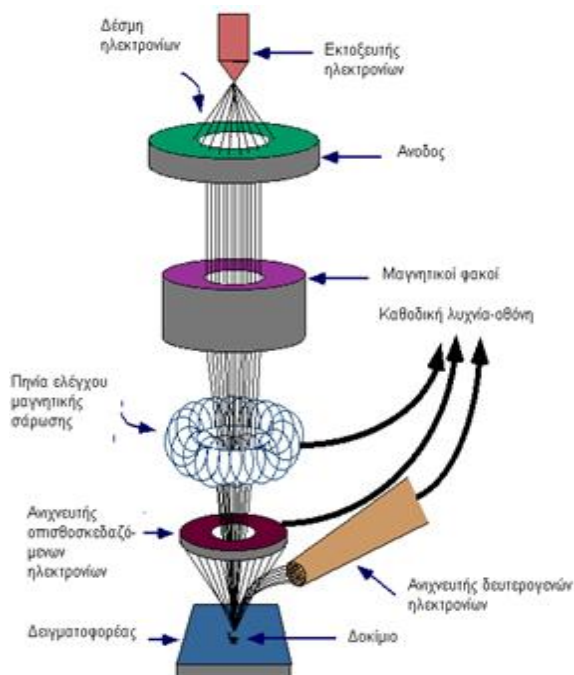
- 4) Θέρμανση του δείγματος.



Εικόνα 4.6 Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος

### Οργανολογία

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



Σχήμα 4.3 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

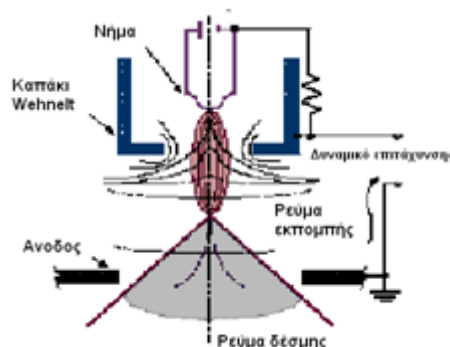
- 1) Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του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

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων [24].

### **Πηγή ηλεκτρονίων**

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.



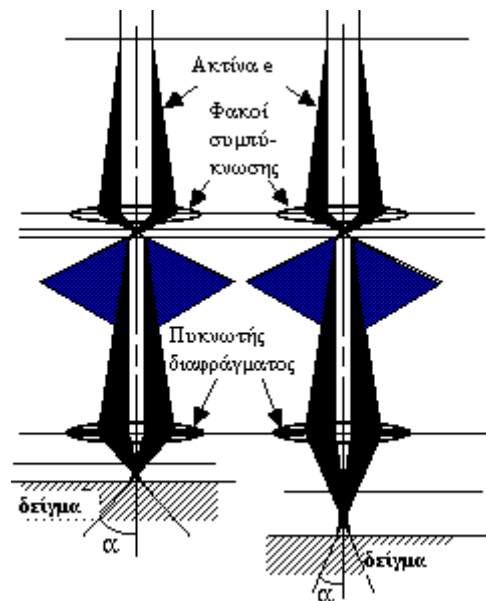
**Σχήμα 4.4** Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100  $\mu$ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο

γίνεται το ρεύμα εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας  $S$  αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης  $\alpha$  ελαττώνεται.



Εικόνα 4.7 Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας

### Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των  $2 \times 10^{-3}$  Pa.

## **Σύστημα πληροφοριών**

Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παραούσιαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSEED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων-X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [24].

## **4.4 Μέτρηση Φωτοβολταϊκής Απόδοσης**

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων του φωτορεύματος καταγράφονται παρακάτω:

- Σύστημα τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt, αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt)
- Ποτενσιοστάτης
- Γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος (50mL)
- Σύστημα εκπομπής φωτεινής ενέργειας
- H/Y

Το γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος χρησιμοποιείται ως φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC), με καπάκι που διαθέτει τρεις οπές κατάλληλων διαστάσεων για τα τρία ηλεκτρόδια. Στο ηλεκτρόδιο εργασίας έχει τοποθετηθεί το δείγμα που θα μετρηθεί, ενώ τα άλλα δυο ηλεκτρόδια, που είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο (Pt) για να αποφεύγεται η πόλωση του αντίθετου ηλεκτροδίου, συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη. Τέλος, ο ποτενσιοστάτης συνδέεται με τον H/Y, από όπου παίρνουμε την καμπύλη ρεύματος – τάσης ( $I-V$ ).

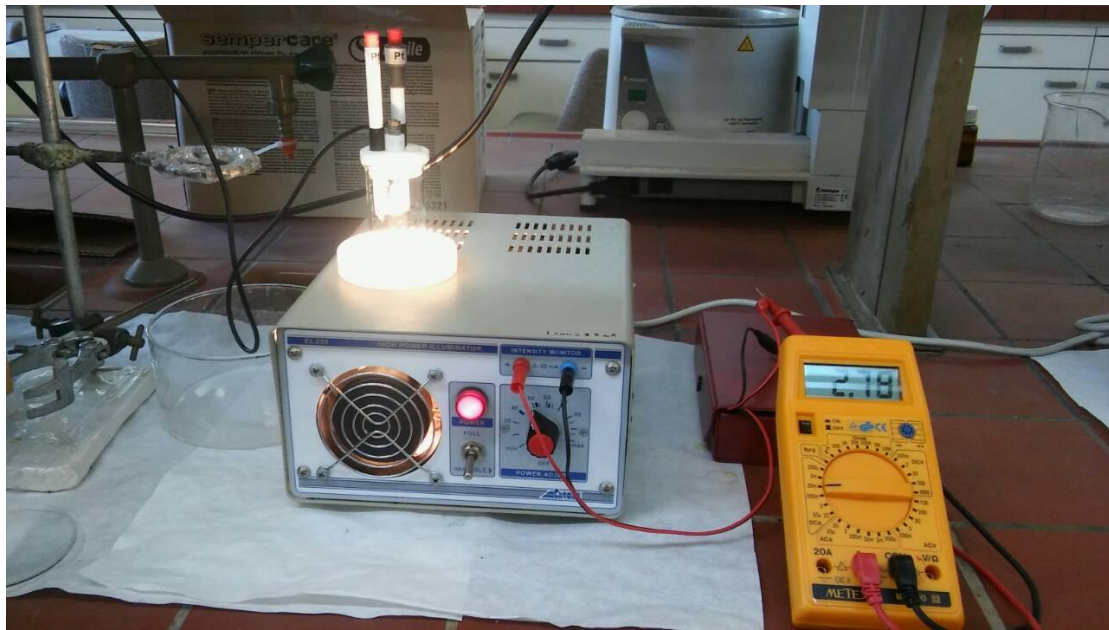
Μέσα στο φωτοηλεκτροχημικό κελί τοποθετούνται περίπου 15mL ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Χρησιμοποιείται λάμπα βολφραμίου και φίλτρο ώστε να επιτευχθεί παρόμοιο οπτικό φάσμα με το ηλιακό, αλλά με μεγάλη ένταση στο υπέρυθρο, και με ένα κάτοπτρο κατευθύνεται η φωτεινή ακτινοβολία στην κάτω βάση του κελιού.

Ως ηλεκτρολύτης στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα πολυθειανιόντων (1M θείου, 1M καυστικού νατρίου και 1M θειούχου νατρίου), το



οποίο επειδή είναι πολύ διαβρωτικό για το απόθεμα, η μέτρηση του φωτορεύματος πραγματοποιήθηκε μετά από τις αντίστοιχες μετρήσεις στο SEM και στο XRD.

Επιπλέον αναφέρεται ότι χρησιμοποιείται ανεμιστήρας, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία στο κελί. Παρόλα αυτά, το καπάκι του κελιού και τα κενά ανάμεσα στις οπές και στα ηλεκτρόδια πρέπει να μονωθούν με Teflon, διότι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας απελευθερώνονται επικίνδυνα θειούχα αέρια [25].



Εικόνα 4.8 Σύστημα προσδιορισμού χαρακτηριστικών παραμέτρων φωτορεύματος

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

##### 5.1 Καθαρισμός Δοκιμίων

Για το καθαρισμό των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα:

- Τροχός λείανσης
- Συσκευή υπερήχων
- Ποτήρια ζέσεως

Αρχικά χρησιμοποιείται ο τροχός, με τη βοήθεια αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) σε μορφή σκόνης, για τη λείανση των δοκιμίων. Στη συνέχεια ακολουθεί ένας καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό, στο λουτρό υπερήχων για 5 mn και ένας δεύτερος καθαρισμός της επιφάνειας των δοκιμίων με βαμβάκι εμποτισμένο με ακετόνη. Ακολουθούν άλλοι 4 καθαρισμοί, ο πρώτος εκ των οποίων γίνεται σε ποτήρι ζέσεως με αιθανόλη (10%), στο λουτρό υπερήχων για 5 mn και οι υπόλοιποι 3 καθαρισμοί σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό, στο λουτρό υπερήχων για 5 mn. Έστερα εμβαπτίζεται το κάθε δοκίμιο σε διάλυμα HF (10%) για 10 δευτερόλεπτα με σκοπό τη διάλυση του επιφανειακού στρώματος οξειδίου. Τέλος, πραγματοποιείται ο τελευταίος καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό, στο λουτρό υπερήχων για 1 mn.

Μετά τον καθαρισμό των δοκιμίων τιτανίου, μονώνεται η παράπλευρη επιφάνειά τους με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό και καθαρίζεται η ελεύθερη επιφάνειά τους που θα χρησιμοποιηθεί για την απόθεση.

Το τιτάνιο (Ti) εμφανίζει αντίσταση στη διάβρωση εξαιτίας του στρώματος οξειδίου που υπάρχει στην επιφάνειά του καθιστώντας την παθητική κατά την έκθεσή της στον αέρα. Είναι χημικά συγγενές με αέρια όπως είναι το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο, γεγονός το οποίο οφείλεται στην υψηλή δραστηριότητα που έχει στην καθαρή του μορφή. Έτσι όταν προσροφώνται τα αέρια αυτά στην επιφάνειά του σχηματίζονται ενώσεις όπου το τιτάνιο συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξείδωσης ( $Ti_2O_3$ , TiN), ενώ όταν εκτεθεί στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της παρουσίας του οξυγόνου οδηγείται σε περαιτέρω οξείδωση (από  $TiO_3$  σε  $TiO_2$ ).

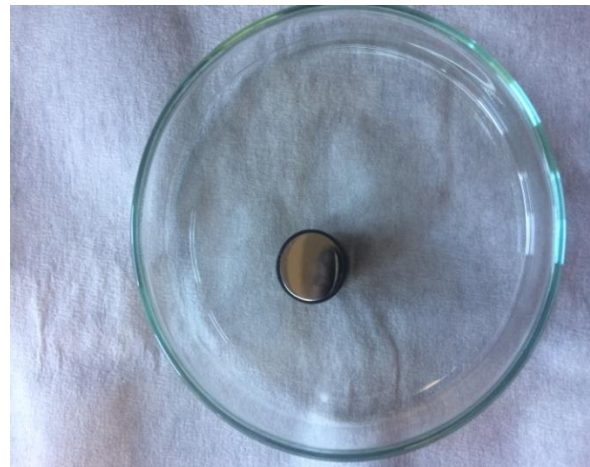
Το πάχος του επιφανειακού στρώματος οξειδίου είναι ανάλογο του θετικού δυναμικού του μετάλλου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Λόγω όμως των διαφορών στο πάχος σε επιμέρους σημεία της επιφάνειας, το δυναμικό δεν είναι και αυτό ομοιογενές. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπ' όψιν το μικροπορώδες του οξειδίου με αποτέλεσμα η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα να γίνεται μέσω των πόρων .

Όταν ένα ηλεκτρόδιο Ti βρίσκεται εμβαπτισμένο σε όξινο περιβάλλον, το δυναμικό εμφανίζεται αντίστοιχα ως αυξανόμενο αρνητικό με συνέπεια την διάλυση του επιφανειακού οξειδίου. Ένα από τα οξέα που εμφανίζει υψηλή δραστηριότητα σε σχέση με το Ti, είναι το υδροφθορικό οξύ (HF) και πιθανότητα αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην δημιουργία ογκωδών συμπλόκων του φθορίου. Στη προκατεργασία των δοκιμίων, το HF επιλέχθηκε ως τελευταίο στάδιο για την διάλυση του επιφανειακού οξειδίου. Χρησιμοποιήθηκε σε διάλυμα συγκέντρωσης 10% κ.ό.

- Ηλεκτρολυτική κυψελίδα



Εικόνα 5.1 Διάλυμα HF 10%



Εικόνα 5.2 Καθαρισμένο δοκίμιο

## 5.2 Πειραματική Διάταξη

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και συσκευές:

- Ηλεκτρόδια
- Ποτενσιοστάτης
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Συσκευή περιστροφής ηλεκτροδίου
- Υδατόλουτρο
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Η/Υ

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είχε 3 ηλεκτρόδια (αναφοράς, εργασίας και αντίθετο ηλεκτρόδιο). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου SSE (Saturated Sulphate Electrode),  $Pt/Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$  το οποίο στην επιθυμητή θερμοκρασία (85 °C) έχει δυναμικό 0.59V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου, ενώ στην θερμοκρασία δωματίου (25 °C) είναι αντίστοιχα 0.64V. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ουσιαστικά είναι το δοκίμιο το οποίο χρησιμοποιείται κάθε φορά συνδεδεμένο στην συσκευή περιστροφής (500 rpm), ενώ το αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος του συστήματος, που αποτελείται από ένα πλέγμα Pt. Η ηλεκτρολυτική διαδικασία της συναπόθεσης γίνεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (κάθοδος) και του αντίθετου ηλεκτροδίου (άνοδος). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς προσφέρει την δυνατότητα ποτενσιοστατικής μέτρησης του ηλεκτροδίου εργασίας.

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι ένα γυάλινο σκεύος με διπλό τοίχωμα ώστε να ρυθμίζεται η θερμοκρασία του λουτρού. Στο εξωτερικό τοίχωμα υπάρχουν δυο παροχές για τη ροή του νερού, όπου με τη θερμαντική συσκευή μπορεί να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία (85 °C για αυτό το πείραμα). Το πώμα της κυψελίδας είναι φτιαγμένο από plexiglass και έχει τρεις οπές ώστε να εφαρμόζονται τα ηλεκτρόδια. Η κυψελίδα ήταν τοποθετημένη σε συσκευή ανάδευσης και στο εσωτερικό της υπήρχε μαγνήτης για την ανάδευση του λουτρού πριν την εναπόθεση.

Ο ποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική συσκευή που βοηθάει στον καθορισμό της τιμής του δυναμικού στην κάθοδο της διάταξης. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί μια σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρωθεί μια συγκεκριμένη περιοχή δυναμικού. Η έξοδος του οργάνου τροφοδοτεί το ηλεκτρολυτικό κελί με ρεύμα διατηρώντας σταθερή τη τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης Autolab PGSTAT302N MBA της Metrohm.



Εικόνα 5.3 Ηλεκτρολυτική κυψελίδα

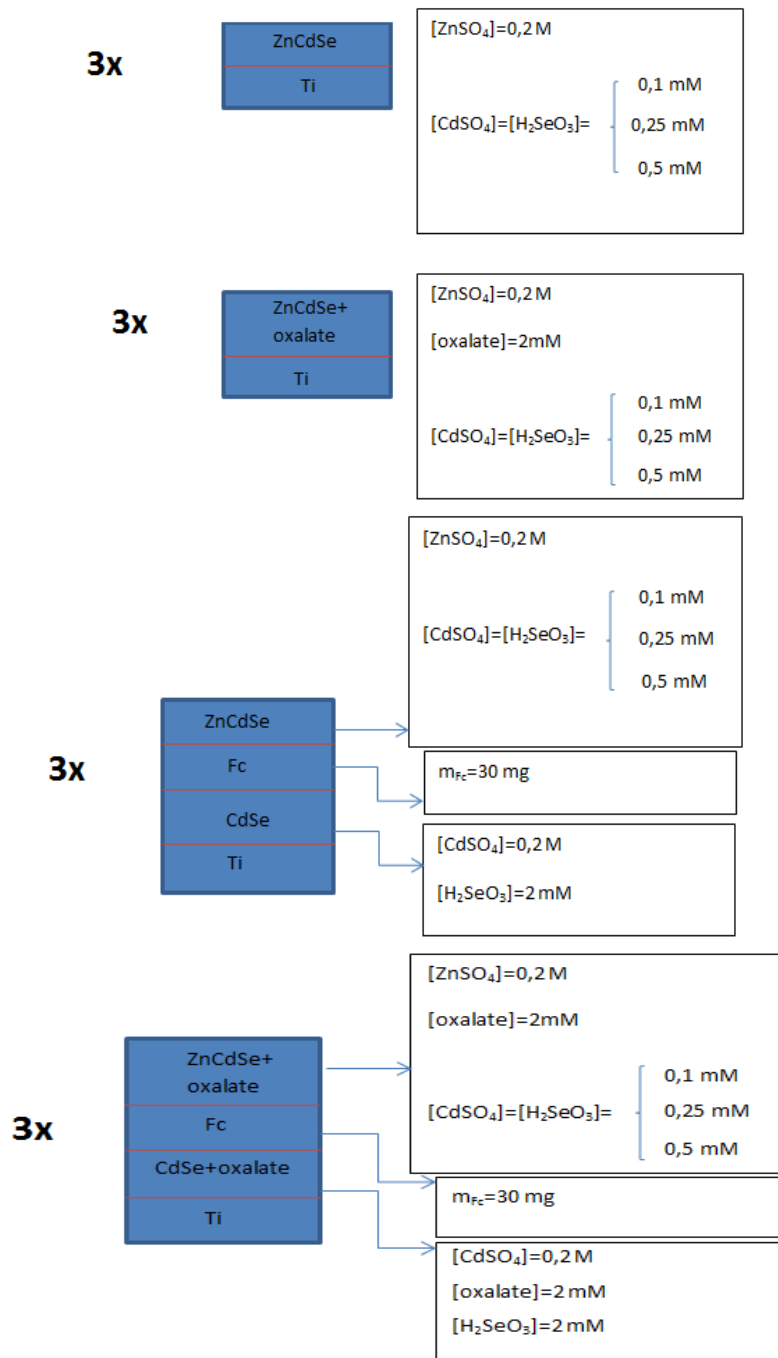


Εικόνα 5.4 Ποτενσιοστάτης Metrohm Autolab PGSTAT302N

### 5.3 Πειραματική Διαδικασία

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται 12 δοκίμια με υπόστρωμα τιτανίου, τα οποία εναποτέθηκαν όλα σε δυναμικό  $-1.1\text{ V}$ ,  $\text{pH}=2.2$  και θερμοκρασία  $85\text{ }^\circ\text{C}$ . Η πρώτη τριάδα δοκιμών ήταν μονοστρωματική και έγινε σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε  $\text{ZnSO}_4\ 0.2\ \text{M}$  και ίση συγκέντρωση  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  κάθε φορά διαφορετική για κάθε δοκίμιο ( $0.1\ \text{mM}$ ,  $0.25\ \text{mM}$  και  $0.5\ \text{mM}$ ). Η δεύτερη τριάδα ήταν ακριβώς η ίδια με την πρώτη, με τη διαφορά ότι προστέθηκαν  $2\ \text{mM}$  οξαλικού οξέους. Η τρίτη τριάδα αποτελούνταν από τρία στρώματα δυο ανόργανα και ένα οργανικό. Το πρώτο ανόργανο στρώμα ήταν αποτέλεσμα απόθεσης σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε  $\text{CdSO}_4\ 0.2\ \text{M}$  και  $\text{H}_2\text{SeO}_3\ 2\ \text{mM}$ , ενώ το δεύτερο ήταν οργανικό και εναποτέθηκαν  $30\ \text{mg}$  φεροκένιο (Fc) με τη μέθοδο spin coating. Το τρίτο και τελευταίο στρώμα πραγματοποιήθηκε με απόθεση σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε  $\text{ZnSO}_4\ 0.2\ \text{M}$  και ίση συγκέντρωση  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  κάθε φορά διαφορετική για κάθε δοκίμιο ( $0.1\ \text{mM}$ ,  $0.25\ \text{mM}$  και  $0.5\ \text{mM}$ ). Η τελευταία τριάδα ήταν ακριβώς ίδια με την τρίτη, με τη διαφορά ότι στο πρώτο και στο τρίτο στρώμα το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιείχε και  $2\ \text{mM}$  οξαλικού οξέος. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι τριάδες των δοκιμών [32], [33], [34], [35].

$V=-1,1 \text{ V} / \text{pH}=2,2 / \theta=85 \text{ }^\circ\text{C}$



Σχήμα 5.1 Σχηματική απεικόνιση των δοκιμών



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά και αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον οπτικό χαρακτηρισμό και την στοιχειακή ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDAX), τον χαρακτηρισμό της δομής με περιθλασίμετρο X (XRD), μετρήσεις προσδιορισμού ενεργειακού διακένου (UV-VIS-NIR) και μετρήσεις προσδιορισμού χαρακτηριστικών παραμέτρων φωτορεύματος με τη βοήθεια φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC). Στις μετρήσεις του SEM-EDAX περιλαμβάνεται πίνακας με τις τιμές της κατά βάρος περιεκτικότητας ( $W_i\%$ ) και της ατομικής αναλογίας ( $A_i\%$ ). Αντίστοιχα στις μετρήσεις της φωτοβολταϊκής απόδοσης υπάρχει ένας πίνακας με τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης  $J_{sc}$  (που προκύπτει για  $V=0$ ), της τάσης του ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  (που προκύπτει για  $I=0$ ), του συντελεστή πλήρωσης  $FF$  και της απόδοσης  $\eta$ . Να σημειωθεί ότι το πάχος των στρωμάτων ύστερα από την διεξαγωγή των μετρήσεων υπολογίστηκε ότι για δείγματα ενός στρώματος είναι 1-4  $\mu\text{m}$ , ενώ για δείγματα τριών στρωμάτων το κατώτερο στρώμα είναι 1-4  $\mu\text{m}$  και το ανώτερο 1-1.5  $\mu\text{m}$ .



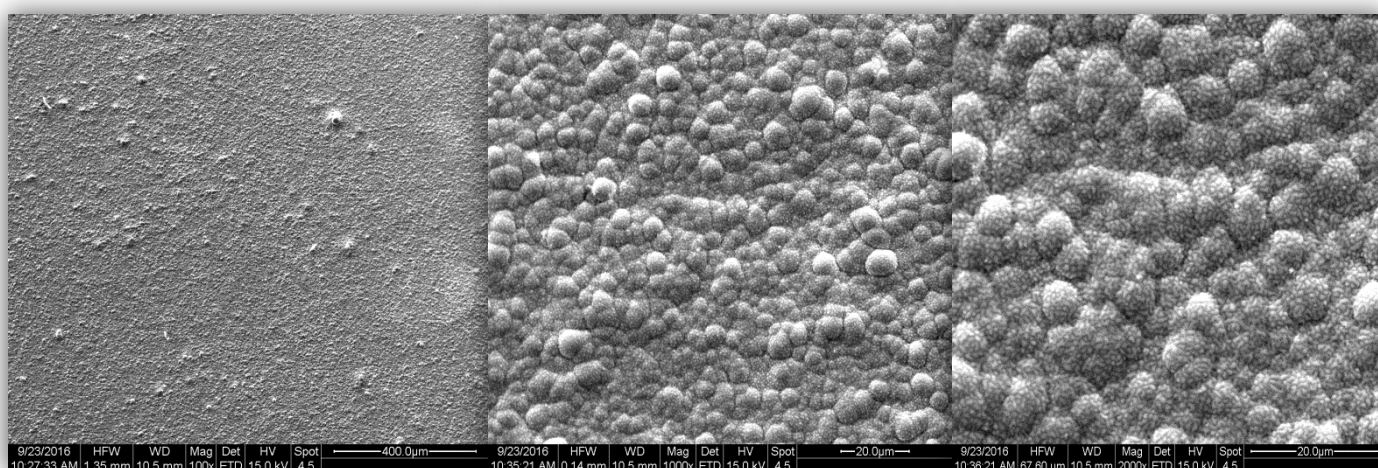
## 6.1 Πρώτη Σειρά Μετρήσεων

Η πρώτη σειρά μετρήσεων περιλαμβάνει τη παρασκευή CdSe και CdSe/oxalate.

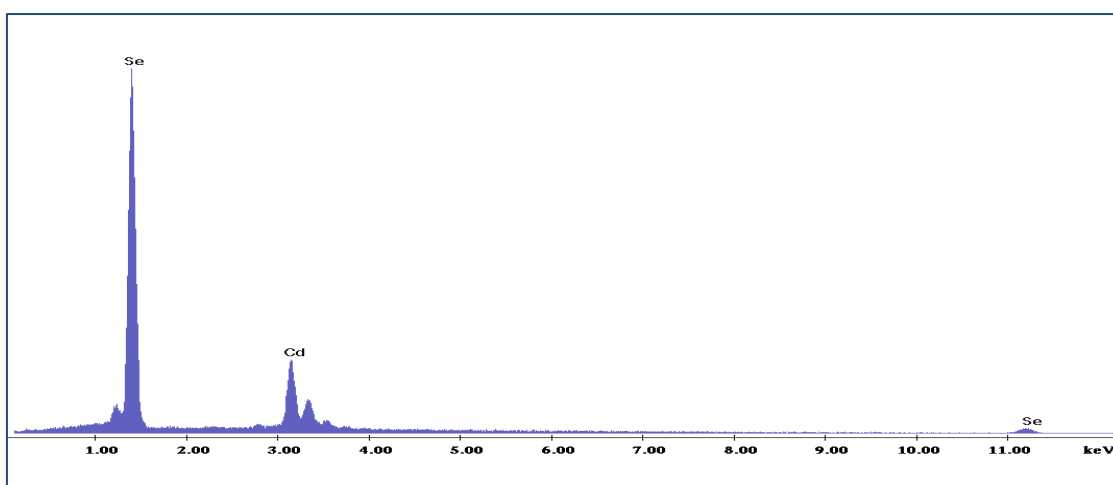
### Δοκίμιο 1.1

Το δοκίμιο 1.1 είναι αποτέλεσμα απόθεσης CdSe σε υπόστρωμα Ti που προέκυψε από ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε  $\text{CdSO}_4$  0.2 M και  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  2 mM σε pH 2.2, θερμοκρασία 85 °C και δυναμικό απόθεσης -1.0 V. Ο χρόνος απόθεσης ήταν 30 mn.

### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.1 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )

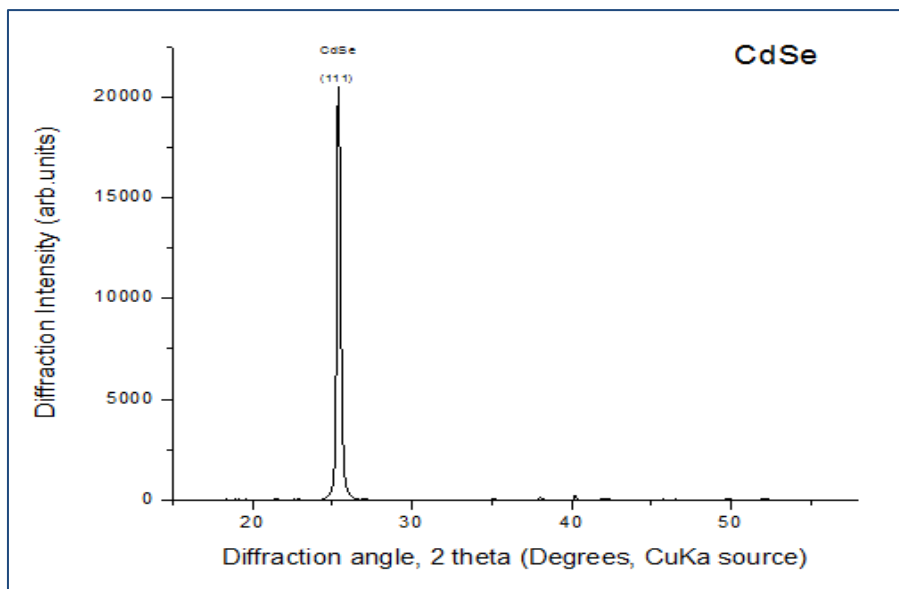


Διάγραμμα 6.1 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.1 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

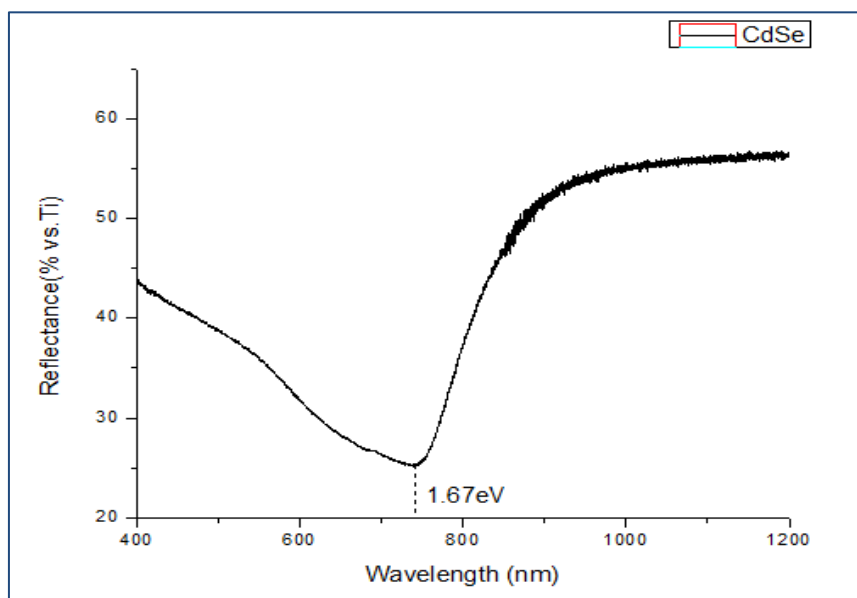
	Cd	Se
Wt%	28,98	71,02
At%	22,28	77,72

### XRD

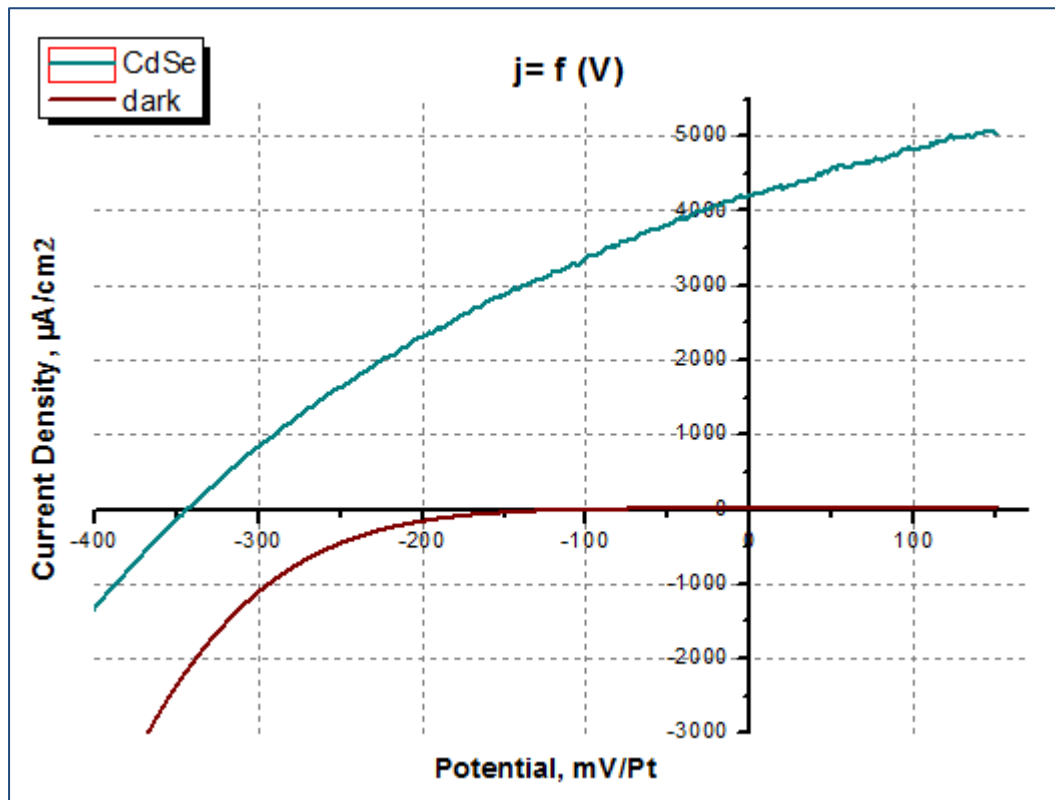


Διάγραμμα 6.2 Ανάλυση XRD του δείγματος

### UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.3 Φάσμα ανάκλασης δείγματος



Διάγραμμα 6.4 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

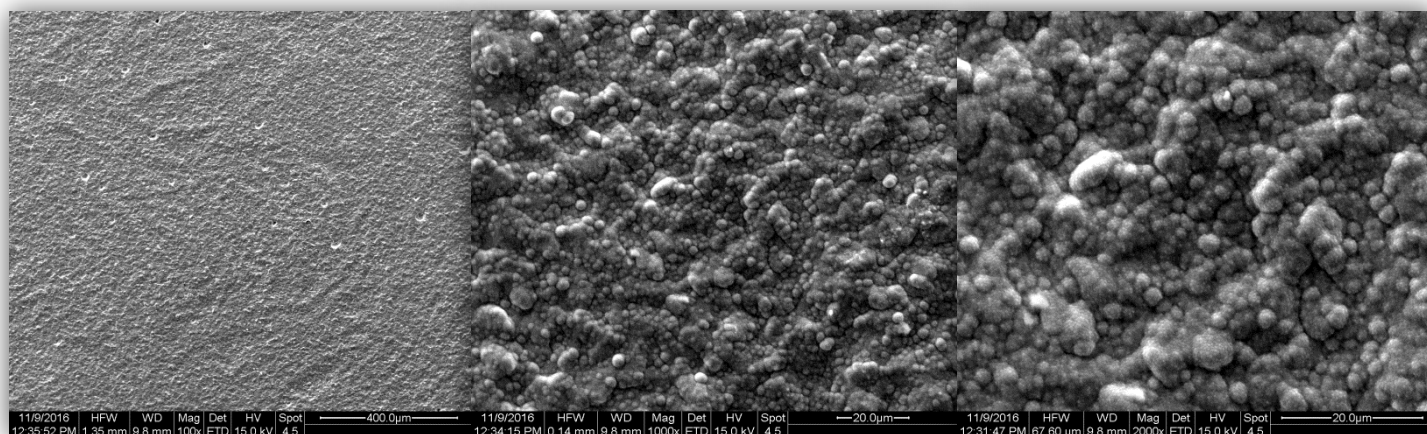
Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	n (%)
4205,75	-344,09	0,3229	0,4673

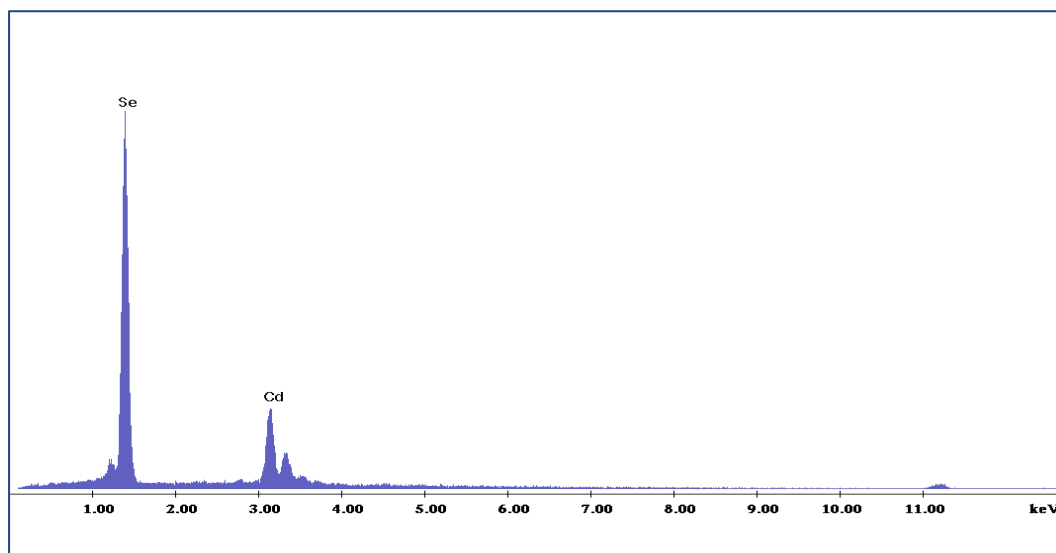
## Δοκίμιο 1.2

Το δοκίμιο 1.2 είναι αποτέλεσμα απόθεσης CdSe με οξαλικό άλας σε υπόστρωμα Ti που προέκυψε από ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε CdSO<sub>4</sub> 0.2 M και H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 2 mM σε pH 2.2, θερμοκρασία 85 °C και δυναμικό απόθεσης -1.0 V. Ο χρόνος απόθεσης ήταν 30 mn.

## Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.2 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση ×100, ×1000, ×2000)

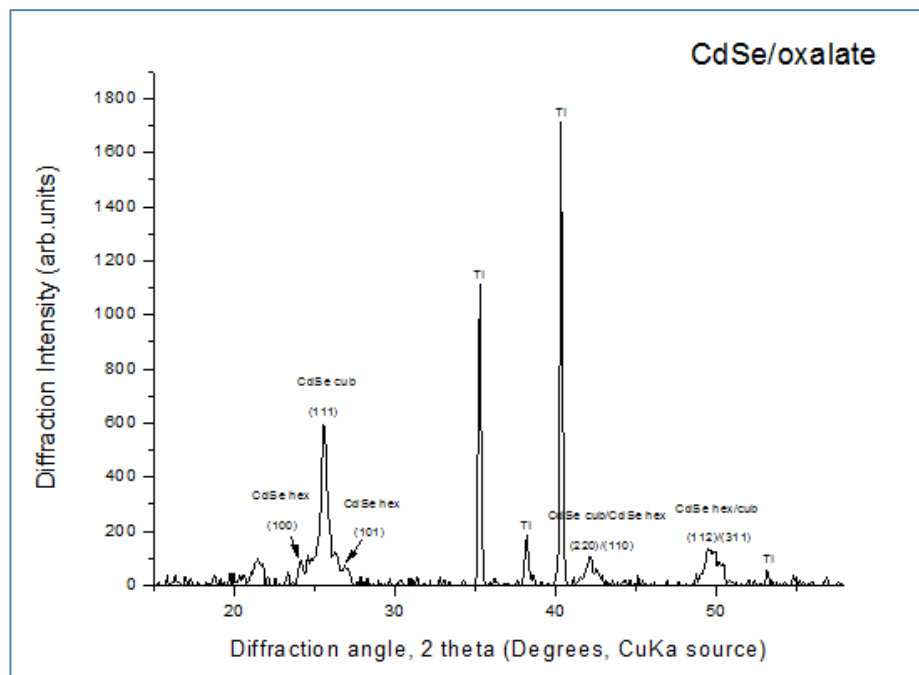


Διάγραμμα 6.5 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.3 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

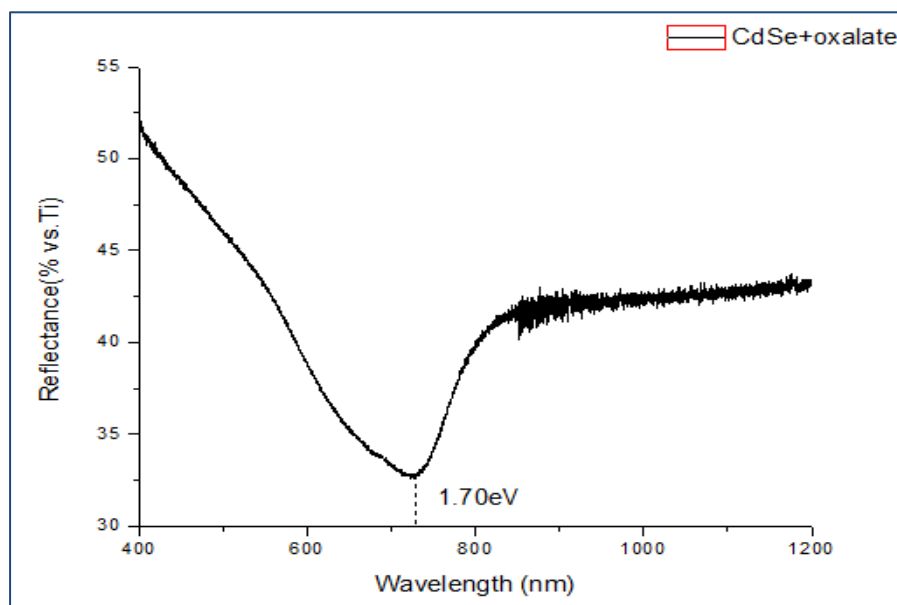
	Cd	Se
Wt%	34,16	65,84
At%	26,71	73,29

## XRD

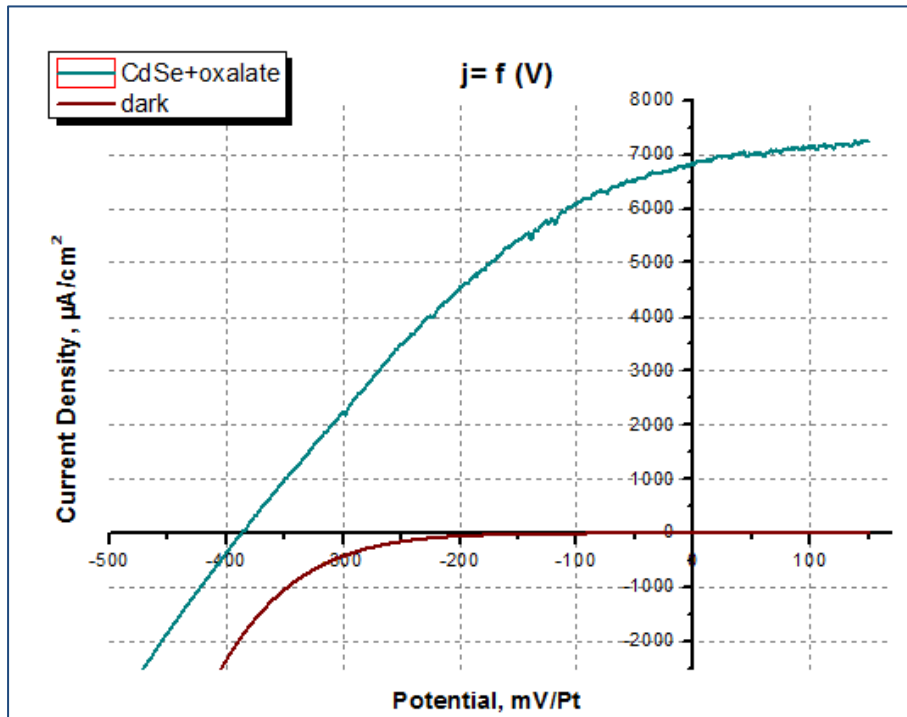


Διάγραμμα 6.6 Ανάλυση XRD του δείγματος

## UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.7 Φάσμα ανάκλασης δείγματος



Διάγραμμα 6.8 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	$\eta$ (%)
6813,79	-387,73	0,3458	0,9137

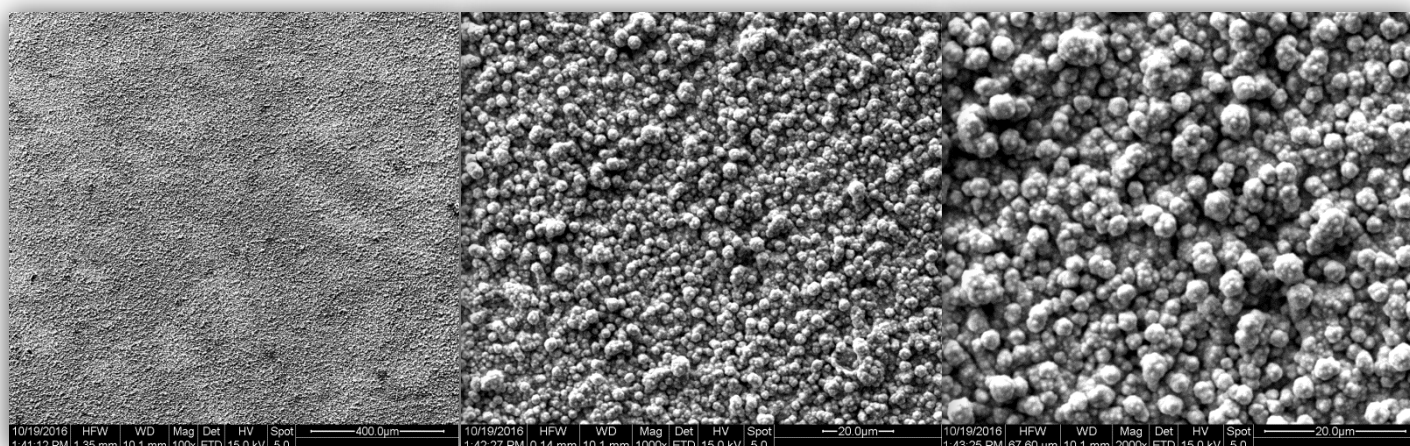
## 6.2 Δεύτερη Σειρά Δειγμάτων

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει τη παρασκευή τεσσάρων δοκιμών:  $Zn_xCd_{x-1}Se$ ,  $Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$ ,  $CdSe-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se$  (τύπου “sandwich”) και  $CdSe/oxalate-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$  (τύπου “sandwich”) με ισομοριακή συγκέντρωση  $CdSO_4$  και  $H_2SeO_3$  0,1 mM κατά την απόθεση του τριμερούς  $Zn_xCd_{x-1}Se$ .

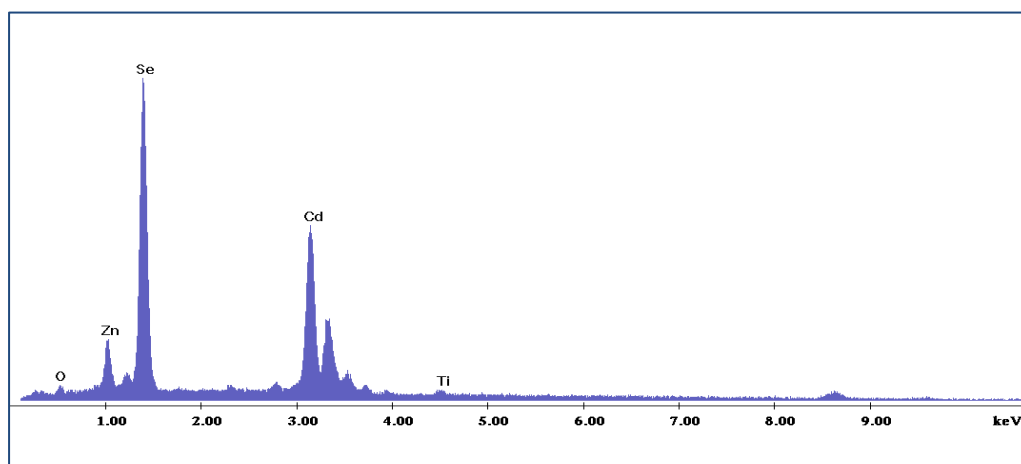
### Δοκίμιο 2.1

Το δοκίμιο 2.1 είναι αποτέλεσμα απόθεσης  $Zn_xCd_{x-1}Se$  σε υπόστρωμα Ti που προέκυψε από ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε μεγάλη περίσσεια  $ZnSO_4$  (0.2 M) ισομοριακή συγκέντρωση  $CdSO_4$  και  $H_2SeO_3$  0.1 mM σε pH=2.2, θερμοκρασία 85 °C και δυναμικό απόθεσης -1.1 V. Η υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο για το δοκίμιο 2.1 είναι 22% και ο χρόνος απόθεσης 180 mn.

### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.3 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



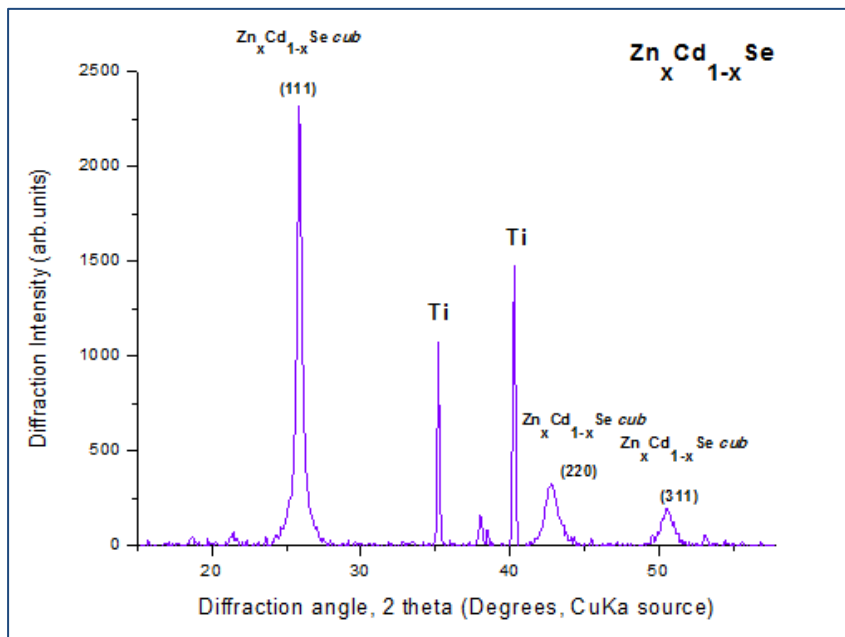
Διάγραμμα 6.9 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.5 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	Ti	O
Wt%	7,87	46,79	42,59	1,03	1,71
At%	10	34,56	44,78	1,79	8,88

Από την Εικόνα 6.3 παρατηρείται ότι η επιφάνεια του δοκιμίου 2.1 έχει ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία μικρών σφαιριδίων. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι μικρή ενώ το ίδιο ισχύει και για το τιτάνιο.

### XRD

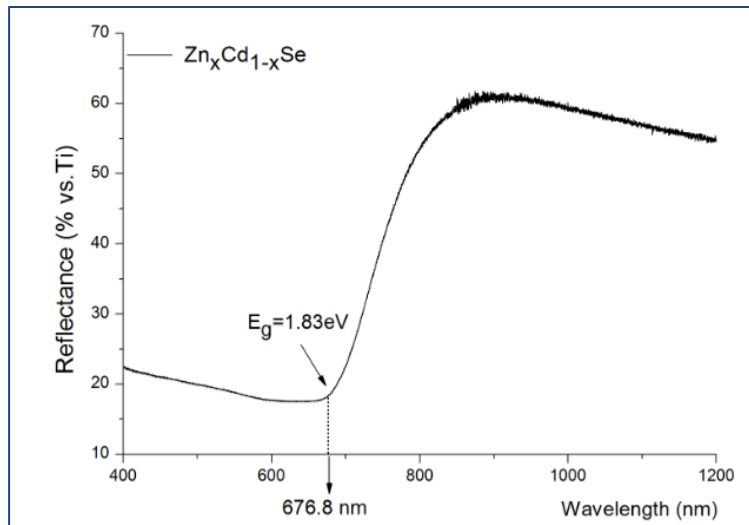


Διάγραμμα 6.10 Ανάλυση XRD του δείγματος

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι έχουμε κυβική δομή, ενώ φαίνονται οι αναμενόμενες κορυφές του δοκιμίου 2.1, καθώς και εκείνες του υποστρώματος. Η ένταση της κορυφής (111) είναι χαμηλή σε σχέση με αυτές του τιτανίου γεγονός που δεν επιβεβαιώνει το ικανοποιητικό πάχος της επίστρωσης.



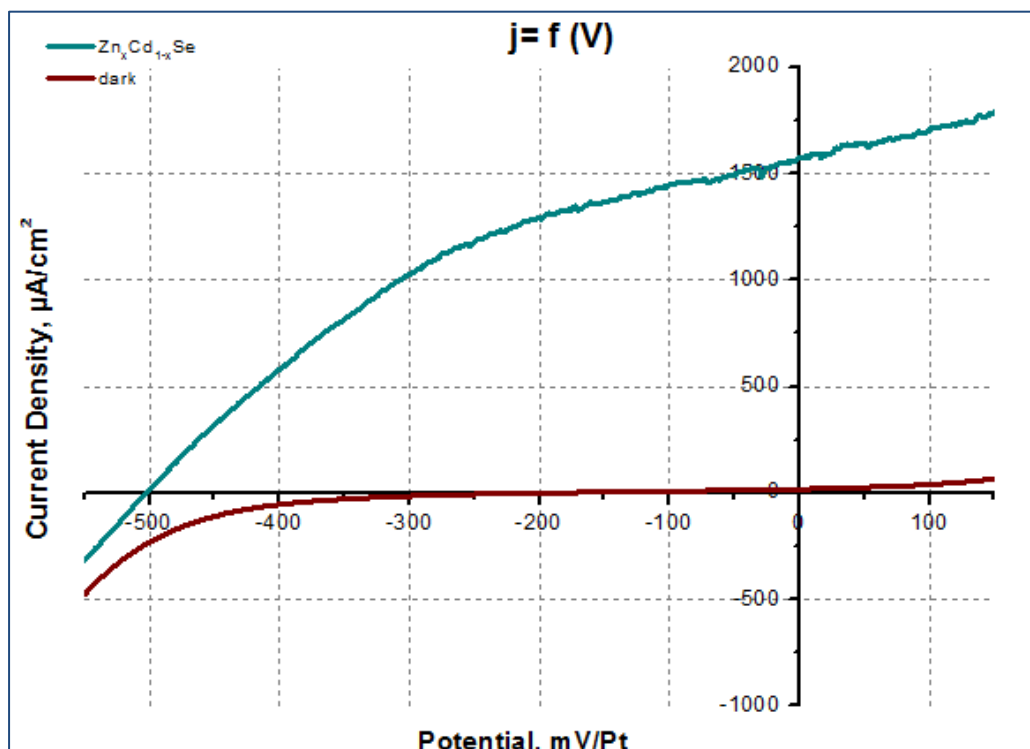
## UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.11 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Η τιμή του ενεργειακού διακένου για το δοκίμιο 2.1 είναι 1.83 eV στα 676.8 nm.

