



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

**Ανάπτυξη Νανοδομών για Βελτίωση Φάσματος Απορρόφησης
Φωτοβολταϊκών Στοιχείων και Προστασία Σύνθετων Διηλεκτρικών Υλικών
από Περιβαλλοντικές Συνθήκες**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ – ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ξ. ΓΛΕΝΗΣ

Αθήνα, Οκτώβριος 2017



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

**Ανάπτυξη Νανοδομών για τη Βελτίωση Του Φάσματος Απορρόφησης των
Φωτοβολταϊκών Στοιχείων και τη Προστασία από τις Περιβαλλοντολογικές
Συνθήκες Σύνθετων Διηλεκτρικών Υλικών**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ – ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ξ. ΓΛΕΝΗΣ

Συμβουλευτική Επιτροπή : Κωνσταντίνος Δέρβος
Ηρακλής Αρβαμόπουλος
Γεώργιος Ματσόπουλος,

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την

.....
ΔΕΡΒΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
(επιβλέπων)
Καθηγητής Σ.Η.Μ.Μ.Υ. Ε.Μ.Π.

.....
ΑΡΒΑΜΟΠΟΥΛΟΣ ΗΡΑΚΛΗΣ
Καθηγητής Σ.Η.Μ.Μ.Υ, Ε.Μ.Π

.....
ΜΑΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
Αν. Καθηγητής Σ.Η.Μ.Μ.Υ, Ε.Μ.Π.

.....
ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ
Καθηγήτρια Σ.Χ.Μ., Ε.Μ.Π.

.....
ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
Καθηγήτρια Σ.Χ.Μ., Ε.Μ.Π.

.....
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΥ
Καθηγητής Σ.Η.Μ.Μ.Υ., Ε.Μ.Π.

.....
ΑΝΔΡΕΑΣ ΑΝΔΡΕΟΠΟΥΛΟΣ
Καθηγητής Σ.Χ.Μ., Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2017

.....
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ – ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ξ. ΓΛΕΝΗΣ

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

Copyright © ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ – ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ξ. ΓΛΕΝΗΣ

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χωρίζεται σε δύο μέρη και έχει αντικείμενο την ανάπτυξη νέων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως φωτοβολταϊκά στοιχεία, είτε ως διηλεκτρικά υλικά. Στο πρώτο μέρος γίνεται ανάπτυξη, μελέτη και χαρακτηρισμός ως προς τη φωτοβολταϊκή συμπεριφορά επαφών Schottky Ni-CdSe καθώς και πολλαπλών επαφών Ni-CdSe-ZnO nanoflowers. Στο δεύτερο μέρος γίνεται ανάπτυξη σύνθετων υλικών σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Ως πληρωτικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν σε πρώτο στάδιο πορώδης και η μη πορώδης αλούμινα (Al_2O_3) υπό τη μορφή πούδρας αποτελούμενη από κόκκους μικρό-κλίμακας και πόρους νάνο-κλίμακας και σε δεύτερο στάδιο ZnO nanoflowers όμοια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο μέρος της διατριβής.

Το πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής ασχολείται με την εναπόθεση νανοδομών ZnO-nanoflowers σε επαφές Schottky Ni-CdSe αλλά και σε καθαρό Ni. Στα πλαίσια αυτής της διατριβής αναπτύχθηκαν επαφές Ni-ZnO nanoflowers με τη μέθοδο Sol-Gel spin-coating. Στη συνέχεια, γίνεται χαρακτηρισμός επιφάνειας SEM, κρυσταλλικής δομής XRD, καθώς και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μέσω της εξαγωγής της χαρακτηριστικής I-V των επαφών τόσο υπό τη παρουσία ασθενούς διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας, όσο και στο σκοτάδι σε κλωβό Faraday. Στη συνέχεια, παρήχθησαν επαφές Ni-CdSe με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης. Ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης δεν ήταν σταθερός. Συγκεκριμένα οι χρόνοι ηλεκτροαπόθεσης ήταν 2 min έως και 20 min. Με αυτόν τον τρόπο το πάχος του υποστρώματος μονοκρυσταλλικού CdSe που εναποτέθηκε ήταν από 300nm και 2μm αντίστοιχα. Και για αυτές τις επαφές έγιναν οι ίδιοι χαρακτηρισμοί που έγιναν και για τις επαφές Ni-ZnO. Τέλος, προτείνονται και για τις δύο επαφές Ni-ZnO και Ni-300nm CdSe θεωρητικά μοντέλα για τον μηχανισμό δημιουργίας φορέων σε κάθε περίπτωση. Εκτός αυτού, στα πλαίσια αυτής της διατριβής έγινε εναπόθεση των ZnO nanoflowers σε επαφές Ni-CdSe (με χρόνο ηλεκτροαπόθεσης 2 min, 5 min και 10 min) με δύο τρόπους : α) με τη μέθοδο Sol-gel spin coating, όπου τα ZnO nanoflowers ήταν σε διάλυμα στεατικού οξέως και β) με απλή εναπόθεση, όπου τα ZnO nanoflowers ήταν σε διάλυμα βουτανοδυόλης. Σε όλες τις δομές έγινε χαρακτηρισμός επιφάνειας SEM, κρυσταλλικής δομής XRD, καθώς και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της εξαγωγής της χαρακτηριστικής I-V για κάθε δοκίμιο σε συνθήκες φωτισμού και σε συνθήκες σκότους, τόσο πριν όσο και μετά από την απαερίωση των δοκιμίων σε κενό 2mbar. Τέλος, γίνεται προσπάθεια καταγραφής και κατανόησης των μηχανισμών δημιουργίας ηλεκτρικών φορέων εκατέρωθεν που δρουν στα δοκίμια, μέσω της εξαγωγής συμπερασμάτων.

Το δεύτερο μέρος της παρούσας διατριβής ασχολείται με την ανάπτυξη σύνθετων υλικών σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Ως πληρωτικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν σε πρώτο στάδιο πορώδης και η μη πορώδης αλούμινα (Al_2O_3) υπό τη μορφή πούδρας αποτελούμενη από κόκκους μικρό-κλίμακας και πόρους νάνο-κλίμακας, και σε δεύτερο στάδιο ZnO nanoflowers όμοια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο μέρος της διατριβής. Σε πρώτο στάδιο, παρήχθησαν μαζί δοκίμια καθαρής εποξειδικής ρητίνης, δοκίμια εποξειδικής ρητίνης – μη πορώδους αλούμινας και δοκίμια εποξειδικής ρητίνης-πορώδους αλούμινας. Όλα τα δοκίμια είχαν σχήμα κυλινδρικής ράβδου και παρήχθησαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα δοκίμια που περιείχαν αλούμινα κατασκευάστηκαν με τις εξής αναλογίες 1% Al_2O_3 wt και 5% Al_2O_3 wt. Εν συνεχεία, από κάθε κυλινδρική ράβδο εξήχθησαν 4

δισκία μέσω μηχανικής τόννευσης, τα οποία χαρακτηρίστηκαν διηλεκτρικά στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων (100 Hz-1 MHz) με χρήση γέφυρας συχνοτήτων σύνθετης μιγαδικής ανάλυσης. Με αυτό τον τρόπο έγινε προσπάθεια ερμηνείας του ρόλου, τόσο της δομής το πληρωτικού υλικού, όσο του ποσοστού αναλογίας του όσο και των φαινομένων κατακρήμνισης που αυτό υφίσταται, στη συνολική διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Σε δεύτερο στάδιο, παρήχθησαν δοκίμια καθαρής εποξειδικής ρητίνης και δοκίμια εποξειδικής ρητίνης-ZnO nanoflowers κάτω από τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες σκλήρυνσης και πολυμερισμού. Τα συγκεκριμένα δοκίμια ήταν σε σχήμα δισκίου. Τα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης-ZnO nanoflowers παρήχθησαν με αναλογίες 0,5 % wt και 2 % wt. Στη συνέχεια το δοκίμια υπέστησαν διηλεκτρικό χαρακτηρισμό στο πεδίο των υψηλών-τηλεπικοινωνιακών συχνοτήτων (1 MHz-1 GHz) με χρήση κατάλληλης γέφυρας συχνοτήτων LCR ανάλυσης σύνθετης μιγαδικής αντίστασης καθώς επίσης προσδιορίστηκε τόσο η ανακλαστική ικανότητας όσο η διαθλαστική ικανότητα τους στο οπτικό εύρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (200-1800 nm) όσο και το ενεργειακό τους διάκενο με τη χρήση φασματοφωτομέτρου. Εν συνεχεία τα δοκίμια υπεβλήθησαν σε τρεις διαδοχικούς κύκλους περιβαλλοντικής γήρανσης που ο καθένας διαρκούσε 72 ώρες μέσω κατάλληλης διάταξης τεχνητής γήρανσης. Τέλος, μεταξύ του κάθε κύκλου γήρανσης, όλες οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν.

Λέξεις κλειδιά

Επαφές Schottky, Ni-CdSe, ηλεκτροαπόθεση, ZnO nano-flowers, Sol-Gel spin-coating, Ni-ZnO, XRD, SEM, επαφές Ni-CdSe-ZnO nanoflowers, ενεργές διατάξεις, παραγωγή ενέργειας στο σκοτάδι, εξουδετέρωση ιόντων, μέτρηση ενεργειακού διακένου, σύνθετα διηλεκτρικά υλικά, εποξειδική ρητίνη, αλούμινα, Al₂O₃, διηλεκτρικός χαρακτηρισμός, διηλεκτρική φασματοσκοπία, μιγαδική επιτρεπτότητα, διηλεκτρική σταθερά, οπτικός χαρακτηρισμός, τεχνητή γήρανση, προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, UV-blocking materials, νανο-διηλεκτρικά, κατακρήμνιση πληρωτικού υλικού, νανο-πορώδη πληρωτικά υλικά.

Abstract

This thesis is divided into two parts and its scope is the development of new materials which could be used either in the photovoltaic cell production or as dielectric materials. At the first Ni-CdSe Schottky contacts as well as Ni-CdSe-ZnO nanoflowers contacts were developed and their photovoltaic behavior was examined and characterized. At The second part composite materials in a polymer matrix of epoxy resin. As fillers were used in the first stage porous and non-porous alumina (Al_2O_3) in the form of a powder consisting of small-scale granules and nano-scale pores and in a second stage ZnO nanoflowers similar to those used in the first part of the dissertation

The first part of this thesis deals with the deposition of ZnO nanoflowers in Schottky Ni-CdSe contacts but also on pure Ni surface. for the purposes of this work Ni-ZnO nanoflowers were developed by the Sol-Gel spin-coating method. Then, the structure's surface was characterized by SEM, their crystal structure by XRD and their electrical behavior by the extraction of the characteristic I-V both in the presence of a weak diffuse solar radiation, and in darkness into a Faraday cage. Ni-CdSe contacts were also produced by the electrodeposition method. The electrodeposition duration time wasn't constant. Specifically, the electrodeposition time was varied between 2 min and 20 min. Because of that, the thickness of the deposited monocrystalline CdSe substrate was varied between 300nm to $2\mu\text{m}$, respectively. for these contacts the same characterization techniques that were applied for the Ni-ZnO structures, were applied. Finally, for both the Ni-ZnO and Ni-300nm CdSe contacts theoretical models for the carrier generation mechanisms in each case, were proposed. Apart from that, ZnO nanoflowers were deposited in Ni-CdSe contacts (with electrodeposition time of 2 min, 5 min and 10 min) in two ways: a) by Sol-gel spin coating, where ZnO nanoflowers were dispersed in stearic acid solution and b) by simple casting deposition, where ZnO nanoflowers were dispersed in butanediol solution. In all structures, were characterized by SEM and XRD characterization and electrically by the extraction of characteristic I-V for each specimen under light conditions and in dark conditions both before and after their degassing on rough vacuum chamber of 2mbar constant pressure. Finally, is made an attempt to understand the mechanisms of the creation of electric carriers on each side acting on the specimens, by the interpretation the experimental results.

The second part of this thesis deals with the production of composite materials in a polymer matrix of epoxy resin. As a filler, were used porous and non-porous alumina (Al_2O_3) in the form of a powder composed of small-scale granules and nano-scale pores, and ZnO nanoflowers similar to those which were used in the first part of the thesis. Firstly, samples of pure epoxy resin, epoxy resin - non-porous alumina, and epoxy resin-porous alumina specimens were produced. All specimens were cylindrical rod shaped and produced under the same conditions. The samples which containing alumina were manufactured in the following ratios of 1% Al_2O_3 wt and 5% Al_2O_3 wt. Thereafter, from each cylindrical ingot 4 wafers were extracted by mechanical turning. Then, the solid material under test was placed between the parallel plate electrodes of the Agilent 16451B test fixture that is used for dielectric measurements of disk shaped materials. The test fixture was connected to the LCR meter (Agilent 4284A) to provide results of the relative dielectric constant and the dissipation factor ($\tan\delta$). The test signal frequency varied between 10 Hz and 1 MHz. By the interpretation of the dielectric spectroscopy's results, the impact of the filler's structure, ratio and filler's precipitation in the overall dielectric behavior of the composites could be examined and results were extracted. Next, samples of pure epoxy resin and epoxy resin-ZnO

nanoflowers were produced under the same environmental conditions of hardening and polymerization. These specimens were tablet-shaped. The epoxy resin-ZnO nanoflowers were produced at a ratio of 0.5% wt and 2% wt. Subsequently, the samples were subjected to a dielectric characterization in the field of high-frequency telecommunication frequencies (1 MHz-1 GHz) using a suitable complex impedance analysis LCR meter. Apart from that their reflectance as well as their refractive capacity in the optical range of the spectrum of electromagnetic radiation (200-1800 nm) and their energy gap using a spectrophotometer were determined. Finally the samples were then subjected to three successive cycles of environmental aging, each of which lasted 72 hours through a suitable artificial aging device. Finally, between each aging cycle, all measurements were repeated.

Keywords

Schottky Contacts, Ni-CdSe contacts, electrodeposition, ZnO nano-flowers, Sol-Gel spin-coating, Ni-ZnO, XRD, SEM, Ni-CdSe-ZnO nanoflowers contacts, active structures, energy production in the dark, ion gasses neutralization, energy band gap measurement, composite dielectric materials, epoxy resin, Complex permittivity, Dielectric constant, Alumina, Al₂O₃, Dielectric spectroscopy, optical characterization, artificially aging, UV protection materials, UV blocking materials, nano-dielectrics, filler precipitation, nano-pore fillers,

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη διάρκεια των διδακτορικών μου σπουδών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ κ. Κωνσταντίνο Δέρβο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της διατριβής, την υπομονή του και τη ξεχωριστή στήριξη του κατά τη διάρκεια όλων αυτών των χρόνων. Χάρη στη συνεχή μας επαφή πάνω σε ζητήματα ακαδημαϊκά μπόρεσα να αναπτύξω την ερευνητική αυτή προσπάθεια. Η καθοδήγησή του και οι πολύτιμες συμβουλές του ήταν καθοριστικές για την επιτυχή κατάληξη της ερευνητικής μου δραστηριότητας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ κα. Παναγιώτα Βασιλείου για την πολύτιμη επιστημονική της συμβολή καθώς και για τη διαρκή συνεργασία σε όλα τα στάδια αυτής της διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ηλεκτροτεχνικών Υλικών, του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του Εργαστηρίου Προηγμένων πολυμερών και Σύνθετων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και ιδιαίτερα την Δρ Μαριάννα Αθανασοπούλου και τον Δρ. Θεόδωρο Αργυρόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές τους, τη καθοδήγησή τους και το κλίμα συνεργασίας, το οποίο υπήρξε ιδανικό και αποτέλεσε μοχλό και μέσο για να ανταπεξέλθω στις ανάγκες μιας τέτοιας ερευνητικής προσπάθειας, την Δρ Παντελίτσα Γεωργίου για την άψογη συνεργασία και τη καθοριστική της βοήθεια στην εξαγωγή των πειραμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών για τη πολύτιμη βοήθεια της, τον υποψήφιο Διδάκτορα Μιχάλη Δελαγραμμάτικα, τον υποψήφιο Διδάκτορα Γεώργιο Παπαλάμπρη καθώς και την υποψήφια διδάκτορα Όλγα Παπαδοπούλου του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών για τη πολύτιμη συνεργασία τους καθώς επίσης και όλους τους φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής τους εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Ξενοφώντα και Αναστασία για την συνεχή και αδιάκοπη υποστήριξή τους.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract	7
Ευχαριστίες.....	9
Εισαγωγή.....	18
ΜΕΡΟΣ Α' : Ανάπτυξη Νανοδομών Για Τη Βελτίωση Του Φάσματος Απορρόφησης Των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων.....	21
Κεφάλαιο 1° : Ημιαγωγοί.....	22
1.1 Εισαγωγή.....	22
1.2 Ηλεκτρόνια και Οπές στους Ημιαγωγούς.....	23
1.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα.....	24
1.4 Συνάρτηση Κατανομής Fermi - Dirac.....	25
1.5 Αμιγείς Ημιαγωγοί.....	26
1.6 Ημιαγωγοί Προσμίξεων.....	28
1.7 Επανασύνδεση Φορέων.....	30
Κεφάλαιο 2° : Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού: Η Δίοδος Schottky.....	34
2.1 Γενικά.....	34
2.2 Δίοδος Schottky.....	34
2.3 Συντελεστής Ποιότητας Διόδων Schottky.....	40
2.4 Ηλιακό Στοιχείο με Ένωση Schottky.....	41
2.5 Ωμικές Επαφές.....	43
Κεφάλαιο 3° : Φωτοβολταϊκές Διατάξεις.....	45
3.1 Εισαγωγή.....	45
3.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	46
3.3 Η Απορρόφηση της Ακτινοβολίας στα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.....	47
3.4 Η δημιουργία Φωτορεύματος.....	49
3.5 Ισοδύναμο Κύκλωμα Φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	51

3.6 Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου.....	52
Κεφάλαιο 4 ^ο : Τύποι Φωτοβολταϊκών Στοιχείων.....	55
4.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Κρυσταλλικού Πυριτίου	55
4.1.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου	55
4.1.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Πολυκρυσταλλικού Πυριτίου	57
4.1.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Αμορφου Πυριτίου.....	58
4.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων.....	59
4.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Τελουριούχου Καδμίου.....	60
4.4 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Δησεληνοϊνδιούχου Χαλκού.....	61
4.5 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Αρσενικούχου Γαλλίου.....	62
4.6 Πολυστρωματικά φωτοβολταϊκά στοιχεία	62
4.6.1. Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Πολλαπλών Ενώσεων	63
4.6.1.1. Γενικά Στοιχεία	63
4.6.1.2. Περιγραφή της Λειτουργίας	63
4.6.1.3. Περιγραφή Συστοιχίας	64
4.6.1.4. Ταξινόμηση των Υλικών Κατασκευής.....	64
4.6.1.5. Απόδοση.....	65
4.7 Οργανικά και Πολυμερή Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.....	66
4.8 Νανοφωτοβολταϊκά Στοιχεία	68
4.8.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Κβαντικών Κουκίδων/Τελειών	70
4.8.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Ευαίσθητοποιημένα με Χρωστικές Ουσίες (DSSCs)	75
Κεφάλαιο 5 ^ο : Νανοεπιστήμη και Νανοτεχνολογία	80
5.1 Εισαγωγή.....	80
5.2 Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών.....	82
5.2.1 Τεχνική Top-down	83
5.2.2. Τεχνική Bottom-up.....	86
5.3 Η τεχνική Sol-Gel.....	91

5.3.1 Εισαγωγή.....	91
5.3.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (Sol-Gel).....	92
5.3.3 Γελοποίηση.....	96
5.3.4. Ωρίμανση.....	96
5.3.5. Πυροσυσσωμάτωση	99
5.3.6. Πλεονεκτήματα της Μεθόδου Sol-Gel.....	99
5.4. Ιδιότητες των Νανοδομών.....	100
5.5. Κατηγορίες Νανοϋλικών.....	104
5.5.1. Νανοςωματίδια	106
Κεφάλαιο 6 ^ο : Οξειδίο του Ψευδαργύρου (ZnO) και Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe)	109
6.1 Το Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	109
6.2 Τυπικές Δομές Ανάπτυξης του ZnO.....	113
6.3 Ιδιότητες του ZnO με Δομή Βουρτσίτη.....	114
6.3.1 Η Ενδογενής Αγωγιμότητα του ZnO.....	114
6.3.2 Φωταύγεια	114
6.3.3 Πιεζοηλεκτρισμός σε Πολικές ζώνες	114
6.4 Μέθοδοι Παρασκευής του ZnO.....	116
6.5 Εφαρμογές και Χρήσεις του ZnO.....	117
6.6 Μηχανισμός Σχηματισμού Κρυστάλλων ZnO	119
6.7 Νανοδομές ZnO.....	121
6.7.1 Νανοςωματίδια (nanoparticles).....	121
6.7.2 Νανοράβδοι (nanorods).....	121
6.8 Κάδμιο.....	124
6.9 Σελήνιο	125
6.10 Σεληνιούχο Κάδμιο	126
6.11 Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου	127
Κεφάλαιο 7 ^ο : Πειραματική Διαδικασία.....	130

7.1 Πειραματική Διαδικασία Ηλεκτροαπόθεσης.....	130
7.1.1 Ηλεκτροχημικό Κελί - Ρότορας με Ρυθμιστή Στροφών	131
7.1.2 Κυκλοφορητής.....	132
7.1.3 Ηλεκτρόδια.....	133
7.1.4 Διποτενσιοστάτης.....	134
7.1.5 Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170	135
7.2 Όργανα που Χρησιμοποιήθηκαν για την Παραγωγή των ZnO nanoflowers	135
7.2.1 Αυτοκλειστο Δοχείο	135
7.2.2 Ρυθμιστής Θερμοκρασίας.....	136
7.2.3 Λοιπά Όργανα	136
7.3 Αντλία Κενού	137
7.3.1 Η μέτρηση της Πίεσης.....	138
7.3.2 Περιστροφική Αντλία Κενού	139
7.3.3 Αντλία Διάχυσης	140
7.3.4 Η Δομή των Συστημάτων Κενού.....	141
7.4 Όργανα Χαρακτηρισμού των Δοκιμίων	142
7.4.1 Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)	142
7.4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	143
7.4.3 Κλωβός Faraday, HewlettPackard 16055Atextfixture	144
7.4.4 Hewlett Packard 4140B.....	145
7.4.5 Φασματοφωτόμετρο JascoV-770	146
7.5 Παρασκευή Δοκιμίων.....	149
7.5.1 Προετοιμασία Υποστρώματος Δοκιμίων Νικελίου.....	149
7.5.2 Προετοιμασία Λουτρού – Παρασκευή Διαλύματος CdSO ₄ - SeO ₂	150
7.5.3 Σύνθεση ZnO nanoflowers	152
7.5.4 Παραλαβή ZnO	153
7.5.5 Εναπόθεση ZnO nanoflowers σε Δοκίμια Ni	154

7.5.6 Παραγωγή Δοκιμίων Ni-CdSe	155
7.5.7 Εναπόθεση ZnO nanoflowers σε Δοκίμια Ni-CdSe	156
Κεφάλαιο 8° : Χαρακτηρισμός Δοκιμίων και Συμπεράσματα	157
8.1 Εισαγωγή.....	157
8.2 Δοκίμια Ni-ZnO	157
8.2.1 Χαρακτηρισμός XRD και SEM.....	157
8.2.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες Δοκιμίων	159
8.2.3 Φυσική Ερμηνεία Μηχανισμών Ανταλλαγής Φορτίων Επιφανείας.....	162
8.2.3.1 Μεταφορά Φορτίου Επιφάνειας στο Σκοτάδι	163
8.2.3.1.1 Επιφανειακή Συσσώρευση	164
8.2.3.1.2 Επιφανειακή Εξάντληση	165
8.2.3.2 Αξιοποίηση Χαμηλής Ενέργειας Φωτονίων μέσω Φ/β Μετατροπής.....	166
8.2.4 Προέλευση Βαθέων Ενεργειακών Στάθμεων των ZnO nf	168
8.2.5 Συμπεράσματα.....	169
8.3 Παραγωγή Δοκιμίων Ni-CdSe	170
8.3.1 Προσδιορισμός Πάχους Εναπόθεσης	170
8.3.2 Χαρακτηρισμός XRD	170
8.3.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες των Δοκιμίων	171
8.3.4 Ερμηνεία των Χαρακτηριστικών I-V.	174
8.3.5 Μοντελοποίηση της Ηλεκτρικής Απόκρισης της Διάταξης Au-300nm CdSe-Ni.....	175
8.3.6 Φυσική Ερμηνεία	177
8.4 Δοκίμια Ni-CdSe-ZnO-nf.....	181
8.4.1 Χαρακτηρισμός XRD.....	181
8.4.2 Χαρακτηρισμός SEM.....	183
8.4.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Δοκιμίων.	207
8.4.4 Μετρήσεις ενεργειακού διακένου	231
8.4.5 Συμπεράσματα.....	232

Κεφάλαιο 9: Βιβλιογραφία.....	236
Μέρος Β': Ανάπτυξη Νανοδομών Για τη Προστασία Σύνθετων Διηλεκτρικών Υλικών και Περιβαντολογικές Επιδράσεις.....	250
Εισαγωγή.....	251
Κεφάλαιο 1° : Τα Σύνθετα Υλικά.....	254
1.1. Γενικά.....	254
1.2. Ταξινόμηση σύνθετων υλικών	254
1.2.1 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση τη μήτρα.....	255
1.2.2 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό πρόσμιξης.....	256
1.2.3 Ταξινόμηση σύνθετων με βάση την τάξη μεγέθους της ενίσχυσης- υλικού πρόσμιξης ...	258
1.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σύνθετων υλικών	259
1.4 Εφαρμογές σύνθετων υλικών	261
Κεφάλαιο 2° : Πολυμερή- Εποξειδικές Ρητίνες	264
2.1 Πολυμερή- Γενικά χαρακτηριστικά	264
2.2. Θερμοσκληραινόμενα πολυμερή.....	266
2.3 Εποξειδικές ρητίνες.....	266
2.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά	266
2.3.2 Παραγωγή και σκλήρυνση εποξειδικής ρητίνης	269
2.5 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών	271
Κεφάλαιο 3° : Χρησιμοποιηθέντα Πληρωτικά Υλικά.....	273
3.1 Τριοξείδιο Του Αλουμινίου (Al_2O_3).....	273
3.1.1 Γενικά.....	273
3.2 Προέλευση – Παρασκευή.....	275
3.4 Τύποι Al_2O_3 και ιδιότητες.....	278
3.5 Εμπορικοί τύποι αλούμινας.....	280
3.6 Εφαρμογές Αλούμινας.....	282
3.7 Οξείδιο το ψευδαργύρου (ZnO)	286

Κεφάλαιο 4° : Διηλεκτρικά Μεγέθη και Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός των Υλικών	288
4.1 Εισαγωγή στα διηλεκτρικά υλικά.....	288
4.1.1 Εισαγωγή.....	288
4.1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη.....	289
4.1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων.....	289
4.1.2.2 Σχετική μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (ϵ_r^*)	290
4.1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς – Παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα	291
4.1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών.....	292
4.2 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών	293
4.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά	294
4.3.1 Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί – μηχανισμοί πόλωσης.....	295
4.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις.....	299
4.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό	299
4.5 Διηλεκτρικά υλικά υψηλού τεχνολογικού ενδιαφέροντος	301
4.5.1 Υλικά low- κ , low- loss	301
4.5.2. Υλικά high- κ , low- loss	301
4.6 Το σειριακό και το παράλληλο ισοδύναμο κυκλώμα.....	302
4.7 Χρησιμοποιηθέντα όργανα διηλεκτρικού χαρακτηρισμού	304
4.7.1 HP 4284APrecisionLCRMeter.....	304
4.7.2 HP 16451B Dielectric Test Fixture	305
4.7.3 Agilent 4287A RF LCR Meter	307
4.7.4 Agilent 16453A	308
4.7.5 Mitutoyodigitalmicrometer 293-812	310
Κεφάλαιο 5° : Παραγωγή Δειγμάτων Epoxy- Al_2O_3	311
5.2 Υλικά.....	311
5.2.1 Εποξειδική ρητίνη	311

5.2.2. Υλικά πρόσμιξης	312
5.3 Παραγωγή σύνθετου υλικού.....	313
5.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα χαμηλών συχνοτήτων	315
5.5 Αποτελέσματα	317
5.5.1 Η επίδραση της δομής του πληρωτικού υλικού	318
5.5.2 Φαινόμενα κατακρίμνησης του πληρωτικού υλικού προς σχηματισμό ιζήματος.	320
5.5.3 Η επίδραση της συγκέντρωσης του πληρωτικού.....	324
5.6 Συμπεράσματα.....	327
Κεφάλαιο 6 ^ο :Παραγωγή δοκιμίων epoxy - ZnO	328
6.1 Εισαγωγή.....	328
6.2 Παρασκευή δοκιμίων	328
6.2.1 Χρησιμοποιούμενα υλικά.....	328
6.2.2 Διαδικασία παρασκευής δοκιμίων epoxy-ZnO	329
6.3 Διαδικασίες μετρήσεων και χαρακτηρισμού των δοκιμίων	331
6.3.1 Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα υψηλών συχνοτήτων	331
6.3.2 Διαδικασία μετρήσεων στο φασματοφωτόμετρο	332
6.4 Γήρανση δοκιμίων.....	332
6.5 Αποτελέσματα	334
6.5.1 Μετρήσεις φασματοφωτομέτρου.	334
6.5.1.1 Μετρήσεις σχετικής οπτικής διαπερατότητας	335
6.5.1.2 Μετρήσεις σχετικής ανακλαστικής ικανότητας	339
6.5.1.3 Υπολογισμός Ενεργειακού Διακένου.....	342
6.5.2 Διαγράμματα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	343
6.5.2.1 Μετρήσεις σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς.....	344
6.5.2.2 Εφαπτομένη απωλειών.....	360
6.6 Συμπεράσματα.....	375
Κεφάλαιο 7 ^ο : Βιβλιογραφία	378

Εισαγωγή

Μέχρι πρότινος, η ανάπτυξη των επίγειων φωτοβολταϊκών στοιχείων και πλαισίων βασιζόταν στην ανάπτυξη κρυσταλλικού πυριτίου μεγάλου πάχους και στη δημιουργία επαφών p-n (1^η -2^η γενιά). Η τεχνολογία του πυριτίου αναμένεται να φτάσει στο μέγιστο βαθμό εκμετάλλευσης στα επόμενα χρόνια, ενώ ο μέγιστος θεωρητικός βαθμός απόδοσης ενός φ/β στοιχείου πυριτίου είναι περίπου 23%, ενώ το κόστος εγκατάστασης των φ/β πάνελ πυριτίου αναμένεται να πέσει κάτω από 1€/W. Για την περαιτέρω ανάπτυξη της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, τον περιορισμό του κόστους παραγωγής των φ/β πάνελ αλλά και την αύξηση της απόδοσης τους, νέα υλικά και νέες πρακτικές παραγωγής πρέπει να αναπτυχθούν.

Τα τελευταία χρόνια έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η εισαγωγή νανουλικών στην επιφάνεια των φ/β. Με την εναπόθεση του κατάλληλου νανουλικού στην επιφάνεια του φ/β είναι δυνατή η αύξηση της απόδοσης του φ/β στοιχείου, η απορρόφηση της UV ηλιακής ακτινοβολίας, η μείωση του ρυθμού γήρανσης του φ/β, η αύξηση των φορέων της ενεργής επιφάνειας ακόμη και η απορρόφηση φωτονίων μεγάλης ενέργειας. Παράλληλα λόγω της ανάπτυξης της νανοτεχνολογίας το κόστος κατασκευής των νανουλικών μειώνεται, ενώ οι διαδικασίες παραγωγής και εναπόθεσης νανουλικών αυτοματοποιούνται όλο και περισσότερο μειώνοντας έτσι το τελικό κόστος παραγωγής των φ/β πάνελ.

Το πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής ασχολείται με την εναπόθεση νανοδομών ZnO-nanoflowers σε επαφές Schottky Ni-CdSe αλλά και σε καθαρό Ni. Στα πλαίσια αυτής της διατριβής αναπτύχθηκαν επαφές Ni-ZnO nanoflowers με τη μέθοδο Sol-Gel spin-coating. Στη συνέχεια, γίνεται χαρακτηρισμός επιφάνειας SEM, κρυσταλλικής δομής XRD, καθώς και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μέσω της εξαγωγής της χαρακτηριστικής I-V των επαφών τόσο υπό τη παρουσία ασθενούς διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας, όσο και στο σκοτάδι σε κλωβό Faraday. Στη συνέχεια, παρήχθησαν επαφές Ni-CdSe με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης. Ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης δεν ήταν σταθερός. Συγκεκριμένα οι χρόνοι ηλεκτροαπόθεσης ήταν 2 min έως και 20 min. Με αυτόν τον τρόπο το πάχος του υποστρώματος μονοκρυσταλλικού CdSe που εναποτέθηκε ήταν από 300nm και 2μm αντίστοιχα. Και για αυτές τις επαφές έγιναν οι ίδιοι χαρακτηρισμοί που έγιναν και για τις επαφές Ni-ZnO. Τέλος, προτείνονται και για τις δύο επαφές Ni-ZnO και Ni-300 nm CdSe θεωρητικά μοντέλα για τον μηχανισμό δημιουργίας φορέων σε κάθε περίπτωση.

Εκτός αυτού, στα πλαίσια αυτής της διατριβής έγινε εναπόθεση των ZnO nanoflowers σε επαφές Ni-CdSe (με χρόνο ηλεκτροαπόθεσης 2 min, 5 min και 10 min) με δύο τρόπους : α) με τη μέθοδο Sol-gel spin-coating, όπου τα ZnO nanoflowers ήταν σε διάλυμα στεατικού οξέως και β) με απλή εναπόθεση, όπου τα ZnO nanoflowers ήταν σε διάλυμα βουτανοδυσόλης. Σε όλες τις δομές έγινε χαρακτηρισμός επιφάνειας SEM, κρυσταλλικής δομής XRD, καθώς και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της εξαγωγής της χαρακτηριστικής I-V για κάθε δοκίμιο σε συνθήκες φωτισμού και σε συνθήκες

σκότους, τόσο πριν όσο και μετά από την απαερίωση των δοκιμίων σε κενό 2mbar. Τέλος, γίνεται προσπάθεια καταγραφής και κατανόησης των μηχανισμών δημιουργίας ηλεκτρικών φορέων εκατέρωθεν που δρουν στα δοκίμια, μέσω της εξαγωγής συμπερασμάτων.

Το πρώτο μέρος της διατριβής αποτελείται από εννέα κεφάλαια:

- ✚ Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια θεωρητική προσέγγιση των ημιαγωγών, καθώς και μία παρουσίαση των βασικών εννοιών της ηλεκτρονικής.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται μια θεωρητική προσέγγιση των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού ή αλλιώς των επαφών Schottky
- ✚ Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται μια παρουσίαση του φωτοβολταϊκού φαινομένου και των φωτοβολταϊκών διατάξεων.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι βασικοί τύποι των φωτοβολταϊκών στοιχείων.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 5 δίδεται ο ορισμός της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας ενώ παρουσιάζονται και οι βασικές τεχνικές ανάπτυξης των νανουλικών καθώς και κάποιες από τις κατηγορίες των νανουλικών.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται μια παρουσίαση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη παραγωγή των δοκιμίων δηλαδή του ZnO του CdSe και του Ni.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 7 αναφέρεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη παραγωγή όλων των δοκιμίων. Επίσης, γίνεται αναλυτική καταγραφή του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των χαρακτηρισμών όλων των δοκιμίων καθώς επίσης και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτά.
- ✚ Στο Κεφάλαιο 9 γίνεται εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση που περιλαμβάνει τόσο βιβλία όσο και δημοσιευμένες εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά όσο και άρθρα που σχετίζονται με όλα τα θέματα με τα οποία ασχολείται το Α' μέρος της διατριβής.

Στα πλαίσια του Α' μέρους αυτής της διατριβής προέκυψαν οι ακόλουθες δημοσιευμένες, σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά, εργασίες:

- I. “The energetically confined traps on a semiconductor surface as a potent energy harvester: Case study for the ZnO nano-flowers”, Dervos, C.T., Glenis G.X., Georgiou, P.C., Argyropoulos, T.G., Materials Research Express , Volume 2, Issue 4, April 2015, Article number 045501.

- II. “Opto-electrical energy conversion by thin electrolytic CdSe films on Ni substrates”, Glenis G.X., Athanassopoulou M.D., Argyropoulos Th.G., Dervos, C.T., Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 48, Issue 4, 4 April 2015, Article number 045103.
- III. “ZnO Nano-Flower Deposition on Top of Rectifying Metal-Semiconductor Contacts Towards an Active Structure Formation”, G.X. Glenis, I.P. Stathopoulos, T.G. Argyropoulos and C.T. Dervos, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 6477 – 6491, doi: 10.20964/2017.07.11

Επίσης και η ακόλουθη εργασία δημοσιευμένη σε Συνέδριο:

- «Υδροθερμική Ανάπτυξη Νανουλικών ZnO Διαφόρων Μορφολογιών και Μελέτη της Εφαρμογής τους σε Φωτοβολταϊκά Στοιχεία», Σ. Ταμπακάκη, Π. Γεωργίου, Θ. Αργυρόπουλος, Β.– Γ. Γλένης, Λ. Ζουμπουλάκης, P0120, 10^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015.

Οι εργασίες αυτές βασίστηκαν στα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής

ΜΕΡΟΣ Α' :Ανάπτυξη Νανοδομών Για Τη Βελτίωση Του Φάσματος
Απορρόφησης Των Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Κεφάλαιο 1^ο: Ημιαγωγοί

1.1 Εισαγωγή

Ως ημιαγωγός ορίζεται το στερεό το οποίο εμφανίζει ομοιοπολικούς ή χημικούς δεσμούς και παρουσιάζει αγωγιμότητα ελευθέρων φορέων μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στα μέταλλα, αλλά μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει έναν καλό μονωτή. Απλούστερα, ημιαγωγός είναι κάθε υλικό που επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση του φωτός. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες ημιαγωγών: οι αμιγείς ημιαγωγοί και οι ημιαγωγοί προσμίξεων. Οι αμιγείς ημιαγωγοί αποτελούνται από καθαρά μονοκρυσταλλικά υλικά, ενώ οι ημιαγωγοί προσμίξεων εμπεριέχουν ελεγχόμενα ποσοστά και είδη προσμίξεων που καλούνται προσμίξεις ή νοθεύσεις. Ανάλογα με το στοιχείο των προσμίξεων, οι ημιαγωγοί μπορεί να είναι τύπου-n ή τύπου-p. Η πλειονότητα των εμπορικών ημιαγωγών, που χαρακτηρίζεται από τις τεχνολογικές τους δυνατότητες, εμπίπτει στην κατηγορία των νοθευμένων ημιαγωγών [1].

Ενώσεις ημιαγωγών αποτελούν οι ενώσεις της ομάδας III-V του περιοδικού πίνακα. Είναι, δηλαδή, δυαδικές ενώσεις που σχηματίζονται από στοιχεία της τρίτης και πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (GaN, AlN, InN, GaP, AlP, InP, GaAs, AlAs, InAs, GaSb, AlSb, InSb και τα κράματά τους). Η κρυσταλλική τους δομή είναι ίδια με του αδάμαντα, με μόνη διαφορά ότι η βάση τώρα αποτελείται από δύο άτομα και οι δεσμοί είναι κυρίως ομοιοπολικοί με ασθενή ιοντική συνιστώσα. Άλλες δυαδικές ημιαγωγίμες ενώσεις είναι ενώσεις των ομάδων II-VI (CdS, ZnS, HgS, ZnSe, ZnO, CdSe, CdTe, PbTe και τα κράματά τους). Οι ενώσεις της ομάδας IV-VI είναι ιοντικές μη στοιχειομετρικές και ο δεσμός είναι κυρίως ιοντικός.

The periodic table is shown with three labels: 'Μέταλλα' (Metals) pointing to the left side, 'Αμέταλλα' (Nonmetals) pointing to the top right corner, and 'Ημιαγώγιμα στοιχεία' (Semiconducting elements) pointing to the diagonal line between groups 13 and 16.

																		Αμέταλλα		He 2 4.0026																													
																		B 5 10.811		C 6 12.011		N 7 14.007		O 8 15.999		F 9 18.998		Ne 10 20.180																					
																		Al 13 26.982		Si 14 28.086		P 15 30.974		S 16 32.065		Cl 17 35.453		Ar 18 39.948																					
																		Sc 21 44.956		Ti 22 47.867		V 23 50.942		Cr 24 51.996		Mn 25 54.938		Fe 26 55.845		Co 27 58.933		Ni 28 58.693		Cu 29 63.546		Zn 30 65.39		Ga 31 69.723		Ge 32 72.61		As 33 74.922		Se 34 78.96		Br 35 79.904		Kr 36 83.80	
																		Y 39 88.906		Zr 40 91.224		Nb 41 92.906		Mo 42 95.94		Tc 43 [98]		Ru 44 101.07		Rh 45 102.91		Pd 46 106.42		Ag 47 107.87		Cd 48 112.41		In 49 114.82		Sn 50 118.71		Sb 51 121.76		Te 52 127.60		I 53 126.90		Xe 54 131.29	
																		La 57 138.91		Ce 58 140.12		Pr 59 140.91		Nd 60 144.24		Pm 61 [145]		Sm 62 150.36		Eu 63 151.96		Gd 64 157.25		Tb 65 158.93		Dy 66 162.50		Ho 67 164.93		Er 68 167.26		Tm 69 168.93		Yb 70 173.04					
																		Ac 89 [227]		Th 90 232.04		Pa 91 231.04		U 92 238.03		Np 93 [237]		Pu 94 [244]		Am 95 [243]		Cm 96 [247]		Bk 97 [247]		Cf 98 [251]		Es 99 [252]		Fm 100 [257]		Md 101 [258]		No 102 [259]					

* Lanthanide series

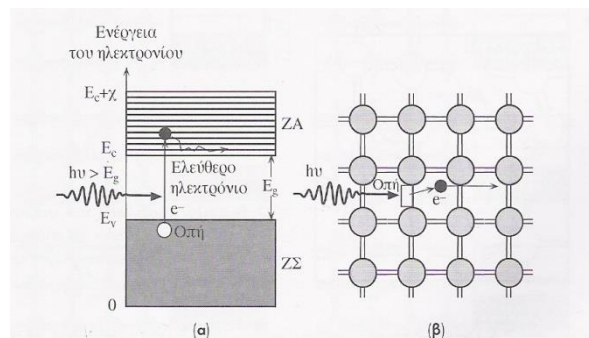
** Actinide series

Σχήμα 1.1: Περιοδικός Πίνακας.

1.2 Ηλεκτρόνια και Οπές στους Ημιαγωγούς

Στο κρυσταλλικό πυρίτιο οι μόνες κενές ηλεκτρονιακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας. Ένα ηλεκτρόνιο που εισάγεται στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί μέσα στον κρύσταλλο και να αντιδράσει σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, αφού υπάρχουν πολλά κενά γειτονικά ενεργειακά επίπεδα. Ένα ηλεκτρόνιο, λοιπόν, το οποίο βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να αυξήσει την δυναμική του ενέργεια και να μεταβεί σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα, αφού αυτά δεν είναι κατειλημμένα.

Αφού οι μόνες κενές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται αρχικά στη ζώνη σθένους και η μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας προϋποθέτει την προσφορά μιας ελάχιστης ενέργειας E_g . Το σχήμα 1.2 δείχνει το αποτέλεσμα της πρόσκρουσης ενός φωτονίου με ενέργεια $h\nu > E_g$ με ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους. Όπως ήταν αναμενόμενο, το ηλεκτρόνιο απορροφά το προσπίπτον φωτόνιο, αποκτώντας έτσι ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου E_g και φτάνει στη ζώνη αγωγιμότητας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται μέσα στον κρύσταλλο ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή, η οποία αντιστοιχεί στο ηλεκτρόνιο που έφυγε από τη ζώνη σθένους.

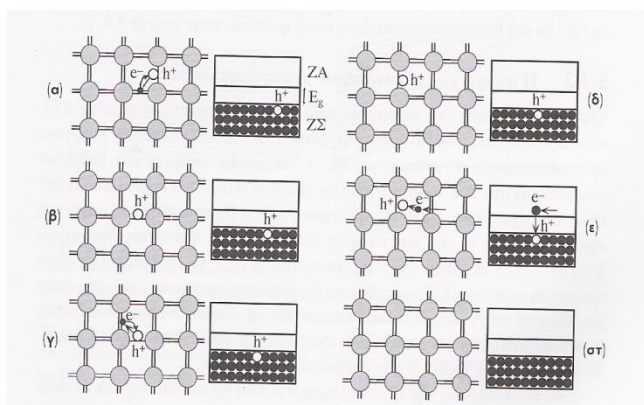


Σχήμα 1.2: (α) Αν ένα φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από E_g τότε μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (β) Όταν ένα φωτόνιο σπάει ένα δεσμό Si-Si, τότε, στην περιοχή του δεσμού Si-Si, δημιουργείται ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή.

Στο προηγούμενο παράδειγμα, για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, χρειάστηκε ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη αυτής του ενεργειακού διακένου, δηλαδή $h\nu > E_g$. Το αποσπώμενο ηλεκτρόνιο μπορεί, πλέον, να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο, και υπό την επίδραση πεδίου, να συνεισφέρει στη μεταφορά του ηλεκτρισμού. Η περιοχή που παραμένει γύρω από την οπή στη ζώνη σθένους είναι θετικά φορτισμένη λόγω της απουσίας του ηλεκτρονίου. Να σημειωθεί ότι, παρόμοιο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί και απουσία ακτινοβολίας και η δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής να είναι αποτέλεσμα θερμικής διέγερσης. Η οπή, συμβολισμένη ως h^+ , μπορεί επίσης να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο και μάλιστα προς την αντίθετη κατεύθυνση ενός ηλεκτρονίου. Αυτό συμβαίνει, επειδή ένα ηλεκτρόνιο ενός γειτονικού δεσμού μπορεί να μεταβεί, δια του φαινομένου της

σήραγγας, στην περιοχή της οπής καλύπτοντας έτσι την ηλεκτρονιακή κατάσταση, δημιουργώντας όμως μια νέα οπή στη θέση από την οποία προήλθε. Υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου η οπή μετακινείται προς την κατεύθυνση του πεδίου και συνεισφέρει στη μεταφορά ηλεκτρισμού. Συμπερασματικά, μια οπή είναι στην ουσία μια κενή ηλεκτρονιακή κατάσταση στη ζώνη σθένους, η οποία συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο ‘σωματίδιο’, με αρνητική ‘ενεργό μάζα’ που αντιδρά ελεύθερα στα εφαρμοσμένα ηλεκτρικά πεδία.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας συναντά κατά την κίνηση του μια οπή της ζώνης σθένους, τότε το ηλεκτρόνιο στην ουσία έχει συναντήσει μια κενή κατάσταση με μικρότερη ενέργεια, την οποία και καταλαμβάνει. Το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους προκειμένου να βρεθεί στη θεμελιώδη κατάσταση και καταλαμβάνει την οπή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση φορέων. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από τη δημιουργία μιας οπής μέχρι την επανασύνδεσή της ονομάζεται ‘χρόνος ζωής’ [2].



Σχήμα 1.3: Απεικονιστική αναπαράσταση μιας οπής μέσα στη ζώνη σθένους. Η οπή περιφέρεται μέσα στον κρύσταλλο χάρη στη διέλευση μέσω του φαινομένου σήραγγας των ηλεκτρονίων των γειτονικών δεσμών

1.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αποτελεί βασικό στοιχείο των ημιαγωγών. Εμπεριέχει την κίνηση των φορτίων σε ένα υλικό υπό την επίδραση ενός εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου και ουσιαστικά εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο υλικό και αποτελεί το αντίστροφο μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης, που εκφράζει την ιδιότητα ενός σώματος να εμποδίζει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και να μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα.

Δύο είναι οι παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στην διαμόρφωση της κινητικότητας: α) η κινητικότητα (μ) των φορέων και β) η πυκνότητα του φορτίου. Γνωρίζοντας ότι οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών σε έναν κρύσταλλο είναι n και p αντίστοιχα, τότε η συνολική αγωγιμότητα (σ) του κρυστάλλου δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu_h + e \cdot n \cdot \mu_e \quad (1.1)$$

Παρόλο που οι κινητικότητες ολίσθησης των φορέων στους ημιαγωγούς είναι συνήθως μεγαλύτερες από τις κινητικότητες ολίσθησης των ηλεκτρονίων στα μέταλλα, οι ημιαγωγοί έχουν πολύ μικρότερη αγωγιμότητα επειδή έχουν κατά τάξεις μεγέθους μικρότερη τιμή συγκέντρωσης ελευθέρων φορέων.

1.4 Συνάρτηση Κατανομής Fermi - Dirac

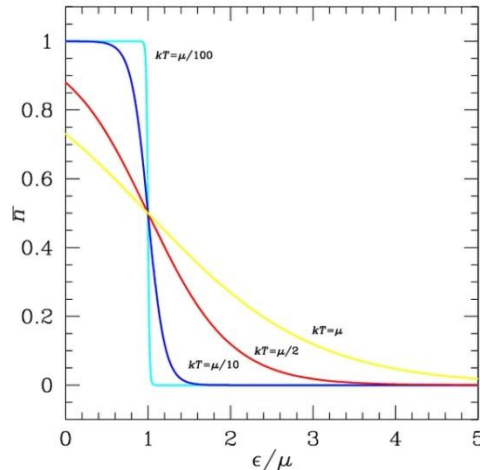
Οι αριθμοί των ηλεκτρικών φορέων που βρίσκονται μέσα στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους μπορούν να εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι ο αριθμός και το είδος των προσμίξεων ή η θερμοκρασία του κρυστάλλου. Όμως πριν εξετασθούν οι παράγοντες αυτοί υπάρχουν ορισμένα γενικά σημεία τα οποία θα τονισθούν. Συνήθως οι φορείς βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις, της τάξης των 10^{22} m^{-3} , και συνεπώς θα πρέπει να αναζητηθούν στατιστικές μέθοδοι. Για σωματίδια τα οποία έχουν ιδιοπεριστροφή $\frac{1}{2}$, όπως θεωρούνται και τα ηλεκτρόνια, η συνάρτηση κατανομής $F(E)$ δίνει την πιθανότητα ώστε η στάθμη ενέργειας E να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και δίνεται από την σχέση:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (1.2)$$

k : σταθερά Boltzmann, T : απόλυτη θερμοκρασία

Η παραπάνω σχέση συνήθως αναφέρεται ως «συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac». Η παράμετρος E_F ονομάζεται στάθμη Fermi και αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη της οποίας η πιθανότητα να καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$ (υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει μια κβαντική στάθμη σε αυτήν την τιμή ενέργειας για να καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο). Αν μια τέτοια στάθμη δεν υπάρχει ο ορισμός παραμένει σε ισχύ καθορίζοντας μια υποθετική στάθμη Fermi και η συνάρτηση $F(E)$ εξακολουθεί να ισχύει για την κατανομή των ενεργειακών σταθμών. Όταν $E - E_F \gg kT$ ισχύει η προσέγγιση Boltzmann στην συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac, δηλαδή:

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (1.3)$$



Σχήμα 1.4: Η γραφική παράσταση για τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac. Όπου μ είναι το χημικό δυναμικό που πολλές φορές χρησιμοποιείται έναντι της ενέργειας Fermi ως προσέγγιση για τις χαμηλές θερμοκρασίες.

Για δεδομένη E_F , η $F(E)$ περιγράφει την κατανομή των ηλεκτρονίων μέσα στις διάφορες στάθμες μιας ζώνης, αλλά η τιμή της E_F προκαθορίζεται από τον αριθμό και το είδος των προσμίξεων που περιλαμβάνει ο ημιαγωγός, καθώς και από την θερμοκρασία. Έτσι στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός η ενεργειακή στάθμη Fermi εμφανίζει, σύμφωνα με την σχέση 1.2, πιθανότητα κατάληψης από ηλεκτρόνιο ίση με $\frac{1}{2}$. Η πιθανότητα αυτή γίνεται ίση με την μονάδα για ενεργειακές τιμές χαμηλότερες από αυτή, δηλαδή $E < E_F$, και μηδενική για ενεργειακές τιμές υψηλότερες της, δηλαδή $E > E_F$.

Στη ζώνη σθένους μπορεί να υπάρξουν και μερικές κενές, μη κατειλημμένες, ενεργειακές καταστάσεις. Η φυσική έννοια αυτών θα ισοδυναμεί με κατεστραμμένους ομοιοπολικούς δεσμούς. Για τον προσδιορισμό τους, θα πρέπει να καθοριστεί η πιθανότητα να δημιουργηθούν οι κενές ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη σθένους (ενεργειακές καταστάσεις που δεν καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια). Αφού το $F(E)$ περιγράφει την πιθανότητα για κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις, το $1-F(E)$ θα περιγράφει την πιθανότητα για τις μη-κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις (δηλαδή τις οπές της ζώνης σθένους) και προκύπτει :

$$1 - F(E) = \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] \quad (1.4)$$

1.5 Αμιγείς Ημιαγωγοί

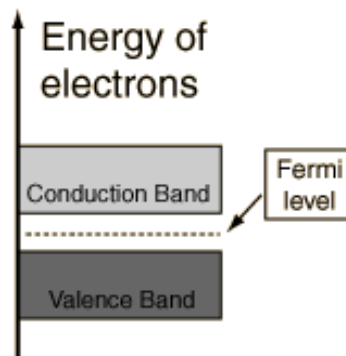
Η αμιγής αγωγιμότητα οφείλεται στην αποδέσμευση ηλεκτρονίων από τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι πλέον ελεύθερα να μετακινηθούν κατά την επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, λοιπόν, ως αμιγείς χαρακτηρίζονται οι ημιαγωγοί των οποίων οι φορείς δημιουργούνται κατά ζεύγη

(οπών-ηλεκτρονίων) με μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Δηλαδή το φαινόμενο είναι ενδογενές, αφού προέρχεται από θερμική διέγερση ή ακτινοβολήση του ημιαγωγού. Για καθαρό μονοκρυσταλλικό ημιαγωγό ισχύει ότι:

$$n_i = p_i \quad (1.5)$$

n_i : η αμιγής συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων, p_i : η αμιγής συγκέντρωση οπών.

Ο δείκτης i υποδηλώνει ότι ο ημιαγωγός είναι αμιγής, δηλαδή χωρίς προσμίξεις. Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους να αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ανάλογη προς τον εκθετικό όρο $\exp(-E_g/2kT)$, ενώ η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται στο μέσο περίπου του διακένου, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 1.5: Η στάθμη Fermi των αμιγών ημιαγωγών βρίσκεται περίπου στο μέσο του απαγορευμένου ενεργειακού διακένου.

Όπως έχει δειχθεί, αμφότεροι οι τύποι ηλεκτρικών φορέων, ηλεκτρόνια και οπές, μετακινούνται ταυτόχρονα από το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η αγωγιμότητα του αμιγούς ημιαγωγού (Si) μπορεί να εκφραστεί από το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων, που αποδίδονται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια και στις οπές:

$$\sigma_i = \sigma_{ie} + \sigma_{ih} = n_i \cdot |e| \cdot \mu_e + p_i \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (1.6)$$

e ελεύθερα ηλεκτρόνια, h οπές

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών καθορίζεται από την πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, από την πυκνότητα των οπών στη ζώνη σθένους καθώς και από τις αντίστοιχες κινητικότητες των φορέων τους. Για δεδομένο ομογενές υλικό σε σταθερή θερμοκρασία, οι κινητικότητες των ηλεκτρικών φορέων παραμένουν σταθερές, όπως επίσης και το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο [1].

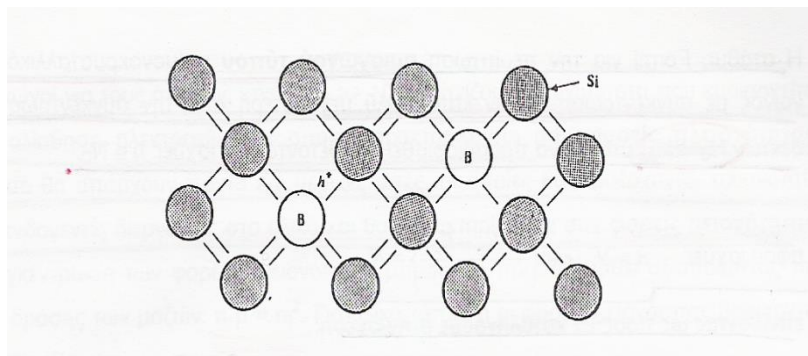
1.6 Ημιαγωγοί Προσμίξεων

Οι αυστηρά αμιγείς ημιαγωγοί είναι σπάνιοι και οι περισσότερες κατασκευαστικές εφαρμογές διατάξεων στερεάς κατάστασης προϋποθέτουν την ύπαρξη προσμίξεων, οι οποίες είναι δυνατόν να εισαχθούν στο στάδιο ανάπτυξης του μονοκρυστάλλου, ή κατά τα επόμενα κατασκευαστικά στάδια, με διάχυση προσμίξεων ή με εμφύτευση ιόντων ατόμων δοτών (D), ή αποδεκτών (A). Οι ημιαγωγοί προσμίξεων, λοιπόν, δημιουργούνται μετά από νόθευση ή προσθήκη ελεγχόμενων περιεκτικοτήτων προσμίξεων σε αμιγή ημιαγωγό. Ως δότες και αποδέκτες χαρακτηρίζονται τα επιπρόσθετα χημικά στοιχεία με διαφορά σθένους 1 σε σχέση με τα βασικά άτομα του κρυστάλλου στον οποίον συμπεριλαμβάνονται. Ένα παράδειγμα για να γίνει το άνωθεν κατανοητό είναι στον κρύσταλλο του πυριτίου, όπου ο πεντασθενής φώσφορος είναι δότης, ενώ το τρισθενές βόριο αποδέκτης. Η πρόσμιξη δότη ή αποδέκτη είναι χρήσιμη όταν έχει τις ίδιες περίπου ατομικές διαστάσεις με το άτομο του μητρικού κρυστάλλου και ταυτόχρονα θα πρέπει να τοποθετείται στον κρύσταλλο ακριβώς πάνω σε πλεγματική θέση. Αν τα άτομα, για κάποιο λόγο, τοποθετούνται σε παραπλεγματική θέση δεν μπορούν να θεωρηθούν ως δότες ή αποδέκτες. Τα συνήθη υλικά προσθήκης προέρχονται είτε από τα στοιχεία της 15^{ης} ομάδας, είτε από τα στοιχεία της 13ης ομάδας του περιοδικού πίνακα.

Το δισδιάστατο μοντέλο που παριστάνει τον δεσμό και την συμπεριφορά των δοτών στον κρύσταλλο έχει ως εξής: Τα άτομα των δοτών (έστω P), χρησιμοποιούν τα τέσσερα από τα πέντε υπάρχοντα ηλεκτρόνια σθένους για τον δεσμό στο κρυσταλλικό πλέγμα με τα τέσσερα γειτονικά άτομα Si και κάθε ένας από τους δεσμούς αυτούς συμπληρώνεται με ένα ακόμη ηλεκτρόνιο από τα γειτονικά άτομα Si. Η δομή όμως αυτή αφήνει ασυνόδευτο το επιπλέον ηλεκτρόνιο του πεντασθενούς φωσφόρου. Το ηλεκτρόνιο αυτό είναι χαλαρά συνδεδεμένο με το μητρικό άτομο φωσφόρου με δυνάμεις Coulomb, οι οποίες εμφανίζονται λόγω του συνολικού φαινομένου φορτίου του πυρήνα. Η ενέργεια που απαιτείται για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο αυτό από το άτομο του φωσφόρου είναι πολύ μικρή και μόλις ελευθερωθεί εισέρχεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα είναι στα ευκίνητα φορτία του κρυστάλλου να υπερέχουν αριθμητικά οι αρνητικοί φορείς, δηλαδή τα ηλεκτρόνια, σε σχέση με τους θετικούς φορείς, τις οπές. Τα 'πακτωμένα' θετικά ιόντα των ιοντισμένων δοτών δεν συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα δεδομένου ότι δεν μπορούν να κινηθούν με την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου. Έχουν επίδραση μόνο σε φαινόμενα σκέδασης τύπου 'Rutherford' για τους ελεύθερους ηλεκτρικούς φορείς. Ένας τέτοιος ημιαγωγός προσμίξεων ονομάζεται ημιαγωγός τύπου-n, από το αρχικό γράμμα της λέξης negative (αρνητικό). Στους ημιαγωγούς τύπου-n, φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και φορείς μειονότητας οι οπές.

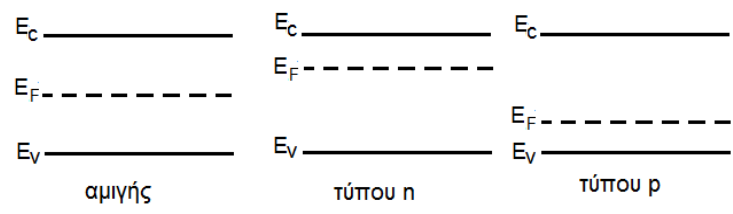
Αυτοί οι απλοί συλλογισμοί μπορούν να εφαρμοστούν και για την περίπτωση των αποδεκτών, δηλαδή ατόμων που χαρακτηρίζονται από κατά ένα λιγότερο ηλεκτρόνιο σθένους σε σχέση με το αντικαθιστάμενο μητρικό άτομο του κρυσταλλικού πλέγματος. Για ένα άτομο βορίου που αντικαθιστά άτομο πυριτίου, η κατανομή των δεσμών στον δισδιάστατο χώρο φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Το άτομο του

βορίου χρησιμοποιεί τα τρία ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να συμπληρώσει τους τρεις κοντινότερους δεσμούς. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο που απαιτείται για να συμπληρωθεί η τοπική γεωμετρική κατασκευή δεσμών δεν μπορεί να χορηγηθεί από το άτομο του βορίου, αλλά μπορεί να προσφερθεί από ένα γειτονικό άτομο πυριτίου, αφού ενεργοποιηθεί κατάλληλα. Ο ατελής δεσμός Si είναι τώρα ελεύθερος να μετατοπισθεί μέσα στο κρυσταλλικό στερεό (αγωγιμότητα οπής). Τώρα οι θετικοί φορείς υπερέχουν αριθμητικά σε σχέση με τους αρνητικούς φορείς και οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου-p, από το αρχικό της λέξης positive (θετικός). Στους ημιαγωγούς αυτού του τύπου οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές και οι φορείς μειονότητας τα ηλεκτρόνια.



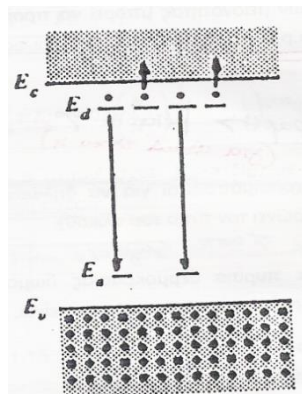
Σχήμα 1.6: Κατανομή ηλεκτρονίων σθένους σε τρισθενές άτομο βορίου που έχει αντικαταστήσει άτομο πυριτίου του μονοκρυστάλλου

Η απεικόνιση των προσμίξεων δοτών ή αποδεκτών ηλεκτρονίων σε ένα ημιαγωγό ή μονωτή, γίνεται συμπληρώνοντας το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών με σχεδίαση της στάθμης τους ως προς τη ζώνη αγωγιμότητας ή ως προς τη ζώνη σθένους, αντίστοιχα, μέσα στην απαγορευμένη ζώνη. Η ενεργειακή διαφορά $E_C - E_D$ μεταξύ της στάθμης των δοτών E_D από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει ο ιοντισμός του δότη και να δημιουργηθεί ο φορέας, δηλαδή για την απόσπαση του πέμπτου ηλεκτρονίου της πρόσμιξης. Ομοια, η διαφορά $(E_A - E_V)$ της στάθμης των αποδεκτών E_A από την κορυφή της ζώνης σθένους ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για ιοντισμό του αποδέκτη δηλαδή την απόσπαση της οπής από τη θέση της τρισθενούς πρόσμιξης.



Σχήμα 1.7: Μετατόπιση της E_f μέσα στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού για υλικό τύπου-n και p

Οι συγκεντρώσεις των οπών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων που υπάρχουν σε ένα ημιαγώγιμο μονοκρυσταλλικό υλικό προσδιορίζονται από τις συγκεντρώσεις τόσο των δοτών όσο και των αποδεκτών του κρυστάλλου (όταν εμπεριέχονται και οι δύο τύποι προσμίξεων) όπως πρακτικά συμβαίνει για όλα τα δείγματα κρυστάλλων.



Σχήμα 1.8: Σχηματικό διάγραμμα για αντιστάθμιση δοτών-αποδεκτών

Τα ηλεκτρόνια των υλικών προτιμούν τις χαμηλότερες δυνατές ενεργειακές καταστάσεις. Σε υλικά που εμπεριέχουν δότες και αποδέκτες, αυτό εξασφαλίζεται με την μετάπτωση ηλεκτρονίων που προέρχονται από δότες, στις στάθμες των αποδεκτών. Η τελική συγκέντρωση ηλεκτρονίων που προέρχεται από τους δότες είναι:

$$n = N_D - N_A \quad (1.7)$$

N_D η συγκέντρωση ιοντισμένων δοτών, N_A η συγκέντρωση ιοντισμένων αποδεκτών

Αντίστοιχα, για ημιαγωγό τύπου-p στον οποίο εμπεριέχονται και προσμίξεις δοτών η τελική συγκέντρωση των οπών είναι:

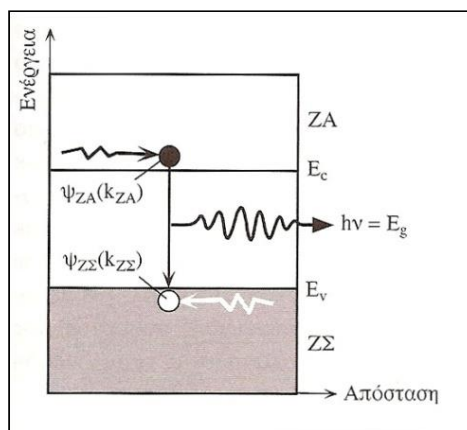
$$p = N_A - N_D \quad (1.8)$$

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως αντιστάθμιση [17].

1.7 Επανασύνδεση Φορέων

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός, η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργεί συνεχώς ζεύγη ελευθέρων ηλεκτρονίων-οπών. Είναι προφανές ότι σε μια κατάσταση ισορροπίας πρέπει να υπάρχει κάποιος μηχανισμός καταστροφής των ζευγών αυτών, χάρη στον οποίο το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει από την ζώνη αγωγιμότητας σε μία κενή κατάσταση της ζώνης σθένους (μία οπή). Όταν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται ελεύθερο στη ζώνη αγωγιμότητας ενός κρυστάλλου «συναντήσει» μία οπή,

τότε μεταπίπτει στην κενή αυτή ηλεκτρονική κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας και την καταλαμβάνει. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση. Διαισθητικά η επανασύνδεση μπορεί να κατανοηθεί, ως κατάληψη ενός κενού δεσμού, από τον οποίο απουσιάζει ένα ηλεκτρόνιο, από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο του κρυστάλλου. Το ελεύθερο αυτό ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την ασυμπλήρωτη (κενή) θέση στον δεσμό και τον συμπληρώνει. Κατ' αυτόν τον τρόπο επέρχεται η καταστροφή του ελεύθερου ηλεκτρονίου της ζώνης αγωγιμότητας και της οπής της ζώνης σθένους. Η διαδικασία της επανασύνδεσης μπορεί να αναπαρασταθεί στο ενεργειακό διάγραμμα μεταθέτοντας το ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας (όπου ήταν ελεύθερο) σε μία οπή της ζώνης σθένους (όπου συμμετέχει σε έναν δεσμό). Στο Σχήμα 1-9 απεικονίζεται ο μηχανισμός της άμεσης επανασύνδεσης, όπως λαμβάνει χώρα για παράδειγμα στο GaAs, όπου ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια ελεύθερη οπή συναντώνται σε ένα σημείο του κρυστάλλου και επανασυνδέονται. Η διαφορά ενέργειας του ηλεκτρονίου αποδίδεται σε ενέργεια φωτονίου $h\nu = E_g$. Αυτού του τύπου η επανασύνδεση επιφέρει την εκπομπή φωτός από τις διόδους εκπομπής φωτός (LED).

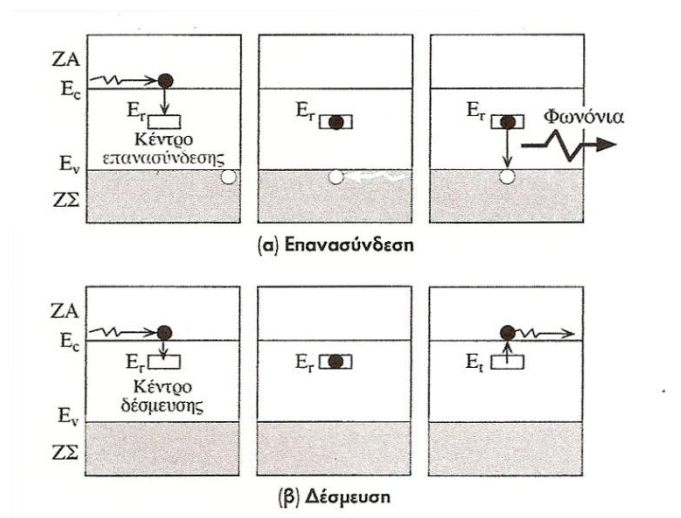


Σχήμα 1.9: Η άμεση επανασύνδεση στο GaAs

Η διαδικασία της επανασύνδεσης ενός ηλεκτρονίου με μία οπή διέπεται, όπως όλες οι διαδικασίες της φύσης, από την αρχή της διατήρησης της ορμής. Η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας, $\Psi_{ZA}(k_{ZA})$, χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή $\hbar k_{ZA}$, η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα k_{ZA} . Αντίστοιχα, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου που βρίσκεται στη ζώνη σθένους $\Psi_{Z\Sigma}(k_{Z\Sigma})$ χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη ορμή $\hbar k_{Z\Sigma}$ η οποία συνδέεται με το κυματοδιάνυσμα $k_{Z\Sigma}$. Προκειμένου να διατηρείται η γραμμική ορμή κατά την επανασύνδεση απαιτείται, κατά τη μετάβαση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, να διατηρείται το ίδιο κυματοδιάνυσμα, $k_{ZA} = k_{Z\Sigma}$. Στους στοιχειακούς ημιαγωγούς, Si και Ge, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις $\Psi_{Z\Sigma}(k_{Z\Sigma})$ με, $k_{ZA} = k_{Z\Sigma}$ βρίσκονται ακριβώς στη μέση της ζώνης σθένους και ως εκ τούτου είναι πλήρως κατειλημμένες. Επομένως δεν υπάρχουν κενές καταστάσεις στη ζώνη σθένους που να ικανοποιούν τη συνθήκη $k_{ZA} = k_{Z\Sigma}$, και για αυτό τον λόγο είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθεί άμεση επανασύνδεση στο Si και το Ge. Σε ορισμένους σύνθετους ημιαγωγούς, όπως το GaAs και το InSb, οι

καταστάσεις για τις οποίες ισχύει $\kappa_{ZA} = \kappa_{ZS}$ αντιστοιχούν στα ακρότατα των ζωνών, δηλαδή βρίσκονται στην κορυφή της ζώνης σθένους και του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, και ως εκ τούτου είναι κενές (περιέχουν δηλαδή οπές). Επομένως, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ζώνη αγωγιμότητας του GaAs μπορεί να μεταβεί προς μία κενή ηλεκτρονική κατάσταση στην κορυφή της ζώνης σθένους διατηρώντας ταυτόχρονα την ορμή του $\kappa_{ZA} = \kappa_{ZS}$. Η άμεση επανασύνδεση είναι εφικτή για το GaAs και ακριβώς για αυτόν τον λόγο το GaAs χρησιμοποιείται για την κατασκευή LED.

Στους στοιχειακούς ημιαγώγιμους κρυστάλλους, όπως για παράδειγμα το Si και το Ge, τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανασυνδέονται συνήθως μέσω κέντρων επανασύνδεσης. Ένα κέντρο επανασύνδεσης αυξάνει την πιθανότητα να πραγματοποιηθεί επανασύνδεση, γιατί μπορεί να απορροφήσει κάθε διαφορά στην ορμή ανάμεσα σε ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή. Στη διαδικασία εμπλέκεται αναγκαστικά και ένα τρίτο ενεργειακό επίπεδο, το οποίο μπορεί να προέρχεται είτε από ένα άτομο πρόσμιξης είτε από μια κρυσταλλική ατέλεια. Το ηλεκτρόνιο δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης και γίνεται έτσι εντοπισμένο σε αυτή τη θέση. 'Δεσμεύεται' από το κέντρο μέχρις ότου μία οπή να πλησιάσει και να επανασυνδεθεί μαζί του. Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών που φαίνεται στο Σχήμα 1.10 (α) το κέντρο επανασύνδεσης δημιουργεί μία εντοπισμένη ηλεκτρονική κατάσταση σε ένα σημείο του κρυστάλλου, η οποία από ενεργειακής απόψεως βρίσκεται κάτω από το επίπεδο E_c και μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Όταν ένα ηλεκτρόνιο πλησιάζει στην παγίδα, τότε αυτό δεσμεύεται. Το ηλεκτρόνιο από ελεύθερο γίνεται εντοπισμένο και δεσμεύεται στο κέντρο 'περιμένοντας' μία οπή με την οποία να μπορεί να επανασυνδεθεί. Κατά την διαδικασία της επανασύνδεσης η ενέργεια του ηλεκτρονίου χάνεται συνήθως μετατρέπόμενη σε ταλαντώσεις πλέγματος για την ανάκρουση του τρίτου σώματος. Οι δημιουργούμενες ταλαντώσεις του πλέγματος ονομάζονται φωνόνια. Το φωνόνιο είναι το κβάντο (στοιχειώδης ποσότητα) της ενέργειας που σχετίζεται με τις κρυσταλλικές ταλαντώσεις, είναι δηλαδή το κρυσταλλικό ανάλογο του φωτονίου.



Σχήμα 1.10: (α) Η επανασύνδεση στο Si μέσω ενός κέντρου επανασύνδεσης. Στο κέντρο επανασύνδεσης αντιστοιχεί μία εντοπισμένη ενεργειακή στάθμη E_r , εντός του

ενεργειακού διακένου (συνήθως κοντά στο κέντρο του ενεργειακού διακένου) (β) Η δέσμευση και αποδέσμευση των ηλεκτρονίων από κέντρα δέσμευσης.

Ένα κέντρο δέσμευσης έχει μία εντοπισμένη ενεργειακή στάθμη εντός του ενεργειακού διακένου. Τα κέντρα επανασύνδεσης, εκτός από προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών μπορούν να είναι και μεταλλικές προσμίξεις ή κρυσταλλικές ατέλειες όπως μεταθέσεις πλέγματος, ενδοπλεγματικά κενά ή ένθετα άτομα. Κάθε τύπος κέντρου έχει διαφορετική συμπεριφορά κατά την υποβοήθηση της επανασύνδεσης.

Στη συνέχεια αναφέρεται το φαινόμενο της παγίδευσης φορέων φορτίου, αφού σε πολλές συσκευές το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας της απόδοσης τους. Ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να παγιδευτεί σε μία εντοπισμένη κατάσταση, όπως για παράδειγμα, σε ένα κέντρο επανασύνδεσης που βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο (Σχήμα 1.10 (β)). Το ηλεκτρόνιο πέφτει μέσα στο κέντρο που βρίσκεται στο επίπεδο E_i και απομακρύνεται προσωρινά από την ζώνη αγωγιμότητας. Στη συνέχεια χάρη σε μια πλεγματική ταλάντωση με μεγάλη ενέργεια η οποία αλληλοεπιδρά με το κέντρο, το ηλεκτρόνιο επανεισάγεται προς την ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλει εκ νέου στην αγωγή του ηλεκτρισμού. Η παγίδευση επομένως του ηλεκτρονίου συνεπάγεται την προσωρινή απομάκρυνση του από την ζώνη αγωγιμότητας, ενώ αντίθετα, στην περίπτωση της επανασύνδεσης το ηλεκτρόνιο φεύγει οριστικά από την ζώνη αγωγιμότητας αφού η δέσμευση του ακολουθείται από την επανασύνδεση του με μία οπή. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ένα κέντρο παγίδευσης είναι μια κρυσταλλική ανωμαλία, η οποία έχει ως συνέπεια τη δημιουργία, στην περιοχή της, μιας εντοπισμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης με δυναμική ενέργεια μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Η ανωμαλία ενδέχεται να είναι, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της δημιουργίας ενός κέντρου επανασύνδεσης, είτε μια πρόσμιξη είτε μια κρυσταλλική ατέλεια. Η μόνη διαφορά ανάμεσα στους δύο τύπους κέντρων είναι ότι όταν ένας φορέας φορτίου δεσμεύεται σε ένα κέντρο επανασύνδεσης δεν υπάρχει περίπτωση να διαφύγει, αφού το κέντρο υποβοηθά την επανασύνδεση του. Αν και στο Σχήμα 1.10 (β) απεικονίζεται η περίπτωση ενός κέντρου δέσμευσης ηλεκτρονίων, αντίστοιχοι συλλογισμοί ισχύουν και για τα κέντρα δέσμευσης οπών, με την διαφορά ότι αυτά βρίσκονται πλησιέστερα στο επίπεδο E_v . Εν γένει, οι κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις κοντά στη μέση του ενεργειακού διακένου, ‘βαθιές ενεργειακές στάθμες’, λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης. Η μορφή αυτής της επανασύνδεσης έχει μελετηθεί από τους Schocley και Reed [1].

Κεφάλαιο 2^ο: Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού: Η Δίοδος Schottky

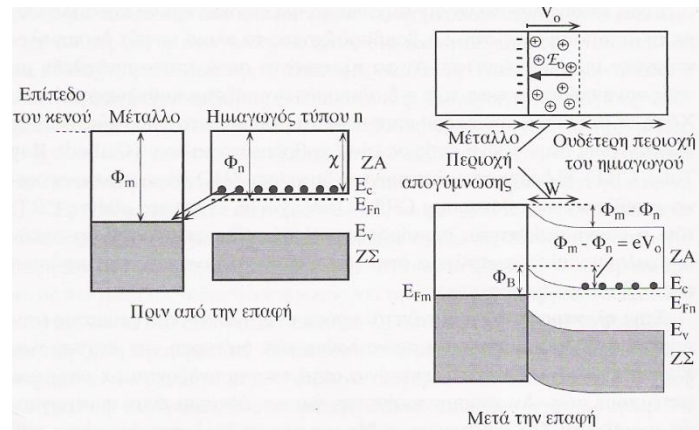
2.1 Γενικά

Όλες οι διατάξεις στερεάς κατάστασης εξαρτώνται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό από την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού και από την παρεχόμενη δυνατότητα μεταβολής τους με την εφαρμογή εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης. Η προέλευση των φραγμάτων αυτών βασίζεται στον θεμελιώδη θερμοδυναμικό περιορισμό που οδηγεί στην αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, κατά την διάρκεια της οποίας το σύστημα των ηλεκτρονίων θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από μια ενιαία και οριζόντια στάθμη Fermi. Η επαφή ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των εννοιών αυτών.

2.2 Δίοδος Schottky

Θα εξεταστεί τι συμβαίνει όταν ένα μέταλλο και ένας ημιαγωγός τύπου-n εφάπτονται. Στην πράξη η διάταξη αυτή μπορεί να κατασκευαστεί με την εξαχνωση ενός μετάλλου και τη μεταφορά του στην επιφάνεια ενός ημιαγωγίμου κρυστάλλου υπό συνθήκες κενού.

Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζονται τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού. Το έργο εξόδου, το οποίο συμβολίζεται με Φ , είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη στάθμη του κενού και το επίπεδο Fermi. Η στάθμη κενού ορίζεται ως η ενέργεια που πρέπει να έχει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να μη δεσμεύεται από το συγκεκριμένο στερεό. Το έργο εξόδου του μετάλλου, Φ_m , είναι η ελάχιστη ενέργεια η οποία απαιτείται προκειμένου να εξαχθεί ένα ηλεκτρόνιο από το στερεό. Στο μέταλλο υπάρχουν ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στο επίπεδο Fermi, E_{Fm} , ενώ αντίθετα στον ημιαγωγό δεν μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια πάνω στο επίπεδο E_{Fn} . Το έργο ελαχίστης εξόδου του ημιαγωγού ονομάζεται ηλεκτροσυγγένεια, χ_n , και αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό. Λόγω των απαιτήσεων της θερμικής ισορροπίας, ένα τμήμα μόνο των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού θα βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας.



Σχήμα 2.1: Η δημιουργία ένωσης Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και ημιαγωγό τύπου-n.

Έστω ότι το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού, $\Phi_m > \Phi_s$. Μετά την επαφή του μετάλλου και του ημιαγωγού θα δημιουργηθεί μια δίοδος Schottky. Όταν τα δύο στερεά έρχονται σε επαφή, τότε τα πιο ενεργά ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο εκμεταλλευόμενα το φαινόμενο σήραγγας. Έτσι, μπορούν να καταλάβουν ενεργειακά επίπεδα με μικρότερη ενέργεια (ακριβώς επάνω στην E_{Fm}) και προοδευτικά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του μετάλλου (Σχήμα 2.1). Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν τον ημιαγωγό δημιουργούν μια ζώνη ασυνόδευτων δοτών η οποία έχει πάχος W . Δημιουργείται επομένως ανάμεσα στο μέταλλο και στον ημιαγωγό ένα δυναμικό επαφής, το οποίο ονομάζεται εσωτερικό δυναμικό, V_0 . Ως συνέπεια αυτού είναι η δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού πεδίου E_0 , το οποίο έχει κατεύθυνση από τα θετικά πακτωμένα φορτία των ασυνόδευτων δοτών προς τα αρνητικά φορτία της μεταλλικής επιφάνειας, τα οποία κατανέμονται σε βάθος 0.5λ περίπου (απόσταση Thomas-Fermi). Όταν το εσωτερικό δυναμικό αποκτήσει τέτοια τιμή που να αποτρέπει την επιπλέον μετάβαση ηλεκτρονίων προς τη μεταλλική επιφάνεια, τότε θα έχει αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος W έχει απογυμνωθεί από τους ελεύθερους ευκίνητους ηλεκτρικούς φορείς, τα ηλεκτρόνια, και περιέχει μόνο τους ασυνόδευτους θετικούς δότες. Η περιοχή αυτή συνιστά μια περιοχή χωρικού φορτίου, εντός της οποίας υπάρχει ένα ομογενές πεδίο με κατεύθυνση από τον ημιαγωγό προς την επιφάνεια του μετάλλου. Η μέγιστη τιμή αυτού του εσωτερικού πεδίου συμβολίζεται E_{max} και αντιστοιχεί ακριβώς πάνω στην ένωση μέταλλου-ημιαγωγού. Στο σημείο αυτό, παραθέτουμε τις μαθηματικές σχέσεις οι οποίες ορίζουν το εύρος της περιοχής απόθησης φορέων W και τη χωρητικότητα της δίοδου Schottky.

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot V_{TOT}}{q \cdot N_D^+}} \quad (2.1)$$

ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_s η σχετική διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, N_D^+ η συγκέντρωση ιονισμένων δοτών. Το συνολικό δυναμικό στην περιοχή της

επαφής, V_{TOT} , στην γενικότερη περίπτωση που εφαρμόζεται και εξωτερική τάση V_{FWD} , θα δίνεται από τη σχέση:

$$V_{TOT} = V_0 - V_{FWD} \quad (2.2)$$

Η χωρητικότητα μιας διόδου Schottky, C_D , είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό μέγεθος όσον αφορά την τεχνολογία ελέγχου της ποιότητας των ημιαγωγικών υλικών. Ο λόγος φαίνεται από τη μαθηματική της έκφραση που είναι (για μοναδιαία επιφάνεια):

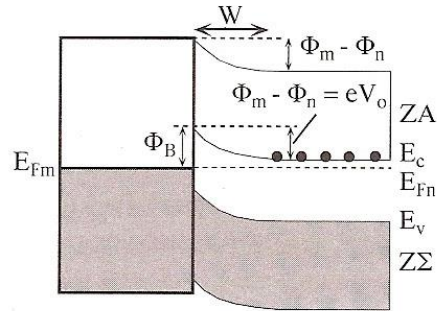
$$C_D = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\zeta}{W} \Rightarrow C_D = \sqrt{\frac{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_\zeta \cdot N_D^+}{2 \cdot V_{TOT}}} \quad (2.3)$$

Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι η μέτρηση της χωρητικότητας σε συνάρτηση με την ανάστροφα επιβαλλόμενη τάση μπορεί να μας δώσει τη συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών. Επίσης παρέχεται η δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης των ιοντισμένων προσμίξεων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του ημιαγωγού.

Σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, θα πρέπει η στάθμη Fermi να είναι ενιαία και οριζόντια σε ολόκληρη τη δομή του στερεού. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή ανάμεσα στις δύο άκρες του στερεού υπάρχει διαφορά στο επίπεδο Fermi ΔE_F , τότε η διαφορά αυτή θα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού έργου. Επομένως θα πρέπει η E_{Fm} και η E_{Fn} να ευθυγραμμίζονται. Η περιοχή W όμως έχει απογυμνωθεί από ηλεκτρόνια και επομένως θα πρέπει στην περιοχή αυτή το μέγεθος $E_c - E_{Fn}$ να αυξάνεται προκειμένου το n να μειώνεται. Πλησιάζοντας στην ένωση, προκειμένου το μέγεθος $E_c - E_{Fn}$ να αυξάνεται, θα προκαλείται κάμψη των ενεργειακών ζωνών (Σχήμα 2.2). Η κάμψη των ζωνών είναι τέτοια, ώστε το επίπεδο του κενού να είναι συνεχές και να μεταβάλλεται κατά $\Phi_m - \Phi_n$ κατά την μετάβαση από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Αντίθετα το φράγμα της δυναμικής ενέργειας ΔE που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά τη μετάβαση τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό ονομάζεται φράγμα Schottky, Φ_B και δίνεται από τον τύπο:

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi_s = eV_0 + (E_c - E_{fn}) \quad (2.4)$$

Φ_m το έργο εξόδου του μετάλλου, χ_s η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 2.2: Δημιουργία διόδου Schottky ανάμεσα σε ένα μέταλλο και ένα ημιαγωγό τύπου-n.

Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, δεν υπάρχει ροή ρεύματος δια μέσου της ένωσης μετάλλου ημιαγωγού. Το πλήθος των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά και εκπέμπονται υπεράνω του φράγματος δυναμικού Φ_B κινούμενα από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό ισούται με το πλήθος των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά και εκπέμπονται υπεράνω του φράγματος δυναμικού eV_0 κινούμενα από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο. Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί θερμιονική εκπομπή εξαρτάται από το ύψος του φράγματος δυναμικού δια μέσω του παράγοντα Boltzmann. Υπάρχουν δύο ρευματικές συνιστώσες που διαρρέουν την ένωση. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται θερμικά και μεταβαίνουν από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού είναι:

$$J_1 = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad (2.5)$$

C_1 σταθερά

Το ρεύμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται θερμικά και μεταβαίνουν από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού προς το μέταλλο είναι:

$$J_2 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{eV_0}{kT}\right) \quad (2.6)$$

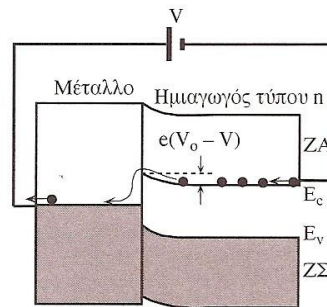
C_2 σταθερά διάφορη του C_1

Σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος στο σκοτάδι, τα ρεύματα είναι ίσα σε μέτρο και ρέουν προς την αντίθετη κατεύθυνση:

$$J_{oc} = J_2 - J_1 = 0 \quad (2.7)$$

Υπό συνθήκες ορθής πόλωσης, η ημιαγωγική πλευρά τύπου-n συνδέεται με τον αρνητικό πόλο. Η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος W έχει πολύ μεγαλύτερη αντίσταση από την υπόλοιπη περιοχή τύπου-n (την ημιαγωγική περιοχή εκτός της W) και την μεταλλική πλευρά, και για τον λόγο αυτό στην περιοχή αυτή εφαρμόζεται όλη

η πτώση τάσης. Η εφαρμοζόμενη τάση, V_{APPL} έχει αντίθετη πολικότητα από το εσωτερικό δυναμικό V_0 . Επομένως το V_0 μειώνεται και γίνεται $V_0 - V_{APPL}$. Το ύψος του φράγματος δυναμικού από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό Φ_B παραμένει αμετάβλητο. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού εκτός της περιοχής απογύμνωσης έχει μετατοπιστεί σε σχέση με την μεταλλική πλευρά κατά μία ποσότητα qV_{FWD} , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Ορθή πόλωση της ένωσης Schottky. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το μικρό φράγμα ΔE και να εισέλθουν στο μέταλλο.

Το φράγμα δυναμικού για τη θερμοϊονική εκπομπή των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο είναι πλέον $q(V_0 - V_{FWD})$. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν πλέον εύκολα να περάσουν το φράγμα δυναμικού και να μεταβούν στο μέταλλο.

Το ρεύμα J_2 που οφείλεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο είναι

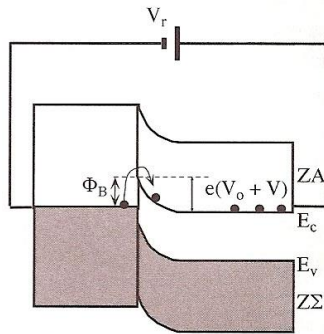
$$J_2 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{e(V_0 - V_{FWD})}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Αφού το Φ_B δεν μεταβάλλεται, το J_1 θα παραμείνει επίσης αμετάβλητο. Το συνολικό ρεύμα θα είναι:

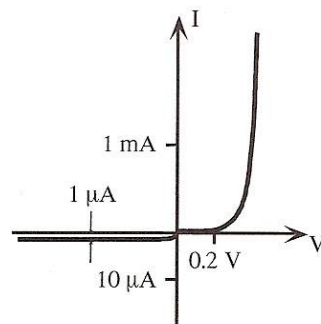
$$J_{FWD} = J_2 - J_1 = J_0 \cdot \exp\left(\frac{eV}{kT} - 1\right) \quad (2.9)$$

J_0 το ρεύμα κόρου το οποίο εξαρτάται από τα υλικά και τις επιφανειακές ιδιότητες των δυο στερεών.

Κατά την ανάστροφη πόλωση η συνιστώσα J_1 γίνεται αμελητέα ως προς τη συνιστώσα J_2 λόγω του μεγάλου φράγματος δυναμικού ($\Phi_B + V_{REV}$) που πρέπει να υπερπηδήσουν τα ηλεκτρόνια για να περιέλθουν στο μέταλλο, με αποτέλεσμα να μένει μόνο η συνιστώσα J_1 . Επομένως κατά την ανάστροφη πόλωση το ρεύμα οφείλεται κατά κύριο λόγο στη θερμοϊονική εκπομπή των ηλεκτρονίων υπεράνω του φράγματος δυναμικού Φ_B και τη μεταβολή τους από το μέταλλο προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 [2].



Σχήμα 2.4: Ανάστροφη πόλωση της διόδου Schottky. Τα ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν μπορούν εύκολα να υπερπηδήσουν το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού Φ_B και να εισέλθουν στον ημιαγωγό.



Σχήμα 2.5: Η χαρακτηριστική I-V μιας διόδου Schottky στην ορθή και ανάστροφη πόλωση. Φαίνονται οι ανορθωτικές ιδιότητες στο θετικό τεταρτημόριο.

Ενεργειακές στάθμες επιφάνειας

Στην επιφάνεια του ημιαγωγίμου μονοκρυστάλλου λόγω της απότομης διακοπής του κρυσταλλικού πλέγματος, δημιουργούνται πρόσθετες στάθμες ηλεκτρονίων, οι οποίες μπορούν να ερμηνευθούν από τους ασυνόδευτους ομοιοπολικούς δεσμούς των επιφανειακών ατόμων, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

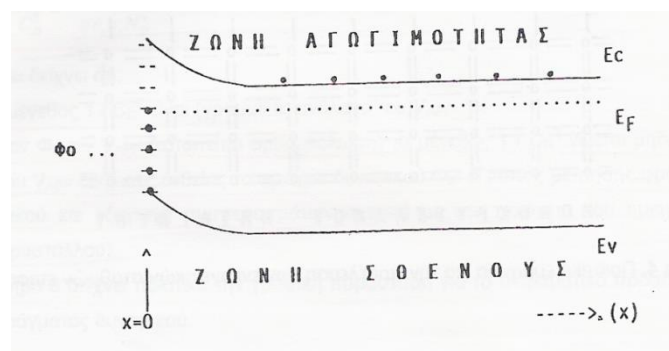


Σχήμα 2.6: Ποιοτική ερμηνεία για την προέλευση ενεργειακών σταθμών επιφάνειας.

Ενεργειακά, οι στάθμες που εισάγονται από την επιφάνεια του μονοκρυσταλλικού υλικού βρίσκονται μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και είναι σαφώς εντοπισμένες στην επιφάνεια. Στις στάθμες αυτές οφείλεται η υψηλή

επιφανειακή αγωγιμότητα των ημιαγωγίων υλικών, τα ρεύματα διαρροής, και οι επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση.

Οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας προσδίδουν ένα επιφανειακό φορτίο στο υλικό. Πληρότητα, με ηλεκτρόνια, των σταθμών αυτών πέραν μιας συγκεκριμένης στάθμης, Φ_0 , η οποία ονομάζεται ουδέτερη στάθμη, προσδίδει στην επιφάνεια ουδέτερο φορτίο. Όταν η υψηλότερη πλήρης ενεργειακή στάθμη της επιφάνειας βρίσκεται χαμηλότερα από τη Φ_0 , τότε η επιφάνεια εμφανίζεται συνολικά θετικά φορτισμένη. Η επιφάνεια τείνει να αποκαταστήσει ισορροπία μετά από κάθε διαταραχή που ενδεχομένως επέρχεται και η στάθμη Fermi στην επιφάνεια τίθεται σε θέση που κάνει στο σύνολό της την επιφάνεια του ημιαγωγού ηλεκτρικά ουδέτερη. Η διαδικασία αυτή όμως είναι δυνατό να επιφέρει την δημιουργία φράγματος δυναμικού στην επιφάνεια του υλικού (Σχήμα 2.7). Εδώ ισχύει $E_f > \Phi_0$, οπότε υπάρχει μεταφορά ελεύθερων ηλεκτρονίων από το υλικό στις επιφανειακές στάθμες μεταξύ Φ_0 και E_f . Η διαδικασία αυτή αφήνει στην περιοχή της επιφάνειας ‘ασυνόδευτα’ ιοντισμένα άτομα δοτών, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός επιφανειακού ηλεκτροστατικού πεδίου το οποίο επιφέρει το επιφανειακό φράγμα δυναμικού [1].

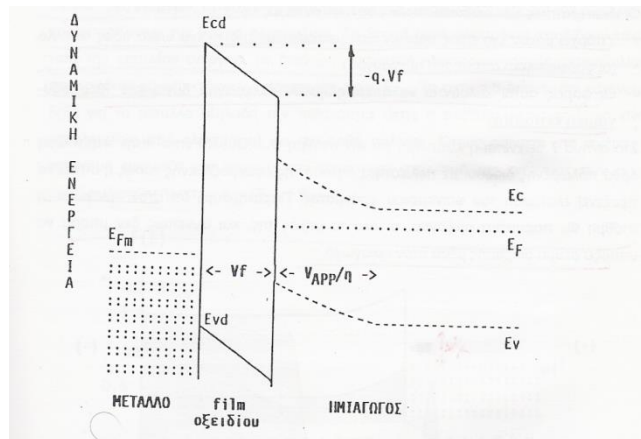


Σχήμα 2.7: Οι ενεργειακές στάθμες επιφάνειας και η ουδέτερη στάθμη, Φ_0 , σε ημιαγωγό τύπου-n. Το x παριστάνει το βάθος από την επιφάνεια.

2.3 Συντελεστής Ποιότητας Διόδων Schottky

Στις επαφές μεταξύ μετάλλων-ημιαγωγών οι ενεργειακές στάθμες της επιφάνειας και η ύπαρξη ενδιάμεσων διηλεκτρικών λεπτών στρωμάτων μειώνουν την ιδανική συμπεριφορά του φράγματος δυναμικού. Συγκεκριμένα, όταν εφαρμόζεται μια τάση στην μη ιδανική επαφή μέταλλου-ημιαγωγού, ένα ποσοστό του εφαρμοζόμενου δυναμικού θα διατεθεί στον ενδιάμεσο διηλεκτρικό χώρο και συνεπώς μόνο ένα μέρος της συνολικά διατιθέμενης τάσης αποδίδεται στην ‘ιδανική’ επαφή. Στο Σχήμα 2.8 φαίνεται το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε μη ιδανική δίοδο Schottky που περιλαμβάνει διηλεκτρικό υμένιο (film) προερχόμενο είτε ως επιφανειακό οξειδίο του μετάλλου, είτε ως επιφανειακό οξειδίο του ημιαγωγού π.χ. SiO_2 για Si. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται στη δίοδο, μια τάση V_{APP} , τότε μόνο το ποσοστό V_{APP}/n θα εφαρμόζεται κατά το μήκος της περιοχής απόθησης φορέων W .

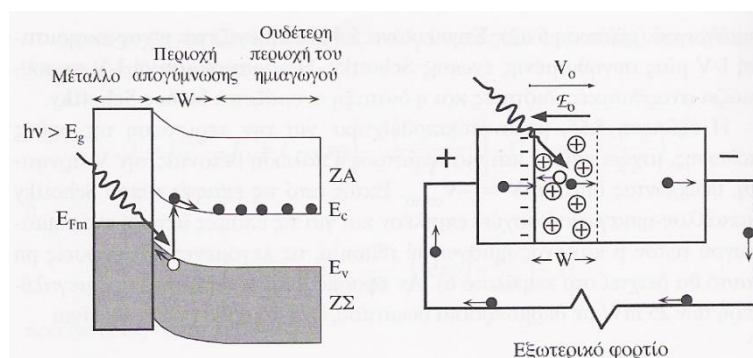
Αυτό σημαίνει ότι κατά μήκος του διηλεκτρικού film έχουμε πτώση τάσης ίση προς $V_{APP} \cdot [(n-1)/n]$. Το μέγεθος n ονομάζεται 'συντελεστής ποιότητας της διόδου' και λαμβάνει τιμές ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας [1].



Σχήμα 2.8: Δυναμική ενέργεια ηλεκτρονίων σε μη ιδανική επιφάνεια μετάλλου ημιαγωγού. Στο ενδιάμεσο διηλεκτρικό film έχουμε πτώση τάσης V_f . Φαίνεται επίσης ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας, E_{cd} , και η κορυφή της ζώνης σθένους, E_{vd} , για το διηλεκτρικό υλικό.

2.4 Ηλιακό Στοιχείο με Ένωση Schottky

Το εσωτερικό πεδίο της περιοχής ηλεκτροστατικού φράγματος μιας διόδου Schottky καθιστά δυνατό να λειτουργούν οι διατάξεις αυτές σαν φωτοβολταϊκά στοιχεία ή φωτοδιόδοι. Στη συνέχεια εξετάζεται μια διάταξη Schottky η οποία αποτελείται από ένα μεταλλικό στρώμα (συνήθως Au) που έχει εναποτεθεί πάνω σε ημιαγωγό πυριτίου τύπου-n. Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Το μέταλλο είναι τόσο λεπτό (αρκεί και υποατομικό στρώμα μετάλλου) ώστε να θεωρείται ότι είναι δυνατό το φως να φτάνει μέχρι τον ημιαγωγό.



Σχήμα 2.9: Η αρχή λειτουργίας ηλιακού κυττάρου ένωσης Schottky.

Όταν η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη του E_g , τότε στην περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος του ημιαγωγού δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων οπών.

Το πεδίο το οποίο υπάρχει στην περιοχή αυτή διαχωρίζει τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών και προκαλεί την μετατόπιση των ηλεκτρονίων προς τον ημιαγωγό τύπου-n και των οπών προς το μέταλλο. Η παρουσία ενός ηλεκτρονίου στην περιοχή του υποστρώματος τύπου-n, προσθέτει αρνητικό φορτίο στην περιοχή. Το υπόστρωμα γίνεται πιο αρνητική σε σχέση με την κατάσταση στο σκοτάδι ή με την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Όταν μια οπή φτάνει στο μέταλλο, επανασυνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο του μετάλλου και ουσιαστικά προκαλεί μείωση του αριθμού των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του μετάλλου, καθιστώντας την περιοχή Thomas-Fermi του μετάλλου περισσότερο θετική σε σχέση με την κατάσταση στο σκοτάδι. Επομένως, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δημιουργείται στη διάταξη της διόδου Schottky μια τάση ανάμεσα στην μεταλλική πλευρά, η οποία γίνεται θετική, και την ημιαγωγική πλευρά η οποία γίνεται αρνητική.

Η εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου με όρους διαγραμμάτων ενεργειακών ζωνών είναι πολύ απλή. Στο σημείο όπου συμβαίνει η φωτοβολταϊκή διέγερση, το ηλεκτρόνιο συναντά μια καμπύλη δυναμικής ενέργειας, E_c , η οποία μειώνεται προς την κατεύθυνση του ημιαγωγού (Σχήμα 2.9). Το ηλεκτρόνιο πρέπει υποχρεωτικά να ολισθήσει προς τον ημιαγωγό, ακριβώς όπως μια σφαίρα, μάζας m_0 και φορτίου $-q$, που ολισθαίνει σε ένα κεκλιμένο επίπεδο υπό την επίδραση της βαρύτητας. Υπενθυμίζεται ότι στη ζώνη αγωγιμότητας υπάρχουν πολύ περισσότερες επιτρεπτές καταστάσεις που μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια, και έτσι τίποτα δεν εμποδίζει την ολίσθηση ενός ηλεκτρονίου κατά το μήκος του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας σε αναζήτηση χαμηλότερης ενέργειας. Όταν το ηλεκτρόνιο φτάσει στην ουδέτερη περιοχή (η περιοχή όπου E_c είναι επίπεδη) τότε διαταράσσει την ισορροπία που είχε αποκατασταθεί εκεί. Η ζώνη αγωγιμότητας αποκτά ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο και η πλευρά αυτή φορτίζεται αρνητικά, με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi του ημιαγωγού τύπου-n να ανεβαίνει σε υψηλότερες τιμές ενέργειας μετά τον φωτισμό. Η ενέργεια της οπής, όμως, αυξάνεται, καθώς πηγαίνουμε προς τα κάτω στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών, δεδομένου ότι η 'οπή' περιγράφεται από ενεργό μάζα και θετικό φορτίο. Συμπερασματικά, μπορούν να γίνουν παρόμοιοι συλλογισμοί και για την οπή που έχει δημιουργηθεί στη ζώνη σθένους, η οποία όμως ακολουθεί τη δική της πορεία ανερχόμενη στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, αποκτώντας μικρότερη ενέργεια. Η οπή φτάνει στην επιφάνεια του μετάλλου και εκεί επανασυνδέεται με ένα ηλεκτρόνιο. Η επιφάνεια του μετάλλου αποκτά στο σύνολό της θετικό ηλεκτρικό φορτίο, με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi του μετάλλου να λαμβάνει χαμηλότερες τιμές.

Αν η διάταξη είναι συνδεδεμένη με ένα εξωτερικό φορτίο, τότε τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην ουδέτερη περιοχή τύπου-n, οδηγούνται μέσω των εξωτερικών επαφών στην εξωτερική αντίσταση και καταλήγουν στη μεταλλική πλευρά, όπου αναπληρώνουν τα ηλεκτρόνια που λείπουν. Όσο τα φωτόνια εξακολουθούν να δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων οπών, η ροή των ηλεκτρονίων δια μέσου του εξωτερικού κυκλώματος θα συνεχίζεται και θα πραγματοποιείται κατ' αυτόν τον τρόπο μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια. Ορισμένες

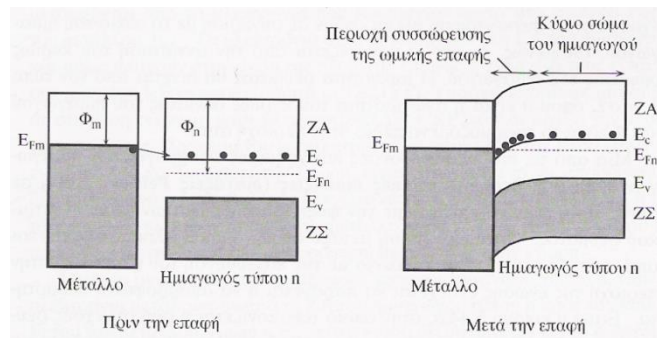
φορές είναι χρήσιμο να θεωρείται η ουδέτερη περιοχή του ημιαγωγού τύπου-n ως ένα 'αγώγιμο τμήμα'. Μόλις το ηλεκτρόνιο που έχει δημιουργηθεί από την φωτεινή ακτινοβολία διασχίσει την περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος, φτάνει στον αγωγό και οδηγείται στο εξωτερικό κύκλωμα προς τη μεταλλική πλευρά της διάταξης προκειμένου να αναπληρώσει τα ηλεκτρόνια που λείπουν.

Όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από το E_g , η διάταξη εξακολουθεί να αποκρίνεται, εφόσον όμως η ενέργεια $h\nu$ μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από την E_{Fm} του μετάλλου υπεράνω του φράγματος δυναμικού Φ_B και να προκαλέσει τη μετάβαση του στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Από το σημείο αυτό, το ηλεκτρόνιο θα ολισθήσει μέχρι την ουδέτερη περιοχή τύπου-n. Στην περίπτωση αυτή, είναι αρκετό η ενέργεια της ακτινοβολίας των φωτονίων $h\nu$ να είναι μεγαλύτερη του Φ_B [2].

2.5 Ωμικές Επαφές

Η τεχνολογία κατασκευής ωμικών επαφών σε ημιαγώγιμους κρυστάλλους είναι στενά συνδεδεμένη με τη θεωρία των διόδων Schottky. Μια ωμική επαφή είναι μια ένωση μετάλλου-ημιαγωγού η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος. Στις ωμικές επαφές η ροή του ρεύματος περιορίζεται κατά κύριο λόγο από την αντίσταση του ημιαγωγού εκτός της περιοχής της ένωσης παρά από τα εμπόδια που προβάλλονται στην θερμική εκπομπή των φορέων υπεράνω ενός φράγματος δυναμικού στην ένωση. Στην περίπτωση της διόδου Schottky, η χαρακτηριστική I-V καθοριζόταν από τον ρυθμό της θερμιονικής εκπομπής των φορέων δια μέσου της ένωσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι, όταν αναφερόμαστε σε μια ωμική επαφή, δεν εννοούμε ότι πρέπει απαραίτητα να χαρακτηρίζεται από μια απολύτως γραμμική χαρακτηριστική I-V αλλά εννοούμε απλώς ότι η επαφή δεν περιορίζει τη ροή του ρεύματος.

Στο Σχήμα 2.10 απεικονίζεται η δημιουργία μιας ωμικής επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου-n. Το έργο εξόδου του μετάλλου, Φ_m , είναι μικρότερο από την ηλεκτροσυγγένεια, X_s . Υπάρχουν περισσότερα ενεργά ηλεκτρόνια στο μέταλλο παρά στη ζώνη αγωγιμότητας, γεγονός που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια θα μεταβούν, χάρη στο φαινόμενο σήραγγας, στον ημιαγωγό αναζητώντας χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2-10, καταλαμβάνουν τις στάθμες γύρω από το E_c . Με τον τρόπο αυτό στην περιοχή της ένωσης συσσωρεύονται πολλά ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Όταν τα συσσωρευμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού εμποδίζουν την περαιτέρω συσσώρευση ηλεκτρονίων, τότε έχει επιτευχθεί ισορροπία. Εναλλακτικά μπορούμε να πούμε ότι, ισορροπία αποκαθίσταται, όταν το επίπεδο Fermi είναι ενιαίο σε όλο το σύστημα.



Σχήμα 2.10: Όταν ένα μέταλλο έρχεται σε επαφή με τον ημιαγωγό τύπου-n με μεγαλύτερο έργο εξόδου, τότε η ένωση που δημιουργείται είναι μια ωμική επαφή, η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος.

Η περιοχή του ημιαγωγού που βρίσκεται κοντά στην επαφή, και στην οποία υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, ονομάζεται περιοχή συσσώρευσης. Για να δείξουμε την αύξηση του n σχεδιάζουμε τις ενεργειακές ζώνες των ημιαγωγών καμπυλωμένες προς τα κάτω, ελαττώνοντας έτσι το μέγεθος $E_c - E_{F_n}$, και αυξάνοντας το n . Από τη μεταλλική μέχρι την ημιαγωγική πλευρά, υπάρχουν συνέχεια ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Αντίθετα, η περιοχή ηλεκτροστατικού φράγματος της διόδου Schottky διαχωρίζει πλήρως τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του μετάλλου από αυτά του ημιαγωγού. Στο Σχήμα 2.10 φαίνεται ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας που βρίσκονται στις δύο πλευρές της επαφής έχουν περίπου την ίδια δυναμική ενέργεια. Έτσι, όταν, υπό την επίδραση ενός πεδίου, διασχίζουν την επαφή, είτε τη διασχίζουν προς το μέταλλο είτε προς τον ημιαγωγό, δεν είναι αναγκασμένα να υπερπηδήσουν κάποιο φράγμα δυναμικού.

Τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην περιοχή συσσώρευσης αυξάνουν την αγωγιμότητα της περιοχής αυτής του ημιαγωγού. Όταν στη διάταξη εφαρμοσθεί μια τάση, τότε η πτώση τάσης λαμβάνει χώρα στην περιοχή υψηλής αντίστασης, δηλαδή στην ημιαγωγική περιοχή. Το μέταλλο και η περιοχή συσσώρευσης έχουν υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε σχέση με το σώμα του ημιαγωγού. Επομένως, το ρεύμα καθορίζεται από την αντίσταση του κυρίως υποστρώματος του ημιαγωγού. Η πυκνότητα ρεύματος θα δίνεται από τη μαθηματική σχέση $J = \sigma E$, όπου σ είναι η αγωγιμότητα όγκου του ημιαγωγού και E το εφαρμοζόμενο πεδίο στην περιοχή αυτή [2].

Κεφάλαιο 3^ο: Φωτοβολταϊκές Διατάξεις [3]

3.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται συνήθως σε μεγάλους θερμοηλεκτρικούς και υδροηλεκτρικούς σταθμούς, ισχύος δεκάδων, εκατοντάδων ή χιλιάδων MW, που καταναλώνουν πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κάρβουνο ή ουράνιο και άλλα σχάσιμα υλικά ή χρησιμοποιούν υδατοπτώσεις. Όλες όμως αυτές οι ενεργειακές πηγές έχουν περιορισμένες σχετικά προοπτικές, αφού τα συμβατικά και τα πυρηνικά καύσιμα εξαντλούνται βαθμιαία, αλλά και η υδραυλική ενέργεια είναι ποσοτικά καθορισμένη και γεωγραφικά εντοπισμένη. Είναι επομένως φανερή η ύπαρξη ενός ενεργειακού προβλήματος, τουλάχιστον ως προς τη μελλοντική αντιμετώπιση των αναγκών της ανθρωπότητας σε ηλεκτρισμό.

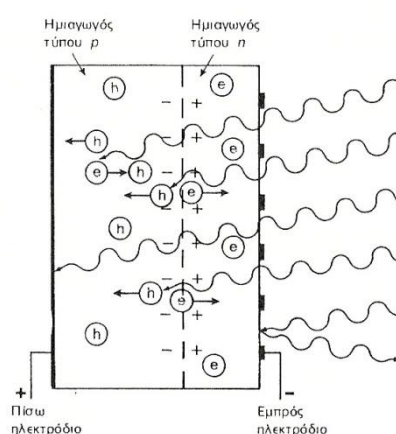
Στις εναλλακτικές πηγές περιλαμβάνονται η ενέργεια των ανέμων, των κυμάτων ή ακόμα και των σεισμών, η ηλιακή ενέργεια, η γεωθερμία, η θερμότητα των ωκεανών, η καύση φυτικών προϊόντων ή οργανικών αποβλήτων και άλλες πολλές. Από αυτές άλλες βρίσκονται στο στάδιο των πρακτικών εφαρμογών, άλλες σε ανάπτυξη και άλλες έχουν περιοριστεί σε ερευνητικές μελέτες.

Μια από τις σημαντικότερες πηγές ενέργειας, που φαίνεται να συνδυάζει ιδανικά τις απαιτήσεις για νέες ενεργειακές εφαρμογές, και που η ενδεχόμενη αξιοποίηση της βρήκε ανεπιφύλακτη αποδοχή στη διεθνή κοινή γνώμη, είναι η ηλιακή ακτινοβολία. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε σημαντική κλίμακα, και παρουσιάζει απεριόριστες μελλοντικές προοπτικές, για την παραγωγή θερμότητας με σκοπό την θέρμανση του νερού. Το ενδιαφέρον για την ηλιακή ενέργεια εντάθηκε όταν χάρη στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, διαπιστώθηκε η πρακτική δυνατότητα της εύκολης, άμεσης και αποδοτικής μετατροπής της σε ηλεκτρική ενέργεια, με την κατασκευή φωτοβολταϊκών γεννητριών.

Τα κύρια στοιχεία των φωτοβολταϊκών γεννητριών και η καρδιά κάθε φωτοβολταϊκού συστήματος μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια είναι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, δηλαδή δίοδοι ημιαγωγών σε μορφή δίσκου, που καθώς δέχονται στην επιφάνεια τους την ηλιακή ακτινοβολία, εκδηλώνουν μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην εμπρός και την πίσω όψη τους. Ανάλογα με το υλικό κατασκευής του και την ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται, ένα ηλιακό στοιχείο μπορεί να δώσει τάση μέχρι 0.5-1.0V και πυκνότητα ρεύματος μέχρι 20-40mA/cm² της επιφάνειάς του. Η παρατήρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου ανάγεται στο μακρινό έτος 1839. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι σταθμοί στην εξέλιξη των φωτοβολταϊκών σταθμών ηλεκτρικής ενέργειας.

3.2 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Τα ηλιακά στοιχεία είναι δίοδοι με τη μορφή ενός δίσκου, που δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Δημιουργείται έτσι, όσο διαρκεί η ακτινοβολία, μια περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Οι φορείς αυτοί, καθώς κυκλοφορούν στο στερεό (και εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου πρόσημου) μπορεί να βρεθούν στην περιοχή της ένωσης p-n οπότε θα δεχτούν την επίδραση του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Ο μηχανισμός της εκδήλωσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο.

Τα φωτόνια της ακτινοβολίας, που δέχεται το στοιχείο στην εμπρόσθια όψη, τύπου n στο παράδειγμα του σχήματος, παράγουν ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Ένα μέρος από τους φορείς αυτούς διαχωρίζεται με την επίδραση του ενσωματωμένου πεδίου της διόδου και εκτρέπεται προς τα εμπρός (τα ελεύθερα e^-) ή προς τα πίσω (οι οπές h^+), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου. Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Επίσης ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου, ενώ ένα άλλο μέρος της διέρχεται από το στοιχείο χωρίς να απορροφηθεί, μέχρι να συναντήσει το πίσω ηλεκτρόδιο.

Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μία διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου.

Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου δίσκου, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών

στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του παραπάνω φαινομένου. Εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων p και n μίας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από τον ίδιο βασικά ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου, αλλά και κάθε φωτοβολταϊκής διάταξης, μπορεί να προέρχεται επίσης και από διόδους άλλων ειδών. Όπως για παράδειγμα από διόδους ετεροενώσεων p-n διαφορετικών στοιχείων ή από διόδους Schottky.

3.3 Η Απορρόφηση της Ακτινοβολίας στα Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.

Στα φωτοβολταϊκά κύτταρα δεν είναι δυνατή η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται στην επιφάνεια τους. Ένα μέρος από την ακτινοβολία ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον. Στη συνέχεια, από την ακτινοβολία που διεισδύει στον ημιαγωγό, προφανώς δεν μπορεί να απορροφηθεί το μέρος εκείνο που αποτελείται από φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Για τα φωτόνια αυτά, ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται ως διαφανές σώμα. Έτσι, η αντίστοιχη ακτινοβολία διαπερνά χωρίς απορρόφηση το ημιαγωγό υλικό του στοιχείου και απορροφάται τελικά στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να το θερμάνει. Αλλά και από τα φωτόνια που απορροφά ο ημιαγωγός, μόνο το μέρος εκείνο της ενέργειας τους που ισούται με το ενεργειακό διάκενο συμβάλλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το υπόλοιπο μεταφέρεται, σαν κινητική ενέργεια, στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από τον δεσμό, και τελικά μετατρέπεται επίσης σε θερμότητα. Όπως θα αναλυθεί και ακολούθως, η αύξηση της θερμοκρασίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων επιδρά αρνητικά στην απόδοσή τους.

Η ενέργεια ενός φωτονίου E συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας ν και με το μήκος κύματος λ με τις σχέσεις:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

h η σταθερά δράσης του Planck, c ($h = 6,3 \times 10^{-34} \text{ Js}$) η ταχύτητα του φωτός ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Επομένως αν το ενεργειακό διάκενο είναι σε μονάδες ηλεκτρονιοβόλτ (eV) και το μήκος κύματος σε μικρόμετρα (μm), τότε το μέγιστο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό, ενεργειακού διακένου E_g , θα είναι:

$$\lambda_g = \frac{1,238}{E_g} \quad (3.2)$$

Αν θεωρηθεί ότι στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύει μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας από όμοια φωτόνια ενέργειας $h\nu$, που έχει ροή (ή ένταση ή πυκνότητα ισχύος) ίση με H μονάδες ισχύος ανά μονάδα επιφανείας, η ροή των φωτονίων (Φ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου είναι:

$$\Phi = \frac{H}{h\nu} = \frac{H \cdot \lambda}{hc} \quad (3.3)$$

Για σταθερά H , η ροή Φ είναι αντίστροφα ανάλογη με την ενέργεια του φωτονίου, ενώ αυξάνει γραμμικά με το λ .

Φοείναι την αρχική τιμή της ροής φωτονίων στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού, με x την απόσταση που διανύει η ακτινοβολία μέσα στον ημιαγωγό, αρχίζοντας από την επιφάνειά του, και με $\Phi(x)$ την τιμή της ροής των φωτονίων στο βάθος αυτό. Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων, που είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για τη χρησιμοποίηση του ημιαγωγού ως υλικού κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, θα δίνεται από το ρυθμό της μεταβολής της Φ με την αύξηση της απόστασης που διανύει η ακτινοβολία. Ο ρυθμός αυτός έχει αρνητική τιμή, αφού η Φ μειώνεται με την αύξηση του x , και είναι προφανώς ανάλογος με τη συγκεκριμένη τιμή της Φ στο βάθος x , δηλαδή με τη $\Phi(x)$. Ισχύει λοιπόν:

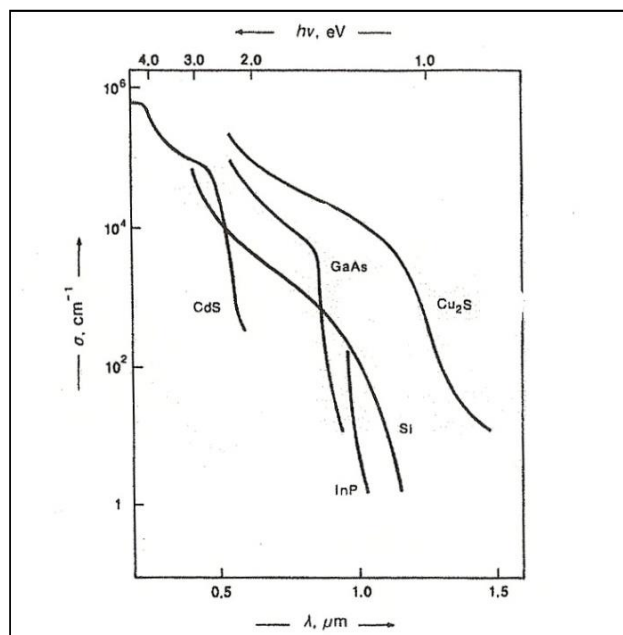
$$-\frac{d\Phi}{dx} = \alpha\Phi(x) \quad (3.4)$$

α ο συντελεστής απορρόφησης. Με δεδομένο ότι για $x=0$ η $\Phi(x)$ παίρνει την τιμή Φ_0 , η λύση της διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.5)$$

Ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων, επομένως και η δημιουργία των φορέων από την ακτινοβολία που δέχεται ο ημιαγωγός, είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του και εξασθενίζει εκθετικά με την απόσταση αυτή.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2 η τιμή του συντελεστή απορρόφησης, μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, μηδενίζεται όταν το λ υπερβαίνει το λ_g του ημιαγωγού, αφού για αυτά τα μήκη κύματος δεν πραγματοποιείται καμία απορρόφηση φωτονίων. Αντίθετα, παίρνει μεγάλες τιμές προς την πλευρά των μικρών μήκων κύματος, που σημαίνει ότι η απορρόφηση πρακτικά όλων των αντιστοιχών φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 3.2: Η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης (α) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος (λ) ή την ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) της ακτινοβολίας για τους κυριότερους ημιαγωγούς των φωτοβολταϊκών διατάξεων.

3.4 Η δημιουργία Φωτορεύματος

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται μία κατάλληλη ακτινοβολία, διεγείρεται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρρευμα I_{Φ} , που η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Τότε, για την πυκνότητα του φωτορρεύματος ισχύει η σχέση:

$$I_{\Phi} = eg(L_n + L_p) \quad (3.6)$$

e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, g ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας, L_n , L_p είναι τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.

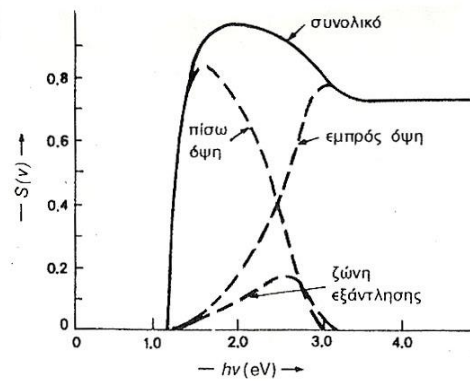
Ένα μέγεθος αρκετά χρήσιμο για τον υπολογισμό του φωτορρεύματος είναι η φασματική απόκλιση S , που ορίζεται ως το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε σχέση με τη φωτονική ροή Φ , δηλαδή με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου. Για ακτινοβολία μήκους κύματος λ , η φασματική απόκλιση $S(\lambda)$ θα είναι:

$$S(\lambda) = \frac{I_{\Phi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \quad (3.7)$$

$\Phi(\lambda)$: το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από λ μέχρι και $\lambda+d\lambda$. Επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου, όταν δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι:

$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda)\Phi(\lambda)d\lambda \quad (3.8)$$

Η τιμή της φασματικής απόκρισης και συνεπώς του φωτορρεύματος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, εξαρτάται από πολλούς κατασκευαστικούς παράγοντες, όπως ο συντελεστής απορρόφησης και το πάχος του ημιαγωγού και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων. Στο Σχήμα 3.3 δείχνεται η μεταβολή της φασματικής απόκρισης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου του εμπορίου, σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται.



Σχήμα 3.3: Η μεταβολή της φασματικής απόκρισης $S(v)$ σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, στις 3 περιοχές ενός φωτοβολταϊκού ηλιακού στοιχείου πυριτίου: έμπροσ όψη τύπου n, ζώνη εξάντλησης, και πίσω όψη τύπου p.

Όταν το ποσοστό της ακτινοβολίας που ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου δεν είναι αμελητέο, η παραπάνω σχέση γράφεται:

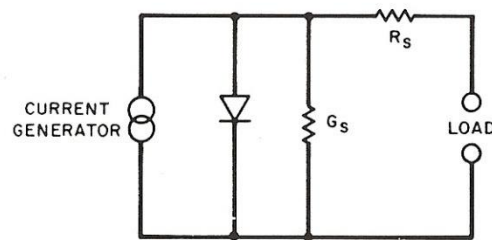
$$I_{\Phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda)[1-R(\lambda)]\Phi(\lambda)d\lambda \quad (3.9)$$

$R(\lambda)$ ο δείκτης ανάκλασης για την ακτινοβολία μήκους κύματος λ .

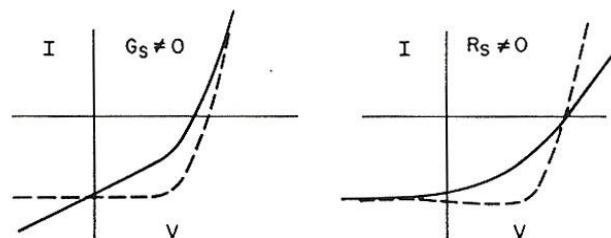
3.5 Ισοδύναμο Κύκλωμα Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Σε ένα πραγματικό φωτοβολταϊκό στοιχείο τα δεδομένα που έχουν ενδιαφέρον είναι οι τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης (I_{sc} -short circuit), της τάσης ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc} -open circuit), του συντελεστή πλήρωσης (FF-fill factor), και φυσικά ο συντελεστής απόδοσης. Κατά κύριο λόγο, ο πραγματικός συντελεστής απόδοσης είναι κατά πολύ μικρότερος από ότι ο θεωρητικός. Ακόμη σε συνδυασμό με τα παραπάνω δεδομένα σημαντικό ρόλο παίζει και η χαρακτηριστική I-V χωρίς και με ακτινοβολία του υλικού. Τα μεγέθη αυτά δεν θα αναλυθούν περαιτέρω στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Το ισοδύναμο κύκλωμα για ένα μη ιδανικό στοιχείο είναι αυτό του Σχήματος 3.4, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις R_s (series resistance) που παρεμβάλλεται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό (κυρίως στο εμπρός επιφανειακό στρώμα του) και στις επαφές με τα ηλεκτρόδια. Ακόμα επειδή η αντίσταση διαμέσου της διόδου δεν έχει άπειρη τιμή, αφού λόγω επίσης αναπόφευκτων κατασκευαστικών ελαττωμάτων γίνονται διαρροές ρεύματος, το ισοδύναμο κύκλωμα περιέχει και την παράλληλη αντίσταση R_{sh} η οποία ισούται με το ανάστροφο της αγωγιμότητας G_s (Shunt resistance- Shunt conductance). Οι επιπτώσεις των αντιστάσεων αυτών στη I-V χαρακτηριστική παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.4: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς R_s , καθώς και τις παράλληλες αγωγιμότητες G_s .



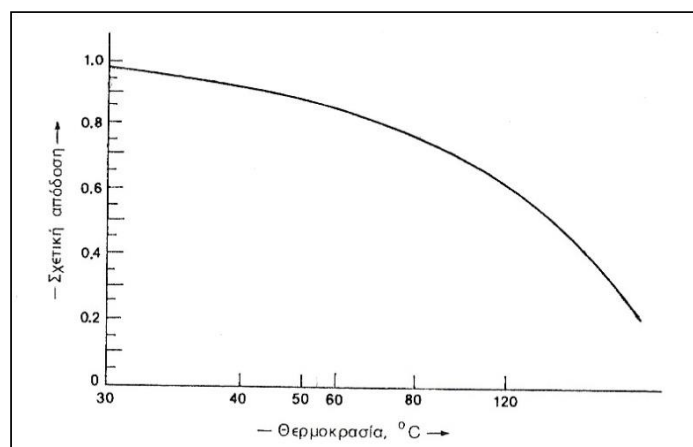
Σχήμα 3.5: Χαρακτηριστικές I-V που δείχνουν την επίδραση της αγωγιμότητας G_s , και της αντίστασης R_s , που προκαλούν μείωση του συντελεστή πλήρωσης σε σχέση με το ιδανικό στοιχείο.

Ένας ακόμα παράγοντας που επιδρά αρνητικά στην απόδοση των φωτοβολταϊκών είναι η θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλείται αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι εκδηλώνεται ισχυρότερο ρεύμα διαρροής διαμέσου της διόδου, που συνεπάγεται μείωση της V_{oc} και του FF. Αν ο συντελεστής απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου με μια θερμοκρασία αναφοράς είναι n , η τιμή του σε διαφορετική θερμοκρασία θ θα είναι:

$$n_{\theta} = n \times \sigma_{\theta} \quad (3.10)$$

σ_{θ} αδιάστατος συντελεστής της θερμοκρασιακής διόρθωσης της απόδοσης.

Στη θερμοκρασία αναφοράς, ο σ_{θ} είναι ίσος με τη μονάδα, και μειώνεται κατά περίπου 0,005 ανά βαθμό αύξησης της θερμοκρασίας, για τα συνηθισμένα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου του εμπορίου. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η σχέση απόδοσης-θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.6: Τυπική απόκλιση της μεταβολής της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία τους. Η κλίμακα του άξονα των τεταμένων δίνει το ποσοστό της απόδοσης του στοιχείου σε σχέση με την απόδοση του στη συμβατική θερμοκρασία 20°C. Η κλίμακα της θερμοκρασίας στον άξονα των τετμημένων είναι λογαριθμική.

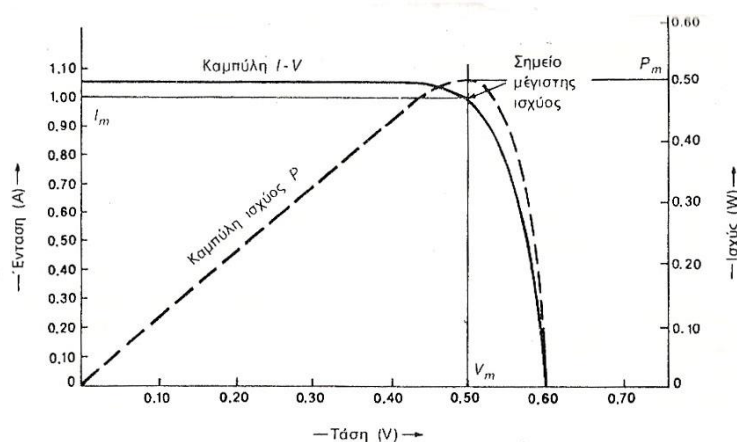
3.6 Απόδοση Φωτοβολταϊκού Στοιχείου

Ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το φωτοβολταϊκό στοιχείο έχει μια αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά. Δηλαδή, σε αντίθεση με τις περισσότερες κοινές ηλεκτρικές πηγές (συσσωρευτές, ξηρά στοιχεία, ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη, μεγάλα δίκτυα διανομής), οι οποίες διατηρούν την τάση περίπου σταθερή στην κανονική τους

λειτουργία, η τάση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μεταβάλλεται ριζικά (και μη γραμμικά) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος που παρέχουν στο κύκλωμα, έστω και αν η ακτινοβολία που δέχονται παραμένει σταθερή.

Στην κατάσταση βραχυκύκλωσης, η ένταση του ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή I_{sc} , ενώ η τάση θα μηδενιστεί. Αντίθετα, όταν η τιμή της αντίστασης τείνει στο άπειρο, δηλαδή στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση, μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος, αλλά η τάση παίρνει την οριακή τιμή V_{oc} . Επομένως, στη βραχυκυκλωμένη και στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση η ηλεκτρική ισχύς που παράγει το στοιχείο ($P=IV$) είναι μηδενική, αφού αντίστοιχα είναι μηδενική η τάση, στην πρώτη περίπτωση, και η ένταση του ρεύματος στη δεύτερη περίπτωση.

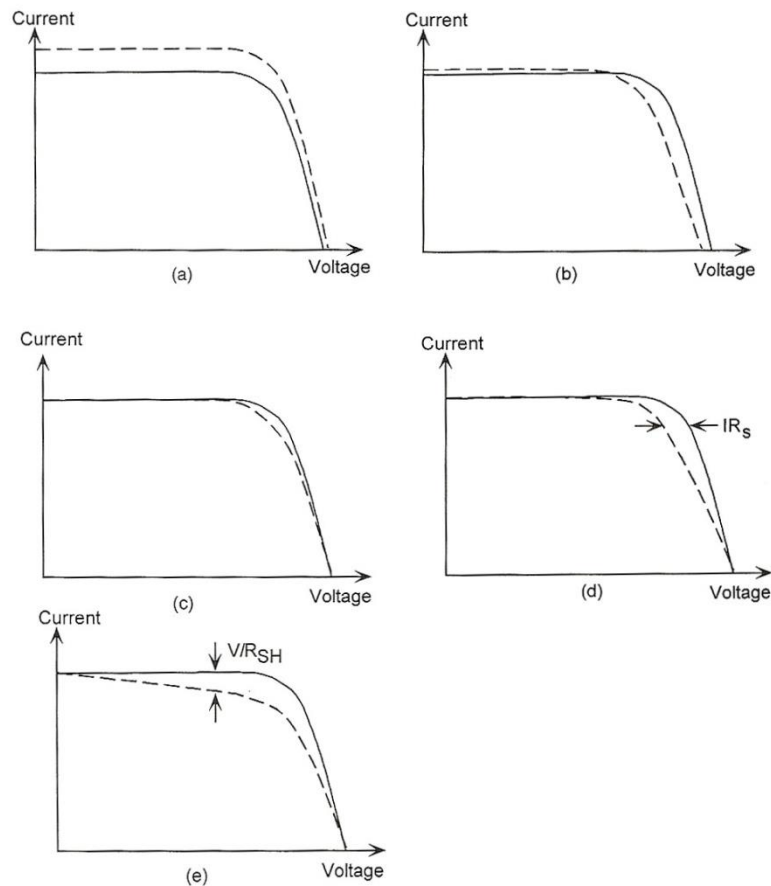
Για σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας, αλλά μεταβαλλόμενες τιμές της αντίστασης φορτίου, ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Παράλληλα μεταβάλλεται ομαλά και η ισχύς που παράγει το στοιχείο, με μέγιστη P_m σε ένα ορισμένο ζεύγος τιμών τάσης V_m και έντασης I_m . Το ζεύγος αυτό καθορίζει, σε σχέση με το ζεύγος των τιμών V_{oc} , I_{sc} , τον συντελεστή απόδοσης του στοιχείου. Επομένως είναι πολύ σημαντικό η αντίσταση του κυκλώματος που τροφοδοτείται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε στις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας να παράγεται από το στοιχείο η μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική ισχύς.



Σχήμα 3.7: Η συνεχής καμπύλη δείχνει ένα παράδειγμα της μεταβολής της τάσης (V) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος (I) που παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου, σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (όπου $V=0$) μέχρι άπειρη (όπου $I=0$). Η ασυνεχής καμπύλη δείχνει την αντίστοιχη μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο (η κλίμακα της ισχύος είναι στον δεξιό άξονα του διαγράμματος). V_m , και I_m είναι η τάση και η ένταση που αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ P_m .

Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών I-V σε περίπτωση αυξημένης πρόσπτωσης ηλιακής ακτινοβολίας, αυξημένης θερμοκρασίας του

στοιχείου, αυξημένου συντελεστή ποιότητας, αυξημένης αντίστασης σειράς R_s , και μειωμένης παράλληλης αντίστασης $R_{sh} (=1/G_s)$.



Σχήμα 3.8: Αλλαγή της χαρακτηριστικής I-V σε σχέση με (a) αυξημένη πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας, (b) αυξημένη θερμοκρασία στοιχείου, (c) αυξημένος συντελεστής ποιότητας, (d) αυξημένα αντίσταση σειράς R_s , (e) μειωμένη παράλληλη αντίσταση R_{sh} .

Κεφάλαιο 4^ο: Τύποι Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

Το φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι η στοιχειώδης δομική μονάδα της φωτοβολταϊκής γεννήτριας, και κατά συνέπεια είναι το κύριο συστατικό μιας φωτοβολταϊκής εγκατάστασης. Το φ/β στοιχείο είναι η βάση της φωτοβολταϊκής μετατροπής, καθώς είναι η διάταξη η οποία απορροφά την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και εκδηλώνει μια ηλεκτρική τάση. Με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο επιτυγχάνεται η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος [4]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (τύπους) ανάλογα με το υλικό από το οποίο έχουν κατασκευαστεί.

4.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Κρυσταλλικού Πυριτίου

Αυτή η τεχνολογία φωτοβολταϊκών χαρακτηρίζεται ως «πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων» και είναι αυτά τα οποία χρησιμοποιούνται περισσότερο εμπορικά μέχρι και σήμερα [5]. Πιο συγκεκριμένα, το 90% της παγκόσμιας παραγωγής φ/β στοιχείων είναι βασισμένα στο πυρίτιο. Αυτή η κυριαρχία του πυριτίου οφείλεται στην τεράστια παγκόσμια επιστημονική και τεχνική υποδομή για το υλικό αυτό, στα σημαντικά χαρακτηριστικά του και στην αφθονία του στη γη [4]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που είναι βασισμένα στο κρυσταλλικό πυρίτιο έχουν τις υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τους άλλους τύπους φ/β της αγοράς [6].

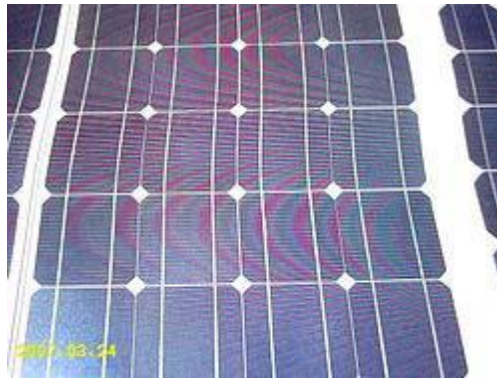
Εντούτοις, λόγω του ότι το κρυσταλλικό πυρίτιο είναι εύθραυστο, απαιτείται ο σχηματισμός στοιχείων σχετικά μεγάλου πάχους. Αυτό σημαίνει ότι μερικά από τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται μετά την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας πρέπει να διανύσουν μεγαλύτερες αποστάσεις για να ενταχθούν στη ροή του ρεύματος. Στην περίπτωση που τα ηλεκτρόνια αποτύχουν να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας η ενέργεια που απορροφήσανε αποβάλλεται ως ανεπιθύμητη θερμότητα. [4]

Επίσης, το μεγάλο πάχος των φ/β στοιχείων κρυσταλλικού πυριτίου απαιτεί τη χρήση μεγάλης ποσότητας υλικών και ως εκ τούτου αυξάνεται σημαντικά το κόστος κατασκευής των φ/β. [16] Τα φ/β στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου ονομάζονται επίσης φωτοβολταϊκά απλών στρωμάτων ημιαγωγών (single-junction cells). [7]

4.1.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου

Αυτός ο τύπος φωτοβολταϊκών επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής σε σύγκριση με τους άλλους τύπους εμπορικών φ/β. Η υψηλότερη απόδοση που έχει επιτευχθεί στο εργαστήριο για μονοκρυσταλλικά φ/β πυριτίου πλησιάζει το 25%. Ωστόσο, η απόδοση των φ/β για εμπορική χρήση κυμαίνεται μεταξύ

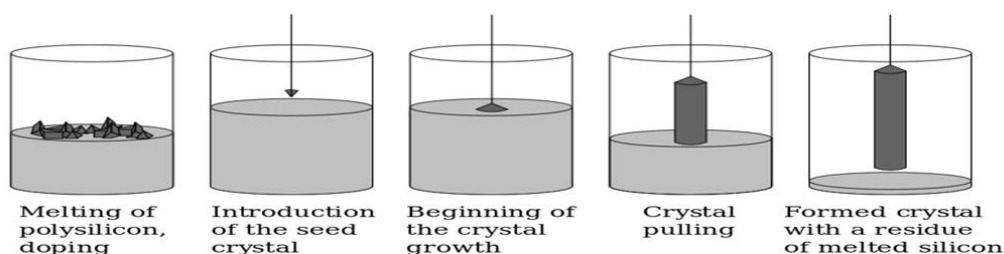
15% και 22%. Αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους όπου το πάχος του υλικού είναι σχετικά μεγάλο (wafer~300μm) και έχουν χρώμα σκούρο μπλε. [6, 8]



Εικόνα 4.1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο [53].

Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι η μέθοδος Czochralski (CZ) και η μέθοδος floatzone (FZ). Και με τις δύο διαδικασίες προκύπτει μια ράβδος μονοκρυσταλλικού πυριτίου η οποία έχει θερμανθεί σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Στη συνέχεια η ράβδος αυτή κόβεται με laser σε μικρά δισκία (wafer).

Στη μέθοδο Czochralski (CZ), υψηλής καθαρότητας, ημιαγωγός πυριτίου λιώνεται σε μία χοάνη, κατασκευασμένη συνήθως από χαλαζία (οξείδιο πυριτίου SiO_2). Έπειτα, ανόθευτα άτομα υλικού πρόσμιξης όπως το βόριο ή ο φώσφορος προσθέτονται στο λιωμένο πυρίτιο σε συγκεκριμένες ποσότητες δημιουργώντας πυρίτιο με προσμίξεις, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του πυριτίου σε n-τύπου ή p-τύπου. Αυτό επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του πυριτίου. Στη συνέχεια, μια προσανατολισμένη (με ακρίβεια) ράβδος κρυστάλλου βυθίζεται στο λιωμένο πυρίτιο και τραβιέται αργά προς τα πάνω ενώ ταυτόχρονα περιστρέφεται. Με τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας, του ποσοστού τραβήγματος και της ταχύτητας περιστροφής, είναι δυνατόν να εξαχθεί (κατασκευαστεί) μια μεγάλη, μονοκρυσταλλική, κυλινδρική ράβδος από το τήγμα πυριτίου. [6]



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Czochralski [9].

4.1.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Πολυκρυσταλλικού Πυριτίου

Τα φωτοβολταϊκά πολυκρυσταλλικού πυριτίου έχουν μικρότερο κόστος κατασκευής από αυτό των μονοκρυσταλλικών καθώς η διαδικασία κατασκευής του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή. Ωστόσο, η απόδοση μετατροπής των πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά και άλλους τύπους φ/β στοιχείων εξαιτίας ατελειών στην κρυσταλλική δομή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (η κρυσταλλική δομή δεν είναι η ίδια σε όλο το στερεό αλλά παίρνει διαφορετικό προσανατολισμό σε διάφορες περιοχές του στερεού) [6, 10]. Η υψηλότερη απόδοση που έχει επιτευχθεί στο εργαστήριο για πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά είναι 19.8%. Οι αποδόσεις, όμως, των εμπορικών φ/β κυμαίνονται μεταξύ 12% και 15% [8]. Το χρώμα αυτών των φωτοβολταϊκών είναι γαλάζιο [11].



Εικόνα 4.3: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

Τα πολυκρυσταλλικά φ/β κατασκευάζονται από ράβδους λιωμένου και επανακρυσταλλομένου πυριτίου [12]. Πιο συγκεκριμένα, για την παραγωγή των στοιχείων πολυκρυσταλλικού πυριτίου αρχικά το πυρίτιο λιώνει και στη συνέχεια στερεοποιείται σε κρυστάλλους με προκαθορισμένη κατεύθυνση δημιουργώντας έτσι ορθογώνιες ράβδους πολυκρυσταλλικού πυριτίου, οι οποίες στη συνέχεια κόβονται για να σχηματιστούν λεπτά δισκία (wafers) με πάχος 10-50μm από τα οποία κατασκευάζονται τα φ/β στοιχεία [12, 11]. Οι βασικότερες τεχνολογίες παραγωγής πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι: η μέθοδος απ' ευθείας στερεοποίησης DS (directional solidification), η ανάπτυξη λιωμένου πυριτίου (‘‘χύτευση’’), και η ηλεκτρομαγνητική χύτευση EMC [13].

Η διαδικασία κατασκευής των ταινιών πολυκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιεί λιγότερο πυρίτιο σε σχέση με τις μεθόδους κατασκευής μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, έχουμε μείωση στη χρήση πυριτίου ως και 50%.

Ωστόσο, η διαδικασία κατασκευής των πολυκρυσταλλικών ταινιών πυριτίου, όσον αφορά τη θερμότητα που καταναλώνεται, είναι πολύ αναποτελεσματική. Έτσι λοιπόν, κατά την διαδικασία αυτή απαιτείται η δαπάνη μεγάλων ποσών ενέργειας, η οποία τελικά αντισταθμίζει την εξοικονόμηση λόγω της μειωμένης χρήσης πυριτίου.

Ως εκ τούτου, η παραγωγή φ/β στοιχείων ταινίας πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι σχετικά ακριβή και για αυτό το λόγο δεν έχουν σημαντικό μερίδιο στην αγορά φωτοβολταϊκών. [14]

Η απόδοση αυτού του τύπου φ/β στοιχείων είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη των μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών φ/β. Για τα φ/β στοιχεία του εμπορίου η απόδοση είναι μεταξύ 12% και 13%, ενώ στα εργαστήρια έχουν επιτευχθεί αποδόσεις μέχρι και 18.3%. [13, 14]

4.1.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Αμόρφου Πυριτίου

Το άμορφο πυρίτιο είναι μία μη-κρυσταλλική μορφή πυριτίου και έχει 40 φορές μεγαλύτερο βαθμό απορρόφησης του φωτός σε σύγκριση με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο [20]. Τα άτομα του άμορφου πυριτίου είναι διατεταγμένα με τυχαίο τρόπο [14]. Δηλαδή, τα άτομα βρίσκονται σε τυχαίες αποστάσεις μεταξύ τους και οι γωνίες των ομοιοπολικών δεσμών τους δεν είναι συγκεκριμένες [17].

Η τυχαία κατανομή των ατόμων επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, δίνοντας έτσι στο υλικό υψηλό ενεργειακό διάκενο, του οποίου η τιμή είναι 1.7 eV, σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο που έχει 1.1 eV. Το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο επιτρέπει στα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου να απορροφούν το ορατό μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας πιο αποτελεσματικά από το υπέρυθρο. [18,19]

Ωστόσο, η άμορφη μορφή του πυριτίου και οι ατέλειες των δεσμών του έχουν αρνητικές επιπτώσεις στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του. Για τη βελτίωση της ποιότητας του υλικού και την ενίσχυση της σταθερότητας του γίνεται προσθήκη ατόμων υδρογόνου. Έτσι τελικά το άμορφο πυρίτιο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι ένα κράμα πυριτίου με υδρογόνο. [64]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (a-Si) αποτελούν μία από τις πρώτες τεχνολογίες λεπτών υμενίων που αναπτύχθηκαν και είναι τα πιο γνωστά φ/β στοιχεία αυτής της τεχνολογίας [6,20]. Οι αποδόσεις των εμπορικών φ/β στοιχείων άμορφου πυριτίου είναι από 6 ως 8%, ενώ στο εργαστήριο έχει επιτευχθεί απόδοση ως και 14%. Το πάχος του άμορφου πυριτίου είναι 1μm ενώ το υπόστρωμα υποστήριξης στο οποίο γίνεται η εναπόθεση των λεπτών στρωμάτων πυριτίου (a-Si) έχει πάχος 1-3mm. [13] Το σημαντικότερο πλεονέκτημα για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (a-Si) είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζονται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, πλεονεκτεί στην αξιοποίηση της απόδοσης του σε σχέση με τα κρυσταλλικά φ/β , όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία (συνθήκες συννεφιάς). [13] Το κυριότερο μειονέκτημα, όμως, αυτού του τύπου φ/β στοιχείων (a-Si) είναι η χαμηλή τους ενεργειακή πυκνότητα, κάτι που σημαίνει ότι για να παράγουμε την ίδια ενέργεια χρειαζόμαστε σχεδόν διπλάσια επιφάνεια σε σχέση με τα κρυσταλλικά φ/β στοιχεία. [13]



Εικόνα 4.4: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο άμορφου πυριτίου.

4.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Λεπτών Υμενίων

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων (thin film cells) χαρακτηρίζονται ως “δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων” [5]. Τα φ/β στοιχεία αυτού του τύπου ονομάζονται επίσης φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών επιστρώσεων ή λεπτών μεμβρανών. Τα φ/β στοιχεία λεπτών υμενίων (thin films solar cells) αναπτύχθηκαν ως μία λύση για τη μείωση του κατασκευαστικού κόστους των φ/β στοιχείων [15].

Σε σύγκριση με τα ηλιακά στοιχεία που κατασκευάζονται από κρυσταλλικό πυρίτιο, η τεχνολογία λεπτών υμενίων (thin film) είναι λιγότερο ακριβή, καθώς χρησιμοποιεί λιγότερα υλικά και πιο απλές διαδικασίες κατασκευής [6]. Επίσης, εξαιτίας της χρήσης λιγότερων υλικών, τα ηλιακά στοιχεία που παράγονται από αυτή την τεχνολογία είναι πολύ λεπτού πάχους. Πιο συγκεκριμένα, το πάχος αυτών των στοιχείων είναι 35-260 nm. [16]

Το έτος 2007 τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων αποτελούσαν το 5-8% της φωτοβολταϊκής αγοράς, το έτος 2010 αποτελούσαν το 10-13%, ενώ το μερίδιό τους στην παγκόσμια φ/β αγορά συνεχώς αυξάνεται. [6, 15]

Αυτή η τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στην εισαγωγή (εναπόθεση) πολύ λεπτών στρωμάτων (πάχους 1-2nm) από ημιαγώγιμα υλικά πάνω σε ένα χαμηλού κόστους υπόστρωμα. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι από γυαλί, λεπτό φύλλο μετάλλου, πλαστικό, κτλ. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία thin film ονομάζονται επίσης συχνά και φωτοβολταϊκά πολλαπλών στρωμάτων ημιαγωγών (multi-junction cells). [5, 15]

Ωστόσο, η χαμηλού κόστους μέθοδος κατασκευής των φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων (thin films) οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις μετατροπής. Τα συνηθισμένα thin films φ/β στοιχεία, με ελάχιστες εξαιρέσεις, έχουν απόδοση λιγότερη από 10%. Οι χαμηλές αποδόσεις μετατροπής αποτελούν το κύριο μειονέκτημα αυτού του τύπου ηλιακών στοιχείων. [5, 15]

Τα κύρια υλικά ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων είναι: το άμορφο πυρίτιο (a-Si), το τελουριούχο κάδμιο (CdTe), ο δισεληνοϊνδιούχος χαλκός (CIS) (ή με προσθήκη γαλλίου CIGS) και το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs). [13]

4.3 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Τελουριούχου Καδμίου

Το τελουριούχο κάδμιο (CdTe) είναι γνωστό ότι έχει το ιδανικό ενεργειακό διάκενο (1.45 eV), το οποίο είναι πολύ κοντά στο ηλιακό φάσμα κάτι που του δίνει σοβαρά πλεονεκτήματα όπως τη δυνατότητα να απορροφά το 99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το τελουριούχο κάδμιο αναγνωρίζεται ως ένα πολλά υποσχόμενο ημιαγωγικό υλικό για την παραγωγή φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων. Οι σύγχρονες τεχνικές όμως μας προσφέρουν αποδόσεις μετατροπής μέχρι 9% για τα φ/β του εμπορίου. Στο εργαστήριο έχουν κατασκευαστεί φ/β στοιχεία με απόδοση που φθάνει ως και 16%. [6,13,19]

Το τελουριούχο κάδμιο (CdTe), σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τεχνολογίες λεπτών υμενίων, είναι πιο εύκολο να εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα και περισσότερο κατάλληλο για μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις [19]. Η τεχνολογία αυτή είναι η κυρίαρχη για φ/β στοιχεία λεπτών υμενίων και κατέχει μερίδιο περίπου 6% της παγκόσμιας αγοράς φ/β [6,15]. Στην τεχνολογία αυτή, το τελουριούχο κάδμιο (CdTe) συνήθως συνδυάζεται με θειούχο κάδμιο (CdS) για το σχηματισμό στρωμάτων διαφορετικών υλικών [15].

Το κύριο μειονέκτημα της τεχνολογίας CdTe, όμως, είναι η τοξικότητα του καδμίου (Cd) και τα περιβαλλοντικά θέματα που προκύπτουν από τη χρήση του. Λόγω της τοξικότητας του καδμίου οι εταιρείες που κατασκευάζουν φ/β έχουν αρχίσει να δημιουργούν κέντρα ανακύκλωσης φ/β πλαισίων. Ωστόσο, υπάρχουν έντονοι προβληματισμοί για το αν δικαιολογείται η χρήση τέτοιων φ/β έναντι άλλων λιγότερο προβληματικών τεχνολογιών. [21] Επίσης, η έλλειψη του τελουρίου (Te) αποτελεί ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα για τη συγκεκριμένη τεχνολογία [13].



Εικόνα 4.5: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο τελουριούχου καδμίου [54]

4.4 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Δησεληνοϊνδιούχου Χαλκού

Ο δησεληνοϊνδιούχος χαλκός (CIS) έχει εξαιρετική απορροφητικότητα στο προσπίπτον φως [54]. Ειδικότερα, ο CIS μπορεί να απορροφά περισσότερο από το 90% της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Το πάχος των στρωμάτων του CIS που χρησιμοποιούνται είναι μόλις 2-3μm, [22], ενώ ικανοποιητικές αποδόσεις επιτυγχάνονται επίσης με πάχος υλικού (στρώμα επίστρωσης) 1μm [23].

Η εναπόθεση των CIS στρωμάτων μπορεί να γίνει είτε απευθείας, για παράδειγμα με θερμική συν-εξάτμιση των στοιχείων, είτε έμμεσα, με την εναπόθεση πρώτα των απλών βασικών στρωμάτων, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν σε ένα επόμενο στάδιο επεξεργασίας για το σχηματισμό του μίγματος ημιαγωγού. Η επεξεργασία και οι διαδικασίες εναπόθεσης του CIS πάνω στο υπόστρωμα είναι περισσότερο απαιτητικές και πολύπλοκες από τις αντίστοιχες διαδικασίες που απαιτούνταν για το τελουριούχο κάδμιο (CdTe). [21]

Η αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φ/β στοιχείων γίνεται με πρόσμιξη γαλλίου (Ga) (αντικαθιστώντας το ίνδιο In) ή θείου (S) (αντικαθιστώντας το σεληνίο Se). Με την πρόσμιξη γαλλίου προκύπτει το υλικό Cu(In,Ga)Se_2 (copper indiumgallium diselenide), ενώ με την πρόσμιξη θείου προκύπτει το υλικό CuIn(S,Se)_2 . Με τις παραπάνω προσμίξεις αυξάνεται το ενεργειακό διάκενο του υλικού [15,20,21]. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό διάκενο του δησεληνοϊνδιούχου χαλκού (CuInSe_2) είναι 1.0 eV το οποίο αυξάνεται σημαντικά όταν προστίθεται το γάλλιο (Ga) [24]. Επίσης, το άμεσο διάκενο του υλικού μπορεί να φτάσει ως και 1.68 eV με την πρόσμιξη του θείου (S) [6].

Η τεχνολογία δησεληνοϊνδιούχου χαλκού (CIS) επιτυγχάνει σχετικά μεγάλες αποδόσεις μετατροπής. Εργαστηριακά έχει επιτευχθεί απόδοση μέχρι και 19.9% [25]. Ωστόσο, οι καλύτερες αποδόσεις μετατροπής για τα εμπορικά φ/β αυτής της τεχνολογίας κυμαίνονται μεταξύ 11% και 13% [26], οι οποίες βέβαια είναι και ομιγαλύτερες αποδόσεις για φ/β λεπτών υμενίων με αξιόλογη πρακτική εφαρμογή και σημαντικό μερίδιο στην αγορά.

Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα για αυτή την τεχνολογία φ/β στοιχείων είναι η έλλειψη του ινδίου [19]. Το υψηλό κόστος και η περιορισμένη ποσότητα του ινδίου επιφέρουν ανησυχίες για την μακροχρόνια χρήση της τεχνολογίας CIS/CIGS [15].



Εικόνα 4.6: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο δησεληνοϊνδιούχου χαλκού.

4.5 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Αρσενικούχου Γαλλίου

Το ημιαγωγό αυτό υλικό είναι μίγμα δύο στοιχείων: του γαλλίου (Ga) και του αρσενικού (As) [61]. Το γάλλιο (Ga), το οποίο είναι ένα παραπροϊόν της ρευστοποίησης άλλων μετάλλων όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος, είναι πιο σπάνιο ακόμα και από τον χρυσό. Το αρσενικό (As) δεν είναι σπάνιο αλλά έχει το μειονέκτημα ότι είναι δηλητηριώδες. [13] Το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) έχει μία κρυσταλλική δομή παρόμοια με αυτή του πυριτίου. [20]

Οι ημιαγωγοί από αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) έχουν το ιδανικό ενεργειακό διάκενο των 1.43 eV [27]. Ως εκ τούτου, το (GaAs) έχει υψηλό επίπεδο απορροφητικότητας της ηλιακής ακτινοβολίας [20]. Πιο συγκεκριμένα, για την απορρόφηση της ίδιας ποσότητας ηλιακού φωτός, το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) απαιτεί ένα στρώμα πάχους λίγων μόνο μικρόμετρων (μm), ενώ το κρυσταλλικό πυρίτιο απαιτεί ένα δισκίο πάχους περίπου 200-300 μm [61].

Αυτό το σημαντικό πλεονέκτημα της μεγάλης απορροφητικότητας του GaAs το καθιστά το κύριο υλικό για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων υψηλών αποδόσεων μετατροπής [27]. Η τεχνολογία αρσενικούχου γαλλίου (GaAs) επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής μεταξύ όλων των τύπων φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων [13]. Ειδικότερα, με χρήση GaAs σε απλές ενώσεις (single junction) έχει κατασκευαστεί φ/β στοιχείο με απόδοση πάνω από 25% [27], ενώ με τη χρήση πολλαπλών συνενώσεων (multi junction) έχει επιτευχθεί απόδοση ως και 29% [13].

Τα φ/β στοιχεία από GaAs είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που ενθαρρύνει τη χρήση τους σε εφαρμογές συγκεντρωτικών συστημάτων (solar concentrators). Επίσης, τα φ/β στοιχεία GaAs έχουν το πλεονέκτημα ότι αντέχουν σε πολύ υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας, γεγονός που σε συνδυασμό με τις πολύ υψηλές αποδόσεις τους τα καθιστά ιδανική επιλογή για χρήση σε διαστημικές εφαρμογές. [13]

Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας φ/β στοιχείων είναι του περβολικό κόστος του μονοκρυσταλλικού υποστρώματος στο οποίο εναποτίθεται το GaAs [61]. Λόγω του παραπάνω προβλήματος, σε συνδυασμό με τα ακριβά υλικά (Ga) και τις ακριβείς διαδικασίες κατασκευής, τα φ/β αρσενικούχου γαλλίου (GaAs) δεν συγκεντρώνουν σημαντικό μερίδιο στην παγκόσμια αγορά φ/β [28].

4.6 Πολυστρωματικά φωτοβολταϊκά στοιχεία

Μια άλλη κατηγορία είναι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που αποτελούνται από στρώσεις υλικών διαφόρων τεχνολογιών H.I.T. (Hetero junction with Intrinsic Thin-layer). Τα πιο γνωστά εμπορικά πολυστρωματικά φωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούνται από δύο στρώσεις άμορφου πυριτίου πάνω και κάτω, ενώ ενδιάμεσα υπάρχει μια στρώση μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της

τεχνολογίας είναι ο υψηλός βαθμός απόδοσης του πλαισίου. Φυσικά είναι ακριβότερα σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά πλαίσια.

4.6.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Πολλαπλών Ενωσηων

4.6.1.1 Γενικά Στοιχεία

Τα στοιχεία multi junction αποτελούνται από πολλαπλές λεπτές ταινίες. Κάθε τύπος ημιαγωγού έχει διαφορετικό ενεργειακό διάκενο, το οποίο τον αναγκάζει να απορροφήσει το φως αποτελεσματικότερα σε ένα ορισμένο χρώμα, ή ακριβέστερα την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ενός συγκεκριμένου φάσματος. Οι ημιαγωγοί επιλέγονται προσεκτικά για να απορροφήσουν σχεδόν όλο το ηλιακό φάσμα, αποδίδοντας κατά συνέπεια μέγιστη ηλεκτρική ενέργεια. Εν ολίγοις, στη δομή multi junction, στρώματα με διαφορετικό ενεργειακό διάκενο «παγιδεύουν» όλο το φάσμα της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας [29].

Τα στοιχεία multi junction αναπτύχθηκαν για τις δορυφορικές εφαρμογές, στις οποίες το υψηλό κόστος αντισταθμίστηκε από την ελάττωση βάρους και την υψηλότερη απόδοση. Πρόσφατα, η τεχνολογία multi junction άρχισε να εφαρμόζεται και στα επίγεια συγκεντρωτικά φ/β. Ο συνδυασμός της υψηλής απόδοσης και της συγκέντρωσης έχει οδηγήσει σε μια τιμή ανταγωνιστική με τα συμβατικά φ/β στοιχεία.

Τα multi junction στοιχεία βασίζονται σε συμβατικά φ/β στοιχεία που συνδέονται σε σειρές. Τα στοιχεία φωσφόρου-ινδίου-γαλλίου (GaInP), αρσενίου-γαλλίου (GaAs) καθώς και οι επαφές γερμανίου (Ge) έχουν μεγάλη ζήτηση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά τη διάρκεια του έτους 2006-2007, το κόστος του γαλλίου αυξήθηκε από \$350 ανά κιλό σε \$680 ανά κιλό, ενώ η τιμή του γερμανίου αυξήθηκε στο ίδιο διάστημα από \$1.000-\$1.200 ανά κιλό.

4.6.1.2 Περιγραφή της Λειτουργίας

Σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο ενός ενεργειακού διακένου η απόδοση είναι περιορισμένη, λόγω του ότι δεν είναι δυνατή η μετατροπή μεγάλου φάσματος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρισμό. Τα φωτόνια, που έχουν ενέργεια χαμηλότερη από το ενεργειακό διάκενο του στοιχείου, χάνονται, είτε περνούν μέσω του στοιχείου είτε μετατρέπονται σε θερμότητα μέσα στο υλικό. Τα φωτόνια, που έχουν ενέργεια υψηλότερη από το ενεργειακό διάκενο, χάνονται επίσης, δεδομένου ότι μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό μόνο όση ενέργεια είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου, ενώ η υπόλοιπη μετατρέπεται απλά σε θερμότητα.

Με τη χρήση των πολλαπλών συνδέσεων με διάφορα ενεργειακά διάκενα, οι διαφορετικές ενεργειακές στάθμες της ηλιακής ακτινοβολίας μπορούν να μετατραπούν σε ηλεκτρισμό δίνοντας έτσι μεγαλύτερη απόδοση.

4.6.1.3 Περιγραφή Συστοιχίας

Τα στρώματα είναι συνδεδεμένα οπτικά σε σειρά, ενώ το υλικό με το υψηλότερο διάκενο είναι στην κορυφή. Η πρώτη σύνδεση λαμβάνει όλο το φάσμα. Τα φωτόνια επάνω από το διάκενο της πρώτης σύνδεσης απορροφώνται στο πρώτο στρώμα. Τα φωτόνια κάτω από το διάκενο ζωνών του πρώτου στρώματος περνούν μέσω αυτού στα χαμηλότερα στρώματα όπου και απορροφώνται.

Όλα τα στοιχεία multi-junction του εμπορίου χρησιμοποιούν τη διαδοχική ηλεκτρική σύνδεση. Αυτό σημαίνει ότι συνδέονται ηλεκτρικά σε σειρά και το σύνθετο στοιχείο έχει δύο τερματικά. Ένας σημαντικός περιορισμός είναι ότι λόγω της σύνδεσης σε σειρά πρέπει το ίδιο ρεύμα να διαρρέει κάθε στοιχείο. Διαφορετικά, θα μειωθεί η απόδοση. Η παραπάνω εκτίμηση είναι πολύ σημαντική για τα φ/β στοιχεία multi-junction.

4.6.1.4 Ταξινόμηση των Υλικών Κατασκευής

Τα στοιχεία multi-junction μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή τους. Στοιχεία αρσενικούχου γαλλίου και γερμανίου είναι διαθέσιμα στην αγορά. Έρευνες γίνονται για εύρεση στοιχείων ινδίου για τις ζώνες χαμηλού ενεργειακού διακένου.

❖ Στοιχεία αρσενικούχου γαλλίου (GaAs)

Διπλής επαφής στοιχεία με διασταυρώσεις ινδίου-φωσφορούχου γάλλιο και αρσενικούχου γαλλίου μπορούν να παραχθούν σε φέτες (wafers) αρσενικούχου γαλλίου. Η κάτω επαφή GaAs έχει ενεργειακό διάκενο από 1.42eV. Η μεγάλη ποσότητα των φωτονίων έχει ενεργειακό φάσμα μικρότερο από το ενεργειακό διάκενο των στοιχείων GaAs, κάτι που οδηγεί σε σημαντικό περιορισμό της απόδοσης.

Σε διαστημικές εφαρμογές, λόγω της μεγάλης ροής των φωτονίων ενέργειας πάνω από 1.87eV, παρουσιάζεται πολύ μικρή τιμή ρεύματος στην επαφή GaAs, με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής απόδοσης, εφόσον η επαφή InGaP λειτουργεί κάτω από το μέγιστο ρεύμα λειτουργίας. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος, το στρώμα InGaP είναι σκόπιμα αραιωμένο, ώστε να χορηγηθούν πρόσθετα φωτόνια για διείσδυση στο χαμηλότερο στρώμα GaAs.

Σε επίγειες εφαρμογές συγκέντρωσης ακτινοβολίας, η διασπορά του μπλε φωτός από την ατμόσφαιρα μειώνει τη ροή των φωτονίων ενέργειας πάνω από 1.87eV, με αποτέλεσμα τη καλύτερη τιμή του ρεύματος μέσα στο στοιχείο.

❖ Υποστρώματα γερμανίου

Στοιχεία τριπλής επαφής, που αποτελούνται από ινδιοφωσφορούχο γάλλιο, αρσενικούχο γάλλιο ή ινδιοαρσενικούχο γάλλιο και γερμάνιο, μπορούν να κατασκευαστούν σε φέτες (wafers) γερμανίου.

Λόγω της μεγάλης διαφοράς στο ενεργειακό διάκενο μεταξύ GaAs (1.42eV) και στο Ge (0.66eV), το κοινό ρεύμα είναι μικρό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στα multi-junction στοιχεία με επαφή Ge, η επαφή να λειτουργεί με περιορισμένο ρεύμα. Οι τρέχουσες αποδόσεις για στοιχεία InGaP/GaAs/Ge κυμαίνονται στο 30%. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος διεξάγονται έρευνες σε μεθόδους για την παραγωγή στοιχείων με ενεργειακό διάκενο μεταξύ 1.44eV-0,66eV. Σε πειραματικά φ/β στοιχεία η απόδοση κυμαίνεται στο 40% .

❖ Υπόστρωμα φωσφιδίου του ινδίου

Το φωσφίδιο του ινδίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την κατασκευή των στοιχείων με ενεργειακά διάκενα μεταξύ 1.35eV και 0.74eV. Το φωσφίδιο του ινδίου έχει ενεργειακό διάκενο 1.35eV. Το αρσενικούχο-γάλλιο-ινδίο ($\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$) είναι δικτυωτό πλέγμα, που ταιριάζει με το φωσφίδιο του ινδίου με ενεργειακό διάκενο 0.74eV.

Τα στοιχεία, με βάση το φωσφίδιο του ινδίου, ερευνώνται ως πιθανός «συνδυασμός» για τα στοιχεία αρσενικούχου γαλλίου. Τα δύο στοιχεία μπορεί να είναι οπτικά συνδεδεμένα σε σειρά (με την επαφή InP κάτω από την GaAs).

4.6.1.5 Απόδοση

Η Spectrolab έχει αναπτύξει ένα νέο συγκεντρωτικό multi-junction φωτοβολταϊκό στοιχείο απόδοσης 41,6 %. Αυτό αποτελεί νέο παγκόσμιο ρεκόρ στον τομέα της απόδοσης, με κόστος εγκατάστασης 3\$/Watt και κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας 8-10 cent/kWh. Στη δεκαετία του 1980, τα multi-junction στοιχεία είχαν απόδοση περίπου 16 %, ενώ το 1994 το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας USDOE έσπασε το φράγμα του 30% [29].

4.7 Οργανικά και Πολυμερή Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Τα οργανικά και πολυμερή φ/β στοιχεία είναι μία νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αυτού του τύπου τα φ/β (όπως επίσης και τα νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία) αποτελούν την “τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων” και βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Ουσιαστικά, η τεχνολογία αυτή προκύπτει από την τεχνολογία λεπτών υμενίων (ή λεπτών επιστρώσεων) με χρησιμοποίηση οργανικών ημιαγωγών (συζυγή πολυμερή) ως υλικό κατασκευής. [6]

Τα συζυγή πολυμερή (οργανικοί ημιαγωγοί) συνδυάζουν τις κλασσικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (οργανικά/πολυμερή φ/β) αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές διαδικασίες και τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντριση (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που δεν απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (οι τεχνικές αυτές λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου). [31]

Πιο συγκεκριμένα, αυτού του τύπου τα φ/β στοιχεία κατασκευάζονται από την εναπόθεση λεπτών στρωμάτων (πάχους περίπου 100nm) από υλικά όπως:

- ✓ Πολυμερή και ενώσεις μικρών μορίων π.χ. pentacene (διβενζο-ανθρακένιο: πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας με μοριακό τύπο $C_{22}H_{14}$ [32,33])
- ✓ Polyphenylene vinylene (πολυφαινυλένιο βινυλένιο: αγώγιμο πολυμερές με μοριακό τύπο C_8H_6 [79])
- ✓ Copper phthalocyanine (φθαλοκυανίνης χαλκός: μία μπλέ ή πράσινη χρωστική ουσία)
- ✓ Φουρελένια άνθρακα (είναι ανθρακικές δομές, η πιο γνωστή είναι το C_{60} που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα [35]).

Η κύρια διαφορά των οργανικών από τα ανόργανα στοιχεία είναι ότι στα πρώτα η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο [35]. Πιο συγκεκριμένα, στα κλασσικά ανόργανα στοιχεία, οι ασθενείς δεσμοί των ηλεκτρικών φορέων (ηλεκτρόνια και οπές) δημιουργούνται από την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Στους οργανικούς ημιαγωγούς, οι αντίθετα φορτισμένοι φορείς δεν αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους, καθώς το διηλεκτρικό φαινόμενο δεν είναι τόσο ισχυρό. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη αλληλεπίδραση των θετικών και αρνητικών φορέων που παράγονται από την απορρόφηση φωτός. Μία ακόμα σημαντική διαφορά μεταξύ οργανικών και ανόργανων φ/β στοιχείων είναι ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι άμορφοι και ως εκ τούτου η μετάδοση του φορτίου είναι πιο δύσκολη σε σχέση με τους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς. [37] .

Μολονότι τα οργανικά και πολυμερή φ/β στοιχεία επιτυγχάνουν πολύ χαμηλές αποδόσεις μετατροπής, οι οποίες είναι περίπου 4-5%, τα σημαντικά πλεονεκτήματα τους δημιουργούν μεγάλο ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία [17]. Τα κύρια πλεονεκτήματα είναι η μηχανική ευκαμψία τους, η διαθεσιμότητα και το χαμηλό κόστος των οργανικών υλικών, το ελαφρύ τους βάρος, η φιλικότητα προς το περιβάλλον [17] και, τέλος, οι απλές και χαμηλού κόστους διαδικασίες κατασκευής.

Επιπλέον, στα οργανικά/πολυμερή φωτοβολταϊκά το γυάλινο υπόστρωμα μπορεί να αντικατασταθεί με ένα εύκαμπτο πλαστικό υπόστρωμα δημιουργώντας έτσι εύκαμπτα φωτοβολταϊκά πλαίσια [31], τα οποία μπορούν να διατεθούν κατά παραγγελία σε υποστρώματα οποιουδήποτε σχήματος [37]. Η κατασκευή των σχετικών φωτοβολταϊκών διατάξεων μπορεί να γίνει και μέσω συνεχούς διαδικασίας τύπου roll to roll, η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη, οικονομικότερη και μαζικότερη παραγωγή, αφού επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά (Εικόνα 4.7) [31].

Τα εύκαμπτα φ/β αναμένεται να διευρύνουν σημαντικά το πλήθος των εφαρμογών της ηλιακής ενέργειας και των φ/β πλαισίων [38]. Η ευκαμψία τους, το πολύ ελαφρύ τους βάρος και η μεγάλη τους αντοχή σε θραύση ή κρούση τα καθιστά ιδανικά για τοποθέτηση σε διάφορων ειδών επιφάνειες, διάφορες συσκευές και ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές [31,37].



Εικόνα 4.7: Κατασκευή οργανικών-πολυμερών φωτοβολταϊκών μέσω διαδικασίας τύπου roll to roll.

Ωστόσο, οι χαμηλές αποδόσεις μετατροπής των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτελούν ένα σημαντικό εμπόδιο για την εμπορική ανάπτυξη αυτών των φ/β. Η μη αξιόλογη απόδοση των οργανικών φ/β προέρχεται από τη χαμηλή απορρόφηση των πολυμερών στο κόκκινο του ηλιακού φάσματος, αλλά και τη σχετικά φτωχή ικανότητα τους στο να δημιουργούν φορτία και να τα μετακινήσουν στα ηλεκτρόδια. [31]

Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις, όπως για παράδειγμα, η ανάπτυξη νέων συζυγών πολυμερών με μεγαλύτερου εύρους ζώνη απορρόφησης, ή η ενσωμάτωση μέσα στο πολυμερές ενός επιπλέον υλικού (ανόργανου ή οργανικού) με διαφορετική ζώνη απορρόφησης, το

οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια. [8,31]. Τα επιπλέον υλικά που ενσωματώνονται, μέχρι σήμερα, μέσα στο πολυμερές και τα οποία συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων, είναι κυρίως ανόργανα υλικά που αναπτύσσονται με νανοδομές (ανόργανες νανοδομές). Έτσι λοιπόν, οι έρευνες την περίοδο αυτή εστιάζονται στην ανάπτυξη των οργανικών νανο-φωτοβολταϊκών, με δυνατότητα για υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. [31]

4.8 Νανο-φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Τα νανο-φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι μία εξαιρετικά νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών, η οποία βρίσκεται ακόμα σε ερευνητική φάση και σε στάδιο εργαστηριακών δοκιμών. Τα νανο-φωτοβολταϊκά στοιχεία, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χαρακτηρίζονται ως “τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων” και χρησιμοποιούν ως υλικό κατασκευής διάφορα είδη νανοδομών. Δηλαδή, αυτά τα φ/β στοιχεία κατασκευάζονται από υλικά νανο-κλίμακας (νανοϋλικά). [5,6,39] Η εφαρμογή νανοϋλικών στα φ/β στοιχεία είναι δυνατόν να μειώσει διάφορους περιορισμούς και εμπόδια που εμφανιζόντουσαν στις προηγούμενες τεχνολογίες φ/β [10], και να βελτιώσει σημαντικά τη σχέση αποδοτικότητας-κόστους [5,8]. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής, μπορεί να επιταχύνει τη διείσδυση των φωτοβολταϊκών διατάξεων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [39].

Οι εξαιρετικές οπτικές, ηλεκτρικές, και χημικές ιδιότητες των νανοϋλικών οδηγούν σε μεγαλύτερη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και βελτιώνουν σημαντικά την απόδοση μετατροπής των ηλιακών στοιχείων [8,40]. Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά νανοκλίμακας έχουν την δυνατότητα να ελέγχουν το ενεργειακό διάκενο ζώνης, βελτιώνοντας έτσι τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του φ/β στοιχείου. Επίσης, τα υλικά νανοδομών ενισχύουν το μήκος της αποτελεσματικής οπτικής διαδρομής των φωτονίων και μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα επανένωσης (ανασυνδυασμού) των ελεύθερων φορέων. [5,41]

Τα περισσότερο υποσχόμενα πεδία εφαρμογών του τομέα της ενεργειακής μετατροπής εστιάζουν κυρίως στην ηλιακή ενέργεια, και κατ’ επέκταση στα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Έτσι λοιπόν, η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας σε φ/β αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον, καθώς φαίνεται ικανή να επιτύχει μελλοντικά υψηλές αποδόσεις μετατροπής (ως και 40-45% για ορισμένες νανοδομές στο σύντομο μέλλον - ως και 87% θεωρητική μέγιστη απόδοση) και χαμηλό κόστος κατασκευής (λιγότερο από 1 \$/kWh – μείωση κόστους ως και 30%). [5,38,42,43]

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα εφαρμογής της νανοτεχνολογίας σε φ/β στοιχεία είναι [6]:

- ✓ Ενισχύονται οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

- ✓ Μειώνεται η ποσότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται [39].
- ✓ Επιτυγχάνεται χαμηλότερο κόστος κατασκευής [39].
- ✓ Προκύπτουν κατασκευές πιο ελαφριές σε βάρος.
- ✓ Επιτυγχάνονται καλές ηλεκτρικές αποδόσεις.

Για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων χρησιμοποιούνται διάφορων ειδών νανοϋλικά, κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Έτσι λοιπόν προκύπτει μία μεγάλη ποικιλία νανοφωτοβολταϊκών ανάλογα με τη νανοδομή που χρησιμοποιείται ως υλικό κατασκευής.

Κάθε τύπος φωτοβολταϊκού στοιχείου που βασίζεται στη νανοτεχνολογία, αντιμετωπίζεται με ξεχωριστό τρόπο ως προς την διαδικασία κατασκευής, έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά και προσπαθεί με διαφορετικούς τρόπους να αυξήσει το λόγο απόδοσης / κόστους. Επίσης, κάθε τύπος νανοφωτοβολταϊκού έχει κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, και διαφορετικές πιθανές εφαρμογές. [15,8]

Τα περισσότερα γνωστά νανοφωτοβολταϊκά είναι τα παρακάτω [6,8,15,39]:

- Quantum dot solar cells QDSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων/τελειών)
- Dye sensitized solar cells DSSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες)
- Carbon nanotubes-based solar cells CNT : (φωτοβολταϊκά στοιχεία βασισμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα)
- Quantum well solar cells QWSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών)
- Hot carrier solar cells HCSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων)
- Nanowire solar cells : (φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοκαλωδίων)
- Organic solar cells : (οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία)
- Solar Rectennas Solar Nanoantennas : (ανορθωτικές κεραιές ενεργειακής μετατροπής).

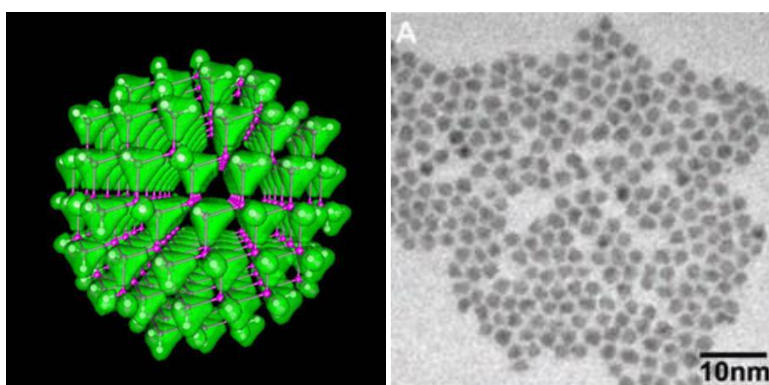
Ωστόσο, η εφαρμογή των διάφορων νανοτεχνολογιών για την κατασκευή ενός φ/β στοιχείου αποτελεί μια πραγματική πρόκληση [40], η οποία έχει δημιουργήσει ένα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον [15]. Η αποδοτικότητα, το κόστος κατασκευής και η

αξιοπιστία είναι οι κύριοι παράγοντες προκειμένου ένα φ/β στοιχείο να αποκτήσει σημαντικό μερίδιο στην αγορά φωτοβολταϊκών [38].

4.8.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Κβαντικών Κουκίδων/Τελειών

Οι κβαντικές κουκίδες ή κβαντικές τελείες (quantum dots, QDs) είναι κρυσταλλικοί ημιαγωγοί σε διαστάσεις νανοκλίμακας οι οποίοι μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες τεχνικές και μπορούν να αποκτήσουν μια ποικιλία από διαφορετικές μορφές [8,40]. Τα πιο συνηθισμένα ημιαγωγιμα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι κβαντικές κουκίδες είναι το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe), το τελουριούχο κάδμιο (CdTe), το θειούχο κάδμιο (CdS), το αρσενικούχο ίνδιο (InAs), το φωσφορούχο ίνδιο (InP), ο σεληνιούχος μόλυβδος (PbSe), όπως επίσης και το πυρίτιο (Si) ή το γερμάνιο (Ge) [15,44-48]. Οι κβαντικές κουκίδες (QDs) είναι ένα νανοϋλικό μηδενικών διαστάσεων, δηλαδή έχουν τρεις διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων [49]. Η χρήση quantum dots για την κατασκευή ηλιακών στοιχείων αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα τεχνολογία για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φωτοβολταϊκών στοιχείων της τρίτης γενιάς [45,50].

Οι κβαντικές κουκίδες (quatum dots) μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες απλές και φθηνές διαδικασίες στις οποίες περιλαμβάνονται η λιθογραφία (lithography), η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation), η μέθοδος της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing) [38], κτλ. [51]

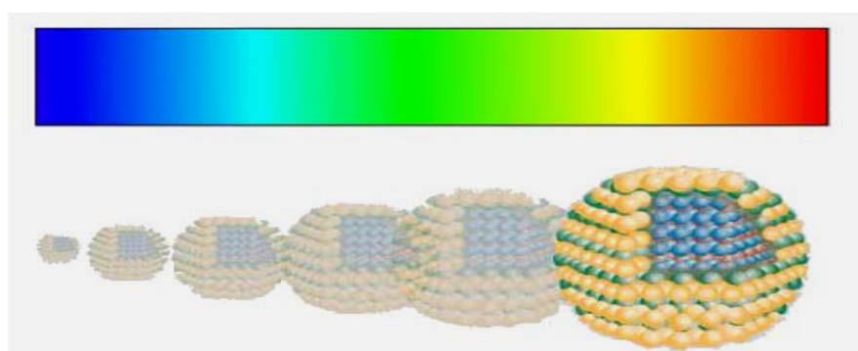


Εικόνα 4.8: Αναπαράσταση κβαντικής κουκίδας – Εικόνα με μικροσκόπιο (κβαντικές κουκίδες αρσενικούχου ινδίου) [196,197].