## PEC



Διάγραμμα 6.12 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

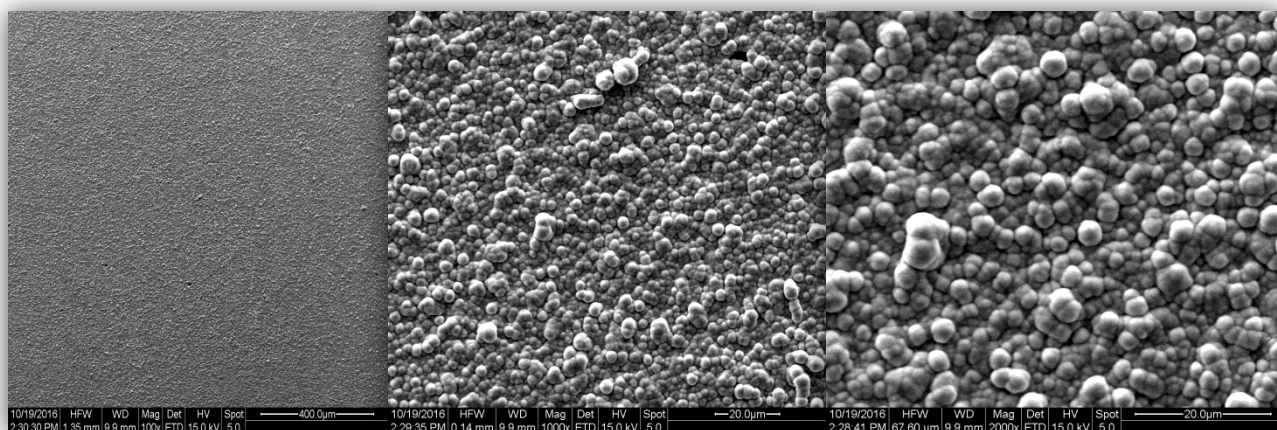
Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (%)
1574,61	-502,62	0,3911	0,3095

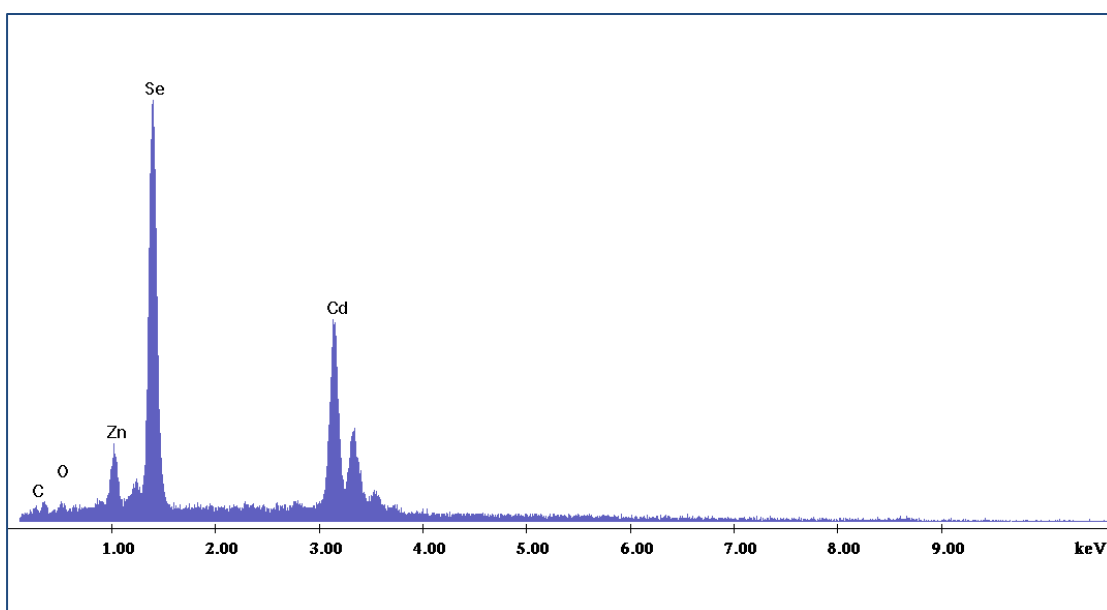
## Δοκίμιο 2.2

Το δοκίμιο 2.2 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.1, με τη διαφορά ότι το πρώτο περιέχει και οξαλικό άλας 2 mM. Η υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο για το δοκίμιο 2.2 είναι 19% και ο χρόνος απόθεσης 180 mn.

### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.4 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



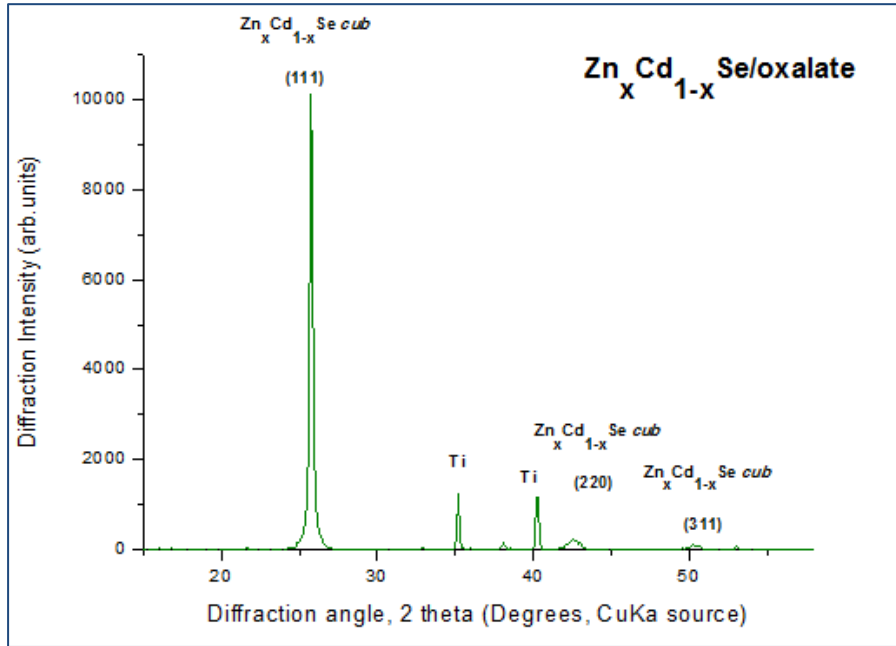
Διάγραμμα 6.13 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O	C
<b>Wt%</b>	6,57	48,77	42,46	1,16	1,04
<b>At%</b>	8,16	35,24	43,67	5,88	7,05

Όπως ακριβώς και στο δοκίμιο 2.1 παρατηρείται από τις εικόνες του SEM ότι η επιφάνεια του δοκιμίου 2.2 έχει ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία μικρών σφαιριδίων. Αντίστοιχα το οξυγόνο βρίσκεται σε μικρή περιεκτικότητα, ενώ η κορυφή του τιτανίου απουσιάζει από το διάγραμμα EDAX, κάτι το οποίο σημαίνει ότι το πάχος του στρώματος είναι ικανοποιητικό.

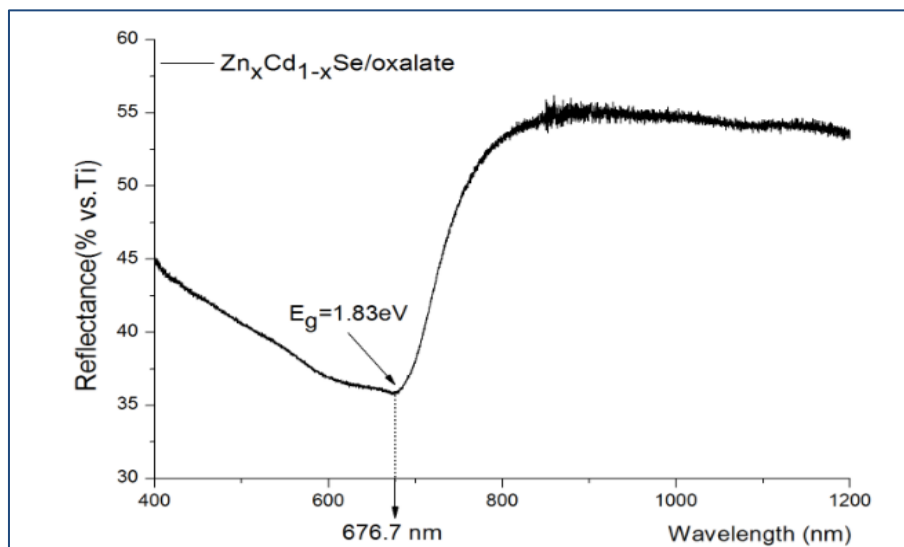
### XRD



Διάγραμμα 6.14 Ανάλυση XRD του δείγματος

Παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα η αύξηση της διαφοράς της έντασης της κορυφής (111) σε σχέση με αυτές του τιτανίου. Επίσης η δομή είναι και πάλι κυβική, όπως ακριβώς αναμενόταν.

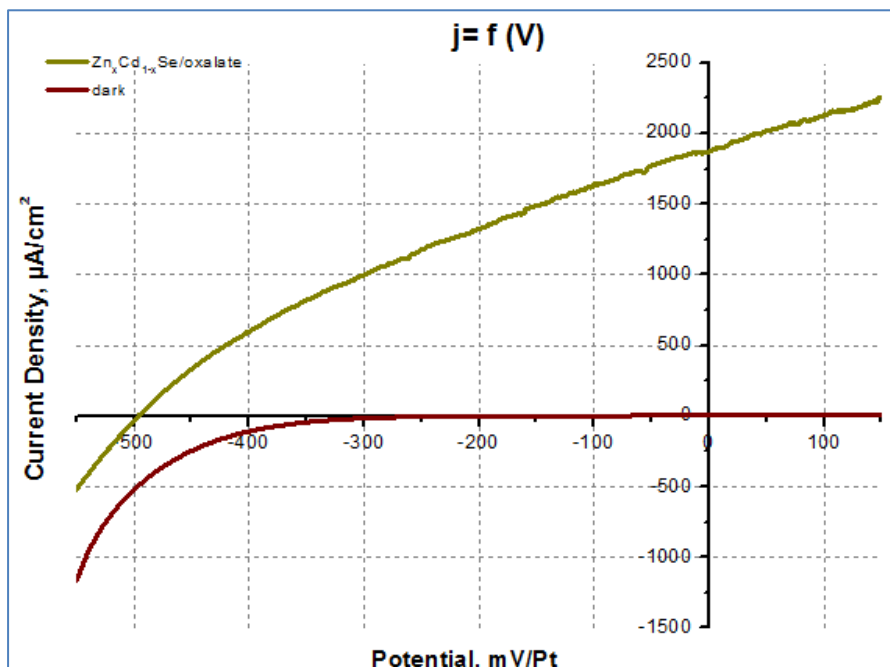
### UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.15 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Η τιμή του ενεργειακού διακένου δεν διαφοροποιείται καθόλου σε σχέση με το δοκίμιο 2.1 παραμένοντας 1.83 eV στα 676.7 nm.

### PEC



Διάγραμμα 6.16 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

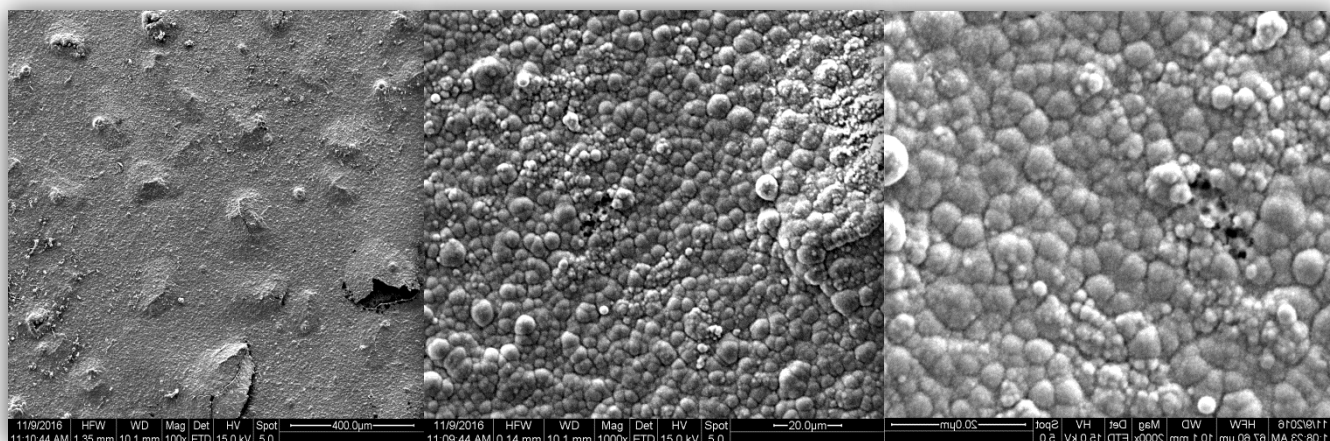
Πίνακας 6.8 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	n (%)
1868,32	-495,91	0,3258	0,3019

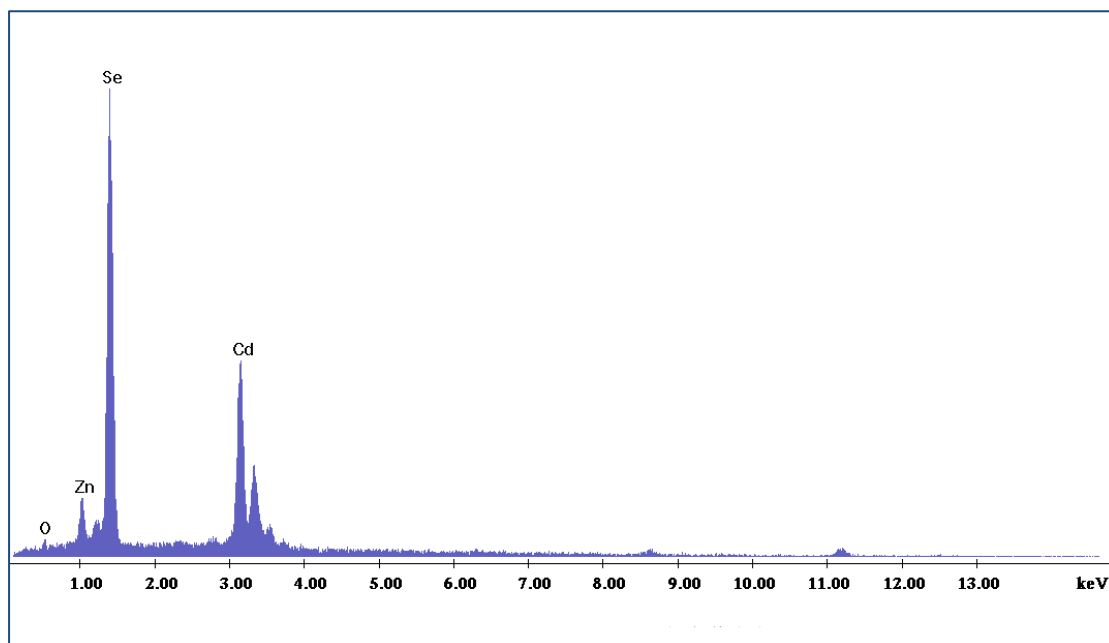
### Δοκίμιο 2.3

Το δοκίμιο 2.3 προέκυψε από το δοκίμιο 1.1 αφού επικαλύφθηκε, μέσω spin coating, με λεπτό στρώμα φερροκενίου (Fc) και στη συνέχεια ακολούθησε ηλεκτρολυτική απόθεση λεπτού υμενίου Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se σε pH 2.2, θερμοκρασία 85 °C και δυναμικό απόθεσης -1.1 V. Η υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο ανήλθε στο 18% και ο χρόνος απόθεσης 90 mn.

## Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.5 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



Διάγραμμα 6.17 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

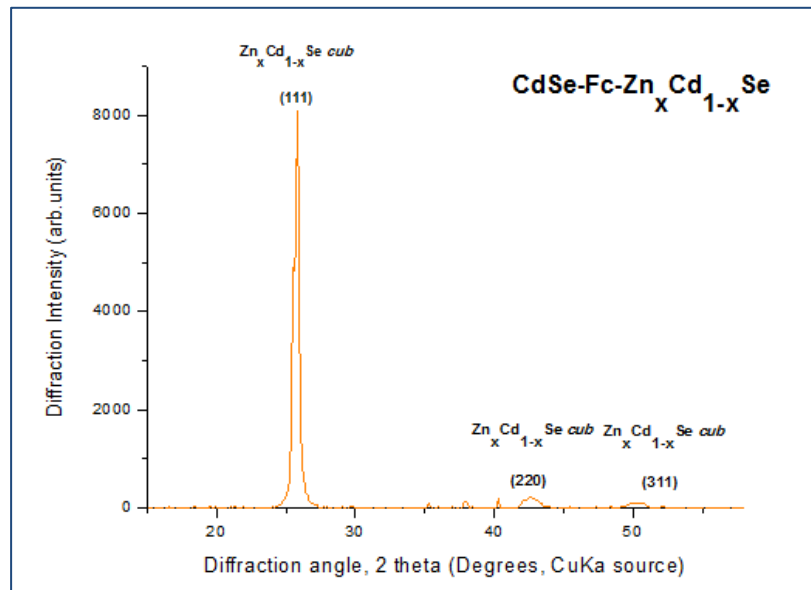
Πίνακας 6.9 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O
<b>Wt%</b>	5,79	43,98	48,98	1,25
<b>At%</b>	7,52	33,21	52,65	6,62

Παρατηρείται σχετική ανομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου 2.3 σε σχέση με τα δοκίμια 2.1 και 2.2. Η περιεκτικότητα του οξυγόνου παραμένει χαμηλή, ενώ δεν υπάρχει κορυφή για το τιτάνιο, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος στρώματος. Επιπλέον παρατηρούνται σκούρες σκιές οι οποίες υποδηλώνουν

την ύπαρξη συσσωματώσεων άνθρακα, παρόλο που δεν ανιχνεύεται η τιμή του καθώς είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης.

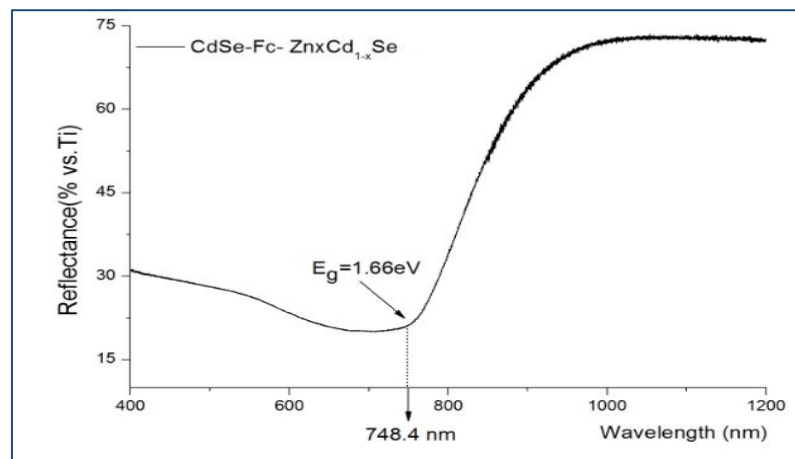
### XRD



Διάγραμμα 6.18 Ανάλυση XRD του δείγματος

Στο διάγραμμα φαίνεται ότι έχουμε κυβική μορφή, όπως αναμενόταν. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία κορυφής τιτανίου, κάτι το οποίο επιβεβαιώνει το ικανοποιητικό πάχος στρώματος.

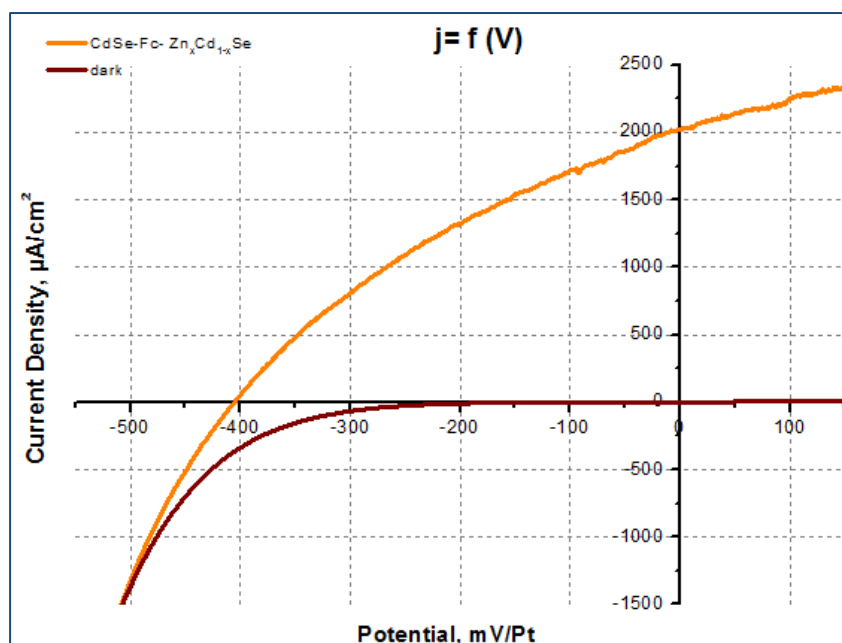
### UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.19 Φάσμα ανάκλασης

Παρατηρείται μειωμένη τιμή ενεργειακού διακένου σε σχέση με τα δοκίμια 2.1 και 2.2, η οποία ανέρχεται στα 1.66 eV στα 748.4 nm.

## PEC



Διάγραμμα 6.20 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

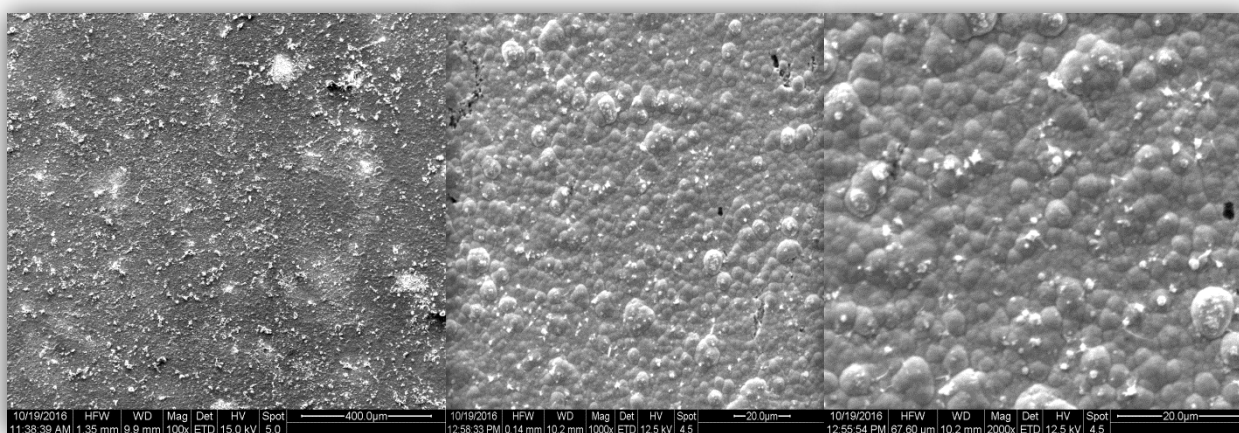
Πίνακας 6.10 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (%)
2023,88	-405,27	0,3367	0,2761

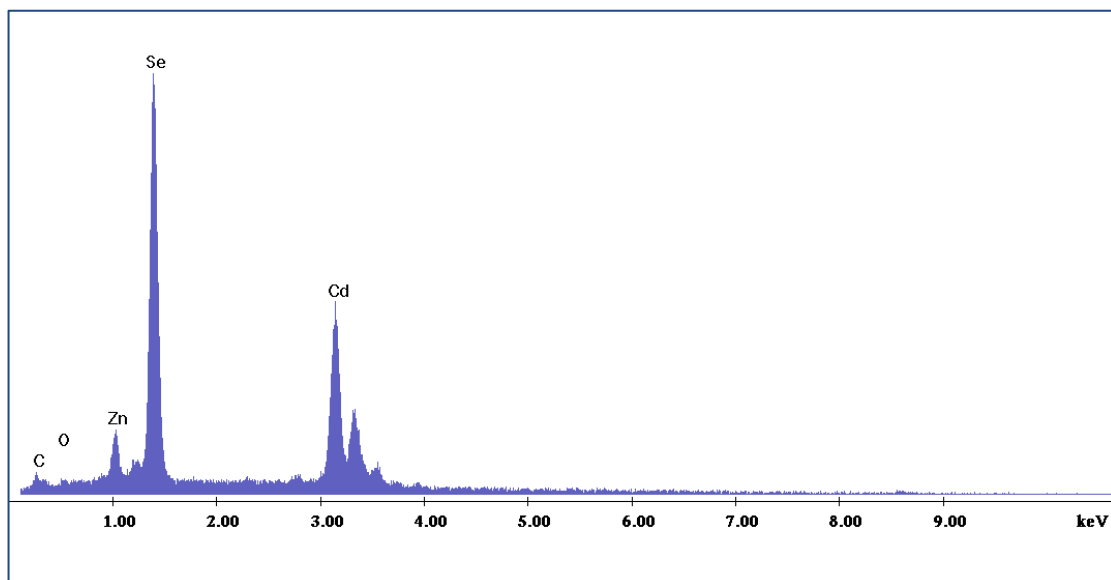
### Δοκίμιο 2.4

Το δοκίμιο 2.4 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.3, με τη διαφορά ότι στο πρώτο έχει προστεθεί οξαλικό άλας 2 mM στα δύο στρώματα των αποθέσεων. Η υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο ήταν 17% και ο χρόνος απόθεσης 90 min.

### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.6 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



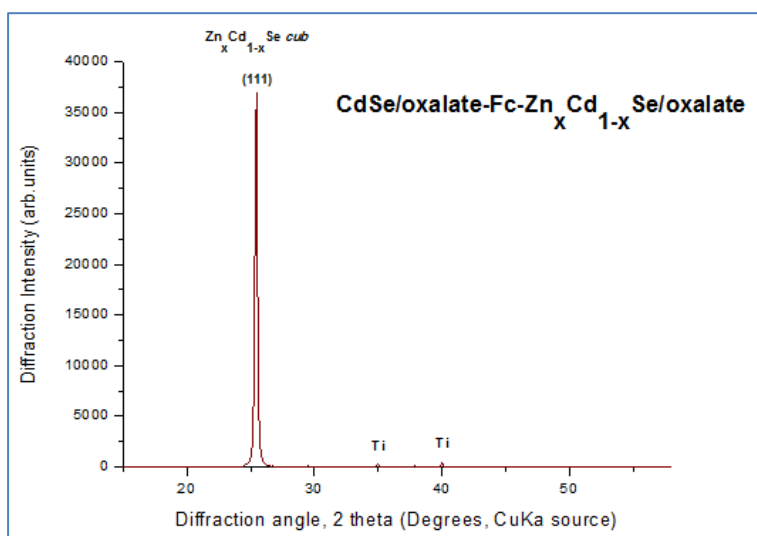
Διάγραμμα 6.21 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.11 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O	C
Wt%	5,81	47,95	43,28	0,87	2,09
At%	6,88	33,02	42,42	4,18	13,5

Στις εικόνες του SEM παρατηρείται σχετική ανομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου 2.4. Χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου, όπως ακριβώς και στα προηγούμενα τρία δοκίμια, ενώ οι σκούρες σκιές υποδηλώνουν την ύπαρξη συσσωματώσεων άνθρακα. Στο διάγραμμα EDAX απουσιάζει η κορυφή του τιτανίου, γεγονός που επιβεβαιώνει το καλό πάχος του στρώματος.

### XRD

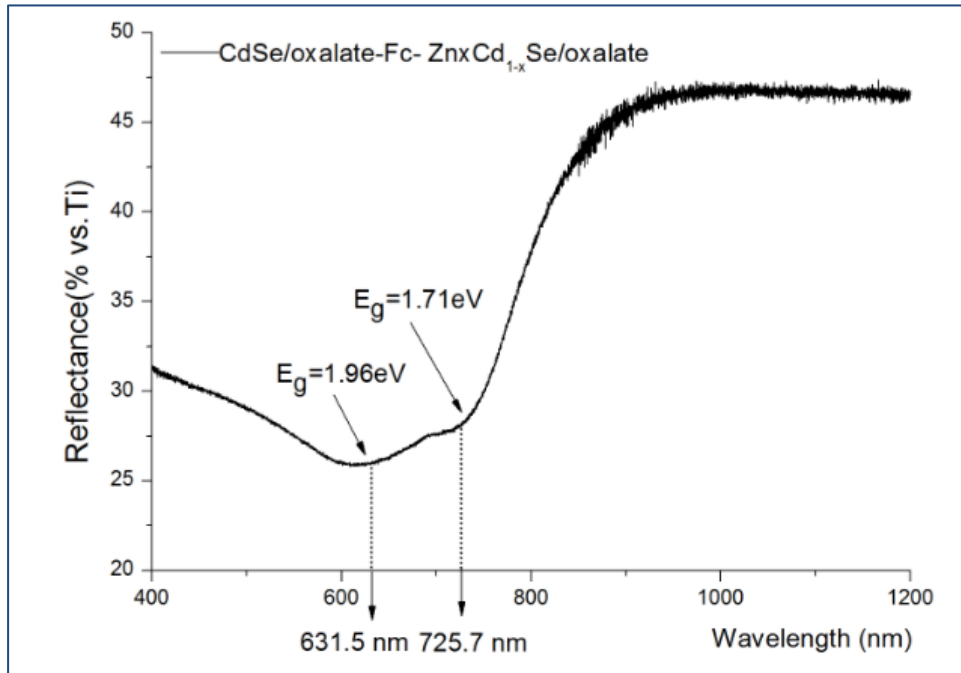


Διάγραμμα 6.22 Ανάλυση XRD του δείγματος



Στο διάγραμμα XRD παρατηρείται η προτίμηση στον προσανατολισμό (111) για το δοκίμιο 2.4, ενώ αξιοσημείωτη είναι η βελτίωση της κρυσταλλικότητας σε σχέση τόσο με το δοκίμιο 2.1 όσο και με το δοκίμιο 2.2. Οι κορυφές του τιτανίου είναι υπολογίσιμες αλλά παραμένουν μικρές, οπότε υποδηλώνεται ικανοποιητικό πάχος στρώματος.