Το κύριο πλεονέκτημα των κβαντικών κουκίδων (quantum dots) είναι η ικανότητα τους να ελέγχουν τα ενεργειακά επίπεδα του διάκενου ζώνης (και συνεπώς την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας) μέσω της επιλογής του μεγέθους τους [6,8]. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση κβαντικών κουκίδων δίνει τη δυνατότητα στα ηλιακά κύτταρα να απορροφούν μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος,

επιτρέποντάς τους να εκμεταλλεύονται και την υπέρυθη ακτινοβολία [54,55]. Αυτό το ταίριασμα των ενεργειακών επιπέδων του δότη (ηλιακή ακτινοβολία) και του δέκτη (υλικά απορρόφησης) είναι καθοριστικής σημασίας για τον σχεδιασμό αποδοτικών φωτοβολταϊκών συσκευών [50].

Ειδικότερα, οι μικρότερες κβαντικές κουκίδες (τελείες) έχουν μεγάλο ενεργειακό διάκενο ζώνης και συνεπώς απορροφούν φωτόνια υψηλής συχνότητας, δηλαδή τα μικρού μήκους κύματος φωτόνια του ηλιακού φάσματος (εικόνα 4.9), προκαλώντας υψηλή τάση στην έξοδο. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες κβαντικές κουκίδες έχουν χαμηλό ενεργειακό διάκενο ζώνης και ως εκ τούτου μπορούν και απορροφούν ακόμα και φωτόνια χαμηλότερης συχνότητας, δηλαδή τα μεγάλου μήκους κύματος φωτόνια συμπεριλαμβανομένης της υπέρυθρης ακτινοβολίας (εικόνα 4.9), προκαλώντας υψηλότερο ρεύμα στην έξοδο και μικρότερη τάση. [40,45]



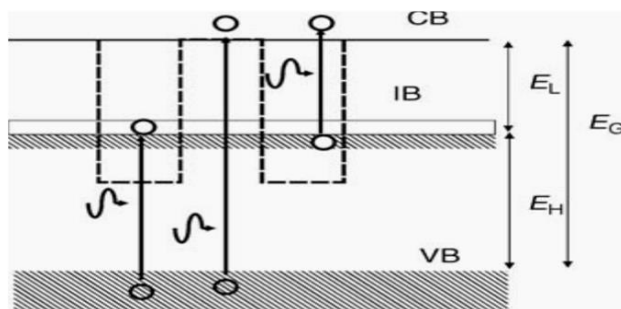
Εικόνα 4.9 : Η συσχέτιση του μεγέθους της κβαντικής κουκίδας (QD) με την απορρόφηση του ηλιακού φάσματος.

Για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φωτοβολταϊκών στοιχείων τρίτης γενιάς με χρήση κβαντικών κουκίδων/τελειών (quantum dots) εφαρμόζονται δύο προσεγγίσεις με βάση τις οποίες κατασκευάζονται δύο διαφορετικές δομές φωτοβολταϊκών στοιχείων που βασίζονται στις κβαντικές κουκίδες (quantum dot solar cells, QDSCs). Έτσι λοιπόν προκύπτουν: (1) τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης (quantum dot intermediate band solar cells), και (2) τα φωτοβολταϊκά στοιχεία δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (multiple exciton generation solar cells). [15,56]

❖ Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης (quantum dot intermediate band solar cells).

Όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, η λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου βασίζεται στην επαφή p-n, δηλαδή στη στενή επαφή ενός κομματιού ημιαγωγού τύπου p (φορείς πλειονότητας οι οπές) με ένα κομμάτι ημιαγωγού τύπου n (φορείς πλειονότητας τα ηλεκτρόνια). Για την κατασκευή ενός ηλιακού στοιχείου ενδιάμεσης ζώνης (intermediate band solar cell, IBSC) παρεμβάλλεται ένα υλικό ενδιάμεσης ζώνης (intermediate band (IB) material) ανάμεσα στα συμβατικά ημιαγωγά υλικά p και n τύπου. [57] Το ενδιάμεσο αυτό υλικό

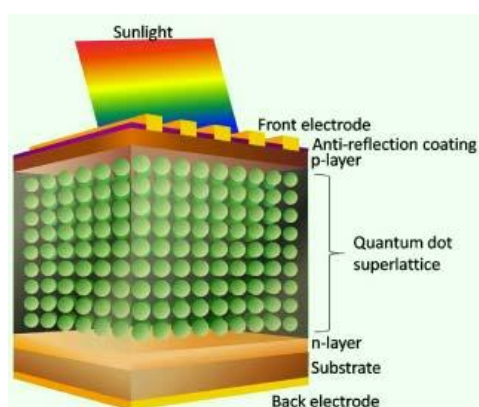
που χρησιμοποιείται έχει μια ενδιάμεση ενεργειακή ζώνη (IB) ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και στη ζώνη σθένους (VB) του συμβατικού ημιαγωγού υλικού (συνήθως αρσενικούχο γάλλιο GaAs) (εικόνα 4.10) [56].



Εικόνα 4.10: Η δομή ενός υλικού ενδιάμεσης ζώνης (IB) όπου φαίνονται οι δυνατές οπτικές μεταβάσεις

Με την ενδιάμεση αυτή ζώνη τα φ/β στοιχεία (IBSCs) καταφέρνουν να απορροφούν και να χρησιμοποιούν ακόμα και φωτόνια με χαμηλότερη ενέργεια από αυτή του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού υλικού [193]. Αυτό συμβαίνει επειδή τα φωτόνια με χαμηλή ενέργεια μπορούν πλέον να απορροφηθούν και να συνεισφέρουν στη μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (VB) στην ενδιάμεση ζώνη (IB) και στη συνέχεια από την ενδιάμεση ζώνη (IB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) [56,57].

Οι κβαντικές κουκίδες/τελείες (quantum dots) θεωρούνται ένα κατάλληλο υλικό για την παραγωγή του υλικού ενδιάμεσης ζώνης (intermediate band material). Τοποθετούνται σε σειρές τρισδιάστατων συστοιχιών (υπερπλέγμα), οδηγώντας έτσι στα φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης (QD-IBSCs) όπως φαίνεται στην εικόνα 4.11. [8,57]



Εικόνα 4.11: Η σχηματική δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης.

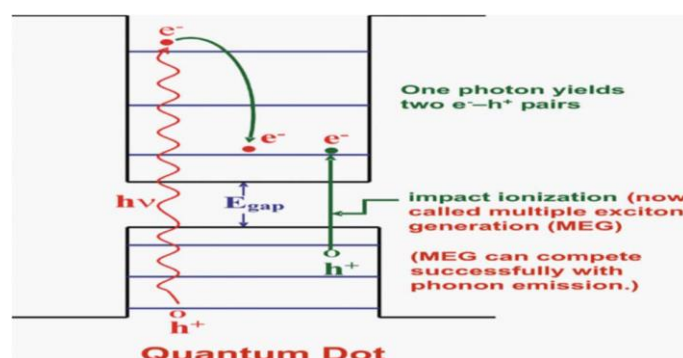
❖ Φωτοβολταϊκά στοιχεία δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (multiple exciton generation solar cells).

Αρχικά, υπενθυμίζεται ότι το εξιτόνιο είναι το συζευγμένο ζεύγος (μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης) ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής [58]. Η δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων (multiple exciton generation, MEG) συνιστά το φαινόμενο κατά το οποίο η απορρόφηση ενός φωτονίου (με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο) από ένα ημιαγωγό υλικό δημιουργεί περισσότερα από ένα εξιτόνια (διεγερμένα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής).

Η δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων είναι ήδη γνωστή στα συμπαγή συμβατικά ημιαγωγικά υλικά, από τα οποία κατασκευάζονται οι προηγούμενες γενιές φωτοβολταϊκών στοιχείων, από τη δεκαετία του 1960' όπου είχε παρατηρηθεί το φαινόμενο αυτό στο γερμάνιο (Ge). Στα συμπαγή υλικά το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ακριβέστερα επίδραση ιονισμού (impact ionization). Ωστόσο, σε αυτά τα υλικά το φαινόμενο έχει πολύ χαμηλή απόδοση και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σημαντική αύξηση των αποδόσεων μετατροπής των φ/β στοιχείων. [15,59]

Ειδικότερα, στα συμβατικά υλικά τα περισσότερα απορροφημένα φωτόνια δημιουργούν ένα μόνο εξιτόνιο, καθώς η επιπλέον ενέργεια του φωτονίου, σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, χάνεται ως θερμότητα μέσω της σκέδασης των ηλεκτρονίων-φωτονίων και της επακόλουθης εκπομπής φωτονίων [60].

Αντίθετα, στις κβαντικές κουκίδες/τελείες (quantum dots) λόγω των διακριτών ενεργειακών καταστάσεων, έχει υπολογιστεί σύμφωνα με τη θεωρία πεδίου, αυξημένη πιθανότητα το πλεόνασμα ενέργειας να διεγείρει ένα ακόμα εξιτόνιο (και κατ' επέκταση ηλεκτρόνιο). Πιο συγκεκριμένα, κάθε φωτόνιο που απορροφάται από τις ημιαγωγικές κβαντικές τελείες μπορεί να δημιουργήσει μέχρι και επτά εξιτόνια ή αλλιώς επτά ελεύθερα ηλεκτρόνια (κατά μέσο όρο κάθε απορροφούμενο φωτόνιο παράγει τρία ελεύθερα ηλεκτρόνια) τα οποία μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας. [15,40,58] Έτσι λοιπόν, αποφεύγονται οι θερμικές απώλειες που παράγονται από την απορρόφηση φωτονίων υψηλής ενέργειας και ως εκ τούτου αυξάνεται σημαντικά η απόδοση μετατροπής [56].

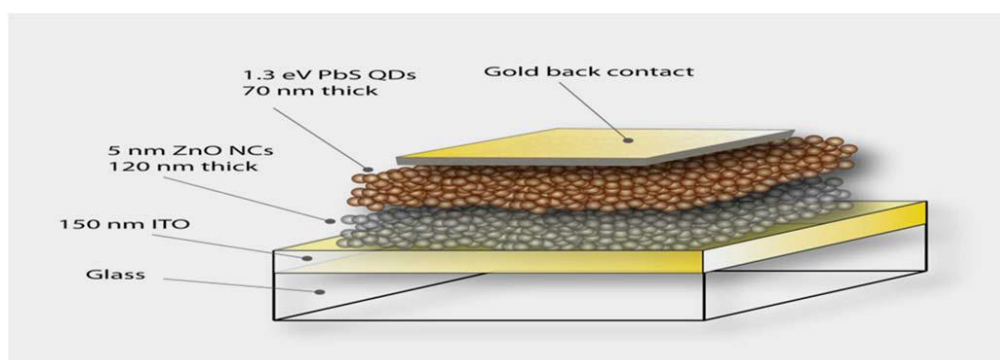


Εικόνα 4.12 : Δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων (MEG) στις κβαντικές τελείες [61].

Για την εκμετάλλευση του φαινομένου της δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (MEG), οι κβαντικές τελείες συγκροτούνται σε μία σειρά από τρισδιάστατες (3-D) συστοιχίες για την επίτευξη ισχυρών ηλεκτρονικών δεσμών μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, τα εξιτόνια (ο συνδυασμός ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής [31,49]) έχουν μεγαλύτερη

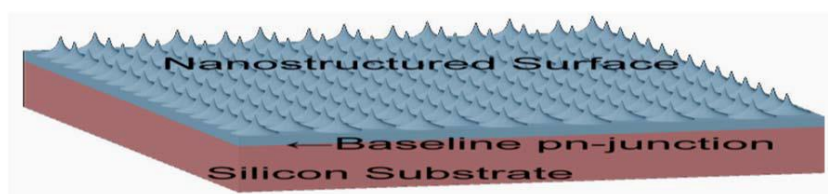
διάρκεια ζωής για την συλλογή και την μεταφορά ελεύθερων φορέων στη ζώνη αγωγιμότητας, και κατ' επέκταση την παραγωγή ηλεκτρισμού σε υψηλότερη τάση. [40]

Η πιο γνωστή κατασκευή φωτοβολταϊκού στοιχείου με χρήση κβαντικών κουκίδων (QDSCs) το οποίο βασίζεται στη δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων (MEG) ,είναι εκείνο στο οποίο χρησιμοποιούνται δύο τρισδιάστατες (3-D) συστοιχίες-πλέγματα κβαντικών τελειών (QDs) που τοποθετούνται σε στενή επαφή για τη δημιουργία μιας ένωσης p-n. Πιο συγκεκριμένα, ένας νανοκρυσταλλικός ημιαγωγός τύπου p (πλέγμα QDs τύπου p, π.χ. PbSe QDs [50]) έρχεται σε στενή επαφή με έναν νανοκρυσταλλικό ημιαγωγό τύπου n (πλέγμα QDs τύπου n, π.χ. ZnO QDs), (εικόνα 4.13). [62,63]



Εικόνα 4.13: Φωτοβολταϊκό στοιχείο κβαντικών κουκίδων (QDSCs) με PbS/ZnO ένωση p-n.

Εναλλακτικά, η ένωση p-n του ηλιακού στοιχείου μπορεί να αποτελείται από μία συστοιχία-πλέγμα κβαντικών τελειών (QDs) και μία μεμβράνη από συμβατικό ημιαγωγό υλικό που βρίσκονται σε στενή επαφή. Για παράδειγμα, ένας νανοκρυσταλλικός ημιαγωγός τύπου p (πλέγμα QDs τύπου p, π.χ. PbSe ή PbS QDs) τοποθετείται σε στενή επαφή πάνω από υπόστρωμα πυριτίου τύπου n και σχηματίζεται ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο κβαντικών κουκίδων (hybrid QDSCs), (εικόνα 4.14). [59]



Εικόνα 4.14: Υβριδικό MEG/πυριτίου ηλιακό στοιχείο–Υβριδικό φ/β στοιχείο κβαντικών τελειών (QDs).

Η χρήση κβαντικών κουκίδων (quantum dots) στα φωτοβολταϊκά στοιχεία μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση μετατροπής μέσω δύο κυρίων επιδράσεων: (1) της παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων (και ελεύθερων ηλεκτρονίων) από την απορρόφηση ενός φωτονίου με την απαιτούμενη ενέργεια, (2) της δυνατότητας

μεταβολής του ενεργειακού διακένου ζώνης που έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση περισσότερων φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας (ηλιακού φάσματος). [45,56] Προς το παρόν βέβαια, η διαθέσιμη τεχνολογία κβαντικών κουκίδων δεν επιτυγχάνει καλύτερες αποδόσεις από τα παραδοσιακά ηλιακά στοιχεία [45]. Οι επιστήμονες, όμως, προβλέπουν την επίτευξη αποδόσεων ως και 42% στο σύντομο μέλλον [38], αλλά και τη δυνατότητα αύξησης των αποδόσεων ως και 66% με τη χρήση των QDs [46].

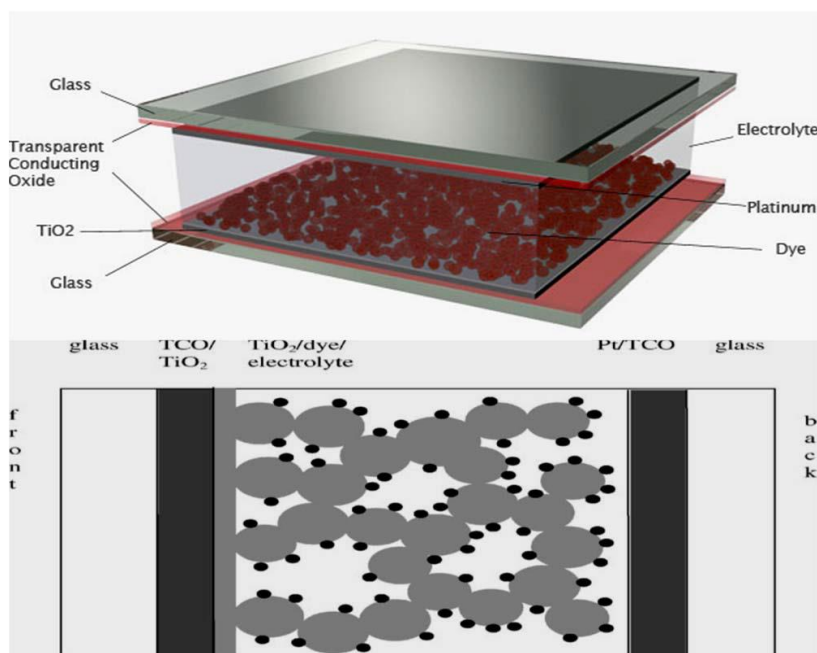
4.8.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Ευαισθητοποιημένα με Χρωστικές Ουσίες(DSSCs)

Η ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών υλικών (μεγάλου ενεργειακού διάκενου, π.χ. οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO) με χρωστικές ουσίες ανακαλύφθηκε το 1968 (Gerischer και Tributsch), και το 1976 (Tsubomura) χρησιμοποιήθηκαν ευαισθητοποιημένες ημιαγωγικές επιφάνειες ως φωτοηλεκτρόδια σε ηλιακά στοιχεία με απόδοση μετατροπής 1% [8,64]. Το 1978 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η χρήση σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες, τα οποία σχηματίζουν ένα λεπτό υμένιο/λεπτή μεμβράνη (thin film) [8]. Τελικά, η βασική ιδέα που επικράτησε για την κατασκευή φ/β στοιχείων (DSSCs) είναι η χρήση ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών υλικών μεγάλου ενεργειακού διάκενου (π.χ. ZnO, TiO_2 , Nb_2O_5) “βυθισμένα” σε ηλεκτρολύτη [65,66].

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι το καταλληλότερο υλικό για την κατασκευή φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (DSSCs) λόγω κυρίως της ιδιότητας της επιφάνειάς του, να αντιστέκεται στη συνεχή μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω απορρόφησης φωτονίων από το υπεριώδες φάσμα. Έτσι λοιπόν, με την ενσωμάτωση χρωστικών ουσιών στην επιφάνεια των μορίων TiO_2 επηρεάζεται το φάσμα απορρόφησης του φ/β στοιχείου (διευρύνεται), κάτι το οποίο καθορίζει την απόδοση μετατροπής. [65,68] Κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα του (TiO_2) είναι το χαμηλό κόστος και η μεγάλη διαθεσιμότητα του υλικού, η υψηλή σταθερότητα του, το ευνοϊκό ενεργειακό διάκενο του, όπως επίσης ότι πρόκειται για ένα μη-τοξικό (φιλικό στο περιβάλλον) και βιοσυμβατό υλικό. [67-69]

Το πιο σημαντικό επίτευγμα στην εξέλιξη των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells, DSSCs) πραγματοποιήθηκε το 1991 από τους Gratzel και O’ Regan, οι οποίοι κατασκεύασαν ένα φ/β στοιχείο με σχετική υψηλή απόδοση (7.1% [67,70]) και ουσιαστικά καθιέρωσαν την έννοια των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells, DSSCs) τα οποία πήραν την ονομασία “Gratzel στοιχεία” [8,71]. Σε αυτά τα “dye-sensitized solar cells” χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ευαισθητοποιημένα στην επιφάνειά τους με κατάλληλη και αποτελεσματική χρωστική ουσία. Η χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν το “σταθερό ρουθίνιο (Ru) 11”. Εξαιτίας της χρήσης των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων TiO_2 , τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται και ως “νανοκρυσταλλικά φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία (nanocrystalline dye-sensitized solar cells)” [70].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ευαισθητοποιημένα νανοσωματίδια TiO_2 σχηματίζουν λεπτά υμένα (thin films). Αυτά τα υμένα (μεμβράνες) τοποθετούνται ανάμεσα σε δύο TCO ηλεκτρόδια από γυαλί (transparent conductive oxide glass). Ένα διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο που συμπεριφέρεται ως άνοδος (φωτοηλεκτρόδιο, transparent anode), και ένα ηλεκτρόδιο καλυμμένο από λευκόχρυσο (platinum, Pt) που συμπεριφέρεται ως καταλυτικός αγωγός (αντιηλεκτρόδιο, κάθοδος, catalyst and electrode). Και τα δύο ηλεκτρόδια στηρίζονται σε γυάλινα (ή μεταλλικά) υποστρώματα. Ανάμεσα στο λεπτό υμένιο και στο ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου τοποθετείται ένας ηλεκτρολύτης για τη μεταφορά των φορέων (εικόνα 4.15). [5,17]

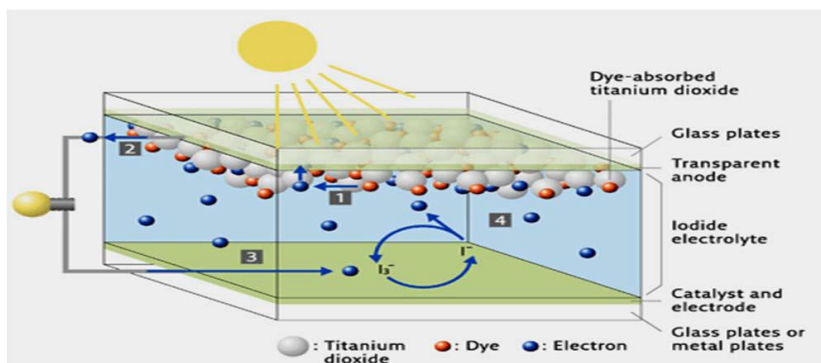


Εικόνα 4.15: Η δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ευαισθητοποιημένο με χρωστικές ουσίες (dye-sensitized solar cell) [17,72].

Στα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία, η απορρόφηση των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας και η μεταφορά των ελεύθερων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) στα ηλεκτρόδια συμβαίνουν στο ίδιο υλικό, δηλαδή στον ημιαγωγό, από τον οποίο κατασκευάζεται η φ/β συσκευή. Ως εκ τούτου, το υλικό αυτό πρέπει να συγκεντρώνει καλές ιδιότητες τόσο στην απορρόφηση φωτός, όσο και στη μεταφορά των φορέων, κάτι το οποίο είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Αντίθετα, η τεχνολογία των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye sensitized solar cells) ξεχωρίζει τις δύο αυτές διαδικασίες, καθώς η απορρόφηση φωτός και η παραγωγή των ελεύθερων φορέων πραγματοποιείται στα μόρια των χρωστικών ουσιών (dye molecules) που βρίσκονται στις επιφάνειες των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO_2 , ενώ η μεταφορά των ελεύθερων φορέων πραγματοποιείται μέσω του ημιαγωγού/νανοσωματίδια (μεταφορά ηλεκτρονίων προς το φωτοηλεκτρόδιο) και του ηλεκτρολύτη (μεταφορά οπών προς το αντιηλεκτρόδιο Pt) (εικόνα 4.16). [64,73]

Συνεπώς, η απορρόφηση του ηλιακού φάσματος στο φ/β στοιχείο μπορεί να βελτιστοποιηθεί μέσω της κατάλληλης επιλογής της χρωστικής ουσίας ξεχωριστά, και

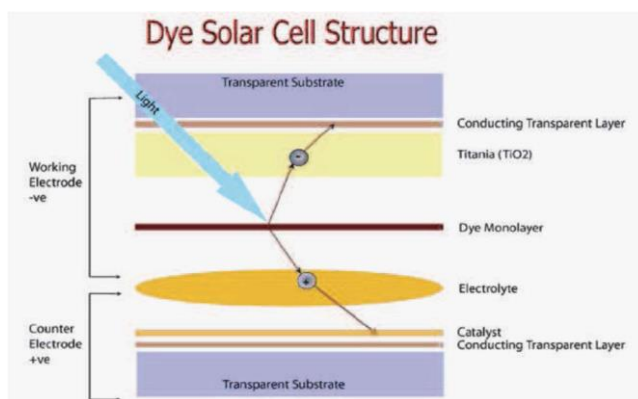
η μεταφορά των φορέων μπορεί να βελτιωθεί ανάλογα με τη σύνθεση του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη [65].



Εικόνα 4.16: Η δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ευαισθητοποιημένου με χρωστικές ουσίες (dye sensitized solar cell) και η μεταφορά φορέων [74].

Η απόδοση των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (DSSCs) εξαρτάται κυρίως από την χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται για την ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών, το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγικών υλικών και το είδος του ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση μετατροπής αυξάνεται με την επιλογή κατάλληλης χρωστικής ουσίας (π.χ. ρουθίνιο Ru) και με την χρησιμοποίηση ημιαγωγών μεγάλου ενεργειακού διακένου (π.χ. TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5). [65]

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνταν ευρέως στα dye-sensitized solar cells ήταν υγρές (liquid) μορφής, λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας τους και της υψηλής απόδοσης ενεργειακής μετατροπής σε σχέση με άλλα είδη ηλεκτρολυτών [76,77]. Τα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία που βασίζονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες έχουν φτάσει αποδόσεις ως και 10% [8]. Ωστόσο, η διαρροή και η εξάτμιση του υγρού ηλεκτρολύτη δημιουργεί δυσκολίες στο σφράγισμα και στη μακροπρόθεσμη φωτοχημική σταθερότητα της φ/β συσκευής [76]. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα έχουν αρχίσει ήδη και χρησιμοποιούνται πηκτοί (gel) ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύτες στέρεας (solid) φάσης, ιοντικοί υγροί (ionic liquid) ηλεκτρολύτες ή οργανικοί ημιαγωγοί τύπου-p ως ηλεκτρολύτες [76].



Εικόνα 4.17: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας και της μεταφοράς των ελεύθερων φορέων σε ένα φωτοευαισθητοποιημένο ηλιακό στοιχείο (dye-sensitized solar cell).

Γενικά, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασίζονται στο διαχωρισμό φορέων στη διεπιφάνεια των δύο υλικών. Στα συμβατικά φ/β στοιχεία ο διαχωρισμός αυτός συμβαίνει στην ένωση p-n η οποία σχηματίζεται από τη στενή επαφή ενός ημιαγώγιμου υλικού τύπου p με ένα ημιαγώγιμο υλικό τύπου n. Στα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία (dye-sensitized solar cells) δεν χρησιμοποιείται η ένωση p-n και ο διαχωρισμός των φορέων (εξιτονίων) πραγματοποιείται στο σημείο διεπαφής (διεπιφάνειες) μεταξύ των ημιαγώγιμων νανοσωματιδίων TiO_2 και των μορίων των χρωστικών ουσιών. [79]

Τα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία (dye-sensitized solar cells, DSSCs) επιδεικνύουν αποδόσεις μετατροπής ακόμα και μεγαλύτερες του 11% και ως εκ τούτου η τεχνολογία αυτή έχει αρχίσει να είναι σε θέση να ανταγωνιστεί τις συμβατικές τεχνολογίες φ/β στοιχείων [70]. Τα πλεονεκτήματα των DSSCs είναι η υψηλή απόδοση μετατροπής, οι απλές και φθηνές διαδικασίες κατασκευής τους, οι χαμηλές θερμοκρασίες τεχνικές κατασκευής που χρησιμοποιούνται, το χαμηλό κόστος παραγωγής των ευαισθητοποιημένων υλικών, η δυνατότητα σχεδιασμού σε εύκαμπτα μεταλλικά φύλλα [65,76]. Τα ελκυστικά αυτά πλεονεκτήματα έχουν δημιουργήσει ένα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία κατά την τελευταία δεκαετία και έχουν ανοίξει το δρόμο για την είσοδό τους στην παγκόσμια αγορά φωτοβολταϊκών τα επόμενα χρόνια [64,76].

Τα DSSCs θεωρούνται ως η περισσότερο υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία [78]. Για παράδειγμα, η απόδοση μετατροπής των DSSCs είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη των φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων που χρησιμοποιούν άμορφο πυρίτιο (~10%), με τη διαφορά ότι τα DSSCs μπορούν να κατασκευαστούν με πολύ χαμηλότερο κόστος [8]. Ειδικότερα, κατά την κατασκευή ενός dye-sensitized ηλιακού στοιχείου καταναλώνεται 40% λιγότερη ενέργεια σε σχέση με την κατασκευή ενός φ/β στοιχείου άμορφου πυριτίου (a-Si). Τέλος, οι χαμηλού κόστους διαδικασίες κατασκευής και τα φθηνά υλικά που χρησιμοποιούνται, μπορούν να επιτύχουν κόστος κατασκευής μικρότερο του 1\$/pW (peak Watt= κόστος κατασκευής ενός ή περισσοτέρων (των απαιτούμενων δηλαδή) φ/β στοιχείων για την παραγωγή 1W όταν δέχεται ακτινοβολία πυκνότητας $1kW/m^2$).

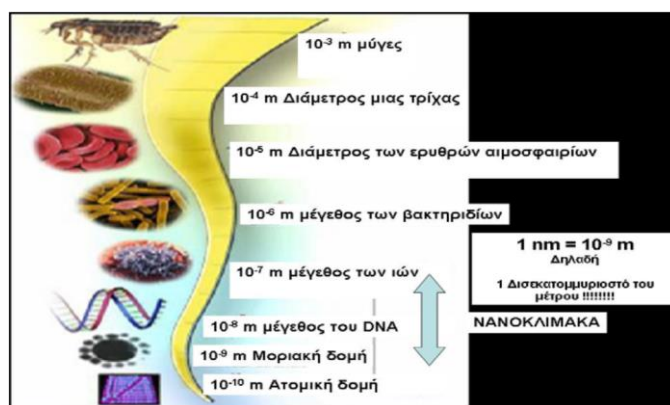
Ωστόσο, η μη-διατεταγμένη δομή μεταξύ των νανοσωματιδίων τιτανίου (TiO_2) οδηγεί σε αυξημένη διασκόρπιση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς μειώνει την κινητικότητα των ηλεκτρονίων. Αυτή η δυσκολία στη μεταφορά ηλεκτρονίων αποτελεί έναν περιοριστικό παράγοντα για την κατασκευή φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells) με υψηλότερες αποδόσεις. Για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων μετατροπής, τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες τιτανίου (nanotubes TiO_2) στη θέση των νανοσωματιδίων TiO_2 , και πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται διατεταγμένες συστοιχίες νανοσωλήνων TiO_2 . [79] Η επιμήκης μορφολογία και η διατεταγμένη/σταθερή δομή αυτών των νανοσωλήνων παρέχει ιδανικές και άμεσες

διαδρομές για την κίνηση των ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, βελτιώνεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το φωτοηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις. [80]

Κεφάλαιο 5^ο: Νανοεπιστήμη και Νανοτεχνολογία

5.1 Εισαγωγή

Το πρόθεμα «νάνο» (“nano”) που συναντάται στις παραπάνω ορολογίες προέρχεται από την ελληνική λέξη «νάνος» και συνδέεται με διαστάσεις της τάξης μεγέθους του ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου (10^{-9} m), που επιστημονικά αναφέρεται ως νανόμετρο (nanometer, σύμβολο nm). Οι διαστάσεις της τάξης μεγέθους του νανόμετρου αναφέρονται στην κλίμακα των ατόμων, των μορίων και των μοριακών δομών (νανοκλίμακα). Για να γίνει αντιληπτό τι μεγέθη αντιπροσωπεύουν αυτές οι διαστάσεις, αξίζει να αναφερθεί ότι μια ανθρώπινη τρίχα έχει πάχος περίπου ίσο με 100,000 nm. [81-83]

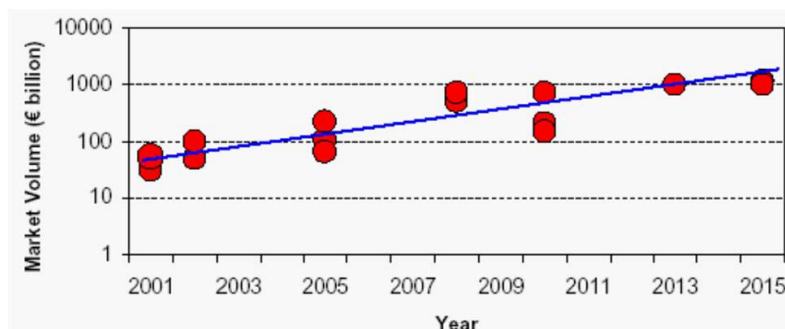


Εικόνα 5.1: Η νανοκλίμακα σε αντιδιαστολή με μεγέθη άλλης κλίμακας.

Η νανοεπιστήμη (nanoscience) και η νανοτεχνολογία (nanotechnology) ασχολούνται με υλικά και δομές που έχουν διαστάσεις νανοκλίμακας [84]. Ο όρος νανοεπιστήμη (nanoscience), αναφέρεται στις επιστημονικές αρχές και σε νέες ιδιότητες που μπορούν να κατανοηθούν εάν γίνει εκτεταμένη έρευνα στο πεδίο της νανοκλίμακας [82]. Πιο συγκεκριμένα, η νανοεπιστήμη είναι η διερεύνηση, η κατανόηση, η μελέτη των αλληλεπιδράσεων, η παρατήρηση, η μέτρηση και ο έλεγχος της ύλης σε κλίμακα ατόμων, μορίων και μοριακών δομών [85,83]. Οι ιδιότητες και οι λειτουργίες των υλικών στο πεδίο της νανοκλίμακας διαφέρουν σημαντικά από αυτές των υλικών στο πεδίο μεγαλύτερης μακροσκοπικής κλίμακας λόγω του μεγέθους τους [82,83]. Τέτοιες καινοτόμες ιδιότητες μπορούμε εν συνεχεία να τις εκμεταλλευόμαστε, με σκοπό την ανάπτυξη υλικών με νέα και βελτιωμένα χαρακτηριστικά, νέων διατάξεων, συστημάτων και συσκευών καθώς και την ανάπτυξη εφαρμογών τους [81,82].

Η νανοεπιστήμη (nanoscience) μπορεί ουσιαστικά να εισχωρεί σε όλους τους τομείς της τεχνολογίας. Η ίδια η φύση της νανοεπιστήμης συμβάλλει στην προσέγγιση διάφορων πεδίων της επιστήμης, και οδηγεί συνεχώς σε καινοτομίες που συμβάλλουν

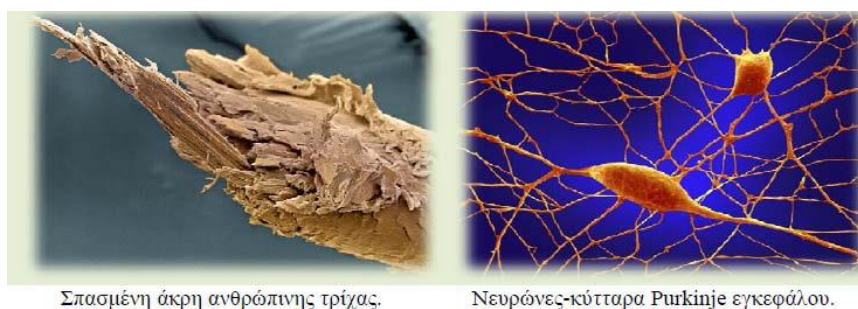
στην αντιμετώπιση πολλών προβλημάτων, με τα οποία βρίσκεται αντιμετώπιη η επιστημονική κοινότητα. [82]



Εικόνα 5.2: Η εξέλιξη της αγοράς προϊόντων που χρησιμοποιούν нанοτεχνολογία [85].

Νανοτεχνολογία (nanotechnology) είναι κάθε τεχνολογία η οποία χρησιμοποιεί φαινόμενα και δομές που συμβαίνουν στη νανομετρική κλίμακα [95]. Πιο συγκεκριμένα, η νανοτεχνολογία (nanotechnology) εστιάζει στον σχεδιασμό και στη δημιουργία λειτουργικών υλικών, δομών, διατάξεων, συσκευών και συστημάτων με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος στη νανοκλίμακα [87]. Ο όρος «νανοτεχνολογία (nanotechnology)» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Norio Taniguchi το 1974, ενώ έγινε ευρέως γνωστός από τον K. Eric Drexler στα μέσα της δεκαετίας του 1980 στο βιβλίο του “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology”.

Στην εξέλιξη της νανοτεχνολογίας, τα επόμενα χρόνια, βοήθησε σημαντικά η εφεύρεση της μεθόδου «Σαρωτικής Μικροσκοπίας Σήραγγας-Scanning Tunneling Microscopy - (STM)», με την οποία κατέστη δυνατή, το 1989, η οπτική παρακολούθηση και ο χειρισμός των ανεξάρτητων ατόμων και δεσμών ενός υλικού σε μοριακή κλίμακα. Στις αρχές της δεκαετίας του 2000, ο τομέας της νανοτεχνολογίας άρχισε να συγκεντρώνει αυξημένο επιστημονικό, πολιτικό και εμπορικό ενδιαφέρον, το οποίο οδήγησε σε σημαντική πρόοδο αλλά και σε διαμάχες. [88]



Σπασμένη άκρη ανθρώπινης τρίχας.

Νευρώνες-κύτταρα Purkinje εγκεφάλου.

Εικόνα5.3: Εικόνες Scanning tunneling microscope (STM)

Η νανοτεχνολογία (nanotechnology) είναι επίσης ένα σύνολο μεθόδων, τεχνικών και εργαλείων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υλικών, δομών, διατάξεων και λειτουργικών συστημάτων από διάφορα άτομα και μόρια [85,89]. Τα υλικά και οι δομές με τα οποία ασχολείται ο τομέας αυτής της τεχνολογίας έχουν

συνήθως διαστάσεις από 1 ως 100 nm. Σε αυτές τις νανομετρικές διαστάσεις (νανοκλίμακα), τα υλικά και τα συστήματα επιδεικνύουν εξαιρετικά βελτιωμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες. [87] Τα μικρότερα, ελαφρύτερα, ταχύτερα, μεγαλύτερης αντοχής, αποδοτικότερα και καλύτερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας υλικά (νανοϋλικά) που προσφέρει η νανοτεχνολογία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και να δώσουν λύσεις σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς [87,90].



Εικόνα 5.4: Τομείς εφαρμογής νανοϋλικών.

Οι κυριότεροι τομείς στους οποίους εκτείνονται η νανοεπιστήμη (nanoscience) και η νανοτεχνολογία (nanotechnology) τα τελευταία χρόνια είναι: η ηλεκτρονική, η μηχανική, η επιστήμη των υλικών, η πληροφορική, η μετάδοση πληροφοριών, οι τηλεπικοινωνίες, η ενέργεια, η βιομηχανία, οι μεταφορές, η εξερεύνηση του διαστήματος, το περιβάλλον, η φυσική, η βιολογία, η χημεία, η φαρμακευτική, η ιατρική, κ.α. [86,85].

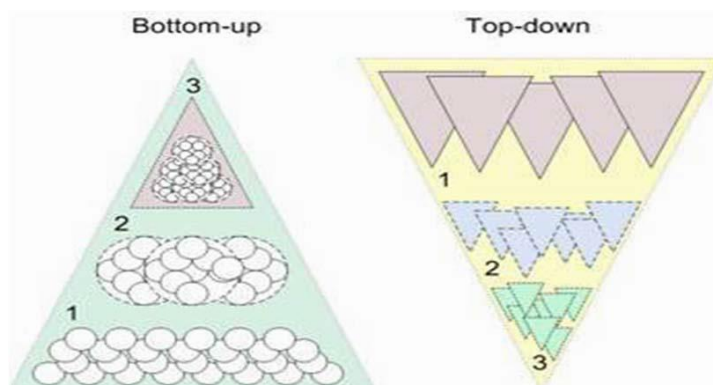
5.2 Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών

Γενικά, τα άτομα και τα μόρια αποτελούν τα θεμελιώδη συστατικά της ύλης, ο συνδυασμός των οποίων δημιουργεί διάφορες ενώσεις, υλικά και πιο σύνθετες δομές. Στην νανοτεχνολογία υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι (τεχνικές) διαθέσιμες για την παραγωγή υλικών, δομών, διατάξεων, συστημάτων και συσκευών στη νανοκλίμακα.

Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται “top down approach (από πάνω προς τα κάτω)”. Σε αυτή τη μέθοδο, η διαδικασία ξεκινάει από ένα υλικό με μεγάλες διαστάσεις, το οποίο στη συνέχεια σπάει σε μικρότερες δομές χρησιμοποιώντας μηχανική, χημική ή κάποια άλλη μορφή ενέργειας.

Η δεύτερη μέθοδος ονομάζεται “bottom up approach (από κάτω προς τα πάνω)”. Σε αυτή τη μέθοδο, σε αντίθεση με την προηγούμενη, η διαδικασία ξεκινάει από μικρότερες δομές οι οποίες συνδυάζονται μέσω χημικών αντιδράσεων για τη δημιουργία μιας μεγαλύτερης και πιο σύνθετης δομής.

Και οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αέρια, υγρή, οριακά ρευστή ή στερεή φάση, ή ακόμα και στο κενό. Οι περισσότεροι από τους κατασκευαστές ενδιαφέρονται για την ικανότητα να ελέγχουν το μέγεθος, το σχήμα και τη σύνθεση της δομής που κατασκευάζεται. [49]



Εικόνα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση των τεχνικών bottom up και top down .

5.2.1 Τεχνική Top-down

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η τεχνική top-down επιδιώκει τη δημιουργία νανοδομών από μεγαλύτερου μεγέθους υλικά τα οποία κατακερματίζονται σε μικρότερες δομές με την εφαρμογή διάφορων διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται σε ένα περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας ή στο κενό. Οι πιο συνηθισμένες διαδικασίες (διεργασίες) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των μικρότερων νανοδομών είναι [92]:

- Η ιοντική λείανση (ion milling):

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής χρησιμοποιείται ένα πλάσμα για να αφαιρέσει υλικό από την επιφάνεια του επιθυμητού υλικού και στη συνέχεια να το εναποθέσει πάνω στο υπόστρωμα για την κατασκευή της νανοδομής. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε έναν κυκλικό θάλαμο κενού, μέσα στον οποίο είναι ενσωματωμένο το υπόστρωμα. Το υπόστρωμα (το οποίο συνήθως είναι γειωμένο) είναι ηλεκτρικά απομονωμένο από τον υπόλοιπο θάλαμο.

Το πλάσμα δημιουργείται σε έναν θάλαμο χαμηλής πίεσης από ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, καθώς το ταλαντευόμενο πεδίο ιονίζει τα άτομα του αερίου αφαιρώντας τα ηλεκτρόνια από γύρω του και δημιουργώντας έτσι το πλάσμα. Σε κάθε

κύκλο του πεδίου τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται ηλεκτρικά χτυπώντας τόσο στο επάνω και στο κάτω μέρος του θαλάμου (τα οποία απορροφώνται λόγω της γείωσης), αλλά και στο υπόστρωμα. Λόγω της πρόσκρουσης πάνω στο υπόστρωμα δημιουργείται σε αυτό μεγάλο αρνητικό πεδίο, ενώ το πλάσμα από μόνο του έχει ένα μικρό θετικό φορτίο. Εξαιτίας της παραπάνω μεγάλης διαφοράς στα φορτία τα θετικά ιόντα του πλάσματος συγκρούονται με την επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι πραγματοποιείται η εγχάραξη του υποστρώματος και η δημιουργία της επιθυμητής νανοδομής.

- Η λιθογραφία (lithography):

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής πάνω σε ένα υπόστρωμα τοποθετείται ένα υμένιο με την χημική ένωση από την οποία θα προέλθει η νανοδομή. Επί του υμενίου εφαρμόζεται ένα φωτοευαίσθητο πολυμερές και πάνω σε αυτό τοποθετείται μια μάσκα διαφανών και αδιαφανών μερών. Έπειτα, φωτίζεται η επιφάνεια πάνω από τη μάσκα, ώστε να γίνει η απεικόνιση της επιθυμητής νανοδομής πάνω στο υμένιο. Το υμένιο προστατεύεται από το πολυμερές που έχει απομείνει πάνω από κάποια σημεία του. Στη συνέχεια χύνεται οξύ προκαλώντας διάβρωση στο υπόλοιπο τμήμα του υμενίου το οποίο δεν είναι προστατευμένο. Τέλος, χρησιμοποιώντας ακετόνη διαλύεται το προστατευτικό κάλυμμα του πολυμερούς αφήνοντας τελικά πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος μόνο την επιθυμητή νανοδομή.

- Η τεχνική της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion):

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion) παρέχεται ένα πολύ υψηλό ρεύμα, για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, μέσω λεπτών μεταλλικών καλωδίων, σε ένα αδρανές ή ενεργό αέριο, έτσι ώστε να επιτευχθούν εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες. Το καλώδιο μετατρέπεται σε κατάσταση πλάσματος (ιονίζονται τα άτομά του), το οποίο συγκρατείται και συμπιέζεται από το πολύ ισχυρό πεδίο που παράγεται κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Τα πολύ υψηλά ρεύματα θερμαίνουν το καλώδιο στους 20.000-30.000 °C, και σε αυτές τις θερμοκρασίες η αντίσταση του μετάλλου γίνεται πρακτικά άπειρη, τερματίζοντας τη ροή του ρεύματος. Σε αυτό το σημείο το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο εξαφανίζεται και το υπέρθερμο μεταλλικό πλάσμα επεκτείνεται με υπερηχητική ταχύτητα δημιουργώντας ωστικό κύμα στο ιονισμένο αέριο που περιβάλλει το καλώδιο. Ο εξαιρετικά ταχύς βαθμός ψύξης (10^6 ως 10^8 βαθμούς/δευτερόλεπτο) παρέχει τέλειες συνθήκες για την σταθεροποίηση των διάφορων μετασταθών νανοδομών. [49]. Η διαδικασία της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion) του καλωδίου παράγει μεταλλικές ουσίες μεγέθους περίπου 100 νανομέτρων, οι οποίες έχουν βελτιωμένη χημική και μηχανική συμπεριφορά σε σύγκριση με άλλες ουσίες. [49]

- Η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering):

Όταν μια στερεή επιφάνεια (υλικό-στόχος) ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (ιόντα), τότε το στερεό υλικό “διαβρώνεται” και

απομακρύνονται τα επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “sputtering”. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν η κινητική ενέργεια των εισερχόμενων σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από τις συμβατικές θερμικές ενέργειες ($>>1\text{eV}$). Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται συχνά για εναπόθεση λεπτών υμενίων, εγχάραξη υποστρωμάτων, και κατ’ επέκταση για την κατασκευή νανοδομών. [93]

Η επίδραση των ιόντων (ενεργητικά σωματίδια) σε μια επιφάνεια οδηγεί στην απομάκρυνση επιφανειακών ατόμων σαν αποτέλεσμα της μεταφοράς ορμής από τα εισερχόμενα σωματίδια. Σε αντίθεση με πολλές άλλες τεχνικές αέριας φάσης, σε αυτή τη μέθοδο δεν υπάρχει τήξη του υλικού. Η τεχνική sputtering πραγματοποιείται με χαμηλή πίεση σε ένα ψυχρό υπόστρωμα. [49] Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων σε υποστρώματα. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών.

- Η τεχνική της υπερήχησης (sonication):

Υπερήχηση είναι η διαδικασία της εφαρμογής ηχητικής ενέργειας για την ανάδευση σωματιδίων σε ένα δείγμα, για διάφορους σκοπούς. Συνήθως, χρησιμοποιούνται υπέρηχες συχνότητες ($>20\text{kHz}$) και η μέθοδος χαρακτηρίζεται και ως κατεργασία υπερήχων. Η διαδικασία της υπερήχησης (sonication) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή διάφορων νανοδομών, όπως επίσης και για την ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων στα υγρά. [94]

- Η μηχανική ανάδευση (mechanical milling):

Η τεχνική της μηχανικής ανάδευσης (mechanical milling) χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση μιας ποικιλίας νανοϋλικών και πιο σύνθετων νανοδομών. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, μίγματα από στοιχειώδεις ή σύνθετες (κραματοποιημένες) ουσίες αναμιγνύονται σε μια αδρανή ατμόσφαιρα. Το αντικείμενο της μηχανικής ανάδευσης είναι η μείωση του μεγέθους των παραγόμενων δομών και η ανάμειξη διάφορων υλικών σε νέες φάσεις. Ειδικότερα, η “mechanical milling” είναι μια τεχνική, στην οποία διάφορες στοιχειώδεις ουσίες αναμιγνύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα για το σχηματισμό ενός μίγματος ουσιών με την ίδια σύσταση όπως τα αρχικά συστατικά. Η πλαστική παραμόρφωση (plastic deformation), η κρύο-ηλεκτροσυγκόλληση (cold-welding) και η διάσπαση (fracture) είναι καθοριστικοί παράγοντες στην τεχνική αυτή, καθώς η παραμόρφωση οδηγεί σε μεταβολή της μορφής των ουσιών, η κρύο-ηλεκτροσυγκόλληση σε μια αύξηση του μεγέθους των δομών και η διάσπαση οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των παραγόμενων δομών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτών διασκορπισμένων κραματοποιημένων δομών σε μαλακά πλέγματα. Χρησιμοποιώντας τη διαδικασία “mechanical milling” κατασκευάζεται μια ποικιλία από διάφορες σύνθετες νανοδομές σε πολύ υψηλή απόδοση. Οι τεχνικές της μηχανικής ανάδευσης είναι οι πιο οικονομικές μέθοδοι για τη παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων νανοδομημένων υλικών (παραγωγή νανοδομών μεγάλης κλίμακας). [95]

- Η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation):

Με τη μέθοδο laser-ablation μπορεί να κατασκευαστεί μια μεγάλη ποικιλία νανοδομημένων υλικών. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, μια παλμική φωτεινή ακτινοβολία από μια δέσμη laser προσπίπτει σε μια στερεή (ή πιο σπάνια υγρά) επιφάνεια, η οποία βρίσκεται σε έναν θάλαμο κενού. Λόγω της απορροφούμενης ενέργειας του laser, το υλικό-στόχος θερμαίνεται και «εξατμίζεται» (αποσπάται) από αυτό μια ποσότητα από ενεργητικά άτομα. Στη συνέχεια, ένα υπόστρωμα, το οποίο τοποθετείται για να προσελκύσει τα αποσπασμένα άτομα του υλικού, θα υποδεχτεί τα ενεργητικά σωματίδια που κινούνται προς τα πάνω. Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση λεπτού υμενίου στο υπόστρωμα και την δημιουργία σε αυτό της επιθυμητής νανοδομής. [96]

Η μέθοδος laser-ablation συγκεντρώνει διάφορα πλεονεκτήματα στη κατασκευή νανοϋλικών και νανοδομών, όπως: α) οι κατασκευαστικές παράμετροι μπορούν εύκολα να μεταβληθούν σε ένα μεγάλο εύρος, β) οι νανοδομές παράγονται φυσικά μέσω μιας αιωρούμενης ποσότητας ατόμων, με αποτέλεσμα ο ρυθμός παραγωγής να είναι σχετικά υψηλός, γ) πρακτικά, όλα τα υλικά μπορούν να εναποτεθούν σε ένα υπόστρωμα μέσω της τεχνικής laser-ablation. [49]

Γενικά στις top-down τεχνικές δημιουργείται μια γενική εικόνα του συστήματος, καθορίζοντας, αλλά όχι αναλύοντας σε βάθος, το κάθε επίπεδο υποσυστημάτων [92]. Αμέσως μετά το τέλος των διεργασιών οι νανοδομές που δημιουργήθηκαν είναι πολύ ενεργές και μπορούν εύκολα να σχηματίσουν συσσωματώματα. Αν υπάρχει στον χώρο των διεργασιών ένα ενεργό αέριο, τότε αυτό μπορεί να οδηγήσει σε συνέχιση των αντιδράσεων. Για την αποφυγή επιπλέον αντιδράσεων μεταξύ των δομών ή αντιδράσεων των δομών με το περιβάλλον, επικαλύπτονται οι δομές με κάποιο κατάλληλο υλικό. [49]

5.2.2 Τεχνική Bottom-up

Η τεχνική bottom-up, σε αντίθεση με την προηγούμενη τεχνική, επιδιώκει τη δημιουργία νανοδομών από μικρότερου μεγέθους υλικά, τα οποία συνδυάζονται μέσω διάφορων χημικών διεργασιών (διαδικασιών) για την κατασκευή μιας μεγαλύτερης και πιο πολύπλοκης δομής. Στις μεθόδους bottom-up, η βαρύτητα γίνεται λιγότερο σημαντική, ενώ σημαντική συνεισφορά έχουν πλέον οι δυνάμεις van der Waals και η επιφανειακή τάση (= τα νανοϋλικά θεωρούνται ότι βρίσκονται στην επιφανειακή κατάσταση, όπου και παρατηρείται αλλαγή των ιδιοτήτων τους). Οι χημικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των μεγαλύτερων νανοδομών βασίζονται στη μετατροπή διαλυμάτων και οι πιο συνηθισμένες είναι [49]:

- Η τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing):

Η τεχνική αυτή διαφέρει από τις υπόλοιπες χημικές διαδικασίες, καθώς είναι μια διαδικασία χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτό καθιστά την τεχνική αυτή λιγότερο δαπανηρή και περισσότερο ευέλικτη. Η τεχνική sol-gel αποτελεί έναν χημικό τρόπο σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή πολλά χημικά στοιχεία. Η μέθοδος sol-gel είναι μια βιομηχανική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή κολλοειδών νανοδομών από ένα υγρό διάλυμα [49], και θεωρείται η καταλληλότερη τεχνική για την κατασκευή υλικών και δομών στη νανοκλίμακα.

- Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD):

Η τεχνική CVD χρησιμοποιείται εκτενώς για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων για εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική και την προστασία βιομηχανικών εργαλείων από φθορά. Επίσης, η CVD είναι μια χημική διαδικασία, η οποία χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει υψηλής καθαρότητας και υψηλών επιδόσεων στερεά υλικά. Ειδικότερα, κατά τη διαδικασία αυτή, μέσα σε ένα θάλαμο κενού τοποθετείται ένα υπόστρωμα επί του οποίου επιθυμούμε να εναποτεθούν οι ατμοί που θα μας δώσουνε την επιθυμητή νανοδομή. Με μια πηγή χορηγείται θερμότητα στο συγκεκριμένο υπόστρωμα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του και βοηθώντας το έτσι, λειτουργώντας ως καταλύτης,(διαδικασία γνωστή και ως πυρόλυση), να επικολληθούν πάνω του τα μικροσκοπικά σωματίδια τα οποία διοχετεύονται μέσω των ατμών. Ανάλογα με τη επιθυμητή δομή χορηγούνται κατάλληλα αέρια μέσα στον θάλαμο, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και το προϊόν της αντίδρασης εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα. [92]

Η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος αφ' ενός μεν καταλύει την αντίδραση και αφ' ετέρου αυξάνει την κινητικότητα των ατόμων που προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος (adatoms), βελτιώνοντας τις δομικές ιδιότητες της αναπτυσσόμενης δομής. Τα νανοϋλικά τα οποία παράγονται ευρέως με την μέθοδο CVD είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) [49].

- Η μοριακή επίταξη δεσμών (molecular beam epitaxy, MBE):

Η μοριακή επίταξη δεσμών χρησιμοποιείται για την επιταξιακή ανάπτυξη λεπτών κρυσταλλικών υμενίων στην καθαρή επιφάνεια θερμαινόμενου μονοκρυσταλλικού υποστρώματος υπό συνθήκες υπερ-υψηλού κενού. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής ένα υπόστρωμα, επί του οποίου σχηματίζεται η νανοδομή, τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο κενού. Στη συνέχεια, τοποθετούνται τα χημικά στοιχεία-βασικά συστατικά της νανοδομής σε σωλήνες οι οποίοι βρίσκονται απέναντι από το υπόστρωμα. Έπειτα, οι σωλήνες θερμαίνονται και τα χημικά στοιχεία κατευθύνονται προς το υπόστρωμα όπου αντιδρούν με αυτό σχηματίζοντας την επιθυμητή νανοδομή. Για να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη εναπόθεση σωματιδίων, επί του υποστρώματος τοποθετείται στη βάση του ένας μηχανισμός περιστροφής. [92]

- Η διαδικασία της αυτοδιάταξης (self-assembly):

Στη διαδικασία αυτή τα μόρια συγκεντρώνονται από μόνα τους χωρίς συγκεκριμένη διαχείριση από κάποιον εξωτερικό παράγοντα με στόχο να δημιουργήσουν μια δομή με το κατάλληλο σχήμα αλλά και λειτουργικότητα, χρησιμοποιώντας χημικές τεχνικές αυτό-οργάνωσης. Πιο απλά, στη διαδικασία της αυτοδιάταξης τα μόρια συγχωνεύονται χωρίς κάποια καθοδήγηση για την κατασκευή διάφορων νανοδομών. [49,92]

Έτσι λοιπόν, υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία υλικών, τα μόρια των οποίων έχουν την ικανότητα να αυτό-οργανώνονται, να αυτό-επουλώνονται και να αυτό-αντιγράφονται μέσω της μοριακής νανοτεχνολογίας. Τα μόρια αυτά διατάσσονται μαζί σε τέλεια διάταξη χωρίς κάποια προφανή κινητήρια δύναμη. Ειδικότερα, στην αυτοδιάταξη, το μεμονωμένο συστατικό περιέχει από μόνο του αρκετή πληροφορία ώστε να χτίσει από μόνο του ένα πρότυπο για μια δομή που συντίθεται από πολλαπλές ίδιες μονάδες. Η νανοβιοτεχνολογία προσπαθεί να μιμηθεί τις βιολογικές διαδικασίες και να αναπτύξει τέτοια υλικά για χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές. Οι νανοδομές που παράγονται μέσω της αυτοδιάταξης (self-assembly) είναι περισσότερο θερμοδυναμικά σταθερές και λιγότερο ελαττωματικές από αυτές που παράγονται με άλλες μεθόδους [92].

- Η τεχνική του θερμικού ψεκασμού (plasma spraying synthesis or flame spraying synthesis):

Οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού (thermal spraying) είναι μέθοδοι εναπόθεσης στις οποίες λιωμένα (ή θερμά) υλικά ψεκάζονται πάνω σε μια επιφάνεια (π.χ. υπόστρωμα). Τα υλικά αυτά θερμαίνονται με ηλεκτρικά μέσα (plasma) ή χημικά μέσα (flame). Οι τεχνικές αυτές δημιουργούν επικαλύψεις μεγάλου πάχους σε μεγάλες περιοχές σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές εναπόθεσης. Τα διαθέσιμα υλικά για τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού είναι μέταλλα, κράματα, κεραμικά, πολυμερή και μίγματα. [97]

- Η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση (atomic or molecular condensation):

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή νανοδομών (νανοσωματιδίων πιο συγκεκριμένα) που περιέχουν μέταλλα. Ένα υλικό μεγάλου μεγέθους θερμαίνεται στο κενό για να παράγει μια ροή από εξατμισμένο και υγροποιημένο υλικό, το οποίο κατευθύνεται σε ένα θάλαμο που περιέχει αδρανές ή ενεργό αέριο ατμόσφαιρας. Η απότομη ψύξη των ατόμων του μετάλλου εξαιτίας των συγκρούσεων τους με τα μόρια του αερίου έχει ως αποτέλεσμα τη συμπύκνωση και τον σχηματισμό των νανοδομών (νανοσωματιδίων). Αν χρησιμοποιηθεί στον θάλαμο ένα ενεργό αέριο, όπως το οξυγόνο, τότε παράγονται νανοσωματίδια οξειδίου του μετάλλου. Ωστόσο, το αέριο που χρησιμοποιείται στο θάλαμο, σε αυτή τη μέθοδο, είναι συνήθως αδρανές, πίεσης τόσο υψηλής, ώστε να προωθεί το σχηματισμό

σωματιδίων, αλλά και τόσο χαμηλής, ώστε να επιτρέπει την παραγωγή σφαιρικών σωματιδίων. [49]

- Η τεχνική των υπερκρίσιμων ρευστών (super critical fluid synthesis):

Γενικά, ένα υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid) είναι μία ουσία με θερμοκρασία και πίεση παραπάνω από το κρίσιμο σημείο, όπου δεν υπάρχουν οι διακριτές φάσεις του υγρού και του αερίου. Επίσης, μικρές αλλαγές στην πίεση ή στη θερμοκρασία γύρω από το κρίσιμο σημείο έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλες αλλαγές στην πυκνότητα, βελτιώνοντας έτσι πολλές από τις ιδιότητες του ρευστού. Τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι κατάλληλα ως υποκατάστατα των οργανικών διαλυτών σε μια σειρά από βιομηχανικές και εργαστηριακές διαδικασίες. Οι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούν υπερκρίσιμα ρευστά είναι πολύ σημαντικές για τη δημιουργία νανοδομών. Σε αυτές τις τεχνικές χρησιμοποιούνται οι ιδιότητες ενός υπερκρίσιμου ρευστού (το ρευστό οδηγείται σε μία οριακή κατάσταση ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία και τη πίεση του) για το σχηματισμό νανοδομών μέσω της ραγδαίας εξάπλωσης ενός διαλύματος σε οριακή κατάσταση. Γενικά, τα υπερκρίσιμα ρευστά παρέχουν διάφορους τρόπους για την κατασκευή δομών στη νανοκλίμακα, υπερβαίνοντας το σημείο κορεσμού ενός διαλύματος μέσω αραιώσης, αποσυμπίεσης ή ενός συνδυασμού αυτών. Αυτές οι διαδικασίες συμβαίνουν πολύ πιο γρήγορα στα υπερκρίσιμα ρευστά από ότι στα υγρά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δομών πολύ μικρών διαστάσεων. [98]

- Η τεχνική της πυρόλυσης laser (laser pyrolysis):

Η τεχνική της πυρόλυσης laser χρησιμοποιείται επιτυχώς για την κατασκευή δομών στη νανοκλίμακα όπως μέταλλα, απλά και σύνθετα οξείδια μετάλλων, καρβίδια (ένωση άνθρακα με ένα λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο), νιτρίδια, σπάνια νοθευμένα οξείδια και πολλαπλών στοιχείων υαλικά μεταξύ άλλων. Η μέθοδος αυτή παράγει νανοδομές πολύ υψηλής ποιότητας με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. [99]

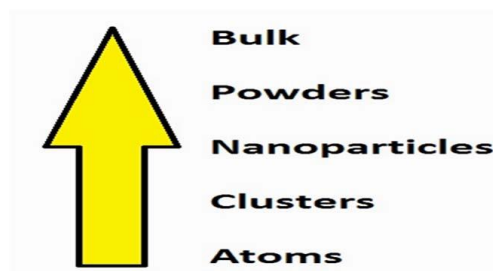
Η τεχνική laser pyrolysis είναι μια διαδικασία αέριας φάσης για τη σύνθεση δομών στη νανοκλίμακα. Η βασική ιδέα έχει ως εξής: ακτινοβολία φωτός προερχόμενη από ένα συνεχόμενο κύμα διοξειδίου του άνθρακα laser απορροφάται από ένα υλικό, το οποίο βρίσκεται μέσα σε μια ροή ενός μίγματος αερίων. Η απορροφούμενη ενέργεια στη συνέχεια μεταφέρεται σε μόρια του αερίου τα οποία δε έχουν διεγερθεί από την προσφερόμενη ακτινοβολία. [100] Η ενέργεια του laser υποκινεί και διατηρεί μια χημική αντίδραση. Πάνω από μια ορισμένη πίεση και ισχύ του laser, επιτυγχάνεται μια κρίσιμη συγκέντρωση πυρήνων στη ζώνη αντιδράσεως, η οποία οδηγεί σε ομογενή πυρηνοποίηση των σωματιδίων, τα οποία μετακινούνται σε ένα φίλτρο μέσω ενός αδρανούς αερίου. [101] Ο σχηματισμός νανοδομών ξεκινά, όταν επιτυγχάνεται στη φάση των αερίων ένας επαρκής βαθμός υπερκορεσμού των συμπυκνωμένων προϊόντων [102]. Οι νανοδομές που κατασκευάζονται με τη μέθοδο laser pyrolysis έχουν μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 10-200 nm και χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές.

- Η τεχνική Spinning:

Μια αναδύομενη τεχνολογία για την κατασκευή λεπτών πολυμερών ινών βασίζεται στην αρχή της περιστρεφόμενης (spinning) αραίωσης πολυμερών διαλυμάτων σε ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης. Η ηλεκτρονική περιστροφή (electrospinning) είναι μια διαδικασία με την οποία αιωρούμενα σταγονίδια πολυμερούς φορτίζονται με χιλιάδες volts. Σε μια χαρακτηριστική τιμή της τάσης τα σταγονίδια σχηματίζουν έναν κώνο Taylor (όταν ένας μικρός όγκος από ηλεκτρικά αγώγιμο υγρό εκτίθεται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, το σχήμα του υγρού αρχίζει να παραμορφώνεται λόγω της επιφανειακής τάσης, και όσο αυξάνεται η τάση το υγρό παίρνει ένα κωνικό σχήμα), και ένας λεπτός (συνήθως στη μικρο-ή νανο-κλίμακα) πίδακας (όταν η τάση κατωφλιού φτάσει κάποια συγκεκριμένη τιμή, τότε αντιστρέφεται η άκρη του κώνου και παράγεται ένας πίδακας υγρού) από πολυμερές ελευθερώνεται από την επιφάνεια λόγω των ισχυρών δυνάμεων που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση ενός εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου με το ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται από τον πίδακα. Έτσι παράγεται μια δεσμίδα από πολυμερείς ίνες. [103]

- Η χρήση φορμών-περιγραμμάτων (use of templates):

Κάθε υλικό που περιέχει μόνιμους πόρους ή κενά μεγέθους νανοκλίμακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φόρμα-περίγραμμα για τον σχηματισμό νανοδομών. Παραδείγματα από τέτοιες φόρμες περιλαμβάνουν πόρους αλουμινίου, ζεόλιθοι (πορώδη υλικά με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα [104]), συμπολυμερή δύο συστάδων, δενδριμερή, πρωτεΐνες, και άλλα μόρια. Το περίγραμμα δεν χρειάζεται να είναι αντικείμενο τριών διαστάσεων. Τεχνικά περιγράμματα μπορούν να κατασκευαστούν σε μια επίπεδη επιφάνεια ή στη διαχωριστική επιφάνεια υγρού-αερίου σχηματίζοντας με αυτό-διάταξη απλά στρώματα. [48]



Εικόνα 5.6 Η πορεία μιας bottom-up διαδικασίας από τα άτομα μέχρι τις μεγάλες νανοδομές.

Γενικά, για τον έλεγχο του σχηματισμού και της ανάπτυξης των νανοδομών, με την τεχνική bottom-up, είναι διαθέσιμες δύο διαφορετικές μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται “arrested precipitation” και αφορά είτε την εξάντληση ενός από τα αντιδρώντα στοιχεία είτε την εισαγωγή ενός χημικού στοιχείου το οποίο θα εμποδίσει

τη συνέχιση των αντιδράσεων. Η δεύτερη μέθοδος βασίζεται στον φυσικό περιορισμό του μεγέθους ανάπτυξης των μεμονωμένων νανοδομών χρησιμοποιώντας διάφορα περιγράμματα. [48]

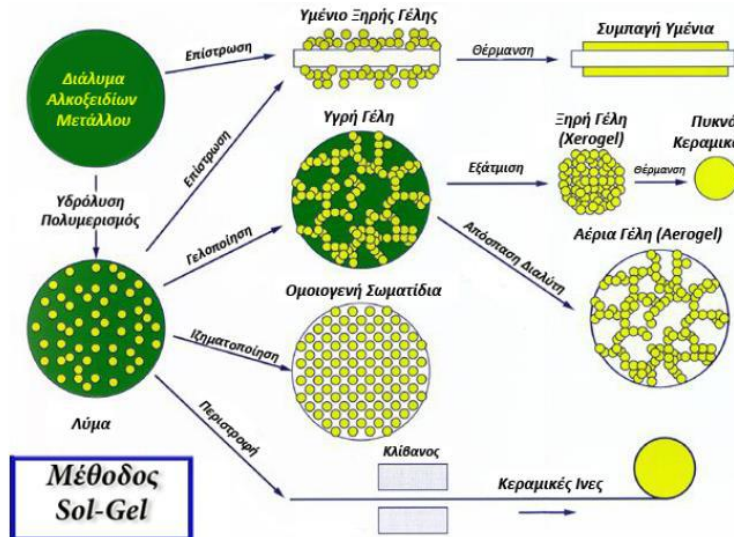
5.3 Η τεχνική Sol-Gel

5.3.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της προηγούμενης δεκαετίας παρατηρήθηκε αυξημένο ενδιαφέρον για τα προϊόντα της μεθόδου Sol-Gel, τα οποία είναι κυρίως κεραμικά με την επιθυμητή και βέλτιστη μικροδομή, ομοιογένεια και καθαρότητα. Μέσω αυτής της τεχνικής είναι δυνατόν να παραχθούν ποικίλα ανόργανα δίκτυα από μονομερή μόρια εκκινητών, όπως για παράδειγμα αλκοξείδια πυριτίου ή άλλων μετάλλων. Αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο περιστοιχισμένο από ποικίλους υποκαταστάτες, οι οποίοι δεν περιέχουν άλλο μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο.

Παρότι η τεχνική Sol-Gel ανακαλύφθηκε αρκετά νωρίς (τέλη 19^{ου} αιώνα) και μελετήθηκε εκτενέστερα στις αρχές της δεκαετίας του '30, ουσιαστικό ενδιαφέρον για αυτήν εμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70, όταν μονολιθικά ανόργανα πηκτώματα (gels) διαμορφώθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και μετατράπηκαν σε γυαλιά χωρίς να χρειαστεί η διαδικασία τήξης σε υψηλή θερμοκρασία. Μέσω αυτής της διαδικασίας μπορούν να παραχθούν ομοιογενή ανόργανα υλικά οξειδίων με επιθυμητές ιδιότητες σκληρότητας, οπτικής διαφάνειας, χημικής διάρκειας, προσαρμοσμένου πορώδους και θερμικής αντίστασης, σε θερμοκρασία δωματίου, εν αντιθέσει με τις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης που απαιτούνται στην παραγωγή των συμβατικών ανόργανων γυαλιών [105-107].

Οι χρήσεις των Sol-Gel προϊόντων μπορούν να συγκεκριμενοποιηθούν και προέρχονται από τις διάφορες υλικές μορφές που παράγονται στο στάδιο της γέλης. Τέτοιες είναι: υμένια, μονόλιθοι, ίνες και ομογενοποιημένες σκόνες (Σχήμα 5.1). Άλλες, πιο συγκεκριμένες εφαρμογές, περιλαμβάνουν τις προστατευτικές προς τη διάβρωση και πορώδεις επιστρώσεις, οπτικές επιστρώσεις, μονωτές παραθύρων, διηλεκτρικές και ηλεκτρονικές επιστρώσεις, υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας, σφαίρες στη κλίμακα των νανομέτρων, ίνες ενίσχυσης, υλικά πληρώσεως (για βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων) και καταλύτες [108].



Εικόνα 5.7 Η μέθοδος Sol-Gel και τα προϊόντα της [109].

Όπως αναφέρει και το όνομά της, η μέθοδος λύματος-πηκτής, περιλαμβάνει την εξέλιξη είτε ανόργανων είτε οργανικών δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς διαλύματος (λύμα ή sol) και της γελοποίησής του, έτσι ώστε να διαμορφωθεί ένα ολοκληρωμένο δίκτυο (γέλη ή gel), είτε διακριτών σωματιδίων, είτε πολυμερών του δικτύου. Τα μόρια-εκκινητές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση αυτών των κολλοειδών αποτελούνται από ένα στοιχείο μετάλλου ή μεταλλοειδούς που περιβάλλεται από διάφορους αντιδραστικούς υποκαταστάτες. Τα μεταλλικά αλκοξείδια είναι τα δημοφιλέστερα, επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό.

5.3.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (Sol-Gel)

Όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος sol-gel αποτελεί έναν χημικό τρόπο χαμηλής θερμοκρασιακής σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή περισσότερα χημικά στοιχεία. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι οι χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες παραγωγής των προϊόντων, τα υψηλά επίπεδα καθαρότητάς τους, ο έλεγχος των προσμίξεων και η δυνατότητα παραγωγής πολυσύνθετων συνθέσεων σε διάφορους τύπους.

Με τον όρο κολλοειδή (sol) περιγράφονται μικροσκοπικά ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από μία διασπαρμένη φάση σε κατάσταση λεπτού διαμερισμού μέσα σε ένα μέσο διασποράς. Τόσο το μέσο διασποράς, όσο και η διασπαρμένη φάση μπορούν να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση. Τα συστατικά μπορούν να έχουν διαστάσεις, τουλάχιστον προς τη μία διεύθυνση, από 1 nm έως και 1 μm [106-107]. Βασικό χαρακτηριστικό ενός κολλοειδούς διαλύματος είναι πως πρόκειται για θερμοδυναμικά ασταθές σύστημα, κάτι που το διαφοροποιεί από ένα κανονικό διάλυμα.

Με τον όρο γέλη (gel) ορίζεται ένα τριών διαστάσεων δίκτυο στερεής φάσης, μέσα στην οποία είναι εγκλωβισμένη (στενά συνδεδεμένη) μία ακίνητη συνεχή υγρή φάση. Η γέλη περιέχει πόρους, οι οποίοι έχουν διαστάσεις μικρότερες του μικρόμετρου. Ο όρος γέλη περιλαμβάνει μία μεγάλη ποικιλία υλικών διαφόρων συνδυασμών τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες [110]:

α) Καλά οργανωμένα παχύρευστα υλικά

β) Ομοιόμορφα δίκτυα πολυμερών, τα οποία βρίσκονται σε πλήρη αταξία

γ) Δίκτυα πολυμερών που έχουν σχηματιστεί με φυσική συσσώρευση και στα οποία επικρατεί αταξία

δ) Συγκεκριμένες δομές σε αταξία

Ο πλανήτης είναι γεμάτος από κολλοειδή μέσα. Το ανθρώπινο αίμα και τα κόκαλα περιέχουν κολλοειδή σωματίδια. Με την ανάπτυξη της βιομηχανίας δημιουργήθηκαν είδη υλικών που περιέχουν κολλοειδή, όπως συνθετικές μπογιές, απορρυπαντικά, αφροί, κόλλες και καλλυντικά. Τα χρώματα είναι λεπτές διασπορές στερεών σωματιδίων σε υγρά (νερό ή οργανικούς διαλύτες) και τα αφροπλαστικά είναι διασπορές αερίου σε στερεό άμορφο πλαστικό.

Κατά τη διασπορά τους, τα κολλοειδή σωματίδια υποβάλλονται στην κίνηση Brown. Όταν συναντά το ένα το άλλο, η ισορροπία των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων καθορίζει εάν η διασπορά είναι σταθερή. Δηλαδή εάν οι απωστικές δυνάμεις είναι επαρκείς για να ισορροπήσουν τις ελκτικές Van der Waals αλληλεπιδράσεις, τότε το κολλοειδές αιώρημα θεωρείται σταθερό. Αντίθετα, εάν δεν υπάρχει κάποιο δυναμικό φράγμα μεταξύ των αλληλεπιδρώντων κολλοειδών σωματιδίων, τότε εξαιτίας των απωστικών και ελκτικών αυτών δυνάμεων, αυτά θα προσελκύσουν το ένα το άλλο και θα συσσωματωθούν. Η διαδικασία της αναστρέψιμης συσσωμάτωσης ονομάζεται κροκίδωση. Η δομή που αποτελείται από μια χαλαρή διευθέτηση συσσωματώσεων (aggregates) ονομάζεται πλεγμένη μάζα (flocs). Τέλος, όταν η συσσωμάτωση είναι μη αναστρέψιμη τότε λέγεται θρόμβωση (coagulation). Τα θρομβωμένα συσσωματώματα διαχωρίζονται με ιζηματοποίηση, εάν είναι πυκνότερα από το μέσο που είναι διασπαρμένα, ή διαφορετικά, δημιουργώντας κρεμώδη στρώματα, εάν είναι λιγότερα πυκνά. Η διάκριση μεταξύ αναστρέψιμης και μη αναστρέψιμης συσσωμάτωσης δεν είναι ακριβής [106].

Μία γέλη είναι δυνατόν να σχηματιστεί μέσω δύο τρόπων: είτε μέσω της ανάπτυξης ενός δικτύου από τη διάταξη ξεχωριστών κολλοειδών σωματιδίων, είτε μέσω του σχηματισμού ενός αλληλοσυνδεδεμένου τρισδιάστατου δικτύου, με ταυτόχρονη υδρόλυση και συμπύκνωση μιας οργανομεταλλικής πρόδρομης ένωσης. Τα στάδια που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια της μεθόδου λύματος-πηκτικής είναι τα εξής:

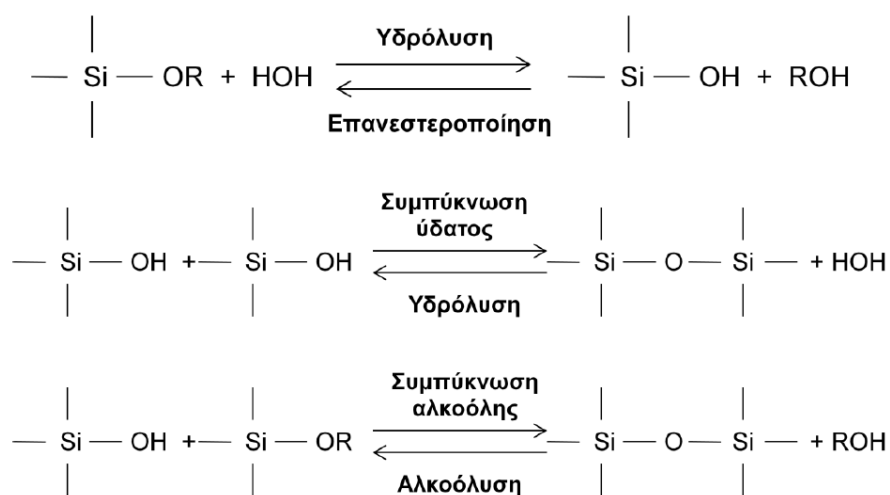
1. Δημιουργία λύματος (sol).
2. Δημιουργία πηκτής η γελοποίηση (gelation).
3. Ωρίμανση (aging).

Η ωρίμανση αποτελείται από τα εξής στάδια:

- I. Πολυμερισμός,
- II. Σκλήρυνση,
- III. Μετασχηματισμός φάσης,
- IV. Ξήρανση,
- V. Πυροσυσσωμάτωση.

Σύμφωνα με τη μέθοδο, αρχικά αναμιγνύονται τα συστατικά σε νερό ή/και αλκοόλη με σκοπό τη δημιουργία αιωρημάτων, και μάλιστα σε τέτοιο pH, ώστε να εμποδίζεται η ανάπτυξη συσσωματωμάτων. Ακόμη στο στάδιο αυτό είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν υγρές ενώσεις αλκοξειδίων, ως πρόδρομες ενώσεις των συστατικών της γέλης.

Γενικά, για να περιγραφεί η διαδικασία Sol-Gel χρησιμοποιούνται τρεις αντιδράσεις: η υδρόλυση, η αλκοολική συμπύκνωση και η υδατική συμπύκνωση. Οι αντιδράσεις αυτές φαίνονται παρακάτω, όπου ως αλκοξείδιο (M) χρησιμοποιείται το πυρίτιο (Si):



Αρχικά, κατά την υδρόλυση, μέσω της προσθήκης νερού, αντικαθίσταται μία ομάδα αλκοξειδίου (OR) με μία ομάδα υδροξειλίου (OH). Στη συνέχεια ακολουθούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης (νερού και αλκοόλης), από όπου παράγονται οι δεσμοί

Si-O-Si και τα υποπροϊόντα νερού και αλκοόλης αντίστοιχα. Συνήθως, η αντίδραση της συμπύκνωσης αρχίζει προτού ολοκληρωθεί η αντίδραση της υδρόλυσης. Ωστόσο, παράγοντες (οι οποίοι καταγράφονται αναλυτικότερα στη συνέχεια), όπως το pH, η αναλογία νερού/μεταλλικού αλκοξειδίου, και η παρουσία καταλύτη (π.χ. NH₃), μπορούν να αναγκάσουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης προτού να αρχίσει η συμπύκνωση [108]. Ακόμα, επειδή το νερό και τα αλκοξείδια είναι μη αναμιξιμα, χρησιμοποιείται ως αμοιβαίος διαλύτης μία αλκοόλη, έτσι ώστε να διευκολυνθεί η υδρόλυση, λόγω της δυνατότητας ανάμιξης του αλκοξειδίου και του ύδατος παρουσία της αλκοόλης [110].

Καθώς ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων (Si-O-Si) αυξάνεται, τα μεμονωμένα μόρια γεφυρώνονται και συσσωματώνονται από κοινού στο λύμα. Όταν τα μόρια του λύματος συναθροιστούν, ή διαπλεκούν σε ένα δίκτυο, σχηματίζεται η γέλη. Κατά τη διαδικασία της ξήρανσης, παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη κλπ.) οδηγούνται προς τα έξω και σχηματίζεται το τρισδιάστατο δίκτυο, το οποίο στη συνέχεια στενεύει, καθώς μπορεί να εμφανιστεί περαιτέρω συμπύκνωση. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της προσθήκης κάποιων διαλυτών και άλλων παραγόντων που επηρεάζουν την αντίδραση μπορεί να προωθήσει τις αντιδράσεις στερεοποίησης και αποπολυμερισμού, σύμφωνα με την αντιστροφή των παραπάνω εξισώσεων [108, 111, 112]

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ενός Sol-Gel ανόργανου δικτύου συσχετίζονται με παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό υδρόλυσης και συμπύκνωσης [112, 113]. Τέτοιοι παράγοντες είναι:

- Η θερμοκρασία, η οποία σχετίζεται με τις σταθερές των αντιδράσεων υδρόλυσης (KH) και συμπύκνωσης (KC) .
- Το pH στο οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις .
- Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται.
- Ο λόγος $R=[H_2O]/[M(OR)_n]$ (νερό/αλκοξείδιο), ο οποίος με την αύξησή του οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς υδρόλυσης.
- Ο τύπος του αλκοξειδίου, που όσο πιο συμπαγές και πολύπλοκο μόριο έχει, τόσο πιο αργή θα είναι η αντίδραση.
- Η φύση και η συγκέντρωση του καταλύτη.
- Ο χρόνος γήρανσης και ξήρανσης.

Από τους παραπάνω παράγοντες, το pH, η φύση και η συγκέντρωση του καταλύτη, η αναλογία νερού/μεταλλικού αλκοξειδίου και η θερμοκρασία είναι οι σημαντικότεροι. Κατά συνέπεια, με τον έλεγχο αυτών των παραγόντων, είναι δυνατόν

να τροποποιηθούν σημαντικά η δομή και οι ιδιότητες του Sol-Gel ανόργανου δικτύου [113].

Ειδικότερα, όσον αφορά το λόγο R (νερού/αλκοξειδίου), όταν οι τιμές του κυμαίνονται από 0.5 έως 1.0, δείχνουν ένα γραμμικό ή ελαφριά διακλαδισμένο μόριο ή μία αλυσίδα. Αντίθετα, όταν η τιμή του λόγου R είναι μεγαλύτερη από 2 ή εάν έχουν χρησιμοποιηθεί βασικοί καταλύτες, τότε τα διαλύματα που θα παραχθούν δεν θα έχουν τη δυνατότητα περιστροφής στα ισοδύναμα ιξώδη [112, 115].

5.3.3 Γελοποίηση

Όταν από ένα μονομερές σχηματιστούν πάνω από δύο δεσμοί και τείνει αυτό να αποκτήσει μακροσκοπικές διαστάσεις, έτσι ώστε να επεκταθεί μέσα σε ένα διάλυμα, τότε υφίσταται η δημιουργία συσσωματωμάτων των μορίων ή αλλιώς τα επονομαζόμενα συμπλέγματα (clusters) [113]. Έπειτα από τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης ακολουθεί η γελοποίηση, κατά την οποία τα συμπλέγματα αναπτύσσονται μέσω της συμπύκνωσης των πολυμερών ή της συνάθροισης των μορίων μέχρι αυτά να «συγκρουστούν» μεταξύ τους. Τότε σχηματίζονται μεταξύ των συμπλεγμάτων δεσμοί και αυτό έχει ως συνέπεια να σχηματιστεί ένα γιγαντιαίο σύμπλεγμα, η γέλη. Όταν έχει σχηματιστεί πια η γέλη πολλά συμπλέγματα εξακολουθούν να βρίσκονται στην υγρή φάση, αλλά όχι προσαρτημένα στο ενιαίο σύμπλεγμα. Με το πέρασμα του χρόνου συνδέονται με το δίκτυο και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται απότομα το ιξώδες της γέλης. Οι παράγοντες οι οποίοι μειώνουν τον χρόνο πήξης (t_g) περιλαμβάνουν την αύξηση της θερμοκρασίας, την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού, την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκοξειδίου, την επιλογή του διαλύτη και την αύξηση του pH [113].

5.3.4 Ωρίμανση

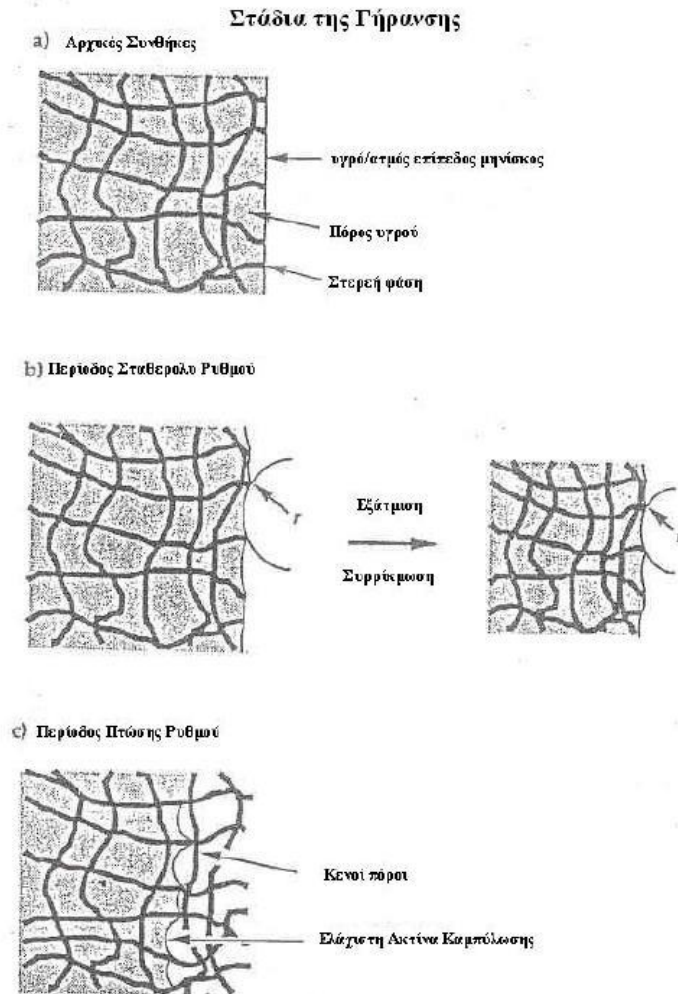
Ακόμη και όταν πια έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μετατροπής του λύματος σε πηκτή, οι ιδιότητες της πηκτής συνεχίζουν να μεταβάλλονται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα μόρια του διαλύτη και του νερού που έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν κατάφεραν να διαφύγουν. Η παρουσία τους είναι υπεύθυνη για περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, με αποτέλεσμα τη συνεχή δημιουργία σταυρο-δεσμών (cross-linking). Ο σχηματισμός των νέων αυτών σταυρο-δεσμών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας νέας δομής, στην οποία η διάμετρος των πόρων μειώνεται και κατά συνέπεια η δημιουργημένη γέλη συρρικνώνεται. Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις το αποτέλεσμα της συρρίκνωσης μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 1/8 του αρχικού όγκου.

Η διαδικασία της γήρανσης μπορεί να χωριστεί σε διάφορα στάδια (είκόνα 5.8). Αρχικά, η γέλη συρρικνώνεται κατά ποσό ίσο με αυτό του υγρού που εξατμίστηκε.

Αυτό το πρώτο στάδιο ονομάζεται και Περίοδος Σταθερού Ρυθμού (Constant Rate Period – CRP) καθώς ο ρυθμός εξάτμισης ανά μονάδα επιφάνειας που ξηραίνεται, είναι ανεξάρτητος του χρόνου. Η διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και ατμού παραμένει στην εξωτερική επιφάνεια του σώματος της γέλης.

Η εξάτμιση προκαλεί ψύξη του υγρού σώματος της γέλης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η θερμοκρασία της επιφάνειας αυξάνεται μόνο όταν ο ρυθμός εξάτμισης μειωθεί. Επίσης, κατά την εξάτμιση, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ του υγρού και των στερεών συστατικών της γέλης, εμφανίζονται τριχοειδείς δυνάμεις, οι οποίες αντιτίθενται στην έκθεση της στερεής φάσης προς τα έξω. Έτσι το υγρό ρέει από το εσωτερικό για να αναπληρώσει το υλικό που έχει εξατμιστεί. Το υγρό που έχει μείνει ακόμα στο εσωτερικό επιχειρεί κάθε φορά να καλύψει τη νέα επιφάνεια υγρού ατμού, καθώς όμως ο όγκος μειώνεται, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται μηνίσκοι. Όταν η ακτίνα του μηνίσκου ξεπεράσει την ακτίνα των πόρων, τότε το υγρό ασκεί τη μεγαλύτερη δυνατή τάση και σταματά η Περίοδος Σταθερού Ρυθμού. Στη συνέχεια, λόγω του ότι η τάση του υγρού δεν μπορεί να ξεπεράσει την ακαμπτότητα του δικτύου, οι μηνίσκοι υποχωρούν μέσα στους πόρους αφήνοντάς τους γεμάτους αέρα. Καθώς συνεχίζεται η ξήρανση, το δίκτυο γίνεται όλο και πιο άκαμπτο λόγω της συνεχούς αύξησης του πορώδους [113].

Το δεύτερο στάδιο της γήρανσης, το οποίο ονομάζεται Πρώτη Περίοδος Πτωτικού Ρυθμού (First Falling Rate Period) ξεκινά όταν το σώμα γίνει τόσο άκαμπτο έτσι ώστε να μην δέχεται περαιτέρω συρρίκνωση και το υγρό υποχωρεί προς το εσωτερικό, αφήνοντας τους γεμάτους αέρα πόρους στην επιφάνεια. Ακόμα και εάν ο αέρας εισβάλλει στους πόρους, μία συνεχής υγρή μεμβράνη προωθεί την ροή του προς την επιφάνεια, έτσι η εξάτμιση από την επιφάνεια του σώματος συνεχίζεται.



Σχήμα 5.8. Τα στάδια της γήρανσης. Το δίκτυο είναι αρχικά αρκετά συμμορφώσιμο ούτως ώστε να χρειάζεται μικρή τάση για να διατηρηθεί βυθισμένο, και έτσι η τάση του υγρού είναι χαμηλή και η ακτίνα του μηνίσκου, r , είναι μεγάλη (b). Καθώς το δίκτυο γίνεται πιο άκαμπτο η τάση αυξάνεται και η ακτίνα r μειώνεται. Στο κρίσιμο σημείο, η ακτίνα του μηνίσκου γίνεται ίση με την ακτίνα των πόρων και τότε υφίσταται η λήξη της CRP και το υγρό υποχωρεί προς τη γέλη.