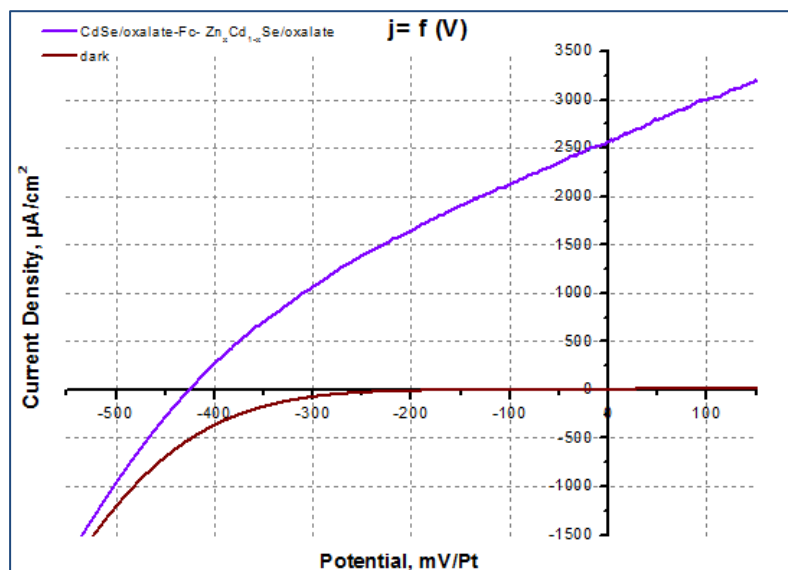
### UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.23 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζονται δύο μεταπτώσεις στα 1.96 και 1.71 eV, το οποίο μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό μιας νέας φάσης.

### PEC



Διάγραμμα 6.24 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

Πίνακας 6.12 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	n (%)
2569,15	-426,18	0,3190	0,3493

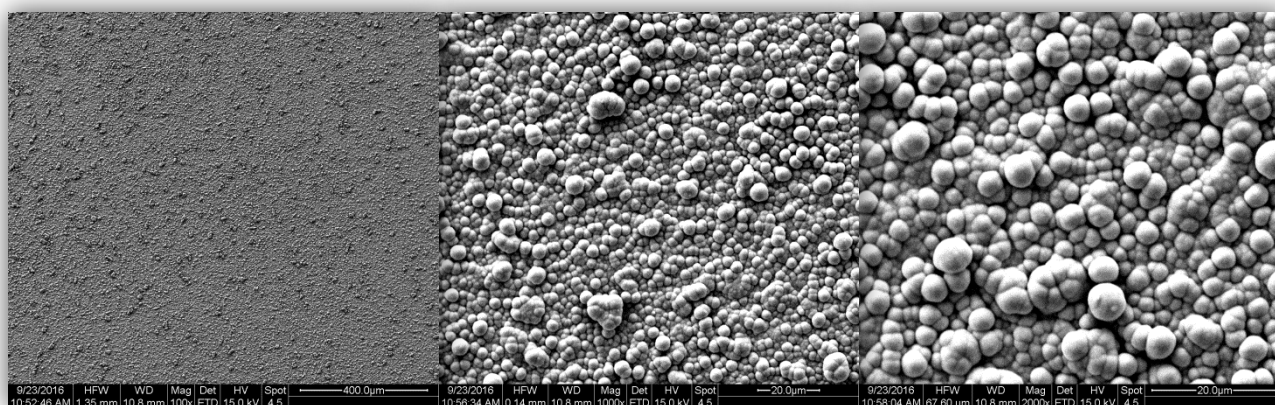
### 6.3 Τρίτη Σειρά Δειγμάτων

Η τρίτη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει τη παρασκευή τεσσάρων δοκιμίων:  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{x-1}\text{Se}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{x-1}\text{Se}/\text{oxalate}$ ,  $\text{CdSe-Fc-Zn}_x\text{Cd}_{x-1}\text{Se}$  (τύπου “sandwich”) και  $\text{CdSe}/\text{oxalate-Fc-Zn}_x\text{Cd}_{x-1}\text{Se}/\text{oxalate}$  (τύπου “sandwich”) με ισομοριακή συγκέντρωση  $\text{CdSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0,25 mM κατά την απόθεση του τριμερούς  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{x-1}\text{Se}$ .

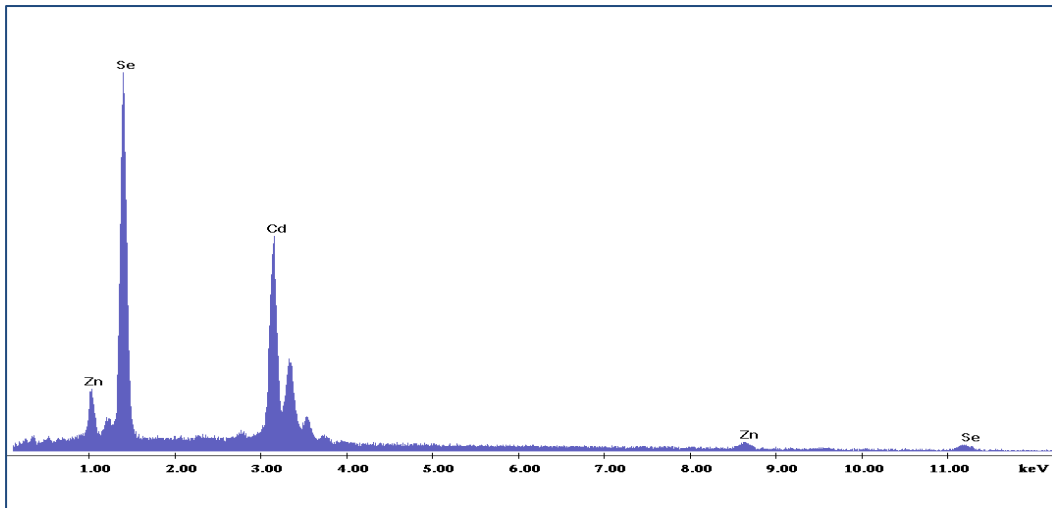
#### Δοκίμιο 3.1

Το δοκίμιο 3.1 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.1, με τη μόνη διαφορά ότι το δοκίμιο 3.1 περιέχει ισομοριακές συγκεντρώσεις  $\text{CdSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.25 mM. Η υποκατάσταση από τον ψευδάργυρο είναι 24% και ο χρόνος απόθεσης 120 mn.

#### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.7 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



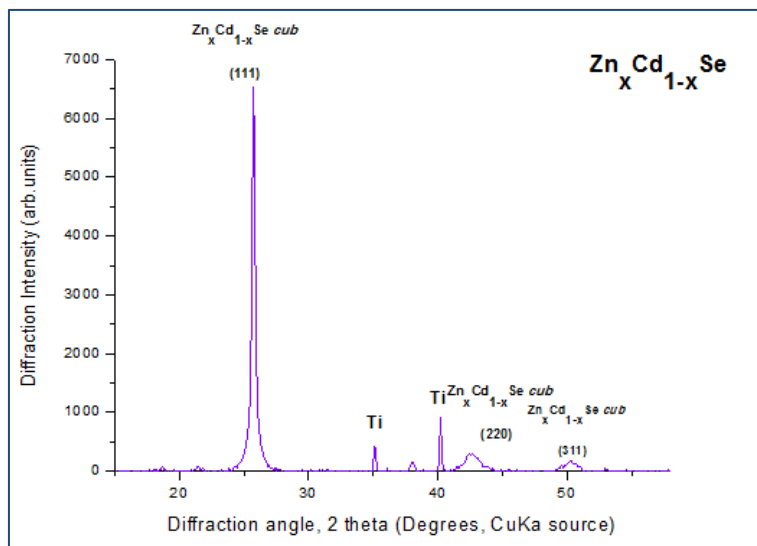
Διάγραμμα 6.25 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.13 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se
Wt%	7,44	41,03	51,53
At%	10,05	32,27	57,68

Στην εικόνα 6.7 παρατηρείται μια ομοιόμορφη κοκκώδης μορφολογία μικρών σφαιριδίων στην επιφάνεια. Η κορυφή του οξυγόνου δεν εμφανίζεται καθόλου, ενώ το ίδιο συμβαίνει και με εκείνη του τιτανίου, υποδεικνύοντας το καλό πάχος του στρώματος.

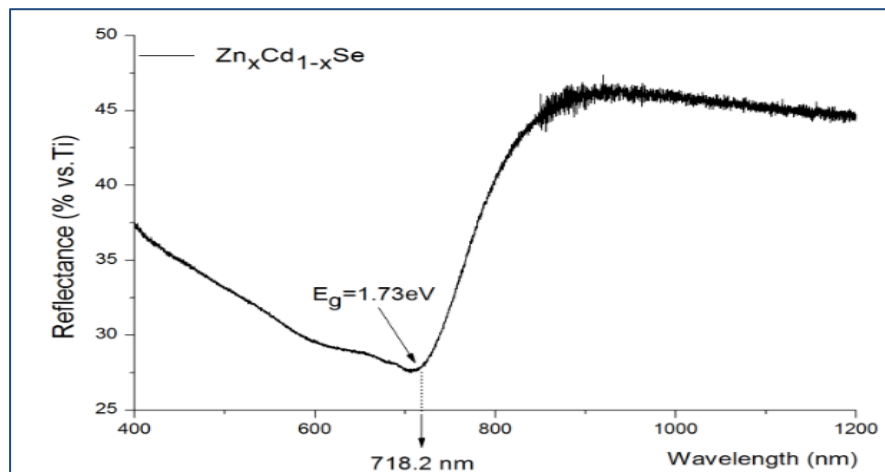
### XRD



Διάγραμμα 6.26 Ανάλυση XRD του δείγματος

Παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα η κυβική μορφή ενώ φαίνεται και η προτίμηση στον προσανατολισμό (111). Η μικρή ένταση των κορυφών του τιτανίου υποδηλώνει ικανοποιητικό πάχος στρώματος.

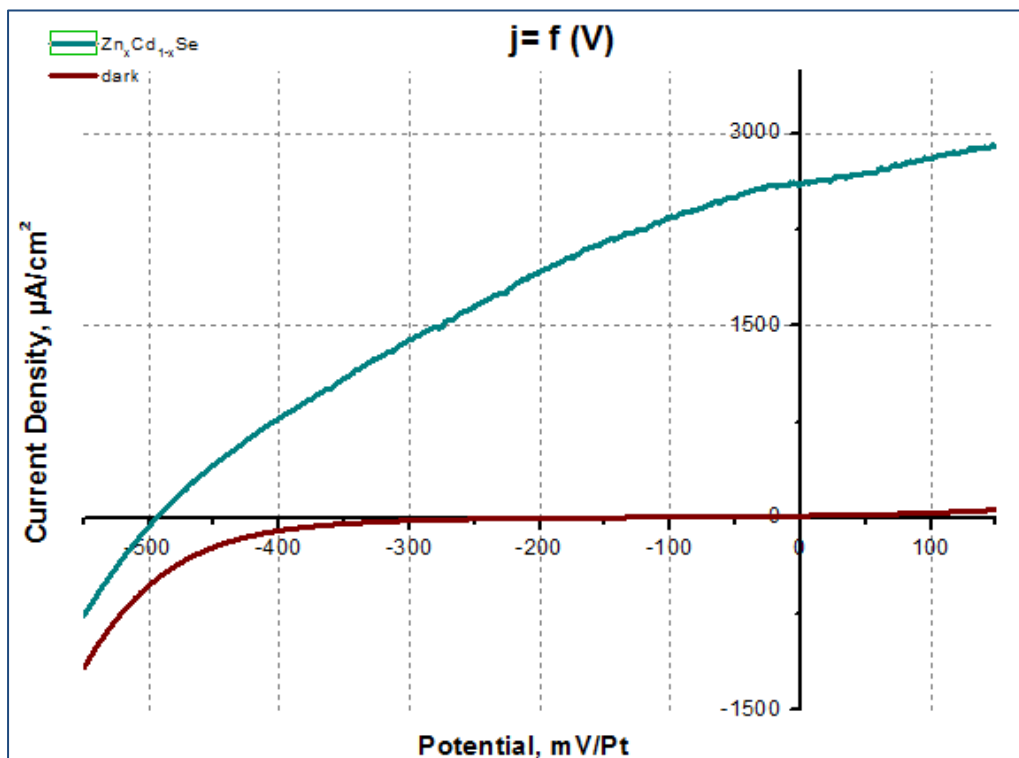
## UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.27 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η τιμή του ενεργειακού διακένου για το δοκίμιο 3.1 είναι 1.73 eV στα 718.2 nm.

## PEC



Διάγραμμα 6.28 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

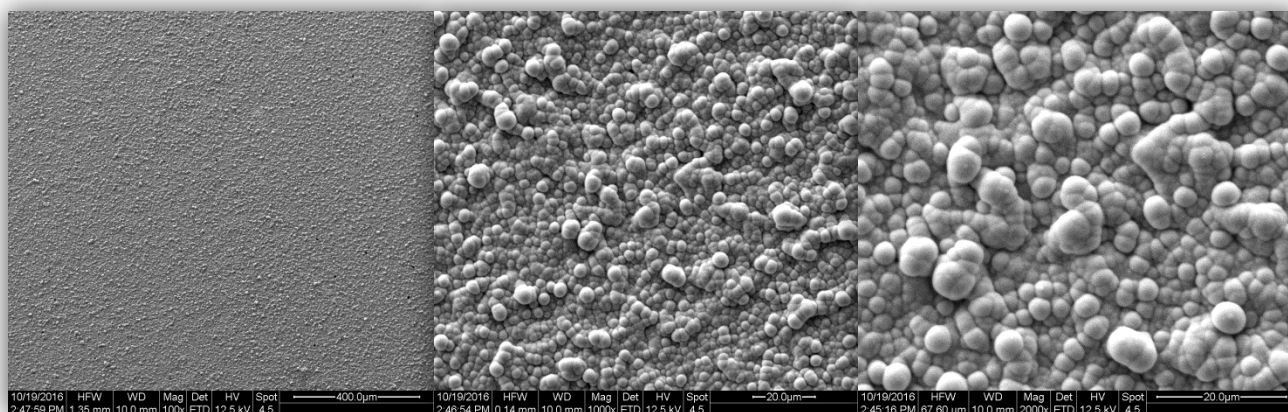
Πίνακας 6.14 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (%)
2601,56	-493,93	0,3272	0,4204

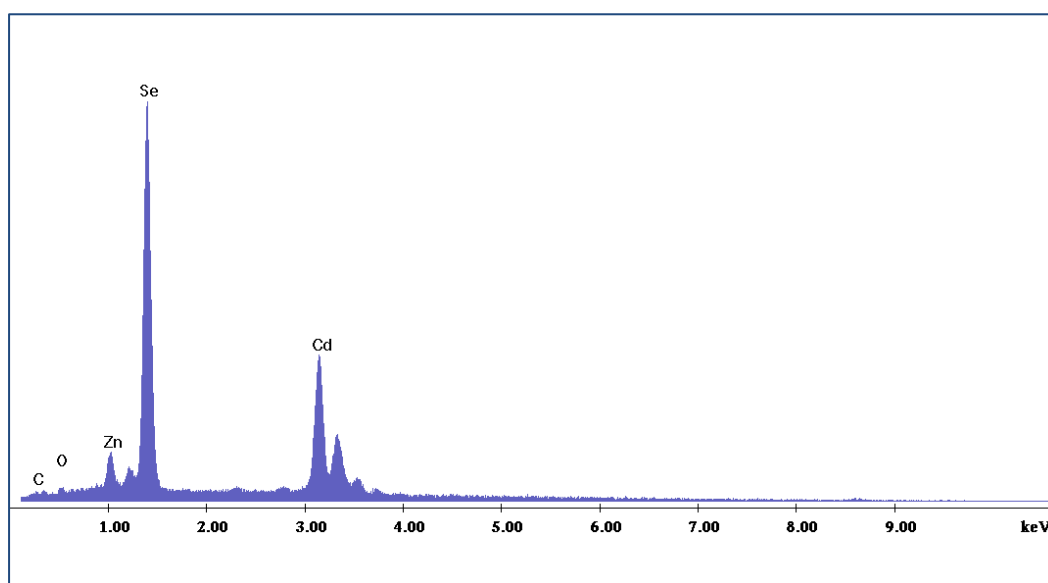
### Δοκίμιο 3.2

Το δοκίμιο 3.2 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.2 με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στις ισομοριακές συγκεντρώσεις των  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  που είναι 0.25 mM. Η υποκατάσταση του καδμίου από το ψευδάργυρο είναι σε ποσοστό 16% και ο χρόνος απόθεσης 120 mn.

### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.8 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



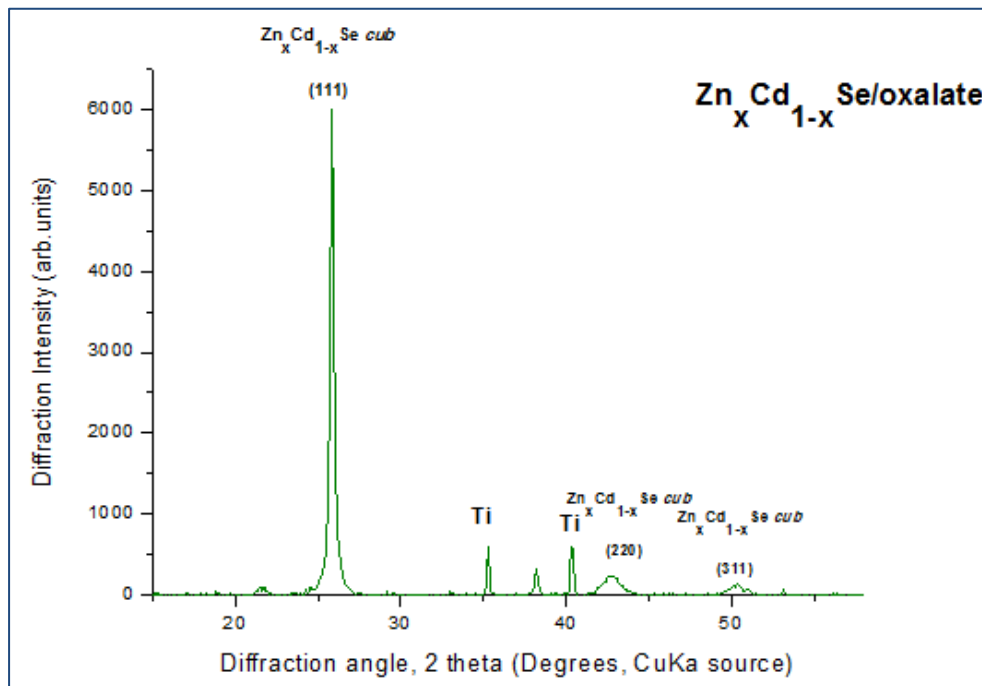
Διάγραμμα 6.29 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.15 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O	C
Wt%	4,9	45,65	47,74	0,96	0,74
At%	6,21	33,63	50,06	4,97	5,13

Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι το δοκίμιο 3.2 παρουσιάζει εξαιρετικά ομοιογενή επιφάνεια με ομοιόμορφη κοκκώδη μορφολογία μικρών σφαιριδίων. Επίσης υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα τόσο σε οξυγόνο όσο και σε άνθρακα.

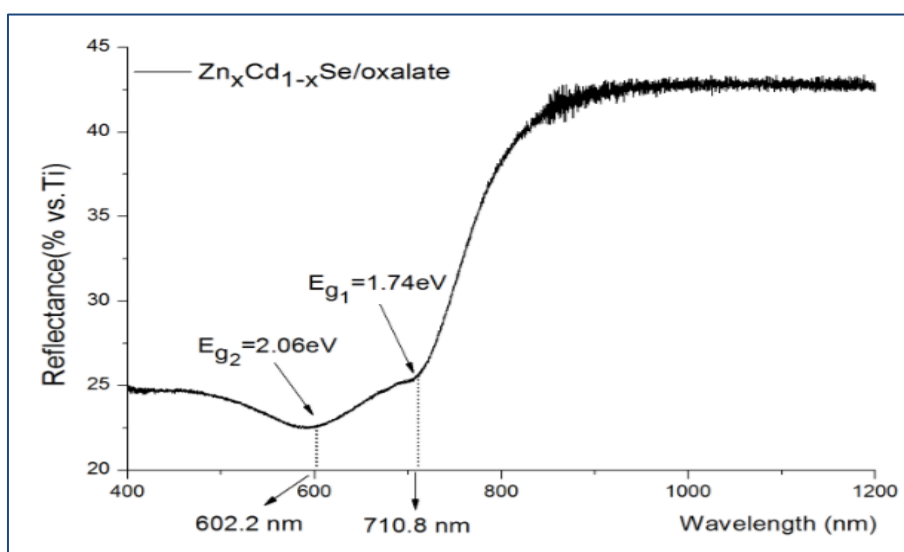
### **XRD**



Διάγραμμα 6.30 Ανάλυση XRD του δείγματος

Αντίστοιχη συμπεριφορά με το δοκίμιο 3,1 παρατηρείται σε αυτό το δοκίμιο.

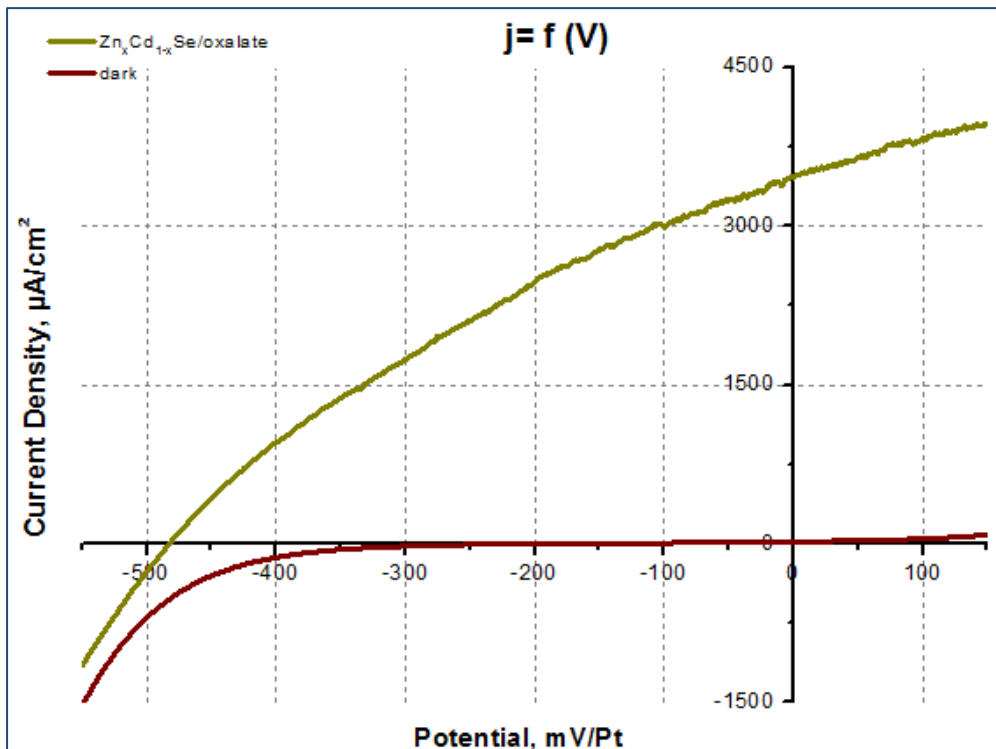
### **UV-VIS-NIR**



Διάγραμμα 6.31 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζονται δύο μεταπτώσεις (2.06 και 1.74 eV), ενδεχομένως λόγω σχηματισμού μιας νέας φάσης.

**PEC**



Διάγραμμα 6.32 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

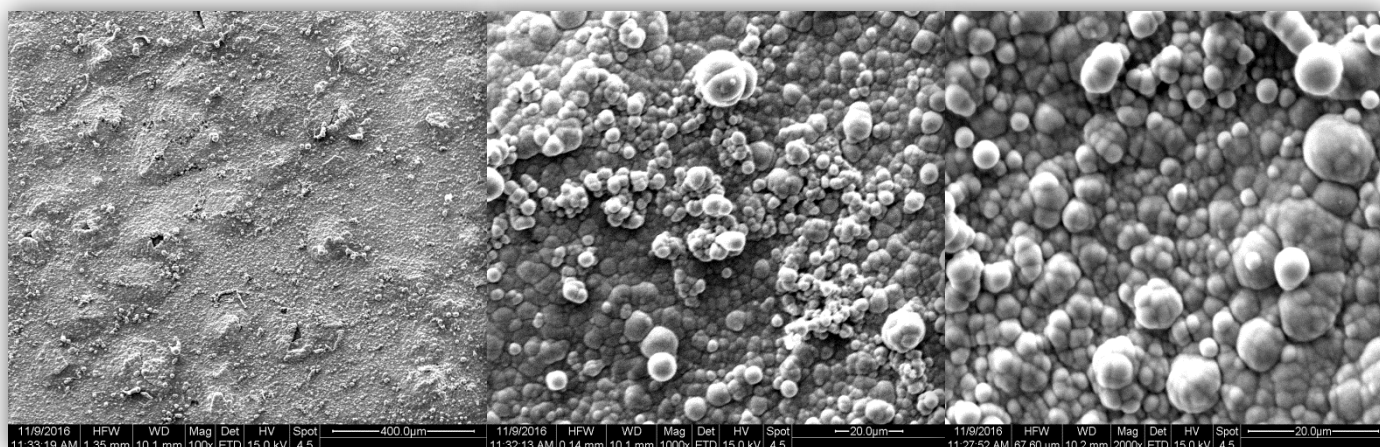
Πίνακας 6.16 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc ( $\mu A/cm^2$ )	Voc (mV)	FF	n (%)
3455,51	-482,48	0,3231	0,5388

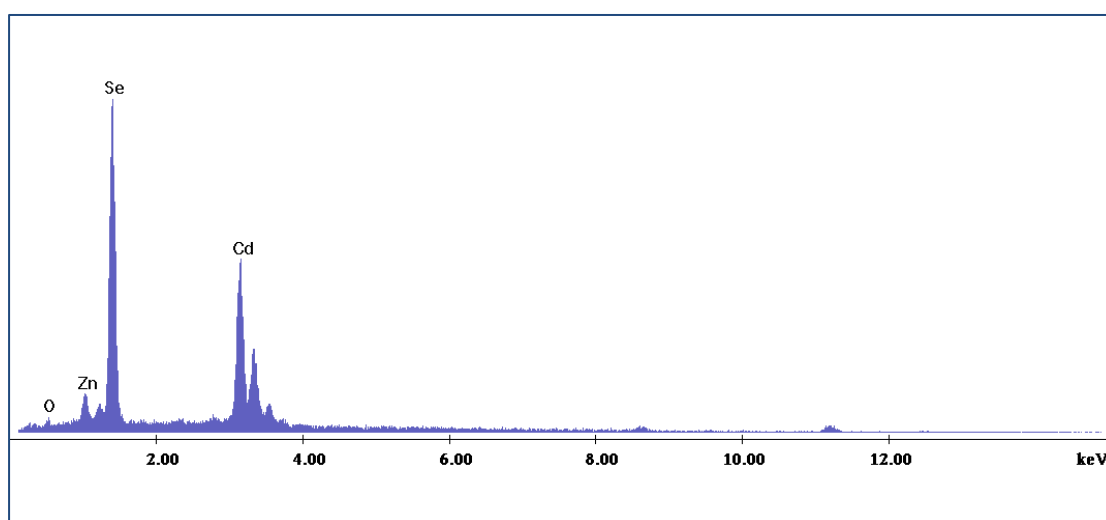
### Δοκίμιο 3.3

Το δοκίμιο 3.3 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.3, με τη μόνη διαφορά ότι το δοκίμιο 3.3 περιέχει ισομοριακές συγκεντρώσεις  $\text{CdSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.25 mM. Η υποκατάσταση από τον ψευδάργυρο είναι 15% και ο χρόνος απόθεσης 60 mn.

### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.9 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



Διάγραμμα 6.33 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

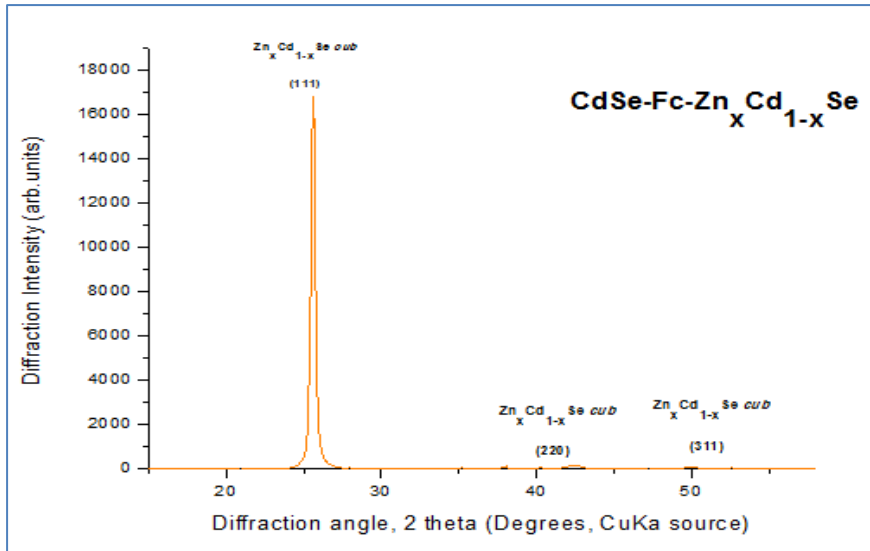
Πίνακας 6.17 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O
Wt%	5,08	47,92	49,62	1,33
At%	6,67	36,57	49,62	7,15



Στις φωτογραφίες του SEM παρατηρείται σχετική ανομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου, ενώ η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με τα δυο προηγούμενα δείγματα.

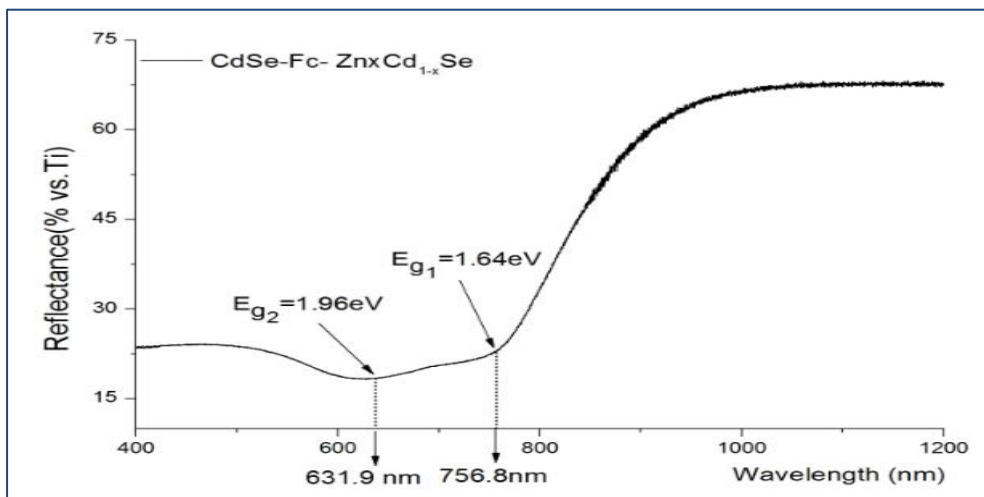
### **XRD**



**Διάγραμμα 6.34** Ανάλυση XRD του δείγματος

Παρατηρείται στο διάγραμμα XRD ότι η επικρατούσα μορφή είναι η κυβική, όπως και αναμενόταν. Επίσης δεν εμφανίζεται κορυφή τιτανίου, γεγονός που επιβεβαιώνει το ικανοποιητικό πάχος στρώματος.

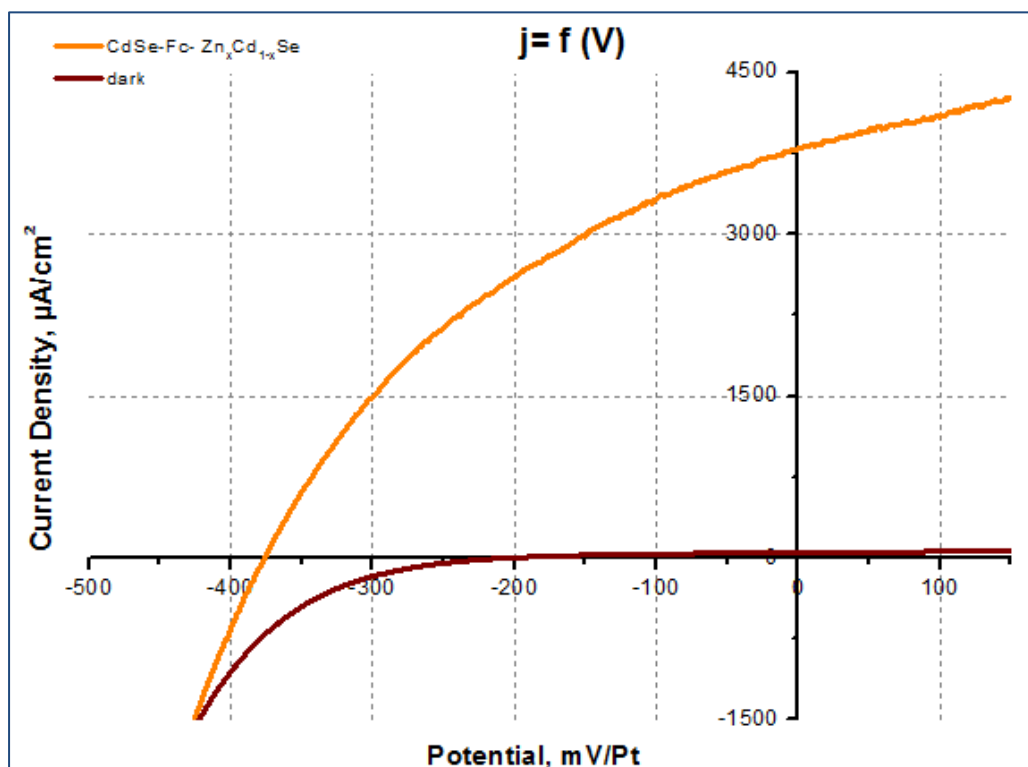
### **UV-VIS-NIR**



**Διάγραμμα 6.35** Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Παρόμοια περίπτωση με το δοκίμιο 3.2, αφού και εδώ εμφανίζονται δύο μεταπτώσεις, μια στα  $1.96$  και μια στα  $1.64 \text{ eV}$ , κάτι το οποίο θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη δημιουργία μιας νέας φάσης.

## PEC



Διάγραμμα 6.36 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

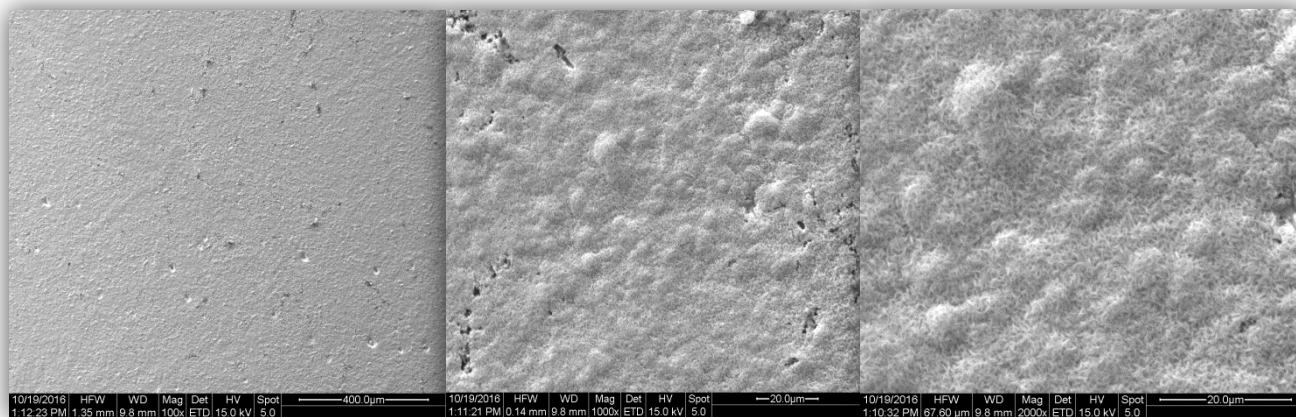
Πίνακας 6.18 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
3790,93	-376,28	0,3791	0,5407

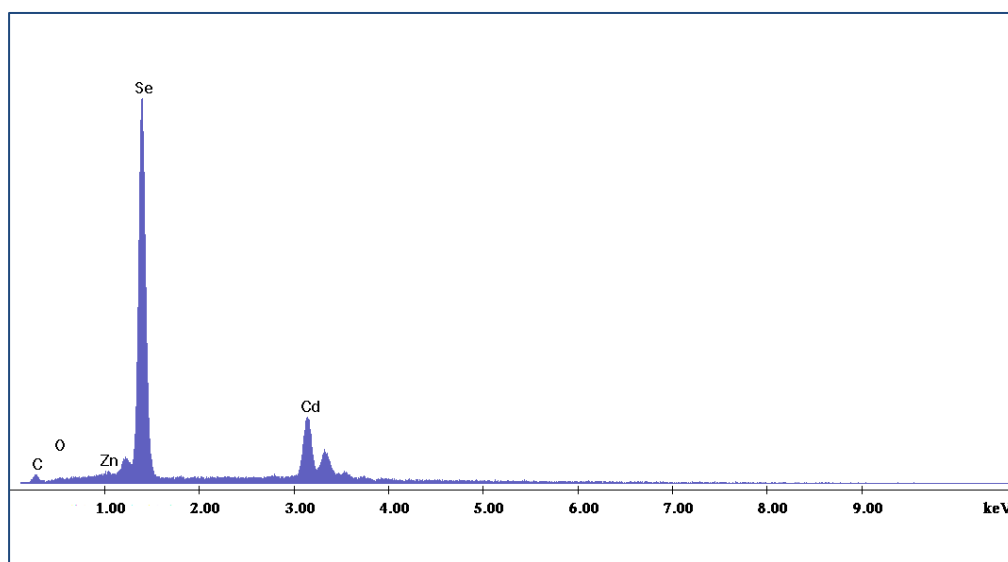
### Δοκίμιο 3.4

Το δοκίμιο 3.4 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.4 με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στις ισομοριακές συγκεντρώσεις των  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  που είναι 0.25 mM. Η υποκατάσταση του καδμίου από το ψευδάργυρο είναι σε ποσοστό 7% και ο χρόνος απόθεσης 60 mn.

## Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.10 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



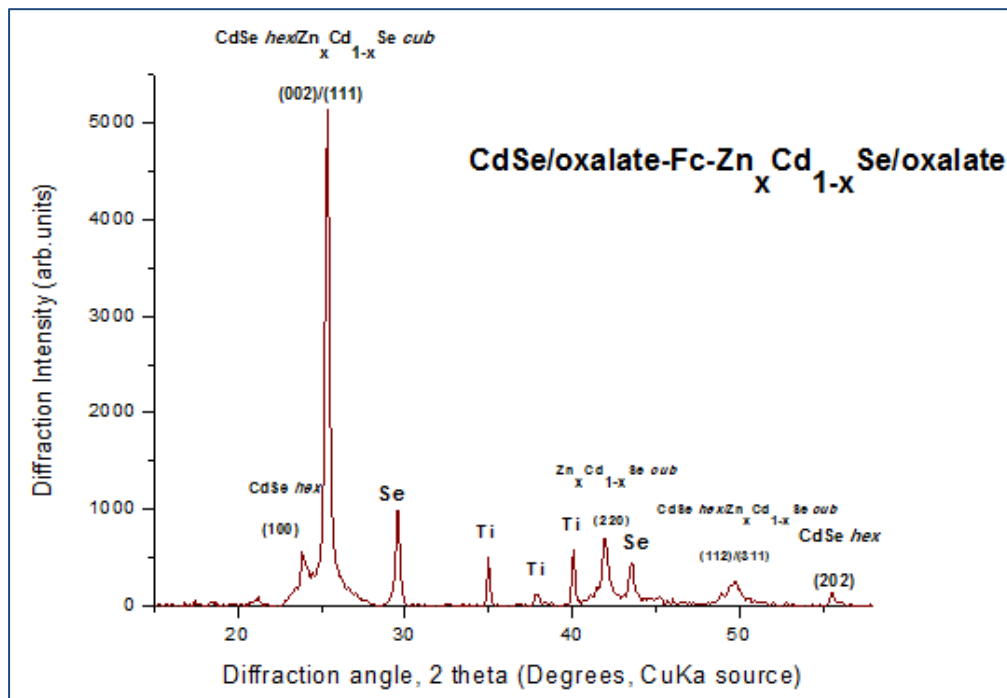
Διάγραμμα 6.37 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.19 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O	C
Wt%	1,14	27,84	67,34	0,51	3,17
At%	1,23	17,52	30,33	2,26	18,66

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ιδιαίτως διαφοροποιημένη μορφολογία επιφάνειας, ενδεχομένως λόγω της ανάπτυξης του στρώματος επί του φερροκενίου και στην αλληλεπίδραση που έχει με αυτό. Επιπλέον εξαιρετικά χαμηλή είναι η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απόθεση ψευδαργύρου δεν ευνοείται επί του φερροκενίου.

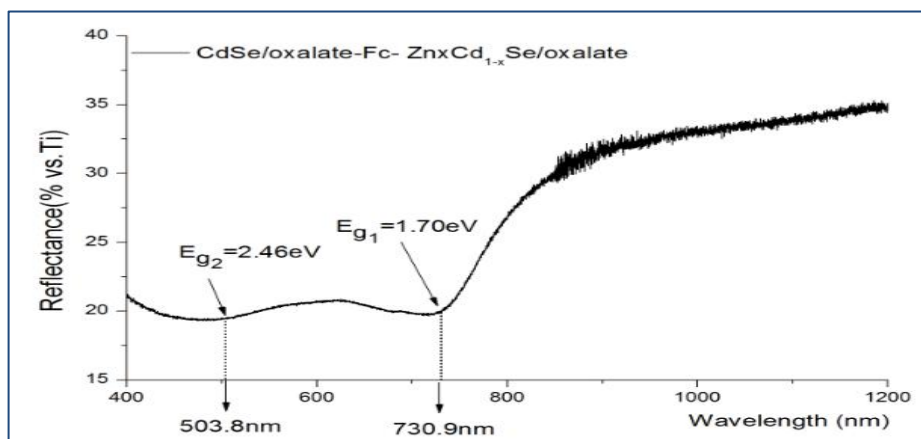
## XRD



Διάγραμμα 6.38 Ανάλυση XRD του δείγματος

Στο διάγραμμα παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε CdSe εξαγωνικής δομής. Όσον αφορά τις κορυφές του τιτανίου, είναι αρκετά χαμηλές, γεγονός που επιβεβαιώνει την ικανοποιητική επικάλυψη του υποστρώματος.

## UV-VIS-NIR

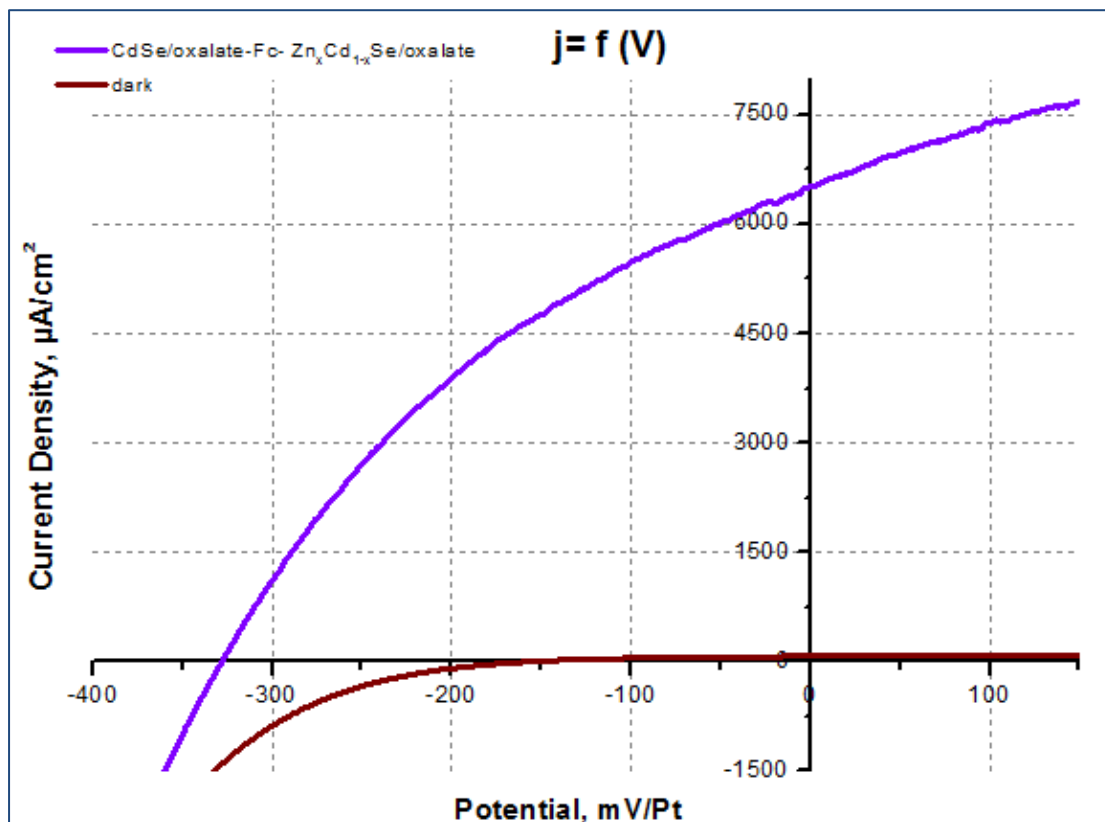


Διάγραμμα 6.39 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Αντίστοιχα με τα προηγούμενα δείγματα της σειράς, εμφανίζονται δύο μεταπτώσεις (2.46 και 1.70 eV), ενδεχομένως λόγω σχηματισμού μιας νέας φάσης. Επιπλέον αξιοσημείωτη είναι η διαφοροποίηση από τα αντίστοιχα φάσματα της

προηγούμενης σειράς, γεγονός που μάλλον οφείλεται στη μικρότερη συμμετοχή του ψευδαργύρου στα αποθέματα.

### PEC



Διάγραμμα 6.40 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

Πίνακας 6.20 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (%)
6505,92	-327,91	0,3653	0,7793

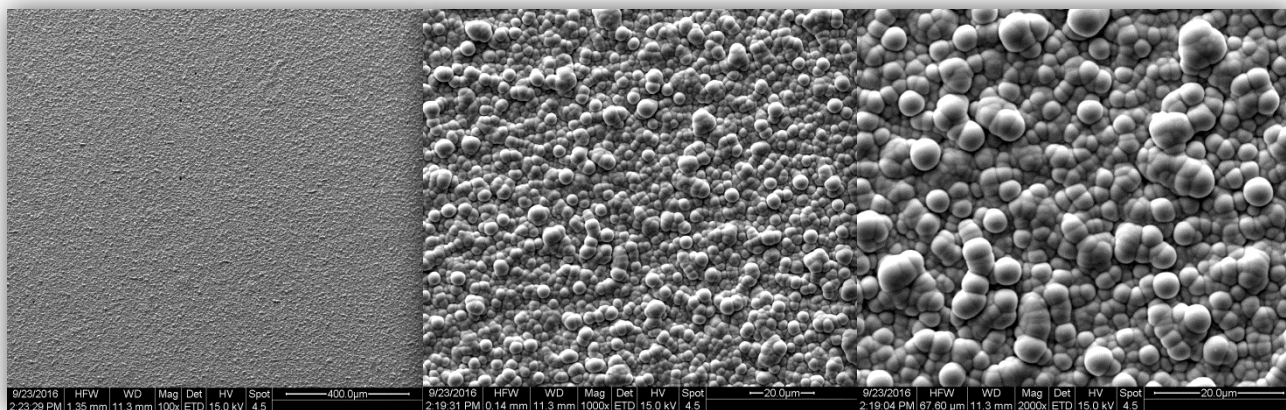
## 6.4 Τέταρτη Σειρά Δειγμάτων

Η τέταρτη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει τη παρασκευή τεσσάρων δοκιμίων: Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se/oxalate, CdSe-Fc-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se (τύπου “sandwich”) και CdSe/oxalate-Fc-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se/oxalate (τύπου “sandwich”) με ισομοριακή συγκέντρωση CdSO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 0,5 mM κατά την απόθεση του τριμερούς Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se.

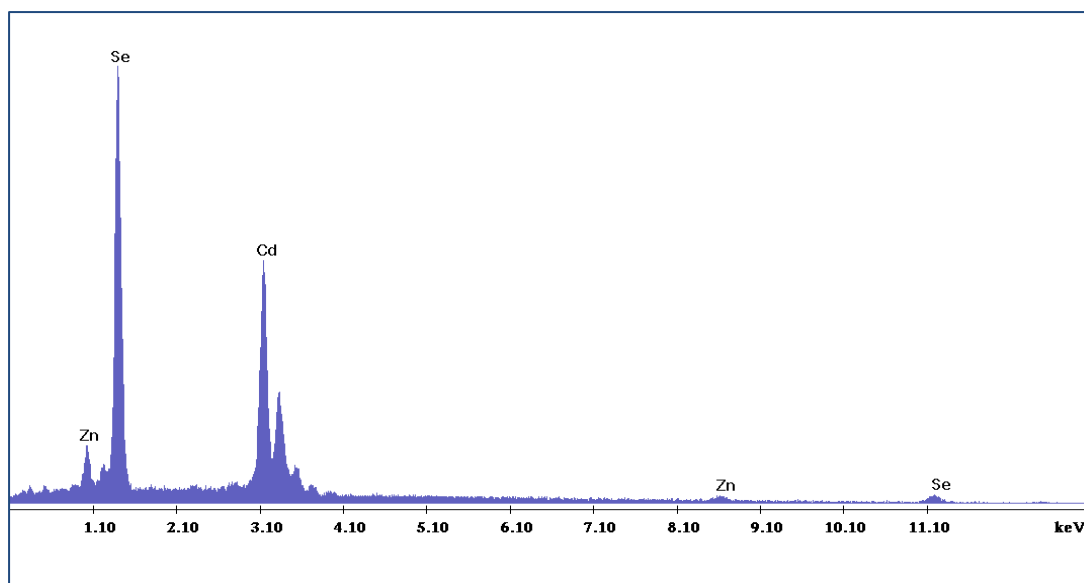
#### Δοκίμιο 4.1

Το δοκίμιο 4.1 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.1, με τη μόνη διαφορά ότι το δοκίμιο 4.1 περιέχει ισομοριακές συγκεντρώσεις  $\text{CdSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.5 mM. Η υποκατάσταση από τον ψευδάργυρο είναι 16% και ο χρόνος απόθεσης 60 mn.

#### Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.11 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



Διάγραμμα 6.41 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

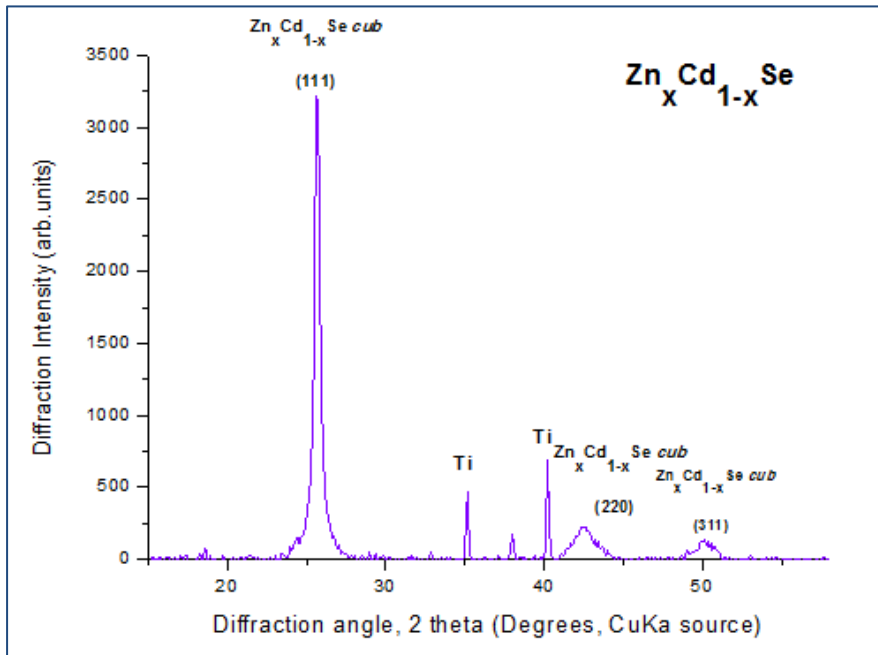
Πίνακας 6.21 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se
Wt%	4,71	43,68	51,61
At%	6,47	34,88	58,65

Από τις παραπάνω εικόνες του SEM παρατηρείται εξαιρετική ομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου 4.1, η οποία χαρακτηρίζεται από την ομοιόμορφη

κοκκώδη μορφολογία των μικρών σφαιριδίων. Η απουσία της κορυφής του τιτανίου στο διάγραμμα EDAX επιβεβαιώνει το καλό πάχος του στρώματος.

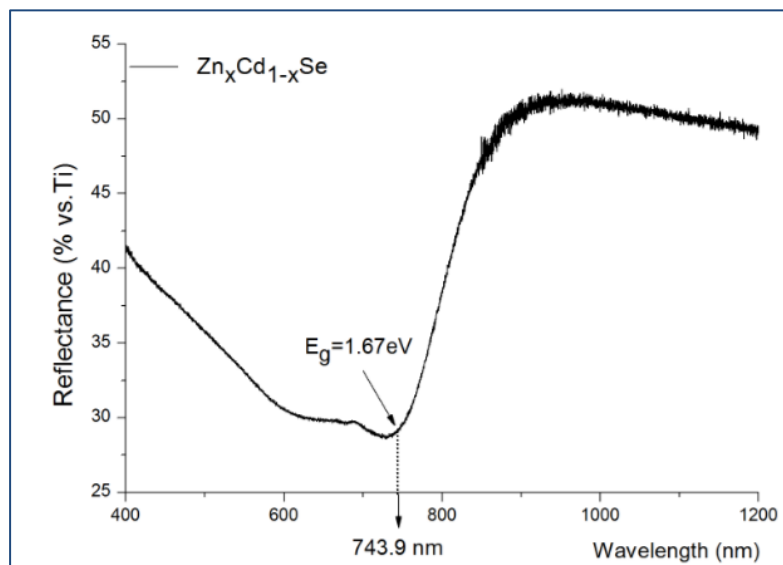
### XRD



Διάγραμμα 6.42 Ανάλυση XRD του δείγματος

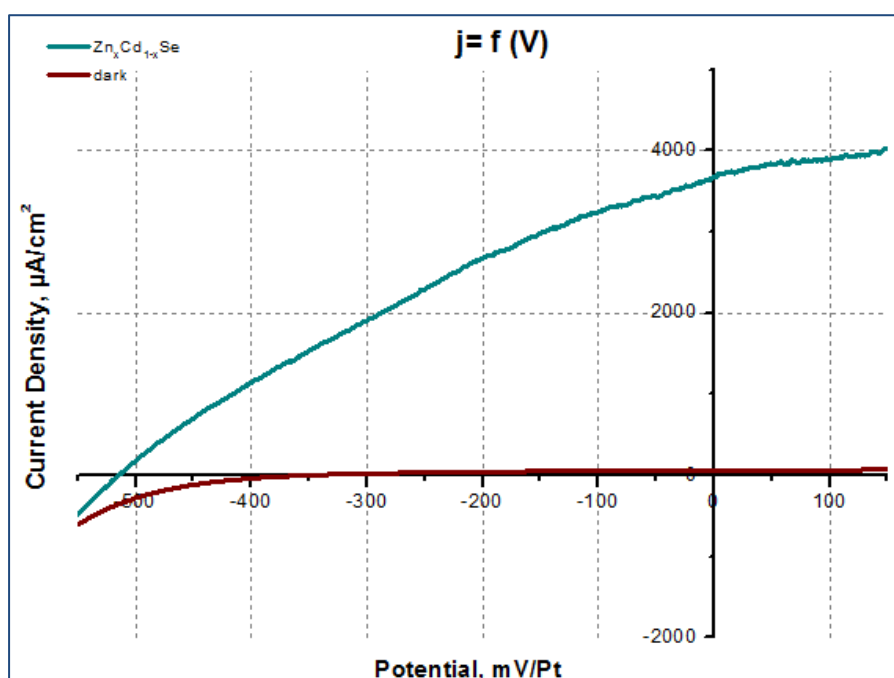
Στο παραπάνω διάγραμμα επικρατεί η κυβική μορφή, ενώ προτίμηση παρουσιάζεται στον προσανατολισμό (111). Οι κορυφές του τιτανίου είναι χαμηλές κάτι το οποίο σημαίνει ότι η επικάλυψη του υποστρώματος είναι ικανοποιητική.

### UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.43 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι 1.67 eV στα 743.9 nm.



Διάγραμμα 6.44 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

Πίνακας 6.22 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

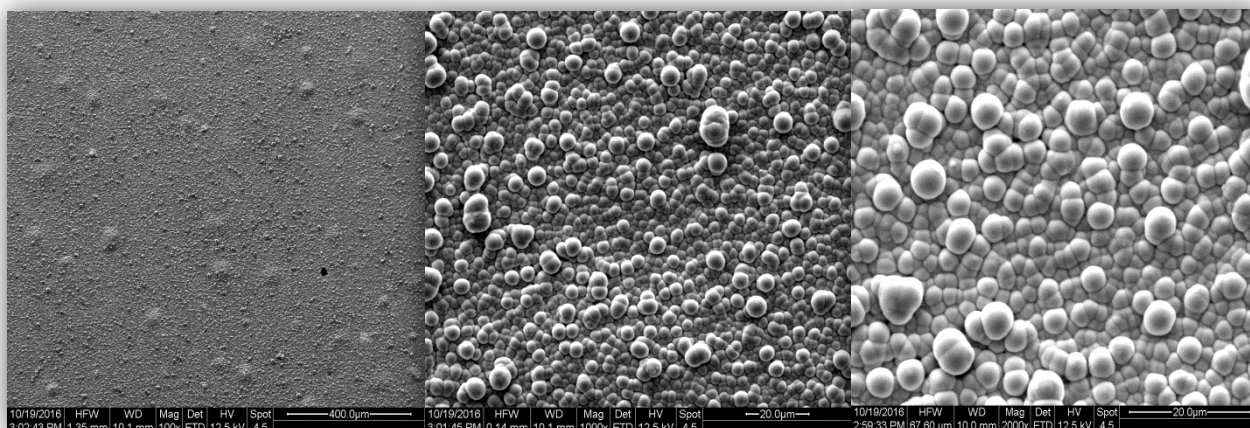
Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	n (%)
3672,96	-514,53	0,3063	0,5788

#### Δοκίμιο 4.2

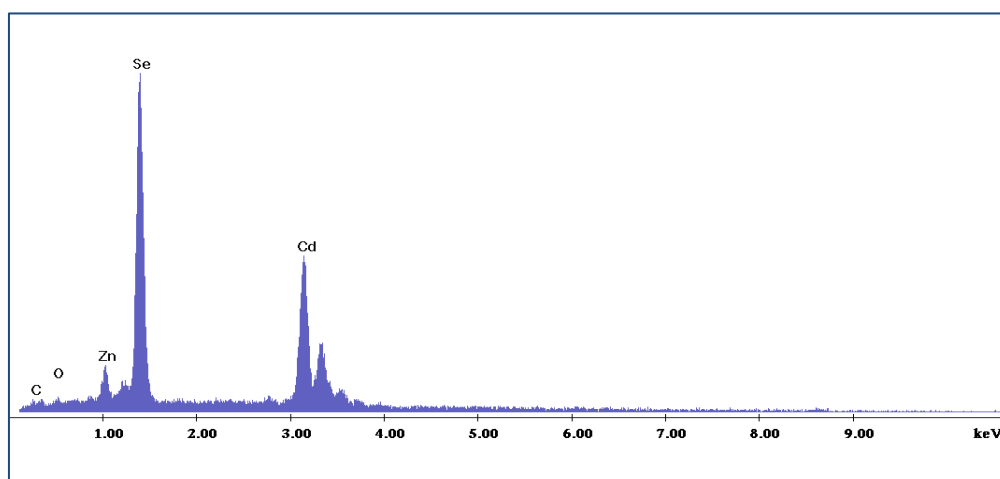
Το δοκίμιο 4.2 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.2 με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στις ισομοριακές συγκεντρώσεις των CdSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> που είναι 0.5 mM. Η υποκατάσταση του καδμίου από το ψευδάργυρο είναι σε ποσοστό 14% και ο χρόνος απόθεσης 60 mn.



## Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.12 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



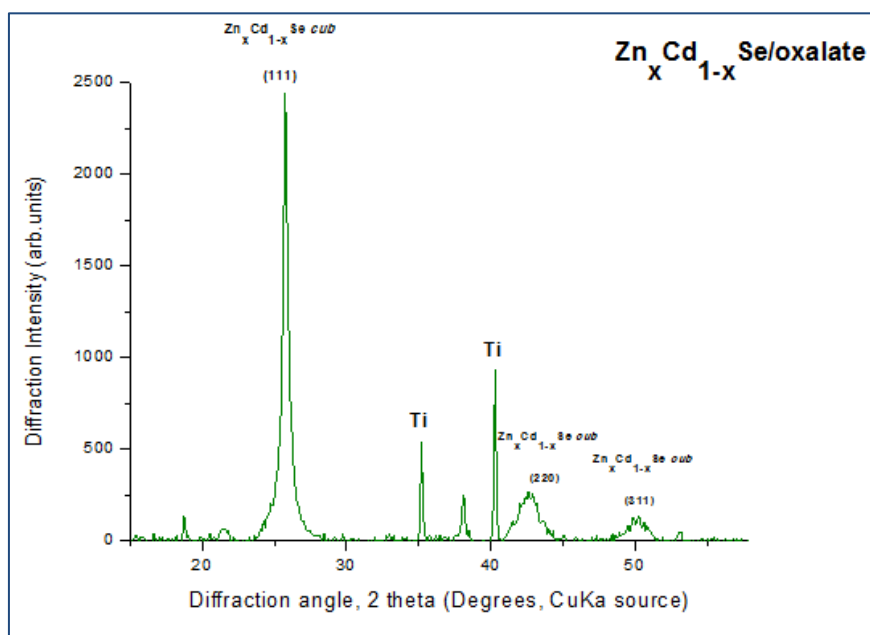
Διάγραμμα 6.45 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.23 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O	C
<b>Wt%</b>	5,31	55,01	46,92	0,59	0,91
<b>At%</b>	7,36	44,4	53,9	3,36	6,9

Αντίστοιχη συμπεριφορά με εκείνη του δοκιμίου 4.1, με τη διαφορά ότι παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και άνθρακα.

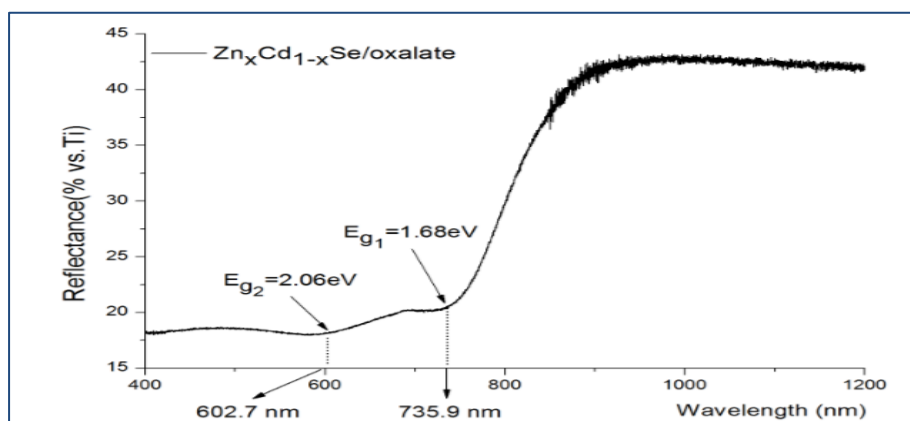
## XRD



Διάγραμμα 6.46 Ανάλυση XRD του δείγματος

Αντίστοιχη συμπεριφορά με εκείνη του δοκιμίου 4.1.

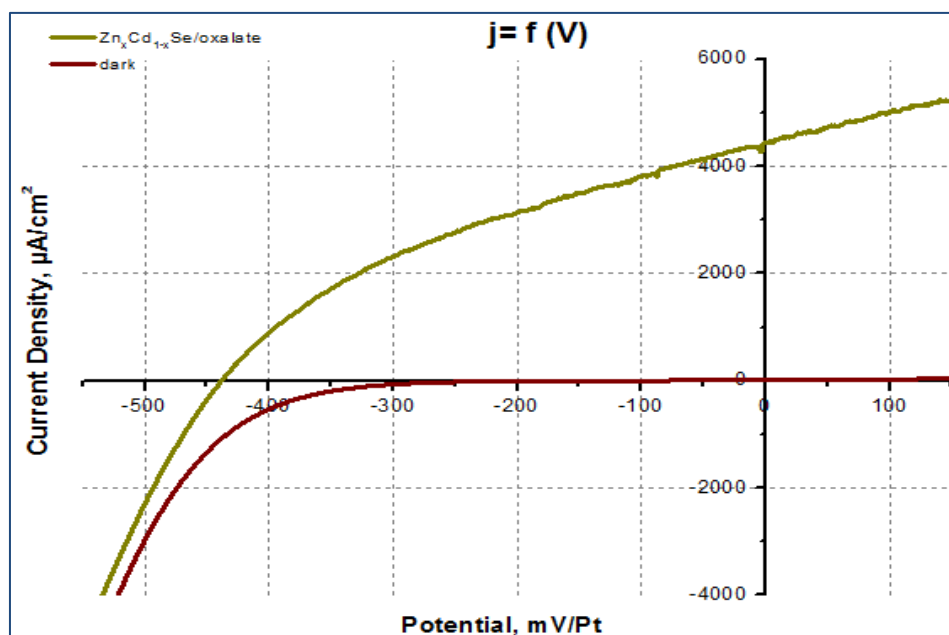
## UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.47 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζονται δυο μεταπτώσεις (2.06 και 1.68 eV), ενδεχομένως εξαιτίας της εμφάνισης μιας νέας φάσης.

## PEC



Διάγραμμα 6.48 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

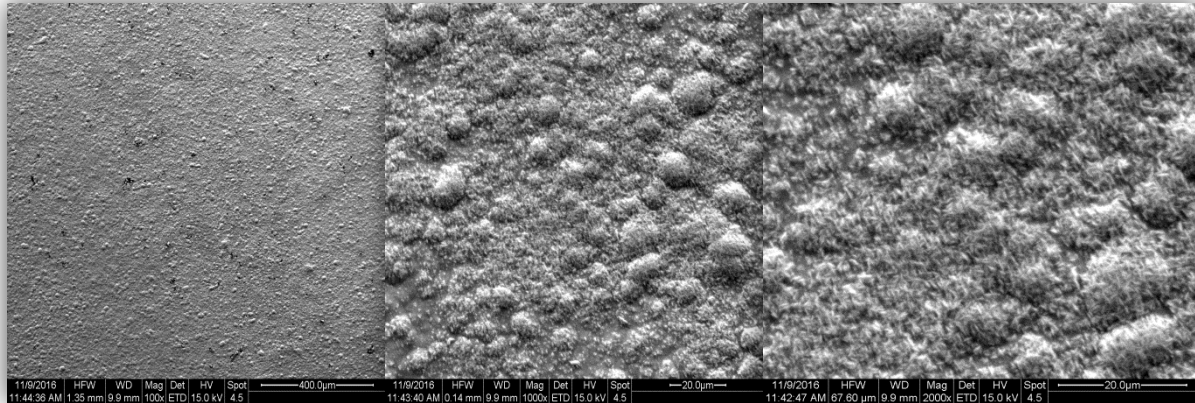
Πίνακας 6.24 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Voc (mV)	FF	n (%)
4437,2	-438,54	0,3613	0,7031

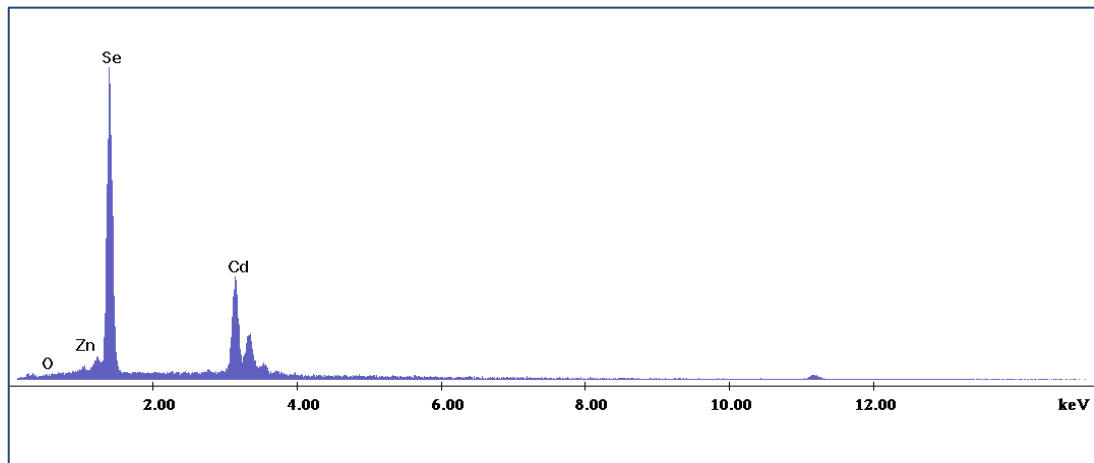
### Δοκίμιο 4.3

Το δοκίμιο 4.3 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.3, με τη μόνη διαφορά ότι το δοκίμιο 4.3 περιέχει ισομοριακές συγκεντρώσεις  $\text{CdSO}_4$  και  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.5 mM. Η υποκατάσταση από τον ψευδάργυρο είναι 6% και ο χρόνος απόθεσης 30 mn.

## Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.13 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



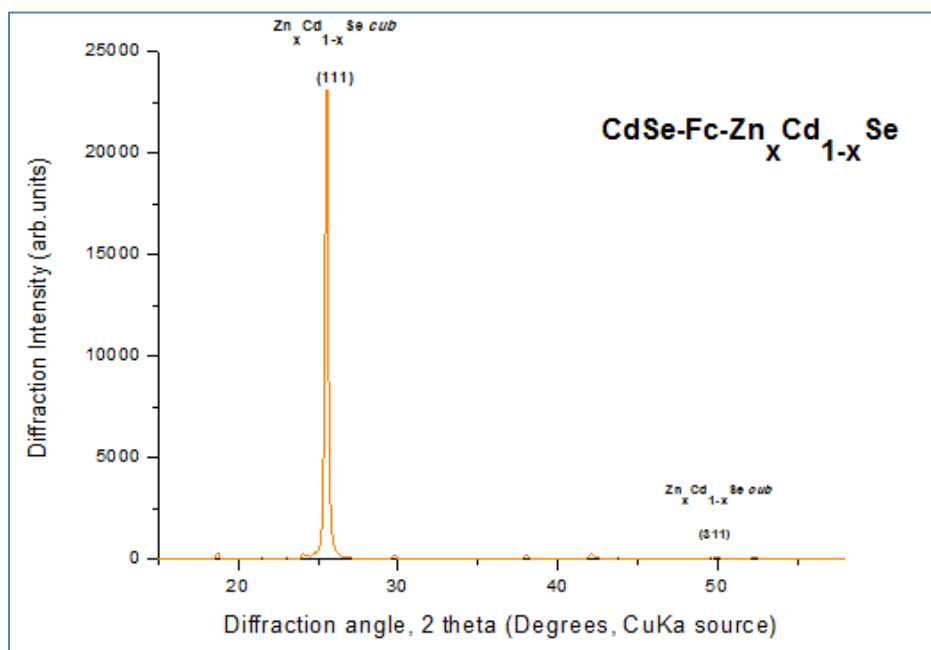
Διάγραμμα 6.49 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.25 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	O
<b>Wt%</b>	1,47	41,5	63,88	0,24
<b>At%</b>	2	32,8	63,88	1,32

Στις φωτογραφίες του SEM παρατηρείται σχετική ανομοιογένεια στην επιφάνεια του δοκιμίου, ενώ η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη του δοκιμίου 4.1.

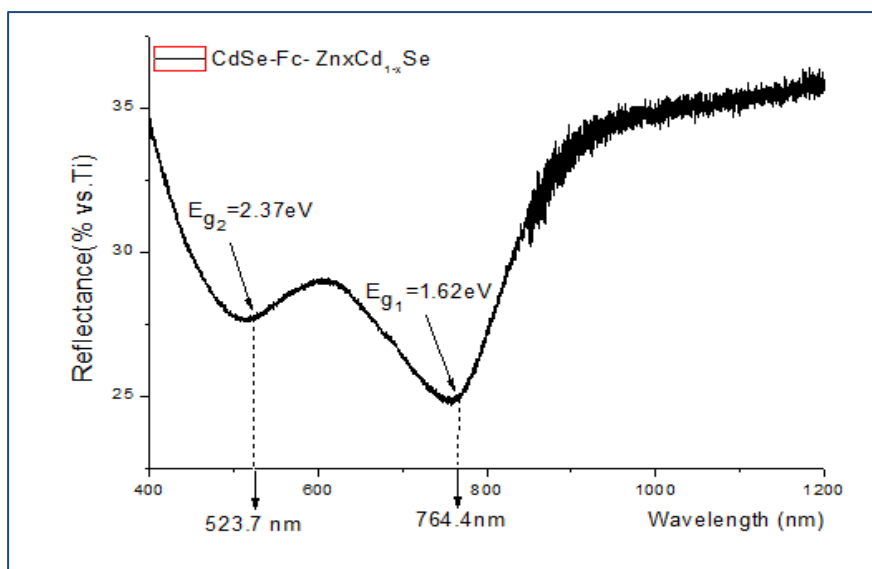
## XRD



Διάγραμμα 6.50 Ανάλυση XRD του δείγματος

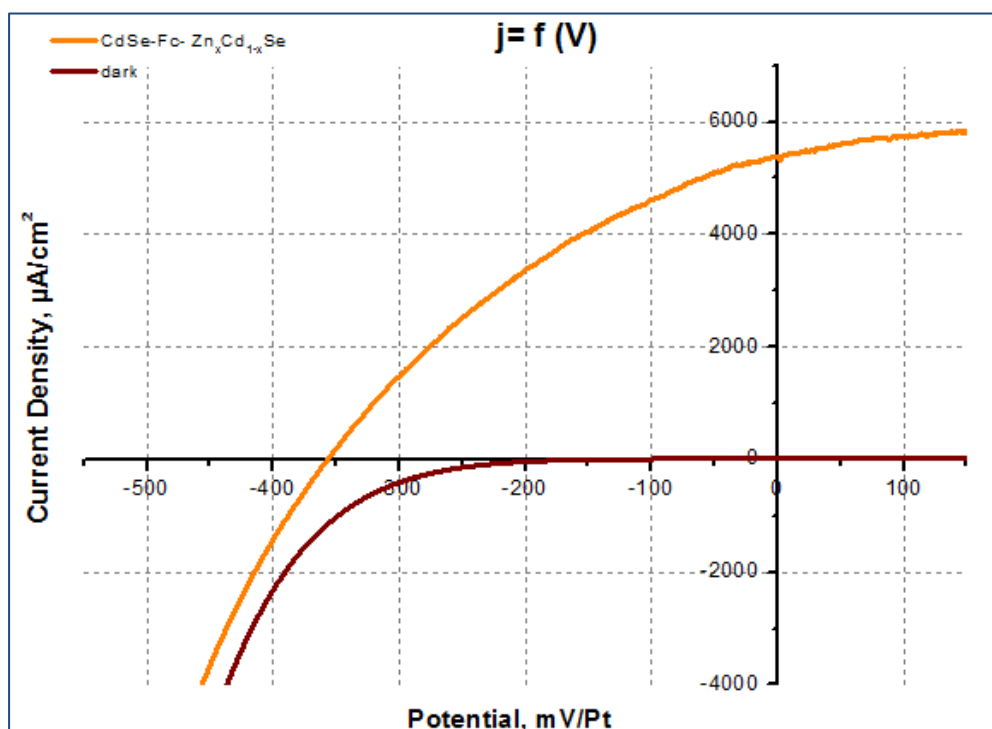
Στο διάγραμμα παρατηρείται κυβική δομή με προτίμηση στον προσανατολισμό (111). Απουσιάζουν οι κορυφές του τιτανίου, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητικό πάχος αποθέματος

## UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.51 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα ότι εμφανίζονται δυο μεταπτώσεις, μια στα 2.37 και μια στα 1.62 eV, πιθανόν λόγω της δημιουργίας νέας φάσης.



Διάγραμμα 6.52 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

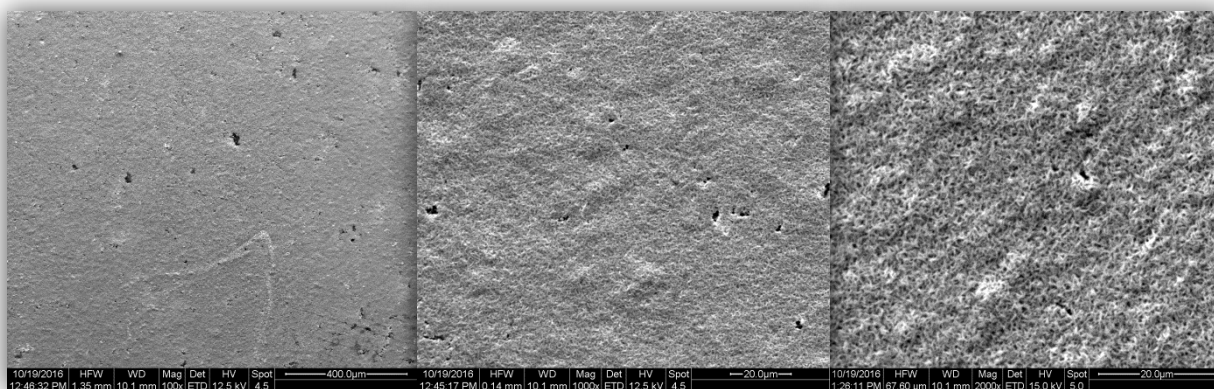
Πίνακας 6.26 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm2)	Voc (mV)	FF	n (%)
5379,74	-356,75	0,3510	0,6737

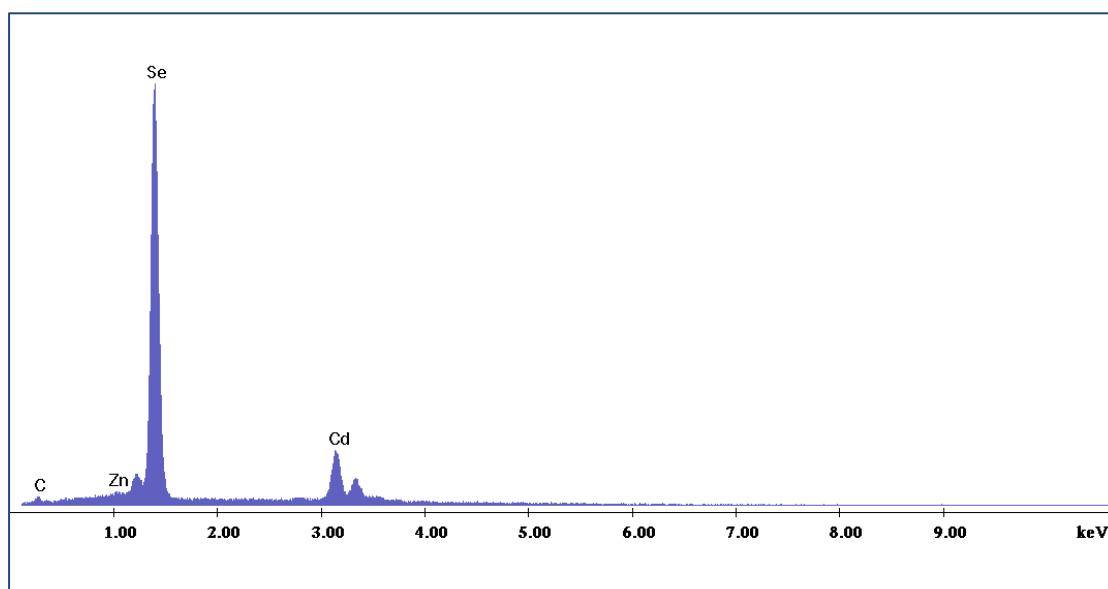
#### Δοκίμιο 4.4

Το δοκίμιο 4.4 είναι της μορφής του δοκιμίου 2.4 με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στις ισομοριακές συγκεντρώσεις των CdSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> που είναι 0.5 mM. Η υποκατάσταση του καδμίου από το ψευδάργυρο είναι σε ποσοστό 6% και ο χρόνος απόθεσης 30 mn.

## Μικρογραφίες SEM-EDAX



Εικόνα 6.14 Κάτοψη επιφάνειας δείγματος (μεγέθυνση  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ )



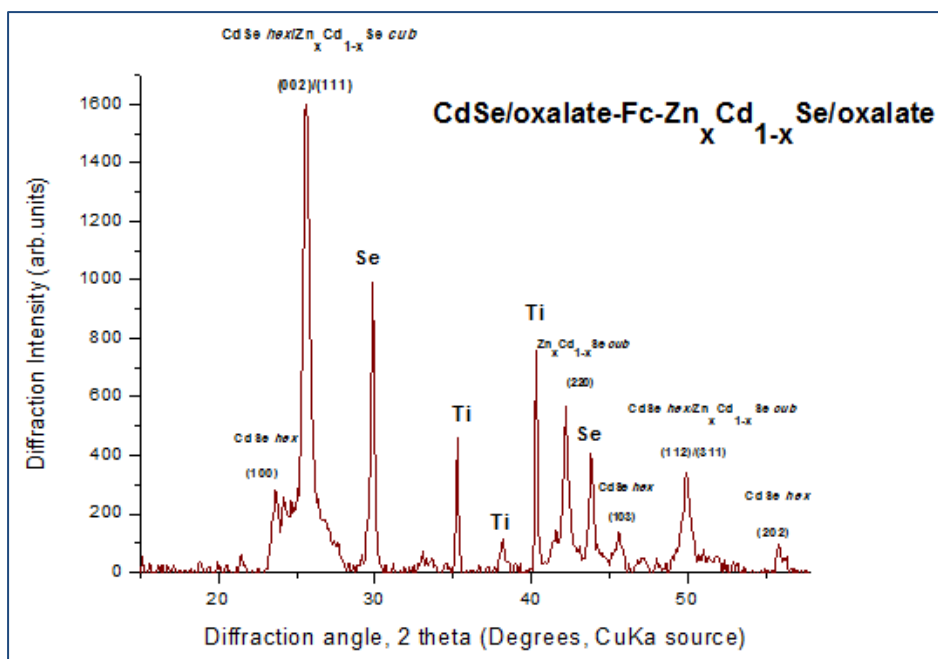
Διάγραμμα 6.53 Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος

Πίνακας 6.27 Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία %

	Zn	Cd	Se	C
Wt%	0,92	26,19	70,73	2,16
At%	1,06	17,62	67,73	13,58

Στις εικόνες του SEM παρατηρείται μια ιδιαίτερος διαφοροποιημένη μορφολογία επιφάνειας, ενδεχομένως εξαιτίας της ύπαρξης του φερροκενίου. Επιπλέον η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο είναι ιδιαίτερος χαμηλή, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απόθεση ψευδαργύρου δεν ευνοείται επί του φερροκενίου.