Καθώς ο μηνίσκος υποχωρεί προς το σώμα, η επιφάνεια της γέλης δεν ξεραίνεται αμέσως, γιατί το υγρό συνεχίζει να ρέει προς τα έξω. Η ροή του συνεχίζει να μειώνεται, με συνέπεια το σώμα της γέλης να γίνει τόσο αργό, ώστε το υγρό που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια να απομονώνεται μέσα στους θύλακες, οπότε η ροή προς την επιφάνεια σταματά και το υγρό αφαιρείται από τους πόρους μόνο με εξάτμισή του από το σώμα και με διάχυση των ατμών του προς τα έξω.

Σε αυτό το σημείο η ξήρανση περνά στο τρίτο της στάδιο, το οποίο ονομάζεται Δεύτερη Περίοδος Πτωτικού Ρυθμού (Second Falling Rate Period), και εδώ η εξάτμιση συνεχίζεται μέσα στο σώμα. Η θερμοκρασία της επιφάνειας πλησιάζει την θερμοκρασία του περιβάλλοντος και ο βαθμός εξάτμισης γίνεται λιγότερο ευαίσθητος στις εξωτερικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία κτλ.). Τέλος, το τρίτο αυτό στάδιο, χαρακτηρίζεται από μία σημαντική πτώση του βαθμού ξήρανσης [106].

5.3.5 Πυροσυσσωμάτωση

Η πυροσυσσωμάτωση είναι μία διαδικασία αύξησης της πυκνότητας εξαιτίας διεπιφανειακής ενέργειας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Το υλικό κινείται εξαιτίας ιξώδους ροής ή διάχυσης, με τέτοιο τρόπο ώστε να εξαλειφθεί το πορώδες, και με απώτερο σκοπό την μείωση της διεπιφάνειας στερεού-ατμού. Στις γέλες αυτή η περιοχή είναι πολύ μεγάλη, με αποτέλεσμα να είναι αρκετά μεγάλη και η κατευθυντήρια δύναμη και η πυροσυσσωμάτωση να γίνεται σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες, όπου οι διεργασίες μεταφοράς είναι αργές. Ταχύτερη θέρμανση επιτρέπει την ολοκληρωτική συμπύκνωση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά υπερβολική θέρμανση μπορεί να προκαλέσει τον εγκλωβισμό αερίων και αυτά στη συνέχεια να προκαλέσουν την θραύση της γέλης. Τα άμορφα υλικά πυροσυσσωματώνονται μέσω της ιξώδους ροής, ενώ τα κρυσταλλικά μέσω της διάχυσης [106].

5.3.6 Πλεονεκτήματα της Μεθόδου Sol-Gel

Η μέθοδος λύματος-πηκτής παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα τα οποία είναι τα εξής [109, 114, 115]:

- ❖ Δυνατότητα παραγωγής υλικών με μεγάλη ποικιλία οργανικών προσμίξεων με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.
- ❖ Λόγω της χρήσης διαλυμάτων, υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής υλικών υψηλής καθαρότητας και ομοιογένειας.
- ❖ Δυνατότητα παρασκευής προϊόντων σε διαφορετικές μορφές, ανάλογα με τις ανάγκες που υπάρχουν.
- ❖ Δυνατότητα ελέγχου πορώδους, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.
- ❖ Δυνατότητα συνδυασμού των υλικών της μεθόδου Sol-Gel με επιφανειοδραστικούς παράγοντες (surfactants) και μικκύλια ή γαλακτώματα, με σκοπό τη παραγωγή νανοσφαιρών.
- ❖ Τα υλικά που παράγονται είναι χημικά, φωτοχημικά και ηλεκτροχημικά ευσταθή.
- ❖ Δυνατότητα παραγωγής διαφανών υλικών για εφαρμογές της οπτικής.
- ❖ Δυνατότητα παραγωγής μίας μεγάλης ποικιλίας υλικών (υμένια, ίνες, μονόλιθοι, σκόνες, νανοσφαίρες κ.α.) και υάλων, σε θερμοκρασίες αρκετά

χαμηλότερες σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιούνται στις κλασικές μεθόδους τήξης. Έτσι επιτυγχάνεται εξοικονόμηση ενέργειας. Μέσω της μεθόδου Sol-Gel έχουν κατασκευαστεί από τα πιο ελαφριά υλικά έως τα πιο ανθεκτικά κεραμικά.

5.4 Ιδιότητες των Νανοδομών

Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων, πολλά υποσχόμενων τεχνολογιών σύνθεσης και επεξεργασίας, οι οποίες παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής μιας μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες [116]. Ένα μεγάλο εύρος από νέες, πρωτότυπες ιδιότητες μπορούν επιλεκτικά να προσαρμοστούν σε δομές της νανοκλίμακας, συμπεριλαμβανομένων των θερμικών, ηλεκτρικών, οπτικών, μηχανικών και μαγνητικών ιδιοτήτων [49].

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες των μεγαλύτερων και πιο συμπαγών υλικών. Οι νανοδομές που κατασκευάζονται έχουν νέες και ξεχωριστές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. [92] Αυτές οι εξαιρετικές και καινοτόμες ιδιότητες των νανοδομών οφείλονται κυρίως α) στα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται και κυριαρχούν στα επίπεδα της νανοκλίμακας, και β) στην εξαιρετικά μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο σε σχέση με τα συμπαγή υλικά μεγαλύτερης κλίμακας, και κατ' επέκταση στο υψηλό ποσοστό ατόμων/μορίων που βρίσκονται στις ενεργές συνοριακές επιφάνειες. Η αύξηση της αναλογίας επιφάνειας προς όγκο οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των δομών.

Μια μεγάλη ποικιλία από νέες και βελτιωμένες ιδιότητες υλικών μπορούν επιλεκτικά να προσαρμοστούν σε δομές που κατασκευάζονται σε διαστάσεις νανοκλίμακας (νανοδομές), όπως [49]:

➤ Θερμικές ιδιότητες:

Πρόσφατες έρευνες σε πειράματα έχουν δείξει ότι συγκεκριμένα νανοϋλικά έχουν μοναδικές και πρωτότυπες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με αντίστοιχα μακροσκοπικά συμπαγή υλικά. Πιο συγκεκριμένα, καθώς οι διαστάσεις των υλικών μικραίνουν προς τη νανοκλίμακα, το μέγεθος των νανοϋλικών είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος και τη μέση ελεύθερη διαδρομή των φωτονίων, έτσι ώστε η μεταφορά των φωτονίων μέσα στα υλικά να αλλάζει σημαντικά εξαιτίας του περιορισμού των φωτονίων και της κβαντοποίησης της μεταφοράς αυτών, οδηγώντας σε τροποποιημένες θερμικές ιδιότητες. [116]

Όλα τα σώματα, για παράδειγμα, που αποτελούνται από στοιχειώδη σωματίδια, χαρακτηρίζονται από μια θερμοκρασία "τήξης". Καθώς όμως μειώνουμε το μέγεθος αυτών των σωμάτων, προσεγγίζοντας τις νανοδομές, παύουν πλέον να ισχύουν οι

κανόνες της φυσικής που ίσχυαν και η θερμοκρασία του σημείου τήξεως ακολουθεί μια φθίνουσα πορεία παράλληλα με τη μείωση του μεγέθους των σωμάτων. Αυτό εξηγείται καθώς μειώνονται και χαλαρώνουν οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων/μορίων του σωματιδίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity) του σώματος. [92] Η ιδιαίτερη δομή των νανοϋλικών επηρεάζει επίσης τις θερμικές ιδιότητες [116]. Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) έχουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα σε αξονικές διευθύνσεις εξαιτίας της κυλινδρικής δομής τους, αφήνοντας μεγάλη ανισοτροπία στη μεταφορά θερμότητας στα υλικά [117]. Οι διεπιφάνειες (εσωτερικές-συννοριακές επιφάνειες) είναι επίσης πολύ σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις θερμικές ιδιότητες ενός νανοϋλικού. Ειδικότερα, οι δομές νανοϋλικών με υψηλή πυκνότητα διεπιφανειών μειώνουν τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών [118]. Τέλος, τα κβαντικά φαινόμενα που επικρατούν στα υλικά της νανοκλίμακας επηρεάζουν σημαντικά την ειδική θερμότητα (specific heat) των νανοδομών [119].

➤ Ηλεκτρικές ιδιότητες:

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού οφείλονται στην κίνηση των ηλεκτρονίων και στις οπές που αφήνουν ελεύθερες. Αυτές οι ιδιότητες βασίζονται στη χημική και φυσική δομή του υλικού. Στα υλικά νανοκλίμακας εμφανίζονται μερικές ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες. [120]

Οι μικρές διαστάσεις και τα κβαντικά φαινόμενα που επικρατούν στη νανοκλίμακα καθορίζουν εν μέρει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοϋλικών και νανοδιατάξεων επηρεάζοντας σημαντικά το ενεργειακό διάκενο, την πυκνότητα των ελεύθερων φορέων, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων, την ηλεκτρική αντίσταση και την κατανάλωση ενέργειας. [49, 92] Για παράδειγμα, σε διάφορα κεραμικά και μαγνητικά νανοςύνθετα υλικά επιτυγχάνεται η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ σε διάφορες μεταλλικές νανοδομές αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση τους [49]. Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους (διαδικασία “rolled-up”) μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως αγωγοί, είτε ως ημιαγωγοί ανάλογα με την τιμή του ενεργειακού διακένου που επιτυγχάνεται [120]. Ακόμα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες μιας διάταξης μπορούν να ελεγχθούν μέσω των μεμονωμένων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων (νανοδομές μηδενικών διαστάσεων). Η χημική φύση των νανοσωματιδίων και το μέγεθος τους καθορίζουν το ιοντικό δυναμικό και την έλξη ηλεκτρονίων.

➤ Μαγνητικές ιδιότητες:

Η μελέτη των μαγνητικών νανοδομών είναι ένας συνεχώς ανερχόμενος τομέας έρευνας και ανάπτυξης με απώτερο σκοπό τον έλεγχο της δομής των υλικών στο μέγεθος της νανοκλίμακας. Στην ουσία, η προσπέλαση στη νανοκλίμακα, αποτελεί μία νέα διάσταση, όπου οι ιδιότητες των μαγνητικών υλικών, όπως η μαγνητική ροπή, η

μαγνήτιση και η μαγνητική ανισοτροπία, διαφέρουν σημαντικά από τις ίδιες ιδιότητες που θα είχε ένα συμπαγές κοινό κομμάτι μαγνήτη. [121]

Η μεγάλη αναλογία επιφανειακής περιοχής προς τον όγκο στα νανοδομημένα υλικά, οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών μαγνητικών δεσμών μεταξύ των γειτονικών ατόμων του υλικού, οδηγώντας σε τροποποιημένες μαγνητικές ιδιότητες. Τα μαγνητικά υλικά νανοκλίμακας χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών. [122] Επίσης, οι μικρές διαστάσεις που επικρατούν στη νανοκλίμακα επηρεάζουν σημαντικά τη μαγνητική επιδεκτικότητα (magnetic susceptibility) και την μαγνητοαντίσταση (magneto-resistance) των νανομαγνητικών υλικών. Η μαγνητική επιδεκτικότητα εκφράζει τον βαθμό ικανότητας ενός υλικού να μαγνητιστεί [123], ενώ η μαγνητοαντίσταση είναι η ιδιότητα ενός υλικού να μεταβάλλει την τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης του, όταν εφαρμόζεται σε αυτό ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο [124].

Τέλος, οι πολύ μικρές νανοδομές (νανοσωματίδια) που είναι κατασκευασμένες από σιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό υλικό εμφανίζουν μια μοναδική ιδιότητα που ονομάζεται υπερπαραμαγνητισμός (super-paramagnetism) [125]. Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι μια μορφή μαγνητισμού, η οποία εμφανίζεται σεορισμένες νανοδομές υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Ειδικότερα, σε αυτές τις νανοδομές, οι μαγνητικές ροπές αρχικά είναι τυχαία προσανατολισμένες στον χώρο με συνέπεια η καθαρή μαγνητική ροπή του υλικού να είναι μηδενική. Η παρουσία εξωτερικού πεδίου προκαλεί μερικό προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών προς την κατεύθυνση του, και έτσι προκαλείται μαγνήτιση του υλικού. Στον υπερπαραμαγνητισμό η μαγνητική επιδεκτικότητα (magnetic susceptibility) είναι πολύ μεγαλύτερη από, ότι στον παραμαγνητισμό. [126,127]

➤ Μηχανικές ιδιότητες:

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών συγκεντρώνουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον [128]. Γενικά, οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών βελτιώνονται με τη μείωση του μεγέθους τους, καθώς το μικρό μέγεθος εξαλείφει από τα υλικά ατέλειες της εσωτερικής δομής τους, όπως εξαρθρώσεις, προσμίξεις ιζηματοποιήσεων, κτλ. [129].

Τα κύρια μηχανικά χαρακτηριστικά των νανοϋλικών και των νανοδομών που τροποποιούνται, σε σχέση με τα συμπαγή υλικά, εξαιτίας των μικρών διαστάσεων που επικρατούν στη νανοκλίμακα είναι: η σκληρότητα (hardness), η αντοχή (strength), η ανθεκτικότητα (toughness), η δυνατότητα εύκολης επεξεργασίας (ductility), η δυνατότητα μορφοποίησης και σχηματοποίησης (plasticity), οεφελκυσμός (tensile), η ελαστικότητα (elasticity), η δυνατότητα παραγωγής όμοιου αντίγραφου (twinning), η ευκαμψία (flexibility) και το βάρος (weight) [130,131]. Για παράδειγμα, σε διάφορα μέταλλα και κράματα (μέταλλα με προσμίξεις) βελτιώνεται η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα τους, ενώ διάφορες κεραμικές νανοδομές γίνονται περισσότερο εύπλαστες και παραμορφώνονται πιο εύκολα [49]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί κατά μήκος του άξονα τους και για αυτό βρίσκουν εφαρμογή στην ενίσχυση άλλων υλικών. Επίσης, οι νανοδομές αυτές έχουν

μια μοναδική αντοχή και πολύελαφρύ βάρος, καθώς είναι 100 φορές πιο ισχυροί από ότι το ατσάλι και 6 φορές πιο ελαφροί από αυτό [120].

➤ **Οπτικές ιδιότητες:**

Η μείωση του μεγέθους των υλικών έχει επίσης σημαντικές επιδράσεις στις οπτικές ιδιότητες αυτών [129]. Οι οπτικές ιδιότητες είναι ανάμεσα στις πιο συναρπαστικές και χρήσιμες ιδιότητες των νανοϋλικών και έχουν μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας μια ποικιλία οπτικών φασματοσκοπικών τεχνικών. Επίσης, οι ιδιότητες αυτές είναι στενά συνδεδεμένες με τα άλλα είδη ιδιοτήτων (π.χ. ηλεκτρικές, μαγνητικές και θερμικές) και με λειτουργίες οι οποίες είναι θεμελιώδους σημασίας σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η μετατροπή ενέργειας, η χημική ανάλυση, η βιοϊατρική, η ανίχνευση ακτινοβολίας, κ.α. [132] Οι οπτικές ιδιότητες των νανοϋλικών σχετίζονται κυρίως με: την εκπομπή και την απορρόφηση φωτός (optical emission and adsorption) [96], την διαφάνεια (transparency) [133], τη μετάδοση, την αντανάκλαση, τη μεταβολή του φάσματος απορρόφησης [49], τη φωτοφωταυγεία (photoluminescence) [130], το χρώμα των υλικών (color) [122], τον πλασμαονικό συντονισμό (surface plasmonresonance) [134,135], την ηλεκτροφωταυγεία (electroluminescence) [122], τη φωτοαγωγιμότητα (photoconductivity) [122], την κβαντική απόδοση (quantum efficiency) [49], κ.α.

➤ **Χημικές ιδιότητες:**

Οι χημικές ιδιότητες των νανοϋλικών και των νανοδομών χαρακτηρίζονται επίσης και ως καταλυτικές ιδιότητες καθώς σχετίζονται άμεσα με την επιτάχυνση και ενίσχυση διάφορων χημικών αντιδράσεων (χημική κατάλυση αντιδράσεων). Η αύξηση της αναλογίας επιφάνειας προς όγκο που παρατηρείται στα νανοϋλικά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας, η οποία οδηγεί σε τροποποιημένες και βελτιωμένες χημικές ιδιότητες. [136] Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα των νανοϋλικών έχουν μεγαλύτερη ενέργεια κατά μέσο όρο σε σχέση με τα άτομα των συμπαγών υλικών, εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού επιφανειακών ατόμων. Η αυξημένη ενέργεια των επιφανειακών ατόμων σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι διάφορες αντιδράσεις συντελούνται σε αυτές τις συνοριακές επιφάνειες, οδηγούν σε σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. [147] Οι κύριες χημικές ιδιότητες που επηρεάζονται με τη μείωση του μεγέθους των υλικών είναι: η καταλυτική απόδοση (catalytic efficiency), η φωτοκαταλυτική δράση (photo-catalysis) και η εκπομπή ηλεκτρονίων λόγω απορρόφησης φωτονίων (photo-emission). Τέλος, οι μικρές διαστάσεις αποτρέπουν διάφορα ελαττώματα και ιζηματοποιήσεις στις επιφάνειες που επηρεάζουν τη φύση των χημικών δεσμών.[122,134,137]

5.5 Κατηγορίες Νανοϋλικών

Όλα τα συνηθισμένα υλικά όπως τα μεταλλικά, τα ημιαγώγιμα, τα γυάλινα, τα κεραμικά ή τα πολυμερή μπορούν να κατασκευαστούν σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Το φάσμα των νανοϋλικών εκτείνεται από ανόργανα ή οργανικά, κρυσταλλικά ή άμορφα σωματίδια, τα οποία μπορούν να βρεθούν σε απλά σωματίδια, μίγματα, κόκκους ή διασκορπισμένα σε πλέγμα, πάνω σε κolloειδή, αιωρούμενα και εύθραστα, νανοστρώματα και υμένα, μέχρι και την τάξη των φουλερενίων και των παραγώγων τους. Επίσης, υπερμοριακές δομές όπως τα δενδριμερή, τα μικκύλια και τα λιποσώματα ανήκουν και αυτά στο πεδίο των νανοϋλικών. Γενικά, υπάρχουν διάφορες παράμετροι για την ταξινόμηση των νανοϋλικών. Οικυριότερες παράμετροι για την κατηγοριοποίηση των νανοϋλικών και των νανοδομών είναι: οι διαστάσεις τους, η χημική σύνθεση τους και οι διαδικασίες κατασκευής τους. [49]

1) Κατηγοριοποίηση με κριτήριο τις διαστάσεις τους:

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, νανοϋλικό είναι ένα υλικό του οποίου μία ή περισσότερες διαστάσεις έχουν μέγεθος μεταξύ 1 ως 100nm. Αν επιλεγεί ως παράμετρος προσδιορισμού του νανοϋλικού οι διαστάσεις του, δηλαδή πιο συγκεκριμένα ο αριθμός των διαστάσεων του που έχουν μέγεθος μικρότερο των 100nm, τότε προκύπτει η κατηγοριοποίηση :

- Νανοϋλικά μηδενικών διαστάσεων. Τα υλικά αυτά έχουν τρεις (3) διαστάσεις μικρότερες των 100nm και περιλαμβάνουν: νανοσωματίδια (nanoparticles), κβαντικές κουκίδες (quantum dots), κοίλες σφαίρες (hollow spheres), νανοκόκκους (nanograins), νανοκάψουλες (nanocapsules), φουλερένια (fullerenes), κolloειδή νανοσωματίδια (colloidal nanoparticles), νανοπορώδες πυρίτιο (nanoporous silicon), κτλ. [122]
- Μονοδιάστατα νανοϋλικά. Τα υλικά αυτά έχουν δύο (2) διαστάσεις μικρότερες των 100nm και περιλαμβάνουν: νανοκαλώδια (nanowires), νανοσωλήνες (nanotubes), ίνες (fibers), nanoplatelets, νανοράβδους (nanorods), νανοσύρματα (nanofilaments), κτλ. [122]
- Διδιάστατα νανοϋλικά. Τα υλικά αυτά έχουν μια (1) διάσταση μικρότερη των 100nm και περιλαμβάνουν: λεπτά υμένα (films), επικαλύψεις (coatings), πολλαπλά στρώματα (multilayers), κβαντικά πηγάδια (quantum wells), υπερ-πλέγματα (super lattices), νανοδίσκους (nanodiscs), κτλ. [122]

2) Κατηγοριοποίηση με κριτήριο τη χημική σύνθεση τους:

Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση τα νανοϋλικά διακρίνονται σε:

- Απλής φάσης στερεά (single phase solids), στα οποία ανήκουν: τα κρυσταλλικά, άμορφα σωματίδια και τα στρώματα (nanolayers), κτλ. [49]
- Πολλαπλών φάσεων στερεά (multi phase solids), τα οποία περιλαμβάνουν: τασύνθετα πλέγματα (matrix composites), τα επικαλυμμένα νανοσωματίδια (coated nanoparticles), κτλ. [49]
- Πολλαπλών φάσεων συστήματα (multi phase systems), στα οποία συγκαταλέγονται: τα κολλοειδή νανοϋλικά (colloids), αεροπηκτώματα (aerogels), κολλοειδή υγρά κατασκευασμένα από σιδηρομαγνητικά νανοϋλικά (ferrofluids), κτλ. [49]

3) Κατηγοριοποίηση με κριτήριο τη διαδικασία κατασκευής τους:

Αν επιλεγθεί σαν κριτήριο προσδιορισμού του νανοϋλικού η διαδικασία κατασκευής του, τότε προκύπτει η κατηγοριοποίηση:

- ✓ Νανοϋλικά που κατασκευάζονται με μεθόδους αέριας φάσης (gas phase reaction or gas-phase synthesis methods). Μερικές μέθοδοι σύνθεσης αέριας φάσης (gas phase reaction) είναι: η τεχνική της πυρόλυσης φλόγας (flame pyrolysis), η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), η τεχνική της πυρόλυσης laser (laser pyrolysis), η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation), η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD), η τεχνική της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion), η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση (atomic or molecular condensation), διάφορες τεχνικές πλάσματος (plasma synthesis techniques), κτλ. [92, 99, 138] Ένα πλεονεκτήμα των διαδικασιών αέριας φάσης είναι η κατασκευή υλικών υψηλής καθαρότητας, ενώ ένα μειονέκτημα είναι η δυσκολία στην παραγωγή πολυσύνθετων υλικών. [138]
- ✓ Νανοϋλικά που κατασκευάζονται με μεθόδους υγρής φάσης (liquid phase reaction or liquid-phase synthesis methods) [139].
- ✓ Οι διαδικασίες σύνθεσης υγρής φάσης συνεπάγονται την εκτέλεση διάφορων υγρών χημικών διεργασιών [140], είναι σχετικά φθηνές, προσφέρουν καλύτερες αποδόσεις παραγωγής προϊόντων, καθώς και ευκολία στην κατεργασία επιφανειών [139]. Μερικές μέθοδοι σύνθεσης υγρής φάσης είναι: η τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing), η χρήση φορμών-περιγραμμάτων (use of templates), η υδροθερμική επεξεργασία (hydrothermal processing), η σύνθεση με μικροκύματα (microwave synthesis), η χημική συγκαταβύθιση (co-precipitation), η μέθοδος δύο φάσεων (microemulsion), κτλ. [141, 139]
- ✓ Νανοϋλικά που κατασκευάζονται με μεθόδους στερεάς κατάστασης ή μηχανικές διεργασίες/διαδικασίες (solid state methods or mechanical processes/

procedures) [142]. Οι μηχανικές μέθοδοι εφαρμόζονται κυρίως για την παραγωγή μεταλλικών και κεραμικών νανοϋλικών, καθώς και νανοϋλικών που βασίζονται στον άνθρακα [142,143]. Αυτές οι τεχνολογίες σύνθεσης υλικών παρέχουν πολύ υψηλό ρυθμό/βαθμό παραγωγής και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανική παραγωγή [142]. Μερικές μηχανικές διεργασίες/διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοϋλικών είναι: η τεχνική της μηχανικής ανάδευσης (mechanical milling), η άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση (severe plastic deformation), η μέθοδος της μηχανικής λείανσης (mechanical grinding), οι mechanical alloying τεχνικές, κτλ. [142].

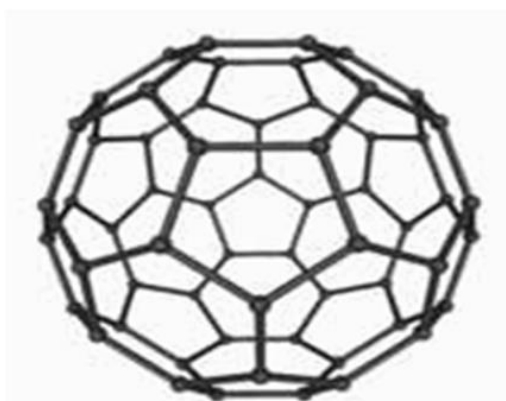
5.5.1 Νανοςωματίδια

Τα νανοςωματίδια συγκροτούνται από μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες άτομα ή μόρια, και μπορούν να έχουν ποικιλία στο μέγεθος και στη μορφολογία τους [106]. Το μέγεθος τους είναι περίπου 100nm, ενώ μπορεί να φτάσει ως και τα 500nm. Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους παρουσιάζουν νέες και βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες [83]. Μερικά είδη νανοςωματιδίων είναι ήδη διαθέσιμα εμπορικά με τη μορφή ξηρής σκόνης ή υγρών αιωρημάτων, και τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή περιβλημάτων, συστατικών ή συσκευών όπου μπορεί να διατηρείται η νανοδομή των αρχικών σωματιδίων. [92]

Άλλοι σημαντικοί τύποι νανοςωματιδίων που βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή είναι οι νανόσκονες μεταλλικών οξειδίων (όπως για παράδειγμα του πυριτίου, του τιτανίου, του αλουμινίου ή του σιδήρου), μίγματα ημιαγωγών υλικών (π.χ. τελουριούχο κάδμιο ή αρσενικούχο γάλλιο), μέταλλα (κυρίως πολύτιμα μέταλλα όπως ο άργυρος και ο χρυσός) και διάφορα κράματα. Τα φουλερένια (fullerenes) και τα δενδριμερή (dendrimers) είναι μόρια που κατατάσσονται και αυτά στα νανοϋλικά, και ειδικότερα στην κατηγορία των νανοςωματιδίων [92]

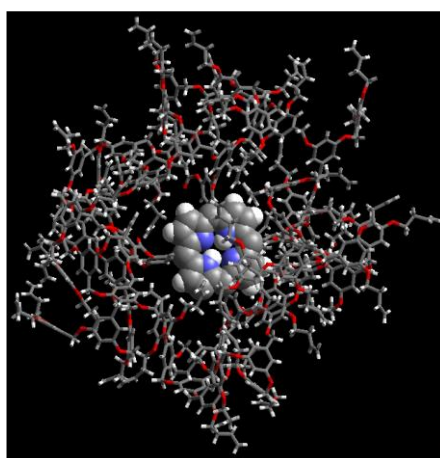
Τα φουλερένια (fullerenes) αποτελούν μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, και είναι η τρίτη πιο γνωστή μορφή καθαρού άνθρακα, μετά τον γραφίτη και τον αδάμαντα. Είναι κλειστές, κοίλες, αρωματικές ενώσεις που αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα (από 32 ως 600) κατανομημένων έτσι, ώστε να σχηματίζουν πενταγωνικές και εξαγωνικές έδρες. [144] Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι αυτό το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}) (Εικόνα 5.5.1-1) [145]. Το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό ή ελλειψοειδές [146], και η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.7 και 1.5 nm [145]. Τα φουλερένια αποτελούν νανοδομές με ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά εμφανίζοντας 3 είδη αξόνων συμμετρίας και 15 διαφορετικά επίπεδα συμμετρίας. Τα φουλερένια εντός των οποίων έχουν ενσωματωθεί άτομα ή μόρια ονομάζονται ενδοεδρικά (π.χ. μεταλλοφουλερένια στα οποία έχει ενσωματωθεί μέταλλο). [144] Τέλος, τα φουλερένια μπορούν να έχουν και

κυλινδρικό σχήμα σχηματίζοντας τους νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι όμως δεν ανήκουν στην κατηγορία των νανοσωματιδίων [146].



Εικόνα 5.10: Η δομή του φουλερενίου C₆₀.

Τα δενδριμερή (dendrimers) είναι μεγάλα και σύνθετα μακρομόρια, με διαστάσεις νανοκλίμακας και πολύ καλά καθορισμένες χημικές δομές [147,148]. Τα μόρια αυτά είναι επαναλαμβανόμενες διακλαδισμένες δομές με μια σφαιρική (συνήθως) τρισδιάστατη μορφολογία [149]. Τα δενδριμερή αποτελούνται από τρία κύρια συστατικά: τον κύριο πυρήνα, μια εσωτερική δενδριτική δομή (τις διακλαδώσεις) και μια εξωτερική επιφάνεια με λειτουργικές μονάδες (τις τερματικές μονάδες) [147,148]. Οι διάφοροι συνδυασμοί αυτών των συστατικών παράγουν προϊόντα διαφόρων σχημάτων και μεγεθών, με ενισχυμένους εσωτερικούς πυρήνες τα οποία είναι ιδανικά για εφαρμογές τόσο στις βιολογικές επιστήμες, όσο και στις επιστήμες υλικών [148]. Τα δενδριμερή χρησιμοποιούνται σεδιάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην φαρμακευτική/ιατρική που χρησιμοποιούνται ως “ειδικοί μεταφορείς φαρμάκων (drug carriers)”, δηλαδή ως ουσίες οι οποίες ενισχύουν τη συγκέντρωση ενός φαρμάκου στο σημείο του οργανισμού που αποτελεί τον στόχο δράσης του φαρμάκου, βελτιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητά του [150]



Εικόνα 5.11: Η μοριακή δομή του δενδρομερούς.

Στις μεθόδους/διεργασίες/τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσωματιδίων περιλαμβάνονται [83]:

- Η τεχνική της μηχανικής ανάδευσης (mechanical milling).
- Η μέθοδος της μηχανικής λείανσης (mechanical grinding).
- Οι mechanical alloying τεχνικές.
- Η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering).
- Η τεχνική της θερμικής εξαέρωσης (thermal evaporation).
- Η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση σε αδρανές αέριο (atomic or molecular, inert gas condensation) [142].
- Η διαδικασία της μοριακής αυτοδιάταξης (molecular self-assembly) [142].
- Η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation).
- Η τεχνική της πυρόλυσης φλόγας (flame pyrolysis).
- Η τεχνική της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion).
- Οι τεχνικές πλάσματος (plasma synthesis techniques). [83]

Κεφάλαιο 6^ο: Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) και Σεληνιούχο Κάδμιο (CdSe)

6.1 Το Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός τύπου II-VI με άμεσο ενεργειακό διάκενο ($E_g=3.37$ eV) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV).

Σαν ορυκτό συνήθως περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα μαγνησίου και άλλων στοιχείων και έχει είτε κίτρινο είτε κόκκινο χρώμα, ενώ εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού διακένου το καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου είναι άχρωμο. Μερικά από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του είναι το γεγονός ότι σαν υλικό είναι φιλικό προς το περιβάλλον, είναι βιοασφαλές και βιοσυμβατό, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιοϊατρικές εφαρμογές χωρίς επικάλυψη. Τις τελευταίες δεκαετίες η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην κατασκευή νανοδομών ZnO και στον συσχετισμό της μορφολογίας τους με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθος τους. Το ZnO είναι ευπροσάρμοστο λειτουργικό υλικό και μπορεί να έχει διάφορες μορφές ανάπτυξης όπως νανοτελείες, νανοράβδους, νανοήματα, νανοζώνες, νανοσωλήνες, νανογέφυρες, νανοτοιχία και νανοέλικες.

Το ZnO έχει τρεις δυνατές κρυσταλλικές δομές : την εξαγωνική δομή του βουρτσίτη (wurtzite), την κυβική δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και την κυβική δομή του ορυκτού άλατος (rock salt) [151] (Εικόνα 6.1). Σε συνθήκες περιβάλλοντος η σταθερά θερμοδυναμική φάση είναι αυτή του βουρτσίτη.

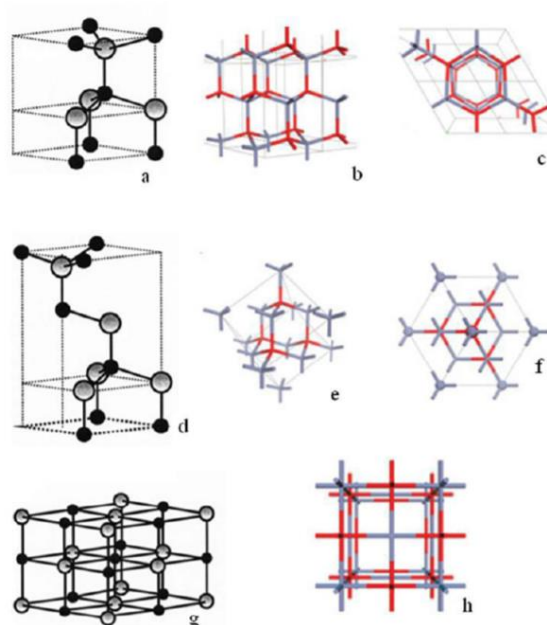
Το ZnO με δομή βουρτσίτη έχει εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας με πλεγματικές σταθερές $a=0.32495$ nm , $c=0.52069$ nm και εσωτερικό παράγοντα $u=0.382$ [152]. Στην ιδανική περίπτωση, στην οποία ο λόγος c/a ισούται με 1.6333 και ο εσωτερικός παράγοντας u ισούται με 0.375, η δομή του βουρτσίτη διαφέρει από τη δομή του σφαλερίτη μόνο στη σειρά με την οποία είναι τοποθετημένα τα άτομα A και B στην διεύθυνση [111] του μείγματος AB.

Όμως, όπως και στους περισσότερους κρυστάλλους με δομή βουρτσίτη, έτσι και με το οξείδιο του ψευδαργύρου ο λόγος c/a και ο u αποκλίνουν ελάχιστα από τις ιδανικές τιμές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα δύο ελαφρώς διαφορετικές γειτονικές αποστάσεις: τη μία με μήκος $R^{(2)}=uc$ και τις άλλες τρεις με μήκος $R^{(2)} = [\frac{a^2}{3} + (\frac{1}{2} - u)^2]^{\frac{1}{2}}$. Για την ιδανική δομή του βουρτσίτη ισχύει $R^{(1)} = R^{(2)}$.

Κάθε κατιόν ψευδαργύρου περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στις κορυφές ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετραέδρου και αντίστροφα, σε αντίθεση με τις άλλες κατηγορίες οξειδίων, όπου τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται συνήθως στις κορυφές οκταέδρου σε σχέση με τα άτομα του μετάλλου. Αυτή η τετραεδρική δομή προέρχεται κυρίως από την πολικού χαρακτήρα ομοιοπολικότητα των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου. Έτσι, η δομή του βουρτσίτη μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύνολο

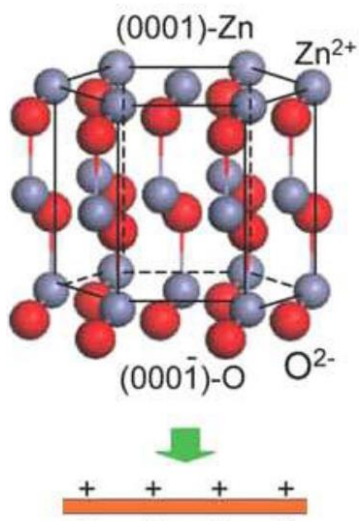
εναλλασσόμενων επιπέδων στον άξονα c που αποτελούνται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα O^{2-} και Zn^{2+} .

Αυτή η τετραεδρική διάταξη έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μη-κεντροσυμμετρικής δομής και συνεπώς πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες.



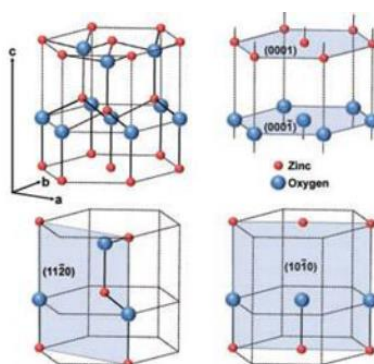
Εικόνα 6.1 : Αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών ZnO : a,b,c) βουρτσίτης, d,e,f) σφαλερίτης, g,h) ορυκτό άλας. Με γκρι σημειώνονται τα άτομα ψευδαργύρου ενώ τα άτομα του οξυγόνου με κόκκινο και μαύρο.

Το ZnO με δομή σφαλερίτη είναι μετασταθές και μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο με ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε κυβικά υποστρώματα, όπως τα ZnS και GaS/ZnS, απεικονίζοντας τοπολογική συμβατότητα για να ξεπεραστεί η ενδογενής τάση σχηματισμού της δομής του βουρτσίτη. Όπως και με άλλους II-VI ημιαγωγούς, το οξείδιο του ψευδαργύρου με δομή βουρτσίτη μπορεί να μετατραπεί και να πάρει τη δομή του ορυκτού άλατος σε σχετικά υψηλές πιέσεις. Αυτή η μετατροπή οφείλεται στην μείωση των πλεγματικών διαστάσεων.[1] Ωστόσο η δομή του ορυκτού άλατος δε μπορεί να σταθεροποιηθεί με επιταξιακή ανάπτυξη. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό του ZnO είναι οι πολικές επιφάνειες. Η περισσότερο κοινή επιφάνεια είναι η βασική επιφάνεια. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα παράγουν θετικά φορτισμένες (0001)-Zn και αρνητικά φορτισμένες (000 $\bar{1}$)-O επιφάνειες (Εικόνα 6.2) που τερματίζονται σε ένα επίπεδο κατιόντων ή ανιόντων.



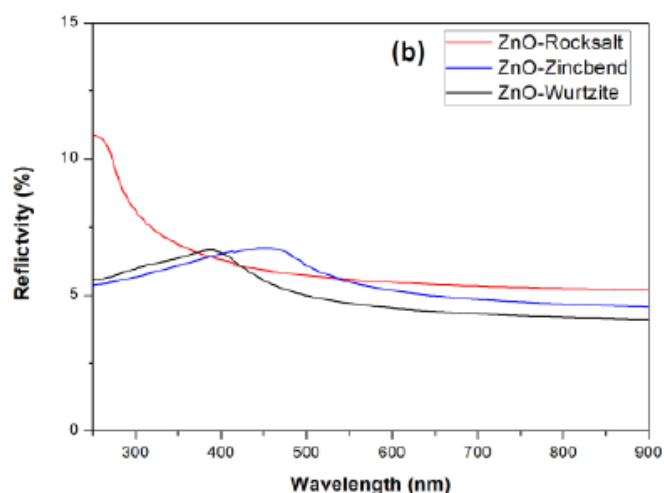
Εικόνα 6.2 : Η ασυμμετρία μεταξύ των δυο πολωμένων επιφανειών (0001) και (000 $\bar{1}$) ενός μονοκρυσταλλικού στρώματος ZnO που οδηγεί στη δημιουργία ενός διπολικού στρώματος.

Γενικά, οι πολικές επιφάνειες θα έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθείς λόγω της ανάπτυξης κάθετης στην επιφάνεια ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Αντιθέτως, πολλές παρατηρήσεις έχουν αποδείξει ότι και οι πολικές επιφάνειες παρουσιάζουν σταθερότητα η οποία έχει προκύψει από μηχανισμούς που ακόμη δεν έχουν εξακριβωθεί, αλλά πάντως στοχεύουν στη μείωση της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου. Πιθανοί μηχανισμοί είναι γεωμετρικές αναδιατάξεις, δεσμοί μεταλλικού χαρακτήρα, δημιουργία επιφανειακών ατελειών (όπως κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου) ή απορρόφηση φορτισμένων σωματιδίων, όπως OH $^-$; ή H $^+$. Οι επιφάνειες (10 $\bar{1}0$) και (11 $\bar{2}0$) που είναι παράλληλες στον c άξονα είναι μη πολικές, επειδή περιέχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων οξυγόνου και ψευδαργύρου και είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερές σε σχέση με τα μετασταθή πολικά επίπεδα.[153]

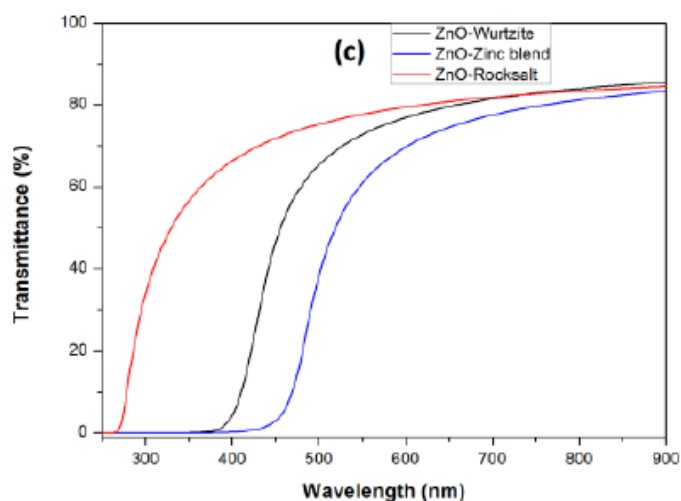


Εικόνα 6.3 : Σταθερές επιφάνειες του ZnO α) η πολική επιφάνεια Zn-(0001) β) η πολική επιφάνεια O-(000 $\bar{1}$), γ) η μη πολική επιφάνεια (00 $\bar{1}0$), δ) η μη πολική επιφάνεια (11 $\bar{2}0$) .

Οι οπτικές, οι ανακλαστικές και διαθλαστικές ιδιότητες του ZnO ως προς την ηλιακή ακτινοβολία φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα (Σχήματα 6.1 και 6.2). Η ανακλαστικότητα του σφαλερίτη και του βουρτσίτη αυξάνεται από το 5% έως 7% στο υπεριώδες, ενώ στη συνέχεια μειώνεται και πάλι στο 5% από το ορατό στο υπέρυθρο. Η διαπερατότητα και για τις τρεις δομές ανέρχεται στο 85% της ηλιακής ακτινοβολίας. Η μόνη διαφορά εγκείται στο μήκος κύματος από το οποίο η κάθε δομή αρχίζει να απορροφά. Για το βουρτσίτη το αντίστοιχο μήκος κύματος είναι περίπου στα 370 nm.[18]



Σχήμα 1.1: Ανακλαστικότητα των τριών κρυσταλλικών δομών του ZnO [18]



Σχήμα 6.2: Διαπερατότητα των τριών κρυσταλλικών δομών του ZnO [18]

6.2 Τυπικές Δομές Ανάπτυξης του ZnO

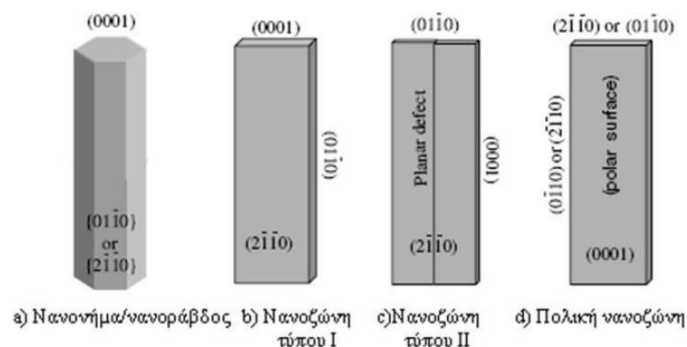
Δομικά, το ZnO έχει τρεις τύπους διευθύνσεων γρήγορης ανάπτυξης:

$$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle (\pm[2\bar{1}\bar{1}0], \pm[\bar{1}2\bar{1}0], \pm[\bar{1}\bar{1}20]),$$

$$\langle 01\bar{1}0 \rangle (\pm[01\bar{1}0], \pm[10\bar{1}0], \pm[1\bar{1}00])$$

$$\pm[0001]$$

Μαζί με τις πολικές επιφάνειες, εξαιτίας των ατομικών περιορισμών, το ZnO παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα νέων δομών που μπορούν να αναπτυχθούν ρυθμίζοντας τον ρυθμό ανάπτυξης στις παραπάνω διευθύνσεις. [153] Ένας από τους παράγοντες που καθορίζει τη μορφολογία είναι οι σχετικές ενεργότητες των επιφανειών διαφόρων επιπέδων ανάπτυξης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Μακροσκοπικά, ένας κρύσταλλος έχει διαφορετικές κινητικές παραμέτρους στα διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες ανάπτυξης. Έτσι, μετά από μια αρχική περίοδο πυρηνογένεσης και επώασης, ένας κρυσταλλίτης θα αναπτυχθεί σε ένα τρισδιάστατο αντικείμενο με καλά καθορισμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα χαμηλών δεικτών. Στην Εικόνα 6.4 φαίνονται μερικές τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών του ZnO. Αυτές οι δομές τείνουν να μεγιστοποιήσουν τις περιοχές των $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ και $\{01\bar{1}0\}$ επιπέδων εξαιτίας της χαμηλότερης ενέργειας. Στη μορφολογία που φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 6.4 κυριαρχούν οι πολικές επιφάνειες, οι οποίες μπορούν να αναπτυχθούν εισάγοντας ατέλειες στο επίπεδο, παράλληλα στις πολικές επιφάνειες. Περιστασιακά παρατηρούνται ατέλειες και διδυμίες παράλληλα στο (0001) επίπεδο, ενώ διαταραχές παρατηρούνται σπάνια.



Εικόνα 6.4 : Τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα.

6.3 Ιδιότητες του ZnO με Δομή Βουρτσίτη

6.3.1 Η Ενδογενής Αγωγιμότητα του ZnO

Το ZnO χωρίς προσμίξεις (undoped) παρουσιάζει αγωγιμότητα τύπου n με άμεσο ενεργειακό διάκενο (3,437 eV στους 2K και 3,37 eV στους 300 °K). Η προέλευση της αγωγιμότητας αυτής έχει γίνει αντικείμενο διαφωνιών σε παγκόσμιο ερευνητικό επίπεδο. Γενικά, έχει αποδοθεί στην ύπαρξη ενδοπλεγματού Zn (Zn interstitials, Zn_i), στις κενές θέσεις O (oxygen vacancies) ή στην ενδοπλεγματού παρουσία υδρογόνου. Γεγονός είναι ότι οι καταστάσεις που οδηγούν στην ενδογενή αγωγιμότητα βρίσκονται 0,01-0,05 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Αυτό είναι όμως το αποτέλεσμα συνολικής αντιστάθμισης πολλών παραγόντων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. Κάποιος άλλος λόγος επίσης, μπορεί να είναι οι ανεπιθύμητες προσμίξεις σε ενδοπλεγματού θέσεις, ενώ η δυσκολία παρασκευής p-τύπου ZnO φαίνεται να οφείλεται σε πολλούς συνδεδεμένους μεταξύ τους λόγους. Μια πιθανή αιτία είναι η αντιστάθμιση των εισαγόμενων καταστάσεων των αποδεκτών από βαθιές καταστάσεις αποδεκτών (deep level traps) που εισάγουν οι εγγενείς ατέλειες (κενές πλεγματού θέσεις) ή προσμίξεις σε ενδοπλεγματού θέσεις. Επίσης, έντονα φαινόμενα χαλάρωσης του πλέγματος οδηγούν την ενέργεια των αποδεκτών βαθιά στο ενεργειακό διάκενο και βοηθούν στη δημιουργία κενών πλεγματού θέσεων O που δρουν ως δότες [154].

6.3.2 Φωταύγεια

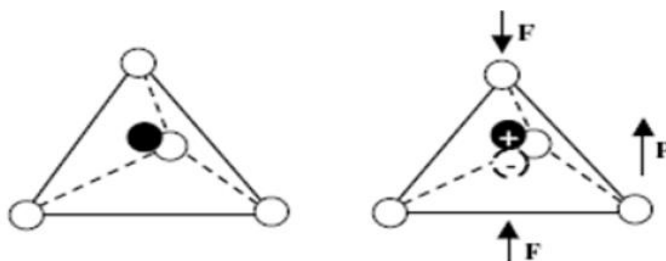
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το ZnO παρουσιάζει ενεργειακό διάκενο στα 3.37eV σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ενέργεια εξιτονίου 60meV. Η ισχυρή ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου σε συνδυασμό με την θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου (26meV) μπορούν να εξασφαλίσουν μία επαρκή εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από χαμηλή ενέργεια εξιτονίου. [153] Σαν αποτέλεσμα, το ZnO αναγνωρίζεται σαν ένα πολλά υποσχόμενο φωτονικό υλικό στην περιοχή ιώδους – υπεριώδους.

6.3.3 Πιεζοηλεκτρισμός σε Πολικές ζώνες

Ο Πιεζοηλεκτρισμός οφείλεται στην ατομικής κλίμακας πόλωση. Ένα θετικά φορτισμένο άτομο περιβάλλεται τετραεδρικά από ανιόντα (Εικόνα 6.5). Το κέντρο

βάρους του αρνητικού φορτίου είναι στο κέντρο του τετραέδρου αυτού. Εφαρμόζοντας πίεση στον κρύσταλλο κατά μήκος της διαγωνίου του τετραέδρου εμφανίζεται μία μετατόπιση του κέντρου βάρους του αρνητικού φορτίου, το οποίο δεν θα συμπίπτει πια με αυτό του θετικού φορτίου δημιουργώντας έτσι ένα δίπολο. Αν όλα τα τετράεδρα στον κρύσταλλο έχουν τον ίδιο προσανατολισμό ή κάποιον άλλο αμοιβαίο προσανατολισμό που δεν ακυρώνει όμως τα δίπολα, ο κρύσταλλος θα είναι ένα μακροσκοπικό δίπολο.

Οι δύο αντίθετες έδρες του κρυστάλλου θα έχουν αντίθετα φορτία. Ο πιεζοηλεκτρισμός αναφέρεται στο αντίθετο φαινόμενο κατά το οποίο κάποια μηχανική τάση ή επιμήκυνση εμφανίζεται, όταν στον κρύσταλλο εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση. Πιεζοηλεκτρικοί μπορεί να είναι μόνο μη κεντρικά συμμετρικοί κρύσταλλοι. Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί να μετατρέψει μία μηχανική τάση σε ηλεκτρικό σήμα και το αντίθετο.[153]



Εικόνα 6.5 : Πιεζοηλεκτρισμός σε ένα τετραεδρικό πλέγμα ανιόντων – κατιόντων

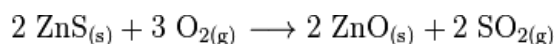
Στον πίνακα 6.1 παραθέτονται μερικές από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες του ZnO.

Ιδιότητα	Τιμή
Πλεγματικές σταθερές στους 300 K	
a_0	0.324 95 nm
c_0	0.520 69 nm
c_0 / a_0	1.602 (για ιδανική εξαγωνική δομή 1.633)
u	0.345
Πυκνότητα	5.606 gr cm ⁻³
Σταθερή φάση στους 300 K	Βουρτσιτής
Μήκος δεσμού	1.977 μm
Σημείο τήξης	1975 °C
Θερμική αγωγιμότητα	0.6, 1-1.2
Γραμμικός συντελεστής διαστολής (/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.9×10^{-6}
Στατική διηλεκτρική σταθερά	8.656
Συντελεστής διάθλασης	2.008, 2.029
Ενεργειακό χάσμα	3.37 eV, άμεσο
Ενδογενής συγκέντρωση φορτίου	<106 cm ⁻³
Τάση εκκένωσης (10 ⁶ V cm ⁻¹)	5.0
Ταχύτητα κορεσμού (10 ⁷ cm s ⁻¹)	3.0
Ενέργεια δεσμού εξιτονίου	60 meV
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου	0.24 m_e
Ενεργός μάζα οπής	0.59 m_e
Σκληρότητα Knoop	0.5 N/cm ²
Ελάχιστη πίεση στο σημείο τήξης	7.82 atm
Θερμοχωρητικότητα	9.6 cal/mol K
Θερμότητα κρυστάλλωσης	62 KJ/mol
Μέτρο του Young (bulk ZnO)	111 .2 ± 4.7 GPa

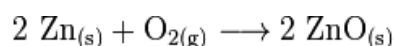
Πίνακας 6.1 : Βασικές ιδιότητες ZnO

6.4 Μέθοδοι Παρασκευής του ZnO

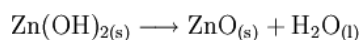
Το Οξείδιο του Ψευδαργύρου παράγεται με οξείδωση Μεταλλικού Ψευδαργύρου σε υψηλές θερμοκρασίες. Υφίστανται μεταξύ άλλων δύο κύριες μέθοδοι, η άμεση και η έμμεση. Κατά την έμμεση μέθοδο, κοιτάσματα ψευδαργύρου ή συγκεντρώσεις εψημένων σουλφιδίων αναμιγνύονται με άνθρακα. Σε κατάλληλο φούρνο, ο ψευδάργυρος μεταπίπτει σε μεταλλικό ψευδάργυρο και ατμούς ψευδαργύρου. Οι ατμοί αντιδρούν με οξυγόνο προς παραγωγή ZnO [155]:



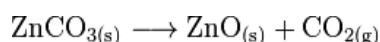
Κατά την άμεση μέθοδο, μεταλλικός ψευδάργυρος ατμοποιείται σε κατάλληλα δοχεία. Οι ατμοί αντιδρούν με το οξυγόνο το οποίο βρίσκεται στον αέρα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ZnO. Ως εκ τούτου λαμβάνεται οξείδιο σε λεπτομερή καλοσχηματισμένη μορφή:



Μπορεί επίσης να παρασκευαστεί ZnO μέσω πυρόλυσης του υδροξειδίου του Zn, ανθρακικού Zn ή νιτρίδιου του Zn. Σε υψηλές θερμοκρασίες λοιπόν το υδροξείδιο του Zn δίνει ZnO και νερό:



Μέσω πυρόλυσης του ανθρακικού σε υψηλές θερμοκρασίες:



Μέθοδοι σύνθεσης [156]:

- ✚ Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD): Vapor Phase Transport (VPT)
- ✚ Υδροθερμική σύνθεση
- ✚ Chemical Vapor Deposition (CVD)
- ✚ Ανάπτυξη από διάλυμα
- ✚ Atomic layer deposition
- ✚ Pulsed Laser Deposition
- ✚ Vapor phase electrodeposition
- ✚ Sputtering
- ✚ Sol – gel
- ✚ Spray pyrolysis

6.5 Εφαρμογές και Χρήσεις του ZnO

Τα υμένια ZnO εμφανίζουν μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον, κυρίως λόγω των σημαντικών εφαρμογών τους, π.χ. σε θερμοηλεκτρικές συσκευές, διαφανή ηλεκτρόδια, ηλεκτρόδια απόκλισης δέσμης laser, επιφάνειες με εκλεκτικές ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Καθώς, εμφανίζουν μία σχετικά καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε φωτοανιχνευτές. Επιπρόσθετα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές ηλεκτροφωταύγειας, laser υπεριώδους, οθόνες φωσφορισμού και οπτικούς κυματοδηγούς λόγω των καλών οπτικών τους ιδιοτήτων [157].

Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα του ZnO είναι η χημική του σταθερότητα που εμφανίζει παρουσία πλάσματος υδρογόνου, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για χρήση σε ηλιακά στοιχεία. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου είναι διαφανές στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Επίσης το ZnO με πρόσμιξη Al

χρησιμοποιείται ως διαφανές αγώγιμο οξείδιο (transparent conductive oxide-TCO) και τα στοιχεία Zn και Al είναι πολύ πιο φθηνά και λιγότερο δηλητηριώδη από το γενικώς χρησιμοποιούμενο ITO [158].

Μία ακόμη εφαρμογή των υμενίων ZnO είναι η χρήση τους ως εμπρόσθια επαφή σε φ/β στοιχεία αποφεύγοντας έτσι τη σκιά που δημιουργείται από τις μεταλλικές επιφάνειες είτε σα φίλτρο απορρόφησης της UV ακτινοβολίας [159]. Το ZnO χρησιμοποιείται επίσης ως εμποδιστής της υπεριώδους ακτινοβολίας στα αντηλιακά και ως πρόσθετο σε τρόφιμα

Το ZnO:Al χρησιμοποιείται στην παραγωγή παραθύρων για την εξοικονόμηση ενέργειας (energy-saving windows) και την προστασία από τη θερμότητα (heat protecting windows). Μία επιστροφή με υλικό TCO σε γυαλί επιτρέπει το ορατό μέρος της ακτινοβολίας, αλλά είτε ανακλά το υπέρυθρο στο δωμάτιο (εξοικονόμηση ενέργειας), είτε δεν αφήνει την υπέρυθρη ακτινοβολία στο δωμάτιο (προστασία από τη θερμότητα) ανάλογα με την πλευρά του παραθύρου που έχει την επιστροφή του υλικού TCO [158].

Οι μοναδικές πιεζοηλεκτρικές και πιεζοοπτικές ιδιότητες των υμενίων ZnO, τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογή σε συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και οπτικές ίνες. Επιπρόσθετα, έχουν δυνατότητα εφαρμογής σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, όπως οθόνες υγρών κρυστάλλων (εμπρόσθια επαφή), αισθητήρες αερίων, υπερηχητικοί ταλαντωτές, φωτοπροστατευτικά υμένια.

Από τη χρήση νανοδομών ZnO στα laser έχουν προκύψει πολύ ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά εκπομπής φθορισμού. Ο βασικός λόγος για τον οποίο τα λεπτά υμένια ZnO βρίσκουν τόσο ευρεία εφαρμογή, είναι η πολική φύση της κρυσταλλικής δομής τους [159, 157]. Εκτός αυτού πολύ σημαντική είναι και η χρήση του ZnO στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής και των διόδων [160]. Καθώς η επιφανειακή αγωγιμότητα του ZnO επηρεάζεται από την παρουσία διάφορων αερίων, χρησιμοποιείται σε αισθητήρες αερίων. Σε μορφή νανοράβδων έχει την ικανότητα ενίσχυσης ενός ηλεκτρικού πεδίου κι έτσι χρησιμοποιείται σε εκπομπές πεδίου (field emitters). Επίσης διαθέτει ιδιότητες που το καθιστούν χρήσιμο και σε φωτοανιχνευτές υπεριώδους και ορατού φωτός. Επιπλέον διαφανή τρανζίστορ λεπτών υμενίων (transparent thin-film transistors, TTFT) μπορούν να παραχθούν με το ZnO. Ως τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field-effect transistors, FET) ίσως να μην είναι απαραίτητη καν η χρήση διόδων p-n. Μελλοντικό σχέδιο είναι η χρήση τέτοιων διαφανών κυκλωμάτων στο εμπρόσθιο μέρος οθονών [158].

Μία άλλη σημαντική εφαρμογή των υμενίων ZnO είναι η χρήση τους ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη υμενίων GaN. Οι πλεγματικές σταθερές του ZnO ισούνται περίπου με εκείνες του GaN και επιπρόσθετα χαρακτηρίζονται από την ίδια κρυσταλλική δομή [159].

Πρόσφατα το ZnO έχει τύχει ιδιαίτερης προσοχής, καθώς θεωρείται ότι μπορεί να βρει εφαρμογή σε διόδους εκπομπής υπεριώδους και κυανού φωτός, κάτι το οποίο οφείλεται στο ευρύ ενεργειακό του διάκενο και τη μεγαλύτερη ενέργεια διέγερσης.

Εκτός όμως από τα παραπάνω, τα υμένια ZnO βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτροστατικούς μετατροπείς, ενώ έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως στερεά

λιπαντικά σε τουρμπίνες μηχανών και ηλεκτροχρωμικές συσκευές. Όταν περιέχουν προσμίξεις Pt ή Pd χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες ανάφλεξης [161]. Ακόμη νανοσωματίδια ZnO οδηγούν στην ανάπτυξη βελτιωμένων χρωμάτων και επιχρισμάτων, δεδομένου ότι προσδίδουν βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στα υλικά.

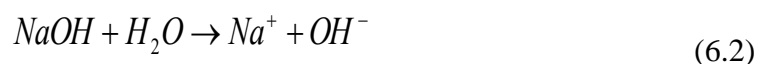
Τέλος, το ZnO είναι ο καταλληλότερος υποψήφιος για διαστημικές εφαρμογές δεδομένου ότι παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στην ακτινοβολία (MeV ακτινοβολία πρωτονίων) [162].

6.6 Μηχανισμός Σχηματισμού Κρυστάλλων ZnO

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

Με βάση την εξίσωση υπολογισμού της ενέργειας σταθεροποίησης των συμπλόκων με συνδέσεις OH (ligand), το κατιόν που βρίσκεται με τη μορφή ενός συμπλόκου είναι πιο σταθερό από ένα απλό κατιόν. Συνεπώς, η μονάδα ανάπτυξης των πυρήνων είναι το σύμπλοκο που σχηματίζεται από την έλξη του κατιόντος και των ιόντων OH⁻, των οποίων οι αριθμοί συντονισμού είναι ίσοι με τον αριθμό συντονισμού του κατιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα που θα σχηματιστεί. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO, ο αριθμός συντονισμού του ιόντος Zn²⁺ είναι 4. Συνεπώς, ο πυρήνας του κρυστάλλου είναι το σύμπλοκο Zn(OH)₄²⁻. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο μηχανισμός σχηματισμού των πυρήνων των κρυστάλλων ZnO, για το σύστημα ZnCl₂/NaOH υπό υδροθερμικές συνθήκες είναι ο ακόλουθος [163] :

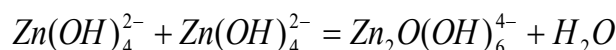
1) Δημιουργία ιόντων στο διάλυμα "Z"

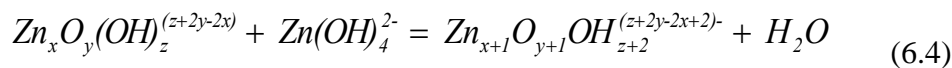


2) Σχηματισμός της μονάδας ανάπτυξης



3) Σχηματισμός των πυρήνων μέσω της αντίδρασης oxolation





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

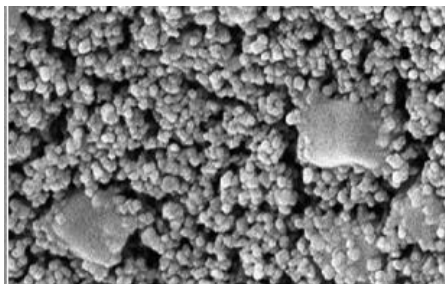
Βάσει του ανωτέρω μηχανισμού σχηματισμού των κρυστάλλων ZnO εξάγονται κάποια συμπεράσματα:

- Από την αντίδραση 6.4 διακρίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού του πυρήνα ZnO είναι ανάλογος της συγκέντρωσης, στο διάλυμα, της μονάδας ανάπτυξης $Zn(OH)_4^{2-}$.
- Από την αντίδραση 6.3 διακρίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού της μονάδας ανάπτυξης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης, στο διάλυμα, των ιόντων Zn^{2+} και OH^- .
- Η συγκέντρωση του ιόντος Zn^{2+} , κατά την πυρήνωση, είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή του ιόντος OH^- .

Επομένως, ο ρυθμός πυρήνωσης κατά τη διαδικασία σχηματισμού των κρυστάλλων ZnO εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση του ιόντος OH^- στο διάλυμα [163].

6.7 Νανοδομές ZnO

6.7.1 Νανοσωματίδια (nanoparticles)



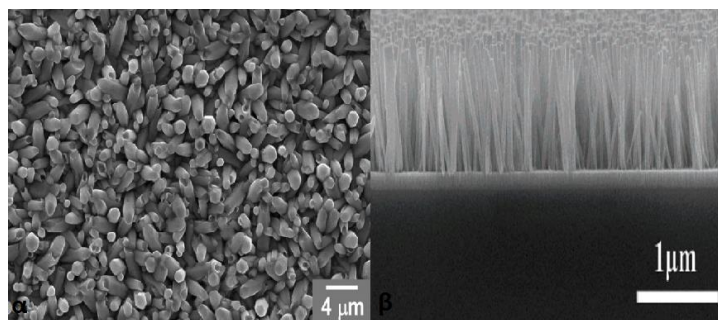
Εικόνα 6.6: Εικόνα TEM από ZnO nanoparticles

Τα νανοσωματίδια είναι η απλούστερη μορφολογικά δομή των ZnO νανοσωματιδίων με πολλούς τρόπους παρασκευής, όπως για παράδειγμα με τη μέθοδο sol-gel [164, 165], με τη μέθοδο του αντίστροφου μικκυλίου [166].

Το φάσμα εφαρμογών των νανοσωματιδίων ZnO είναι ευρύ και εκτείνεται σε αρκετούς τομείς ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες των ανιχνευτών. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως επικαλύψεις σε ξυλώδεις πολυμερικές επιφάνειες για τη μείωση της φωτοαποικοδόμησης των επιφανειών η οποία προκύπτει από τη χημική διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών όταν αυτές εκτίθενται σε UV ακτινοβολία [167, 168], ως αισθητήρες ατμών και διαφόρων αερίων [169], στη βιοιατρική [170], για το προσδιορισμό ατελειών σε ημιαγωγούς και στη δοσιμετρία της ακτινοβολίας.

6.7.2 Νανοράβδοι (nanorods)

Οι νανοράβδοι παράγονται συνήθως με υδροθερμική – ηλεκτροχημική εναπόθεση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (70-80°C). Με ρύθμιση διαφόρων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, το δυναμικό του ρεύματος και η συγκέντρωση των πρόδρομων ουσιών, μπορούν να ελεγχθούν παράμετροι όπως ο ρυθμός ανάπτυξης των σχηματιζόμενων δομών. Το μέγεθος των δομών που προκύπτει, κυμαίνεται μεταξύ 100nm και μερικών μm [171]. Εναλλακτικά μπορούν να αναπτυχθούν με τη μέθοδο MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Phase Deposition) [172].



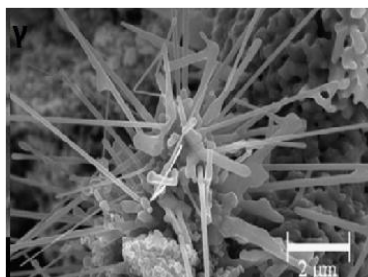
Εικόνα 6.7: Σαρώσεις SEM από ZnO nanorods.

Η σημαντικότερη ίσως εφαρμογή των νανοράβδων ZnO μπορεί να εντοπιστεί στο πεδίο της βιοϊατρικής, καθώς χρησιμοποιούνται για ανιχνευτές πρωτεϊνών, DNA, μικροβίων και καρκινικών κυττάρων. Το μέγεθός τους (διάμετρος και μήκος) ποικίλει ανάλογα με την εφαρμογή από μερικά νανόμετρα μέχρι λίγα μικρόμετρα. Οι βασικές ιδιότητες του ZnO που επιτρέπουν την ανίχνευση των παραπάνω είναι ο φθορισμός, η φωταύγεια, οι ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες και φυσικά η βιοσυμβατότητα και η μη τοξικότητα. Στο παράρτημα παρατίθεται πίνακας με διάφορες νανοδομές του οξειδίου του ψευδαργύρου και τις διάφορες εφαρμογές τους στη βιοϊατρική [170].

Πέρα από το στενό πεδίο των βιοϊατρικών εφαρμογών, οι νανοράβδοι ZnO, λόγω της ισχυρής τους φωτοφωταύγειας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορούν να βρουν εφαρμογές σε συσκευές εκπομπής πεδίου, στη μικροσκοπία κοντινού πεδίου και στη UV οπτοηλεκτρονική [172].

6.7.3 Νανοςύρματα (nanowires)

Τα nanowires μπορούν να παραχθούν με τη τεχνική της θερμικής ατμοποίησης, επάνω σε μη καταλυτικά πυριτικά υποστρώματα [173], ή με οξειδωτική αντίδραση (θέρμανση σκόνης ZnO και ανάμιξη με σκόνη Au και συμπίεση σε κυλινδρικό σχήμα στους 600°C για 24h) [174].



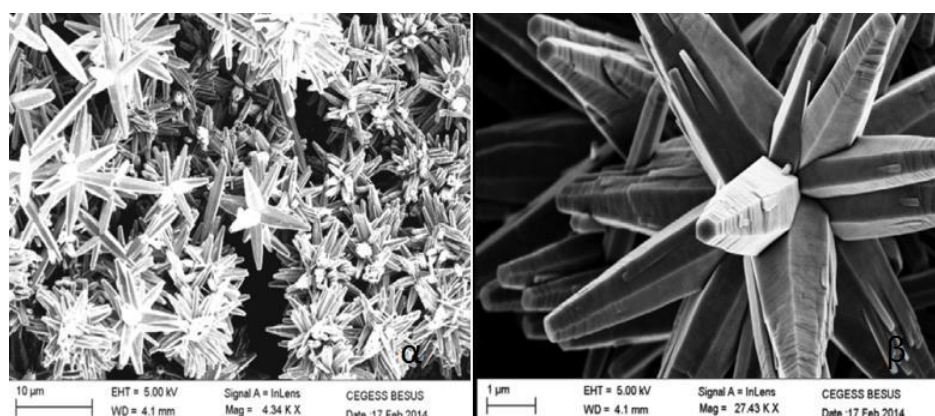
Εικόνα 6.8:Εικόνες SEM ZnOnanowires.

Τα νανοςύρματα βρίσκουν εφαρμογή στο πεδίο της βιοϊατρικής και ως αισθητήρες ανίχνευσης αερίων όπως αιθανόλη και μονοξείδιο του άνθρακα. Μάλιστα,

όταν το ZnO αναμειχθεί με άλλα αντιδραστήρια όπως ο χρυσός, ο χρόνος απόκρισης των αισθητήρων μειώνεται σημαντικά [174]. Τα νανοσύρματα ZnO είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για ενεργειακή συγκομιδή (νανογεννήτριες, ηλιακά κελιά κ.α.) καθώς οι πιεζοηλεκτρικές τους ιδιότητες και οι ιδιότητες ημιαγωγού είναι σημαντικές και απαραίτητες. Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι απαραίτητο για να δημιουργηθεί ηλεκτρικό δυναμικό ιονισμένων φορτίων από την ελαστική παραμόρφωση και η ημιαγώγιμη ιδιότητα είναι απαραίτητη για διαχωρισμό και διατήρηση των φορτίων και κατόπιν απελευθέρωση του δυναμικού δια μέσου του διορθωτικού φράγματος Schottky στη διεπιφάνεια μετάλλου – ZnO, που σε τέτοιες διεργασίες λειτουργεί ως διακόπτης [175].

6.7.4 Νανολουλούδια (nanoflowers)

Τα νανολουλούδια μπορούν να παρασκευαστούν με αρκετούς τρόπου αναλόγως με το εργαστήριο που διεξάγει την έρευνα και τις απαιτούμενες διαστάσεις. Ένας από τους τρόπους παρασκευής είναι το Chemical Bath Deposition (CBD), που με ρυθμιζόμενα τη θερμοκρασία και το pH μπορούν να παραληφθούν νανοδομές διαφορετικής μορφολογίας[176]. Παρόλο που τα νανολουλούδια αποτελούνται από νανοράβδους, ο τελικός σχηματισμός είναι της τάξης των λίγων μικρών. Νανολουλούδια, μπορούν επίσης να παρασκευαστούν με υδροθερμικές μεθόδους [177]. Άλλη μια μέθοδος παραγωγής νανολουλουδιών, καθώς και άλλων νανοδομών, είναι η μέθοδος του spin coating. Και σε αυτή την περίπτωση η ολική δομή που σχηματίζεται είναι της τάξης των μερικών μικρών αποτελούμενη από νανοράβδους εκατοντάδων νανομέτρων [178].



Εικόνα 6.8:Εικόνες FESEM εικόνα από ZnO νανολουλούδια σε διαφορετική κλίμακα

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα νανολουλούδια επιδεικνύουν εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ως προς την προστασία ενάντια στη φωτοαποικοδόμηση αρκετών πολυμερών [178]. Η ιδιότητά τους αυτή αποδίδεται στην ειδική δομή τους η οποία είναι αρκετά πορώδης και με αρκετές επιφανειακές ατέλειες και επιτρέπει τη χρήση τους σε διάφορους τομείς όπως η βιοϊατρική, η οπτοηλεκτρονική, αλλά και σαν

επικαλυπτικό στρώμα για διάφορες πολυμερικές επιφάνειες, ώστε να αποκτήσουν ανθεκτικότητα στη UV ακτινοβολία.

Άλλη εφαρμογή των νανολουλουδιών βρίσκεται σε αισθητήρες ατμών ΒΤΧ (Βενζόλιο, Τολουόλιο, Χυλόλιο) και λοιπόν πτητικών οργανικών καρκινογόνων ουσιών [177]. Ο βέλτιστος συνδυασμός χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (200 °C) και μικρού χρόνου απόκρισης τα καθιστούν ιδανικό υποψήφιο ανάμεσα στους ημιαγωγούς. Η ιδιότητα της πολύ μεγάλης επιφάνειας ως προς τον όγκο και της ύπαρξης επαρκών σημείων απορρόφησης (τα οποία οφείλονται και στην ύπαρξη αρκετών γεωμετρικών ατελειών) τα καθιστούν πολλά υποσχόμενα για αισθητήρες επικίνδυνων αερίων.

6.8 Κάδμιο

Το Κάδμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cd και ατομικό αριθμό 48. Το μέταλλο αυτό είναι χημικά παρόμοιο με τα δύο άλλα μέταλλα της ομάδας 12 του περιοδικού πίνακα, τον Ψευδάργυρο και Υδράργυρο. Το κάδμιο είναι ένα στοιχείο σχετικά άφθονο σε ποσότητα. Ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Friedrich Stromeyer ως μια πρόσμιξη του ψευδαργύρου, αλλά χρησιμοποιήθηκε σπάνια έως το 1940. Στις αρχές του 1990, το κάδμιο χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα προϊόντα και βιομηχανικές διαδικασίες.

Εμφανίζεται ως δευτερεύον συστατικό στα περισσότερα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και ως εκ τούτου είναι ένα υποπροϊόν της παραγωγής ψευδαργύρου. Για μεγάλο χρονικό διάστημα χρησιμοποιήθηκε ως προστατευτική ουσία στην επιφάνεια του χάλυβα ενισχύοντας τον αντιδιαβρωτικά. Με εξαίρεση τη χρήση του σε μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου και σε ηλιακούς συλλέκτες Τελλουριούχου Καδμίου, η χρήση του Καδμίου τείνει να μειώνεται σε όλες τις άλλες εφαρμογές. Η μείωση αυτή οφείλεται στην υψηλή τοξικότητα του καδμίου, η οποία προκαλεί περιβαλλοντικές ανησυχίες καθώς και σε θέματα υγείας, αφού είναι υπεύθυνο για την δημιουργία καρκινογενέσεων. Ακολουθούν ορισμένες από τις εφαρμογές του [179]:

- Μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου (Ni-Cd): Το Υπεροξείδιο του Καδμίου χρησιμοποιείται ως ένα από τα κύρια συστατικά στις μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου οι οποίες έχουν πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών στους σιδηροδρόμους, στην βιομηχανία αεροσκαφών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περίπτωση ανάγκης. Σε καταναλωτικές εφαρμογές η χρήση του βρίσκεται στα κινητά τηλέφωνα, στους φορητούς υπολογιστές ακόμη και σε παιχνίδια. Οι μπαταρίες Ni-Cd είναι οικονομικές για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή πυκνότητα ενέργειας και έχουν υψηλό κύκλο ζωής και εξαιρετική απόδοση τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις άλλες μπαταρίες.
- Χρωστικές ουσίες: Θειούχο και Σεληνιούχο Κάδμιο χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε πλαστικά, κεραμικά, γυαλιά. Είναι γνωστά για την ικανότητα

τους να αντέχουν σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση χωρίς να ξεθωριάζουν ή να παραμορφώνονται και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου η μακρόχρονη και μηχανική καταπόνηση είναι απαραίτητη.

- Επιστρώσεις Καδμίου: Επιστρώσεις Καδμίου χρησιμοποιούνται σε ατσάλι, Αλουμίνιο και σε άλλους μη σιδηρούχους μεταλλικούς συνδέσμους για την προστασία των υλικών από την διάβρωση κυρίως από τα άλατα και τα αλκαλικά διαλύματα. Εφαρμογές τους σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές όπου απαιτείται αντιδιαβρωτική προστασία.
- Κράματα Καδμίου και Χρήσεις δευτερεύουσας σημασίας: Τα κράματα Καδμίου περιλαμβάνουν (α) κράματα με ηλεκτρική αγωγιμότητα, (β) κράματα με θερμική αγωγιμότητα (γ) κράματα επαφής σε ηλεκτρικές συσκευές. Άλλες εφαρμογές μικρότερης κλίμακας περιλαμβάνουν τελλουριούχο κάδμιο και θειούχο κάδμιο στα ηλιακά κύτταρα, καθώς και άλλες ημιαγώγιμες ενώσεις Καδμίου σε ποικιλία ηλεκτρονικών εφαρμογών.



Εικόνα 6.7: Κάδμιο

6.9 Σελήνιο

Το Σελήνιο είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 34, συμβολίζεται ως **Se** με ατομική μάζα 78.96 g/mol. Ανήκει στην περίοδο 4 και στην ομάδα VIA (ομάδα 16 με την σύγχρονη ονομασία) του περιοδικού πίνακα που σημαίνει ότι οι εσωτερικές του στιβάδες είναι συμπληρωμένες (κύρια ομάδα). Έχει ιδιότητες τόσο μετάλλων όσο και αμέταλλων και είναι ταξινομημένο ως μεταλλοειδές. Οι πολλές εμπορικές χρήσεις του εξαρτώνται από την ασυνήθιστη συμπεριφορά του να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, όταν ακτινοβολείται με φως.

Χρησιμοποιείται ευρέως στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτόμετρα, στα φωτοτυπικά μηχανήματα και σε άλλα ηλεκτρικά συστήματα. Ακόμη θειούχες ενώσεις Σεληνιούχου Καδμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστική ουσία σε κεραμικά και γυαλιά.

Έχει, επίσης, την ικανότητα να μειώνει την μεταφορά θερμότητας από τον ήλιο διαμέσου των υαλοπινάκων [180].



Εικόνα 6.10: Σελήνιο: μαύρη, υαλώδης χάντρα (αριστερά), κόκκινη σκόνη (δεξιά)

Το σελήνιο κυρίως βρίσκεται στα θειούχα πετρώματα του χαλκού, του αργύρου και του μολύβδου με τη μορφή της σεληνιακής ρίζας, από τα οποία και απομονώνεται. Το 2011 παρήχθησαν 2000 τόνοι σεληνίου με κυριότερους παραγωγούς τη Γερμανία (650 τόνοι) και την Ιαπωνία (630). Στοιχεία για δύο πολύ μεγάλους παραγωγούς, την Κίνα και τις Η.Π.Α., δεν είναι γνωστά.

Η χώρα με τη μεγαλύτερη κατανάλωση σεληνίου είναι η Κίνα με μέση ετήσια κατανάλωση που αγγίζει τους 2000 τόνους. Το σελήνιο χρησιμοποιείται:

- Στην ηλεκτρόλυση μαγνησίου, όπου μία μικρή ποσότητα διοξειδίου του σεληνίου μειώνει σημαντικά την καταναλισκόμενη ενέργεια.
- Στην παραγωγή γυαλιού.
- Σε κράματα χάλυβα και χαλκού, όπου αντικαθιστά τον μόλυβδο.
- Ως ημιαγωγός.

6.10 Σεληνιούχο Κάδμιο

Το Σεληνιούχο Κάδμιο είναι ένα στερεό, ημιαγωγικό υλικό, το οποίο αποτελείται από τα δύο στοιχεία Σελήνιο και Κάδμιο, όπως εξάλλου υποδηλοί και το όνομά του. Συμβολίζεται ως **CdSe** και ανήκει στην ομάδα των II-VI ημιαγωγών, ενώ εμφανίζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή. Η πυκνότητα του είναι $5,816 \text{ gr/cm}^3$. Το ενεργειακό του διάκενο είναι $1,74 \text{ eV}$ στους $300 \text{ }^\circ\text{K}$. Πολλές τρέχουσες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στα νανοσωματίδια και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη ελεγχόμενων

νανοσωματιδίων CdSe. Εξαιτίας του κατάλληλου ενεργειακού διακένου και της υψηλής φωτοευαισθησίας του στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές χαμηλού κόστους. Είναι ημιαγωγός τύπου n και δύσκολα είναι εφικτή η p-νόθευση, αν και έχει επιτευχθεί με άζωτο (nitrogen).

Το Σεληνιούχο Κάδμιο αναπτύχθηκε για χρήση στις οπτικο-ηλεκτρονικές συσκευές, διόδους laser και βιοϊατρικές απεικονίσεις. Έχουν δοκιμαστεί για χρήση σε υψηλής ποιότητας φωτοβολταϊκά στοιχεία. Σήμερα η μεγαλύτερη πρακτική χρησιμότητα του σεληνιούχου καδμίου απορρέει από τα νανοσωματίδια, σωματίδια δηλαδή με μέγεθος μικρότερο των 100nm [181].

Μια εφαρμογή αρκετά διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια και η οποία σε ευρεία κλίμακα χρησιμοποιεί αποκλειστικά το Σεληνιούχο Κάδμιο είναι τα 'Quantum Dots'. Ως Quantum Dot ή κβαντικό σημείο ορίζεται αυστηρά μια κουκίδα σε μια έκταση αρκετών νανομέτρων, κατασκευασμένη από μεταλλικό ή ημιαγωγικό υλικό που περιγράφει ένα αντικείμενο σχεδόν μηδενικών διαστάσεων. Αυτά τα κβαντικά σημεία έχουν μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για να αποθηκεύσουν ηλεκτρόνια για παράδειγμα, ή να μεταβάλλουν το χρώμα του φωτός. Το κβαντικό σημείο θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη ευκαμψία από άλλα φθορίζοντα υλικά, που το κάνει ικανό να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία πληροφορίας. Είναι φτιαγμένα από πολλά και διάφορα συστατικά όπως το σεληνιούχο κάδμιο.

6.11 Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου

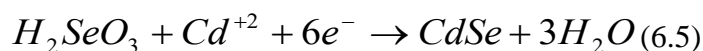
Η πρώτη ηλεκτρολυτική απόθεση Σεληνιούχου Καδμίου έγινε το 1968 από Λιθουανούς ερευνητές. Το λουτρό που χρησιμοποίησαν ήταν όξινο υδατικό διάλυμα με pH=0, και περιείχε Θεϊκό Κάδμιο (CdSO_4) και Σεληνιώδες Οξύ (H_2SeO_3) σε θερμοκρασία 20°C. Ως υπόστρωμα (substrate) χρησιμοποίησαν Χαλκό (Cu) και Μόλυβδο (Pb) και τα αποθέματα παρουσίαζαν n ή p αγωγιμότητα, ανάλογα με την σύσταση του Cd:Se.

Αργότερα, το 1976, οι Hodeset. Al. υπέβαλλαν ημιαγωγικό φιλμ Σεληνιούχου Καδμίου σε θερμική κατεργασία μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα για την απομάκρυνση της περίσσειας Σεληνίου και τα χρησιμοποίησαν σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο (Photo-electrochemical cell-PEC) χωρίς όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα, αφού ο συντελεστής πλήρωσης ήταν χαμηλός (FF=0.3).

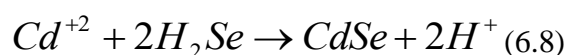
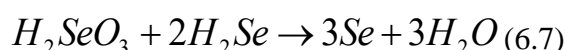
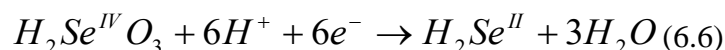
Το 1976, οι Milleret. al. κατάφεραν να παρασκευάσουν Σεληνιούχο Κάδμιο από αλκαλικό ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Se^{2-} . Κατά τη μέθοδο όμως αυτή, υπήρχε πρόβλημα στη μεταφορά ιόντων μέσω του ανοδικού ηλεκτρολυτικού φιλμ. Με αυτή τη μέθοδο, η απόδοση των φιλμ CdSe δεν ξεπερνά το 0,6%. Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο παρασκευής Σεληνιούχου Καδμίου, οι Murthy και Reddy, αύξησαν την απόδοση των φιλμ σε 0,9%.

Η καθοδική απόθεση Σεληνιούχου Καδμίου στηρίζεται στην ταυτόχρονη αναγωγή μιας ένωσης του Se και των ιόντων του Καδμίου Cd^{2+} , σε τέτοιες συνθήκες

ώστε να συναποτίθενται και τα δύο. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί το σεληνιώδες οξύ, η αντίδραση σχηματισμού του ημιαγωγού είναι:



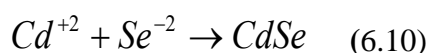
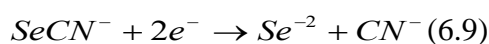
Ο μηχανισμός αυτός της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης, μελετήθηκε από τους Skyllas-Kazacos-Miller σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου-δακτυλίου. Σύμφωνα με αυτούς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Το στοιχειακό Σελήνιο στην εξίσωση (6.7), παθητικοποιεί την κάθοδο και η παραγωγή του ανταγωνίζεται την παραγωγή των ανιόντων του Σεληνίου της εξίσωσης (6.6). Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες Σεληνιώδους οξέος, γιατί ο σχηματισμός του Σεληνίου επηρεάζει τη μορφολογία του αποθέματος καθώς και την εξέλιξη της απόθεσης. Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση του σεληνιούχου καδμίου σε όξινα διαλύματα (HCl , $CdCl_2$, SeO_2) έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι οδηγεί σε άμορφα αποθέματα.

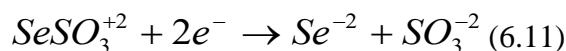
Αργότερα, οι Hiouston et. al., βελτίωσαν χημικά τα υποστρώματα και διερευνώντας το δυναμικό απόθεσης με ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτροαπόθεση, κατάφεραν να παράγουν ημιαγωγό φιλμ Σεληνιούχου Καδμίου σε φωτοχημικό κελί, με απόδοση έως 4,2 % . Οι Chandra και Panday, ερεύνησαν την καθοδική ηλεκτροαπόθεση του Σεληνιούχου Καδμίου και προσδιόρισαν την αξία του Οξειδίου του Σεληνίου (SeO_2) στο λουτρό, καθώς και τη σημασία της καθοδικής επιφάνειας στις ιδιότητες που αναπτύσσονται στα ημιαγωγό φιλμ.

Μια άλλη τεχνική παρασκευής ημιαγωγίων φιλμ, προτάθηκε από τους Skyllas-Kazacos, οι οποίοι παρασκεύασαν φιλμ Σεληνιούχου Καδμίου και Τελλουριούχου Καδμίου ($CdTe$), χρησιμοποιώντας λουτρά με ιόντα $SeCN^-$ και $TeCN^-$, τα οποία προκύπτουν με τη διάλυση Σεληνίου ή Τελλουρίου σε πυκνό διάλυμα KCN . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτήν τη μέθοδο είναι:



Σε αυτήν την τεχνική, αποφεύγεται η παρουσία των ιόντων Se^{+IV} υψηλού αριθμού οξειδωσης και η πιθανή αναγωγή τους σε Se. Ωστόσο, οι αποδόσεις των φιλμ σε φωτοχημικό κελί είναι πολύ χαμηλές (περίπου 0,2 %).

Προτάθηκε επίσης και μία άλλη μέθοδος από τους Kazacos και Miller, κατά την οποία χρησιμοποιούνται ιόντα $SeSO_3^{-2}$, πετυχαίνοντας με αυτόν τον τρόπο την απελευθέρωση ιόντων σεληνίου Se^{2-} σύμφωνα με την αντίδραση:



Καθώς το κανονικό δυναμικό του καδμίου είναι ηλεκτροθετικότερο από τα κανονικά δυναμικά των εξισώσεων (6.10) και (6.11), υπάρχει πιθανότητα ύπαρξης στοιχειακού καδμίου στην κάθοδο. Αυτό το γεγονός, αποφεύγεται με την προσθήκη συμπλόκου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των κατιόντων καδμίου και μετατοπίζοντας το κανονικό δυναμικό αναγωγής του καδμίου πιο ηλεκτραρνητικά. Οι αποδόσεις της τεχνικής αυτής σε PEC είναι 1 %. Με την βελτίωση που υπέστη από τον Cocivera, η απόδοση έφτασε το 5,9 %, χρησιμοποιώντας τριοξικό νιτρίλιο για την συμπλοκοποίηση των ιόντων του καδμίου.

Ο μηχανισμός της γαλβανοστατικής απόθεσης του σεληνιούχου καδμίου από όξινο διάλυμα θεικού καδμίου και οξειδίου του σεληνίου, καθώς και οι ιδιότητες και η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκαν από τους Tomkiewitzetal και οι αποδόσεις σε φωτοχημικό κελί έφτασαν το 5,5 %.

Οι Boudreau και Rauh προσδιόρισαν τις κατάλληλες περιοχές τιμών του ρεύματος για τη λήψη ομογενών αποθεμάτων σεληνιούχου καδμίου σε συνθήκες γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, ενώ διερεύνησαν, επίσης, την εξάρτηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των δειγμάτων από το ρυθμό της ηλεκτροαπόθεσής τους. Η σταθερή πάντως ένταση ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί στη λήψη άμορφων επιστρωμάτων.

Οι Pandeyet. al. παρασκεύασαν ημιαγώγιμα φιλμ CdSe με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από όξινο διάλυμα περίσσειας Cd^{2+} , SeO_2 και EDTA (σύμπλοκο) σε τρία στάδια με αποδόσεις πολύ καλύτερες.

Οι Kressinetal με παρόμοια τεχνική, παρασκεύασαν πολυκρυσταλλικά φιλμ CdSe μικτής κυβικής και εξαγωνικής δομής, κάνοντας σάρωση του δυναμικού σε ηλεκτρόδια τιτανίου (Ti) και νικελίου (Ni) με ρυθμό 10V/s, μεταξύ -0,4 και -0,8 V/SCE σε όξινο λουτρό κατάλληλης περιεκτικότητας σε Cd^{2+} , SeO_2 . Κατά τη μέθοδο αυτή, εξασφαλιζόταν η συσσώρευση στοιχειακού σεληνίου στα αποθέματα.

Τέλος, οι Lade, Uplane και Lokhande έκαναν ηλεκτροχημική απόθεση Σεληνιούχου Καδμίου, Θειούχου Καδμίου CdS και Τελλουριούχου Καδμίου από υδατικά λουτρά, καθώς και από λουτρά Αιθυλενογλυκόλης. Από τη σύγκριση των αποθεμάτων, προέκυψε ότι τη μέγιστη φωτοηλεκτροχημική απόδοση παρουσίαζαν τα αποθέματα Σεληνιούχου Καδμίου (απόδοση 3,8 %) η οποία παρέμεινε σταθερή και σε αποθέματα προερχόμενα από υδατικά λουτρά και από λουτρά Αιθυλενογλυκόλης [182].

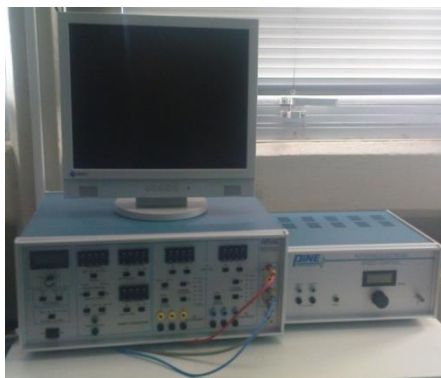
Κεφάλαιο 7^ο : Πειραματική Διαδικασία

7.1 Πειραματική Διαδικασία Ηλεκτροαπόθεσης

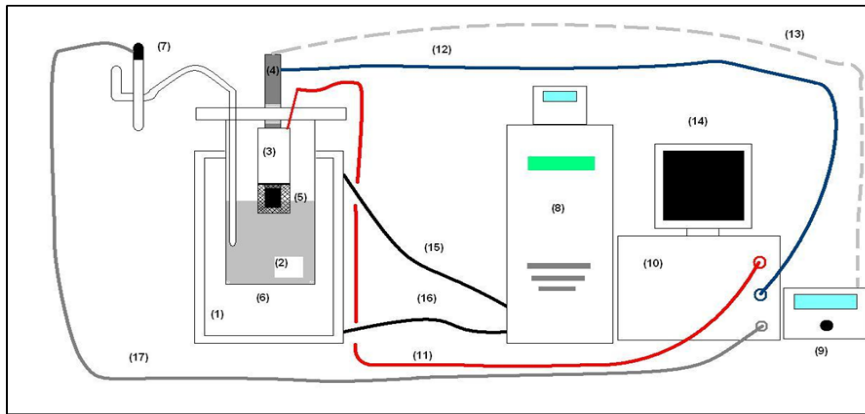
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία. Προβάλλεται η μέθοδος παρασκευής των δοκιμίων με υπόστρωμα νικελίου και ημιαγωγό από σεληνιούχο κάδμιο και περιγράφεται λεπτομερειακά η προετοιμασία των δοκιμίων και των διαλυμάτων, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των λεπτών υμενίων και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εναπόθεση των υμενίων σεληνιούχου καδμίου είναι η προετοιμασία των δοκιμίων. Η προετοιμασία των δοκιμίων περιελάμβανε την λείανση αυτών σε ειδικό τροχό με γυαλόχαρτα (grid: 220,400 800, 1000,1200) και με βελούδο. Για τη διαδικασία της εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκαν: ηλεκτροχημικό κελί, διποτενσιοστάτης, ρότορας με ρυθμιστή στροφών, κυκλοφορητής, ηλεκτρόδια, θερμοσυστελλόμενο για τη στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου εργασίας, υδραργυρικό θερμομέτρο ανώτερης ένδειξης 150°C, πολύμετρο, ειδικό pH-μετρο .



Εικόνα 7.1: Ηλεκτροχημικό κελί



Εικόνα 7.2: Υπολογιστής χειρισμού ηλεκτροχημικού κελίου, διποτενσιοστάτης και ρυθμιστή στροφών ρότορα.



Εικόνα 7.3 Συνδεσμολογία Πειραματικής Διάταξης

1. Δοχείο με διπλό τοίχωμα εντός του οποίου ρέει θερμαινόμενο έλαιο. Μέσα στο δοχείο υπάρχει νερό το οποίο θερμαίνεται με τη βοήθεια του ελαίου.	10. Διποτενσιοστάτης
2. Διάλυμα Σεληνιούχου Καδμίου	11. (Κόκκινο Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με βοηθητικό ηλεκτρόδιο
3. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο από τεφλόν και πλατίνα γύρω από το δοκίμιο	12. (Μπλε Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο εργασίας
4. Ρότορας	13. Σύνδεση Ρυθμιστή στροφών με ρότορα
5. Δοκίμιο	14. Υπολογιστής μέσω του οποίου χειρίζεται ο Διποτενσιοστάτης
6. Ηλεκτρολυτικό κελί	15. Έξοδος Κυκλοφορητή-Δοχείου
7. Ηλεκτρόδιο αναφοράς	16. Είσοδος Κυκλοφορητή-Δοχείου
8. Κυκλοφορητής	17. (Γκριζο Καλώδιο) Σύνδεση Διποτενσιοστάτη με ηλεκτρόδιο αναφοράς
9. Ρυθμιστής στροφών του ρότορα	

Πίνακας 7.1: Επεξήγηση της Εικόνας 7.3

7.1.1 Ηλεκτροχημικό Κελί - Ρότορας με Ρυθμιστή Στροφών

Το ηλεκτροχημικό κελί του πειράματος, στο οποίο και πραγματοποιήθηκε η ηλεκτρόλυση, είναι ένα γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος και όγκου ανώτατης ένδειξης 500ml. Το κελί κλείνει με καπάκι κατασκευασμένο από τεφλόν, το οποίο επιτρέπει στο κέντρο να τοποθετείται το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Επίσης έχει δύο ακόμα εισόδους, μία για την εισαγωγή του υδραργυρικού

θερμομέτρου με όρια μέτρησης θερμοκρασίας τους 150°C και άλλη μία για το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο ρότορας με ρυθμιστή στροφών αποτελεί το όργανο το οποίο στρέφει το δοκίμιο με ταχύτητα ανάλογη με τις υπάρχουσες απαιτήσεις, για το συγκεκριμένο πείραμα 500 RPM (Rounds Per Minute), ενώ ταυτόχρονα αναδεύει το διάλυμα, ώστε η εναπόθεση του ηλεκτρολυτικού στρώματος να γίνεται όσο το δυνατόν ομοιόμορφα σε όλο το εύρος της επιφάνειας του δοκιμίου.



Εικόνα 7.4 Ρότορας-Ηλεκτρολυτικό κελί

7.1.2 Κυκλοφορητής

Ο κυκλοφορητής προκαλεί την κυκλοφορία ειδικού ελαίου σιλικονούχου βάσης μέσα στα διπλά τοιχώματα της φιάλης, στην οποία βρίσκεται το ηλεκτροχημικό κελί. Το έλαιο θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία ελέγχεται από τον κυκλοφορητή, ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος να διατηρείται σταθερή και να καταγράφεται με ακρίβεια $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Προς επιβεβαίωση της σωστής λειτουργίας του κυκλοφορητή χρησιμοποιήσαμε επιπροσθέτως υδραργυρικό θερμόμετρο ανώτερης ένδειξης 150°C εντός του ηλεκτροχημικού κελιού.



Εικόνα 7.5 Κυκλοφορητής

7.1.3 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode-WE) αποτελεί την κάθοδο στην διάταξη. Αποτελεί τον άξονα του ρότορα, ο οποίος περιστρέφεται. Στην άκρη του υπάρχει οπή με κατάλληλο αριθμό σπειρών ώστε να εφαρμόζει η ορειχάλκινη, μονωμένη εξωτερικά με θερμοσυστελλόμενο, υποδοχή που κατασκευάστηκε ειδικά για να δέχεται τα δοκίμια. Έτσι μέσω του άξονα και της υποδοχής υπάρχει αγωγή σύνδεση ανάμεσα στο καλώδιο που συνδέει τον διποτενσιοστάτη με τον ρότορα και το δοκίμιο.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι η άνοδος της διάταξης. Πρόκειται για ένα πλέγμα από πλατίνα που περιβάλλει το δοκίμιο και καταλήγει σε έναν αγωγό που μέσω καλωδίου συνδέεται με το διποτενσιοστάτη. Ο επιμήκης αγωγός διέρχεται από κυλινδρικό τεφλόν, ώστε να μη βραχυκυκλώνει η άνοδος και η κάθοδος.



Εικόνα 7.6 Βοηθητικό ηλεκτρόδιο και κυλινδρική κατασκευή από τεφλόν

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αυτό ως προς το οποίο μετράται το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στη διάταξη

χρησιμοποιείται υδράργυρος / θειικός υδράργυρος σε ηλεκτρολύτη κορεσμένου υδατικού διαλύματος θειικού καλίου ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{κορεσμένο διάλυμα } \text{K}_2\text{SO}_4$).



Εικόνα 7.7 Ηλεκτρόδιο αναφοράς

7.1.4 Διποτενσιοστάτης

Ο διποτενσιοστάτης είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης. Ο διποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η έξοδος του διποτενσιοστάτη τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτροχημικό κελί και η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή. Ο διποτενσιοστάτης είναι συνδεδεμένος με υπολογιστή μέσω του οποίου, και με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, μπορεί να γίνει ακριβής καταγραφή μεγάλου αριθμού μετρήσεων του ρεύματος που διαρρέει το δοκίμιο αλλά και του συνολικού φορτίου.



Εικόνα 7.8 Διποτενσιοστάτης

7.1.5 Φούρνος Nabertherm HTC 03/15 με ελεγκτή B170

Ο φούρνος χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική κατεργασία των δοκιμίων νικελίου. Μέσω του ελεγκτή (controller) ο χρήστης μπορεί να ορίσει την μέγιστη επιθυμητή θερμοκρασία, τον χρόνο ανόδου, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία και την χρονοκαθυστέρηση εκκίνησης της διαδικασίας.



Εικόνα 7.9 Φούρνος της Nabertherm

7.2 Όργανα που Χρησιμοποιήθηκαν για την Παραγωγή των ZnO nanoflowers

7.2.1 Αυτοκλειστο Δοχείο



Εικόνα 7.10 Αυτόκλειστο Δοχείο κυλινδρικού σχήματος.

Είναι η κύρια συσκευή για την εκτέλεση του πειράματος και αποτελείται από τρία κύρια μέρη. Πρόκειται για ένα δοχείο κατασκευασμένο από τεφλόν για να αντέχει στις υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, στο οποίο εισέρχεται το τελικό διάλυμα. Η χωρητικότητα του δοχείου είναι περίπου 600 ml. Στην εξωτερική πλευρά της μεταλλικής υποδοχής υπάρχει ηλεκτρική υποδοχή ρεύματος, ενώ όλη περικλείεται από ηλεκτρικές αντιστάσεις για την ομοιόμορφη θέρμανση στο εσωτερικό. Το καπάκι κλείνει αεροστεγώς τη συσκευή βιδώνοντας 8 παξιμάδια. Στο καπάκι υπάρχει βαλβίδα εκτόνωσης, ένα μανόμετρο για τον έλεγχο της πίεσης και τέλος υποδοχή για το θερμοστοιχείο.

7.2.2 Ρυθμιστής Θερμοκρασίας

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



Εικόνα 7.11: Ρυθμιστής θερμοκρασίας

7.2.3 Λοιπά Όργανα

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν επίσης τα ακόλουθα εργαστηριακά όργανα και συσκευές:

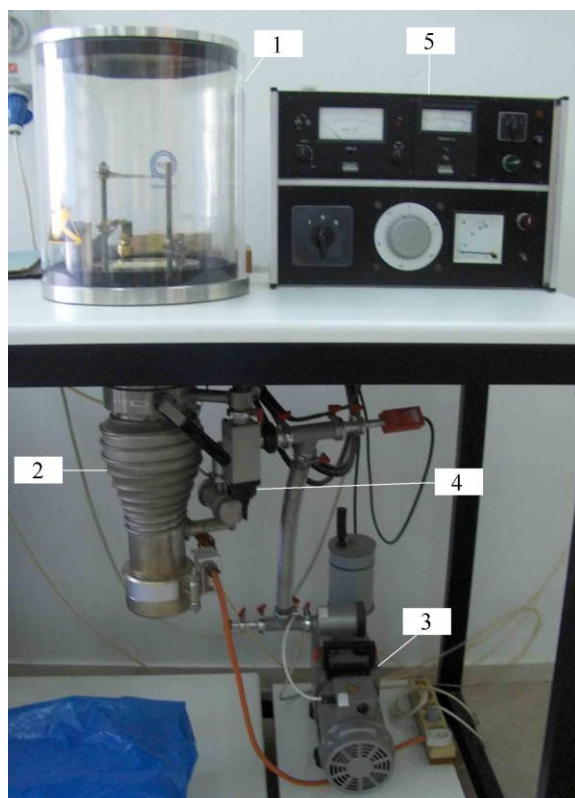
- ✓ Ποτήρια ζέσεως
- ✓ Κωνικές φιάλες
- ✓ Σιφόνιο

- ✓ Δοκιμαστικοί σωλήνες
- ✓ Πουάρ
- ✓ Σπάτουλες και Τσιμπιδάκια
- ✓ Υάλινοι Ράβδοι
- ✓ Μαγνητικός θερμαινόμενος αναδευτήρας: αποτελείται από μια πλάκα πάνω στην οποία τοποθετούμε το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμά μας, με ένα διακόπτη για να ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία και ένα ακόμη για να ρυθμίζουμε τις στροφές.
- ✓ Λουτρό υπερήχων: καθαρίζει υλικά και διαλύματα από ανεπιθύμητες ουσίες. Το λουτρό περιλαμβάνει μια δεξαμενή ύδατος από ανοξείδωτο πλέγμα που διευκολύνει στην εμβάπτιση των υλικών, έναν ρυθμιστή χρόνου και έναν ρυθμιστή θερμοκρασίας.
- ✓ Συσκευή φυγοκέντρωσης: Η συσκευή αποτελείται από μια βάση στην οποία τοποθετούμε 16 δοκιμαστικούς σωλήνες με το διάλυμά μας. Περιστρέφεται το διάλυμα με ταχύτητα 4000 rpm για συγκεκριμένο χρόνο έτσι ώστε να διαχωριστούν οι φάσεις του. Η συσκευή περιλαμβάνει ένα ψηφιακό ρολόι για τον χρόνο και ένα ρυθμιστή για τις στροφές.
- ✓ Φούρνος θερμικής επεξεργασίας υλικών: Ο φούρνος έχει μια κεντρική είσοδο, «θάλαμος» σχήματος τετραγώνου, από μπροστά και μια από δεξιά, κυλινδρικού σχήματος, που φτάνει μέχρι την απέναντι πλευρά. Τοποθετείται κεραμικός σωλήνας από τη δεξιά είσοδο μέχρι την άλλη μεριά. Πάνω στον φούρνο υπάρχει ψηφιακή ένδειξη θερμοκρασίας για το εσωτερικό του «θαλάμου».
- ✓ Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας

7.3 Αντλία Κενού

Το σύστημα κενού που φαίνεται στην εικόνα 7.12 αποτελείται από δύο αντλίες κενού, που συνδέονται σε ένα θάλαμο. Η πρώτη είναι τύπου διάχυσης, ενώ η δεύτερη είναι διβάθμια περιστροφική αντλία και χρησιμεύει για την υποστήριξη της πρώτης. Η σύνδεση μεταξύ τους γίνεται με σωληνώσεις και βαλβίδες. Δύο αισθητήρες μέτρησης πίεσης (gauges) συνδέονται σε διαφορετικά σημεία του συστήματος. Υπάρχει όμως η δυνατότητα το σύστημα να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μόνο την περιστροφική αντλία, μέσω ενός διακόπτη μεταγωγής που παρακάμπτει την αντλία διάχυσης. Αυτή η

διαδικασία ακολουθήθηκε για την ξήρανση των δισκίων, καθώς δεν υπήρχε η απαίτηση εξασφάλισης συνθηκών υψηλού κενού.



Εικόνα 7.12: Το σύστημα δημιουργίας κενού. Τα διάφορα μέρη του είναι: 1) ο θάλαμος κενού, 2) η αντλία διάχυσης, 3) η περιστροφική αντλία, 4) ο διακόπτης μεταγωγής, 5) το σύστημα ελέγχου και τροφοδοσίας.

Το κενό, σε όλες τις πρακτικές εφαρμογές, μπορεί να οριστεί ως μια πίεση σημαντικά χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική. Ανάλογα με την τιμή της πίεσης το κενό διακρίνεται σε απλό (ή χαμηλό) κενό, μέσο κενό, Υψηλό Κενό (High Vacuum – HV), και Εξαιρετικά Υψηλό Κενό (Ultra High Vacuum – UHV).

7.3.1 Η μέτρηση της Πίεσης

Η μονάδα πίεσης στο Διεθνές Σύστημα μονάδων (SI) είναι το pascal (Pa), που ισούται με 1 N/m^2 . Στην πράξη χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία μονάδων, οι κυριότερες από τις οποίες συνοψίζονται παρακάτω.

- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 133,32 \text{ Pa}$

- $1 \text{ atm} = 1,0133 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

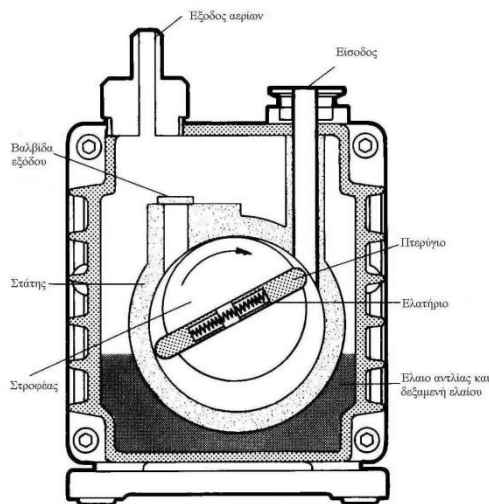
Η μέτρηση της πίεσης σε ένα σύστημα κενού μπορεί να γίνει με αισθητήρες διαφόρων τύπων. Η πλειονότητά τους λειτουργεί με έμμεσο τρόπο, μετρώντας κάποια ιδιότητα του αερίου ανάλογη της πίεσης, όπως η θερμική αγωγιμότητα ή οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ιονισμένων μορίων. Η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιείται για σχετικά υψηλές τιμές πίεσης (0,001-1 mbar), ενώ η δεύτερη για χαμηλότερες. Οι αισθητήρες αυτοί βαθμονομούνται διαφορετικά για κάθε αέριο, επομένως η ύπαρξη άλλου αερίου εκτός από το προβλεπόμενο απαιτεί διορθώσεις. Για παράδειγμα, η παρουσία αργού (Ar) στο σύστημα θα οδηγήσει έναν αισθητήρα θερμικής αγωγιμότητας να δείξει χαμηλότερη πίεση από την πραγματική. Οι μόνοι αισθητήρες που είναι ανεξάρτητοι από τον τύπο του αερίου είναι όσοι μετρούν άμεσα την πίεση ως δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, όπως για παράδειγμα τα βαρόμετρα (για αέρια) και τα μανόμετρα (για υγρά), που βέβαια δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για τόσο χαμηλές τιμές πίεσης.

Οι κατηγορίες κενού που αναφέρθηκαν αντιστοιχούν χονδρικά σε πιέσεις $1-10^{-3}$ Torr (ή mbar) για το χαμηλό κενό, $10^{-3}-10^{-5}$ Torr για το μέσο κενό, $10^{-6}-10^{-8}$ Torr για το HV και κάτω από 10^{-9} Torr για το UHV. Όμως τα όρια δεν είναι απόλυτα και ποικίλλουν ανάλογα με την εφαρμογή.

7.3.2 Περιστροφική Αντλία Κενού

Η δημιουργία συνθηκών χαμηλής πίεσης αποτελεί το αντικείμενο των αντλιών κενού,[183-185] όπως είναι για παράδειγμα η περιστροφική αντλία. Μια τέτοια αντλία διαθέτει έναν κυλινδρικό στροφέα σε έκκεντρη περιστροφή, ο οποίος σαρώνει τα αέρια μέσα από το κυλινδρικό δοχείο (στάτη) που τον περιέχει. Ο αέρας εμποδίζεται να περάσει από τον χώρο υψηλής πίεσης στον χώρο κενού, είτε με ένα σύστημα δύο πτερυγίων (vanes) που βρίσκονται στα απέναντι άκρα του στροφέα, είτε με ένα πτερύγιο που βρίσκεται πάνω στο στάτη και μπορεί να ολισθαίνει. Ολόκληρος ο μηχανισμός είναι βυθισμένος σε έλαιο, το οποίο λιπαίνει τα κινούμενα μέρη και λειτουργεί ως σφραγιστικό μέσο (oil sealed rotary pump).

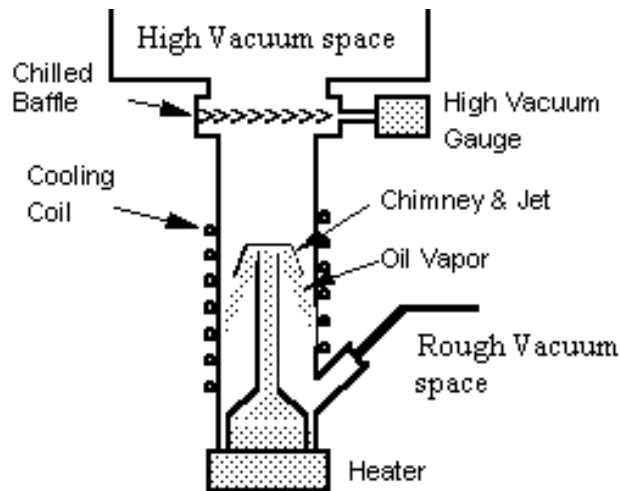
Αυτός ο τύπος αντλίας είναι ο πλέον διαδεδομένος σήμερα για δημιουργία κενού σε πιέσεις που φτάνουν τα 10^{-2} έως 10^{-3} mbar. Στηνεικόνα 7.13 φαίνεται η διατομή μιας τυπικής περιστροφικής αντλίας με πτερύγια.



Εικόνα 7.13 Περιστροφική αντλία κενού.

7.3.3 Αντλία Διάχυσης

Για χαμηλότερες πιέσεις, που χαρακτηρίζονται ως Υψηλό Κενό (High Vacuum), ο αέρας δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στην προσπάθεια συμπίεσης και ώθησής του από έμβολα και στροφείς. Σε τόσο χαμηλές πιέσεις τα μόρια των αερίων λειτουργούν μάλλον ως ανεξάρτητα σωματίδια που περιφέρονται στο εσωτερικό της αντλίας παρά ως ένα συνεχές ρευστό. Ο πλέον διαδεδομένος τύπος αντλίας υψηλού κενού είναι η αντλία διάχυσης (diffusion pump), που εφευρέθηκε το 1913. Η αντλία αυτή χρησιμοποιεί μια ροή ατμών (jet vapor), παραγόμενων από βρασμό υδρογονανθράκων ή συνθετικών ελαίων, που μεταφέροντας ορμή στα τυχαίως κινούμενα μόρια τα ωθεί προς το χώρο υψηλής πίεσης της αντλίας. Δεδομένου ότι οι αντλίες αυτές λειτουργούν μόνο σε χαμηλές πιέσεις, η έξοδός τους πρέπει πάντοτε να συνδέεται με την είσοδο μιας μηχανικής αντλίας υποστήριξης (συνήθως περιστροφικής). Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας αντλίας διάχυσης φαίνεται στην εικόνα 7.14. Για την απλότητα του σχήματος παρουσιάζεται μόνο ένα στάδιο ώθησης, ενώ στην πράξη μπορεί να υπάρχουν έως και πέντε διαδοχικά στάδια.



Εικόνα 7.14: Αντλία διάχυσης ενός σταδίου.

Οι αντλίες διάχυσης είναι απλές στη λειτουργία και αθόρυβες, ενώ απαιτούν εύκολη (αλλά συστηματική και προσεκτική) συντήρηση. Κύριο μειονέκτημά τους είναι η πιθανότητα εισόδου ελαίου στο θάλαμο υψηλού κενού, που μπορεί να ελαχιστοποιηθεί χρησιμοποιώντας διαχωριστικές πλάκες (baffles) ή ψυχρές παγίδες (cold traps). Επιπλέον, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή δεδομένου ότι τυχόν απότομη αύξηση της πίεσης του συστήματος, όταν η αντλία είναι σε λειτουργία μπορεί να έχει καταστροφικά αποτελέσματα: το έλαιο σκορπίζεται και γεμίζει όλο το χώρο του συστήματος.

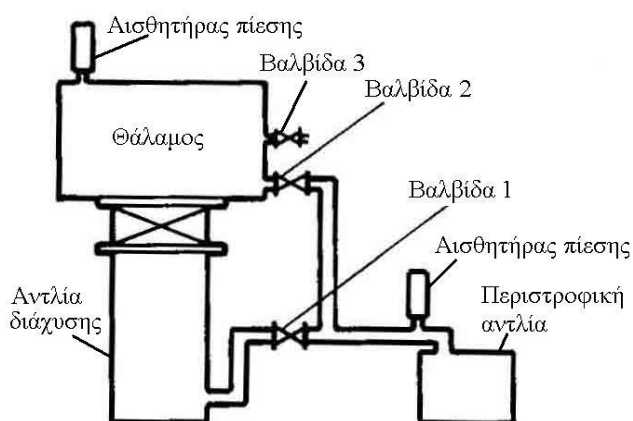
Οι αντλίες διάχυσης χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο σε βιομηχανικές όσο και ερευνητικές εφαρμογές. Αν και η χρήση τους βρίσκεται συνήθως στην περιοχή του Υψηλού Κενού, σήμερα υπάρχουν αντλίες διάχυσης που μπορούν να δημιουργήσουν πιέσεις που πλησιάζουν τα 10^{-10} mbar (περιοχή Εξαιρετικά Υψηλού Κενού – Ultra High Vacuum), εφόσον χρησιμοποιούν εξελιγμένα υγρά έλαια και κατάλληλο βοηθητικό εξοπλισμό.

7.3.4 Η Δομή των Συστημάτων Κενού

Ένα σύστημα κενού αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα σύστημα αντλιών, που συνδέονται σε έναν θάλαμο. Μεταξύ των δύο είναι δυνατόν να υπάρχουν διάφοροι συνδυασμοί σωληνώσεων και βαλβίδων. Τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για τη λειτουργία του συστήματος, αλλά επίσης εισάγουν επιπλέον δυσκολίες, όπως πιθανά σημεία διαρροής, αύξηση του όγκου στον οποίο πρέπει να δημιουργηθεί κενό και μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή των αερίων από το θάλαμο. Ένας ή περισσότεροι αισθητήρες μέτρησης πίεσης (gauges) συνδέονται σε διάφορα σημεία του συστήματος.

Όπως αναφέρθηκε, η έξοδος μιας αντλίας διάχυσης πρέπει πάντοτε να συνδέεται με την είσοδο μιας μηχανικής αντλίας υποστήριξης (συνήθως

περιστροφικής). Επιπλέον, το ίδιο σύστημα κενού είναι δυνατόν να χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές με διαφορετικές απαιτήσεις πίεσης. Επομένως συχνά είναι επιθυμητό να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μόνο την περιστροφική αντλία. Αυτό γίνεται μέσω ενός διακόπτη μεταγωγής, που παρακάμπει την αντλία διάχυσης. Στην Εικόνα 7.15 φαίνεται το γενικό διάγραμμα ενός τέτοιου συστήματος. Ανάλογα με τη θέση του διακόπτη, είναι δυνατόν να είναι ανοιχτή η βαλβίδα 1 και κλειστή η βαλβίδα 2 (οπότε οι δύο αντλίες λειτουργούν σε σειρά), να είναι ανοιχτή η 2 και κλειστή η 1 (οπότε λειτουργεί μόνο η περιστροφική αντλία) ή να είναι κλειστές και οι δύο βαλβίδες (οπότε ο θάλαμος διατηρεί το κενό που έχει δημιουργηθεί). Η βαλβίδα 3 χρησιμεύει για την είσοδο αέρα (air inlet) κατά την αποσυμπίεση του συστήματος.



Εικόνα 7.15: Διάγραμμα συστήματος κενού

7.4 Όργανα Χαρακτηρισμού των Δοκιμίων

7.4.1 Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων Χ Siemens 5000 (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων Χ είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Βασίζεται στην ακτινοβόληση του υλικού με ακτίνες Χ υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διάφορες γωνίες περίθλασης. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων (σε κάποιον υπολογιστή). Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με τη μεγαλύτερη αναλογία.

Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου. Ο έλεγχος του οργάνου και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού DiffracPlus. Το ίδιο λογισμικό περιλαμβάνει και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



Εικόνα 7.15: Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X Siemens 5000 (XRD)

7.4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

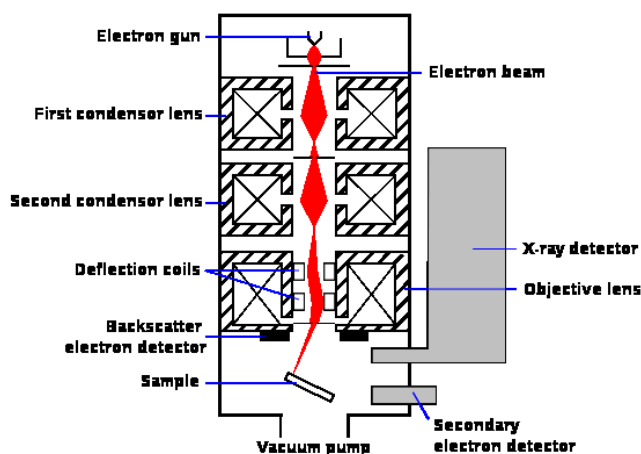
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope- SEM), χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με τα κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.



Εικόνα 7.16: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

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 και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X.

Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών 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.



Εικόνα 7.16 :Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του SEM

7.4.3 Κλωβός Faraday, HewlettPackard 16055A text fixture

Ο κλωβός Faraday, Hewlett Packard 16055A text fixture, χρησιμοποιήθηκε για την περιβαλλοντική απομόνωση και ηλεκτρική τροφοδοσία της διάταξης και τη διατήρηση σταθερών συνθηκών κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ο κλωβός αποτελείται από ορειγάλκινη βάση διαστάσεων (10cm) • (5cm) • (2cm) με σπειροειδή οπή διαμέτρου 1.2cm και βάθους 1.5cm στο κέντρο για προσάρτηση του κάθε δοκιμίου. Ακόμα, διαθέτει δύο οπές διαμέτρου 0.9cm κατά μήκος της σε απόσταση 1.6cm από κάθε ακμή για τη στήριξη και προσαρμογή probe. Η επαφή επιτυγχάνεται με πολύ ελαφριά πίεση του probe στο τοποθετημένο προς μέτρηση δοκίμιο. Η

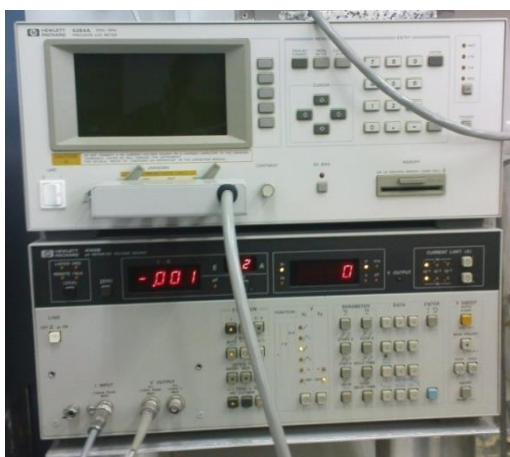
τροφοδοσία παρέχεται μέσω καλωδίου σε οπή διαμέτρου 0.5cm που βρίσκεται σε μια από τις γωνίες της βάσης και σε απόσταση 0.6cm από τις ακμές αυτής της γωνίας.



Εικόνα 7.17ΚλωβόςFaraday

7.4.4 Hewlett Packard 4140B

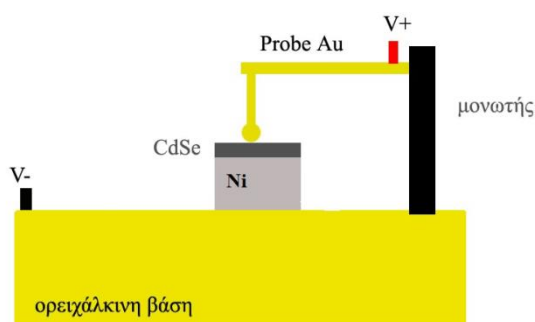
Η εφαρμογή της τάσης και η μέτρηση των ρευμάτων πραγματοποιήθηκε από ειδικό όργανο, το Hewlett Packard 4140B, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετράει πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος με μεγάλη ακρίβεια και να ελέγχεται μέσω υπολογιστή με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Αναφέρεται ότι το όργανο αυτό είναι τύπου pA METER/DC VOLTAGE SOURCE.



Εικόνα 7.18: pA meter/DC voltage source (Hewlett Packard 4140B)

Κάθε δοκίμιο προσαρμόζεται στη διάταξη και τοποθετείται το probe χρυσού σε διάφορες χαρακτηριστικές θέσεις (κέντρο, ενδιάμεση θέση, άκρη) πάνω στην ημιαγωγική επιφάνειά του. Η διάταξη εισάγεται στον κλωβό Faraday και γίνονται

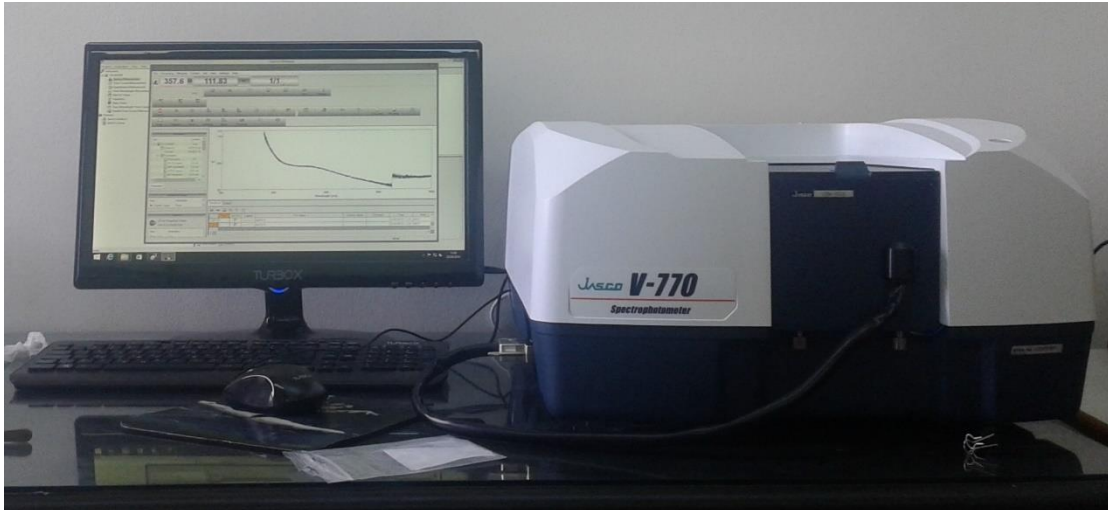
μετρήσεις του ρεύματος, σε συνθήκες σκοταδιού, καθώς η επιβαλλόμενη τάση μεταβάλλεται με σταθερό βήμα. Η οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων γίνεται με γραφικές παραστάσεις I-V και διαπιστώνεται η ηλεκτρική συμπεριφορά. Σύμφωνα με αυτήν τα αποτελέσματα κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες: δημιουργία ωμικής επαφής ή δημιουργία ανορθωτικής διόδου μεταξύ νικελίου-ημιαγωγού-χρυσού (Ni-CdSe-Au). Στην Εικόνα 7.19 παρουσιάζεται το δοκίμιο κατά την μέτρηση της χαρακτηριστικής I-V.



Εικόνα 7.19 Δοκίμιο κατά τη διαδικασία μέτρησης της χαρακτηριστικής I-V.

7.4.5 Φασματοφωτόμετρο JascoV-770

Το φασματοφωτόμετρο JascoV-770 είναι ένα όργανο που λειτουργεί με πλήρως συμμετρική διπλή φωτεινή δέσμη. Το εύρος μετρήσεων του βρίσκεται μεταξύ 190nm και 2700 nm, που, όμως, μπορεί να φτάσει ακόμα και τα 3200nm με πολλή μεγάλη ακρίβεια (μόλις $\pm 0,3$ nm στα 656,1 nm και $\pm 1,5$ nm στα 1312,2 nm). Η ταχύτητα σάρωσης του ξεκινά από τα 10 nm/min και φτάνει τα 4000 nm/min, ενώ το περιθώριο σφάλματος για τις μετρήσεις διαπερατότητας είναι $\pm 0,3\%$.

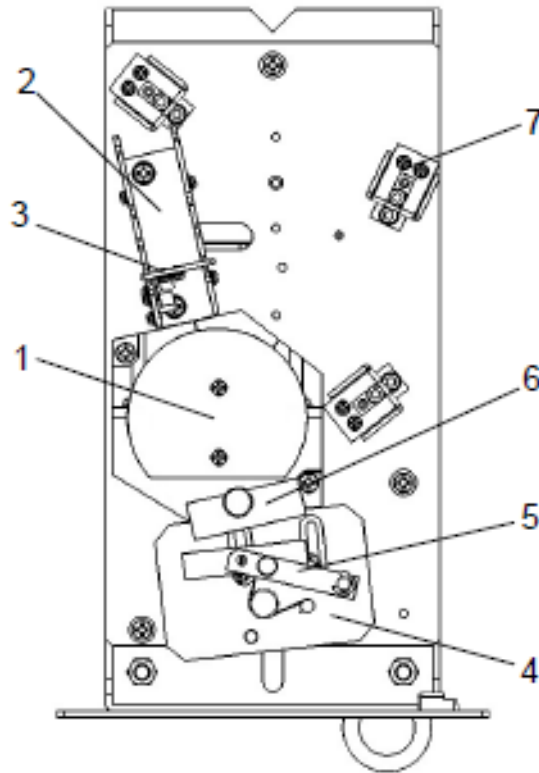


Εικόνα 7.20: Φασματοφωτόμετρο JascoV-770

Τα βασικά μέρη του φασματοφωτόμετρου είναι η φωτεινή πηγή, τοπρίσμα ή παραθλαστικό φράγμα, και ο ανιχνευτής. Η πηγή της ακτινοβολίας είναι λάμπα αλογόνου για το ορατό φως και λάμπα δευτερίου για το υπεριώδες. Το πρίσμα αποτελείται από μονό μονοχρωμάτορα, που αναλύει το λευκό φως στις διάφορες μονοχρωματικές περιοχές και επιλέγει το επιθυμητό μήκος κύματος. Ο ανιχνευτής της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ένας σωλήνας φωτοπολλαπλασιαστών για το ορατό και το υπεριώδες, ενώ για το εγγύς υπέρυθρο είναι μια ψυχόμενη φωτοαγωγιμη δίοδος Peltier θειούχου μολύβδου.



Εικόνα 7.21: Εσωτερική άποψη της σφαίρας ολοκλήρωσης σε φωτογραφία



Εικόνα 7.22: Σχηματική άποψη της σφαίρας ολοκλήρωσης.

Η σφαίρα ολοκλήρωσης που περιέχεται μέσα στο φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τα μέρη που δείχνει η εικόνα 10. Τα νούμερα της εικόνας αντιστοιχούν σε:

1. Σφαίρα ολοκλήρωσης: Διαχέει το φως και το εισάγει στον ανιχνευτή.
2. Ορθογώνιος Υποδοχέας δείγματος: Δέχεται την πλευρική ορθογώνια κυψελίδα όταν πρέπει να μετρηθεί η διαπερατότητα ενός διαλύματος στην ορθογώνια κυψελίδα.
3. Χώρισμα: Τοποθετείται σε κατάλληλη θέση για να περιορίσει το μήκος της φωτεινής δέσμης.
4. Υποδοχέας δείγματος για μέτρηση ανάκλασης: Χρησιμοποιείται σε μετρήσεις ανάκλασης για να τοποθετηθούν τα στερεά δείγματα με τη βοήθεια δύο βιδών.
5. Συγκρατητής δείγματος: Στερεώνει το δείγμα και το προφυλλάσσει από πτώση.
6. Προσαρμογέας μέτρησης ανάκλασης: Αφαιρεί το κατοπτρικά ανακλώμενο φως από το δοκίμιο.
7. Καθρέφτης: Εισάγει το φως στη σφαίρα ολοκλήρωσης. Προστατεύεται με ένα κάλυμμα για να μην καταστραφεί το οπτικό σύστημα.

7.5 Παρασκευή Δοκιμίων

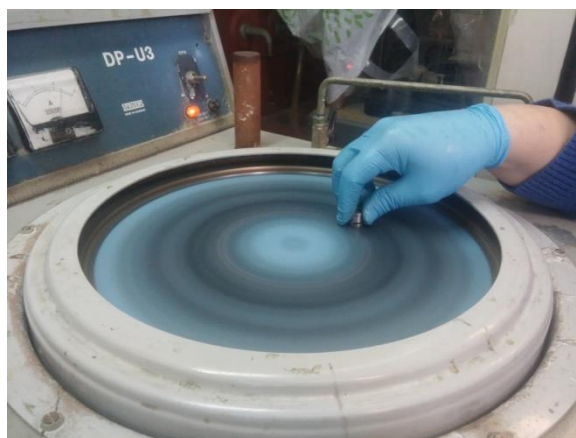
7.5.1 Προετοιμασία Υποστρώματος Δοκιμίων Νικελίου.

Η εναπόθεση των παραχθέντων ημιαγωγών έγινε σε κυλινδρικά δοκίμια νικελίου (Ni) διαμέτρου 15mm και ύψους 25mm. Η καθαρότητα των δοκιμίων σε νικέλιο είναι 99,9%. (Εικόνα 7.23), στα οποία είχε τοποθετηθεί θερμοσυστελλόμενο πλαστικό.



Εικόνα 7.23 :Φωτογραφία από την πλάκα νικελίου στην αρχική της μορφή και τα κομμένα δοκίμια.

Τα δοκίμια είχαν υποστεί λείανση σε τριβείο με υαλόχαρτα κλιμακούμενου grit, από 800 μέχρι 2000. Η τριβή του δοκιμίου σε κάθε στάδιο διαρκούσε 2 λεπτά. (Εικόνα 7.24).



Εικόνα 7.24: Λείανση δοκιμίων.

Στη συνέχεια, για να επιτευχθεί λείανση σε επίπεδο καθρέφτη (mirror-finish) τα δοκίμια τρίφτηκαν με πάστα Al_2O_3 για δύο λεπτά (Εικόνα 7.25).



Εικόνα 7.25 : Τα δοκίμια του Νικελίου μετά την λείανση.

Μετά την λείανση των δοκιμίων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία πριν την ηλεκτρολυτική απόθεση του CdSe:

- ✓ Στη συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε δοχείο υπερήχων και καθαρίστηκαν σε ακετόνη για 15 λεπτά.
- ✓ Τέλος, έγινε εμβάπτιση των δοκιμίων σε διάλυμα 10% HCL για 1 λεπτό και μετά ξέπλυμα των δοκιμίων με απιονισμένο νερό.
- ✓ Τοποθέτηση θερμοσυστελλόμενης ταινίας με σκοπό την ηλεκτρική μόνωση της περιφερειακής περιοχής του ηλεκτροδίου στην θήκη του ηλεκτροδίου εργασίας.
- ✓ Καθαρισμός της επιφάνειας του δοκιμίου με σαπουνδιάλυμα για αφαίρεση λιπών.
- ✓ Τοποθέτηση του δοκιμίου σε υπερκαθαρό νερό και τοποθέτηση του δοκιμίου στο ηλεκτρόδιο εργασίας.
- ✓ Τα δοκίμια είχαν διάμετρο 1.5 cm και ύψος 1.2 cm

7.5.2 Προετοιμασία Λουτρού – Παρασκευή Διαλύματος $CdSO_4$ - SeO_2

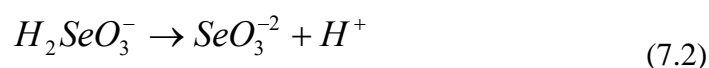
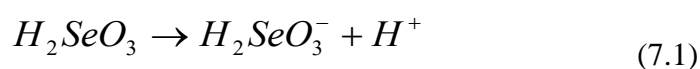
Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει θειικό κάδμιο ($CdSO_4$) και οξείδιο του σεληνίου (SeO_2) με τυπικές συγκεντρώσεις 0.2M και 1mM αντίστοιχα, ενώ έχει οξυνθεί με θειικό οξύ (H_2SO_4), ώστε να έχει $pH \approx 2.2$. Για την παρασκευή του διαλύματος $CdSO_4$ με συγκέντρωση 0.2 M, χρησιμοποιήθηκε σκόνη θειικού καδμίου

(η οποία περιέχει και νερό) σε υπερκαθαρό νερό (σε 300 ml υπερκαθαρού νερού προστίθονται 15.39grCdSO₄) και στη συνέχεια προστίθενται 3ml διαλύματος SeO₂ με συγκέντρωση 0.1 M (σε 0,1 dm³ υπερκαθαρού νερού προστίθενται 1,11 gr). Στη συνέχεια προστίθεται H₂SO₄ (αναλογία 1:5) για να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος, το οποίο μετράται με ειδικό pH-μετρο.

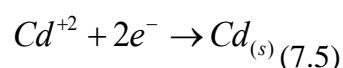
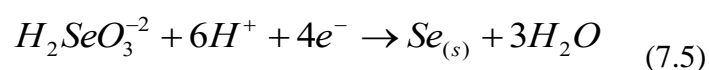
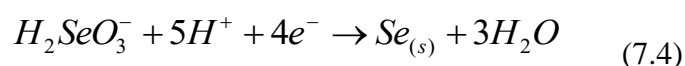
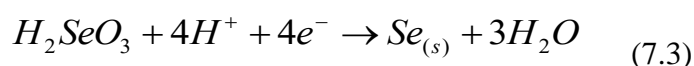


Εικόνα 7.26: Ειδική διάταξη για την μέτρηση και ρύθμιση του pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος

Το οξείδιο του σεληνίου εντός του διαλύματος παίρνει την μορφή σεληνιώδους οξέος, το οποίο με τη σειρά του δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια:



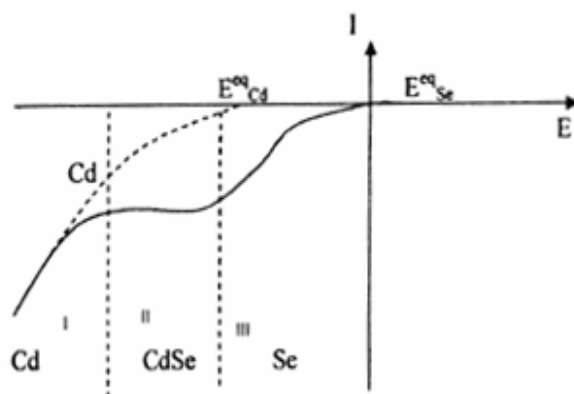
Έτσι στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



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 εξαγωνικού σεληνιούχου καδμίου (CdSe). Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση, καταναλώνεται για τις δύο 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.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει μια τυπική καμπύλη πόλωσης (Εικόνα 7.27). Στο σχήμα απεικονίζονται τρεις περιοχές απόθεσης: στην περιοχή I αποτίθεται μόνο Cd, στην περιοχή III αποτίθεται μόνο Se, ενώ στην περιοχή II συναποτίθεται το Cd και το Se, προς σχηματισμό του ημιαγωγικού φιλμ σεληνιούχου καδμίου.



Εικόνα 7.27 Βολτογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού

7.5.3 Σύνθεση ZnO nanoflowers

Πρώτα παρασκευάστηκαν του αρχικού διαλύματος $ZnCl_2-NaOH$ 'Z', σε αναλογίες $Zn^{2+} : OH^-$ 1:16. Οι αναλογίες αυτές έχουν ορισθεί έτσι με βάση προγενέστερα πειράματα ούτως ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές μορφολογίες του τελικού προϊόντος ZnO. Με τη βοήθεια ενός σιφωνίου μεταγγίζεται σε κωνική φιάλη η συγκεκριμένη ποσότητα του διαλύματος που απαιτείται. Στη συνέχεια εμβαπτίζεται η κωνική φιάλη με το διάλυμα 'Z' στο λουτρό υπερήχων για 45 λεπτά. Στη συνέχεια, αναμειγνύεται σε ένα ποτήρι ζέσεως με ποσότητα 105 ml δισαπεσταγμένου νερού. Το διάλυμα που προκύπτει υποβάλλεται σε ανάδευση έτσι ώστε να γίνει ομοιογενές. Σε περίπτωση που η πολυαιθυλενογλυκόλη δε διαλύεται θα πρέπει το διάλυμα να θερμανθεί υπό ανάδευση σε θερμαντική πλάκα σε θερμοκρασία που να μην ξεπερνάει τους $50^\circ C$. Τέλος, προστίθεται η συγκεκριμένη ποσότητα του αρχικού διαλύματος 'Z' και το διάλυμα αναδεύεται. Το προκύπτον τελικό διάλυμα μεταφέρεται στο δοχείο του αυτόκλειστου.

Το δοχείο εισάγεται στη μεταλλική υποδοχή του αυτόκλειστου και το αυτόκλειστο κλείνει αεροστεγώς βιδώνοντας καλά το καπάκι. Τοποθετείται το αυτόκλειστο σε μια θερμαντική πλάκα, η οποία αποτελεί απλά τη βάση για να στηριχθεί το αυτόκλειστο και τοποθετείται το θερμοστοιχείο στην υποδοχή που υπάρχει στο καπάκι. Στη συνέχεια συνδέεται το ένα καλώδιο του ρυθμιστή

θερμοκρασίας με το αυτόκλειστο και το άλλο με το ηλεκτρικό ρεύμα. Η θέρμανση του αυτόκλειστου ξεκινάει όταν με τον διακόπτη οριστεί θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή που επικρατεί στο εσωτερικό του. Κάθε 5 λεπτά αυξάνεται την θερμοκρασία κατά 20 °C, μέχρις ότου να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, όπου και θα παραμείνει για αρκετές ώρες ανάλογα με το πείραμα. Μετά το πέρας των 4h σταματά η θέρμανση του και το αυτόκλειστο αφήνεται να ψυχθεί μόνο του μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7.5.4 Παραλαβή ZnO

Αφού αποψυχθεί το αυτόκλειστο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αρχίζει η παραλαβή των νανοσωματιδίων ZnO. Αρχικά ανοίγεται η βαλβίδα εκτόνωσης της συσκευής και μετά ξεβιδώνεται το καπάκι του αυτόκλειστου και αφαιρείται από τη μεταλλική υποδοχή. Αφαιρείται το δοχείο του αυτόκλειστου και με αρκετές εκπλύσεις του δοχείου με δυσαπεσταγμένο νερό μεταγγίζεται το διάλυμα σε ένα ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα στο δοχείο του αυτόκλειστου είναι θολό υποκίτρινο με συνήθως άσπρο ίζημα. Στη συνέχεια μεταγγίζεται από το ποτήρι ζέσεως (Εικόνα 7.26) σε δοκιμαστικούς σωλήνες και υποβάλλεται σε φυγοκέντρηση για 15 περίπου λεπτά στις 6000 rpm για να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (Εικόνα 7.28).



Εικόνα 7.28: Δοκιμαστικός σωλήνας με δύο φάσεις μετά από φυγοκέντρηση

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

Το ίζημα ζυγίζεται και τοποθετείται σε μικρό πλαστικό δοχείο. Ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωση/συστήματος μικροανάλυσης (SEM) και με περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD).



Εικόνα 7.29: Διάλυμα με ίζημα μετά το αυτόκλειστο

7.5.5 Εναπόθεση ZnO nanoflowers σε Δοκίμια Ni

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

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

Στη συνέχεια με τη βοήθεια του spin coater πραγματοποιήθηκε η επικάλυψη της άνω επιφάνειας των δοκιμίων Ni με το διάλυμα διασποράς της σκόνης ZnO σε στεατικό οξύ και αιθανόλη. (Συνθήκες επικάλυψης δοκιμίων : 2000 στροφές για 1 λεπτό με 10 στρώσεις υλικού σε κάθε δοκίμιο (Εικόνα 7.30)).



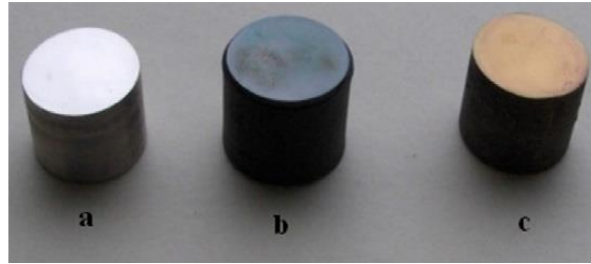
Εικόνα 7.30: Δοκίμια Ni πάνω στα οποία έχουν εναποτεθεί ZnO nanoflowers

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

7.5.6 Παραγωγή Δοκιμίων Ni-CdSe

Σε αυτό το στάδιο παράχθηκαν, σε δύο φάσεις, επαφές Ni-CdSe με διαφόρους χρόνους ηλεκτροαπόθεσης, σε δύο στάδια. Σε πρώτη φάση παρήχθησαν δύο δοκίμια με χρόνο ηλεκτρόλυσης 2 λεπτά και 20 λεπτά αντίστοιχα. Για τις συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης που περιγράφηκαν προηγουμένως, ένα ομοιόμορφο γυαλιστερό σκούρο μπλε φιλμ CdSe με πάχος 2 μm ελήφθη μετά από 20 λεπτά ηλεκτροαπόθεσης, (Εικόνα 7.31b). Για μικρότερα χρονικά διαστήματα εναπόθεσης, τα προκύπτοντα φιλμ ήταν λεπτότερα και το χρώμα της επιφάνειας τους διαφορετικό. Για χρόνο απόθεσης 2 λεπτών το φιλμ CdSe είχε πάχος της τάξεως των 300 nm και το χρώμα του ήταν γυαλιστερό κίτρινο-χρυσό, (Εικόνα 7.31c). Σε δεύτερη φάση παράχθηκαν δοκίμια Ni-CdSe με χρόνους ηλεκτροαπόθεσης 2 min, 5 min και 10 min. Τα δοκίμια αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα για να γίνει εναπόθεση των ZnO nanoflowers με τις μεθόδους που περιγράφονται παρακάτω.

Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν οπτικά με τη μέθοδο SEM ως προς τη κρυσταλλική τους δομή με τη μέθοδο XRD και ως προς την ηλεκτρική του συμπεριφορά με την εύρεση της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V στο φώς και στο σκοτάδι (σε κλωβό Faraday).



Εικόνα 7.31 : Γεωμετρία και χρώμα επιφάνειας δείγματος ανάλογα τον χρόνο της ηλεκτροαπόθεσης. Από αριστερά προς τα δεξιά: (a) υπόστρωμα Ni, (b) Ni-CdSe πάχους 2 μm CdSe (20 λεπτά χρόνος ηλεκτροαπόθεσης), (c) Ni-CdSe πάχους 300 nm CdSe (2 λεπτά χρόνος ηλεκτροαπόθεσης).

7.5.7 Εναπόθεση ZnO nanoflowers σε Δοκίμια Ni-CdSe

Όπως προαναφέρθηκε, στα δοκίμια Ni-CdSe που παράχθηκαν σε δεύτερη φάση έγινε η εναπόθεση του ZnO επάνω στο ηλεκτρολυτικό στρώμα του CdSe με δύο διαφορετικές μεθόδους :α) τη θερμοχημική μέθοδο του spin coating και β) με απλή θερμοχημική απόθεση ZnO nanoflowers σε διάλυμα βουτανοδιόλης.

Για τη πρώτη μέθοδο εναπόθεσης τα νανοσωματίδια του ZnO διαλύθηκαν σε στεατικό οξύ (stearic acid) και εν συνεχεία σε κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε μια σταγόνα του διαλύματος αυτού. Η διαδικασία του spin coating επαναλήφθηκε 10 φορές με ταχύτητα περιστροφής 250 ΣΑΛ για ένα λεπτό σε κάθε επανάληψη. Στη συνέχεια, για να αφαιρεθεί το στεατικό οξύ το κάθε δοκίμιο θερμάνθηκε στους 450 °C υπό την παρουσία αέρα (όχι σε κενό) για 4 ώρες.

Στη δεύτερη περίπτωση η απόθεση έγινε με προσθήκη μιας σταγόνας διαλυμένου ZnO στην βουτανοδιόλη αφότου προηγήθηκε ομογενοποίηση του διαλύματος με χρήση λουτρού υπέρηχων για 40 λεπτά. Έπειτα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού για 6 ώρες για να απομακρυνθεί η βουτανοδιόλη και να παραμείνει το στρώμα ZnO πάνω στο δοκίμιο. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας έφερε πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την ομοιογένεια της διασποράς του ZnO στην επιφάνεια των δοκιμίων και την απουσία «γειτονιών» με συσσωματώματα. Αντί αυτού παρατηρείται μια στρώση ομοιογενής ZnO στην επιφάνεια των δοκιμίων, με πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωσή τους από την μέθοδο του spin coating.

Κεφάλαιο 8^ο: Χαρακτηρισμός Δοκιμίων και Συμπεράσματα

8.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο δίδονται τα αποτελέσματα από τους διάφορους χαρακτηρισμούς των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν. Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν οπτικά μέσω SEM, ηλεκτρικά μέσω της εξαγωγής της καμπύλης I-V με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και ως προς τη κρυσταλλική τους δομή μέσω XRD.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης θα κρίνουν τη συμπεριφορά του υλικού ως αγωγού ή ημιαγωγού ή μονωτή. Για παράδειγμα, αν συμπεριφέρεται σαν δίοδος, ή σαν δίοδος με ικανότητα φωτοβολταϊκής μετατροπής. Η δοκιμή XRD, δίνει πληροφορία για την κρυσταλλική δομή και τα χημικά στοιχεία του δοκιμίου, ενώ η παρατήρηση με SEM, δίνει εικόνα σε νανοεπίπεδο της επιφάνειας του υλικού, ενώ δίνει και τη χημική σύσταση του υλικού κοντά στην επιφάνειά του.

8.2 Δοκίμια Ni-ZnO

8.2.1 Χαρακτηρισμός XRD και SEM

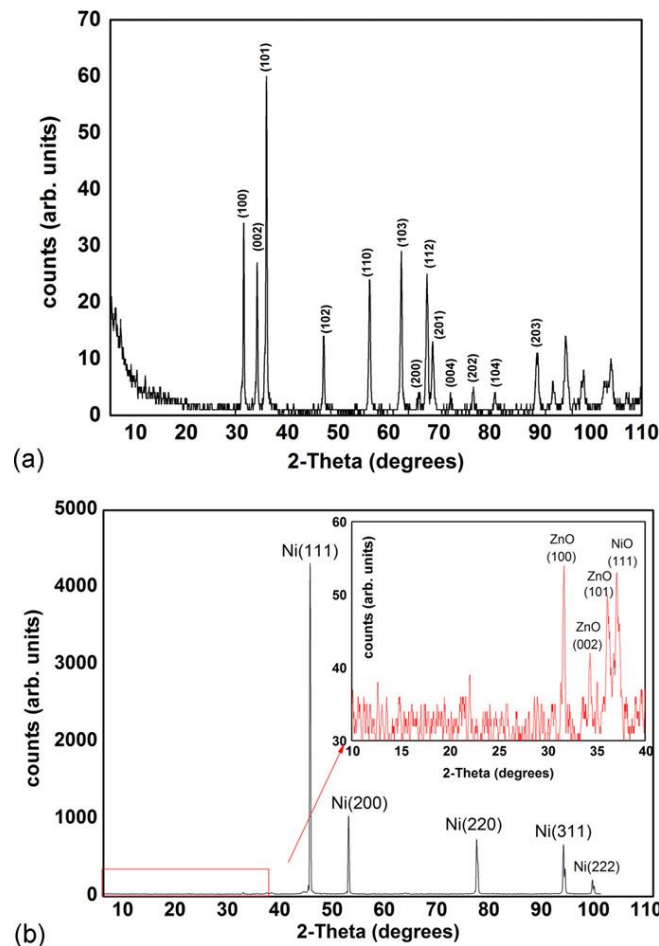
Σε αυτή την περίπτωση όπως προαναφέρθηκε η πούδρα ZnO τοποθετήθηκε σε διάλυμα αιθανόλης και στεατικού οξέως σε αναλογία όγκων 1:2 και θερμάνθηκε έως τους 100 ° C για 60 λεπτά υπό ανάδευση. Το αποκτηθέν διάλυμα στη συνέχεια αναμείχθηκε με υπερήχους για 20 λεπτά. Το διάλυμα αποτέθηκε με την τεχνική spin-coating στο υπόστρωμα Ni στις 2000 rpm. Η παραπάνω διαδικασία επικάλυψης επαναλήφθηκε 10 φορές για την αύξηση του πάχους του στρώματος.

Στην Εικόνα 8.1 φαίνεται ο χαρακτηρισμός XRD τόσο της πούδρας ZnO (α) όσο και των δοκιμίων (b). Οι κορυφές χαρακτηρίζονται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [186, 187] μέχρι γωνία $2\theta=100^\circ$. Πάνω από αυτή τη γωνία, οι κορυφές επαναλαμβάνονται, και ως εκ τούτου δεν έχουν χαρακτηριστεί. Από τις κορυφές φαίνεται ότι για το ZnO τύπου βουρτσιτή (wurtzite εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα) με σταθερές πλέγματος $a=3.29 \text{ \AA}$ ($a=b$) και $c=5.26 \text{ \AA}$, αντίστοιχα, τα οποία είναι σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία [186]

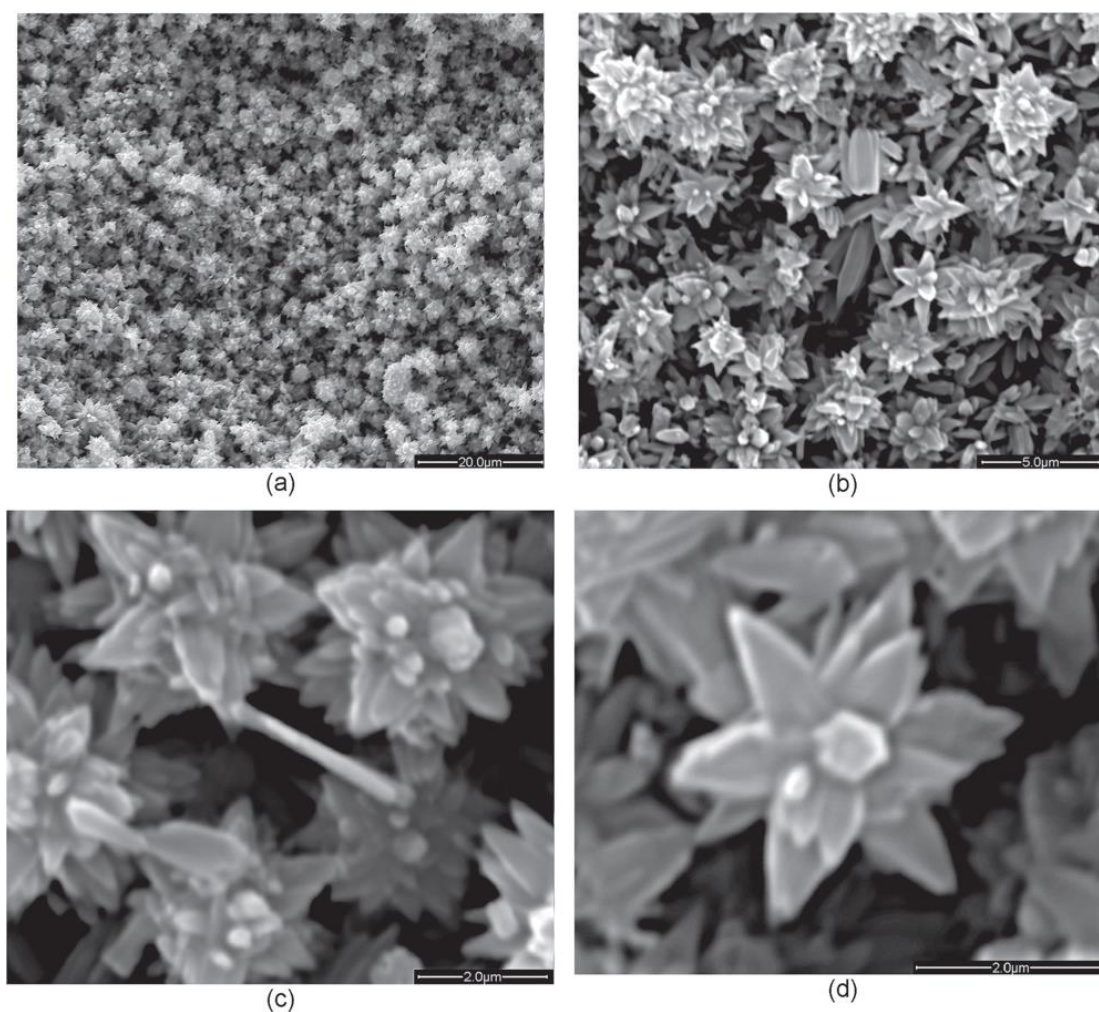
Για λόγους σύγκρισης στην Εικόνα 8.2 (b) παρουσιάζεται η αντιστοίχιση της ανάλυσης του δοκιμίου με αυτή της πούδρας. Η κορυφή που παρατηρείται για $2\theta=37.6^\circ$ υποδηλώνει πιθανό σχηματισμό NiO [188]. Αυτό μπορεί να σχηματίζεται είτε άμορφα σε πολύ λεπτές στρώσεις (μόνο μερικών angstroms) ή μετά από τη θέρμανση στους 450 °C, υπό τη παρουσία ατμόσφαιρας.

Είναι γνωστό ότι για εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα οι επιφάνειες (100), (101), (001) και (00 $\bar{1}$) αντιστοιχούν σε m (πλευρική δομή), +p (κανονική εξαγωνική δομή πυραμίδας), -c και +c (κανονική εξαγωνική δομή πρίσματος) αντίστοιχα [41]. Ως εκ τούτου, η παραγόμενη σκόνη ZnO χαρακτηρίζεται κυρίως από (m) πλευρικές δομές, των οποίων τα άκρα σχηματίζουν τακτικές δομές εξαγωνικής πυραμίδας (+ p).

Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος (D) μπορεί να ληφθεί ως δείκτης για την ZnO νάνο-κρυσταλλική στρώση. Το D μπορεί να αξιολογηθεί με τη χρήση του πλάτους της κορυφής στο ήμισυ της μεγαλύτερης από τις κρυσταλλογραφικές επιφάνειες (002), (100) και (101) και την εξίσωση Debye-Scherrer [189, 190]. Έτσι διαπιστώνεται ότι D=48 nm. Με βάση την προαναφερθείσα προσέγγιση, το υλικό ZnO αποτελείται από νάνο-κρυστάλλους, με μέσο μέγεθος τα 48 nm, οι οποίοι συνθέτουν τα nanoflowers, όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM της Εικόνας 8.2.



Εικόνα 8.1: a) ΧαρακτηρισμόςXRD της νάνο-πούδρας ZnO, b) ΧαρακτηρισμόςXRD των δοκιμίων Ni-ZnO



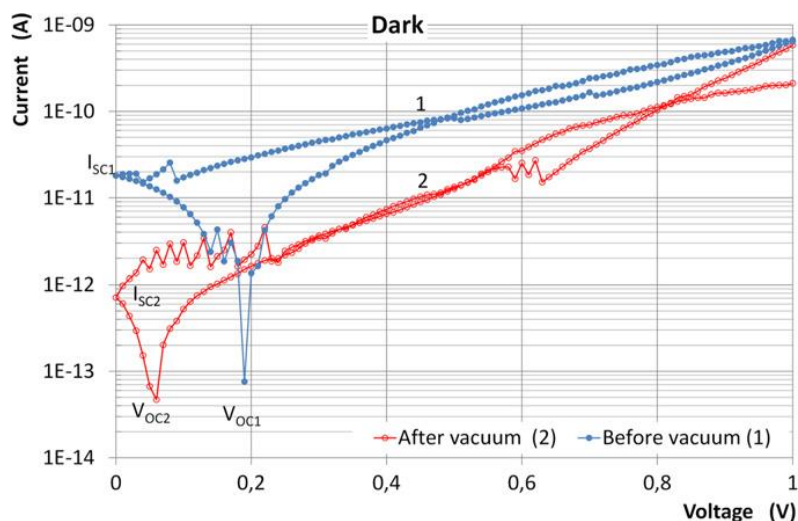
Εικόνα 8.2: Φωτογραφίες SEM του επιφανειακού στρώματος ZnO των δοκιμίων σε διάφορες μεγεθύνσεις (Επίπεδα μεγέθυνσης: a) x1600 ,b) x6000, c) x16 000 και d) x24 000).

8.2.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες Δοκιμίων

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των δοκιμίων προέκυψαν από την εξαγωγή των καμπύλων I-V των δοκιμίων σε κλωβό Faraday και υπό τη παρουσία ασθενούς έντασης ηλιακής ακτινοβολίας ($0,2\text{mW}/\text{cm}^2$).

Οι ηλεκτρικές επαφές Au/ZnO παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή αντίσταση σειράς (της τάξεως του $1\text{ G}\Omega$). Αυτό πιθανώς οφείλεται στα φαινόμενα συστολής του ρεύματος που αναπτύσσονται μεταξύ των nanoflower και του σφαιρικού χρυσού ηλεκτροδίου. Επίσης λόγω της μορφολογίας των nano-flower επιβάλλεται στο ρεύμα μια νηματοειδής διέλευση αυξάνοντας έτσι την ωμική αντίσταση. Στο στρώμα ZnO υπάρχουν κενά μεταξύ των λουλουδιών, τα οποία κενά γεμίζουν με αέρα, υγρασία

ελεύθερα H^+ , H^{++} , O^- , O^- , OH και άλλα ελεύθερα ιόντα. Οπότε η επιφάνεια των ZnO nanoflowers δεν πρέπει να αντιμετωπίζεται ως ομοιογενής.



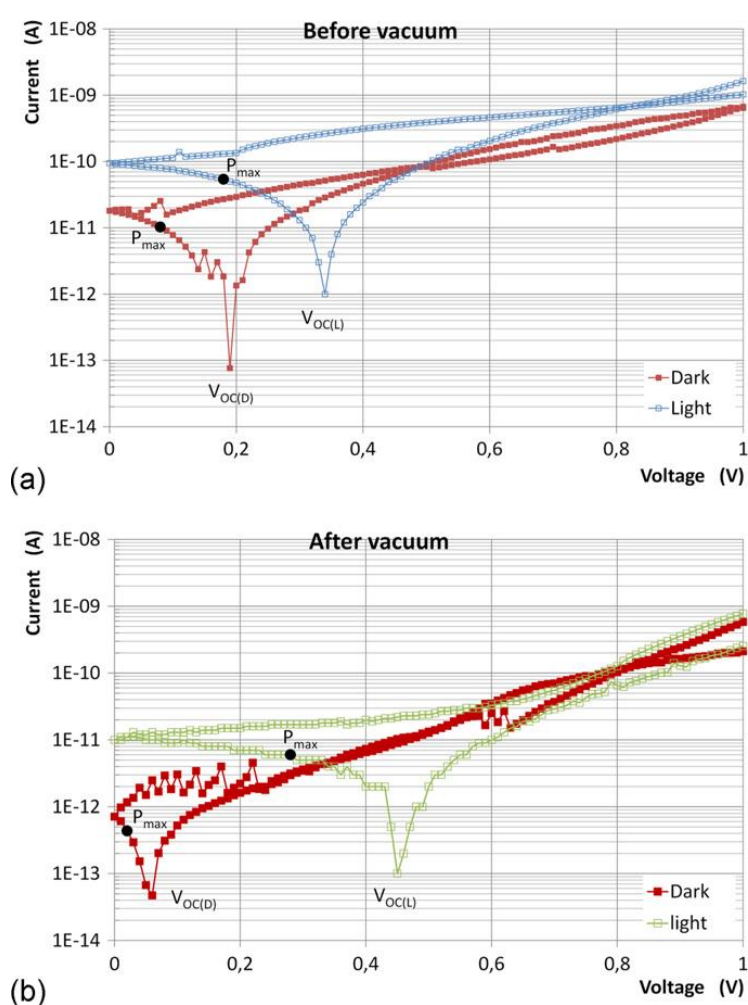
Εικόνα 8.3: Χαρακτηριστική $\log(I)$ - V δοκιμίου Ni/ZnO μέσα σε κλωβό Faraday, 1) πριν και 2) μετά από απαερίωση σε χαμηλό κενό

Η χαρακτηριστική $\log(I)$ - V των δοκιμίων στο σκοτάδι φαίνεται στην Εικόνα 8.3. Η ορθή και ανάστροφη πόλωση φαίνονται στο ίδιο τεταρτημόριο για λόγους σύγκρισης. Όπως φαίνεται από τη καμπύλη 1 τα δοκίμια δε παρουσιάζουν καμία ανορθωτική συμπεριφορά. Αυτό, μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι δύο επαφές που δημιουργούνται (Au/ZnO , Ni/ZnO) δρουν ως δυο δίοδοι συνδεδεμένες backtoback [191] οπότε στη χαρακτηριστική I - V φαίνονται τα ρεύματα ανάστροφης πόλωσης τους. Είναι επίσης ενδιαφέρον ότι οι χαρακτηριστικές δε περνούν από τη γαλήνη των αξόνων, αφού οι τιμές του ρεύματος είναι σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα (10^{-13} A) για μια διαφορά δυναμικού $V=0.19V$. Έτσι οι δομές Ni/ZnO είναι ενεργές συσκευές, οι οποίες είναι ικανές να παράγουν μικρές ποσότητες ηλεκτρικής ισχύος ακόμη και στο σκοτάδι. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα το ρεύμα βραχυκύκλωσης είναι $I_{SC1} = 2 \cdot 10^{-11}$ A, ενώ η αντίστοιχη τάση ανοικτού κυκλώματος $V_{OC1}=0,19$ V. Η περιοχή μεταξύ των σημείων $(I_{sc1}, 0)$, $(0, V_{oc1})$ είναι περιοχή όπου η διάταξη παράγει ηλεκτρική ισχύ.

Ο παρατηρούμενος μηχανισμός μετατροπής ενέργειας στο σκοτάδι μπορεί να σχετίζεται με αλληλεπιδράσεις μορίων που βρίσκονται στον αέρα, και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που γίνονται στην επιφάνεια των ZnO νάνο-λουλουδιών π.χ. μηχανισμοί μεταφοράς φορτίων που εξουδετερώνουν τα προσροφημένα στις επιφάνειες των λουλουδιών ιόντα. Για να τεκμηριωθεί αυτή η υπόθεση πραγματοποιήθηκε απαερίωση των δοκιμίων σε θάλαμο κενού με πίεση 10^{-4} Torr για 10 λεπτά. Μέσω της απαερίωσης απορροφώνται μόρια υψηλής πολικότητας (πχ H_2O) μοριακά θραύσματα και άλλα ατμοσφαιρικά ιόντα. Μετά τη διαδικασία απαερίωσης τα δείγματα μετρήθηκαν πάλι, ώστε να εξαχθεί η χαρακτηριστική I - V . Όπως φαίνεται από την καμπύλη 2 της εικόνας 3 μετά την απαερίωση η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος ελαττώθηκε , η τάση ανοικτού κυκλώματος μειώθηκε σε $V_{OC2}=0,06$ V, όπως και το ρεύμα βραχυκύκλωσης

στα $I_{SC2} = 7 \times 10^{-13}$ A. Επίσης, μετά την απαερίωση όλες οι τιμές της χαρακτηριστικής έχουν μειωθεί κατά μία τάξη μεγέθους, κάτι το οποίο δείχνει ότι τα αέρια που αφαιρέθηκαν συντελούν στη παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Η παραγωγή ενέργειας που παρατηρείται είναι αποτέλεσμα των μηχανισμών της ανταλλαγής φορτίων μεταξύ ελεύθερων ιόντων και της επιφάνειας των nanoflowers, οπότε με την αύξηση της συγκέντρωσης των προσροφημένων αερίων θα αυξάνει και η ισχύς εξόδου του δοκιμίου.

Για να διερευνηθεί αν το φως επηρεάζει την ηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμίων έγινε μέτρηση της χαρακτηριστικής I-V υπό τη παρουσία ασθενούς ηλιακής ακτινοβολίας $0,2 \text{ mW/cm}^2$. Στην Εικόνα 8.4 φαίνονται οι χαρακτηριστικές $\log(I)$ -V σε φώς και σκοτάδι πριν (a) και μετά (b) την απαερίωση των δοκιμίων σε θάλαμο κενού με πίεση 10^{-4} Torr .



Εικόνα 8.4: Χαρακτηριστική $\log(I)$ -V δοκιμίου Ni/ZnO στο φώς και στο σκοτάδι πριν (a) και μετά (b) την απαερίωση του.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, που δίδονται στην Εικόνα 8.4, οι τιμές του ρεύματος που λαμβάνονται στο σκοτάδι είναι μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές υπό τη παρουσία φωτός. Συγκεκριμένα, η τιμή του ρεύματος βραχυκύκλωσης στο φως είναι μεγαλύτερη από αυτή του ρεύματος βραχυκύκλωσης

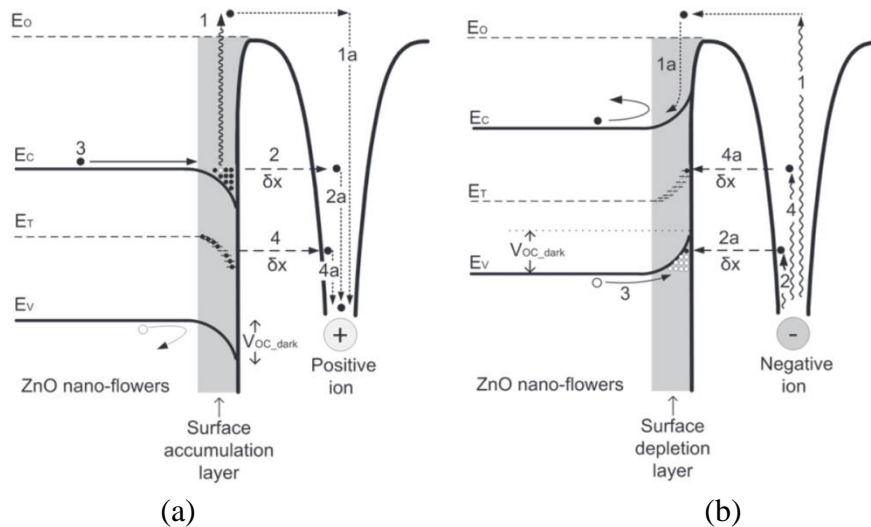
στο σκοτάδι, τόσο πριν όσο και μετά την απαερίωση. Και οι δύο καμπύλες της Εικόνας 8.4a παρουσιάζουν ένα χαρακτηριστικά ελάχιστο ρεύμα $8 \times 10^{-14} \text{A}$ στο σκοτάδι και 10^{-12}A στο φώς για τάσεις $V_{OC(D)}=0.19 \text{ V}$, $V_{OC(L)}=0.34 \text{ V}$ αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.4b η απαερίωση των δοκιμίων μειώνει τις τιμές του ρεύματος κατά μία τάξη μεγέθους καθώς επίσης και τις τάσεις $V_{OC(D)}$ στα 0,06 ενώ αυξάνει τη $V_{OC(L)}$ στα 0,42 V. Έτσι τελικά η παρουσία φωτός αυξάνει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της διάταξης. Η επίδραση του φωτός είναι αναστρέψιμη. Στον Πίνακα 8.1 γίνεται σύγκριση των τιμών της μέγιστης παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας των δομών υπό την παρουσία φωτός και σκοταδιού και πριν και μετά την απαερίωση. Τα σημεία λειτουργίας για μέγιστη απόδοση ηλεκτρικής ισχύος (P_{max}) φαίνονται στις Εικόνες 8.4a και b. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, η μέγιστη ηλεκτρική ισχύς παράγεται, όταν η διάταξη φωτίζεται χωρίς να έχει γίνει απαερίωση, δηλαδή όταν δρουν και οι δύο μηχανισμοί.

As-produced	Dark		Light	
	Degassed		Degassed	
$P_{max} = 8.19 \times 10^{-13} \text{ W}$	$P_{max} = 8.82 \times 10^{-15} \text{ W}$		$P_{max} = 9.72 \times 10^{-12} \text{ W}$	$P_{max} = 1.68 \times 10^{-12} \text{ W}$

Πίνακας 8.1: Μέγιστη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς δοκιμίου P_{max} κάτω από διάφορες συνθήκες

8.2.3 Φυσική Ερμηνεία Μηχανισμών Ανταλλαγής Φορτίων Επιφανείας

Η δομή Ni-ZnO-nf-Au είναι μία ενεργή συσκευή ικανή να παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Η δομή μπορεί να διεγερθεί από δύο μηχανισμούς. Ένας μηχανισμός είναι ενεργός ακόμα και στο σκοτάδι και σχετίζεται με την προσρόφηση αερίων συστατικών, ενώ ο άλλος μηχανισμός είναι η οπτική διέγερση ακόμη και με χαμηλής έντασης ηλιακή ακτινοβολία. Παρακάτω προτείνονται ενεργειακά διαγράμματα με τα οποία δύνανται να ερμηνευτούν οι δύο αυτοί μηχανισμοί.



Εικόνα 8.5: Μεταφορές φορτίου στην επιφάνεια των ZnO-nf, α) απορρόφηση ηλεκτρονίου από τη επιφάνεια των ZnOnf και εξουδετέρωση του από θετικά φορτισμένο ιόν ,β) απορρόφηση ηλεκτρονίου από αρνητικάφορτισμένο και την εξουδετέρωση του από τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του ZnOnf.

8.2.3.1 Μεταφορά Φορτίου Επιφάνειας στο Σκοτάδι

Η αγωγιμότητα των ZnO nf παρουσιάζει ενδιαφέρον, αφού το ρεύμα ρέει μέσω των λουλουδιών, η επιφάνεια των οποίων δεν μπορεί να θεωρηθεί ισοδυναμική. Επιπλέον, η ύπαρξη βαθιών σταθμών στο ενεργειακό τους διάκενο συνεπάγεται ότι τα διαγράμματα των ενεργειακών του ζωνών δε θα είναι επίπεδα (κοντά στην επιφάνεια τους) όπως είναι στην περίπτωση των μονοκρυσταλλικών ημιαγωγών. Σε αυτήν την περίπτωση, η επιφανειακή συσσώρευση ηλεκτρονίων δημιουργεί μια ζώνη κάμψης προς τα κάτω, ενώ η επιφανειακή εξάντληση ηλεκτρονίων προκαλεί ζώνη κάμψης προς τα πάνω [192]. Φορτισμένες επιφάνειες ZnO μπορεί να προσελκύουν ηλεκτροστατικά διάφορα αέρια όπως, π.χ. μοριακά ιόντα, πολικά μόρια (μόρια που ενσωματώνουν ασύμμετρα κατανομημένους δεσμούς υδρογόνου). Η προσρόφηση των μορίων του νερού σε ZnO nano-σύρματα (nanowires, nw), είναι ένα τυπικό παράδειγμα. Όταν τα ZnOnf εκτίθενται σε υγρό αέρα, τα μόρια του ατμού προσροφώνται από την επιφάνεια τους, δημιουργώντας αλυσίδες υδροξυλίου, μονοχρωματικό φιλμ νερού [193], ή ολιγομερές νερού [194]. Έχει αναφερθεί ότι τα μόρια του νερού που απορροφήθηκαν από ZnO nw διασπώνται σε θέσεις, όπου υπάρχει απουσία οξυγόνου [195], δημιουργώντας σχηματισμούς υδροξυλίου [196].

8.2.3.1.1 Επιφανειακή Συσσώρευση

Αν ένα θετικό ιόν επισυνάπτεται, ώστε να εξουδετερωθεί, στην επιφάνεια των ZnO nf, τότε θα δημιουργηθεί μία επιφανειακή κάμψη προς τα κάτω στο ενεργειακό διάκενο, με αποτέλεσμα την επιφανειακή συσσώρευση ηλεκτρονίων, δηλαδή τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας θα παγιδευτούν από την επιφάνεια του φράγματος δυναμικού στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Εικόνα 8.5a), ενώ οι οπές θα ωθούνται μακριά από το επιφανειακό στρώμα συσσώρευσης (Εικόνα 8.5a). Η απουσία οπών στην επιφάνεια μειώνει τον ανασυνδυασμό. Επειδή ο ημιαγωγός δεν είναι ένα μονοκρυσταλλικό υλικό μπορεί να σχηματίζονται αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Θετικά αέρια ιόντα προσελκύονται ηλεκτροστατικά από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Η εξουδετέρωση των ιόντων επιτυγχάνεται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το στρώμα επιφανειακής συσσώρευσης του ημιαγωγού στο προσροφημένο ιόν. Αυτή η μεταφορά μπορεί να πραγματοποιηθεί με περισσότερες από μία διεργασίες. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.5a, η μεταφορά ηλεκτρονίων με θερμοϊονική εκπομπή πάνω από το δυναμικό φράγμα απαιτεί σημαντικές ποσότητες ανταλλαγής ενέργειας, (απορρόφηση (μετάβαση-1) και θερμοποίηση (μετάβαση-1a)). Η απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση ηλεκτρονίων (μετάβαση-1) θα μπορούσε να παρέχεται είτε με θερμική ενέργεια του κρυστάλλου, ή με αλληλεπιδράσεις Auger. Εναλλακτικά, μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του φαινομένου της σήραγγας (2) και με θερμοποίηση (2a) προς το ιόν απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Σημειώνεται ότι κατά το φαινόμενο της σήραγγας Οι μεταβάσεις σημειώνονται οριζόντια στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών, δεδομένου ότι δεν απαιτείται καμία ανταλλαγή ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό ενεργοποιείται μόνο όταν η μέγιστη απόσταση σήραγγας $\delta x \leq 100 \text{ \AA}$ [197]. Μόλις η μετάβαση ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται, ένα άλλο ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας θα παρασυρθεί προς την επιφάνεια (3), προκειμένου να παγιδευτεί μέσα στο στρώμα συσσώρευσης, ώστε να μειώσει την ενέργειά του. Το εξουδετερωμένο ιόν θα αποσπαστεί από την επιφάνεια του ημιαγωγού και στη θέση του μπορεί να έλθει ένα άλλο θετικό ιόν.

Όταν οι βαθιές στάθμες περιορίζονται χωρικά κοντά στην επιφάνεια των νανοκρυστάλλων, οι μεταβάσεις (4) βελτιστοποιούνται λόγω της μειωμένης ενέργειας θερμοποίησης (4a). Τέτοιες μεταβάσεις ενεργοποιούνται μόνο όταν οι βαθιές στάθμες (E_T) βρίσκονται πάνω από το επίπεδο του παγιδευμένου ιόντος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.5a (α).

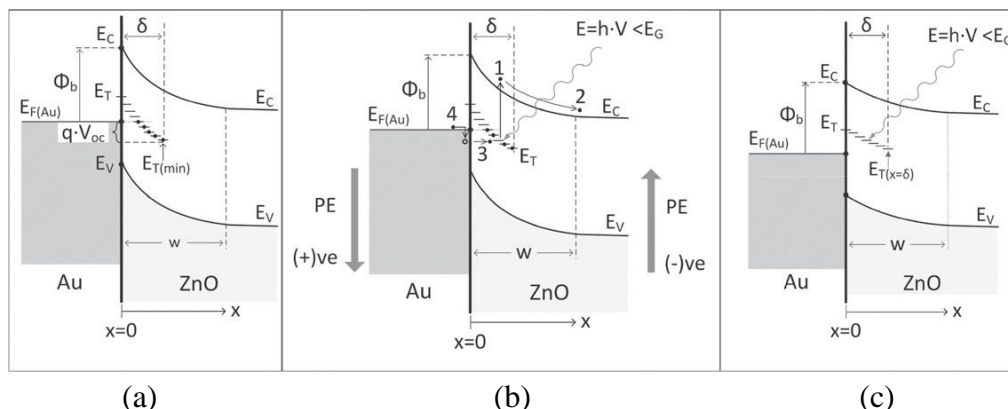
Εάν μια θετική τάση εφαρμοστεί στον ημιαγωγό, οι ενεργειακές ζώνες θα γίνουν επίπεδες για $V = V_{oc-dark}$, στην οποία το στρώμα συσσώρευσης ηλεκτρονίων θα εξαλειφθεί και όλα τα θετικά ιόντα θα αποσπαστούν από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Επομένως, οι μηχανισμοί ανταλλαγής επιφανειακών φορτίων θα σταματήσουν το ρεύμα σκότους θα τείνει στο μηδέν ($I \approx 0$, $V = V_{OC-dark}$). Όπως φαίνεται στις εικόνες 8.4a και 8.4b., η τιμή της $V_{OC-dark}$ εξαρτάται άμεσα με τα επίπεδα κάμψης των E_c , E_v , και E_T , (όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.5a).

8.2.3.1.2 Επιφανειακή Εξάντληση

Αν και συνήθως τα ZnO *nf* συσσωρεύουν αρνητικά φορτία, το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί εναλλακτικά για μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια του ημιαγωγού. Σε αυτήν την περίπτωση θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αρνητικές διεργασίες εξουδετέρωσης ιόντων. Όταν ένα αρνητικό ιόν επισυνάπτεται στην επιφάνεια του ZnO *nf* επιφάνεια θα προκαλέσει κάμψη της ενεργειακής ζώνης προς τα πάνω, δημιουργώντας έτσι εξάντληση ηλεκτρονίων επί της επιφάνειας του ημιαγωγού (Εικόνα 8.5b). Οι οπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους θα παγιδευτούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού λόγω του φράγματος δυναμικού (Εικόνα 8.5b), ενώ τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας θα ωθηθούν μακριά από την επιφάνεια. Η απουσία των ηλεκτρονίων από το στρώμα εξάντλησης θα μειώσει αποτελεσματικά τα επίπεδα του ανασυνδυασμού στην επιφάνεια. Επειδή ο ημιαγωγός δεν είναι ένα μονοκρυσταλλικό υλικό μπορεί να σχηματίζονται θετικά φορτισμένες επιφάνειες. Αρνητικά αέρια ιόντα θα προσελκύονται ηλεκτροστατικά σε αυτές τις θετικές περιοχές της επιφάνειας για να εξουδετερωθούν. Η εξουδετέρωση επιτυγχάνεται με μεταφορά ηλεκτρονίων από το προσροφημένο ιόν στο επιφανειακό στρώμα εξάντλησης του ημιαγωγού (Εικόνα 8.5b). Τέτοιες μεταβάσεις μπορεί να συμβούν είτε με θερμιονική εκπομπή πάνω από το φράγμα (μεταβάσεις 1, 1α), ή λόγω του φαινομένου σήραγγας (2α) από τη θέση (2) προς το στρώμα εξάντλησης στη ζώνη σθένους. Το τελευταίο απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Μόλις τοεγγυόμενο ηλεκτρόνιο ανασυνδυάζεται με μια οπή στη ζώνη εξάντλησης, μια άλλη οπή παρασύρεται από τον κύριο όγκο του ημιαγωγού στη ζώνη εξάντλησης (3), μειώνοντας έτσι την ενέργεια της. Το εξουδετερωμένο ιόν απομακρύνεται από την επιφάνεια του ημιαγωγού και η θέση τουκαλύπτεται από άλλο αρνητικό ιόν.

Η παρουσία βαθέων ενεργειακών στάθμων καθορίζεται μεταβάσεις σήραγγας (4a), ακόμα και όταν οι στάθμες βρίσκονται πάνω από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Επιπλέον, οι στάθμες αυτές (E_T) παρέχουν μικρότερες αποστάσεις σήραγγας (δx) προς το ιόν, επιτρέποντας έτσι τη δημιουργία σήραγγων ακόμα και όταν η απόσταση από το ιόν είναι μεγαλύτερη από 100 Å.