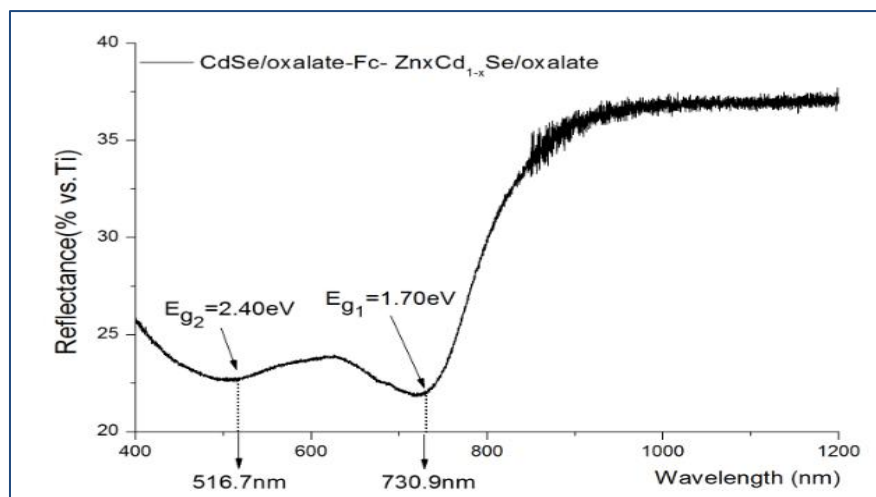
## XRD



Διάγραμμα 6.54 Ανάλυση XRD του δείγματος

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται η εμφάνιση των κορυφών που αντιστοιχούν σε CdSe εξαγωνικής δομής.

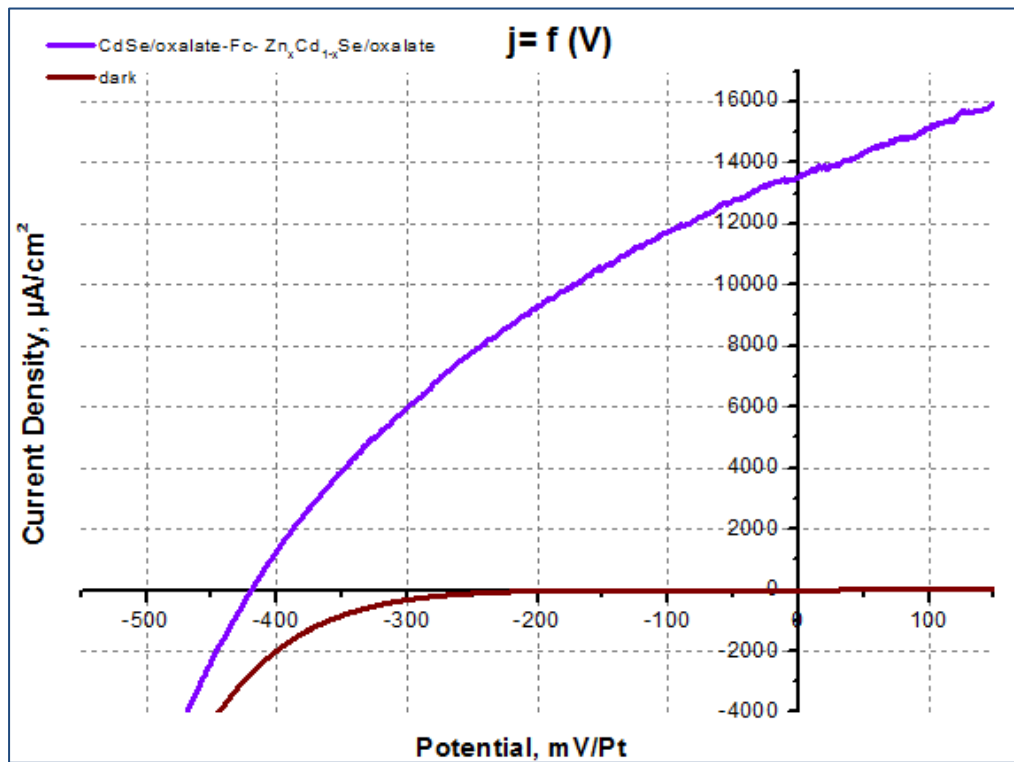
## UV-VIS-NIR



Διάγραμμα 6.55 Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Παρατηρείται ότι η μορφή του φάσματος επηρεάζεται από την εισαγωγή οργανικής ένωσης. Επιπλέον εμφανίζονται δυο μεταπτώσεις (2.40 και 1.70 eV), ενδεχομένως λόγω της δημιουργίας νέας φάσης.





Διάγραμμα 6.56 Καμπύλες πόλωσης υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους

Πίνακας 6.28 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης

Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (%)
13519,56	-419,31	0,3454	1,9579

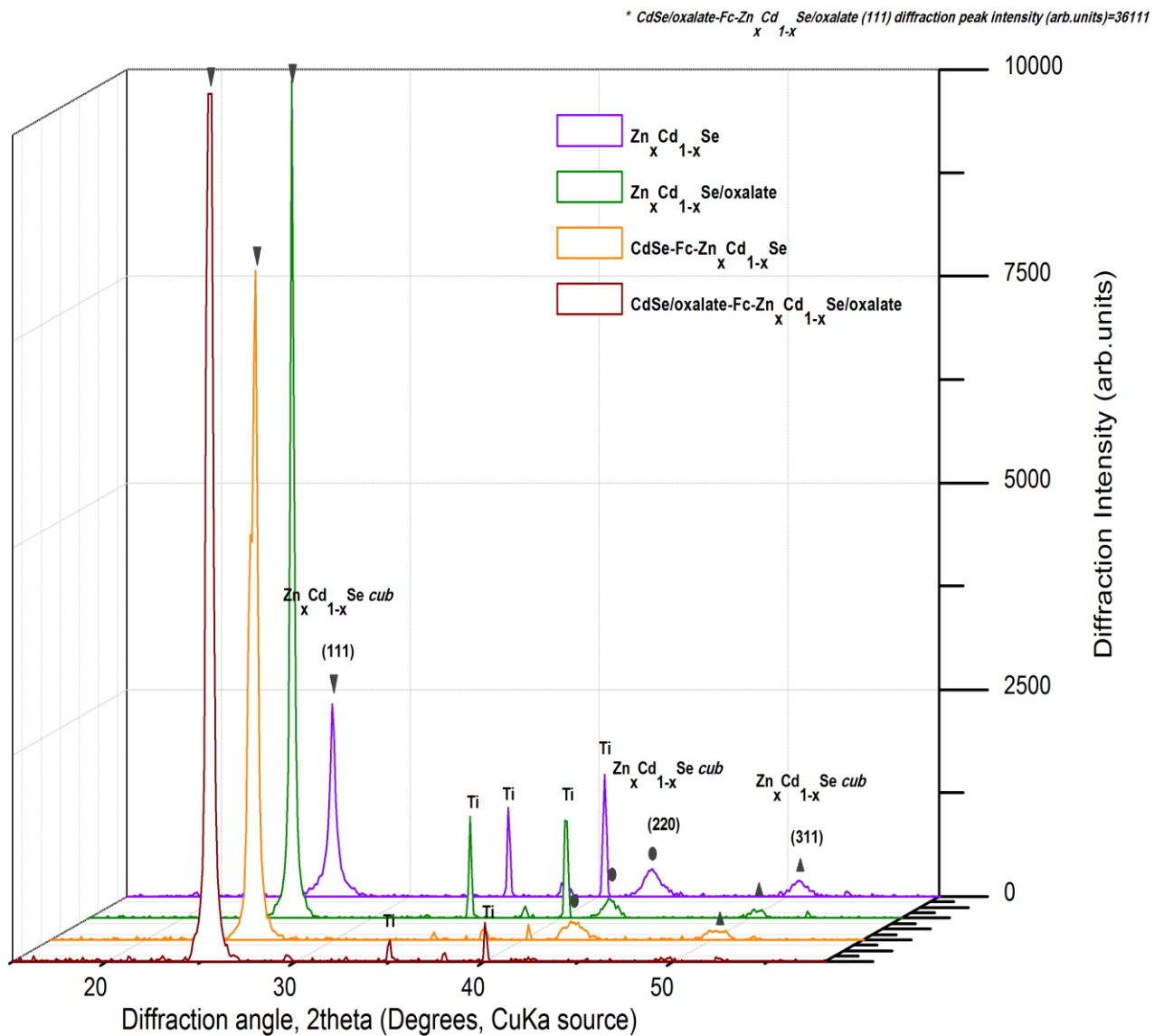
## 6.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Δοκίμιο		[ZnSO <sub>4</sub> ] (M)	[CdSO <sub>4</sub> ] (mM)	[H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ] (mM)	Oxalate (mM)	pH	θ(οC)	rpm	V(V)	t (min)	Eg(eV)	x	Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	n%
1,1		-	200	2	-	2,2	85	500	-1	30	1,67	0	4205,75	-344,09	0,3229	0,4673
1,2		-	200	2	-	2,2	85	500	-1	30	1,7	0	6813,79	-387,73	0,3458	0,9137
2,1		0,2	0,1	0,1		2,2	85	500	-1,1	180	1,83	0,22	1574,61	-502,62	0,3911	0,3095
2,2		0,2	0,1	0,1	2	2,2	85	500	-1,1	180	1,83	0,19	1868,32	-495,91	0,3258	0,3019
2,3	στρώμα 1	-	200	2		2,2	85	500	-1		1,67					
	στρώμα 2	Fc (30mg)														
	στρώμα 3	0,2	0,1	0,1		2,2	85	500	-1,1	90	1,66	0,18	2023,88	-405,27	0,3367	0,2761
2,4	στρώμα 1	-	200	2	2	2,2	85	500	-1		1,7					
	στρώμα 2	Fc (30mg)														
	στρώμα 3	0,2	0,1	0,1	2	2,2	85	500	-1,1	90	1,71/1,96	0,17	2569,15	-426,18	0,319	0,3493
3,1		0,2	0,25	0,25		2,2	85	500	-1,1	120	1,73	0,24	2601,56	-493,93	0,3272	0,4204
3,2		0,2	0,25	0,25	2	2,2	85	500	-1,1	120	1,74/2,06	0,16	3455,51	-482,48	0,3231	0,5388
3,3	στρώμα 1	-	200	2		2,2	85	500	-1		1,67					
	στρώμα 2	Fc (30mg)														
	στρώμα 3	0,2	0,25	0,25		2,2	85	500	-1,1	60	1,64/1,96	0,15	3790,93	-376,28	0,3791	0,5407
3,4	στρώμα 1	-	200	2	2	2,2	85	500	-1		1,7					
	στρώμα 2	Fc (30mg)														
	στρώμα 3	0,2	0,25	0,25	2	2,2	85	500	-1,1	60	1,7/2,46	0,07	6505,92	-327,91	0,3653	0,7793
4,1		0,2	0,5	0,5		2,2	85	500	-1,1	60	1,67	0,16	3672,96	-514,53	0,3063	0,5788
4,2		0,2	0,5	0,5	2	2,2	85	500	-1,1	60	1,68/2,06	0,14	4437,2	-438,54	0,3613	0,7031
4,3	στρώμα 1	-	200	2		2,2	85	500	-1		1,67					
	στρώμα 2	Fc (30mg)														
	στρώμα 3	0,2	0,5	0,5		2,2	85	500	-1,1	30	1,62/2,37	0,06	5379,74	-356,75	0,351	0,6737
4,4	στρώμα 1	-	200	2	2	2,2	85	500	-1		1,7					
	στρώμα 2	Fc (30mg)														
	στρώμα 3	0,2	0,5	0,5	2	2,2	85	500	-1,1	30	1,7/2,4	0,06	13519,56	-419,31	0,3454	1,9579

Πίνακας 6.29 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

## XRD

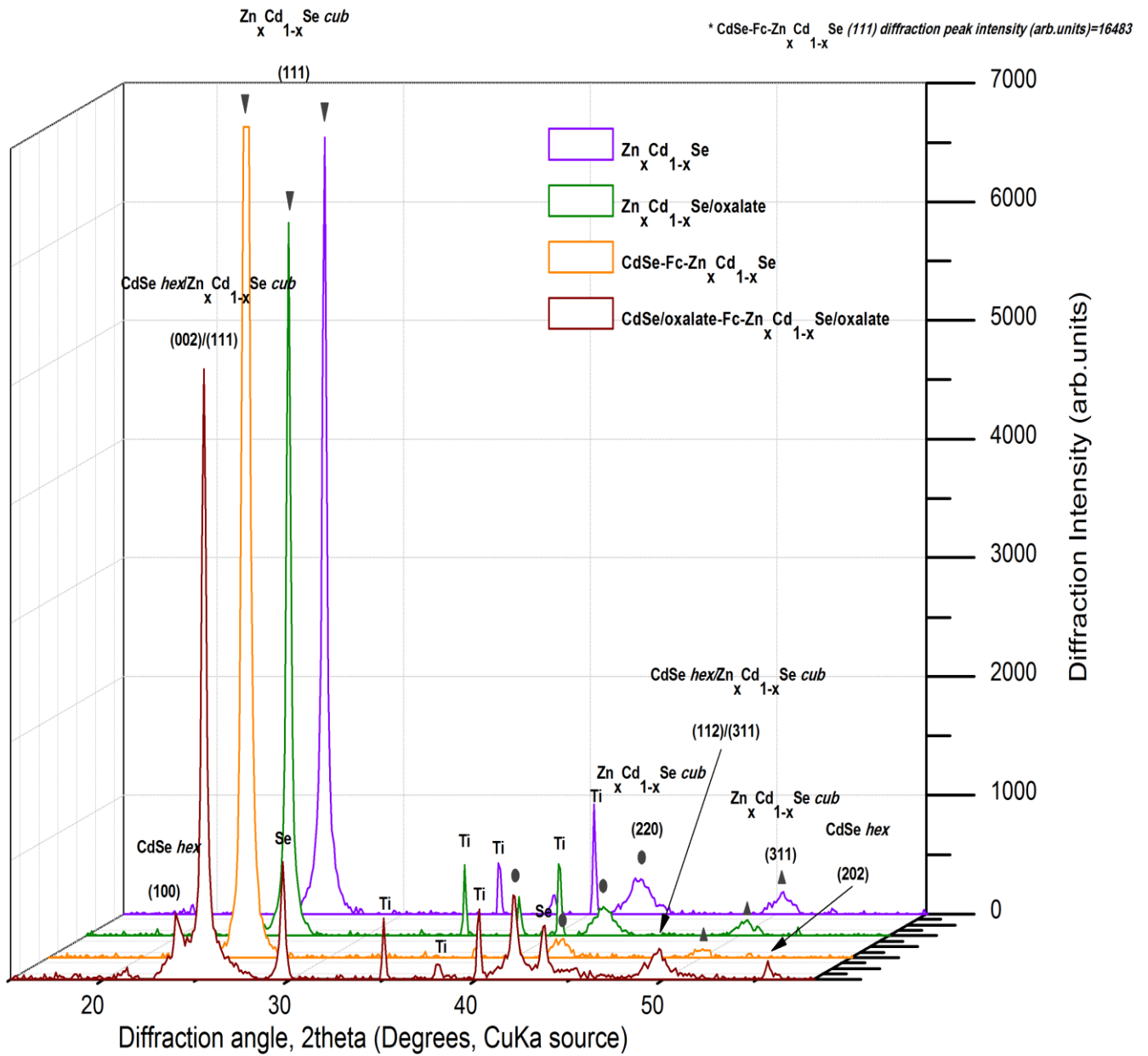
### ➤ Δοκίμια 2.1-2.4



Διάγραμμα 6.57 Φάσματα XRD δοκιμών 2.1-2.4

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται η γενικότερη προτίμηση στον προσανατολισμό (111), καθώς επίσης και η βελτίωση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων, συγκριτικά με το ανόργανο δείγμα, με καλύτερη όλων την κρυσταλλικότητα του δοκιμίου 2.4. Να σημειωθεί ότι δεν παρατηρούνται καινούργιες κορυφές.

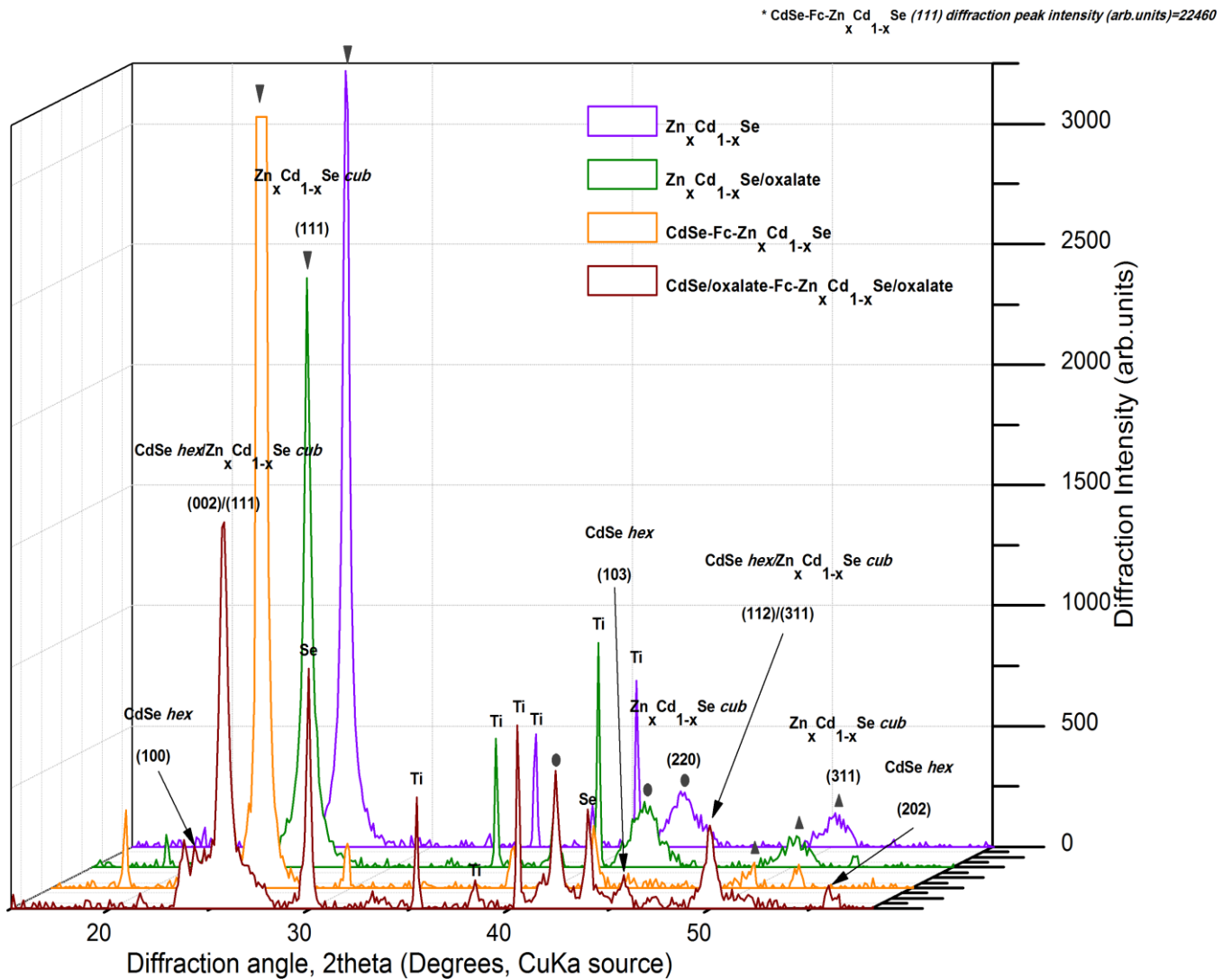
➤ Δοκίμια 3.1-3.4



Διάγραμμα 6.58 Φάσματα XRD δοκιμών 3.1-3.4

Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι τα φάσματα των δοκιμών 3.1 και 3.2 παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα, ενώ στο δοκίμιο 3.4 έχουμε την εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε CdSe εξαγωνικής δομής. Να σημειωθεί ότι ούτε κι εδώ παρατηρούνται καινούργιες κορυφές.

➤ Δοκίμια 4.1-4.4

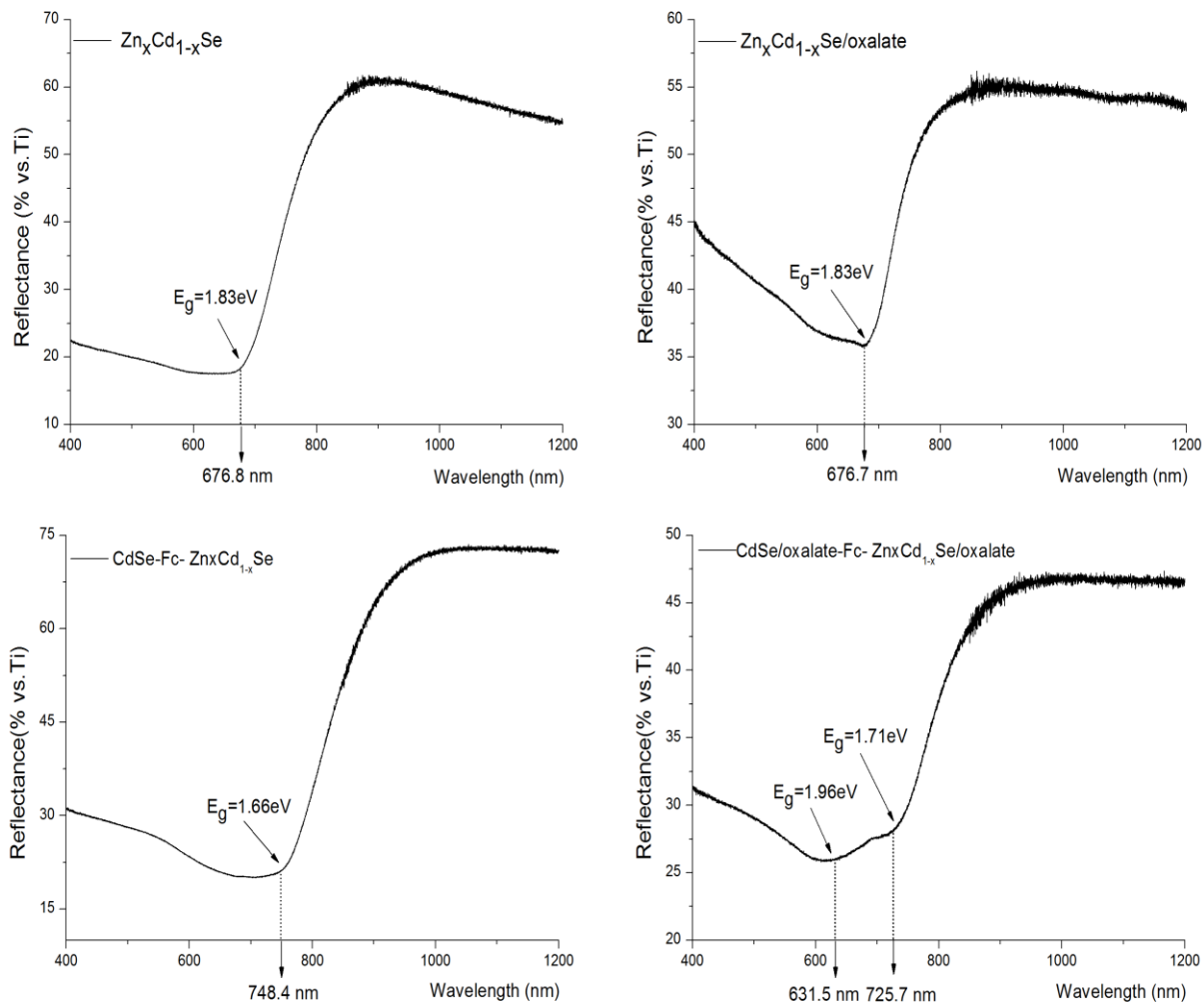


Διάγραμμα 6.59 Φάσματα XRD δοκιμών 4.1-4.4

Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι τα φάσματα των δοκιμών 4.1 και 4.2 παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα, ενώ στο δοκίμιο 4.4 έχουμε την εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε CdSe εξαγωνικής δομής. Να σημειωθεί ότι ούτε κι εδώ παρατηρούνται καινούργιες κορυφές.

## UV-VIS-NIR

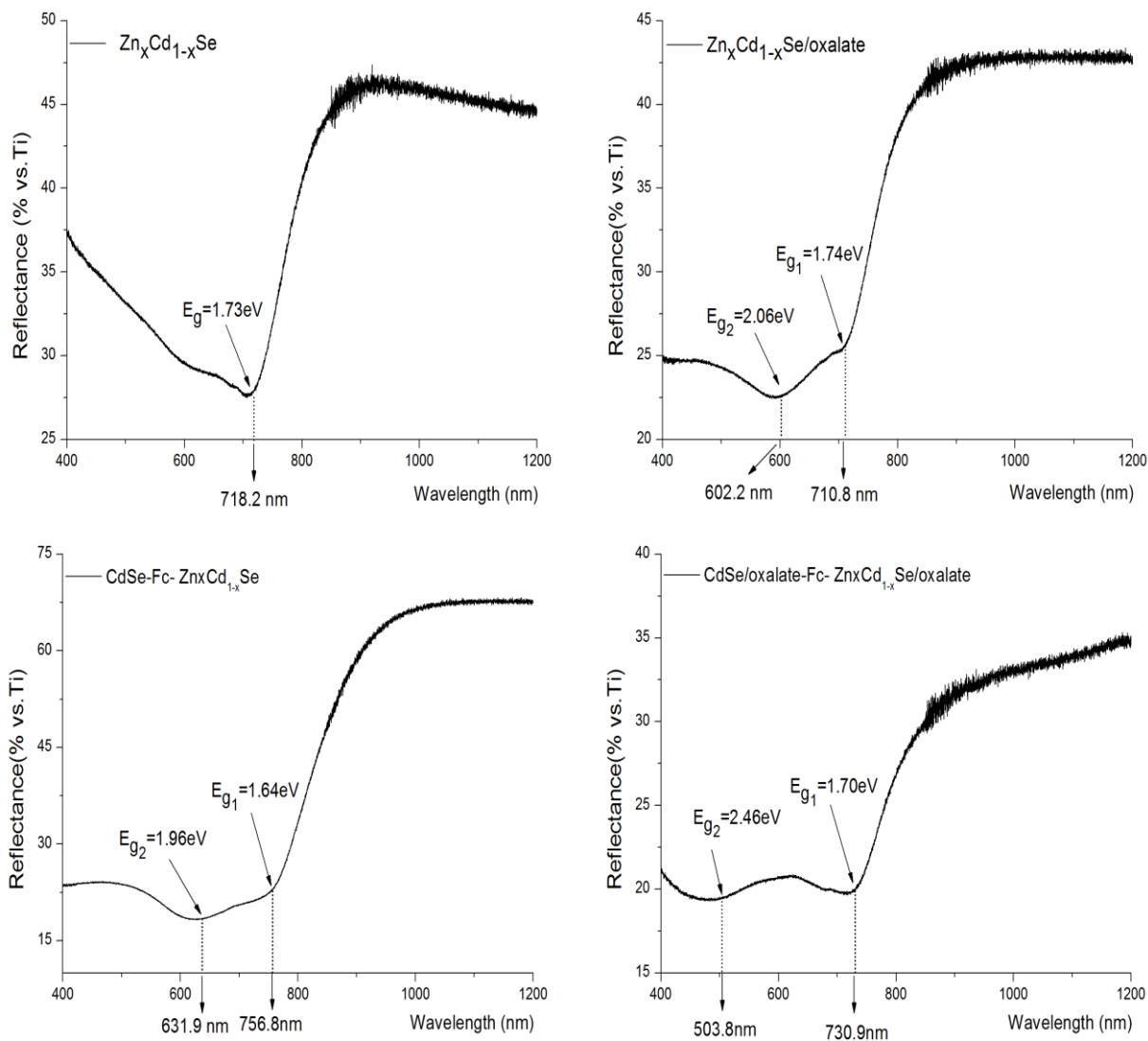
### ➤ Δείγματα 2.1-2.4



Σχήμα 6.1 Φάσματα ανάκλασης δοκιμών 2.1-2.4

Παρατηρείται ότι η τιμή του ενεργειακού διακένου δε διαφοροποιείται για τα δοκίμια 2.1 και 2.2, ενώ υπάρχει σαφής βελτίωση στο δοκίμιο 2.3. Στην περίπτωση του δοκίμιου 2.4 εμφανίζονται δυο μεταπτώσεις, ενδεχομένως λόγω σχηματισμού μιας νέας φάσης ή/και εξαιτίας της παρεμβολής των οξαλικών στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

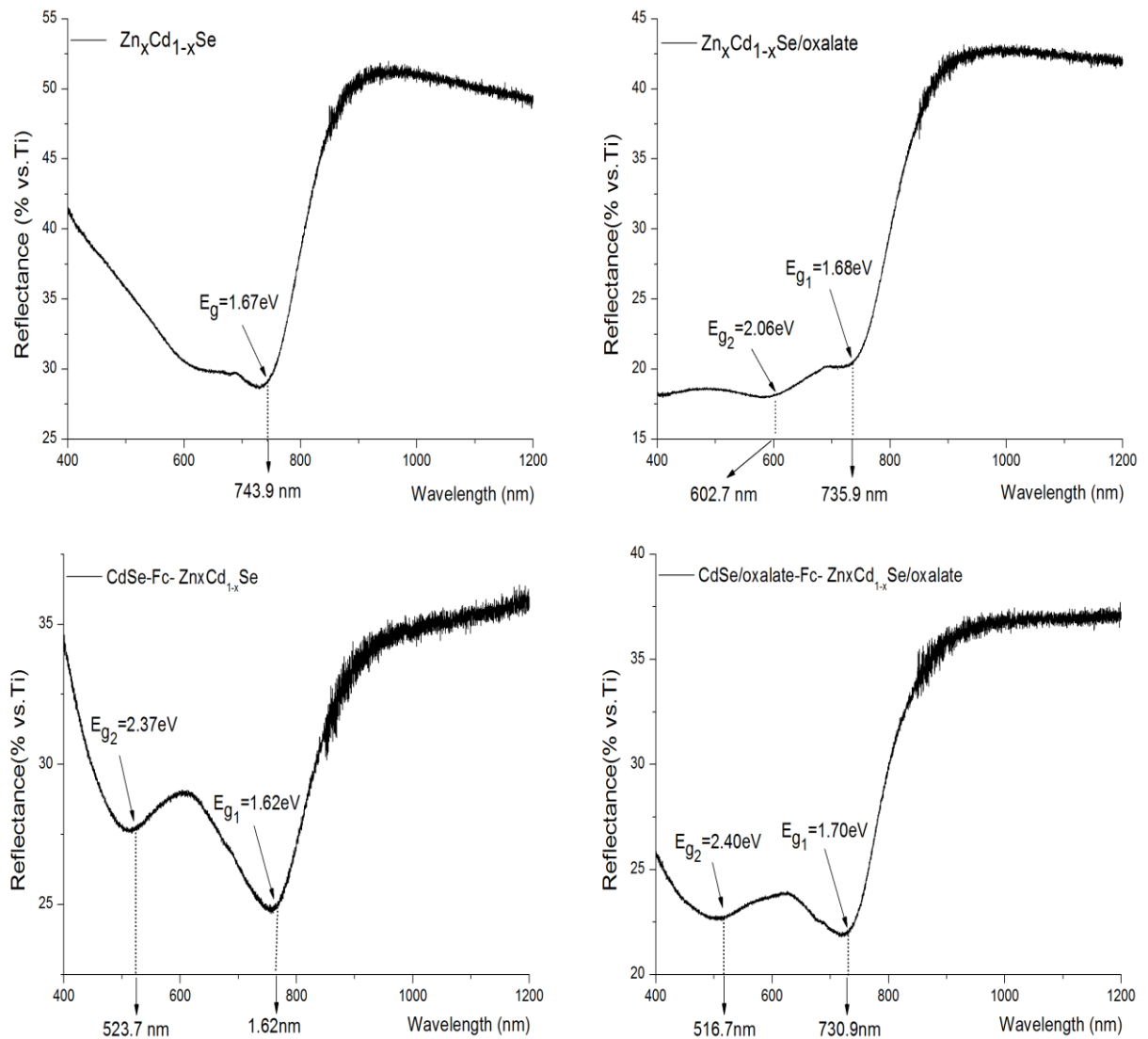
➤ Δοκίμια 3.1-3.4



Σχήμα 6.2 Φάσματα ανάκλασης δοκιμών 3.1-3.4

Η μορφή του φάσματος επηρεάζεται από την εισαγωγή οργανικής ένωσης, αφού στην περίπτωση των δοκιμών 3.2, 3.3 και 3.4 εμφανίζονται από δυο μεταπτώσεις, ενδεχομένως λόγω σχηματισμού μιας νέας φάσης ή/και εξαιτίας της παρεμβολής των οξαλικών στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού (δοκίμια 3.2 και 3.4). Να σημειωθεί η διαφοροποίηση από τα αντίστοιχα φάσματα των δοκιμών 2.1-2.4, γεγονός που ίσως σχετίζεται με τη μικρότερη συμμετοχή του ψευδαργύρου στα αποθέματα, ιδιαίτερος στην περίπτωση του δοκιμίου 3.4.

➤ Δοκίμια 4.1-4.4



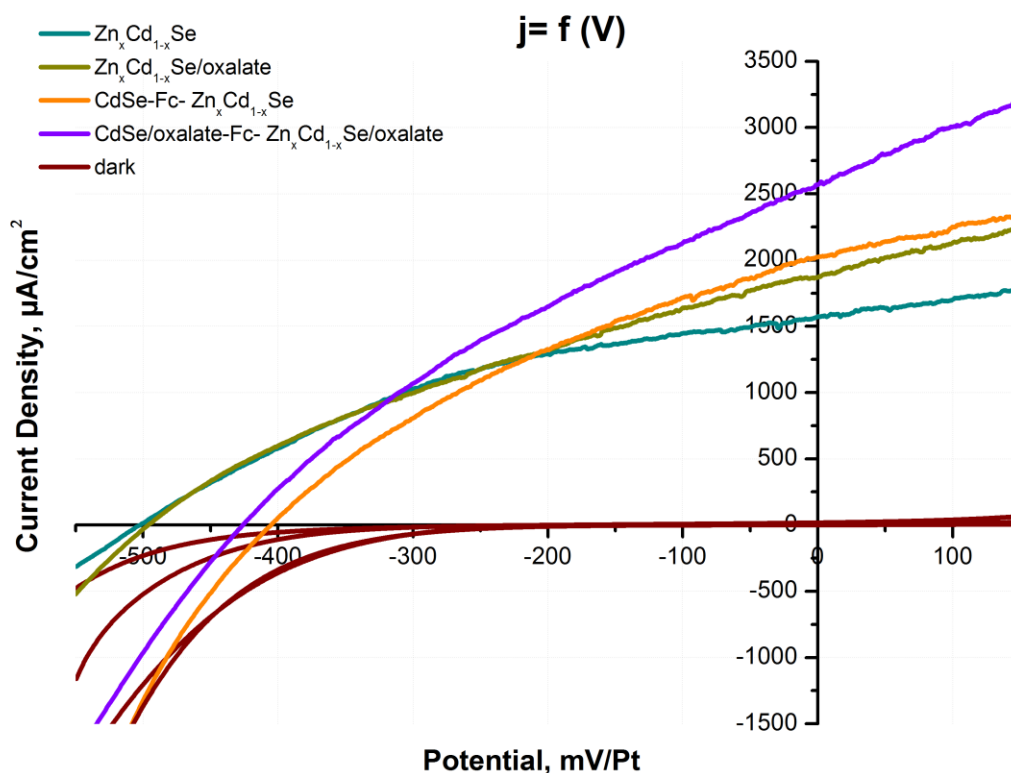
Σχήμα 6.3 Φάσματα ανάκλασης δοκιμών 4.1-4.4

Η μορφή του φάσματος επηρεάζεται από την εισαγωγή οργανικής ένωσης, αφού στην περίπτωση των δοκιμών 4.2,4.3 και 4.4 εμφανίζονται από δυο μεταπτώσεις, ενδεχομένως λόγω σχηματισμού μιας νέας φάσης ή/και εξαιτίας της παρεμβολής των οξαλικών στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού (δοκίμια 4.2 και 4.4).



## PEC

### ➤ Δοκίμια 2.1-2.4



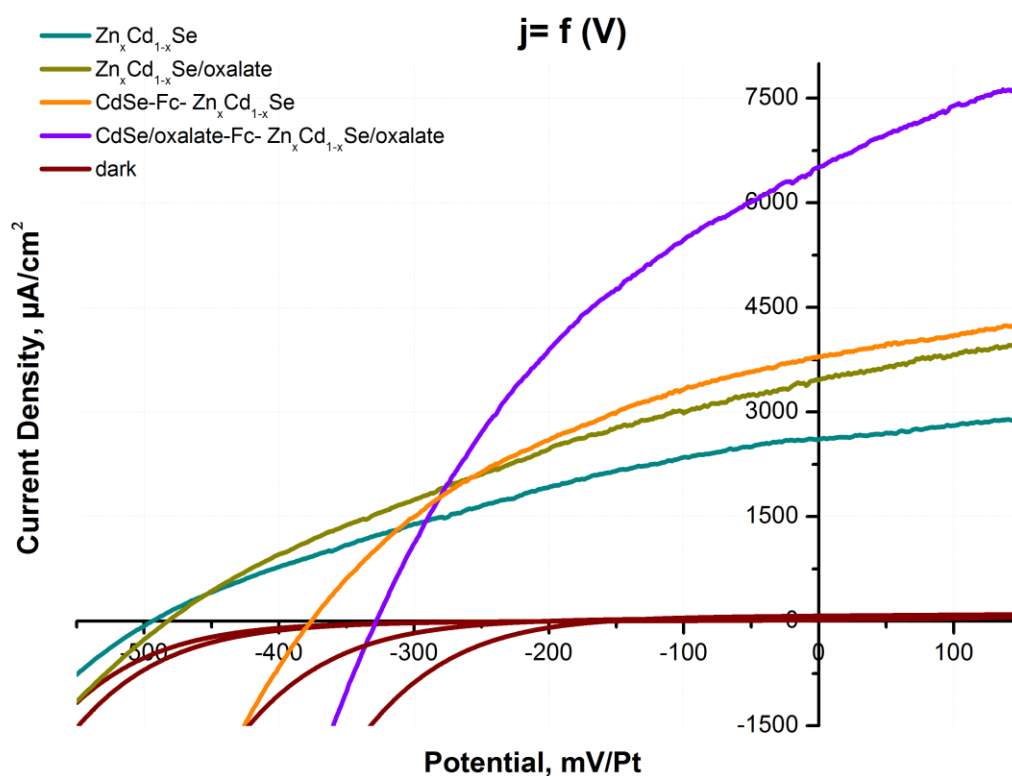
Διάγραμμα 6.60 Φάσματα φωτορεύματος δοκιμών 2.1-2.4

Πίνακας 6.30 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης δοκιμών 2.1-2.4

Δοκίμιο	$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
2,1	1574,61	-502,62	0,3911	0,3095
2,2	1868,32	-495,91	0,3258	0,3019
2,3	2023,88	-405,27	0,3367	0,2761
2,4	2569,15	-426,18	0,319	0,3493

Η προσθήκη οξαλικών βελτιώνει το  $J_{sc}$ . Βελτίωση επίσης επέρχεται στα δοκίμια δομής πολλαπλών στρωμάτων, συγκριτικά με το ανόργανο δείγμα 2.1, με καλύτερα αποτελέσματα να λαμβάνονται για το δοκίμιο 2.4. Αντίστροφα, παρατηρείται μια τάση πτώσης της τιμής  $V_{oc}$ , όπως αναμένεται λόγω της ελάττωσης της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο.

➤ Δοκίμια 3.1-3.4



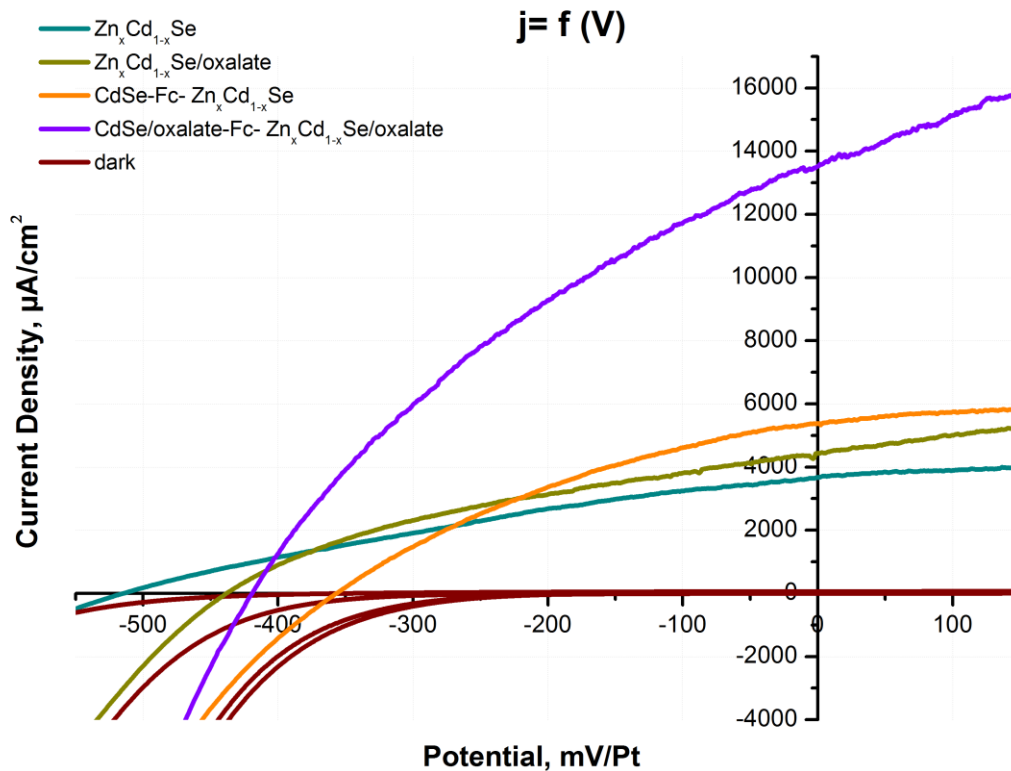
Διάγραμμα 6.61 Φάσματα φωτορεύματος δοκιμών 3.1-3.4

Πίνακας 6.31 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης δοκιμών 3.1-3.4

Δοκίμιο	J <sub>sc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF	η (%)
3,1	2601,56	-493,93	0,3272	0,4204
3,2	3455,51	-482,48	0,3231	0,5388
3,3	3790,93	-376,28	0,3791	0,5407
3,4	6505,92	-327,91	0,3653	0,7793

Η προσθήκη οξαλικών βελτιώνει το  $J_{sc}$ . Βελτίωση επίσης επέρχεται στα δοκίμια δομής πολλαπλών στρωμάτων, συγκριτικά με το ανόργανο δείγμα 3.1, με καλύτερα αποτελέσματα να λαμβάνονται για το δοκίμιο 3.4. Αντίστροφα, παρατηρείται μια τάση πτώσης της τιμής  $V_{oc}$ , όπως αναμένεται λόγω της ελάττωσης της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο.

➤ Δοκίμια 4.1-4.4



Διάγραμμα 6.62 Φάσματα φωτορεύματος δοκιμών 4.1-4.4

Πίνακας 6.32 Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης δοκιμών 4.1-4.4

Δοκίμιο	Jsc (μA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	η (%)
4,1	3672,96	-514,53	0,3063	0,5788
4,2	4437,2	-438,54	0,3613	0,7031
4,3	5379,74	-356,75	0,351	0,6737
4,4	13519,56	-419,31	0,3454	1,9579

Η προσθήκη οξαλικών βελτιώνει το  $J_{sc}$ . Βελτίωση επίσης επέρχεται στα δοκίμια δομής πολλαπλών στρωμάτων, συγκριτικά με το ανόργανο δείγμα 4.1, με καλύτερα αποτελέσματα να λαμβάνονται για το δοκίμιο 4.4 (σχεδόν τετραπλάσιο του δοκιμίου 4.1). Αντίστροφα, παρατηρείται μια τάση πτώσης της τιμής  $V_{oc}$ , όπως αναμένεται λόγω της ελάττωσης της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο.

## 6.6 Συμπεράσματα

Στην συγκεκριμένη εργασία έγινε προσπάθεια ηλεκτρολυτικής παρασκευής ανόργανων δειγμάτων  $Zn_xCd_{x-1}Se$  και τριμερών συστημάτων  $CdSe-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se$  με τη προσθήκη οξαλικού άλατος που είχε ως στόχο τη μερική υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο και προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Υποκαταστάθηκε επιτυχώς το κάδμιο από τον ψευδάργυρο σε ποσοστό έως και 24%, σε δυναμικό απόθεσης -1.1V.
- Η υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο έχει πλεονεκτήματα τόσο για τον άνθρωπο, αφού το κάδμιο είναι πολύ τοξικότερο από τον ψευδάργυρο, όσο και για το περιβάλλον, αφού χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις χαμηλού κόστους που βρίσκονται σε αφθονία [26], [27], [28], [29].
- Παρασκευάστηκαν  $Zn_xCd_{x-1}Se$ ,  $Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$ ,  $CdSe-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se$  και  $CdSe/oxalate-Fc-Zn_xCd_{x-1}Se/oxalate$  με φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις πέντε (5) φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του καθαρού  $CdSe$ .
- Παρατηρήθηκε, με χρήση της τεχνικής SEM, σε ορισμένα δείγματα με μικρή υποκατάσταση καδμίου, διαφορετική μορφολογία στην επιφάνειά τους. Ενώ η κανονική δομή έχει κοκκώδη μορφή, η δομή η οποία βρέθηκε είχε μορφή σαν γρασίδι. Αυτό είναι θετικό, καθώς οδηγεί σε σημαντικά καλύτερες τιμές φωτορεύματος [36], [37].
- Από τις μετρήσεις με την τεχνική XRD παρατηρήθηκε ότι όλα τα συστήματα είχαν κυβική δομή [111], εκτός των συστημάτων που ήταν πλούσια σε κάδμιο, όπου συνυπήρχε και η δομή του βουρτσίτη.
- Στα δείγματα που συνυπήρχε η εξαγωνική μορφή μαζί με την κυβική παρατηρήθηκε ότι είχαν πολύ υψηλές τιμές φωτορεύματος.
- Όλα τα φωτορεύματα είναι ανοδικά, γεγονός που δικαιολογεί τον  $n$ -ημιαγωγικό χαρακτήρα τους.
- Γενικά η ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων κρίνεται ικανοποιητική με την ενσωμάτωση του φερροκενίου και την προσθήκη του οξαλικού άλατος σε όλα τα δοκίμια, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από τις εικόνες του SEM και τα διαγράμματα EDAX.
- Υπάρχει εξάρτηση μεταξύ της ατομικής σύστασης ( $x$ ) και του ενεργειακού διακένου, αφού από τις μετρήσεις προσδιορισμού του ενεργειακού διακένου φάνηκε να αυξάνονται οι τιμές του, όσο αυξανόταν ο ψευδάργυρος στο σύστημα.
- Παρατηρήθηκε ότι στα συστήματα τριών στρωμάτων, χωρίς οξαλικό άλας, εξαιτίας της συμμετοχής του φερροκενίου στο σύστημα, δεν ανιχνευόταν ο άνθρακας καθώς η απόθεση ήταν συνεκτική και ομοιόμορφη. Αντιθέτως, στα ίδια συστήματα, με την προσθήκη οξαλικού άλατος, μειωνόταν το ρεύμα, με αποτέλεσμα το πάχος του εξώτατου στρώματος να είναι πιο λεπτό.

## 6.7 Προοπτική

Ύστερα από τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων αποδείχθηκε ότι το σύστημα, Zn-Cd-Se, που μελετήθηκε, είναι ελπιδοφόρο και προσφέρεται για περαιτέρω μελέτη. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα αποτελούν η πραγματοποίηση αποθέσεων σε διαφορετικά δυναμικά, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων και διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, καθώς επίσης και η χρήση διαφορετικών οργανικών προσθέτων με στόχο την υψηλότερη δυνατή υποκατάσταση του καδμίου από τον ψευδάργυρο.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ηλεκτρική Αγωγιμότητα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2016. Available from: <<http://www.metal.ntua.gr/uploads/4701/1184/chap3a.pdf>> [accessed 15/07/2016]
- [2] Ημιαγωγοί, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2016. Available from: <<http://www.metal.ntua.gr/uploads/4701/1184/chap3b.pdf>> [accessed 15/07/2016]
- [3] Γ. Μήτσου, Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθηνών [online], 2016. Available from: <[http://physics.teiath.gr/physics/opto\\_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf](http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf)> [accessed 14/07/2016]
- [4] Ν. Ντρίβας, Μελέτη Ημιαγωγών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθηνών [online], 2016. Available from: <<http://physics.teiath.gr/physics/pdf/H2.pdf>> [accessed 14/07/2016]
- [5] Επαφή / Δίοδος p-n, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2015. Available from: <[http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2\\_Hmiagogoi\\_2.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2_Hmiagogoi_2.pdf)> [accessed 18/07/2016]
- [6] Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2016. Available from: <[http://www.metal.ntua.gr/uploads/4258/866/ex5\\_photovoltaiko\\_fainomeno.pdf](http://www.metal.ntua.gr/uploads/4258/866/ex5_photovoltaiko_fainomeno.pdf)> [accessed 20/7/2016]
- [7] Το Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο, ArcΜελετητική [online], 2016. Available from: <[http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc\\_ape11.pdf](http://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc_ape11.pdf)> [accessed 20/07/2016]
- [8] Δ. Μακρυγιώργου, Διατάξεις προστασίας υβριδικών συστημάτων με κυψέλη υδρογόνου και φωτοβολταϊκά στοιχεία, Διπλωματική Εργασία, 2010, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- [9] Αυθόρμητες και μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ΔιχηNET [online], 2007. Available from: <[http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08\\_4.html](http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08_4.html)> [accessed 22/11/2016]
- [10] Μ. Μπουρουσιάν, Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου, Διδακτορική Διατριβή, 1998, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [11] Χ. Μιτζήθρα, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων, Διπλωματική Εργασία, 2010, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

- [12] A. Ζάρρος, Ν. Σκανδάλη, Hussam Al-Humadi, Χ. Λιάπη, Το κάδμιο (Cd) ως παράγοντας πρόκλησης καρκίνου του πνεύμονα [online], 2008. Available from: <<http://www.pneumon.org/828/newsid844/4>> [accessed 22/11/2016]
- [13] Selenium (Se), ChemicalAid [online], 2008. Available from: <<http://www.chemicalaid.com/element.php?symbol=Se>> [accessed 22/11/2016]
- [14] S. Hamilakis, N. Gallias, C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: “Hexagonal electrodeposited CdSe in new multi-layer hybrid organic-inorganic semiconductive systems with remarkable high photoconductivity”, Materials Letters 143 (2015) 63-66.
- [15] Α. Κατσικά, Αξιολόγηση ημιαγωγικών υμενίων σεληνιούχου καδμίου σε υπόστρωμα νικελίου για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, Διπλωματική Εργασία, 2011, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [16] Δ. Καρούσος, Φωτοηλεκτροχημεία ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτο-ηλεκτροδίων TiO<sub>2</sub>/CdSe, Διδακτορική Διατριβή, 2012, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [17] Κ. Μυλωνάκου Κουφουδάκη, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια, Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης, Εργαστηριακή Άσκηση, 2016, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [18] Α. Μέλλος, Παλμική εναπόθεση laser για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων υδρογονωμένου πυριτίου (Si:H), Διπλωματική Εργασία, 2013, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [19] Jayant Dharma, Aniruddha Pisal: “Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO<sub>2</sub> in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer”, PerkinElmer (2009).
- [20] Saif Ebraheem, Antar El-Saied: “Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO<sub>2</sub> by Using Diffuse Reflectance Technique”, Materials Sciences and Applications 4 (2013) 324-329.
- [21] Ι. Καπογιάννη, Ευαισθητοποίηση διοξειδίου του τιτανίου με κβαντικές τελείες ημιαγωγικών σουλφιδίων PbS και CdS, Διπλωματική Εργασία, 2011, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [22] Α. Σουσάνης, Οξειδία μεταβατικών μετάλλων σε μορφή λεπτών υμενίων- Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός, Διπλωματική Εργασία, 2015, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

- [23] Δ. Βερνάρδου, Περίθλαση ακτίνων-X από έναν κρύσταλλο, Πανεπιστήμιο Κρήτης [online], 2012. Available from: [https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture\\_5.pdf](https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture_5.pdf) [accessed 24/11/2016]
- [24] Μ. Κούη, Θ. Λυμπεροπούλου, Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-χ / scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (SEM-EDAX), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online], 2016. Available from: [www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc](http://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc) [accessed 26/11/2016]
- [25] Δ. Μπαλτζής, Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων, Μεταπτυχιακή Εργασία, 2001, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [26] B. A. Fowler: “Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: A review”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238 (2009), pp. 294–300
- [27] P. D. Moskowitz, K. Zwelbel, V. M. Fthenakis: “Health, Safety and Environmental Issues Relating to Cadmium Usage in Photovoltaic Energy Systems”, Solar Energy Research Institute [online], 1990. Available from: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/3621.pdf> > [accessed 21/11/2016]
- [28] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D. A. Groneberg: “The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health”, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1: 22 (2006), DOI: 10.1186/1745-6673-1-22
- [29] R. A. Bernhoft: “Cadmium Toxicity and Treatment”, Hindawi Publishing Corporation [online], 2013, ID 394652. Available from: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/394652> [accessed 21/11/2016]
- [30] M.P. Kulakov and I.V. Balyakina: “Solid state wurtzite—sphalerite transformation and phase boundaries in ZnSe—CdSe”, *Journal of Crystal Growth*, 113 (1991), pp. 653—658
- [31] E. Chountoulesi, C. Mitzithra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: “One-step electro-codeposition for developing new hybrid semiconductors”, *Materials Letters*, 93 (2013), pp. 45–48.
- [32] Hamilakis, D. Balgis, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, C. Kollia, Z. Loizos: “Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives”, *Materials Letters*, 145 (2015), pp. 11–14
- [33] A. Darkowski, A. Grabowski Solar: “Electrodeposition of Cd-Zn-Se thin films from selenosulphite solutions”, *Energy Materials*, 23 (1991), pp. 75-82



- [34] F. Mezrag, W. KaraMohamed, N. Bouarissa: “The effect of zinc concentration up on optical and dielectric properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se” *Physica B*, 405 (2010), pp. 2272–2276
- [35] M. Ramrakhiani: “Zinc doped polycrystalline CdSe films for solar energy conversion” *Materials Science and Engineering*, B35 (1995), pp. 493–496
- [36] P. Gao, D. Liu: “Facile synthesis of copper oxide nanostructures and their application in non-enzymatic hydrogen peroxide sensing”, *Sensors and Actuators B*, 208 (2015), pp. 346–354
- [37] Z. Tong, H. Lv, X. Zhang, H. Yang, Y. Tian, N. Li, J. Zhao, Y. Li: “Novel morphology changes from 3D ordered macroporous structure to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofiber grassland and its application in electrochromism”, *Scientific Reports*, 5 (2015), 16864, DOI: 10.1038/srep16864
- [38] M. Bouroushian, T. Kosanovic, H. Y. Xu, D. Papadimitriou: “Structural and optical investigation of electrosynthesized Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se thin films”, [Journal of Physics D: Applied Physics](#), 38 (2005), pp. 1540–1545
- [39] M. Bouroushian, T. Kosanovic, Z. Loizos, N. Spyrellis: “Electrochemical formation of zinc selenide from acidic aqueous solutions”, *J Solid State Electrochem*, 6 (2002), pp. 272–278