8.2.3.2 Αξιοποίηση Χαμηλής Ενέργειας Φωτονίων μέσω Φ/β Μετατροπής



Εικόνα 8.6: Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας του προτεινόμενου μοντέλου που περιέχει βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες χωρικά περιορίζονται εντός ενός στρώματος πάχους $\delta \approx 100 \text{ \AA}$ μέσα στη διεπαφή Au-ZnO. a) Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας στο σκοτάδι. b) Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας μηχανισμών μεταφοράς φορέων μετά την απορρόφηση φωτονίου από τις βαθιές ενεργειακές στάθμες. c) Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας της δομής στο φως σε συνθήκες ανοιχτού κύκλωσης

Όταν το δοκίμιο φωτίζεται, το σημείο ενδιαφέροντος είναι η περιοχή εξάντλησης που βρίσκεται κάτω από το σφαιρικό ηλεκτρόδιο Au. Σημειώνεται ότι σε περίπτωση ανορθωτικής επαφής, η περιοχή εξάντλησης του ημιαγωγού μπορεί να επεκταθεί πέρα από την περιμέτρο του ηλεκτροδίου Au, καθορίζοντας έτσι την ηλεκτρική περιοχή επαφής, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική από την επιφάνεια μηχανικής επαφής [198]. Το προτεινόμενο φυσικό μοντέλο για τη δομή, όταν φωτίζεται, βασίζεται σε μια επαφή ανόρθωσης της μορφής: μέταλλο - ZnO-nf, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.6a. Εδώ, το φράγμα Schottky σχηματίζεται στη διεπιφάνεια Au-ZnO. Το ύψος του φράγματος δυναμικού δίνεται από: $\Phi_b = E_C(x=0) - E_{F(Au)}$, όπου, $E_C(x=0)$ είναι η ενεργειακή στάθμη στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού στη θέση διεπαφής, και $E_{F(Au)}$ είναι η στάθμη Fermi του ηλεκτροδίου. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 8.6a, το εύρος του φράγματος δυναμικού w , είναι μικρότερο από το συνολικό πάχος του φιλμ ZnO. Οι βαθιές ενεργειακές στάθμες στη θέση δυναμικής ενέργειας E_T στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, εξαρτώνται είτε από τις κρυσταλλικές ατέλειες είτε από το είδος των προσμίξεων [199, 192]. Οι παγίδες αυτές θα πρέπει να περιορίζονται χωρικά στο στρώμα πλάτους δ μέσα στη διαχωριστική επιφάνεια του ημιαγωγού και του ηλεκτροδίου Au. Η απόσταση μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου και των βαθιών στάθμων πρέπει να είναι αρκετά μικρή ($\approx 100 \text{ \AA}$) για να επιτρέψουν τη δημιουργία κβαντικών σιράγγων. Όταν οι συνθήκες ισορροπίας αλλάξουν, οι παγίδες θα έχουν την τάση να αποκαταστήσουν την θερμοδυναμική ισορροπία με τη στάθμη Fermi του ηλεκτροδίου Au, και όχι με τον ημιαγωγό, λόγω των ισχυρών επιφανειακών περιορισμών τους. Οι βαθιές στάθμες δρουν ως «δωρητές», όταν καταλαμβάνονται από τα ηλεκτρόνια. Όλες οι παγίδες με

ενέργεια μεγαλύτερη από $E_{F(Au)}$ θεωρούνται άδειες, ενώ οι παγίδες με ενέργεια μικρότερη από $E_{F(Au)}$ καταλαμβάνονται από τα ηλεκτρόνια, δεδομένου ότι μπορούν να επικοινωνούν απευθείας με το ηλεκτρόδιο-Au για τη δημιουργία θερμοδυναμικής ισορροπίας εντός $10^{-12} - 10^{-14}$ s [200].

Στην Εικόνα 8.6b, ένα χαμηλής ενέργειας φωτόνιο ($E_{\text{photon}} \approx (E_C - E_T) < E_G$) προσκρούει στην επιφανειακή ζώνη εξάντλησης Au-ZnO, και απορροφάται στο στρώμα δ από μία παγίδα στην οποία υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο. Η διαδικασία απορρόφησης φωτονίων δημιουργεί ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (1), το οποίο παρασύρεται λόγω του ηλεκτροστατικού πεδίου στην πίσω επαφή Ni (2) και ελαχιστοποιεί έτσι τη δυναμική του ενέργεια. Ταυτόχρονα, για τη δημιουργία της θερμοδυναμικής ισορροπίας με το ηλεκτρόδιο-Au, η στάθμη E_T παγιδεύει ένα ηλεκτρόνιο από το ηλεκτρόδιο-Au με διαδικασία zener (σήραγγας) (3). Τέτοιες μεταβάσεις ενεργοποιούνται μόνο όταν η ενέργεια της παγίδας βρίσκεται κάτω από την $E_{F(Au)}$ και η απόσταση της παγίδας από το ηλεκτρόδιο είναι μικρότερη από 100 \AA [46, 51]. Τέλος, ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο $E_{F(Au)}$, πηγαίνει προς την κενή ηλεκτρονική κατάσταση στη διεπαφή (4), η οποία προηγουμένως είχε δημιουργηθεί από τον μηχανισμό zener. Η συνολική μετατόπιση ηλεκτρονίων προς το Ni παράγει το φωτόρευμα.

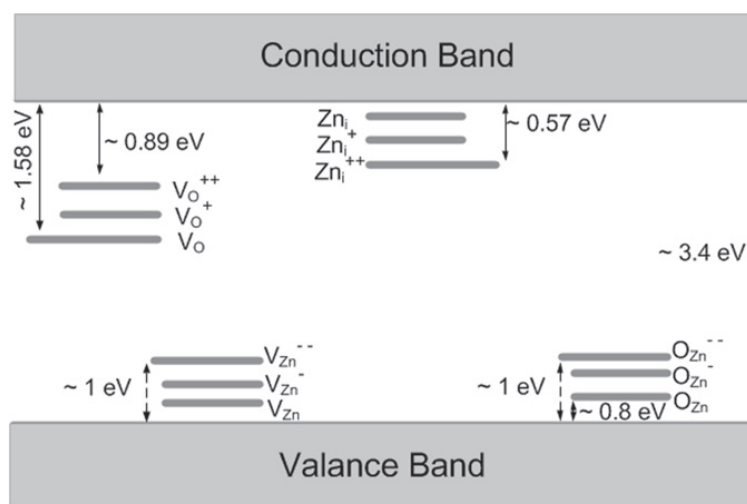
Λόγω της χαμηλής έντασης φωτισμού, το ηλεκτρονικό φορτίο ρέει κατά μήκος της δομής με αποτέλεσμα την αύξηση της δυναμικής ενέργειας των αρνητικών φορτίων του ημιαγωγού και τη μείωση της δυναμικής ενέργειας του θετικά φορτισμένου ηλεκτροδίου Au. Ως αποτέλεσμα, το επίπεδο δυναμικής ενέργειας του ημιαγωγού αυξάνει, ενώ η στάθμη Fermi του Au πέφτει. Η διαφορά ενέργειας $E_{C(x=\delta)} - E_{F(Au)}$ αυξάνει από την απορρόφηση φωτονίων, ενώ επιτυγχάνεται κατάσταση ισορροπίας, όταν όλες οι παγίδες εντός του διαστήματος δ αποκτήσουν ενέργειες μεγαλύτερες από $E_{F(Au)}$. Σε αυτό το στάδιο, οι οριζόντιες μεταβάσεις σήραγγας (3) από το ηλεκτρόδιο Au προς τις παγίδες δεν θα είναι δυνατές. Αν επιτευχθεί αυτή η κατάσταση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.6c, το φωτόρευμα θα μειωθεί στο μηδέν και το δυναμικό επαφής σε ολόκληρη την διεπαφή Au / ZnO γίνεται V_{OC} . Η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} της φωτιζόμενης δομής ορίζεται σχηματικά στο διάγραμμα της Εικόνας 8.6a και η τιμή της προσδιορίστηκε πειραματικά από τα δεδομένα των Εικόνων 8.4. Ως εκ τούτου, οι διαφορές που παρατηρήθηκαν για τις τιμές V_{OC} στο σκοτάδι, και στο φως μπορούν να αποδοθούν στους μηχανισμούς μεταφοράς φορτίων στη διεπαφή των υλικών στο φράγμα Schottky υπό συνθήκες φωτισμού.

Το παραπάνω φυσικό μοντέλο, βασίζεται στις βαθιές ενεργειακές στάθμες στην επιφάνεια των ZnO nf και είναι αληθές όσο οι βαθιές στάθμες βρίσκονται χωροταξικά σε απόσταση μικρότερη των 100 \AA από την επιφάνεια του ημιαγωγού, ώστε να μπορούν να έρθουν σε θερμοδυναμική ισορροπία με τη στάθμη Fermi του μετάλλου και όχι με τον ημιαγωγό. Παρόμοια προσέγγιση, σχετικά με διαδικασία ισορροπίας θεωρείται, επίσης, και με τα φαινόμενα ηλεκτρισμού επαφής [201] σε ημιαγωγικά ή μονωτικά υλικά.

Ως εκ τούτου, οι επιφανειακές βαθιές ενεργειακές στάθμες μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο, στην περισυλλογή φωτονίων χαμηλής ενέργειας για φωτοβολταϊκή μετατροπή. Επιπλέον, όταν τα χαμηλής ενέργειας φωτόνια του ηλιακού

φάσματος δεν συμβάλλουν στην αύξηση της θερμοκρασίας του ημιαγωγού, η απόδοση της φωτοβολταϊκής μετατροπής θα αυξηθεί περαιτέρω, δεδομένου ότι η θερμοκρασία έχει αρνητική επίδραση στην απόδοση των φ/β στοιχείων.

8.2.4 Προέλευση Βαθέων Ενεργειακών Στάθμεων των ZnOnf



Εικόνα 8.7: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας των βαθέων ενεργειακών στάθμεων στο ενεργειακό διάκενο του ZnO.

Υπάρχει μια ποικιλία πιθανών μηχανισμών ικανών να δημιουργήσουν βαθιές ενεργειακές στάθμες στα ZnOnf. Για τη μία τρισδιάστατη δομή (όπως νανο-σύρματα nanowires) οι κενές θέσεις οξυγόνου (V_O), η περίσσεια θέσεων οξυγόνου (oxygen antisites O_{Zn}), οι κενές θέσεις ψευδαργύρου (V_{Zn}), και οι παρενθετικές θέσεις του ψευδαργύρου (zinc interstitials Zn_i) είναι τα βασικά είδη των κρυσταλλικών ατελειών που εισάγουν βαθιές ενεργειακές στάθμες [202, 203]. Απλά θετικά ιοντισμένες κενές θέσεις οξυγόνου (V_{O^+}), διπλά θετικά ιοντισμένες κενές θέσεις οξυγόνου ($V_{O^{++}}$) και ουδέτερες κενές θέσεις οξυγόνου (V_O) προκαλούν βαθιές ενεργειακές στάθμες στο φίλμ ZnO [204]. Οι παρενθετικές θέσεις του ψευδαργύρου (Zn_i) παρέχουν στάθμες που βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO, οι οποίες χαρακτηρίζονται από γρήγορη απόκριση δότη [205, 206]. Οι παγίδες μπορούν να παγιδεύσουν φωτοδιεγερμένες οπές από την επιφάνεια [202, 206, 207]. Από την άλλη πλευρά, οι παγίδες που δημιουργούνται από τις κενές θέσεις ψευδαργύρου (V_{Zn}) και την περίσσεια των θέσεων του οξυγόνου (O_{Zn}) παγιδεύουν ηλεκτρόνια [206]. Οι κενές θέσεις ψευδαργύρου είναι αποδέκτες με μέγιστο ενεργειακό διάκενο της τάξης των 3.07 eV και τοποθετούνται ενεργειακά κοντά στη ζώνη σθένους του ZnO [203, 206, 208]. Οι περίσσειες θέσεις οξυγόνου έχουν πολύ υψηλότερες ενέργειες από τις κενές θέσεις του ψευδαργύρου, και συμπεριφέρονται ως αποδέκτες [203]. Έχει αναφερθεί ότι όλες αυτές οι ατέλειες βρίσκονται χωρικά στην επιφάνεια, ή κοντά στην επιφάνεια

της νανοδομής [206]. Για τα νανο-λουλούδια, όπου οι αναλογίες όγκου-επιφάνειας είναι πολύ υψηλότερες από αυτές των νανοσυρμάτων η παρουσία των παραπάνω ατελειών που προκαλούν βαθιές ενεργειακές στάθμες θα είναι εντονότερη [206, 209]. Στην Εικόνα 8.7 δίδεται ένα διάγραμμα ενέργειας που δείχνει τις πιθανές θέσεις των ενεργειακών στάθμων μέσα στο διάκενο [203]. Η παρουσία των προσμίξεων δημιουργεί και αυτή με τη σειρά της κρυσταλλικές ατέλειες και ως εκ τούτου βαθιές ενεργειακές στάθμες. Οι ακριβείς θέσεις των παγίδων προσδιορίζονται από τις ιδιότητες των προσμίξεων. Προσμίξεις σε ZnO films έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της ικανότητας αντίχνευσης αέριων μορίων (πχ αιθανόλη) [210].

8.2.5 Συμπεράσματα

Τα ZnO nf παρουσιάζουν βαθιές ενεργειακές στάθμες στην επιφάνεια τους εξαιτίας των κρυσταλλικών τους ατελειών. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η επαφή Ni-ZnO-nf παράγει ηλεκτρική ενέργεια στο σκοτάδι μέσω ηλεκτροχημικών επιφανειακών αλληλεπιδράσεων με ιόντα της ατμόσφαιρας, ενώ έχει και φωτοβολταϊκή συμπεριφορά. Επίσης με βάση τα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας, οι βαθιές ενεργειακές στάθμες περιορίζονται στην επιφάνεια των ZnO nf. Έτσι, τα ZnO-nf μπορούν να αξιοποιηθούν ως συλλέκτες φωτονίων στα φ/β στοιχεία (DSSCs, quantum-dots 1GPVcells κτλ), αυξάνοντας την απόδοση μετατροπής τους. Η παρατήρηση αυτή θα μπορούσε ενδεχομένως να συνεπάγεται την ύπαρξη μιας νέας αρχής λειτουργίας για φωτοβολταϊκή μετατροπή, η οποία θα μπορούσε πρακτικά να χρησιμοποιηθεί για να παράσχει ένα νέο είδος μετατροπέων, οι οποίοι θα έχουν ως κύριο πλεονέκτημα τη λειτουργία σε συνθήκες χαμηλής έντασης ηλιακής ακτινοβολίας.

Εναλλακτικά, όταν οι βαθιές στάθμες είναι ομοιόμορφα κατανομημένες στο ZnO, είναι δυνατή η μετατροπή της UV ακτινοβολίας σε ακτινοβολίες χαμηλότερης ενέργειας οι οποίες μπορούν να απορροφηθούν από το συμβατικά φ/β στοιχεία. Έτσι, ανάλογα με την κρυσταλλική τους γεωμετρία, τα φιλμ ZnO θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα UV στα φωτοβολταϊκά 1^{ης} γενιάς. Αυτό θα αυξήσει τη διάρκεια ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ λόγω της μειωμένης έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία.

8.3 Παραγωγή Δοκιμίων Ni-CdSe

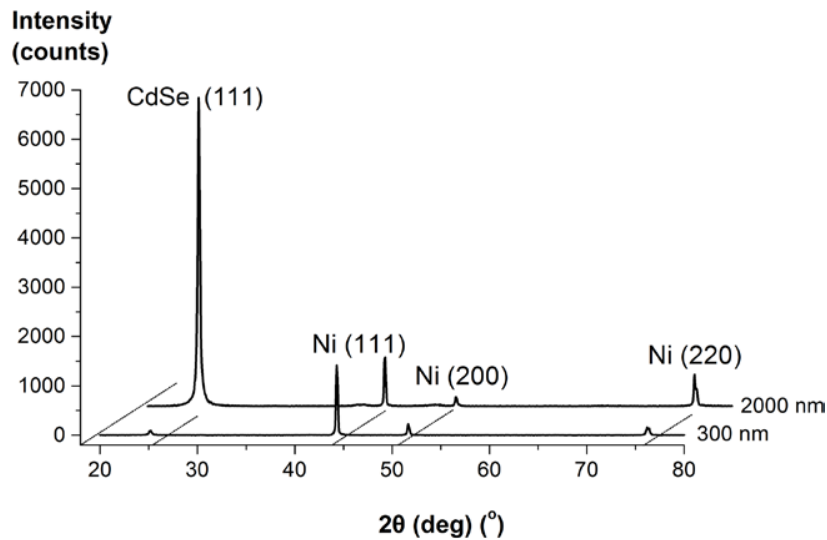
8.3.1 Προσδιορισμός Πάχους Εναπόθεσης

Η μορφολογία του CdSe διερευνήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Οι επικαλύψεις δεν παρουσιάζουν κενά ή ρωγμές. Από τις σαρώσεις SEM επιβεβαιώνεται ότι 20 λεπτά ηλεκτροαπόθεσης στους 65°C, οδηγεί σε πάχος επίστρωσης 2 μm, ενώ 4 min ηλεκτροαπόθεσης στους 65°C οδηγεί σε ένα πάχος φιλμ CdSe 300 nm. Το προφίλ της επιφάνειας χαρακτηρίστηκε από μικροσκόπιο AFM το οποίο έδειξε ότι είναι δυνατό να σχηματίσουν στην επιφάνεια οπές με διάμετρο μικρότερη των 100 nm όταν το συνολικό πάχος του υμενίου γίνει μικρότερο από 200 nm. Η επιφάνεια ερευνήθηκε περαιτέρω με πρότυπες σαρώσεις προφίλ «λόφου και κοιλάδας» (standard hill and valley profilometry scans), χρησιμοποιώντας μια γραφίδα 12,5 μm με δύναμη 10 g. Τέτοιες σαρώσεις χρησιμοποιήθηκαν επίσης για να παρέχουν εναλλακτικές μετρήσεις του πάχους για την περίπτωση επίστρωσης λεπτής μεμβράνης.

8.3.2 Χαρακτηρισμός XRD

Τα παραγόμενα φιλμ CdSe χαρακτηρίστηκαν με ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών τους φάσεων. Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα XRD και για τα δύο film πάχους 2 μm και 300 nm αντίστοιχα, δίδονται στην Εικόνα 8.8.

Τα φάσματα του φιλμ πάχους 2 μm υποδηλώνουν τον σχηματισμό συμπαγών στρωμάτων CdSe κυβικής δομής, καθώς επιδεικνύουν ανακλάσεις από το επίπεδο (111) του κυβικού CdSe (γωνία $2\theta = 25,3^\circ$). Σύμφωνα με προηγούμενες παρατηρήσεις η κυβική φάση του CdSe λαμβάνεται γενικά όταν το υλικό αναπτύσσεται από χημικές αντιδράσεις [211-213]. Τα φάσματα που λαμβάνονται από τα δοκίμια με φιλμ πάχους 300 nm δείχνουν επίσης προσανατολισμό συμπαγούς κυβικής δομής CdSe (111). Η κύρια διαφορά σε αυτή την περίπτωση είναι ότι η κορυφή CdSe ανιχνεύεται σε σημαντικά χαμηλότερες εντάσεις (μετρήσεις) σε σύγκριση με τα παχύτερα υμένα CdSe όλα τα φάσματα εμφανίζουν ισχυρές αντανάκλασεις που προέρχονται από το υπόστρωμα Ni ($2\theta=44.5^\circ$, 51.8° και $76,4^\circ$). Οι αντανάκλασεις νικελίου ανιχνεύονται σε υψηλότερες εντάσεις στις δομές που αποτελούνται από λεπτές επιστρώσεις.



Εικόνα 8.8 : Γραφήματα XRD για το δοκίμιο με πάχος εναπόθεσης CdSe 300nm και για το δοκίμιο με πάχος εναπόθεσης 2μm αντίστοιχα.

8.3.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες των Δοκιμίων

Για να διερευνηθεί η ηλεκτρική απόδοση των παραγόμενων δοκιμίων δημιουργήθηκαν επαφές Au/CdSe/Ni. Οι επαφές δημιουργήθηκαν τοποθετώντας ένα σφαιρικό ηλεκτρόδιο Au με διάμετρο 1mm στην επιφάνεια του CdSe. Η απόκριση αυτών των επαφών διερευνήθηκε με τοποθέτηση δύο διακριτών ηλεκτροδίων Au πάνω από την κορυφή της επιφάνειας CdSe, ώστε να εξαχθεί η χαρακτηριστική I-V. Έτσι, επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι η διεπαφή Au-CdSe είναι ωμική και δεν παρέχει καμία ανόρθωση. Ως εκ τούτου, η όποια ανορθωτική συμπεριφορά θα οφείλεται στη δομή Ni-CdSe που αποτελεί μια δίοδο Schottky, οπότε η ανορθωτική συμπεριφορά πρέπει να αποδοθεί στο σχηματισμό φράγματος δυναμικού Schottky [200]. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της δομής Ni-CdSe-Au πραγματοποιήθηκε με τη χάραξη της χαρακτηριστικής I-V του δοκιμίου. Η χαρακτηριστική I-V δημιουργήθηκε με τη χρήση πηγής τάσης pA meter dc, η οποία ελέγχεται από υπολογιστή (Agilent 4140B). Το εύρος της εφαρμοζόμενης τάσης κυμαινόταν από -0.6 V έως 0,6 V, με ένα βήμα προσαύξησης τα 0,01 V. Ο χρόνος που μεσολαβούσε μεταξύ των μετρήσεων ήταν 1 δευτερόλεπτο, κατά τη διάρκεια του οποίου δεν εφαρμοζόταν τάση στο δοκίμιο, ώστε να επιτυγχάνεται ισορροπία. Το προφίλ της τάσης που εφαρμόστηκε ήταν βηματική τάση αναρρίχησης και εφαρμοζόταν για 10 ms πριν τη μέτρηση. Το μέγιστο επιτρεπόμενο ρεύμα διέλευσης ήταν 10^{-2} A. Τα δοκίμια μετρήθηκαν και μέσα σε κλωβό Faraday (πλήρης απουσία φωτός), αλλά και υπό συνθήκες φωτισμού εργαστηρίου με ένταση ολικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας $0,2\text{mW/cm}^2$.

Οι χαρακτηριστικές I-V που εξήχθησαν για τα δοκίμια φαίνονται στην Εικόνα 8.9. Στην Εικόνα 8.9 οι χαρακτηριστικές $\log(I)$ -V για την ορθή και την ανάστροφη

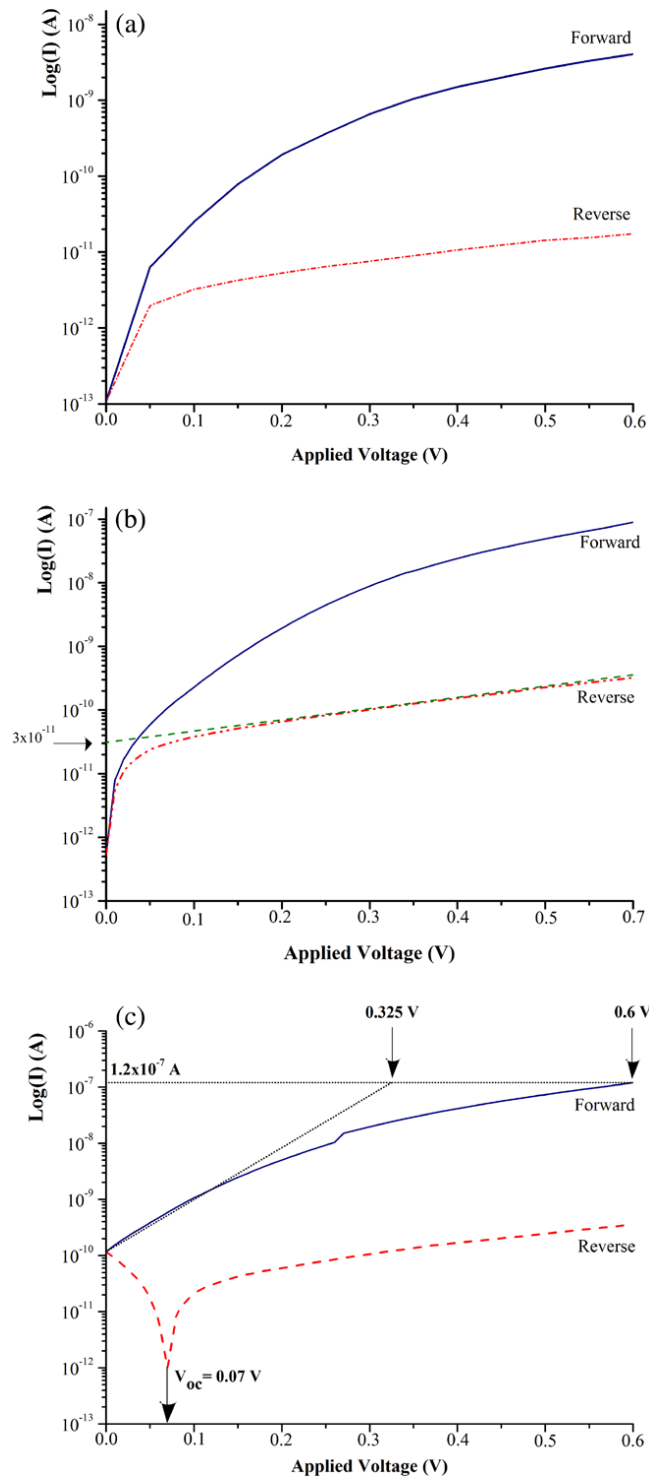
πόλωση παρέχονται στο ίδιο τεταρτημόριο για λόγους σύγκρισης. Και στα δύο δοκίμια είναι εμφανής η ανορθωτική συμπεριφορά.

Η Εικόνα 8.9a παρέχει τις χαρακτηριστικές I-V του Au-2 μm-CdSe-Ni. Η δομή εμφανίζει ανορθωτικές ιδιότητες. Το ρεύμα αναστροφής πόλωσης εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση. Το ρεύμα ορθής πόλωσης δεν ακολουθεί αυστηρά την θεωρία θερμοϊονικής εκπομπής (όπως προβλέπεται από τη θεωρία για το φράγμα Schottky [200] για την επαφή μετάλλου-ημιαγωγού). Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί είτε σε κέντρα επανασυνδέσεων στο ενεργειακό διάκενο, είτε από εκπομπές πεδίου μεταξύ της επιφάνειας CdSe και του ηλεκτροδίου. Η παρατηρούμενη ηλεκτρική απόκριση δεν επηρεάζεται από οποιαδήποτε οπτική διέγερση, είτε στην ορθή είτε στην ανάστροφη πόλωση.

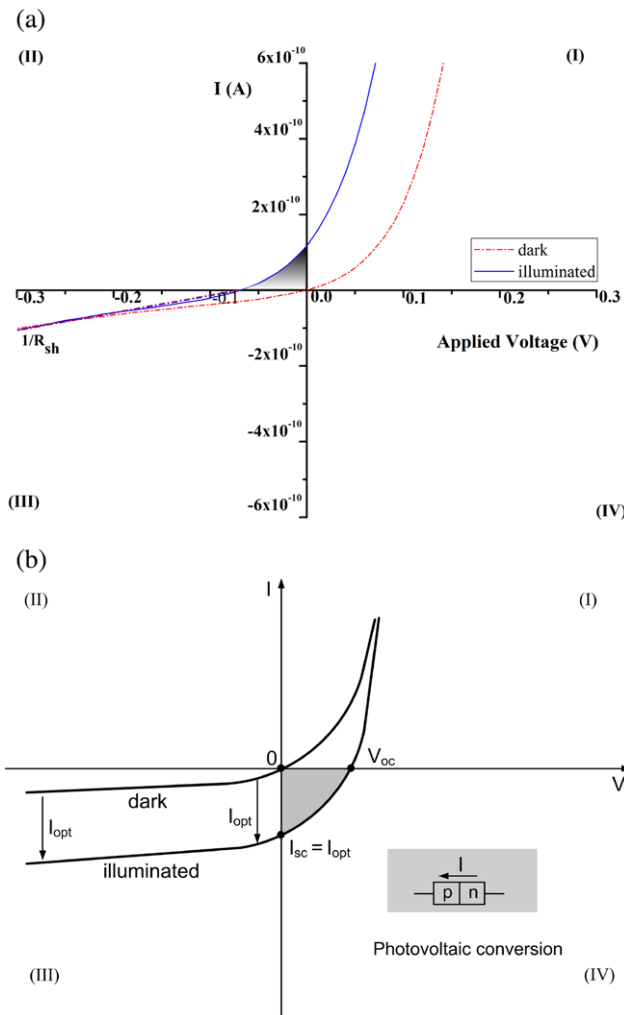
Στην Εικόνα 8.9 b φαίνεται η χαρακτηριστική I-V στο σκοτάδι, για τη δομή Au-300 nm-CdSe-Ni. Η δομή παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά όμοια με την Au-2μm-CdSe-Ni, με το ρεύμα τόσο στην ορθή όσο και στην ανάστροφη πόλωση λίγο μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται είτε στη μειωμένη αντίσταση λόγω του λεπτότερου φιλμ που επιστρώθηκε, είτε σε επιφανειακές στάθμες που εισάγονται λόγω της μηχανικής επαφής του ηλεκτροδίου του χρυσού [214].

Στην Εικόνα 8.9c φαίνεται η χαρακτηριστική I-V της διάταξης υπό την παρουσία φωτός. Τα φωτόνια προσκρούουν μέσω του ηλεκτροδίου στην επιφάνεια του CdSe. Έτσι, το δοκίμιο πλέον είναι μία ενεργή διάταξη, η οποία παράγει φωτόρευμα. Η διάταξη σταματά να είναι ενεργή όταν παύει να φωτίζεται. Η τάση ανοικτού κυκλώματος της διάταξης τείνει στο μηδέν, αφού όπως φαίνεται και στο σχήμα είναι περίπου ίση με $V_{oc}=0.07V$.

Επιπλέον, όταν τα αποτελέσματα I-V (Εικόνα 8.10) απεικονίζονται σε γράφημα γραμμικής κλίμακας, η προκύπτουσα καμπύλη I-V της δομής, όταν φωτίζεται, δεν περνά μέσα από την αρχή των αξόνων υποδεικνύοντας την παραγωγή φωτορεύματος από τις λεπτές δομές CdSe. Για τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.10 η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι της τάξης των 0,07 V, ενώ το ρεύμα βραχυκυκλώματος είναι της τάξης των 10^{-10} A. Το πιο σημαντικό, είναι ότι η συγκεκριμένη δομή, όταν φωτίζεται παράγει ενέργεια στο δεύτερο τεταρτημόριο, κάτι που φαίνεται στην Εικόνα 8.10a. Αυτή δεν είναι η συνήθης περίπτωση για τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία (1η και 2^{η} G), όπου η παραγόμενη ισχύς λαμβάνεται στο 4° τεταρτημόριο [215, 199], όπως ποιοτικά φαίνεται στην Εικόνα 8.10b. Οι σκιασμένες περιοχές στις Εικόνες 8.10a και 8.9b απεικονίζουν τα αντίστοιχα ποσά της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από κάθε διαδικασία μετατροπής.



Εικόνα 8.9 : a) χαρακτηριστική I-V στο σκοτάδι του δοκιμίου Ni-2 μm CdSe-Au, b) χαρακτηριστική I-V στο σκοτάδι του δοκιμίου Ni-300nm CdSe-Au, c) χαρακτηριστική I-V στο φως του δοκιμίου Ni-300nm CdSe-Au.

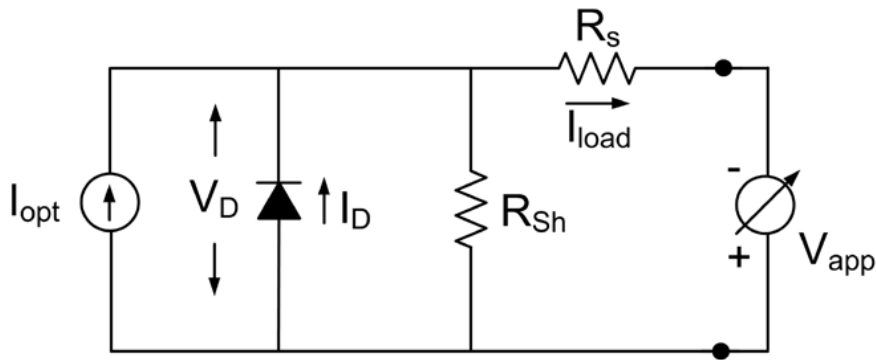


Εικόνα 8.10: (a). Η χαρακτηριστική I-V για τη δομή Au-300 nm-CdSe-Ni στο σκοτάδι (καμπύλη που διέρχεται από την αρχή των αξόνων) και στο φως (μπλέ καμπύλη), (b) τυπική χαρακτηριστική I-V στο φως και στο σκοτάδι ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου πρώτης ή δεύτερης γενιάς.

8.3.4 Ερμηνεία των Χαρακτηριστικών I-V.

Από τις χαρακτηριστικές I-V των Εικόνων 8.9a , 8.9b συνεπάγεται ότι η επαφή Au- 2μmCdSe -Ni έχει ανορθωτική συμπεριφορά, ενώ η επαφή Au- 300 nm-CdSe-Ni είναι μία ενεργή διάταξη υπό την παρουσία φωτός, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα οπτικοηλεκτρικός μετατροπέας.

Σύμφωνα με τη χαρακτηριστική της Εικόνας 8.9b το ρεύμα ανάστροφής πόλωσης της επαφής είναι $I_s=3 \times 10^{-11} \text{ A}$. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η διάταξη Au-300nm CdSe-Ni, όταν φωτίζεται, παράγει ισχύ στο δεύτερο τεταρτημόριο με ρεύμα βραχυκυκλώσεως $I_{SC}=1.2 \times 10^{-10} \text{ A}$, ενώ η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι ίση με $V_{oc}=0.07 \text{ V}$



Εικόνα 8.11: Ισοδύναμο κύκλωμα δομής Au-300nm CdSe-Ni

Η ηλεκτρική απόκριση της φωτισμένης ενεργής συσκευής μπορεί να μοντελοποιηθεί μέσω ενός ισοδύναμου κυκλώματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.11. Η αντίσταση σειράς θα ισούται με $R_s = \Delta V / I = [0.6 \text{ V} - 0.325 \text{ V}] / [1.2 \cdot 10^{-7} \text{ A}] = 2.29 \times 10^6 \Omega$. Αυτή η τιμή αντίστασης είναι εξαιρετικά υψηλή και μπορεί να αποδοθεί είτε σε: (i) πολύ μικρή επιφάνεια επαφής μεταξύ της δομής και του ηλεκτροδίου, η οποία καθορίζεται από τη γεωμετρία του ηλεκτροδίου Au και την εφαρμοζόμενη μηχανική πίεση, ή (ii) σε πολύ χαμηλή πυκνότητα του στρώματος CdSe. Η παράλληλη αντίσταση θα είναι $R_{sh} = 2.54 \text{ G}\Omega$, η τιμή αυτή προσδιορίζεται από την κλίση της χαρακτηριστικής I-V στην ανάστροφη πόλωση όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.9b. Η χαμηλή τιμή της R_{sh} οφείλεται στα κέντρα επανασυνδέσεων που υπάρχουν στην επαφή. Τέλος το φωτόρευμα της διάταξης θα είναι ίσο με το ρεύμα βραχυκυκλώσεως δηλαδή $I_{opt} = I_{sh} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ A}$.

Υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ του φωτορεύματος που παράγεται από την διερευνηθείσα δομή (Au-300nm-CdSe-Ni) και των συμβατικών φωτοβολταϊκών στοιχείων (1^η και 2^η γενιά). Στην περίπτωση των διόδων P-N το παραχθέν φωτόρευμα αφαιρείται αλγεβρικά από το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης που μετράται στο σκοτάδι. Έτσι το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης μεταβάλλεται σημαντικά με τον φωτισμό. Όμως στην περίπτωση της δομής Au-300nmCdSe-Ni το φωτόρευμα προστίθεται αλγεβρικά με το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης της διάταξης στο σκοτάδι. Έτσι, το παραγόμενο φωτόρευμα ρέει στην ίδια διεύθυνση με το ρεύμα ορθής πόλωσης. Στο ισοδύναμο κύκλωμα που προτείνεται στην Εικόνα 8.11 η πηγή τάσης ισοδυναμεί με τη γέφυρα I-V που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή της καμπύλης. Για ένα ιδανικό φ/β στοιχείο η τιμή της R_{sh} πρέπει να μεγιστοποιείται ενώ η τιμή της R_s να ελαχιστοποιείται.

8.3.5 Μοντελοποίηση της Ηλεκτρικής Απόκρισης της Διάταξης Au-300nm CdSe-Ni

Η μοντελοποίηση της ηλεκτρικής απόκρισης μπορεί να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τον κυρίαρχο μηχανισμό δημιουργίας φωτορεύματος. Οι ακόλουθες εξισώσεις, οι οποίες βασίζονται στη θεωρία της επανασύνδεσης μέσω

βαθιών ενεργειακών στάθμων (deep trap recombination theory), όπως προτείνεται από Shockley-Read-Hall [192, 199,216, 217] χρησιμοποιήθηκαν για να αξιολογήσουν τα δεδομένα της καμπύλης I-V, όταν η διάταξη φωτίζεται, δεδομένου ότι η χαρακτηριστική I-V της διάταξης στο σκοτάδι ήταν γνωστή.

Σύμφωνα με την αρχή της επαλληλίας, το συνολικό ρεύμα που ρέει κατά μήκος της δομής θα είναι το αλγεβρικό άθροισμα του ρεύματος που ρέει στην διάταξη στο σκοτάδι και του ρεύματος που παράγεται, όταν η διάταξη φωτίζεται.

Ως εκ τούτου, οι τιμές του ρεύματος ορθής πόλωσης, όταν η επαφή φωτίζεται I_{FWD} , μπορούν να υπολογιστούν ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης V_{APP_FWD} , χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$I_{FWD} = I_{DARK} + I_S \cdot e^{\frac{q \cdot V_{TOTAL}}{2 \cdot k \cdot T}} \quad (8.1)$$

$$V_{TOTAL} = V_{OC} + V_{APP_FWD}$$

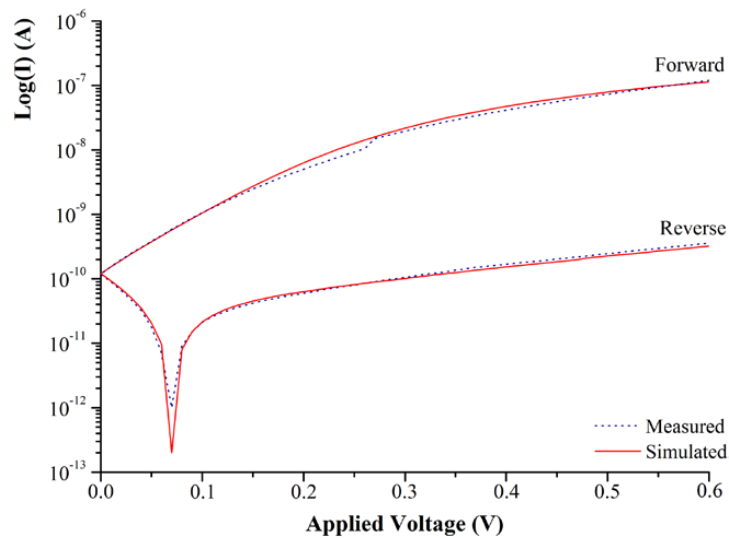
Το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης I_{REV} θα δίδεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$I_{REV} = I_{DARK} - I_S \cdot e^{\frac{q \cdot V_{TOTAL}}{2 \cdot k \cdot T}}$$

$$V_{TOTAL} = V_{OC} - V_{APP_REV} \quad (8.2)$$

όπου, I_{DARK} αντιστοιχεί στις μετρηθείσες τιμές ρεύματος της δομής στο σκοτάδι, I_S δείχνει τη μετρούμενη τιμή του ρεύματος κορεσμού στο σκοτάδι υπό ανάστροφη πόλωση, V_{APP} είναι το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό σε όλη την δομή, είτε σε ορθή πόλωση (V_{APP_FWD}) είτε σε αντίστροφη (V_{APP_REV}), V_{OC} είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος της δομής όταν φωτίζεται, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία = 300 K, k είναι η σταθερά του Boltzmann, και το q είναι το μέγεθος του ηλεκτρονικού φορτίου. Ως εκ τούτου, η μόνη πειραματική παράμετρος της συσκευής που σχετίζεται με τις συνθήκες φωτισμού είναι V_{OC} . Αυτό λαμβάνει υπόψη το φάσμα του φωτός, την ένταση του φωτός και την απόδοση μετατροπής της συσκευής.

Για την διεγερμένη οπτικά δομή Au-300nm-CdSe-Ni, η πειραματική καμπύλη I-V και η καμπύλη που προέκυψε από τη μαθηματική προσομοίωση δίνονται στην Εικόνα 8.12. Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V που προέκυψε από τα ζεύγη εξισώσεων 8.1 και 8.2 ταιριάζει απόλυτα με τις πειραματικές μετρήσεις. Αυτό συνεπάγεται ότι τα ζεύγη των προτεινόμενων εξισώσεων 8.1 και 8.2 περιγράφουν επαρκώς την ηλεκτροοπτική απόκριση της δομής. Ως εκ τούτου, για την προαναφερθείσα δομή, η χαρακτηριστική I-V υπό οπτική διέγερση μπορεί να προβλεφθεί μαθηματικά, υπό την προϋπόθεση η χαρακτηριστική I-V στο σκοτάδι να είναι γνωστή και οι ποσότητες I_S και V_{OC} να έχουν προσδιοριστεί εκ των προτέρων.



Εικόνα 8.12 : Σύγκριση μετρούμενης χαρακτηριστικής I-V με τη χαρακτηριστική I-V της διάταξης (Au-300nm- CdSe-Ni) που προέκυψε από τηνπροσομοίωση.

8.3.6 Φυσική Ερμηνεία

Η δομή Au-300 nm-CdSe-Ni από τη χαρακτηριστική I-V φαίνεται να εμφανίζει κέντρα ανασυνδυασμού, που οφείλονται σε βαθιές ενεργειακές στάθμες, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε κέντρα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας υπό συνθήκες φωτισμού. Ο κύριος λόγος για αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να σχετίζεται με κρυσταλλικές ατέλειες στο πλάτος του φράγματος Schottky, που μπορούν να επηρεάσουν τις συνολικές ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες της δομής [200, 219, 218]. Κανονικά, η παρουσία των κρυσταλλικών ατελειών δημιουργεί μηχανισμούς χαλάρωσης μειώνοντας έτσι το χρόνο ζωής των φορέων. Η ενσωμάτωση των ακαθαρσιών στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και οι κρυσταλλικές ατέλειες εισάγουν βαθιές ενεργειακές στάθμες στο ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών. Έχει αναφερθεί ότι σε δομές Ni- CdSe υπάρχει υψηλή φωταύγεια ${}^3T_1(P) - {}^3T_1(F)$, η οποία επιταχύνει τις διαδικασίες χαλάρωσης και αυξάνει τον ρυθμό ανασυνδυασμού των φορέων [220, 221]. Ένας πιθανός μηχανισμός δημιουργίας βαθέων ενεργειακών σταθμών στο ενεργειακόδιάκενο του CdSe είναι η παρουσία ιόντων Ni^{++} κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου. Αυτές οι στάθμες θα μπορούσαν να εισαχθούν από το υπόστρωμα στα αρχικά στάδια της ηλεκτροαπόθεσης του CdSe, οπότε αυτές οι στάθμες χωρικά εντοπίζονται κοντά στην επιφάνεια του Ni. Η συγκέντρωση των ατόμων Ni σε αυτήν την περιοχή μετάβασης πέφτει γρήγορα. Αυτή η διαχωριστική στρώση βρίσκεται στο πλάτος του ηλεκτροστατικού φράγματος της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού και από τη στιγμή που σχηματίστηκε περιορίζει την συνολική ηλεκτρική απόδοση [200, 220, 222].

Σύμφωνα με την ανωτέρω ανάλυση, το προτεινόμενο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας της δομής υπό φωτισμό είναι όμοιο με αυτό της Εικόνας 8.12a. Εδώ, το φράγμα δυναμικού Schottky σχηματίζεται επί της πλευράς του Ni. Το δυναμικό ύψος

φράγματος δίνεται από: $\Phi_b = E_c - E_{F(Ni)}$, όπου, E_c είναι το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας του CdSe και $E_{F(Ni)}$ είναι η στάθμη Fermi του νικελίου. Το πλάτος του φράγματος δυναμικού w , είναι μικρότερο από το πάχος του φιλμ CdSe, αφού το ημιαγωγικό στρώμα δεν έχει πλήρως εξαντληθεί, σύμφωνα με τη χαρακτηριστική I-V. Οι βαθιές στάθμες εισήχθησαν στο ενεργειακό διάκενο στη θέση δυναμικής ενέργειας E_T , η οποία καθορίζεται από την ακριβή προέλευση των κρυσταλλικών ατελειών, ή από το είδος της πρόσμιξης. Αυτές οι παγίδες περιορίζονται χωρικά εντός της διεπιφάνειας πλάτους δ μεταξύ Ni και CdSe, η οποία βρίσκεται κοντά στο Ni. Αυτές οι στάθμες καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια, τα οποία απελευθερώνονται μόνο όταν σε αυτά προσπίπτουν φωτόνια. Στην άλλη άκρη της δομής, η στάθμη Fermi του Au είναι συγκρίσιμη με την τιμή της ζώνης αγωγιμότητας του CdSe οπότε $E_C - E_{F(Au)} \approx 0$, για αυτό η συγκεκριμένη επαφή έχει ωμική συμπεριφορά

Στις Εικόνες 8.12a και 8.12b χαμηλής ενέργειας φωτόνια προσκρούουν στην επιφάνεια CdSe από την πλευρά του ηλεκτροδίου Au, και απορροφώνται μέσα στο στρώμα δ του ημιαγωγού. Η απορρόφηση φωτονίων δημιουργεί ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (1), το οποίο παρασύρεται λόγω του ηλεκτροστατικού πεδίου προς το ηλεκτρόδιο Au (2) για να μειώσει τη συνολική δυναμική ενέργεια του. Ταυτόχρονα, η διεγερμένη στάθμη παγιδεύει ένα ηλεκτρόνιο από το ηλεκτρόδιο Ni μέσω επανασύνδεσης zener (tunneling) (3). Τέτοιες μεταβάσεις ενεργοποιούνται μόνο όταν η ενέργεια της βαθιάς ενεργειακής στάθμης βρίσκεται κάτω από την τιμή $E_{F(Ni)}$ και η απόσταση της στάθμης από το ηλεκτρόδιο νικελίου είναι μικρότερη από 100 Å, ώστε να είναι δυνατή η κβαντομηχανική δημιουργία σπράγγων [192]. Σημειώνεται ότι οι μεταβάσεις σήραγγας έχουν πάντα οριζόντια διεύθυνση στο ενεργειακό διάγραμμα. Τέλος, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να πέσει ενεργειακά από τη στάθμη Fermi του Ni στην κενή ηλεκτρονιακή κατάσταση που προκαλείται από την μεταφορά zener στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Ni (4). Είναι αυτή η κενή ηλεκτρονιακή στάθμη ηλεκτρονίων που παρασύρεται προς το ηλεκτρόδιο Au που παράγει το φωτόρευμα. Η ροή ηλεκτρονίων σε όλη την προαναφερθείσα δομή θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δυναμικής ενέργειας του ηλεκτροδίου Au και αντίστοιχη μείωση της δυναμικής ενέργειας του ηλεκτροδίου Ni.

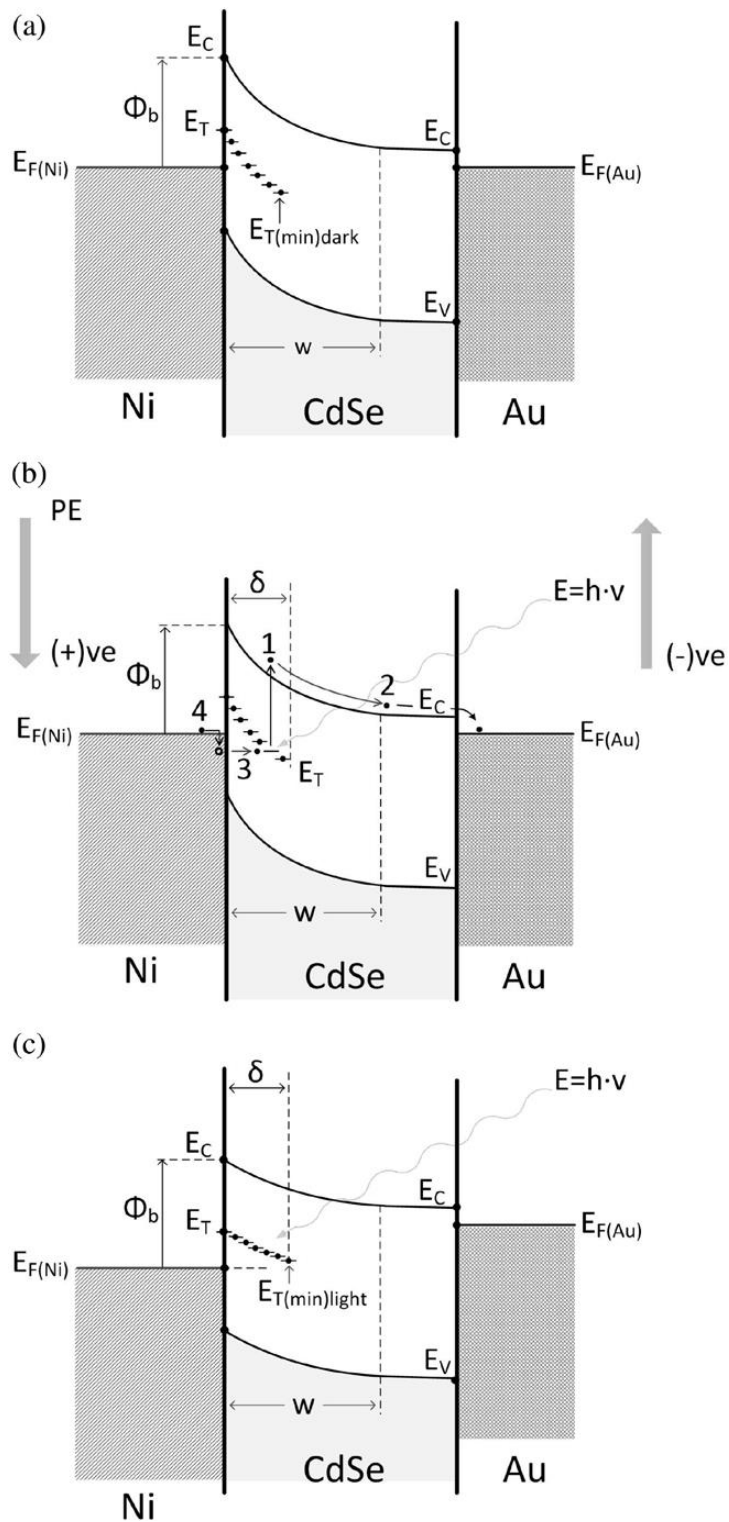
Με τον φωτισμό, η στάθμη Fermi του ηλεκτροδίου Au αυξάνεται, ενώ η στάθμη Fermi του Ni μειώνεται. Αυτό επηρεάζει σταδιακά τις κλίσεις των επιπέδων ενέργειας E_c και E_v και E_T σε όλο το πλάτος της δομής. Αν η ενέργεια όλων των βαθέων στάθμεων, υψώνεται πάνω από τη στάθμη Fermi του Ni, οι μεταβάσεις Zener δεν θα ισχύουν πια, (αφού $E_{F(Ni)} \leq E_{Tmin}$, όπου E_{Tmin} είναι η παγίδα, με χαμηλότερη ενέργεια). Όταν επιτευχθεί αυτή η κατάσταση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.12c, το φωτόρευμα μειώνεται στο μηδέν και το δυναμικό σε ολόκληρη τη διεπαφή Ni-CdSe γίνεται ίσο με V_{OC} , δηλαδή 0,07 V. Η ανωτέρω προσέγγιση υποθέτει ότι οι βαθιές ενεργειακές στάθμες περιορίζονται χωρικά κοντά στη διεπιφάνεια Ni-CdSe και ακολουθούν το μοντέλο θερμοδυναμικής ισορροπίας με τη στατιστική των στάθμεων Fermi, όπως ορίζεται από την πλευρά του ηλεκτροδίου Ni και όχι από όλο τον ημιαγωγό. Σημειώνεται ότι, η ίδια υπόθεση σχετικά με θερμοδυναμικά μοντέλα ισορροπίας εφαρμόζεται για την περίπτωση των ηλεκτρονικών καταστάσεων επιφάνειας (Tamm states) [223].

Για την παραχθείσα δομή, το συνολικό πάχος του φιλμ CdSe είναι συγκρίσιμο με το μήκος διάχυσης για τις οπές και τα ηλεκτρόνια σε κρυσταλλικό CdSe [219, 223]. Έτσι, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και τα προτεινόμενα ενεργειακά διαγράμματα, θα κυριαρχεί (υπό φωτισμό) η διαδικασία δημιουργίας νέων φορέων (ηλεκτρόνια) στη ζώνη αγωγιμότητας, η οποία περιορίζεται χωρικά στο φράγμα Schottky κοντά στο ηλεκτρόδιο Ni, ενώ το προϋπάρχον ηλεκτροστατικό πεδίο θα μετατοπίζει τους παραγόμενους φορείς προς το εξωτερικό ηλεκτρόδιο Au, πριν από τον ανασυνδυασμό τους.

Άλλη μια κρίσιμη ηλεκτρική ποσότητα που σχετίζεται με το φαινόμενο του ανασυνδυασμού είναι η τιμή της ισοδύναμης παράλληλης αντίστασης R_{sh} , δηλαδή της αντίστασης διακλάδωσης της διεπιφανειακής περιοχής Ni-CdSe [192]. Μπορεί να αποδειχθεί ότι στην εξεταζόμενη δομή η R_{sh} μειώνεται, όταν η διάταξη φωτίζεται. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, από τη χαρακτηριστική I-V στο σκοτάδι υπολογίζεται ότι η R_{sh} είναι περίπου ίση με 3.3 GΩ, ενώ όταν η δομή φωτίζεται, η R_{sh} ισούται με 2,54 GΩ. Έτσι, ο ρυθμός παραγωγής/ανασυνδυασμού φορέων του ημιαγωγού αυξάνεται, όταν η δομή φωτίζεται.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η δομή παράγει ηλεκτρική ισχύ στο 2^ο τεταρτημόριο. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην ενισχυμένη παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος από βαθιές ενεργειακές στάθμες στη διεπιφάνεια CdSe-Ni υπό φωτισμό. Η εφαρμογή της θεωρίας επανασύνδεσης Shockley-Read-Hall επιβεβαιώνει ότι η ηλεκτρική απόκριση της δομής σχετίζεται με διαδικασία παραγωγής φορέων μέσω κέντρων βαθέων ενεργειακών στάθμων, που ενεργοποιούνται όταν η διαφορά ενέργειας μεταξύ των στάθμων Fermi του Ni και του ηλεκτροδίου Au είναι μεγαλύτερη του q, δηλαδή όταν $[E_{F(Ni)} - E_T] > q$.

Η παρατήρηση αυτή θα μπορούσε ενδεχομένως να συνεπάγεται την ύπαρξη μιας νέας αρχής λειτουργίας της φωτοβολταϊκής μετατροπής, η οποία θα μπορούσε πρακτικά να χρησιμοποιηθεί για να παράγωγή νέας γενιάς ενεργειακών μετατροπέων με βάση τις βαθιές ενεργειακές στάθμες. Τέτοιοι μετατροπείς μπορούν να έχουν μια ποικιλία εφαρμογών. Μπορούν να ενσωματωθούν σε φ/β στοιχεία πολλαπλών επαφών, με στόχο την αύξηση της απόδοσης τους, ή πάνω από το προστατευτικό γυαλί των εμπορικών φωτοβολταϊκών πλαισίων, προκειμένου να απορροφούν το υπέρυθρο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας και να το μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια μειώνοντας έτσι ανεπιθύμητες επαγωγές θερμότητας.

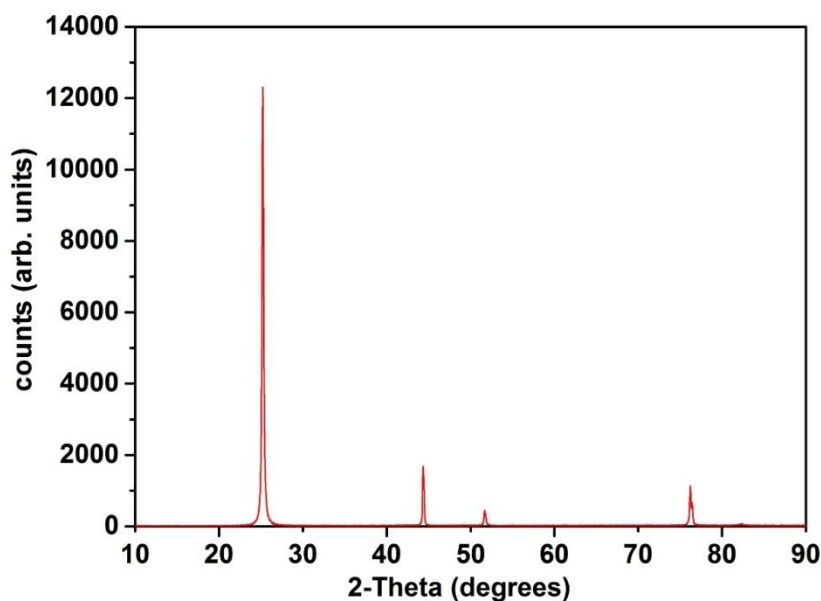


Εικόνα 8.12: a) Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας της διάταξης στο σκοτάδι, b) Πιθανοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων μετά την ενεργοποίηση των βαθέων στάθμεων από φωτόνια, c) Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας της διάταξης υπό τη παρουσία φωτός σε συνθήκες ανοιχτοκύκλωσης.

8.4 Δοκίμια Ni-CdSe-ZnO-nf

8.4.1 Χαρακτηρισμός XRD

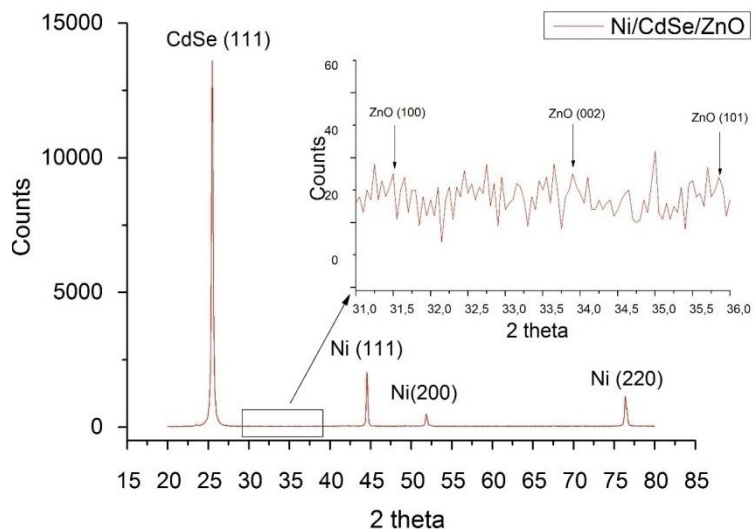
Αρχικά παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.13 η περίθλαση ακτίνων X για δοκίμιο Νικελίου με λεπτή επίστρωση Σεληνιούχου Καδμίου στην επιφάνεια.



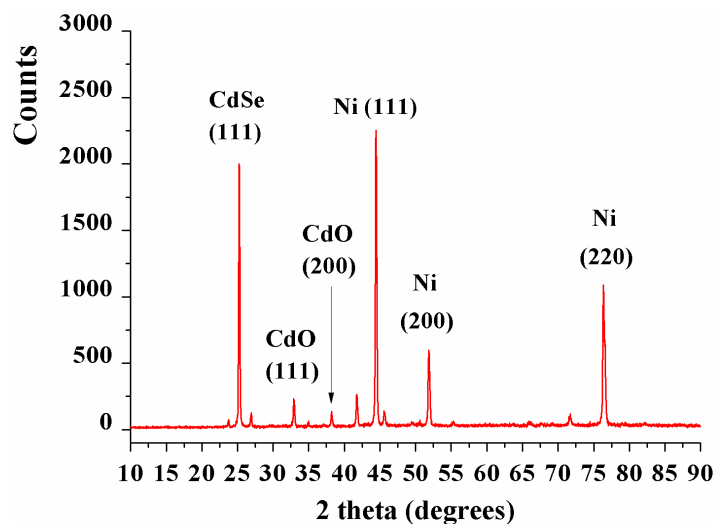
Εικόνα 8.13: περίθλαση ακτίνων X για δοκίμιο Ni-CdSe

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

Στην Εικόνα 8.14, φαίνεται η περίθλαση ακτίνων X σε δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout. Σε αυτό το δοκίμιο η εναπόθεση των nanoflowers έγινε μέσω διαλύματος βουτανολόλης. Στο γράφημα αυτό, έχει γίνει εστίαση στο σημείο όπου θα εντοπιζόταν η παρουσία του ZnO, τόση ώστε να γίνεται σαφές πως ο θόρυβος στα σημεία εκείνα είναι επικρατέστερος της επιθυμητής περίθλασης. Στην Εικόνα 8.15 φαίνεται η περίθλαση ακτίνων X σε δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin. Σε αυτό το δοκίμιο η εναπόθεση των nanoflowers έγινε με τη τεχνική sol-gel spin coating.



Εικόνα 8.14: Περίθλαση ακτίνων X σε δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO nf –bout.



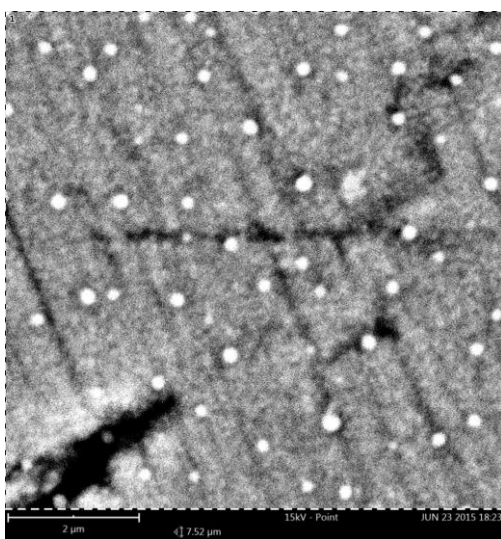
Εικόνα 8.15: Περίθλαση ακτίνων X σε δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO nf –spin

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD η δομή των ZnO nano-flowers δεν είναι κοινή για τις δύο τεχνικές αφού δεν εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές. Εκτός αυτού στα δοκίμια Ni-CdSe-ZnO-nf –Spin εμφανίζονται δύο κορυφές που οφείλονται στη δημιουργία οξειδίου του καδμίου CdO στις γωνίες $2\theta=33^\circ$, $2\theta=38,4$ [225-231] κάτι που φαίνεται και στο SEM. Το CdO είναι πιθανόν να σχηματίζεται από τη περίσσεια ιόντων Cd όταν τα δοκίμια υποβάλλονται σε θέρμανση υπό τη παρουσία αέρα (450°C για 5 λεπτά για να απομακρυνθεί το στεατικό οξύ). Επιπλέον, το μοτίβο XRD δεν δείχνει την παρουσία ZnO στην επιφάνεια CdSe πιθανώς λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής των ZnO nanoflowers, που οδηγεί σε μερική κάλυψη της επιφάνειας.

8.4.2 Χαρακτηρισμός SEM

Δοκίμιο Ni-CdSe-2 min

Στην Εικόνα 8.16 φαίνεται η επιφάνεια του σεληνιούχου καδμίου, με ρύθμιση στα 15kV, ενώ ο δείκτης των 2μm, προσφέρει την δυνατότητα να μετρηθούν τα μεγέθη που παρατηρούνται στην επιφάνεια. Έγινε προσπάθεια για μεγαλύτερη μεγέθυνση, η φύση του δοκιμίου όμως δεν το επέτρεψε καθώς παρατηρήθηκε να κινείται και έτσι δεν ήταν δυνατή η εστίαση σε κάποιο σημείο.



Εικόνα 8.16: Εικόνα SEM δοκιμίου Ni-CdSe 2 min

Έγινε ανάλυση στο σύνολο της επιφάνειας που φαίνεται παραπάνω, για να γίνει προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που συνθέτουν την επιφάνειά του, έως και το βάθος που φαίνεται δίπλα από την κλίμακα, που είναι το βάθος στο οποίο κατάφερε να διεισδύσει η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο δοκίμιο. Τα ποσοστά για το κάθε υλικό που ανιχνεύτηκε φαίνονται στην Εικόνα 8.17.

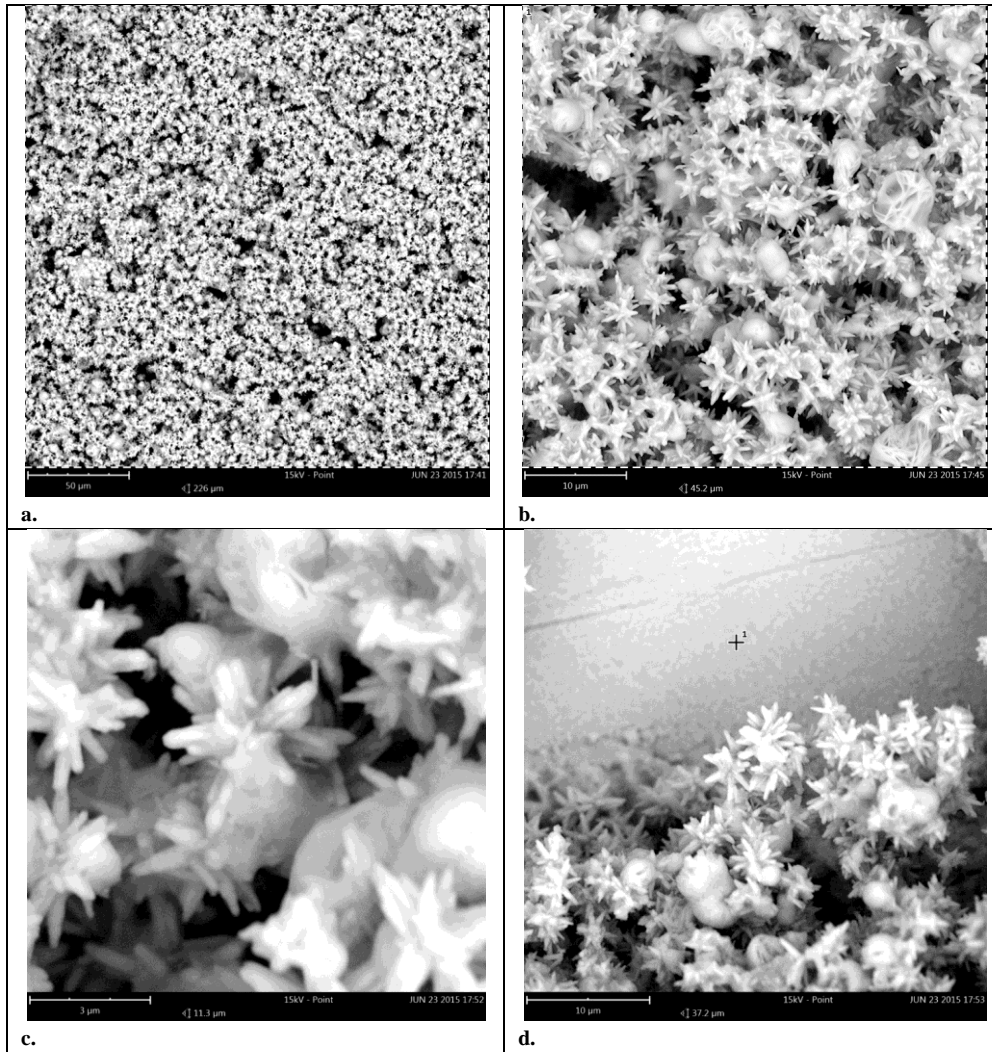
	Atomic percentage	Certainty
Ni	44.3 %	0.99
Se	36.4 %	0.99
Cd	19.3 %	0.99

Εικόνα 8.17: Προσδιορισμός υλικών επιφανείας δοκιμίου Ni-CdSe, 2 min

✚ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 2 min

Στο δοκίμιο αυτό έγινε ηλεκτροαπόθεση CdSe για δύο λεπτά και στη συνέχεια έγινε χημική εναπόθεση των ZnO nanoflowers με διάλυμα βουτανολίου. Η επιφάνεια CdSe, όμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω (λουτρό διάρκειας 2 λεπτών).

Στις Εικόνες 8.18a-d φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers. Στην Εικόνα 8.18a φαίνεται το σύνολο της διασποράς των nanoflowers, είναι αρκετά πυκνό. Στην Εικόνα 8.18b, φαίνεται η απόσταση που διατηρούν μεταξύ τους τα nanoflowers και τα κενά που παρουσιάζονται. Φαίνονται επίσης και ατέλειες στον σχηματισμό τους, σωματίδια με σχήμα σφαίρας και σπογγώδη σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά είναι είτε συσσωματώματα ZnO nf είτε ατελή ZnO nf. Στην Εικόνα 8.18c, φαίνεται από κοντά ένα nanoflower το μέγεθός του οποίου είναι 3 μm. Φαίνονται επίσης και τα σωματίδια των nanoflowers που αναπτύχθηκαν ανεπιτυχώς. Τέλος, στην Εικόνα 8.18d, φαίνεται το σύνορο μεταξύ της περιοχής με την πυκνή διασπορά των nanoflowers, και της περιοχής όπου αυτά απουσιάζουν. Η περιοχή εκείνη είναι το σημείο που ακούμπησε το probe για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος τάσης. Είναι φανερό ότι η ένταση του ρεύματος ήταν σε επίπεδα καταστροφικά για τα nanoflowers. Στις Εικόνες 8.18a και 8.18b έγινε χημική ανάλυση στο σύνολο της επιφάνειας που παρατίθεται παρακάτω, ενώ στην εικόνα 8.18d, έγινε ανάλυση στην περιοχή που φαίνεται με τον σταυρό, για να διαπιστωθεί η παρουσία Νικελίου ή Σεληνιούχου Καδμίου.



Εικόνα 8.18: Σάρωση SEM της επιφάνειας του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-nf-bout 2 min σε διάφορες μεγεθύνσεις.

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

περιοχή α

περιοχή β

Εικόνα 8.19: α) Στοιχειομετρική ανάλυση της περιοχής α (Εικόνα 8.11a), β) στοιχειομετρική ανάλυση περιοχής β (Εικόνα 8.11b) του δοκιμίου.

Παρακάτω φαίνεται η χημική ανάλυση και το φάσμα της περιοχής της Εικόνας 8.11d όπου φαίνονται να απουσιάζουν τα ZnO nanoflowers.

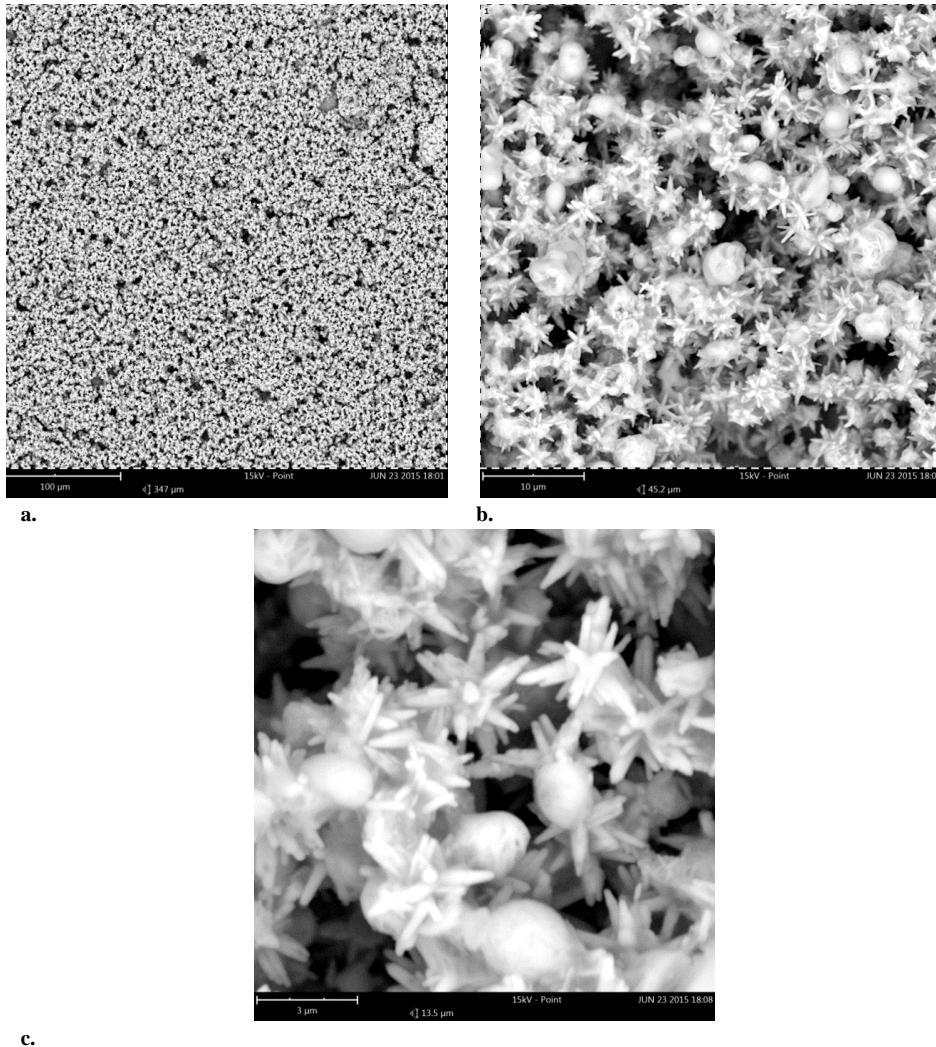
	Atomic percentage	Certainty
Ni	70.5 %	0.99
Zn	15.6 %	0.97
O	13.9 %	0.97

Εικόνα 8.20: Στοιχειομετρική ανάλυση της επιφάνειας στην Εικόνα 8.11d

Όπως ήταν αναμενόμενο, το CdSe απουσιάζει, ενώ το ZnO εμφανίζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οπότε λόγω της μεγάλης πυκνότητας ρεύματος στο σημείο τόσο τα nanoflowers όσο και το CdSe υπέστησαν μεγάλες και καταστροφικές καταπονήσεις.

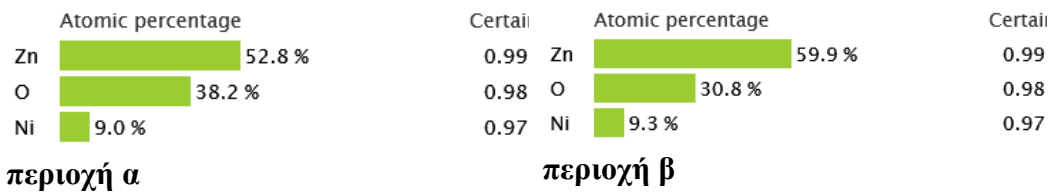
2^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 2 min

Στις Εικόνες 8.21a-c φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.21: SEM της επιφάνειας του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 2 min σε διάφορες μεγεθύνσεις

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται ομοιομορφία στα δύο δοκίμια. Παρακάτω παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.22 τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των παραπάνω εικόνων.

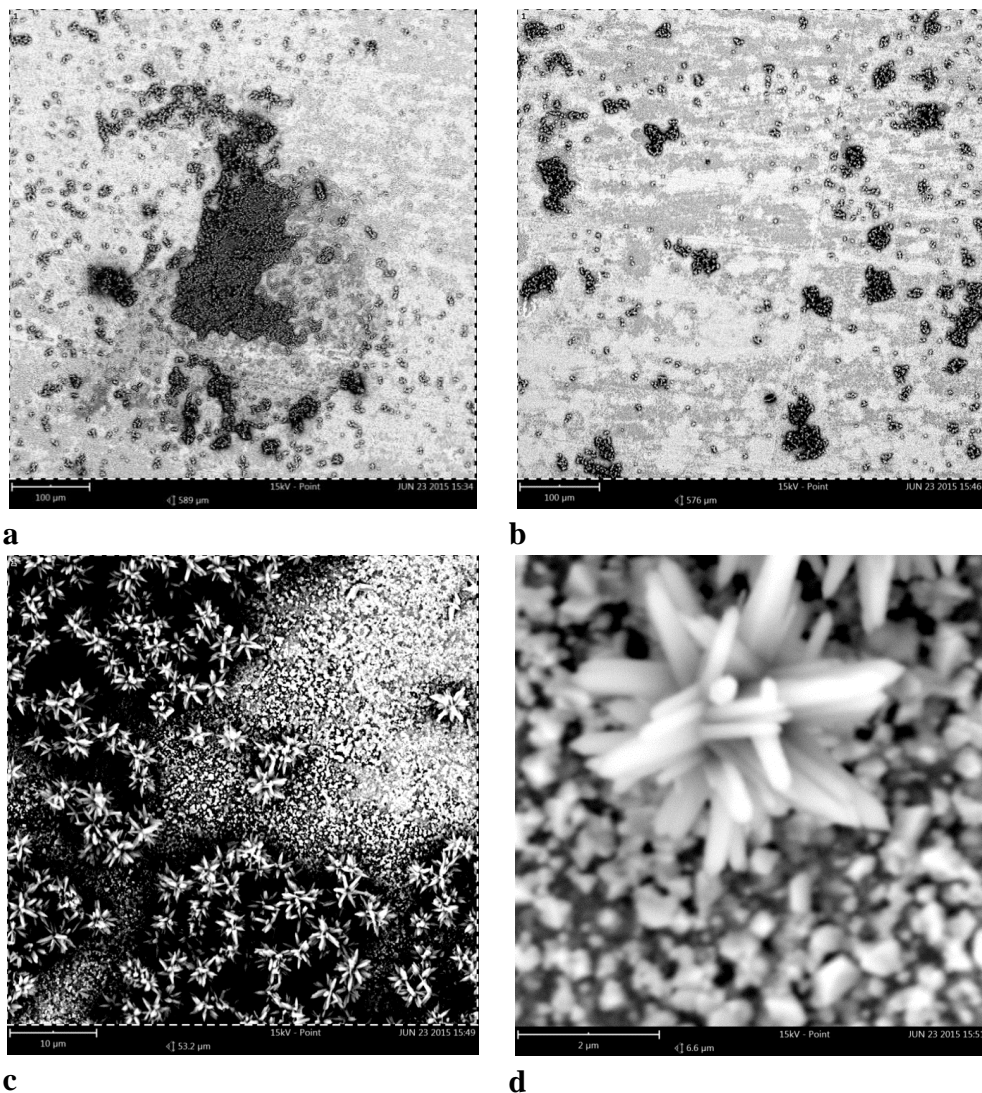


Εικόνα 8.22: Στοιχειωμετρική ανάλυση στην περιοχή α (Εικόνα 8.21α) και στη περιοχή β (Εικόνα 8.21c) του δοκιμίου.

1° Δοκίμιο Ni/CdSe/ZnO-nf-spin-2

Σε αυτό το δοκίμιο έγινε εναπόθεση των nanoflowers πάνω στο υμένιο του CdSe με την τεχνική του Spin-coating. Η διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης του CdSe ήταν 2 min.

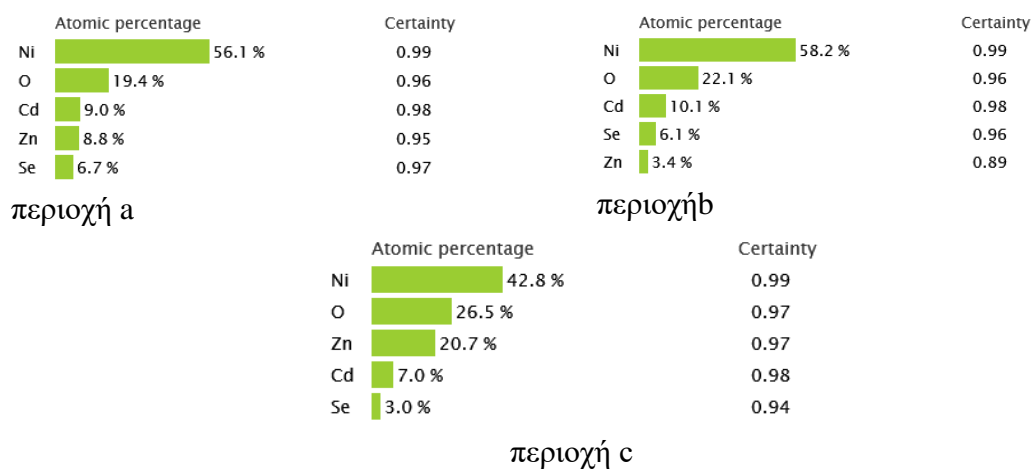
Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με αυτήν τη μέθοδο, εμφανίζουν πολύ μικρότερη πυκνότητα, αφού τα προηγούμενα είχαν κάποιο πάχος επιστρώσεων ZnO nanoflowers, ενώ σε αυτά φαίνονται να είναι διάσπαρτα πάνω στην επιφάνεια του CdSe, στις Εικόνες 8.23a-d.



Εικόνα 8.23: Σαρώσεις SEM της επιφάνειας του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin 2 min σε διάφορες μεγεθύνσεις

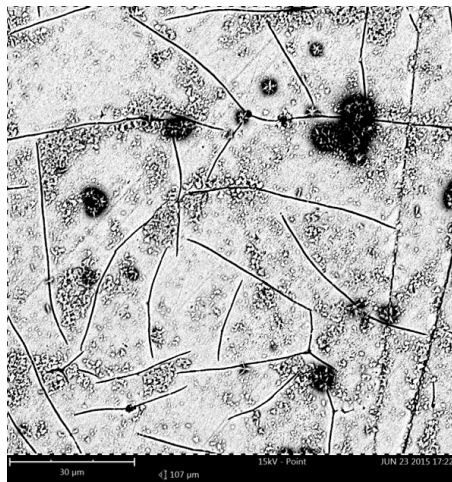
Η λιγότερο πυκνή διασπορά είναι εμφανής με οπτική παρατήρηση του αποτελέσματος του SEM, φαίνεται όμως και από την χημική ανάλυση που παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.24, από την έντονη παρουσία CdSe σε σχέση με τα

προηγούμενα. Η επιφάνεια καλύπτεται από ZnO-nf ανομοιόμορφα. Τα ZnO nf αποτελούνται κυρίως από κυλινδρικούς νανοράβδους μήκους 2μm και πάχους έως 300nm.



Εικόνα 8.24: Στοιχειομετρική ανάλυση της επιφάνειας του δοκιμίου σε τρεις διαφορετικές περιοχές.

2° Δοκίμιο Ni/CdSe/ZnO-nf-spin-2



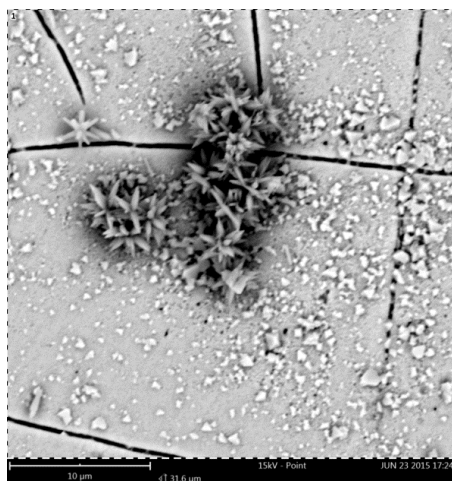
Element	Atomic percentage	Certainty
Cd	37.2 %	0.99
Se	31.6 %	0.99
O	22.3 %	0.94
Ni	7.0 %	0.96
Zn	1.9 %	0.81

a.



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

b.



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

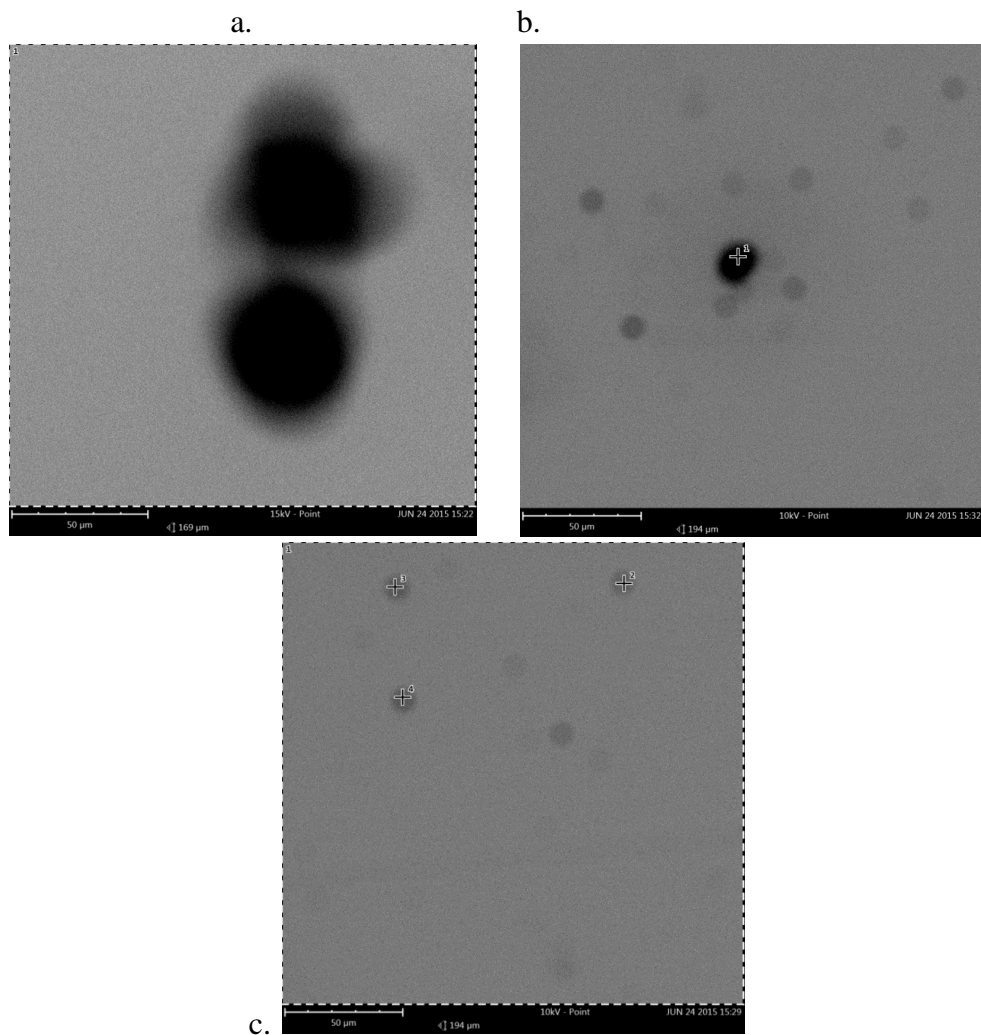
c.

Εικόνα 8.25: Σαρώσεις SEM και στοιχειομετρική ανάλυση στην επιφάνεια του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Παρατηρείται ότι τα ZnO nanoflowers έχουν μεγάλη διασπορά και έχουν εναποτεθεί σε «γειτονίες» και συσσωματώματα. Επίσης, το υπόστρωμα CdSe φέρει έντονες κρυσταλλικές ατέλειες λόγω ρυγματώσεων οι οποίες προκλήθηκαν κατά την θερμική κατεργασία του δείγματος. Τέλος, λόγω της θέρμανσης του δοκιμίου παρατηρείται σχηματισμός CdO (111) στην επιφάνεια του CdSe.

✚ Δοκίμιο Ni-CdSe-5 min

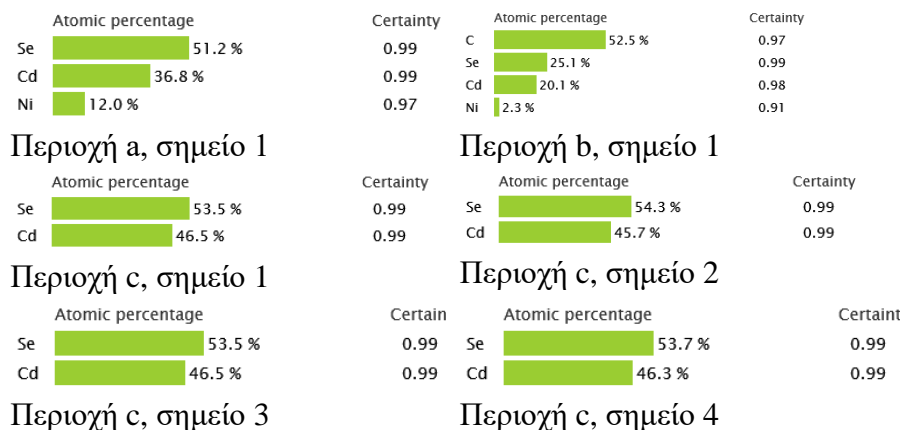
Στην Εικόνα 8.26α φαίνεται η επιφάνεια του Σεληνιούχου καδμίου, με ρύθμιση στα 15kV, ενώ στις Εικόνες 8.26b και c η ρύθμιση της τάσης είναι στα 10kV, γιατί στα 10kV η εστίαση ήταν αδύνατη, ενώ το δοκίμιο φαινόταν να κινείται στην οθόνη του μικροσκοπίου.



Εικόνα 8.26: ΣαρώσειςSEM στην επιφάνεια του δοκιμίου Ni-CdSe-5min

Οι μαύρες κουκίδες είναι περίπου 50 φορές μεγαλύτερες από τις λευκές κουκίδες που φάνηκαν στο προηγούμενο δοκίμιο. Μεσκόπο την διερεύνηση της φύσης των μαύρων κουκίδων στην επιφάνεια του δοκιμίου, έγινε ανάλυση στο σύνολο της επιφάνειας του δοκιμίου, που φαίνεται στις φωτογραφίες αλλά και σε μεμονωμένα σημεία, αυτά που φαίνονται στις Εικόνες 8.26b και 8.26c να είναι σημειωμένα με έναν σταυρό και έναν αριθμό. Ο αριθμός 1 είναι στις περιπτώσεις ακαι c το σύνολο της επιφάνειας που φαίνεται και για αυτό εμφανίζεται στα δοκίμια αυτά διακεκομμένη

γραμμή να περιβάλει τις φωτογραφίες και ο αριθμός ένα πάνω αριστερά. Στην παρακάτω Εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της επιφάνειας:

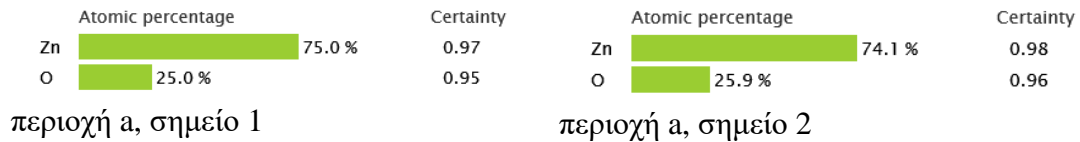


Εικόνα 8.27: Στοιχειομετρικές αναλύσεις σε διάφορες θέσεις της επιφάνειας του δοκιμίου.

Στην Εικόνα 8.27b, έγινε ανάλυση μόνον στο κέντρο της μαύρης κουκίδας, όπου παρουσιάζεται άνθρακας σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Η παρουσία του εδώ οφείλεται ενδεχομένως σε ρύπανση του χώρου φύλαξης ή στην επαφή με το χέρι αυτού που το χειρίστηκε σε κάποια από τις δοκιμές.

1° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 5

Σε αυτό το δοκίμιο έγινε ηλεκτροαπόθεση CdSe στην επιφάνεια του Νικελίου για 5 λεπτά και στη συνέχεια έγινε απόθεση των ZnO nanoflowers με χημική απόθεση με βουτανοδιόλη (Solution Deposition). Στις εικόνες 6.2.14 A, B, C και D φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το πρώτο δοκίμιο. Χημική ανάλυση έγινε στην περιοχή A και D και φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 8.28:



Εικόνα 8.28: Στοιχειομετρική ανάλυση στην επιφάνεια του δοκιμίου.

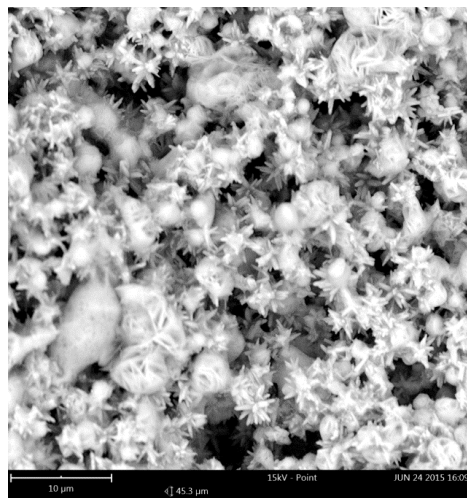
Τα μηδενικά επίπεδα CdSe, οφείλονται στο ότι το στρώμα των nanoflowers ήταν αρκούντως μεγάλο έτσι ώστε να μην είναι ανιχνεύσιμο το CdSe από την ενέργεια που φέραν τα ηλεκτρόνια για την σάρωση της επιφάνειας.



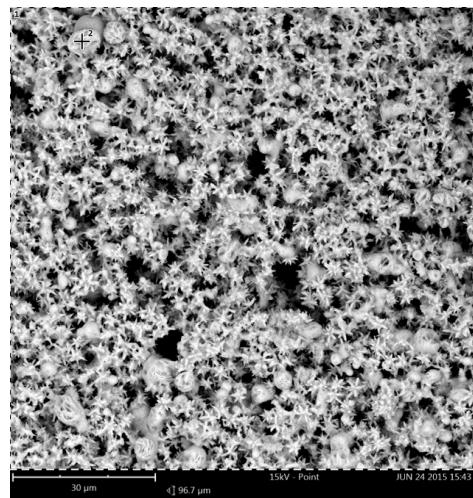
a



b



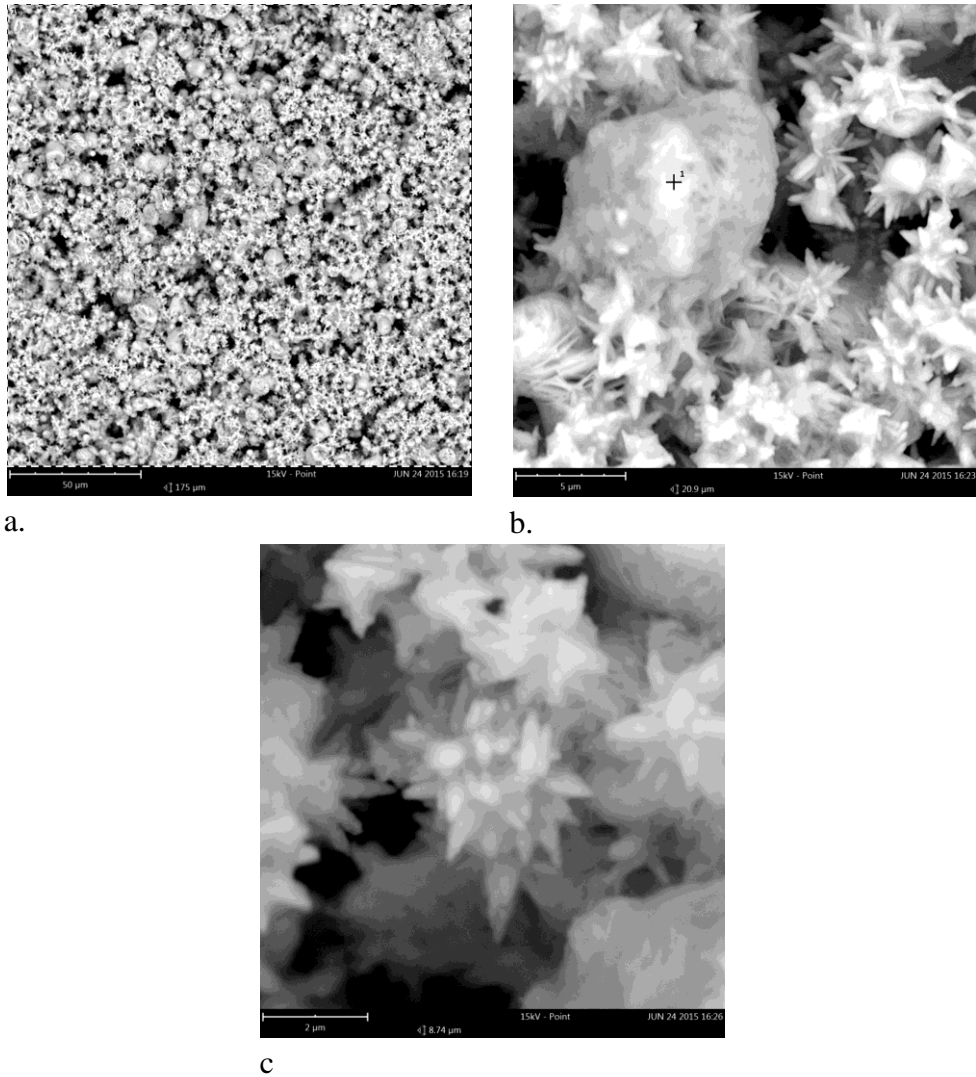
c



d

Εικόνα 8.29: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου δε διάφορες μεγεθύνσεις.

2° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 5



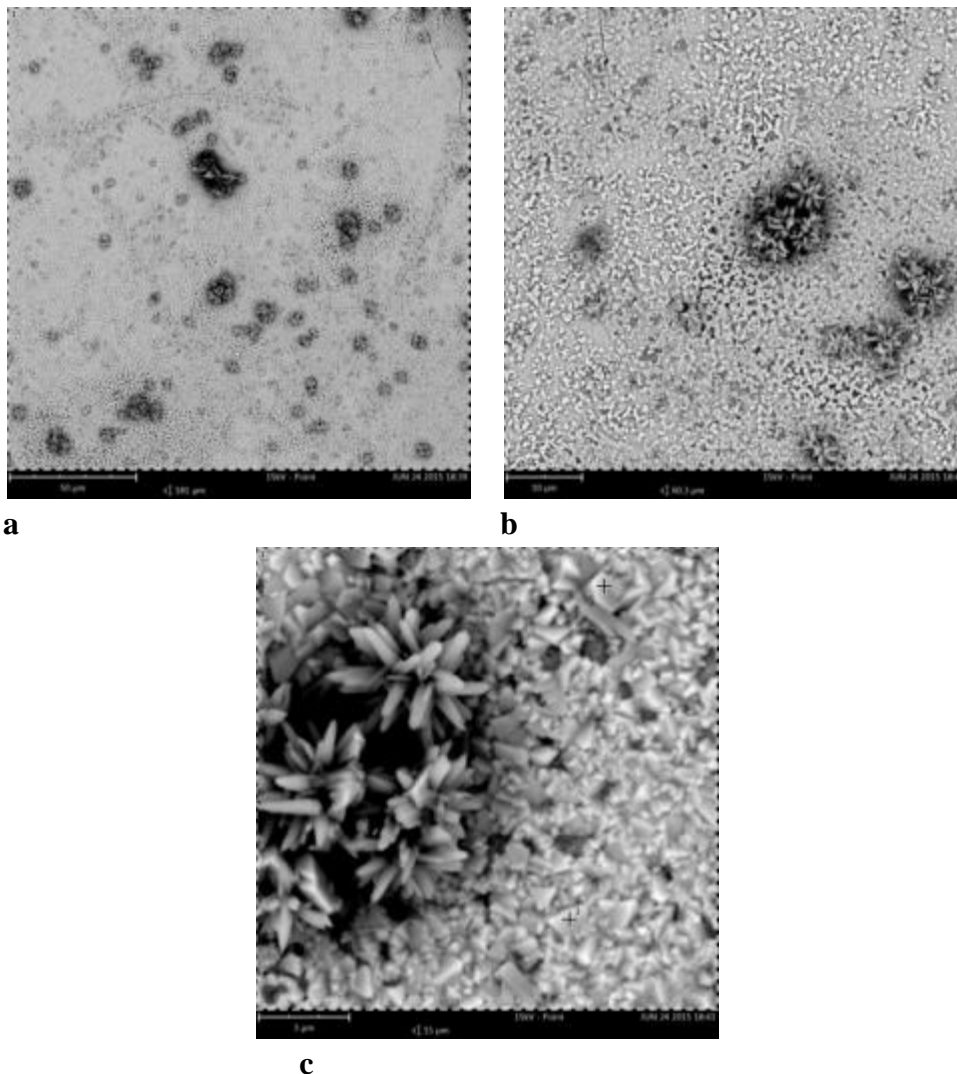
Εικόνα 8.30: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου σε διάφορες μεγεθύνσεις.

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

Εικόνα 8.31: Στοιχειομετρική ανάλυση στην επιφάνεια του δοκιμίου.

1° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin 5

Σε αυτό το δοκίμιο έγινε ηλεκτροαπόθεση του CdSe στο υπόστρωμα Νικελίου για 5 λεπτά και στη συνέχεια έγινε απόθεση των ZnO nanoflowers με τη μέθοδο του spin – coating. Σε αυτό το δοκίμιο τα nanoflowers εμφανίζουν πολύ μικρότερη πυκνότητα, αφού τα nanoflowers φαίνεται να είναι διάσπαρτα πάνω στην επιφάνεια του CdSe, στις Εικόνες 8.32a-c. Επίσης σε αυτό το δοκίμιο εμφανίζονται πολλές κυβικές δομές πάνω στην επιφάνεια του CdSe οι οποίες είναι πολύ πιθανό να είναι οξειδία του καδμίου CdO ή διοξείδιο του Σεληνιούχου Καδμίου CdSeO₂ τα οποία σχηματίστηκαν με τη θέρμανση του δοκιμίου στους 450 °C



Εικόνα 8.32: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου σε διάφορες μεγεθύνσεις

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

	Atomic percentage	Certainty
Se	32.5 %	0.99
Cd	27.0 %	0.99
O	19.7 %	0.96
Ni	17.7 %	0.98
Zn	3.1 %	0.91

περιοχήα

	Atomic percentage	Certainty
Se	36.5 %	0.99
Cd	33.8 %	0.99
Ni	29.7 %	0.98

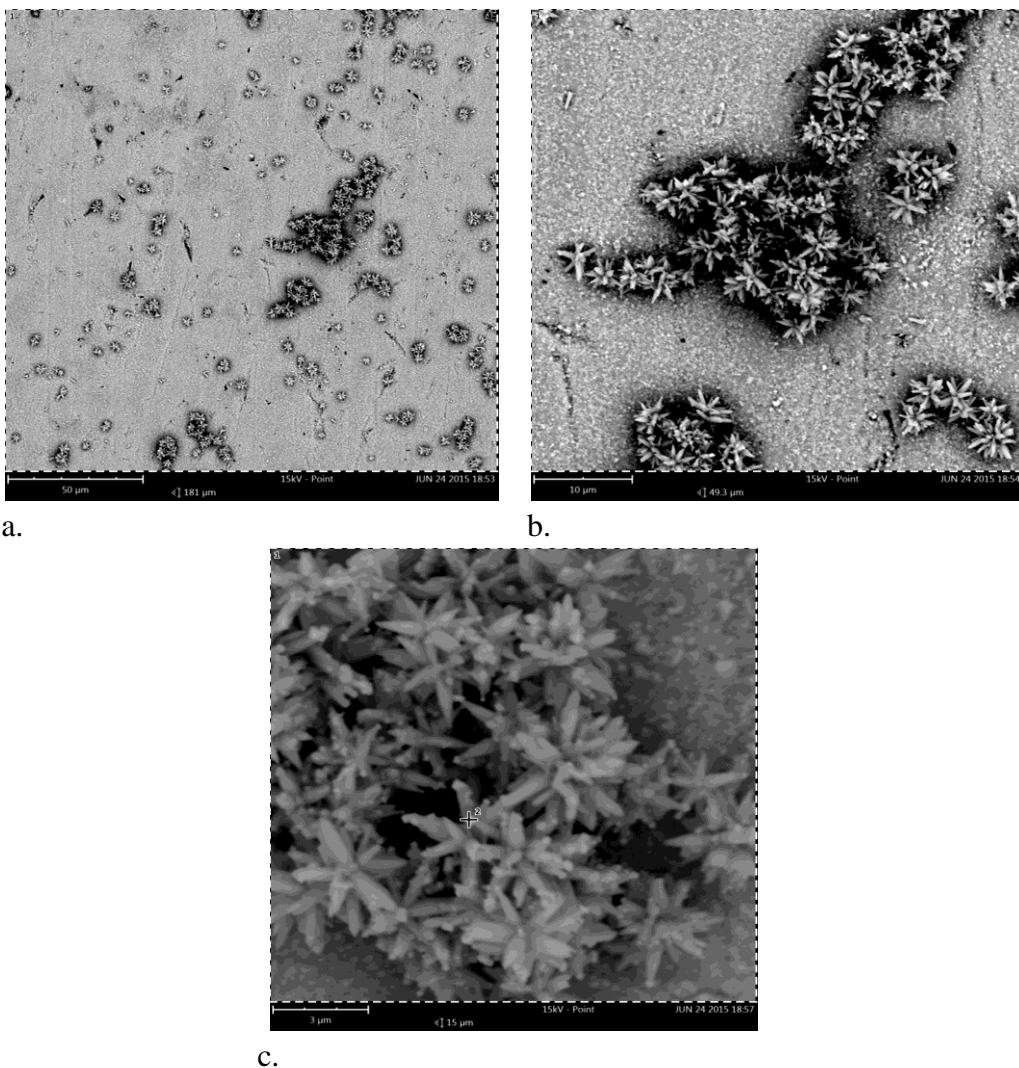
περιοχήβ

Εικόνα 8.33: Στοιχειομετρικές αναλύσεις δοκιμίου .Οι αναλύσεις αντιστοιχούν στον στην επιφάνεια της Εικόνας 8.32a και 8.32c αντίστοιχα.

Οι νανοδομές είναι διάσπαρτες στην επιφάνεια του κρυστάλλου του CdSe. Δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός μεγάλων συσσωματώσεων όπως στο προηγούμενο 2^ο δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 (Εικόνα 8.32a) Τέλος, η επιφάνεια του κρυστάλλου δεν εμφανίζει την χαρακτηριστική ρυγμάτωση όπως στο δοκίμιο 2. Τα nanoflowers αποτελούνται από ραβδοειδείς σχηματισμούς μήκους 0,8μm και διαμέτρου 150nm

2° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin- 5

Σε αυτό το δοκίμιο, όπως και στο προηγούμενο, έγινε ηλεκτροαπόθεση του CdSe στο υπόστρωμα Νικελίου για 5 λεπτά και στη συνέχεια έγινε απόθεση των ZnO nanoflowers με τη μέθοδο του spin – coating. Παρακάτω φαίνονται οι εικόνες του SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Και σε αυτό το δοκίμιο φαίνεται ότι τα ZnO nanoflowers δεν έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του CdSe αλλά έχουν σχηματίσει «γειτονίες» και συσσωματώματα. Επίσης, παρατηρείται και σε αυτό το δοκίμιο η δημιουργία μικρών κυβικών δομών, οι οποίες είναι πολύ πιθανό να είναι οξείδια του καδμίου CdO ή διοξείδιο του Σεληνιούχου Καδμίου CdSeO₂ τα οποία σχηματίστηκαν με τη θέρμανση του δοκιμίου στους 450 °C



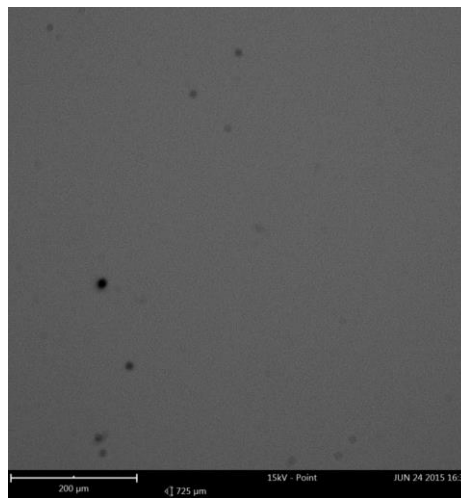
Εικόνα 8.34: Σαρώσεις SEM της επιφάνειας του δοκιμίου για διάφορες μεγεθύνσεις

Στις πρώτες δύο φωτογραφίες παρατηρείται ότι η επιφάνεια του CdSe παρουσιάζει κοιλότητες και ανομοιομορφίες. Οι γεωμετρικές των ράβδων ZnO δεν

είναι ομοιόμορφες και οι σχηματισμοί των δομών δείχνουν περισσότερο την δομή των nano-thorns. Μήκος νανο ράβδων 2-3 μm και πάχος ~800nm.

✚ ΔοκίμιοNi-CdSe-10

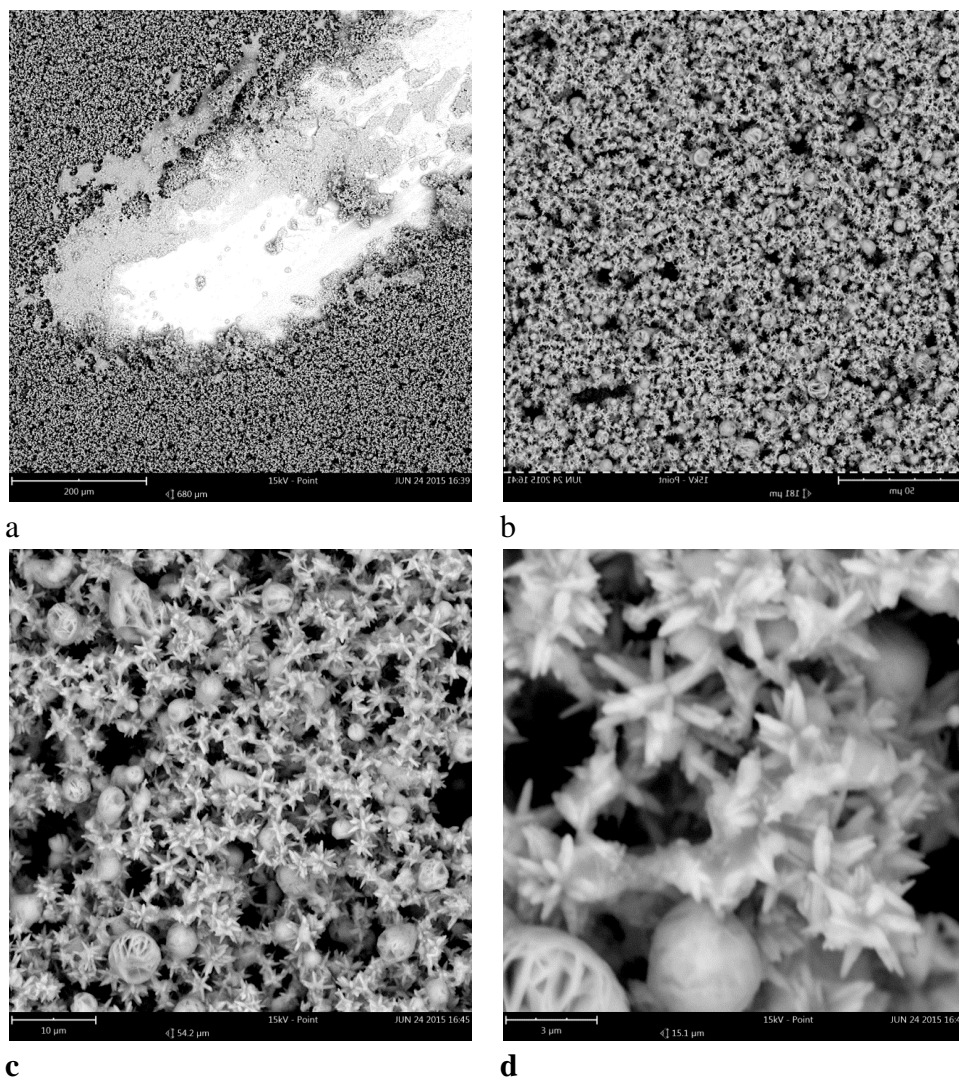
Σε αυτό το δοκίμιο έγινε ηλεκτραπόθεση του CdSeπάνω σε υπόστρωμα Ni για 10 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται η εικόνα της επιφάνειας που έδειξε το SEM. Δεν έγινε κάποια χημική ανάλυση ως προς την σύσταση της επιφάνειας.



Εικόνα 8.35: Σάρωση SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου.

1° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-10

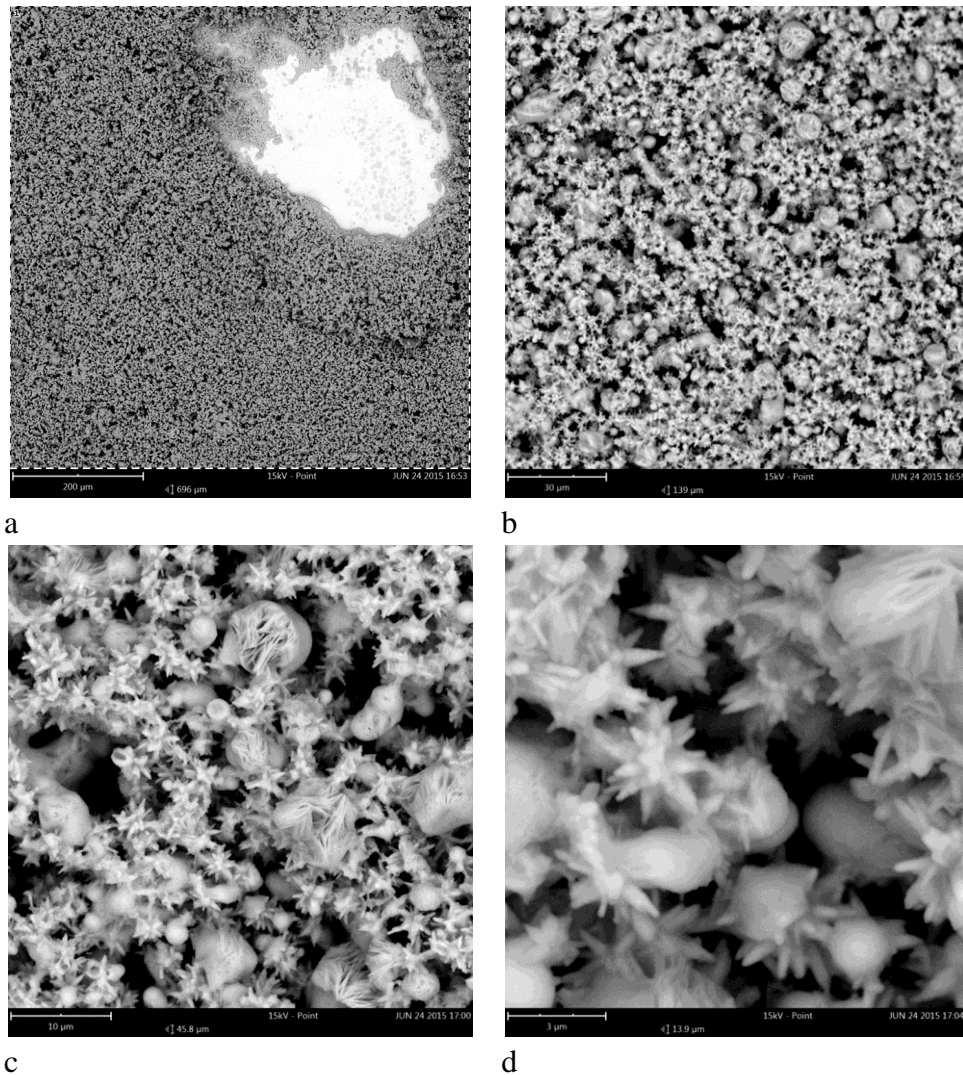
Το δοκίμιο που θα παρουσιαστεί εδώ, περιέχει στην επιφάνειά του ZnO nanoflowers σε επιφάνεια CdSe, όμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω (λουτρό διάρκειας 10 λεπτών). Η εναπόθεση των nanoflowers έγινε με χημική απόθεση με βουτανοδιόλη (Solution Deposition). Στις Εικόνες 8.36a-d φαίνεται αρκετά πυκνή διασπορά ZnO nanoflowers, από το πρώτο δοκίμιο. Χημική ανάλυση έγινε στην περιοχή Β και φαίνεται στην Εικόνα 8.37:



Εικόνα 8.36: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

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

Εικόνα 8.37: Στοιχειομετρική ανάλυση της επιφάνειας που αντιστοιχεί στην εικόνα 8.36d

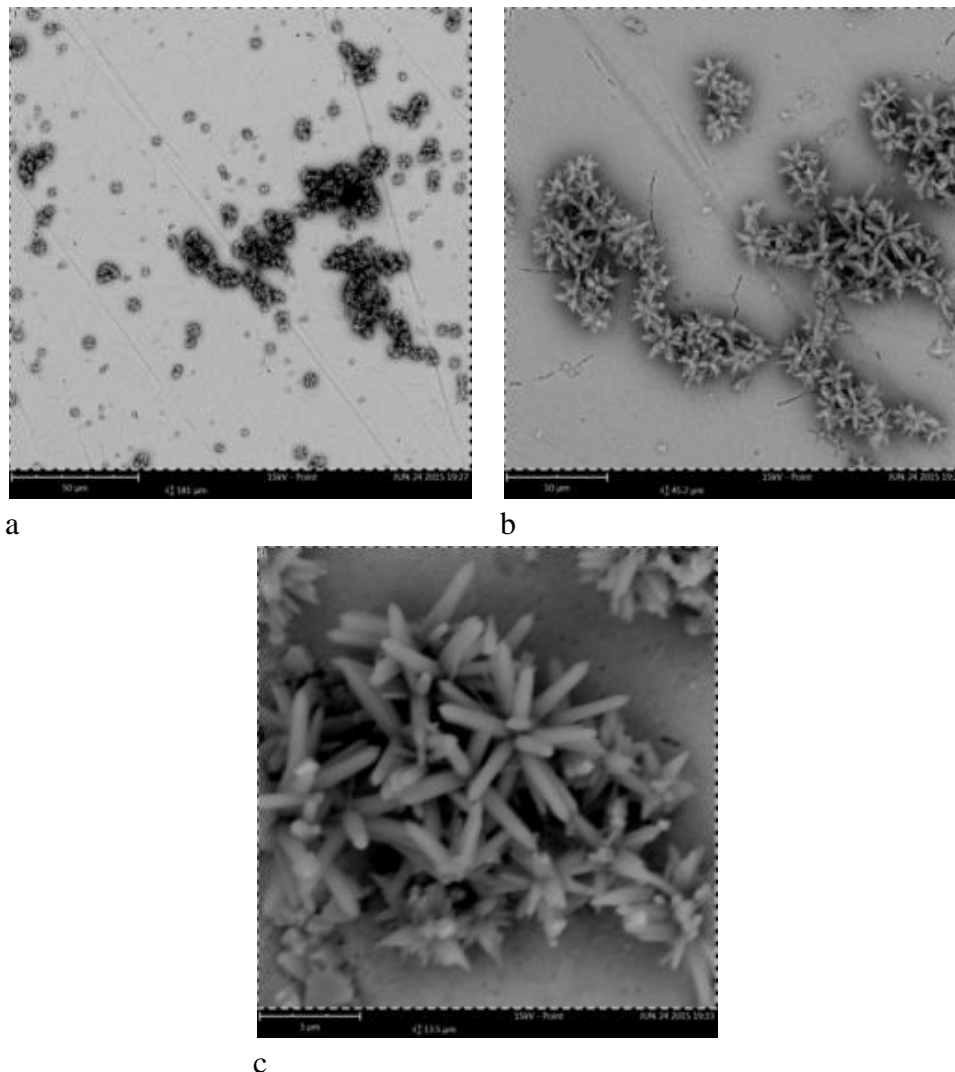


Εικόνα 8.38: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου με διαφορετικές μεγεθύνσεις

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

1° δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10

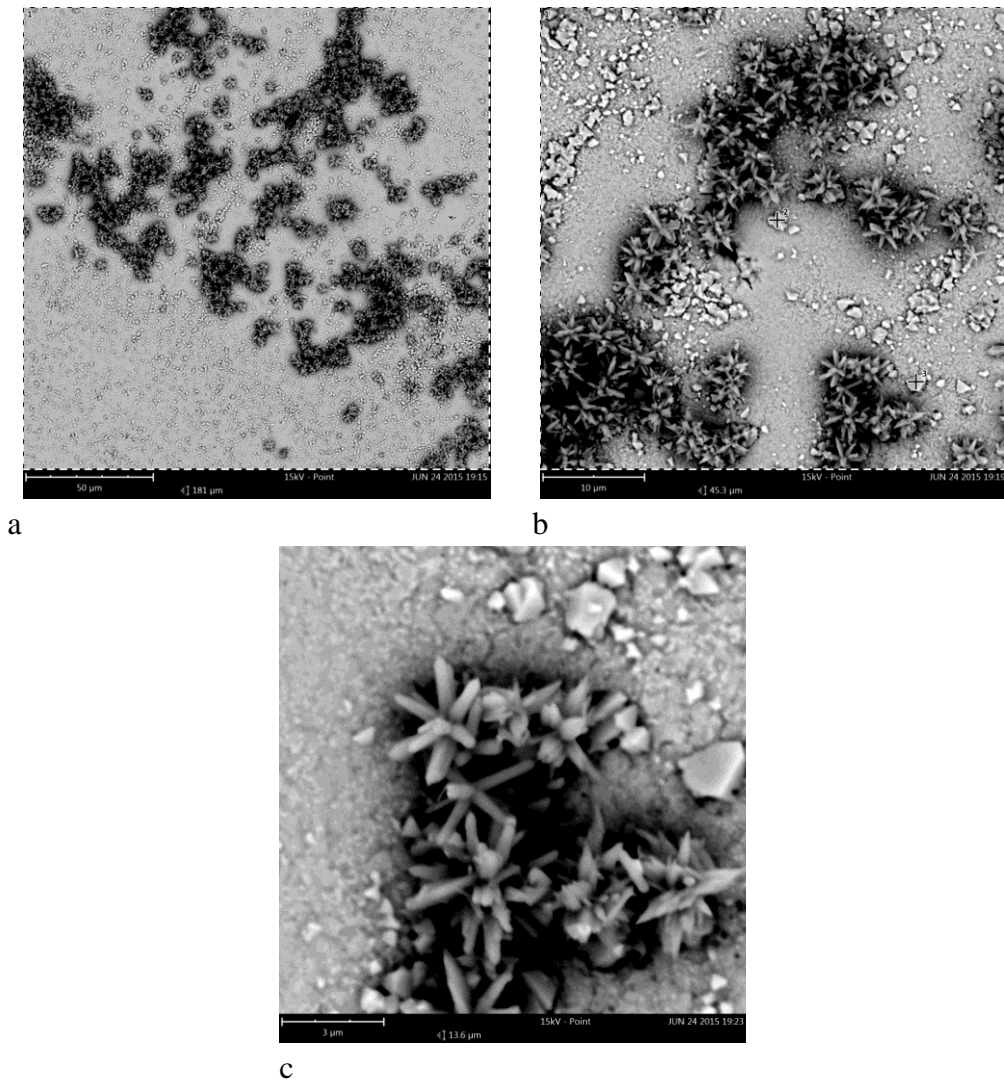
Σε αυτό το δοκίμιο έγινε ηλεκτροαπόθεση του CdSe στο υπόστρωμα Νικελίου για 10 λεπτά και στη συνέχεια έγινε απόθεση των ZnO nanoflowers με τη μέθοδο του spin – coating. Παρακάτω φαίνονται οι εικόνες του SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Και σε αυτό το δοκίμιο φαίνεται ότι τα ZnO nanoflowers δεν έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του CdSe αλλά έχουν σχηματίσει «γειτονίες» και συσσωματώματα. Ακολουθούν οι φωτογραφίες SEM για το δοκίμιο. Πρόκειται για έναν καλό κρύσταλλο CdSe, ενώ το μήκος των ράβδων των ZnO nf είναι περίπου 1,5 μm και το πάχος περίπου 500nm.



Εικόνα 8.39: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου με διαφορετικές μεγεθύνσεις.

2° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10

Σε αυτό το δοκίμιο, όπως και στο προηγούμενο, έγινε ηλεκτροαπόθεση του CdSe στο υπόστρωμα Νικελίου για 10 λεπτά και στη συνέχεια έγινε απόθεση των ZnO nanoflowers με τη μέθοδο του spin – coating. Παρακάτω φαίνονται οι εικόνες του SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Και σε αυτό το δοκίμιο φαίνεται ότι τα ZnO nanoflowers δεν έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του CdSe αλλά έχουν σχηματίσει «γειτονίες» και συσσωματώματα.

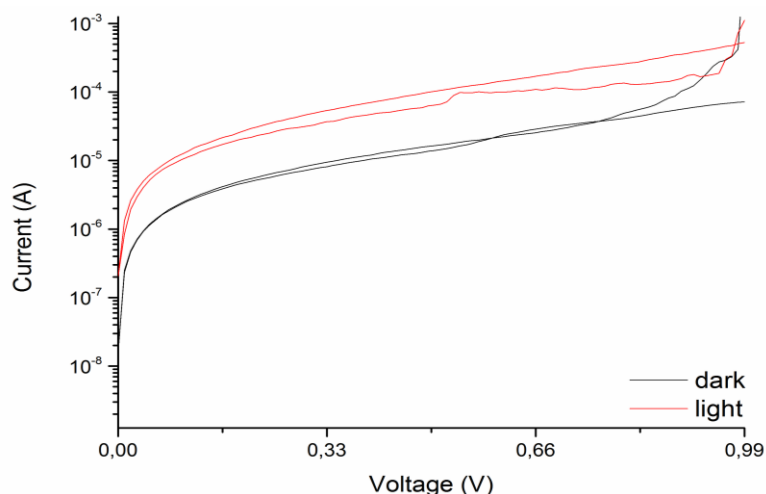


Εικόνα 8.40: Σαρώσεις SEM στην επιφάνεια του δοκιμίου με διαφορετικές μεγεθύνσεις

8.4.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Δοκιμίων.

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

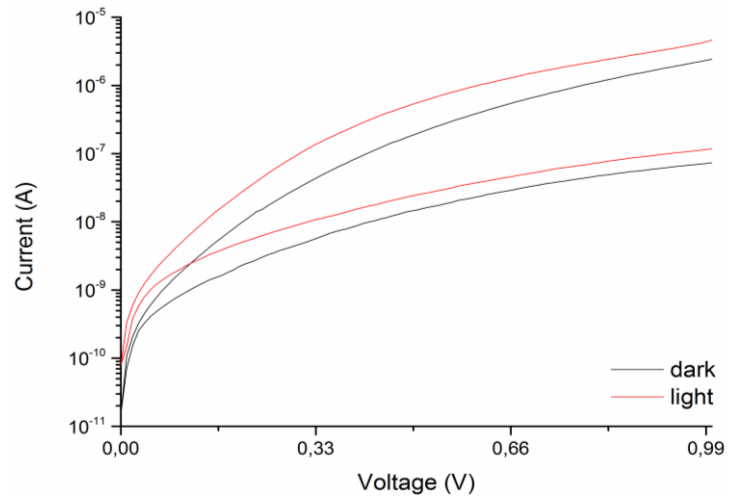
❖ 1^ο δοκίμιο Ni-CdSe-2min



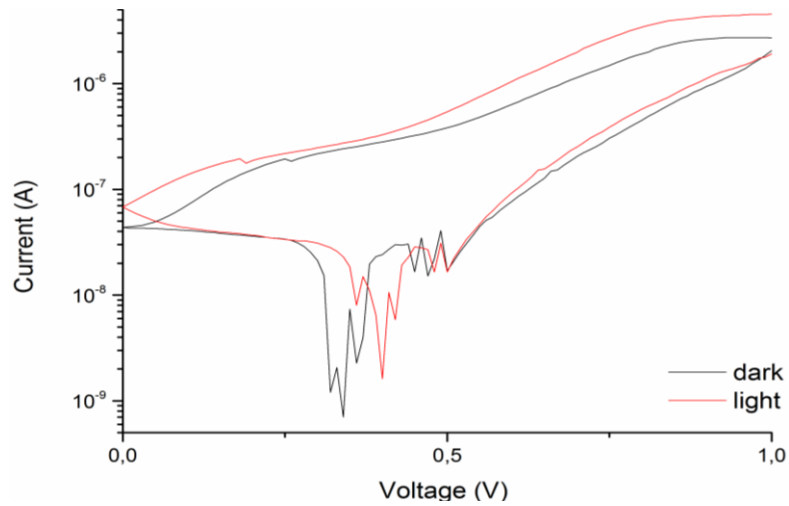
Εικόνα8.41: Χαρακτηριστική I-V του δοκιμίου Ni-CdSe-2min με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Στο συγκεκριμένο δοκίμιο παρατηρείται ωμική συμπεριφορά και όταν είναι στο σκοτάδι και όταν είναι στο φως. Εκτός αυτού παρατηρείται και φωτοευαισθησία, αφού όταν φωτίζεται τόσο το ρεύμα ορθής, όσο και το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης αυξάνει κατά απόλυτη τιμή πράγμα που σημαίνει ότι στο φως το δοκίμιο παράγει φορείς, των οποίων όμως ο χρόνος ζωής είναι πολύ μικρός.

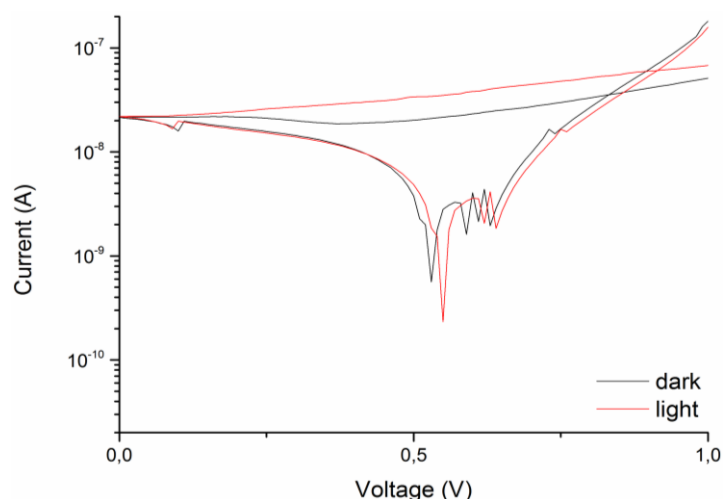
❖ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2



Εικόνα8.42: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



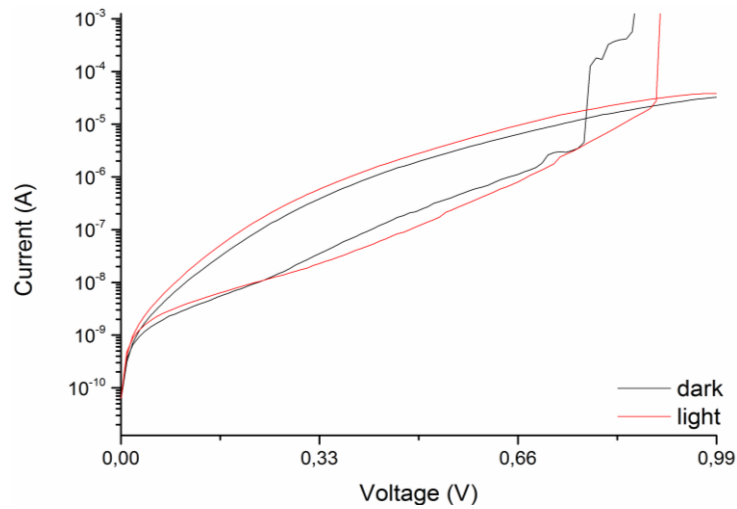
Εικόνα8.43: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



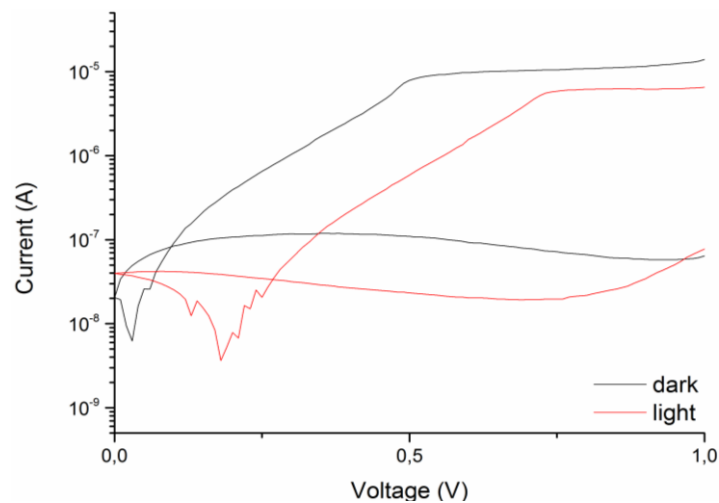
Εικόνα 8.44: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 μετά από απαερίωση υπόκενό 2mbar, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας.

Πριν την εναπόθεση των ZnOnf το δοκίμιο είχε ανορθωτική συμπεριφορά με κέρδος περίπου δύο τάξεις μεγέθους. Εκτός αυτού, το δοκίμιο παρουσιάζει και φωτοευαισθησία, αφού η χαρακτηριστική I-V στο φως διαφέρει από αυτή του σκότους. Η εναπόθεση των νανο-σωματιδίων ZnO οδηγεί στον σχηματισμό ενεργού διάταξης η οποία μπορεί να παράγει ηλεκτρική ισχύ (και στο φως και στο σκοτάδι) και αυτό φαίνεται από το χαρακτηριστικό σημείο της καμπύλης. Απ' το τμήμα αυτό της καμπύλης μπορεί να υπολογιστεί και η αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύς. Η αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος με την πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας καταδεικνύει ότι υπάρχουν τουλάχιστον δύο μηχανισμοί που συνεργούν στην παραγωγή της ηλεκτρικής ισχύος. Ο κυρίαρχος μηχανισμός (στο σκοτάδι) θα μπορούσε να αποδοθεί στις ηλεκτροχημικές διεργασίες που επιτελούνται στην επιφάνεια του ZnO (παγίδευση φορτισμένων μορίων της ατμοσφαιράς). Η μικρή προσαύξηση που παρατηρείται με την πρόσπτωση της ακτινοβολίας δηλώνει ότι το δοκίμιο παρουσιάζει και φωτοβολταϊκές ιδιότητες. Η απαερίωση του δοκιμίου οδηγεί στην ταύτιση των χαρακτηριστικών I-V για το φως και το σκοτάδι. Η λαμβανόμενη ισχύς είναι ίδια με αυτή του φωτιζόμενου δοκιμίου (Εικόνα 8.37). Τέλος, παρατηρούνται λίγο μικρότερες τιμές ρεύματος βραχυκύκλωσης και λίγο μεγαλύτερες τάσεις ανοικτοκύκλωσης από ό,τι κατεγράφησαν πριν από την απαερίωση

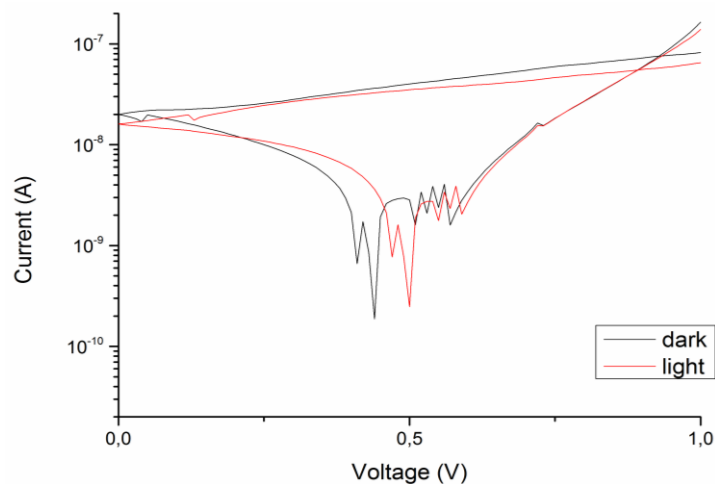
❖ 2^οδοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 min



Εικόνα 8.45: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας.



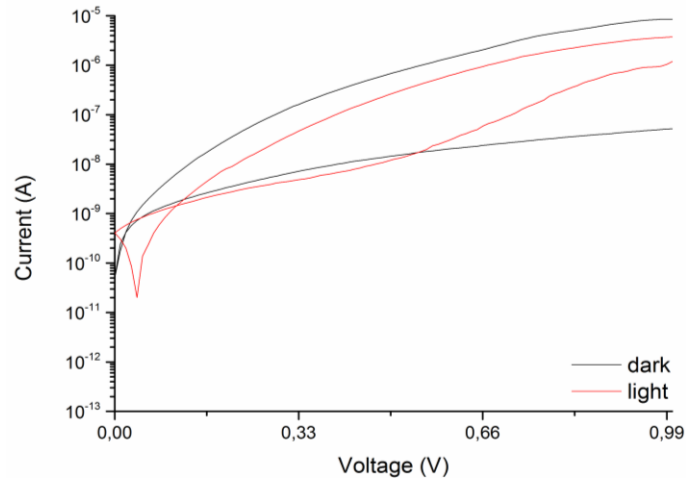
Εικόνα 8.46: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



Εικόνα 8.47: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-2 μετά από απαερίωση υπόκενό 2 mbar, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά με το προηγούμενο δοκίμιο . Εμφανίζονται κάποιες διαφοροποιήσεις λόγω κατασκευαστικών ιδιαιτεροτήτων-ατελειών. Επίσης παρατηρείται ότι κατά την ανάστροφη πόλωση της δομής εκδηλώνεται μηχανισμός διάσπασης για εφαρμοζόμενες τάσεις μεγαλύτερες από 0,75 V, μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η ύπαρξη nano σωματιδίων πάνω στο CdSe οδηγεί σε ενεργό διάταξη. Η λαμβανόμενη ισχύς στο σκοτάδι υπολείπεται σημαντικά έναντι της λαμβανόμενης ισχύος μετά τον φωτισμό. Η Χαρακτηριστική I-V παρέχει ενεργές διατάξεις ίδιες με πριν (στο φως και στο σκοτάδι) όμως υπάρχει σημαντική αύξηση της παραγόμενης ισχύος με τον φωτισμό (x10). Επίσης, το υπόστρωμα CdSe φέρει έντονες κρυσταλλικές ατέλειες λόγω ρυγματώσεων οι οποίες προκλήθηκαν κατά τη θερμική κατεργασία του δείγματος. Τέλος, μετά την απαερίωση του δοκιμίου ο μηχανισμός παγίδευσης ιόντων παύει να λειτουργεί, ενώ η παραγόμενη ισχύς του δοκιμίου αυξάνεται.

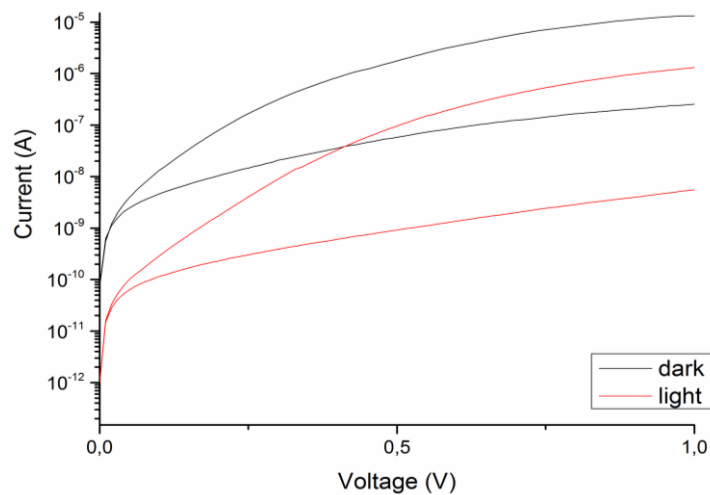
❖ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-5 min



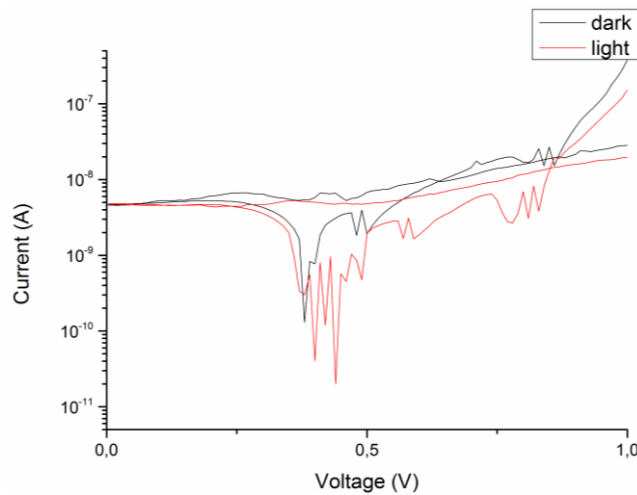
Εικόνα 8.48: Χαρακτηριστική I-V του δοκιμίου Ni-CdSe-5 min με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Σε αυτήν την περίπτωση το δοκίμιο παρουσιάζει φωτοβολταϊκή συμπεριφορά με τάση ανοιχτού κυκλώματος $V_{oc}=0.07$ V όταν φωτίζεται, ενώ στο σκοτάδι παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά.

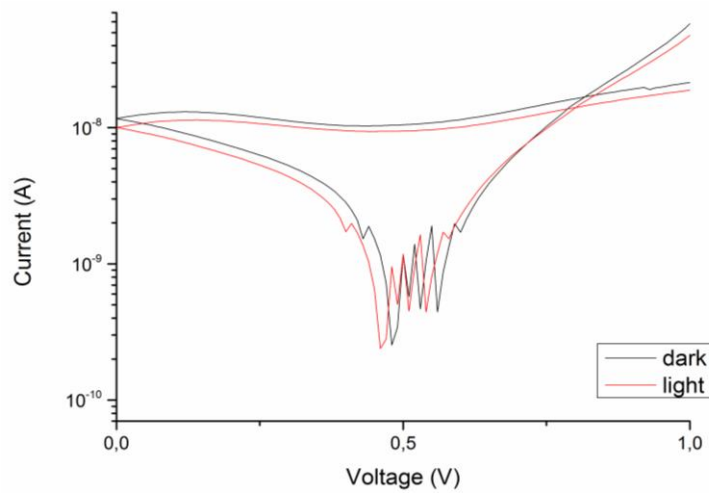
❖ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 min



Εικόνα 8.49: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



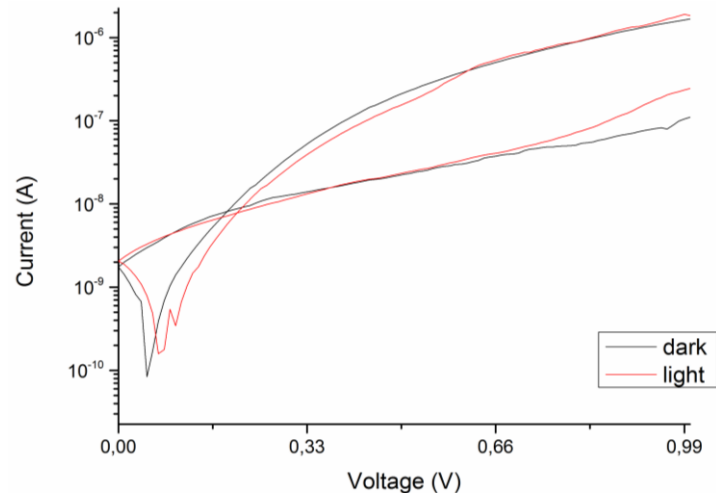
Εικόνα 8.50: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς τη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



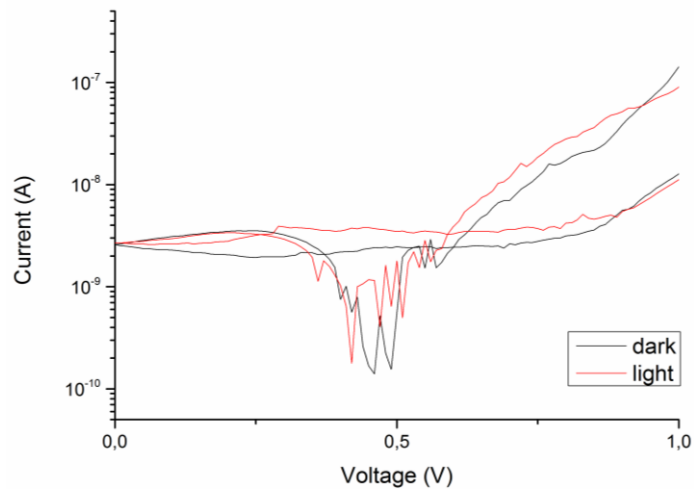
Εικόνα 8.51: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 μετά από απαερίωση υπόκενό 2 mbar, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Η δομή Ni-CdSe παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά. Εκδηλώνεται φωτοαγωγιμότητα που οδηγεί σε επαύξηση του ρεύματος μετά από τον φωτισμό κατά την ορθή και ανάστροφη πόλωση. Η εναπόθεση ZnO-nf στην επιφάνεια του CdSe συντελεί στον σχηματισμό μιας ενεργού διάταξης με δύο μηχανισμούς παραγωγής ενέργειας η οποία παράγει ηλεκτρική ισχύ και στο φως και στο σκοτάδι. Η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς είναι της τάξης των 10^{-9} W. Μετά την απαερίωση ο δεύτερος μηχανισμός απενεργοποιείται, ενώ το δοκίμιο παρουσιάζει μεγαλύτερη παραγωγή ισχύος.

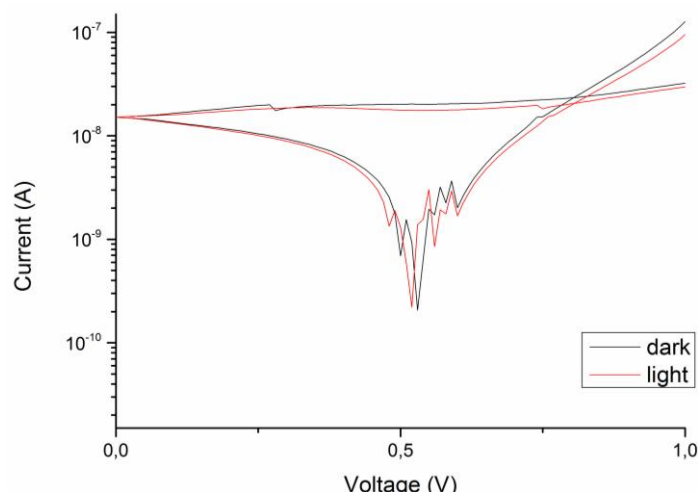
❖ 2° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5min



Εικόνα 8.52: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



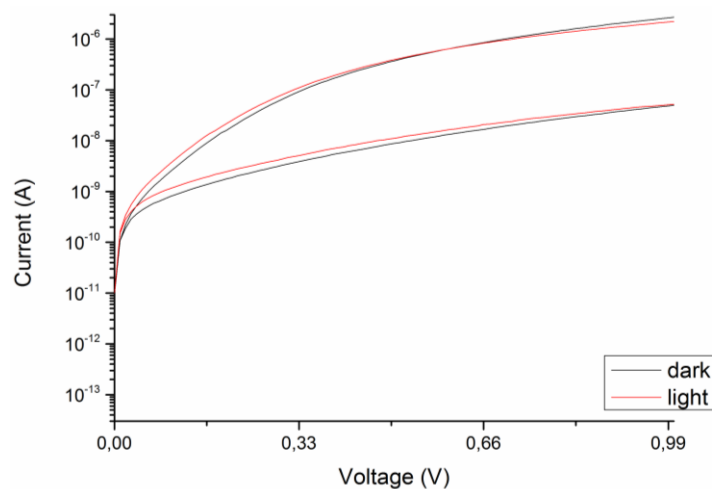
Εικόνα 8.53: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



Εικόνα 8.54: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-5 μετά από απαερίωση υπό κενό 2 mbar, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Παρατηρούνται μηχανισμοί επανασύνδεσης (στο φως και το σκοτάδι). Αυτό φαίνεται από την χαρακτηριστική βύθιση που υπάρχει στην ορθή πόλωση για εύρος τάσεων συγκρίσιμο του $kT/q \approx 30\text{mV}$. Οι μηχανισμοί επανασύνδεσης στους μονοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς συνήθως συνδέονται με κρύσταλλο χαμηλής ποιότητας κατασκευής και χαρακτηρίζονται από βαθιές ενεργειακές στάθμες στο διάκενο των ημιαγωγών. Η εναπόθεση των ZnO nf στο στρώμα του CdSe οδηγεί στο σχηματισμό μιας ενεργού δομής. Παράγεται ηλεκτρική ισχύς η οποία είναι ταυτόσημη στο φως και το σκοτάδι. Μετά την απαερίωση της δομής παρατηρείται ότι η καμπύλη I-V οδηγεί σε μεγαλύτερο ρεύμα βραχυκύκλωσης και αυξημένες τιμές τάσης ανοικτοκύκλωσης. Οι καμπύλες I-V γίνονται σταθερότερες και οδηγούν σε μεγαλύτερες τιμές παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος $\sim 3 \times 10^{-9}$ W. Τέλος η φωτοευαισθησία του δοκιμίου περιορίζεται, ενώ η παραγωγή ισχύος αυξάνει.

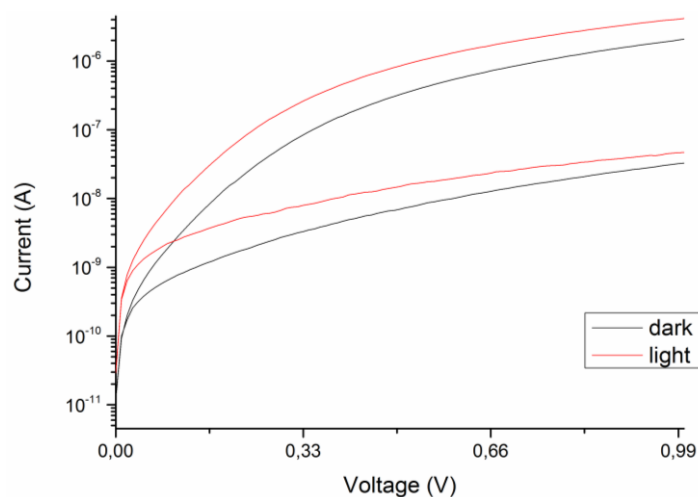
❖ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-10 min



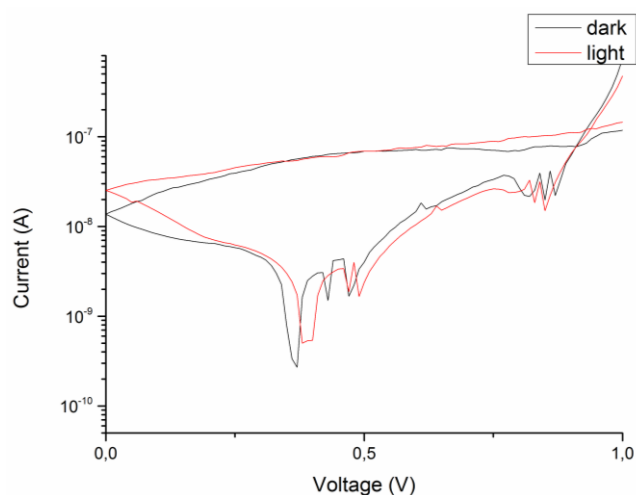
Εικόνα 8.55: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-10 min με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Το δοκίμιο παρουσιάζει καθαρά ανορθωτική συμπεριφορά με χαμηλό κέρδος περίπου 1,5 τάξη μεγέθους, ενώ παρουσιάζει και μία ασθενή φωτοευαισθησία.

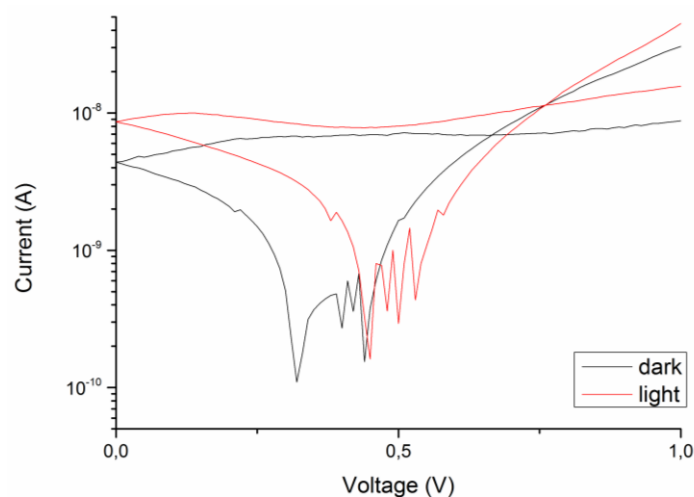
❖ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 min



Εικόνα 8.56: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



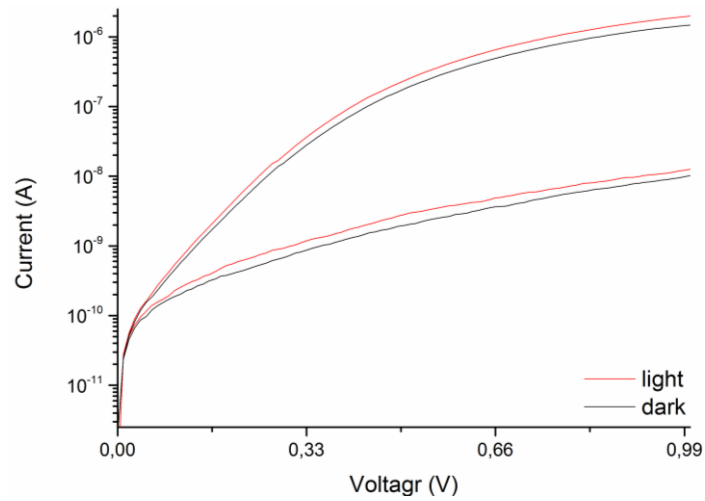
Εικόνα 8.57: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



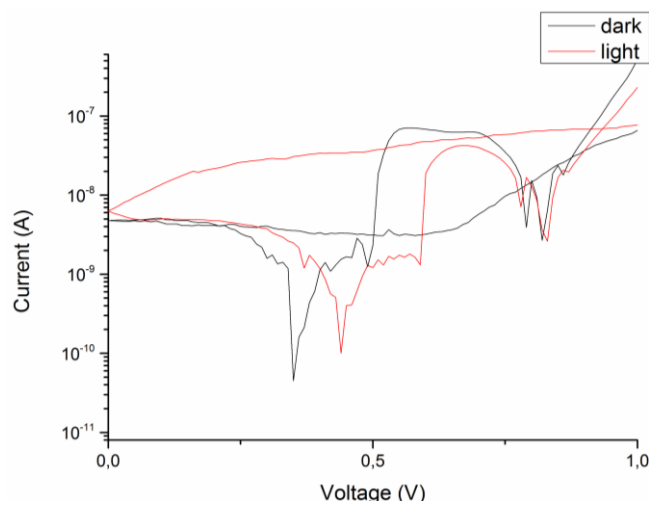
Εικόνα 8.58: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 μετά από απαερίωση υπόκενό 2mbar, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας

Το δοκίμιο πριν την εναπόθεση των ZnOnf παρουσίαζε ανορθωτική συμπεριφορά και φωτοευαισθησία, ενώ δεν ήταν ενεργό. Το ρεύμα αυξάνεται λόγω φωτοαγωγιμότητας του κρυστάλλου CdSe. Φαίνεται να υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ισχύος μετά την εναπόθεση των ZnO nf, ενώ παράλληλα η εναπόθεση των ZnO nf εισάγει βαθιές ενεργειακές στάθμες στο δοκίμιο. Οι αντίστοιχες τάσεις ανοικτοκύκλωσης για τους δύο μηχανισμούς παραγωγής ισχύος είναι 0,4V και 0,85V. Εκτός αυτού, παρατηρείται μηδαμινή διαφοροποίηση της χαρακτηριστικής I-V από το φως στο σκοτάδι. Τέλος, μετά την διαδικασία της απαερίωσης φαίνεται να έχει εξαλειφθεί ο δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ισχύος ($V_{oc}=0,85V$), ενώ η φωτοβολταϊκή συμπεριφορά του δοκιμίου ενισχύθηκε. Επίσης μετά την απαερίωση το δοκίμιο παρουσιάζει μικρότερη παραγωγή ισχύος.

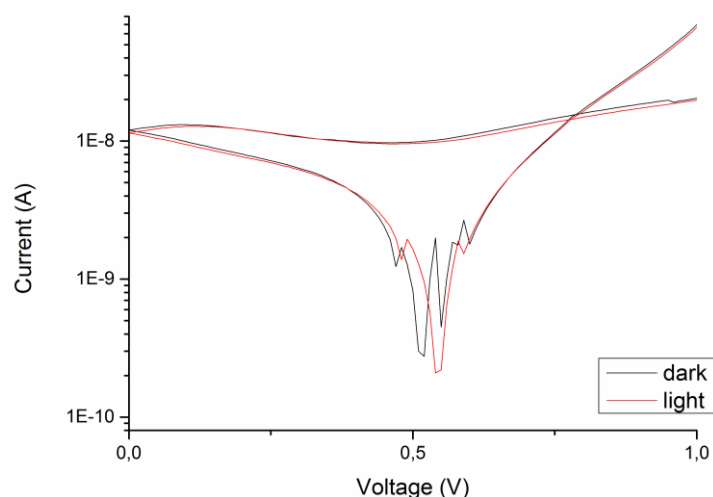
❖ 2° Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 min



Εικόνα 8.59: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



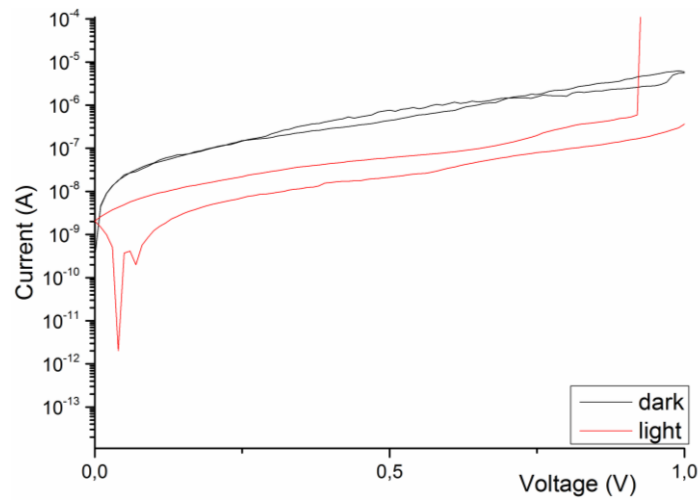
Εικόνα 8.60: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας



Εικόνα 8.61: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin-10 μετά από απαερίωση υπόκενό 2mbar, με και χωρίς την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας.

Η δομή Ni-CdSe παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά. Δεν εκδηλώνεται σημαντική φωτοαγωγιμότητα. Παρατηρούνται και εδώ δύο μηχανισμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ο πρώτος μηχανισμός εκδηλώνεται σε τάση ανοικτοκύκλωσης $V_{oc} \approx 0,4V$ ακολουθεί ένας δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με χαρακτηριστική τιμή τάσης ανοικτοκύκλωσης $\approx 0,85V$. Ο μηχανισμός αυτός, μπορεί να συνδέεται με την παγίδευση αέριων ιόντων της ατμόσφαιρας. Η απομάκρυνση του δεύτερου μηχανισμού μετά την απαερίωση (Εικόνα 8.54) συνηγορεί στην παραπάνω υπόθεση. Μετά την απαερίωση εξαλείφεται ο δεύτερος μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος ($V_{oc} \approx 0,85V$).

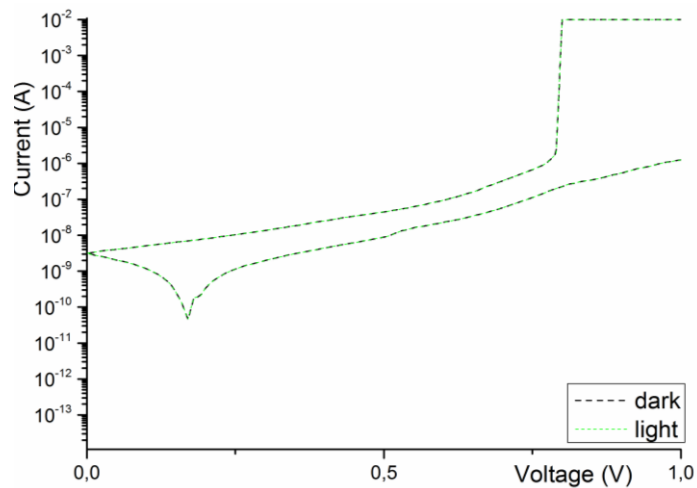
❖ 2^ο δοκίμιο Ni-CdSe-2



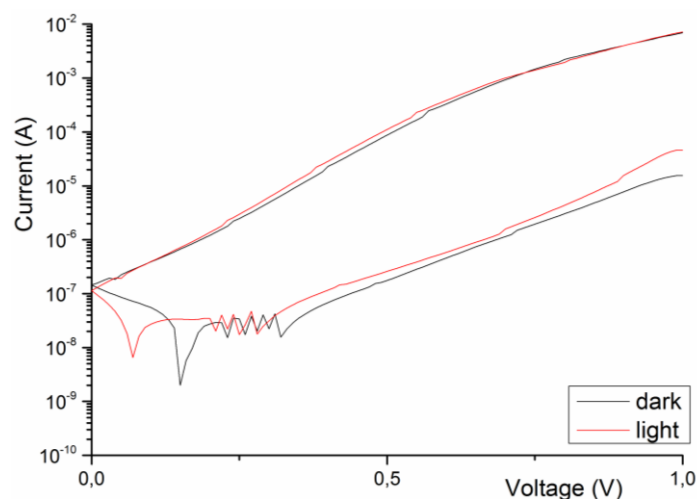
Εικόνα 8.62: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-2 με και χωρίς την παρουσία φωτός

Το παρόν δοκίμιο παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά στο σκοτάδι και φωτοβολταϊκή συμπεριφορά όταν φωτίζεται. Τέλος για εξωτερικές τάσεις μεγαλύτερες από 0,9V το δοκίμιο παρουσιάζει διάσπαση του CdSe.

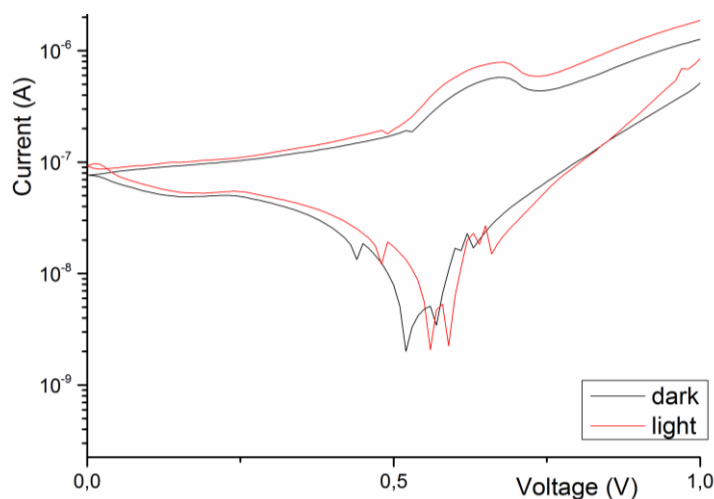
❖ 1^ο Δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2



Εικόνα 8.63: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2 με και χωρίς την παρουσία φωτός, πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.64: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2 με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



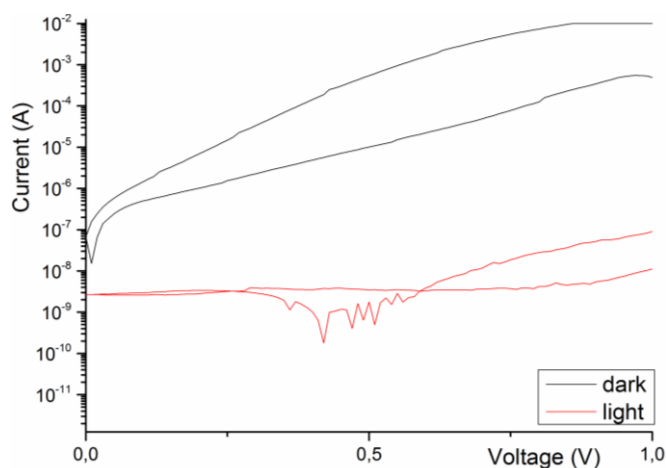
Εικόνα 8.65: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-bout-2 με και χωρίς τη παρουσία φωτός, μετά από την απερίωση του υπό κενό 2 mbar

Πριν την εναπόθεση των ZnO-nf το δοκίμιο παρουσίαζε μια ασθενή ανορθωτική συμπεριφορά, μία βαθιά ενεργειακή στάθμη, καμία φωτοευαισθησία, ενώ για τάσεις άνω των 0,8 V φαίνεται διάσπαση του στρώματος CdSe.

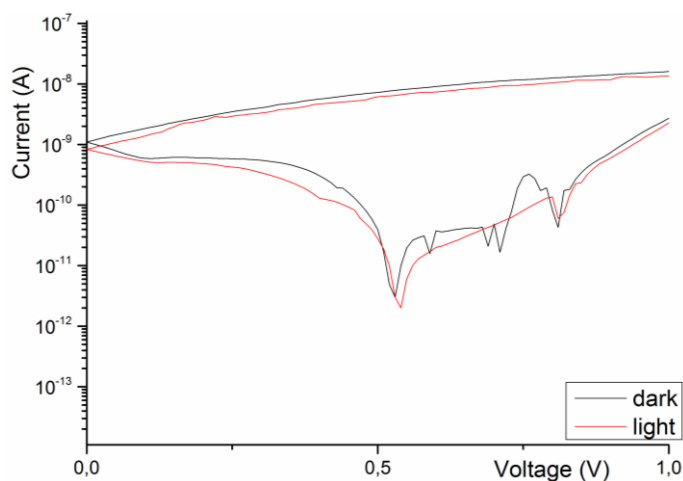
Μετά την εναπόθεση των ZnO-nf εισήχθησαν και άλλες βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονται τόσο στη προσρόφηση αέριων ιόντων, όσο και στις κρυσταλλικές ατέλειες αλλά και στις ακαθαρσίες των ZnO-nf. Παράλληλα όμως το δοκίμιο απέκτησε ανορθωτική συμπεριφορά και φωτοευαισθησία, αφού το δοκίμιο, όταν φωτίζεται παράγει περισσότερους φορείς, είτε στην ορθή, είτε στην ανάστροφη πόλωση. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το δοκίμιο παράγει ελαφρώς περισσότερη ισχύ στο σκοτάδι από ότι στο φως. Από αυτό φαίνεται, ότι οι δύο μηχανισμοί παραγωγής ισχύος του δοκιμίου φωτοβολταϊκή μετατροπή και εξουδετέρωση αέριων ιόντων είναι ανταγωνιστικοί μεταξύ τους.

Μετά την απαερίωση του δοκιμίου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς του. Αρχικά, παράγει περισσότερη ισχύ όταν φωτίζεται, από ότι όταν δε φωτίζεται. Επίσης, τάση ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου αύξανε, ενώ το ρεύμα εξόδου του δοκιμίου ελαττώνεται σε κάθε περίπτωση. Τέλος, η φωτοευαισθησία του δοκιμίου μεταβλήθηκε αισθητά.

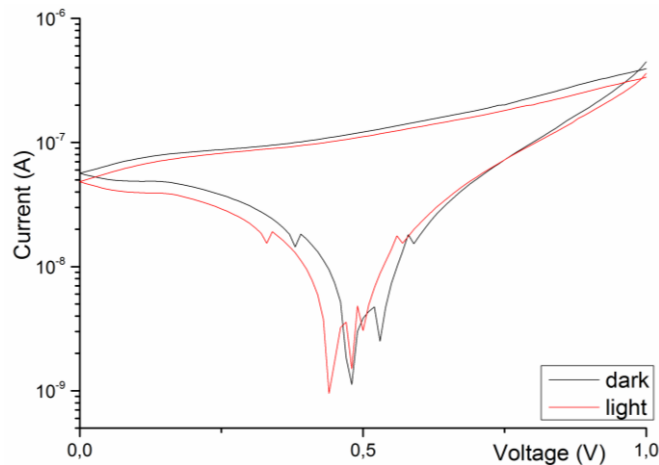
❖ 2^ο δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2



Εικόνα 8.66: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2 με και χωρίς την παρουσία φωτός, πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.67: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2 με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



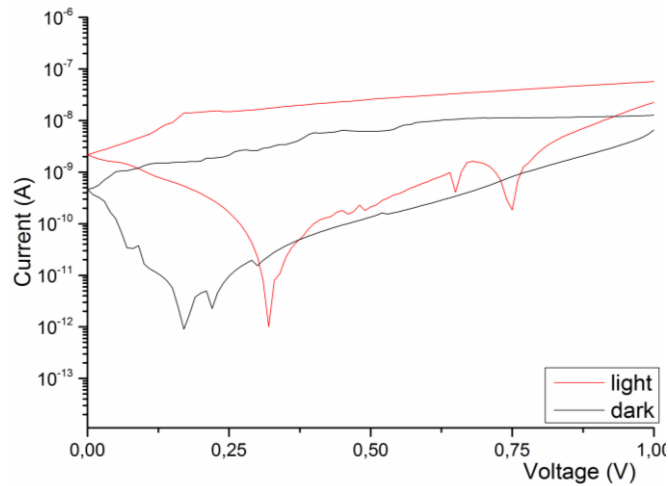
Εικόνα 8.68: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2μm και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά από την απαερίωση του υπό κενό 2 mbar.

Πριν την εναπόθεση των ZnO-nf το δοκίμιο παρουσίαζε ασθενή ανορθωτική συμπεριφορά και μία βαθιά ενεργειακή στάθμη στο σκοτάδι. Στο φως η συμπεριφορά του δοκιμίου άλλαξε ριζικά, αφού παρουσίαζε φωτοβολταϊκή συμπεριφορά και πολλαπλές ενεργειακές στάθμες, ενώ τόσο στην ορθή όσο και στην ανάστροφη πόλωση το ρεύμα εξόδου του δοκιμίου ήταν κατά τάξεις μεγέθους μικρότερο από τις αντίστοιχες τιμές του σκότους.

Μετά την εναπόθεση των ZnO-nf εισήχθησαν και άλλες βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονταν τόσο στη προσρόφιση αέριων ιόντων, όσο και στις κρυσταλλικές ατέλειες αλλά και στις ακαθαρσίες των ZnO-nf. Παράλληλα, το δοκίμιο έχασε τη φωτοβολταϊκή του συμπεριφορά, ενώ διατήρησε φωτοευαισθησία του. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το δοκίμιο παράγει ελαφρώς περισσότερη ισχύ στο σκοτάδι από ότι στο φως.

Μετά την απαερίωση του δοκιμίου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς του. Επίσης η παραγωγή ενέργειας είναι μεγαλύτερη στο σκοτάδι, από όταν το δοκίμιο φωτίζεται. Βέβαια, το δοκίμιο παράγει περισσότερη ισχύ μετά την απαερίωση. Τέλος, η φωτοευαισθησία του δοκιμίου δε μεταβλήθηκε αισθητά.

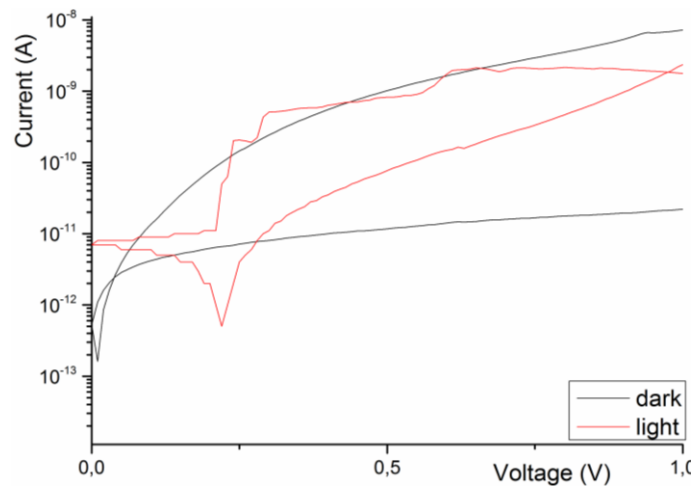
❖ 2^ο δοκίμιο Ni-CdSe-5



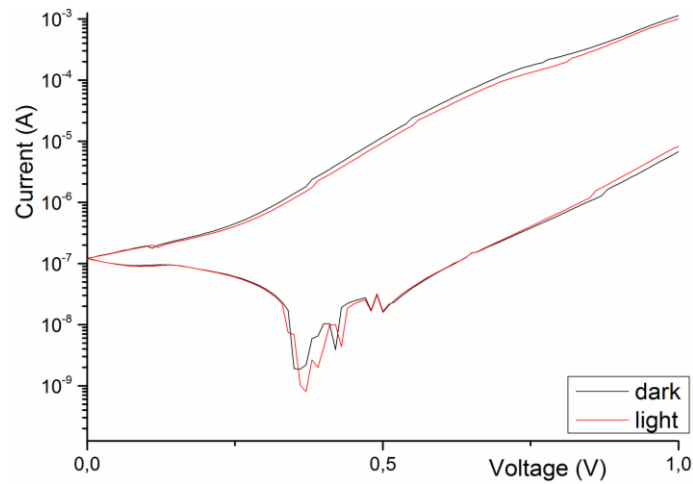
Εικόνα 8.69: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός.

Σε αυτή τη περίπτωση το δοκίμιο παρουσιάζει φωτοβολταϊκή συμπεριφορά με τάση ανοιχτού κυκλώματος $V_{oc} \approx 0,3$ V και $I_{sc} \approx 2 \times 10^{-9}$ A. Εκτός αυτού η διάταξη παρουσιάζει βαθιές ενεργειακές στάθμες που δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων.

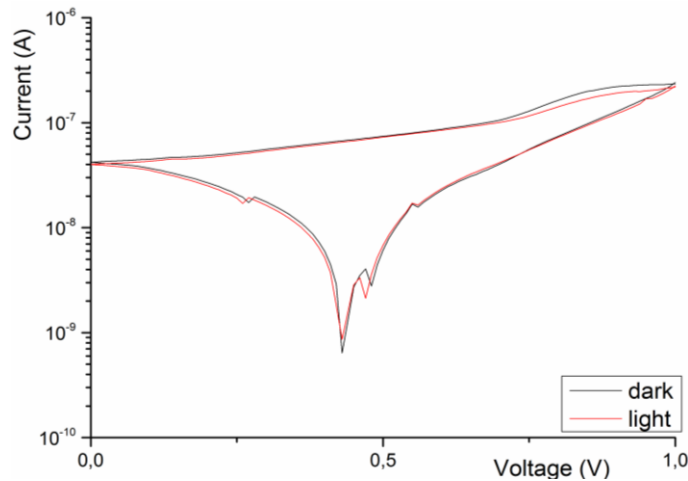
❖ 1^ο δοκίμιο Ni-CdSeZnO-nf-bout-5



Εικόνα 8.70: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSeZnO-nf-bout-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός, πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.71: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSeZnO-nf-bout-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.72: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSeZnO-nf-bout-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την απαερίωση του υπό κενό 2mbar

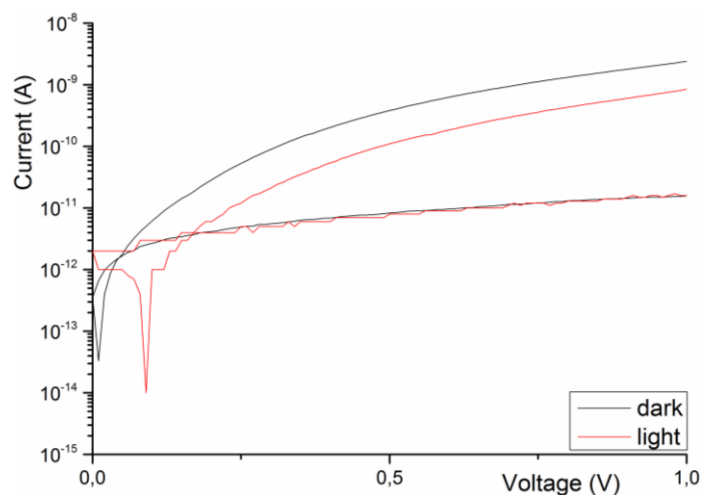
Πριν την εναπόθεση των ZnO-nf το δοκίμιο παρουσίαζε ανορθωτική συμπεριφορά και μία βαθιά ενεργειακή στάθμη στο σκοτάδι. Στο φώς η συμπεριφορά του δοκιμίου άλλαξε ριζικά, αφού παρουσίαζε φωτοβολταϊκή συμπεριφορά και πολλαπλές ενεργειακές στάθμες.

Μετά την εναπόθεση των ZnO-nf εισήχθησαν και άλλες βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονταν τόσο στη προσρόφηση αέριων ιόντων όσο και στις κρυσταλλικές ατέλειες αλλά και στις ακαθαρσίες των ZnO-nf. Παράλληλα, το δοκίμιο έχασε τη φωτοβολταϊκή του συμπεριφορά, ενώ διατήρησε φωτοευαισθησία του. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το δοκίμιο παράγει ελαφρώς περισσότερη ισχύ στο φως από ότι στο σκοτάδι.

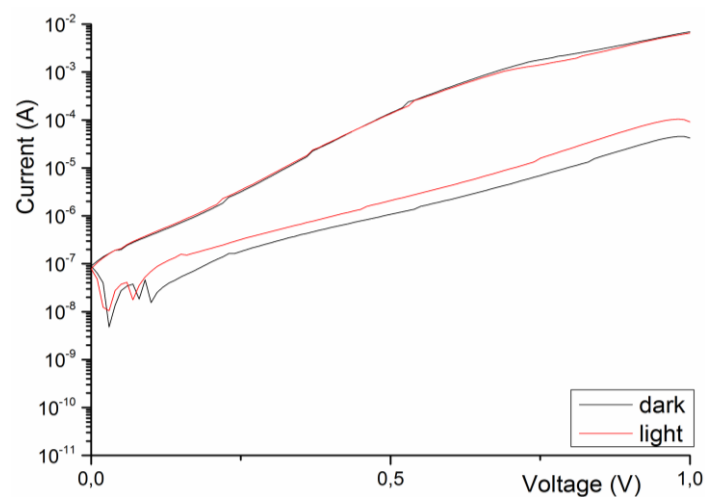
Μετά την απαερίωση του δοκιμίου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς του. Επίσης, η παραγωγή ενέργειας είναι σχεδόν ίδια τόσο στο σκοτάδι όσο και στο φως. Επίσης, τάση ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου αύξανε, ενώ τα ρεύμα εξόδου του

δοκιμίου ελαττώνεται σε κάθε περίπτωση. Σαν αποτέλεσμα αυτού το δοκίμιο παράγαγε λιγότερη ισχύ μετά την απαερίωση.

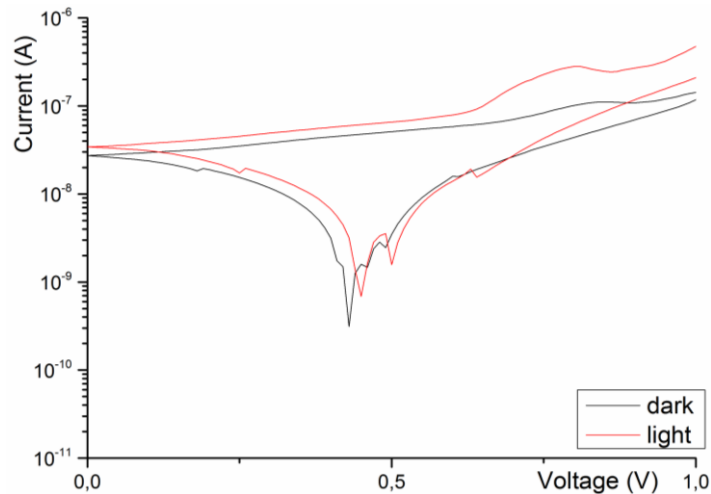
❖ 2^ο δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-5



Εικόνα 8.73: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός, πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.74: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



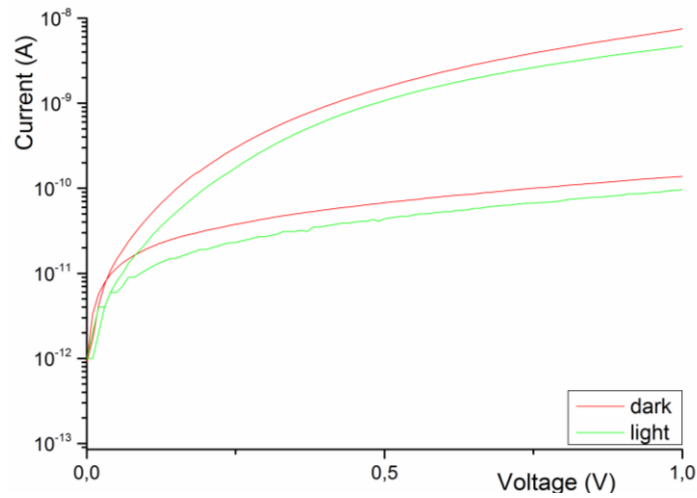
Εικόνα 8.75: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-5 με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την απαερίωση του υπό κενό 2×10^{-3} mbar

Πριν την εναπόθεση των ZnO-nf το δοκίμιο παρουσίαζε ανορθωτική συμπεριφορά με μία βαθιά ενεργειακή στάθμη στο σκοτάδι. Στο φώς παρουσίαζε φωτοβολταϊκή συμπεριφορά.

Μετά την εναπόθεση των ZnO-nf εισήχθησαν και άλλες βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονταν τόσο στηνπροσρόφηση αέριων ιόντων, όσο και στις κρυσταλλικές ατέλειες, αλλά και στις ακαθαρσίες των ZnO-nf. Παράλληλα, το δοκίμιο έχασε τη φωτοβολταϊκή του συμπεριφορά, ενώ διατήρησε τη φωτοευαισθησία του. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το δοκίμιο παρήγαγε περίπου την ίδια ισχύ στο φως και στο σκοτάδι.

Μετά την απαερίωση του δοκιμίου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς του. Η παραγωγή ενέργειας είναι σχεδόν ίδια τόσο στο σκοτάδι όσο και στο φως. Επίσης, τάση ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου αύξανε, ενώ τα ρεύμα εξόδου του δοκιμίου ελαττωνόταν σε κάθε περίπτωση. Σαν αποτέλεσμα αυτούτο δοκίμιο παρήγαγε λιγότερη ισχύ μετά την απαερίωση. Τέλος, η φωτοευαισθησία του δοκιμίου δε μεταβλήθηκε αισθητά.

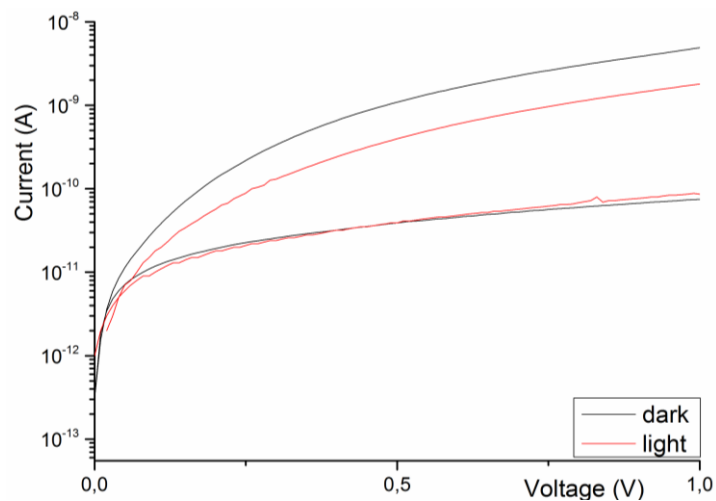
❖ 2^ο δοκίμιο Ni-CdSe-10 min



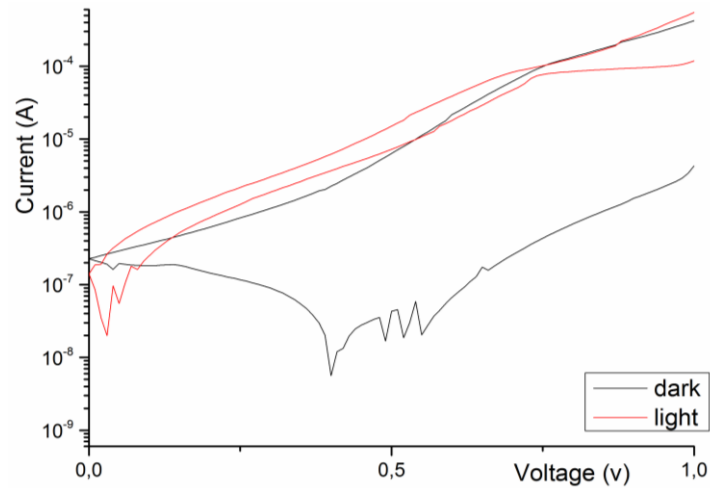
Εικόνα 8.76: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-10 με και χωρίς την παρουσία φωτός.

Σε αυτή τη περίπτωση το δοκίμιο παρουσιάζει μια καθαρά ανορθωτική συμπεριφορά τόσο στο φως όσο και στο σκοτάδι.

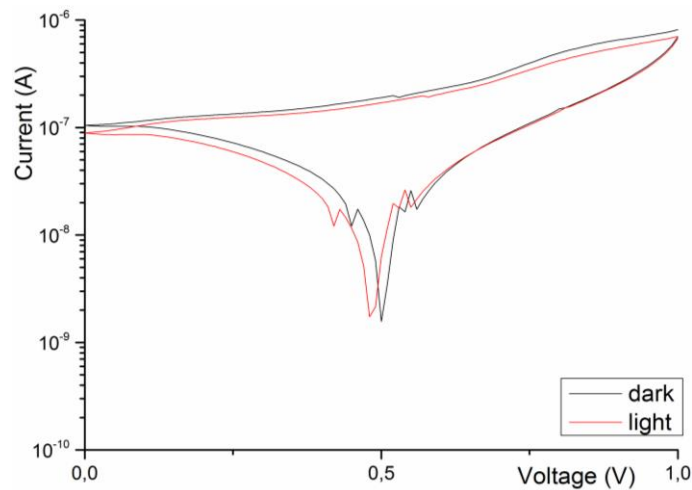
❖ 1^οδοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 10 min



Εικόνα 8.77: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 5 min με και χωρίς την παρουσία φωτός, πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.78: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 10 min με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers

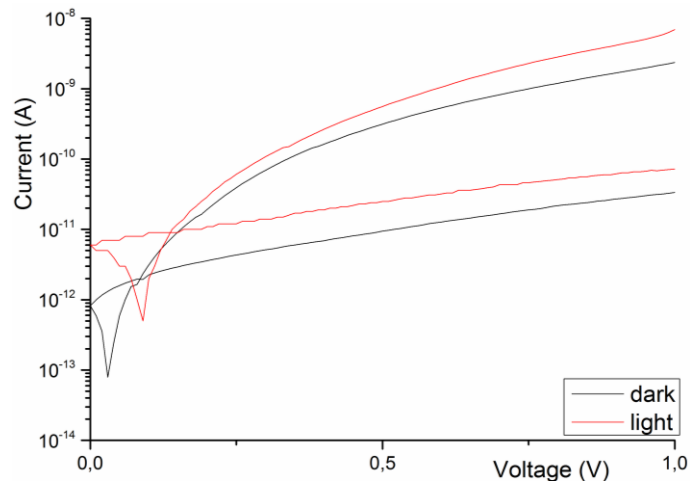


Εικόνα 8.79: Χαρακτηριστική I-V του πρώτου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 10 min με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την απαερίωση του υπό κενό 2mbar.

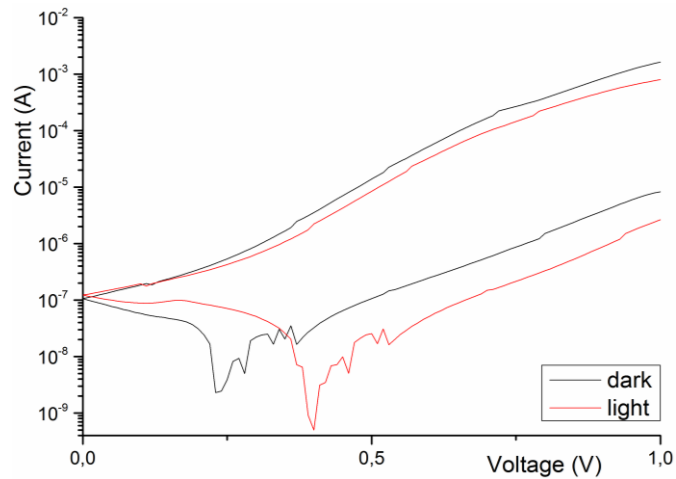
Πριν την εναπόθεση των ZnO-nf το δοκίμιο παρουσίαζε ανορθωτική συμπεριφορά. Μετά την εναπόθεση των ZnO-nf εισήχθησαν βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονταν τόσο στη προσρόφηση αέριων ιόντων, όσο και στις κρυσταλλικές ατέλειες, αλλά και στις ακαθαρσίες των ZnO-nf. Παράλληλα, το δοκίμιο είχε έντονη φωτοευαισθησία. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το δοκίμιο παρήγαγε περισσότερη ισχύ στο σκοτάδι από ότι στο φως.

Μετά την απαερίωση του δοκιμίου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς του. Επίσης, η παραγωγή ενέργειας είναι σχεδόν ίδια τόσο στο σκοτάδι όσο και στο φως (ελαφρώς μεγαλύτερη παραγωγή ενέργειας στο σκοτάδι). Επίσης, η τάση ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου αυξάνει, ενώ το ρεύμα εξόδου του δοκιμίου ελαττώνεται σε κάθε περίπτωση. Σαν αποτέλεσμα αυτού το δοκίμιο παράγει λιγότερη ισχύ μετά την απαερίωση. Τέλος, η φωτοευαισθησία του δοκιμίου μεταβλήθηκε αισθητά.

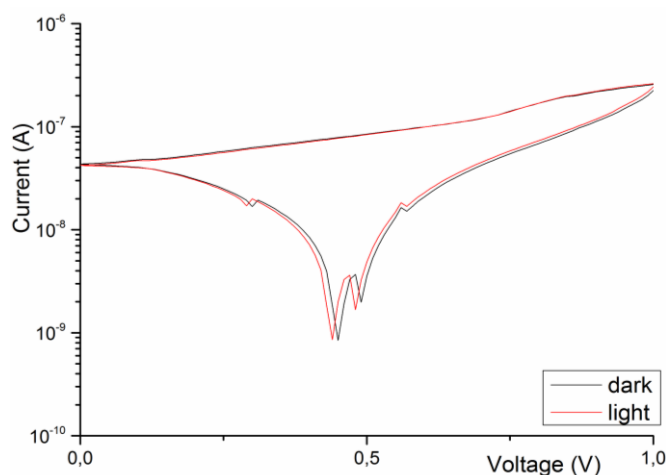
❖ 2^οδοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 10 min



Εικόνα 8.80: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 10 min με και χωρίς την παρουσία φωτός, πριν την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.81: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout 10 min με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την εναπόθεση των ZnO nanoflowers



Εικόνα 8.82: Χαρακτηριστική I-V του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-10min με και χωρίς την παρουσία φωτός, μετά την απαερίωση του υπό κενό 2×10^{-3} mbar.

Πριν την εναπόθεση των ZnO-nf το δοκίμιο παρουσίαζε ανορθωτική συμπεριφορά με μία βαθιά ενεργειακή στάθμη στο σκοτάδι. Στο φως παρουσίαζε φωτοβολταϊκή συμπεριφορά.

Μετά την εναπόθεση των ZnO-nf εισήχθησαν και άλλες βαθιές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονταν τόσο στη προσρόφιση αέριων ιόντων, όσο και στις κρυσταλλικές ατέλειες αλλά και στις ακαθαρσίες των ZnO-nf. Παράλληλα, το δοκίμιο δεν έχασε τη φωτοβολταϊκή του συμπεριφορά, ενώ η τιμή του ρεύματος εξόδου σε κάθε περίπτωση αυξήθηκε. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το δοκίμιο παράγαγε περισσότερη ενέργεια στο φως από ότι στο σκοτάδι.

Μετά την απαερίωση του δοκιμίου παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς του. Επίσης, η παραγωγή ενέργειας είναι σχεδόν ίδια τόσο στο σκοτάδι όσο και στο φως. Επίσης, η τάση ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου αυξάνει, ενώ τα ρεύμα εξόδου του δοκιμίου ελαττώνεται σε κάθε περίπτωση. Σαν αποτέλεσμα αυτού το δοκίμιο παράγει λιγότερη ισχύ μετά την απαερίωση. Τέλος, η φωτοευαισθησία του δοκιμίου μεταβλήθηκε αισθητά.

8.4.4 Μετρήσεις ενεργειακού διακένου

Το αντίστοιχο ενεργειακό διάκενο των διερευνηθέντων υλικών μετρήθηκε τόσο στις δομές Ni - CdSe όσο και στις δομές Ni - CdSe - ZnO - nf. Για τα υμένα CdSe που παράγονται στη κορυφή του υποστρώματος Ni βρέθηκε ότι το ενεργειακό διάκενο έχει τιμή ίση με 1,79 eV (690 nm). Μετά την απόθεση των ZnO nanoflowers η τιμή του ενεργειακού διακένου για το ZnO ήταν ίση με 3,33 eV (372 nm).

8.4.5 Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω χαρακτηρισμών, μπορούν να εξαχθούν αρκετά σημαντικά και χρήσιμα συμπεράσματα. Όπως προκύπτει από όλα τα διαγράμματα και τις φωτογραφίες του SEM, τόσο η ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου, όσο και οι εναπόθεση των ZnO nanoflowers ήταν επιτυχής σε όλες τις περιπτώσεις.

Αρχικά τα δοκίμια με χρόνο ηλεκτροαπόθεσης CdSe δύο λεπτών παρουσιάζουν, όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM (Εικόνα 8.16a), πολλά κενά στο πλέγμα CdSe με αποτέλεσμα να εισάγονται βαθιές ενεργειακές στάθμες στο CdSe (Εικόνες 8.62-63, 8.66). Σαν αποτέλεσμα αυτού, δεν υπάρχει επαναληψιμότητα στη συμπεριφορά των δοκιμίων. Εκτός αυτού το στρώμα εναπόθεσης CdSe είναι αρκετά λεπτό (200-400nm) με περιορισμένη αντοχή στο ροή του ρεύματος.

Στα δοκίμια με χρόνο εναπόθεσης πέντε λεπτά, όπως είναι αναμενόμενο, τα κενά στο στρώμα CdSe μειώνονται και η κρυστάλλωση του CdSe βελτιώνεται, ενώ επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επαναληψιμότητα. Παρόλα αυτά το στρώμα του CdSe παρουσιάζει κενά και ακαθαρσίες όπως φαίνεται στις εικόνες SEM (Εικόνα 8.26a) αλλά και στις χαρακτηριστικές I-V, τα οποία εισάγουν βαθιές ενεργειακές στάθμες στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdSe (Εικόνες 8.52, 8.69-70, 8.73).

Στα δοκίμια με χρόνο ηλεκτροαπόθεσης CdSe 10 λεπτά, όπως ήταν αναμενόμενο, τα κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα εξαφανίστηκαν, το πάχος της εναπόθεσης αυξήθηκε και η κρυστάλλωση του CdSe βελτιώθηκε. Τα παραπάνω φαίνονται τόσο από την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων I-V (Εικόνες 8.55-56, 8.59, 8.76-77, 8.80) όσο και από τις εικόνες SEM (Εικόνες 8.35).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερος ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης, τόσο καλύτερη η κρυστάλλωση του σεληνιούχου καδμίου. Αυτό φαίνεται λόγω του ότι δεν εμφανίζονται κορυφές που συνδέονται με μηχανισμούς επανασύνδεσης στις καμπύλες I-V των δοκιμίων με χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτά. Όλα τα δοκίμια χαρακτηρίζονται ως φωτοευαίσθητα, μόνον όταν αλλάζει η καμπύλη I-V από το φως στο σκοτάδι

Η εναπόθεση των ZnO nanoflowers οδηγεί, ανεξάρτητα από τον τρόπο εναπόθεσης και το πάχος του υποστρώματος CdSe, στον σχηματισμό ενεργού διάταξης η οποία μπορεί να παράγει ηλεκτρική ισχύ και στο φως και στο σκοτάδι, κάτι που φαίνεται από τις χαρακτηριστικές I-V των δοκιμίων (πχ Εικόνες 8.43, 7.46, 8.50, 8.53).

Οι εικόνες SEM όλων των δοκιμίων που παράχθηκαν με τη μέθοδο του spin coating (Εικόνες 8.23-24, 8.32, 8.34, 8.39-40) δείχνουν τη δημιουργία μικρών κυβικών δομών στην επιφάνεια του CdSe. Από τη στοιχειομετρική ανάλυση, την ανάλυση XRD αλλά και από τη βιβλιογραφία [225-231] φαίνεται ότι πρόκειται κυρίως για CdO. Αυτές οι ενώσεις δημιουργήθηκαν κατά τη θέρμανση των δοκιμίων

Ανάλογα με την διαδικασία εναπόθεσης ZnO, οι δομές μπορεί να εμφανίζουν είτε μία, είτε δύο διακριτές, διεργασίες παραγωγής ενέργειας (στο σκοτάδι). Πιθανή

φυσική ερμηνεία μπορεί να είναι διεργασίες εξουδετέρωσης ιόντων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των σωματιδίων ZnO και CdO.

Στη δομή CdO, οι κενές θέσεις οξυγόνου ($V_{O^{++}}$) και οι ακαθαρσίες καδμίου (Cd^{++}) μπορεί να εξουδετερώνουν στην επιφάνειά τους τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, αλλά και να απορροφούν H_2O [41]. Δομές ZnO μπορεί να παρουσιάζουν ατέλειες πλέγματος που αποτελούνται από τις κενές θέσεις οξυγόνου, κενές θέσεις Zn, ανάστροφες θέσεις (antisites) οξυγόνου, στοιχειομετρικές προσμίξεις οξυγόνου, και ακαθαρσίες Zn [49,50]. Εξαιτίας αυτών των ελαττωμάτων και ακαθαρσιών τα ZnO nanoflowers μπορούν να εξουδετερώσουν θετικά ιόντα, και αρνητικά ιόντα, τα οποία θα μπορούσαν να βρεθούν στην ατμόσφαιρα [2]. Έτσι, θα μπορούσε να εξηγηθεί ο μηχανισμός παραγωγής ενέργειας στο σκοτάδι των δομών Ni–CdSe–ZnO–nf. Ο μηχανισμός παραγωγής ενέργειας ο οποίος χαρακτηρίζεται από $V_{oc} = 0,3$ V (Εικόνες 8.57 και 8.60) μπορεί να αποδοθεί στην εξουδετέρωση των ιόντων. Ο μηχανισμός παραγωγής ενέργειας χαρακτηρίζεται από $V_{oc} = 0,8$ V (Εικόνα 8.60) μπορεί να αποδοθεί στην εξουδετέρωση των ιόντων πάνω στην επιφάνεια ZnO.

Μετά τη διαδικασία ξήρανσης σε κενό, οι δομές εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτρική απόκριση (δηλαδή χαρακτηριστική I-V) και τείνουν να παρέχουν μόνο ένα μηχανισμό παραγωγής ενέργειας με $V_{oc} = 0,5$ V. Η ξήρανση στο κενό αφαιρεί κυρίως την υγρασία από τις επιφάνειες των σωματιδίων και ως εκ τούτου η συγκέντρωση OH^+ είναι σημαντικά μειωμένη. Έτσι, οι διεργασίες εξουδετέρωσης αρνητικών ιόντων κυριαρχούν. Ο χρόνος που απαιτείται για τη συσσώρευση του στρώμα ιόντων προς την εξουδετέρωση στις επιφάνειες των ZnO nanoflowers ή στις επιφάνειες του CdO είναι μεγάλος. Αυτός είναι ο λόγος, για τον οποίο μετά τη διαδικασία απαέρωσης κενού οι χαρακτηριστικές I-V μπορεί αρχικά να διαφέρουν σημαντικά μετά την εκ νέου έκθεση σε αέρα.

Επιπροσθέτως, μετά από την εναπόθεση του ZnO επάνω στο CdSe αυξήθηκε η φωτοευαισθησία των δοκιμίων και στις δομές εμφανίστηκε τουλάχιστον μια κορυφή στο φως και σκοτάδι και η τιμή του ρεύματος των καμπυλών αυξήθηκε.

Η μεταβολή της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος μετά από την πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας καταδεικνύει, ότι υπάρχουν τουλάχιστον δύο μηχανισμοί που συνεργούν στην παραγωγή της ηλεκτρικής ισχύος. Όπως προαναφέρθηκε οι μηχανισμοί αυτοί είναι η φωτοβολταϊκή μετατροπή που λαμβάνει χώρα στα ZnO nanoflowers, η πιθανή φωτοβολταϊκή μετατροπή που λαμβάνει χώρα στο CdSe, η πιθανή φ/β μετατροπή που οφείλεται σε κέντρα επανασυνδέσεων φορέων στη σύνθετη δομή λόγω ακαθαρσιών, και οι μηχανισμοί εξουδετέρωσης αέριων ιόντων μέσω μεταφοράς φορτίων (tunneling) στην επιφάνεια των ZnO nanoflowers. Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί στο σκοτάδι είναι οι μηχανισμοί εξουδετέρωσης αέριων ιόντων.

Για τα δοκίμια έγινε εναπόθεση των ZnO nanoflowers με τη μέθοδο του spincoating υπάρχει ο μηχανισμός εξουδετέρωσης ιόντων στην επιφάνεια του CdO, ο οποίος παράγει επίσης ενεργεία.

Στα δοκίμια, που έγινε εναπόθεση των ZnO nanoflowers με τη μέθοδο του spincoating, υπάρχει ανομοιόμορφη κατανομή των ZnO nanoflowers στο υπόστρωμα του CdSe, ενώ παρουσιάζεται μεγαλύτερη φωτοευαισθησία πριν την απαέρωση.

Στην εικόνα SEM του δεύτερου δοκιμίου Ni-CdSe-ZnO-nf-spin 2 φαίνονται έντονες ρωγμές στην επιφάνεια του CdSe (Εικόνα 8.25c), γεγονός που οφείλεται στις ισχυρές θερμικές καταπονήσεις που υπέστη το δοκίμιο λόγω της θέρμανσης του στους 450 °C και της εξαγωγής του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι ρωγμές αυτές δημιουργούν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες στην επιφάνεια του CdSe. Πέρα από αυτό, οι zinc-blende δομές CdSe, όταν θερμανθούν πάνω από τους 300 °C μετατρέπονται σε εξαγωνικές (wurtzite) CdSe [46-48]. Αυτό μπορεί επίσης να επηρεάσει την τιμή του ενεργειακού διακένου (και σχετικές ιδιότητες) του CdSe.

Στα δοκίμια που παρήχθησαν με τη μέθοδο του spin coating τα ZnO nanoflowers έχουν ελαφρώς διαφορετική μορφή από αυτή που έχουν στα δοκίμια στα οποία τα ZnO nanoflowers εναποτέθηκαν σε διάλυμα βουτανοδυσόλης. Συγκεκριμένα τα «πέταλα» τους φαίνεται να είναι μακρύτερα και πιο ακανθώδη από αυτά των λουλουδιών που εναποτέθηκαν με χρήση διαλύματος βουτανοδυσόλης.

Λόγω της οξειδωσης του CdSe κατά τη θέρμανση του και του υψηλού σημείου εξάτμισης του στεατικού οξέος, κρίνεται αναγκαία η χρήση διαφορετικής πολυμερικής μήτρας από το στεατικό οξύ για την εναπόθεση των ZnO nanoflowers.

Στα δοκίμια που έγινε απλή εναπόθεση των ZnO nanoflowers με βουτανοδιόλη παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά από αυτή που έχουν τα δοκίμια που παράχθηκαν με τη μέθοδο spin coating. Για την ακρίβεια, παρατηρείται μικρότερη φωτοευαισθησία υψηλότερες τιμές ρεύματος τόσο κατά την ορθή όσο και κατά την ανάστροφη πόλωση, ανεξάρτητα από το πάχος του υποστρώματος CdSe. Όπως προαναφέρθηκε λόγω της μεγάλης τιμής του ρεύματος διέλευσης παρατηρήθηκε καταστροφή του υποστρώματος των ZnO nanoflowers στην περιοχή που ακουμπούσε το ηλεκτρόδιο Au κατά την μέτρηση των χαρακτηριστικών I-V.

Στα δοκίμια που έγινε απλή εναπόθεση των ZnO nanoflowers με βουτανοδιόλη παρατηρείται μεγαλύτερος βαθμός επαναληψιμότητας (κυρίως στις χαρακτηριστικές I-V στο σκοτάδι) σε σχέση με αυτά που παρήχθησαν με spin coating. Επίσης στα δοκίμια αυτά δημιουργήθηκε ένα παχύ και πυκνό φιλμ από ZnO nanoflowers το οποίο καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια CdSe του κάθε δοκιμίου. Πιθανό σε αυτό να οφείλεται τόσο η μεγαλύτερη επαναληψιμότητα όσο και οι μεγαλύτερες τιμές ρεύματος που παρουσιάζουν τα δοκίμια.

Στα δοκίμια που παρήχθησαν με τη μέθοδο του spincoating, δε παρατηρείται όμοια μεταβολή της ισχύος εξόδου τους μετά την απαερίωση τους. Δηλαδή, η ισχύς εξόδου των μετά την απαερίωση σε κάποια δοκίμια αυξάνεται ενώ σε άλλα ελαττώνεται. Το γεγονός αυτό γεννά το προβληματισμό κατά πόσο οι μηχανισμοί παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος είναι ανταγωνιστικοί μεταξύ τους ή όχι.

Στα περισσότερα δοκίμια, που έγινε απλή εναπόθεση των ZnO nanoflowers με βουτανοδιόλη, η ισχύς εξόδου στο σκοτάδι είναι μεγαλύτερη από την ισχύ εξόδου τους στο φως. Εξαιρέση σε αυτό αποτελεί το δεύτερο δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-2 και το πρώτο δοκίμιο Ni-CdSe-ZnO-nf-bout-10. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει τον προβληματισμό, κατά πόσο οι μηχανισμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι ανταγωνιστικοί μεταξύ τους ή όχι.

Στα δοκίμια που παρήχθησαν με την χρήση διαλύματος βουτανοδυσόλης φαίνεται ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι ο

μηχανισμός εξουδετέρωσης ιόντων τηςατμόσφαιρας. Σε όλα αυτά τα δοκίμια το ρεύμα εξόδου τους μειώθηκε αισθητά μετά την απαρίωση τους. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μείωση ακόμη και τριών τάξεων μεγέθους της τιμής του ρεύματος διέλευσης στο σκοτάδι. Ένας λόγος που συμβαίνει αυτό είναι το γεγονός ότι ολόκληρη η επιφάνεια των δοκιμίων είναι καλυμμένη με ZnO nanoflowers, οπότε το φαινόμενο της εξουδετέρωσης ιόντων τηςατμόσφαιράς είναι πολύ πιο έντονο.

Μετά την απαρίωση των δοκιμίων, που παρήχθησαν με τη χρήση διαλύματος βουτανολύλης, η φωτοευαισθησία τους ελαττώθηκε και οι κορυφές στην τάση που εμφανίζονταν στις χαρακτηριστικές I-V των δοκιμίων μετατοπίστηκαν. Συγκεκριμένα μετά την απαρίωση των δοκιμίων εμφανίζονται σε όλα τα δοκίμια ίδιες σχεδόν κορυφές στις χαρακτηριστικές I-V (περίπου στα 0,5V). Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στο ίδιο εύρος τάσεων που εμφανίζονταν και στα δοκίμια που παρήχθησαν με spin coating. Εκτός αυτού, οι χαρακτηριστικές όλων των δοκιμίων είναι σχεδόν ίδιες ανεξαρτήτως τρόπου παρασκευής.

Στις κατασκευές των ετεροεπαφών συνηθίζεται να γίνεται πρώτα η εναπόθεση του ημιαγωγού με το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο, (στη συγκεκριμένη περίπτωση το ZnO) και εν συνεχεία του ημιαγωγού με το μικρότερο ενεργειακό διάκενο (στη προκειμένη περίπτωση το CdSe). Όμως με την ηλεκτρολυτική εναπόθεση η διατήρηση αυτής της σειράς των στρώσεων δεν είναι εφικτή, λόγω του πολύ χαμηλού PH που απαιτείται στο διάλυμα για την ηλεκτρική εναπόθεση του CdSe. Το όξινο περιβάλλον διαλύει τα ZnO nanoflowers. Εξ αιτίας αυτού, είναι πολύ πιθανό το παραγόμενο φωτόρευμα από το ZnO να έχει αντίθετη κατεύθυνση από το παραγόμενο φωτόρευμα από το CdSe.

Η συμπεριφορά των δοκιμίων που παρήχθησαν με spin coating είναι διαφορετική από αυτή των δοκιμίων που παράχθηκαν με απλή εναπόθεση με βουτανολύλης. Λόγω αυτού, καθοριστικής σημασίας για τη συμπεριφορά των διατάξεων Ni-CdSe-ZnO, φαίνεται να είναι το ποσοστό της επιφάνειας του CdSe που καλύπτεται από τα ZnO nanoflowers. Ήσσονος σημασίας φαίνεται να είναι το πάχος του CdSe υποστρώματος.

Κεφάλαιο 9: Βιβλιογραφία

1. Κ.Δέρβος, Π.Βασιλείου, “Εισαγωγή στα υλικά” , ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
2. S.O Kasap, “Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων”, Παπασωτηρίου, 2004.
3. Κ.Καγκαράκης, “Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία”, Συμμετρία, 1992.
4. E.Serrano, G. Rus, J.G.-Martinez, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2373- 2384
5. <http://www.safetyengineer.gr/photovoltaics/?lang=el>
6. V.V. Tyagi, Nurul A.A. Rahim, N.A. Rahim, Jeyraj A./L. Selvaraj, Renewable and Sustainable Energy Reviews 20 (2013) 443-461
7. http://www.microsun.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=54&Itemid=62&lang=el
8. T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar Energy 85 (2011) 1580-1608
9. http://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_process
10. http://gproject.gr/_el/pv%20poly.htm
11. <http://www.anp.gr/category/58/%CF%86%CE%B2-%CE%BC%CE%B5-%CE%B1%CF%80%CE%BB%CE%B1-%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%B9%CE%B1.html>
12. http://emora.gr/?page_id=49
13. http://www.selasenergy.gr/fv_systems.php
14. http://en.wikipedia.org/wiki/String_ribbon
15. L. Tsakalakos, Materials Science and Engineering R 62 (2008) 175-189
16. J.A.M.Vrielink, R.M.Tiggelaar, J.G.E.Gardeniers, L.Lefferts, Thin Solid Films 2012;520: 1740-4
17. A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock, Materials Science and Engineering R40 (2003) 1-46
18. M.Boutchich, J.Alvarez, D.Diouf, P.Ri.Cabarrocas, M.Liao, I.Masataka, et al., Journal of Non-Crystalline Solids 2012 Article in Press
19. L.El Chaar, L.A. lamont, N.El Zein, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 2165-2175

20. O. Mah, National Solar Power Research Institute, Inc., (1998), <http://userwww.sfsu.edu/ciotola/solar/pv.pdf>
21. A. G. Aberle, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4706-4710
22. M.V. Yakushev, A.V. Mudry, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, V.B. Zalesski, Y. Feofanov, R.W. Martin, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 133.
23. K. Ramanathan, R. Noufi, B. To, D.L. Young, R. Bhattacharya, M.A. Contreras, R.G. Dhere, G. Teeter, in: *Proceedings of the IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 1, 2006, p. 380.
- A. Luque, S. Hegedus (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, UK, 2003
24. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt.* 16 (2008) 61-67
25. M. Powalla, D. Bonnet, *Advances in OptoElectronics*, vol.2007, 2007, doi: 10.1155/2007/97545, article ID 97545, 6 pages
26. S.K. Deb, National Renewable Energy Laboratory Golden, CO 80401-3393 USA, WREC 1996
27. Prof K L Chopra, Former Director, IIT Kharagpur, “Thin Film Solar Cells (A Status Review)”, Thin Film Laboratory, IIT Delhi and Microscience Laboratory, IIT Kharagpur
28. <http://apps1.eere.energy.gov/news/archive.cfm/pubDate={d%20'2006-12-06'}#10436>.
29. T.Esram,. and P.L. Chapman, *IEEE Trans. Energy Conversion* 22 (2), 439. P.L. 2007.
30. Ε. Κουδουμά, Ε. Κυμάκη, ‘‘Οργανικά Φωτοβολταϊκά’’, Τμήμα Ηλεκτρολογίας & Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λείζερ, ΤΕΙ Κρήτης
31. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_benzopyrene.htm
32. <http://en.wikipedia.org/wiki/Pentacene>
33. [http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(p-phenylene_vinylene](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(p-phenylene_vinylene)
34. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%BF%CF%85%CE%BB%CE%B5%CF%81%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
35. M. Pagliaro, R. Ciriminna, G. Palmisano, *ChemSusChem* Volume 1, Issue 11, pages 880-891, 2008, DOI: 10.1002/cssc.200800127
36. T.Gorter, A.H.M.E.Reinders., *Applied Energy* 2012; 92 : 286-97

37. H. Sengul, T. L.Theis, Journal of Cleaner Production 19 (2011) 21-31
38. Nano: the next big thing in solar,
<http://www.cleanenergyauthority.com/solar-energynews/nano-solar-panels/>
39. T. K. Manna and S. M. Mahajan, Center for Energy Systems Research, Electrical and Computer Engineering, Tennessee Tech University, Cookeville TN 38505, USA, (2007).
40. M. Zilk, Institute of Applied Physics, ‘‘Nanophotovoltaics and Photon Management’’,
<http://www.iap.unijena.de/Nano+Optics/Research/Nanophotovoltaics+and+photon+management.html>
41. <http://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits>
42. K. Nith Nihar, Chennai. A. PhaniBhushan, ‘‘Nano Structured Multi Junction devices for future photovoltaics’’.
43. L. Filipponi, D. Sutherland, ‘‘Chapter 5: Overview of Nanomaterials – Module 1: Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies’’, Interdisciplinary Nanoscience Centre (iNANO), Aarhus University, Denmark (2010).
44. V.K. Sethi, M. Pandey, P. Shukla, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol.2, No.2, April 2011.
45. V. Ding, ‘‘Rapid Optimization of Quantum Dot Solar Cells Using a Novel Rating System Integrating Quantum Mechanical Modeling and Solar Absorption Algorithm’’, 2013.
46. J.M.Martinez-Duart, R.J.Martin-Palma, F.Agullo-Rueda, ‘‘Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics’’, Elsevier (2006).
47. H. M. Gebreselassie, R.B. Sharma, International Journal of Engineering and Technology (IJEST), Vol.3, No.3, March 2011, 2073-2078.
48. W. Luther, Technological Analysis, ‘‘Industrial application of nanomaterials – chances and risks’’, Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH.
49. S. Emin, S.P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam, Solar Energy 85 (2011) 1264-1282.
50. W.R. Fahrner, ‘‘Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques’’, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.
51. <http://fgamedia.org/faculty/rdcormia/NANO/nanostructures/qdots.htm>
52. <http://www.technologyreview.com/news/423528/quantum-dots-as-solar-cells>

53. <http://www.econews.gr/2012/08/01/kvantikes-koukides-fotovoltaika>
54. http://greenenergyplus.blogspot.gr/2012/01/blog-post_756.html
55. A. Luque, A. Marti, A.J. Nozik, Mrs Bulletin, Volume 32, March 2007.
56. A.Marti, N.Lopez, E.Antolin, E.Canovas, C.Stanley, C.Farmer, L.Cuadra, A.Luque, Thin Solid Films 511-512 (2006) 638-644.
57. Γ. Κουάλης, “Σεμινάριο Φυσικής: Βελτίωση απόδοσης φωτοβολταϊκών στοιχείων με τη δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων”, ΕΜΠ, Επιβλέπων Καθηγητής: Ράπτης Γιάννης.
58. S. Jacobs, M. Levy, E. Marchera, C. B.Honsberg, “Silicon multiple exciton generation junction hybrid solar cell”, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Delaware.
59. A.J. Nozik, Physica E 14 (2002) 115-120.
60. A.J. Nozik, Chemical Physics Letters 457 (2008) 3-11.
61. M.C.Beard, J.M.Luther, M.C.Hanna, A.G.Midgett, A.J.Nozik, “Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics: Quantum Dots, Multiple Exciton Generation, and Third Generation Solar Cells”, National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, and University of Colorado Department of Chemistry and Biochemistry Boulder, CO.
62. A. J. Nozik, “Nanostructures for Photovoltaics (and Solar Fuels)”, NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, December 5, 2011 - National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, and University of Colorado Department of Chemistry and Biochemistry Boulder, CO.
63. Md.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, Michael Gratzel, “Dye-sensitized solar cells: A brief overview”, Solar Energy 85 (2011) 1172-1178.
64. Riyaz Ahmad Mohamed Ali, Nafarizal Nayan, “Fabrication and analysis of dyesensitized solar cell using natural dye extracted from dragon fruit”, International Journal of Integrated Engineering (Issue on Electrical and Electronic Engineering).
65. M.A. Green, Energy Policy 28 (2000) 989-998.
66. M. Gratzel, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003) 145-153.
67. J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2609-2629.

68. N.F. Atta, H.M.A. Amin, M.W.Khalil, A. Gatal, , International Journal of Electrochemical Science, 6 (2011) 3316-3332.
69. L.M. Peter, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 2630-2642.
70. J. Eddy, D. Sanow, M. Carver, J. Dahl, “Dye-Sensitized Solar Cell Module: Using organic dyes to generate electricity from light”.
71. <http://inhabitat.com/solarprint-develops-ready-to-print-solar-cells>
72. W. Luther, “Application of Nanotechnologies in the Energy Sector”, Volume 9 of the series Aktionslinie Hessen-Nanotech of the Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development (2008).
73. <http://www.nissha.com/english/crd/eneleaf/mechanism.html>
74. A.Hongli, X.Bofei, L.Dongmei, M.Quingbo, G.Lin. Progress in Natural Science. 16 (2006) 679-683.
75. H. An, B. Xue, D. Li, H. Li, Q. Meng, L. Guo, L. Chen, Electrochemistry Communications 8 (2006) 170-172.
76. M.D. Archer, A.J. Nozik, “Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion”, Series on Photoconversion of Solar Energy – Vol.3, (2008), Imperial College Press.
77. N.-G. Park, G. Schlichthorl, J. van de Lagemaat, H.M. Cheong, A. Mascarenhas, A.J. Frank, J. Phys. Chem. B, Vol.103, No.17, (1999), 3308-3314.
78. G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K.Varghese, C.A.Grimes, Nano Letters Vol.6, No.2, (2006) 215-218.
79. D.V. Bavykin, F.C. Walsh, European Journal of Inorganic Chemistry (2009), 977-997.
80. nanoScience Instruments, <http://www.nanoscience.com/education/overview.html>
81. Ν. Κονοφάος, «Εισαγωγή στην Μικρο και Νανο Ηλεκτρονική: Εφαρμογές στα Υπολογιστικά Συστήματα», Σχολή Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Αιγαίου
82. Κ. Α. Χαριτίδης, «Νανοδομές & Νανοϋλικά: Παρουσιάσεις – Τεχνικές Ανάπτυξης & Χαρακτηρισμού Νανοϋλικών», Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. http://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1005/document/%D0%E1%F1%EF%F5%F3%E9%DC%F3%E5%E9%F2_pdf/Presentation_N%26N.pdf
83. T. Braun, A. Schubert, S. Zsindely, Scientometrics Vol.38, No.2 (1997) 321-325

84. Στ. Λογοθετίδης, “Νανοτεχνολογία και Ενεργειακές Εφαρμογές”, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
85. Nanotechnology in Agricultural Development in the ACP Region, <http://www.nanotechobserver.com/daily.digest/nanotechnology%20in%20food%20industry/2010-04-20/Nanotechnology%20in%20Agricultural%20Development%20the%20ACP%20Region/34596.html>
86. University of Twente, Nanotechnology, <http://www.utwente.nl/master/nanotechnology/?gclid=CLm57ZDUtrkCFYtY3godsiEAdA>
87. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>
88. Center for Responsible Nanotechnology, <http://crnano.org/whatis.htm>
89. Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Κοινοτική Έρευνα, «Νανοτεχνολογία: Καινοτομίες για τον αυριανό κόσμο», Νανοτεχνολογίες και Νανοεπιστήμες, Πολυλειτουργικά υλικά βασισμένα στη γνώση, και νέες μέθοδοι παραγωγής και νέα εξαρτήματα.
90. <http://www.ibm.com/developerworks/rational/library/jun07/temnenco>
91. Ν. Κονοφάος, “Νανοτεχνολογία & Βιοηλεκτρονική Ι”, Μέρος Α, Νανοτεχνολογία, Σάμος 2011.
92. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sputtering>
93. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sonication>
94. T. P. Yadav, R. M. Yadav, D. P. Singh, Nanoscience and Nanotechnology 2012, 2(3) : 22-48
95. http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation
96. http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_spraying
97. http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid
98. S. Chiruvolu, W. Li, M. Ng, K. Du, N. K. Ting, W. E. McGovern, N. Kambe, R. Mosso, K. Drain, NanoGram Corporation, 2911 Zanker Road, San Jose CA 95134.
99. <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-42/issue-12/worldnews/optical-materials-laser-pyrolysis-produces-photonic-nanomaterials.html>
100. http://www.icmm.csic.es/csc/?page_id=174
101. <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/EAI/anno-2011/n.%204-5%202011%20Luglio-ottobre2011/Bacteria-endosymbionts-a-source-of-innovation-inbiotechnology-for-vector-borne-diseases-control%20>

- 102.http://en.wikipedia.org/wiki/Taylor_cone
- 103.<http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2012/03/blog-post.html>
- 104.C.J.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York, (1990).
- 105.I.W.Hamley, "Introduction to Soft Matter (Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals)", Wiley, New York, (2000).
- 106.J.Park, C.Oh, S.Shin, S.Moon, S.Oh, Journal of Colloid and Interface Science, 266, (2003), 107-114.
- 107.J.M.Zeigler, F.W.G.Fearon, "Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource", ACS: Advances in Chemistry, Washington DC, (1990).
- 108.The Sol-Gel Getaway, 2000 [available at: <http://www.solgel.com/>] [accessed 20 June 2013].
- 109.L.L.Hench, J.K.West, Chemical Reviews, 90, (1990), 33-72.
- 110.K.Kamiya, S.Sakka, Journal of Non-Crystalline Solids, 52, (1982), 357-363.
- 111.L.L.Hench, D.R Ulrich., "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 112.C.J.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York, (1990).
- 113.M.M.Collinson, "Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials", Trends in analytical chemistry, 21, (2002).
- 114.C.C.Trapalis,P.Keivanidis, G.Kordas, M.Zaharescu, M.Crisan, A.Szatvanyi, M.Gartner, Thin Solid Films, 433, (2003), 186-190.
- 115.B.B. Kadhim, 'Ablation characteristics of carbon nanotubes reinforced novolac resin nanocomposites: Experimental and simulation approach', (2010), Department of Physics, College of Science, The University of Mustansiriya, Iraq.
- 116.M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", Berlin: Spinger, 2001,
- 117.http://books.google.gr/books?id=dkvDhZJnafgC&printsec=frontcover&hl=el&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- 118.R.M. Costescu, D.G. Cahill, F.H. Fabreguette, Z.A. Sechrist, S.M. George, "Ultra-Low Thermal Conductivity in W/Al₂O₃ Nanolaminates", Science (2004), Vol.303, no.5660, pp.989-990, <http://www.sciencemag.org/content/303/5660/989.full>

119. Brent Augustine, ‘‘Nanomaterials’’,
<http://www.tahan.com/charlie/nanosociety/course201/nanos/BA.pdf>
120. L. Filipponi, D. Sutherland, ‘‘Chapter 5: Overview of Nanomaterials – Module 1: Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies’’, Interdisciplinary Nanoscience Centre (iNANO), Aarhus University, Denmark (2010).
121. Π. Νικολάου, «Μαγνητισμός στη Νανοκλίμακα», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή θετικών επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Εφαρμοσμένος Μαγνητισμός, Επιβλ. Καθηγητής: Μ. Αγγελακέρης.
122. Nanomaterialsanditsproperties (2012),
<http://shellzero.wordpress.com/2012/05/14/nano-materials-and-its-properties>
123. Η Μαγνητική Μέθοδος, <http://users.uoa.gr/~jalexopoulos/geomagnitismos.pdf>
124. <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistance>
125. Β. Κομνηνακίδης, «Μαγνητισμός στη Νανοκλίμακα», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή θετικών επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Εφαρμοσμένος Μαγνητισμός (2009). <http://magnmat.physics.auth.gr/documents/komninakidis.pdf>
126. <http://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Superparamagnetism.html>
127. Ι. Ρουμελιώτης, Ι. Τσαλαμέγκας, «Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία – Τόμος Β’ – Στατικά και Μόνιμα Πεδία», Εκδόσεις Τζιόλα (2011).
128. P. Lamy-Bracq, J.-P. Guillemin, ‘‘Mechanical behavior of nanomaterials for energetic compounds’’,
http://www.academia.edu/183798/MECHANICAL_BEHAVIOUR_OF_NANOMATERIALS_FOR_ENERGETIC_COMPOUNDS
129. G. Cao, Y. Wang, ‘‘Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications’’, World Scientific, 2nd Edition (2011),
http://www.google.gr/books?hl=el&lr=&id=HRvNTjo4tZQC&oi=fnd&pg=PR5&ots=01sp4JaQ5X&sig=AH8ULPp7JTtzjcTT0j4QSRudJOs&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
130. Chapter 3: Properties and Characterization of Nanoparticles,
<http://www.cheric.org/ippage/e/ipdata/2005/04/file/e200504-103.pdf>
131. C. Templier, A.-R. Akbari, L. Pranevicius, ‘‘Nanomaterials’’.
<http://www.hydrogen.lt/mokymai/seminarai/nanomaterials.pdf>
132. J. Z. Zhang, ‘‘Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials’’, World Scientific, <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/7093>

133. <http://www.winnerscience.com/nanotechnology-2/optical-properties-ofnanomaterials>
134. <http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY443/ParousiasiSpanakis.pdf>
135. A. Credi, ‘‘Preparation and properties of nanomaterials’’, LS-FCM Universita di Bologna.
136. <http://www.nanoconsulting.de/englisch/properties.html>
137. <http://www.winnerscience.com/nanotechnology-2/chemical-properties-ofnanomaterials>
138. H.K. Kammler, L. Madler, S.E. Pratsinis, Chem.Eng. Technol. 24 (2001) 6.
139. A.S. Teja, P.-Y. Koh, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) 22-45.
140. http://courses.washington.edu/overney/NME498_Material/NME498_Lectures/Lecture4-Overney-NP-Synthesis.pdf
141. J.C. Yu, ‘‘Nanoparticle Synthesis’’, Department of Chemistry Environmental Science Programme, The Chinese University of Hong Kong.
142. http://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture12_Synthesis2.pdf
143. C. Raab, M. Simko, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gazso, ‘‘Production of nanoparticles and nanomaterials’’, Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences, nano-trust dossiers, No. 006en, February 2011.
144. Ε. Μπαμπαβέα, Σ.-Ι. Μπιμπλή, Α. Τσαντίλη-Κακουλίδου, ‘‘Νανοϋλικά: Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα. Δομή, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες – Βιολογικές και Θεραπευτικές Εφαρμογές’’, Φαρμακευτική 21, Ι, 10-21, 2008 (Αθήνα).
145. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%BF%CF%85%CE%BB%CE%B5%CF%81%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
146. <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
147. P. Holister, C. R. Vas, Tim Harper, ‘‘Dendrimers’’, Cientifica, Technology White Papers nr. 6 (October 2003).
148. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-scienceproducts.html?TablePage=16375655>
149. <http://en.wikipedia.org/wiki/Dendrimer>

150. http://en.wikipedia.org/wiki/Drug_carrier
151. Ü.Özgür, Ya.I.Alivov, C.Liu, A.Teke, M.A.Reshchikov, S.Doğan, V.Avrutin, S.-J.Cho, H.Morkoç, *Journal of Applied Physics* 98, 041301 (2005)
152. H.Sajjad, "Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO", Thesis Report, Linköpings University (2008)
153. Z.L.Wang, *J.Phys.: Condens. Matter* 16, R829–R858 (2004)
154. A.Janotti, *Rep. Prog. Phys.* 72(2009) 126501.
155. A. Janotti, C. G. Van de Walle, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 87, 122102 2005
156. S.Baruah, J. Dutta,; Dutta (2009). *Sci. Technol. Adv. Mater.* (free download) 10: 013001. Bibcode:2009STAdM..10a3001B. doi:10.1088/1468-6996/10/1/013001
157. S.A. Studenikin, N. G. Cocivera, *journal of Applied Physics*, 84 (4),2287, 1998.
158. J. Haines, J.N. Léger, *Physica B* 192 (1993), 233.
159. E. Τυλιπάκη, Μέθοδος Προσδιορισμού Οπτικών Ιδιοτήτων και Πάχους λεπτών υμενίων ZnO που έχουν παραχθεί με την μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με Laser, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΔΦΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
160. Ι.Φασάκη, «Ανάπτυξη συστήματος ανίχνευσης υδρογόνου με βάση λεπτά υμενία NiO και TiO₂, και μελέτη λεπτών υμενίων ZnO για τηνοπτοηλεκτρονική», Διδακτορική εργασία, Αθήνα 2009.
161. Φ. Ιωάννα, «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO και NiO με την μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser και οπτικός και δομικός χαρακτηρισμός τους», Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2005.
162. D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones, J. R. Sizelove, *Appl.Phys. Lett.* 75(1999)811.
163. W. Li, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, Z.-W. Yin, *Journal of Materials Science Letters* 20, Shanghai, 2001, 1381-1383
164. M. Karimi, J. Saydi, M. Mahmoodi, J. Seidi, M. Ezzati, S. Shamsi Anari, B. Ghasemian, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1392–1398.
165. V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, *Materials and Design* 96 (2016) 99–105
166. M. Mazhdi, J. Saydi, M. Karimi, J. Seidi, F. Mazhdi, *Optik* 124 (2013) 4128–4133

- 167.P. Katangur, P. K. Patra, S. B. Warner, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2437e2442
- 168.J. Salla, K. K. Pandey, K. Srinivas, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 592e596
- 169.H. Tai, Z. Yuan, W. Zheng, Z. Ye, C. Liu, X. Du, *Nanoscale Research Letters*, (2016) 11:130, DOI 10.1186/s11671-016-1343-7
- 170.A. Tereshchenko, M. Bechelani, R. Viter, V. Khranovskyy, V. Smyntyna, N. Starodub, R. Yakimova, *Sensors and Actuators B* 229 (2016) 664-677
- 171.C. Yilmaz, U. Unal, *Applied Surface Science* 368 (2016) 456–463
- 172.S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z. Zhang, N. W. Emanetoglu, Y. Lu, *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, VOL. 2, NO. 1, MARCH 2003
- 173.P. Rai, R. Khan, R. Ahmad, Y.-B. Hahn, I.-H. Lee, Y.-T. Yu, *Current Applied Physics* 13 (2013) 1769e1773
- 174.N. Hongsoth, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, S. Choopun, *Ceramics International* 34 (2008) 823–826
- 175.J. Song, J. Zhou, Z. L. Wang, *NANO LETTERS* 2006 Vol. 6, No. 8 1656-1662
- 176.D. Acharyya, P. Bhattacharyya, *Solid-State Electronics* 106 (2015) 18–26
- 177.Y. Xua, J. Jina, X. Lib, Y. Hana, H. Menga, T. Wanga, X. Zhanga, *Materials Research Bulletin* 76 (2016) 235–239
- 178.X. Liua, J. Cao, L. Yang, M. Wei, X. Li, J. Lang, X. Li, Y. Liu, J. Yang, Y. Liua, *Ceramics International* 41 (2015) 12258–12266
- 179.<http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium>
- 180.<http://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
- 181.http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide
- 182.<http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- 183.N.S. Harris, “*Modern Vacuum Practice*”, McGraw-Hill, London, UK, 1989.
- 184.H. Bannwarth, C. Ahner, “*Liquid Ring Vacuum Pumps, Compressors and Systems: Conventional and Hermetic Design*”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- 185.J.M. Novakovic, “Μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου για εφαρμογές ηλεκτρικών επαφών”, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.

186. Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, Y. Chen, 2008, *Separation Purification Technol.* 62 727–32
187. W. Zheng, F. Guo, Y. Qian, 2005, *Adv. Funct. Mater.* 15 331–5
188. Y. Qiu, J. Yu, X. Zhou, C. Tan, J. Yin, 2009, *Nanoscale Res. Lett.* 4 173–7
189. C.-T. Hsieh, J.-Y. Lin, S.-Y. Yang, 2010, *Physica E* 42 2319–23
190. Y. Khan, S. K. Durrani, M. R. Khan, M. A. Haq, 2009, *The Nucleus* 46 479–85
191. G. Hu, R. Zhou, R. Yu, L. Dong, C. Pan, Z. L. Wang 2014, *Nano Res.* 7 1083–91
192. S. M. Sze, “*Physics of Semiconductor Devices*”, New York: Wiley 1981
193. H. Hu, H.-F. Ji, Y. Sun *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15 16557–65
194. C. T. Dervos, J. A. Mergos, P. D. Skafidas, M. D. Athanassopoulou, P. Vassiliou *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009. 16 1558–65
195. A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87 122102
196. R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, 2001, *Phys. Rev. Lett* 87 266104
197. D. K. Roy, “*Quantum Mechanical Tunneling and its Applications*”, 1986, Philadelphia, PA: World Scientific
198. C. T. Dervos, 1995, *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.* A18 353–63
199. A. S. Grove, “*Physics and Technology of Semiconductor Devices*”, New York: Wiley, 1967
200. E. H. Rhoderick, “*Metal Semiconductor Contacts*”, Oxford: Clarendon, 1980
201. J. Lowell, 1980, *AC Rose-Innes, Adv. Phys.* 29 947–1023
202. M. Li, G. Xing, L. F. N. Ah Qune, G. Xing, T. Wu, C. H. A. Huan, X. Zhang, T. C. Sum, 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 3075–82
203. A. Janotti, C. G. Van de Walle, 2007, *Phys. Rev. B* 76. 165202
204. M. Purahmad, M. A. Stroschio, M. Dutta, 2014, *J. Electron. Mater.* 43. 740–5
205. P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* B199 286–90
206. S. Chakraborty, C. S. Tiwary, P. Kumbhakar, 2015 *J. Phys. Chem. Solids* 78 84–9

- 207.S.Chakraborty, A.K. Kole, P.Kumbhakar, 2012 Mater. Lett. 67 362–4
- 208.X.M. Fan, J.S.Lian, L.Zhao, Y.H. Liu, 2005 Appl. Surf. Sci. 252 420–4
- 209.J.-P.Richters, T.Voss, L.Wischmeier, I.Rückmann,J.Gutowski, 2008 Appl. Phys. Lett. 92 011103
- 210.F.D.Paraguay, M.Miki-Yoshida, J.Morales, J.Solis,W.L.Estrada, 2000, Thin Solid Films 373 137–40
- 211.P.P.Hankare, V.M.Bhuse, K.M.Garadkar, S.D. Delekar, I.S.Mulla, 2004, Semicond. Sci. Technol. 19(1) 70-75.
- 212.S. Nagata, K. Agata, 1951, J. Phys. Soc. Jpn. 6(6) 523-524.
- 213.I.P.Kalinkin, L.A.Srgeeva, V.A. Aleskovskii,L.P.Strakhov, 1963, Krystallografiya 8 459.
- 214.C.T. Dervos, J.M. Michaelides 1998 IEEE-CPMT Part A 21(4) 530-540.
- 215.C.T.Dervos, P.D.Skafidas, J.A.Mergos, P.Vassiliou,2004 Sensors 4(5) 58-70.
- 216.W.Shockley, W.T. Read, 1952 Phys. Rev 87(5) 835-842.
- 217.R.N. Hall, 1952 Phys. Rev. 87(2) 387.
- 218.S.Kumar, N.Kumari, S.Kumar, S. Jain, N.K. Verma,2012, Appl. Nanosci. 2(4) 437-443.
- 219.R.K.Pandey, R.B. Gore,A.J.N. Rooz, 1987, J. Phys. D: Appl. Phys. 20(8) 1059-1062.
- 220.I.Barceló, E.Guillén, T. Lana-Villarreal, R. Gómez,2013,J. Phys. Chem. C 117(44) 22509-22517.
- 221.R.Heitz, A.Hoffmann,I. Broser, 1992, Optical Mat. 1(2) 75-83.
- 222.M.Rudolph, T.Yoshida and D.Schlettwein, 2013, J. Electroanalytical Chem. 709 10-18.
- 223.F.Y.Huang, H.Morkoç, 1992, J. Appl. Phys. 71 524–6
- 224.Mora S., Romeo N.,L. Tarricone, 1980, Il Nuovo Cimento B 60(1) 97-105.
- 225.J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, 1994, Phys. Chem.,98, 4109-4117
- 226.W. M. Sears, S. Roy Morrison, 1984,J.Phys. Chem. 88, 976-980

227. W. G. J. H. M. van Sark, P.L. T. M. Frederix, D. J. Van den Heuvel, H. C. Gerritsen, A. A. Bol, J. N. J. van Lingen, C. de Mello Donega', A. Meijerink, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 8281-8284
228. S. M. Rashwan, S. M. Abd El-Wahab, M. M. Mohamed, J Mater Sci: Mater Electron (2007) 18:575–585, DOI 10.1007/s10854-007-9141-8
229. M. Soylu and H. S. Kader, Journal of electronic materials 45 (2016) 5756.
230. X. Zhang, H. Li and J. Wang, *Journal of Advanced Ceramics* 4 (2015) 226.
231. Thovhogi N, Park E, Manikandan E, Maaza M and Gurib-Fakim A, *Journal of Alloys and Compounds* 655 (2016) 314–320.

Μέρος Β': Ανάπτυξη Νανοδομών Για τη Προστασία Σύνθετων
Διηλεκτρικών Υλικών και Περιβαντολογικές Επιδράσεις

Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, τα σύνθετα υλικά με βάση τις εποξειδικές ρητίνες έχουν αποκτήσει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών τόσο στη βιομηχανία όσο και στην έρευνα. Μερικές από αυτές τις εφαρμογές είναι οι κόλλες χύτευσης, η κατασκευή τεχνιτών ανθρώπινων μερών και η χρήση τους ως ηλεκτρικά μονωτικά. Οι βασικοί λόγοι για αυτό το ευρύ φάσμα των εφαρμογών είναι υψηλή αντοχή, η σκληρότητα, η εξαιρετική χημική σταθερότητα σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος, η θερμική και μηχανική σταθερότητα, η χαμηλή πυκνότητα, η αντοχή στη διάδοση ρωγμών, και η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Επίσης, ένας βασικός λόγος για τον οποίο τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν τόσο ευρύ φάσμα εφαρμογών, είναι το γεγονός, ότι οι μηχανικές ιδιότητες τους μπορούν να διαμορφωθούν ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιείται ως «πληρωτικό» ή «ενισχυτής» της πολυμερικής μήτρας.

Εποξειδικά σύνθετα υλικά με πληρωτικό μέσο μεταλλικά οξείδια χρησιμοποιούνται ευρέως ως μονωτικά υλικά στις ηλεκτρικές εγκαταστάσεις, αλλά και ως διαλεκτικά υλικά στις τηλεπικοινωνίες και στην ηλεκτρονική. Σε αυτά τα σύνθετα υλικά ο ρόλος του πληρωτικού είναι καθοριστικής σημασίας για την συνολική διηλεκτρική τους συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, ανάλογα με το ποσοστό πρόσμιξης του πληρωτικού στη μήτρα, τη δομή του (πορώδης ή όχι), το μέγεθος του κόκκου του κρυστάλλου του (micro-filler ή nano-filler), ακόμη και τη γεωμετρία (σφαιρικά ή επιμήκη σωματίδια) της δομής του μπορούν να προκύψουν σύνθετα υλικά με τελείως διαφορετική διηλεκτρική συμπεριφορά από το ίδιο πληρωτικό υλικό.

Με δεδομένη την απαίτηση τόσο της αγοράς όσο και της βιομηχανίας για συρρίκνωση των διαστάσεων σε όλες τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, είναι ιδιαίτερα σημαντική η ενίσχυση της έρευνας στην ανάπτυξη τέτοιων σύνθετων υλικών, ώστε να μπορεί να επιτευχθεί υψηλή διηλεκτρική και μονωτική ικανότητα στο μικρότερο δυνατό «χώρο». Με αφορμή τα παραπάνω αλλά και την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον τόσο της επιστημονικής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας έχει στραφεί στην ανάπτυξη των νανο-διηλεκτρικών σύνθετων υλικών “nano-composite materials” ή “nano-dielectrics”. Τα συγκεκριμένα υλικά εμπεριέχουν πληρωτικό μέσο σε διαστάσεις μικρότερες από 500 nm και ως εκ τούτου, παρουσιάζουν ισχυρά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών σύνθετων υλικών όπως περιορισμός του φαινομένου της κατακρήμνισης του πληρωτικού υλικού, χαμηλή τιμή του ρεύματος διαφυγής και υψηλή ηλεκτρική αντίσταση.

Το δεύτερο μέρος της παρούσας διατριβής ασχολείται με την ανάπτυξη σύνθετων υλικών σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Ως πληρωτικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν σε πρώτο στάδιο πορώδης και η μη πορώδης αλούμινα (Al_2O_3) υπό τη μορφή πούδρας αποτελούμενη από κόκκους μικρό-κλίμακας και πόρους νανο-κλίμακας, και σε δεύτερο στάδιο ZnO nanoflowers όμοια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο μέρος της διατριβής.

Σε πρώτο στάδιο, παρήχθησαν μαζί δοκίμια καθαρής εποξειδικής ρητίνης, δοκίμια εποξειδικής ρητίνης – μη πορώδους αλούμινας και δοκίμια εποξειδικής

ρητίνης-πορώδους αλούμινας. Όλα τα δοκίμια είχαν σχήμα κυλινδρικής ράβδου και παρήχθησαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα δοκίμια που περιείχαν αλούμινα κατασκευάστηκαν με τις εξής αναλογίες 1% Al_2O_3 wtκαι 5% Al_2O_3 wt. Εν συνεχεία, από κάθε κυλινδρική ράβδο εξήχθησαν 4 δισκία μέσω μηχανικής τórνευσης, τα οποία χαρακτηρίστηκαν διηλεκτρικά στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων (100Hz-1MHz) με χρήση γέφυρας συχνοτήτων σύνθετης μιγαδικής ανάλυσης. Με αυτό τον τρόπο έγινε προσπάθεια ερμηνείας του ρόλου, τόσο της δομής το πληρωτικού υλικού, όσο του ποσοστού αναλογίας του όσο και των φαινομένων κατακρήμνισης που αυτό υφίσταται, στη συνολική διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού.

Σε δεύτερο στάδιο, παρήχθησαν δοκίμια καθαρής εποξειδικής ρητίνης και δοκίμια εποξειδικής ρητίνης-ZnO nanoflowers κάτω από τις ίδιες περιβαλλοντολογικές συνθήκες σκλήρυνσης και πολυμερισμού. Τα συγκεκριμένα δοκίμια ήταν σε σχήμα δισκίου. Τα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης-ZnO nanoflowers παρήχθησαν με αναλογίες 0,5 % wtκαι 2 % wt. Στη συνέχεια το δοκίμια υπέστησαν διηλεκτρικό χαρακτηρισμό στο πεδίο των υψηλών-τηλεπικοινωνιακών συχνοτήτων (1MHz-1 GHz) με χρήση κατάλληλης γέφυρας συχνοτήτωνLCRανάλυσης σύνθετης μιγαδικής αντίστασης καθώς επίσης προσδιορίστηκε τόσο η ανακλαστική ικανότητα όσο η διαθλαστική ικανότητα τους στο οπτικό εύρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (200-1800nm) όσο και το ενεργειακό τους διάκενο με τη χρήση φασματοφωτομέτρου. Εν συνεχεία τα δοκίμια υπεβλήθησαν σε τρεις διαδοχικούς κύκλους περιβαλλοντικής γήρανσης που ο καθένας διαρκούσε 72 ώρες μέσω κατάλληλης διάταξης τεχνητής γήρανσης. Τέλος, μεταξύ του κάθε κύκλου γήρανσης, όλες οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής αποτελείται από επτά (7) κεφάλαια:

- Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια πρώτη προσέγγιση στα σύνθετα υλικά, τις ιδιότητες, τις χρήσεις, και τις προκλήσεις που καλούνται αυτά να αντιμετωπίσουν
- Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται μια εισαγωγή στα πολυμερή υλικά και τις εποξειδικές ρητίνες.
- Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφονται τόσο η πολυμερική μήτρα όσο και τα πληρωτικά υλικά που επιλέγησαν για τη κατασκευή όλων των δοκιμίων
- Στο Κεφάλαιο 4 δίδονται οι βασικές έννοιες, ορισμοί και μια περιγραφή τόσο των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν όσο και της διαδικασίας μετρήσεων που ακολουθήθηκε, για τον χαρακτηρισμό μέσω της διηλεκτρικής φασματογραφίας,
- Στο Κεφάλαιο 5 δίδεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη παραγωγή των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης- Al_2O_3 (epoxy- Al_2O_3) τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτές.

- Στο Κεφάλαιο 6 δίδεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη παραγωγή των δειγμάτων εποξειδικής ρητίνης-ZnO nanoflowers (epoxy-ZnO) τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτές.
- Στο Κεφάλαιο 7 γίνεται εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση τόσο βιβλίων όσο και δημοσιευμένων εργασιών σε επιστημονικά περιοδικά σχετιζόμενων με το θέμα του β' μέρους της διατριβής.

Στα πλαίσια του β' μέρους αυτής της διατριβής προέκυψαν οι ακόλουθες δημοσιευμένες, σε έγκριτα επιστημονικά συνέδρια εργασίες:

- I. “Dielectric spectroscopy on alumina-epoxy composites towards the quantification of filler-particulate microstructure effects”, G.X. Glenis, G. Papalabris, Th.G. Argyropoulos, C.T. Dervos, Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, Volume 2015-December, 9 December 2015, Article number 7352026, Pages 684-687, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP 2015; Sheraton Ann Arbor Hotel 3200 Boardwalk Street Ann Arbor; United States; 18 October 2015 through 21 October 2015; Category number CFP15CID-USB; Code 118613
- II. “Dielectric spectroscopy on alumina-epoxy composites towards the quantification of filler-particulate microstructure effects”, Β. – Γ. Γλένης, Γ. Παπαλάμπρης, Ο. Κοντοπούλου, Θ. Αργυρόπουλος, Κ. Δέρβος, P071, 10^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015.

Κεφάλαιο 1^ο: Τα Σύνθετα Υλικά

1.1. Γενικά

Στη σύγχρονη εποχή, οι συνεχείς απαιτήσεις για υλικά με βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, αλλά και με χαμηλότερο κόστος, περιόρισαν την χρήση των συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνταν και χρησιμοποιούνται ευρέως έως και σήμερα. Γι' αυτό το λόγο, ξεκίνησε μια επιστημονική προσπάθεια ώστε να κατασκευαστούν νέα υλικά. Ένα παράδειγμα των νέων αυτών υλικών αποτελούν τα *σύνθετα υλικά (composite materials)*. Η βασική ιδέα της ανάπτυξης ενός συνθέτου υλικού είναι η φυσική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών και η δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το απαρτίζουν. Τα επιμέρους υλικά δεν είναι διαλυτά το ένα στο άλλο και μπορούν να αναμιχθούν μεταξύ τους με ελεγχόμενο τρόπο και με καθορισμένες αναλογίες [1].

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από μία μήτρα και τα υλικά ενίσχυσης. Η μήτρα, είναι το υλικό με το μεγαλύτερο κατ' όγκο ποσοστό στο σύνθετο σύστημα και η φύση της εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το σύνθετο υλικό. Για τη μήτρα επιλέγονται συνήθως υλικά με χαμηλό κόστος. Ο ρόλος της είναι να μεταφέρει τις μηχανικές/ηλεκτρικές/θερμικές τάσεις μέσα στο σύνθετο υλικό, να τις κατανέμει ομοιόμορφα ανάμεσα στα εγκλείσματα αλλά και να τα προστατεύει από τις επιβλαβείς για αυτά, περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μήτρα λοιπόν είναι η φάση που έρχεται σε άμεση επαφή με το περιβάλλον και καθορίζει την αντίσταση του συνθέτου υλικού στις εξωτερικές συνθήκες. Τα διάφορα υλικά πρόσμιξης αποτελούν την ενισχυτική φάση του συνθέτου υλικού. Το είδος τους μπορεί να ποικίλει σε μέγεθος, γεωμετρία και σύσταση [2]. Το συστατικό ενίσχυσης είναι αυτό που προσδίδει στο σύνθετο τις επιθυμητές βελτιωμένες ιδιότητες (μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές κτλ).

Τα συστατικά των συνθέτων υλικών μπορούν να επιλεγούν κατά τρόπο που να δίνουν στο σύνθετο υλικό ασυνήθιστους συνδυασμούς σκληρότητας, αντοχής, βάρους, αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας αντοχής σε διάβρωση.

1.2. Ταξινόμηση σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε κατηγορίες είτε με βάση τη μήτρα, είτε με βάση το εγκλείσμα- υλικό πρόσμιξης, είτε με βάση την τάξη μεγέθους της ενίσχυσης- υλικού πρόσμιξης.

1.2.1 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση τη μήτρα

Η πλέον συνηθισμένη μορφή σύνθετων υλικών προκύπτει με την προσθήκη μιας φάσεως στο εσωτερικό της μήτρας. Η φύση της μήτρας μπορεί να προσδώσει το όνομα σε ολόκληρη κατηγορία σύνθετων συστημάτων. Με βάση τη μήτρα τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σύμφωνα με τους D.Hull (1981) [3], K. K. Chawla (1987) [4] και M. M. Schwartz (1984) [5] σε:

❖ Σύνθετα μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's)

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας έχει επικεντρωθεί γύρω από το μαγνήσιο, το αλουμίνιο και το τιτάνιο. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι ιστροπικά, συνήθως ελατά και με την προσθήκη κατάλληλης ενισχυτικής φάσης οδηγούν σε συστήματα υλικών με πλήθος εφαρμογών. Οι ιδιότητες των σύνθετων συστημάτων μεταλλικής μήτρας επηρεάζονται από τη μηχανική και θερμική κατεργασία στο στάδιο παρασκευής τους, η οποία καθορίζει τη μικροδομή των συστημάτων αυτών. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηδενική απορρόφηση υγρασίας, αντοχή σε κρούσεις και μεγάλη θερμοκρασιακή αντοχή. Τα βασικότερα μειονεκτήματα τους είναι το μεγάλο βάρος τους, το υψηλό κόστος τους και η πολυπλοκότητα της κατασκευής τους [6].

❖ Σύνθετα κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites, CMC's)

Ως κεραμικά υλικά αναφέρονται ανόργανα στερεά, που είναι οι χημικές ενώσεις μετάλλων και αμέταλλων στοιχείων. Ο όρος κεραμικό υποδηλώνει υλικό που έχει υποστεί κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, διαδικασία που σηματοδοτεί και την μέθοδο παρασκευής του. Τα κεραμικά είναι πυρίμαχα, δεν διαβρώνονται και γενικά είναι χημικώς αδρανή. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στην ενεργειακή σταθερότητα των ατομικών δεσμών των κεραμικών και ως προς αυτές πλεονεκτούν έναντι των πολυμερών και των μετάλλων. Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται και ως μονωτικά υλικά καθώς παρουσιάζουν χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Ο μονωτικός χαρακτήρας τους οφείλεται στην απουσία ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Όσον αφορά στις μηχανικές τους ιδιότητες, είναι σκληρά, αλλά εύθραυστα και μη εύπλαστα υλικά, ενώ παρουσιάζουν μικρή αντοχή στον εφελκυσμό μετά από χύτευση με ταυτόχρονη θληπτική καταπόνηση. Μερικά από τα κεραμικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ως μήτρες, είναι τα SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂ και τα κεραμικά γυαλιά. Τα σύνθετα κεραμικής μήτρας χαρακτηρίζονται από εξαιρετική αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η προσθήκη κατάλληλης ενισχυτικής φάσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενδοεπιφανειών, οι οποίες καθιστούν το σύστημα λιγότερο εύθραυστο σε σχέση με την κεραμική μήτρα [7].

❖ Σύνθετα πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites, PMC's)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα σύνθετα με τις περισσότερες εφαρμογές. Για την παρασκευή τους, συνήθως, χρησιμοποιούνται θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες πολυμερικές μήτρες. Οι *θερμοσκληρυνόμενες* ρητίνες πολυμερίζονται σε θερμοκρασίες δωματίου και οι ιδιότητες τους βελτιώνονται στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι *μήτρες ακόρεστου πολυεστέρα* ήταν ο πρώτος τύπος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε και παραμένουν ακόμη και σήμερα ιδιαίτερα δημοφιλείς λόγω του χαμηλού κόστους τους, ειδικά όταν ενισχύονται με ίνες γυαλιού. Ένας άλλος τύπος θερμοσκληρυνόμενου είναι οι *εποξειδικές ρητίνες*. Ο όρος εποξειδική ρητίνη αναφέρεται σε μια κατηγορία πολυμερών που παρασκευάζονται από ένα εποξειδικό μονομερές και μια διαδικασία δύο σταδίων. Ένας ακόμη τύπος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς είναι τα *πολυιμίδια*. Τα πολυιμίδια παρουσιάζουν εξαιρετική θερμοκρασιακή ανθεκτικότητα με κύριο μειονέκτημα την απορρόφηση της υγρασίας, το οποίο τα καθιστά εύθραυστα. Τα *θερμοπλαστικά υλικά* ανήκουν στην τάξη των πολυμερών συμπύκνωσης και λαμβάνονται γενικά από την αντίδραση δύο μορίων με δύο χαρακτηριστικές ομάδες από μονομερή με ένα διπλό δεσμό. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή, σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον εμφανίζουν μικρότερη ανθεκτικότητα κατά τη θέρμανση και χαρακτηρίζονται από χαμηλή τιμή ιξώδους η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τυπικά θερμοπλαστικά υλικά είναι το νάιλον και οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες (PET, PBT) [8].

1.2.2 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό πρόσμιξης

Χρησιμοποιώντας ως κριτήριο τη μορφή των εγκλεισμάτων, τα σύνθετα ταξινομούνται σε [3-5, 11]:

✚ Σύνθετα υλικά με υλικά πρόσμιξης υπό μορφή κόκκων

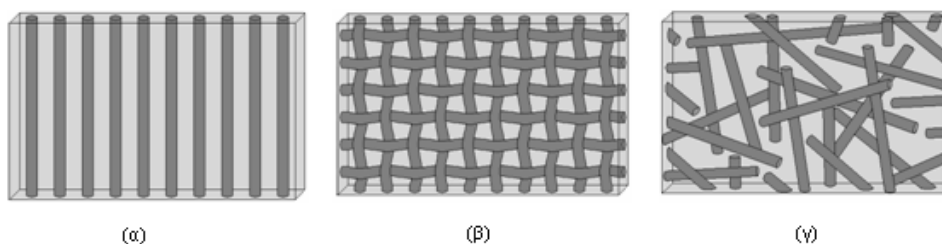
Τα σύνθετα υλικά ενίσχυσης με μεγάλη διάμετρο σωματιδίων και εκείνα της ενίσχυσης με διασπορά αποτελούν τις δύο κατηγορίες των σωματιδιακών συνθέτων υλικών. Η διάκριση μεταξύ αυτών γίνεται με βάση το ενισχυτικό υλικό ή το μηχανισμό ενίσχυσης. Η μεγάλη διάμετρος των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας να μην μπορούν να αναλυθούν σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο και χρησιμοποιείται κατά προτίμηση η μηχανική σταθερού μέσου. Αν τα ενισχυτικά σωματίδια είναι ομογενώς κατανεμημένα, τα σωματιδιακά σύνθετα έχουν ισότροπες ιδιότητες [9, 3].

Για τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα, η κοκκώδης φάση έχει μεγαλύτερη σκληρότητα και δυσκαμψία από τη μήτρα. Οι κόκκοι ενίσχυσης τείνουν να

εμποδίζουν την κίνηση της μητρικής φάσης στην γειτνίαση κάθε κόκκου. Στην ουσία, η μήτρα μεταφέρει μερική από την τάση που εξασκείται από τους κόκκους, οι οποίοι με την σειρά τους φέρουν ένα μέρος από το φορτίο. Ο βαθμός ενίσχυσης ή η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού στη διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του κόκκου. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι, παρόλο που τα μικρά αυτά σωματίδια δεν είναι συνδεδεμένα με το πλέγμα, εμποδίζουν την κίνηση των αταξιών και προκαλούν μια ιδιαίτερα ενισχυμένη κατάσταση. Έτσι, η πλαστική παραμόρφωση εμποδίζεται ούτως ώστε η αντοχή σε διαρροή και σε εφελκυσμό, όπως επίσης και η σκληρότητα να βελτιώνονται [9,10]. Επιπλέον οι διηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες καθιστούν τα υλικά αυτά κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών πχ στη κατασκευή μερών αυτοκινήτων και στη κατασκευή διηλεκτρικών υλικών.

✚ Σύνθετα υλικά με υλικά πρόσμιξης υπό μορφή ινών

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά που εμπεριέχουν εγκλείσματα σε μορφή ινών. Οι ίνες αποτελούν το συνηθέστερο πληρωτικό μέσο των πολυμερικών μητρών. Το είδος και το μήκος της ίνας, η κατανομή των ινών, η επιφανειακή γεωμετρία και η διατομή της ίνας είναι μερικές από τις παραμέτρους που διαμορφώνουν την ποικιλία των σύνθετων υλικών αυτής της κατηγορίας. Οι δυνατότητες έλεγχου των γεωμετρικών παραμέτρων μέσω της διαφορετικής διεύθυνσης στο χώρο, εξαρτώνται κυρίως από το μήκος των ινών. Για μικρού μήκους ίνες μπορεί να υπάρξει και τυχαίος προσανατολισμός. Ο προσανατολισμός των ινών μπορεί να προκύψει σε μια διεύθυνση, σε δισδιάστατο πλέγμα ή να είναι τυχαία, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1. Οι στόχοι σχεδιασμού τέτοιων υλικών αναφέρονται στην υψηλή αντοχή και/ή δυσκαμψία τους, με αποτέλεσμα τα ινώδη σύνθετα υλικά να παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αντοχής (εφελκυστική αντοχή/ειδικό βάρος) και ειδικού μέτρου ελαστικότητας (μέτρο ελαστικότητας/ ειδικό βάρος).



Εικόνα 1.1 Διευθέτηση ινών (α) σε μια διεύθυνση, (β) σε πλέγμα και (γ) τυχαία.

Οι ίνες, ανάλογα με τη σύνθεσή τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε ανόργανες και οργανικές. Οι ανόργανες ίνες (ίνες γυαλιού, ίνες μετάλλου κ.α.) είναι θερμοανθεκτικές, άκαμπτες και παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, ελεγχόμενες ηλεκτρικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα σε χημικές προσβολές. Οι οργανικές ίνες (αραμιδικές ίνες, ίνες άνθρακα, κυτταρινικές ίνες

κ.α.) είναι γενικά χαμηλού βάρους, ευλύγιστες (παρουσιάζουν υψηλά μέτρα ελαστικότητας) και γενικά εμφανίζουν μεγάλη θερμοκρασιακή αντοχή.

Πολυστρωματικά σύνθετα (τύπου sandwich)

Στα υλικά αυτού του τύπου η μήτρα και το έγκλεισμα έχουν τη μορφή φύλλων ή στρωμάτων. Ο συνδυασμός αυτός προσδίδει στο σύνθετο διάφορα πλεονεκτήματα όπως αντοχή, ακαμψία, ελαφρότερη κατασκευή, θερμική και ακουστική μόνωση κ.α. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα σύνθετα, που προκύπτουν από επίστρωση πλαστικού σε διάφορα υλικά, οι ύαλοι ασφαλείας κ.α.

1.2.3 Ταξινόμηση σύνθετων με βάση την τάξη μεγέθους της ενίσχυσης- υλικού πρόσμιξης [3-5].

Μάκρο-σύνθετα

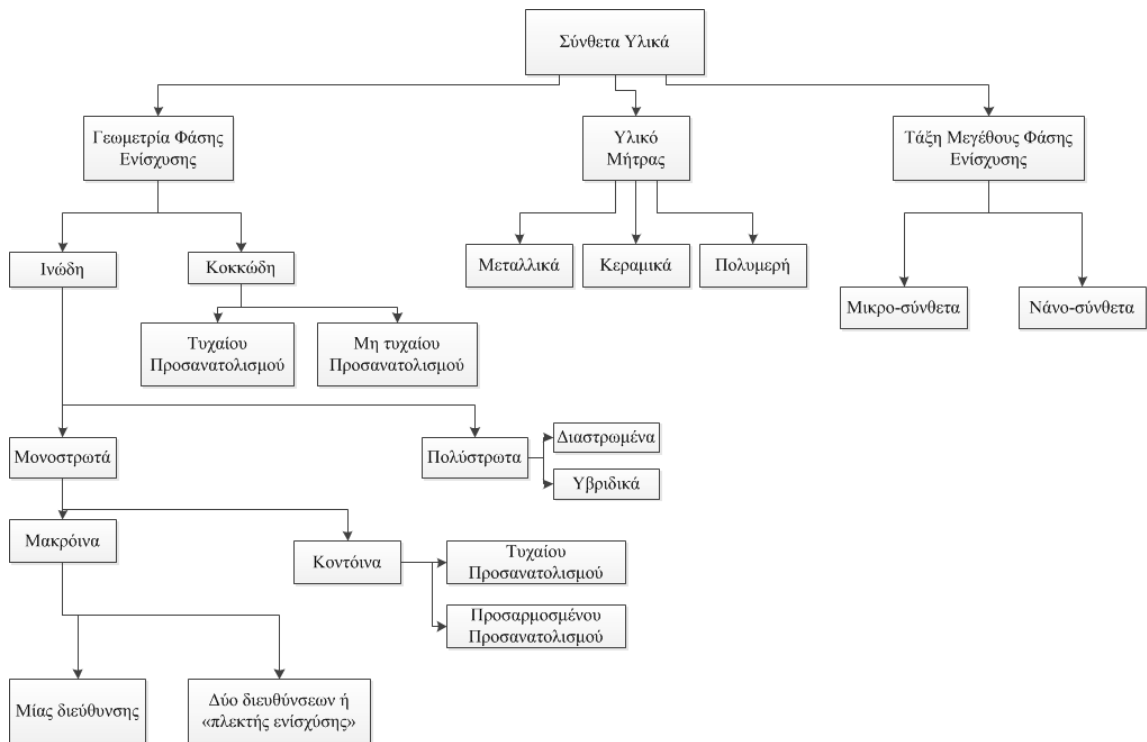
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά όπου το ενισχυτικό μέσο είναι τάξης μεγέθους που ξεκινά από μερικά χιλιοστά και φτάνει το μέτρο. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σιδηροπαγές σκυρόδεμα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κτηρίων. Στην περίπτωση αυτή, το σκυρόδεμα, το οποίο είναι ένα κεραμικό σύνθετο υλικό και παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, ενισχύεται με χαλύβδινες ράβδους οι οποίες έχουν διάμετρο μερικών εκατοστών και μήκος αρκετών μέτρων.

Μίκρο-σύνθετα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε μικρο-κλίμακα. Τα περισσότερα κοκκώδη ή και τα ινώδη σύνθετα υλικά, (πχ Al_2O_3) κατατάσσονται στα μικρο-σύνθετα καθώς τόσο οι κόκκοι όσο και οι ίνες έχουν διάμετρο μερικών μικρών (μm).

Νάνο-σύνθετα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε νάνο-κλίμακα. Χρονολογικά είναι τα νεότερα υλικά και συνιστούν μια κατηγορία υλικών στην οποία έχει στραφεί η σύγχρονη ερευνητική δραστηριότητα [12].



Εικόνα 1.2 Σχήμα ταξινόμησης των διαφόρων ειδών συνθέτων υλικών [13].

1.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά διαθέτουν το μεγάλο πλεονέκτημα να έχουν συνήθως τις βέλτιστες επιθυμητές ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν και επιπρόσθετες ιδιότητες που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν διαθέτει. Οι ιδιότητες λοιπόν που καθιστούν τα σύνθετα υλικά ανώτερα από τα κοινά υλικά είναι η αντοχή, η ακαμψία, η αντίσταση σε διάβρωση, η αντίσταση σε φθορά λόγω χρήσης, το χαμηλό κόστος, η ελάττωση του βάρους, η συμπεριφορά σε κόπωση, η θερμική/ ακουστική μόνωση, η θερμική αγωγιμότητα και οι διαμόρφωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων [14].

Κάθε σύνθετο υλικό κατασκευάζεται έτσι ώστε να διαθέτει ορισμένες από τις παραπάνω ιδιότητες καθώς κάποιες από αυτές είναι εντελώς ασυμβίβαστες μεταξύ τους.

✓ Άριστες μηχανικές ιδιότητες

Είναι το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των σύνθετων υλικών. Για παράδειγμα οι ίνες βορίου και γραφίτη με τη μορφή λεπτών νημάτων (filaments) έχουν τραβήξει τη μεγαλύτερη προσοχή από τους ερευνητές λόγω της μεγάλης αντοχής και δυσκαμψίας τους.

✓ Λειτουργία μετά την αστοχία

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των συνθέτων υλικών είναι η αντοχή στα μεγάλα λειτουργικά φορτία ,αναλόγως την εφαρμογή για την οποία κατασκευάστηκαν (θερμική μηχανικά, ηλεκτρικά φορτία).Τα υλικά αυτά εξακολουθούν να καλύπτουν τα φορτία τους μετά από κάποια πιθανή αστοχία τους, κάτι που έχει παρατηρηθεί αρκετές φορές σε στατικές δοκιμές συνθέτων υλικών.

✓ Μεγάλη διάρκεια ζωής

Τα ινώδη σύνθετα υλικά παρουσιάζουν σχετικά μικρή ευαισθησία στην ύπαρξη εγχοπών ενώ η διάδοση των ρωγμών είναι περιορισμένη. Επίσης τα ινώδη σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές στην ανά μονάδα βάρους διάρκεια ζωής σε κόπωση σε σύγκριση με του τιτανίου που θεωρείται το ανθεκτικότερο σε κόπωση από όλα τα μέταλλα.

✓ Μείωση των μερών της κατασκευής

Μεγάλο πλεονέκτημα των ινωδών σύνθετων υλικών αποτελεί η ελαχιστοποίηση του αριθμού των μερών που απαιτούνται για μια κατασκευή από σύνθετα υλικά. Έτσι εξασφαλίζεται χαμηλό κόστος παραγωγής, επισκευής και κατεργασίας. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αεροδιαστημική είναι η μεγάλη αξιοπιστία κατασκευής.

✓ Άριστες μονωτικές και διηλεκτρικές ιδιότητες

Λόγω της δυνατότητας καθορισμού και διαμόρφωσης των ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών τόσο από τη μήτρα όσο και από τη προσθήκη εγκλείσματος, είναι δυνατή η κατασκευή με απλούς τρόπους διηλεκτρικών σύνθετων υλικών και μονωτών για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών της ηλεκτροτεχνίας.

✓ Αντίσταση στη διάβρωση

Ενώ στις μεταλλικές κατασκευές η αντίσταση στη διάβρωση είναι ασυνήθιστο φαινόμενο, στα ενισχυμένα πλαστικά δεν παρατηρούνται φαινόμενα ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

✓ Απόσβεση σε ταλαντώσεις

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας (damping) έτσι αποσβένουν τις μηχανικές ταλαντώσεις. Λόγω αυτής της ιδιότητας τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ως ηχομονωτικά υλικά.

✓ Χαμηλό κόστος κατασκευής

Έχει υπολογιστεί σημαντική μείωση του κόστους των κατασκευών σε διάφορες εφαρμογές των ινωδών συνθέτων υλικών και ιδιαίτερα τις αεροναυπηγικές.

✓ Μείωση του βάρους της κατασκευής

Από τις πρώτες κιόλας εφαρμογές των συνθέτων υλικών έχει παρατηρηθεί μείωση του βάρους κατά 20 έως 80%.

Ως μειονεκτήματα θεωρούνται τα εξής:

- Ερπυσμός της μήτρας. Ερπυσμός λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο σε στερεό σώμα στο οποίο ασκείται μια σταθερή δύναμη εκδηλώνεται αργή και συνεχής παραμόρφωση παρότι η τάση η οποία το καταπονεί είναι μικρότερη από το όριο διαρροής του υλικού. Το φαινόμενο του ερπυσμού παρατηρείται (ιδίως στα σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών γυαλιού) υπό συνθήκες υψηλής και συνεχούς φόρτισης [15].
- Ευαισθησία στις συνθήκες περιβάλλοντος

Τα σύνθετα υλικά μπορεί να υποστούν υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων λόγω:

1. Βιολογικής επίδρασης
2. Γήρανση λόγω απορρόφησης υγρασίας και πρόσπτωσης της υπερϊώδους ακτινοβολίας.
3. Μηχανική καταστροφή λόγω στατικής φόρτισης κάτω από υδροστατική πίεση συνδυαζόμενη πολλές φορές από εφελκυσμό, δυναμική ή κρουστική φόρτιση. Με το πέρασμα του χρόνου οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες μπορούν να επηρεαστούν από προσβολή της ρητίνης και υποβάθμιση στην κοινή επιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του πληρωτικού υλικού.

1.4 Εφαρμογές σύνθετων υλικών [16]

Τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε πλήθος κατασκευαστικών κλάδων, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροδιαστημική οι τηλεπικοινωνίες, η ηλεκτρονική, η βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων καθημερινής χρήσης, καθώς επίσης και στα τεχνικά έργα, λόγω των μοναδικών

ιδιοτήτων που αυτά προσφέρουν. Η εξέλιξη της τεχνολογίας συμβάλλει στην αντικατάσταση των κοινών υλικών από σύνθετα με ταχύ ρυθμό, με αποτέλεσμα να προκύπτουν νέες εφαρμογές. Οι βασικότεροι τομείς που χρησιμοποιούνται τα σύνθετα υλικά είναι:

- Ηλεκτρικές [17]: Χάρη στις πολύ σημαντικές ιδιότητες που έχουν τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική βιομηχανία σύνθετα υλικά πολυμερικής- μήτρας. Στην περίπτωση των πυκνωτών χρησιμοποιούνται υλικά με μεγάλη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς (κ'), ενώ υλικά με μικρή τιμή διηλεκτρικής σταθεράς χρησιμοποιούνται ως μονωτές πολυστρωματικής επιμετάλλωσης των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Επίσης, σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε υγρή μορφή τα οποία εμπίπτουν στη κατηγορία των nano-fluids, όπως για παράδειγμα τα ηλεκτρομονωτικά έλαια στα οποία έχει γίνει προσθήκη νανοδιηλεκτρικών υλικών.
- Αυτοκινητοβιομηχανία: Η χρήση των GRP στην αυτοκινητοβιομηχανία οφείλεται στη μείωση κόστους κατασκευής και στη μείωση βάρους, δηλαδή στη εξοικονόμηση καυσίμων-ενέργειας. Χρήση επίσης γίνεται στην κατασκευή καμπινών σε φορτηγά αυτοκίνητα, σε προφυλακτήρες και άλλα εξαρτήματα
- Αεροναυπηγική και αεροδιαστημική: Τα σύνθετα υλικά από τη μεταπολεμική, κιόλας, περίοδο είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική. Αιτία αυτού είναι ο συνδυασμός της μικρής πυκνότητας και των καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων η ευελιξία στο σχεδιασμό με αποτέλεσμα την αύξηση του ωφέλιμου φορτίου του σκάφους
- Ναυπηγική: Πολλά κομμάτια εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα προκειμένου να είναι ελαφρύτερα ούτως ώστε να μπορούν να κινηθούν με υψηλότερες ταχύτητες μειώνοντας ταυτόχρονα τη κατανάλωση σε καύσιμα.
- Ηλεκτρικά είδη και συσκευές: Ένας από τους διαφόρους τύπους ινών γυαλιού, ο e-glass (πρόθεμα e: electrical) έχει κατασκευαστεί ειδικά για ηλεκτρικές εφαρμογές με απαίτηση σε ηλεκτρική μόνωση. Η ανάμειξή του με πολυμερή μήτρα δίνει τη δυνατότητα κατασκευής ηλεκτρικών εξαρτημάτων πολύπλοκου σχήματος και ηλεκτρικά μονωμένων, όπως είναι οι ηλεκτρικοί διακόπτες, οι ηλεκτρικοί διανομείς και οι υποδοχείς ηλεκτρικών λαμπτήρων
- Παραγωγή αντιδιαβρωτικών: Τα σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα βρίσκουν εφαρμογή
- στη βιομηχανία κατασκευής δεξαμενών και σωλήνων, λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους και την αντίσταση σε διάβρωση του υλικού

- Βιομηχανία αθλητικών ειδών: Η χρήση συνθέτων υλικών τύπου sandwich και CFRP
- επεκτάθηκε στην κατασκευή πέδων σκι, στα μαστούνια του golf, σε ρακέτες του τένις, σε καλάμια ψαρέματος, σε σκελετούς ποδηλάτων, με κύριο γνώμονα τη μείωση του βάρους, τη βελτίωση της συμπεριφοράς τους, την αύξηση της ταχύτητας και την αντοχή τους σε ιδιαίτερες συνθήκες.
- Ιατρική: Ίσως ο σημαντικότερος τομέας που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά είναι ο τομέας της ιατρικής. Η κατασκευή υλικών που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον άνθρωπο αποτελεί μεγάλη πρόκληση για τους επιστήμονες, για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε η βιοτεχνολογία ένα μέρος της οποίας αποτελεί και η επιστήμη των βιοϋλικών
- Κατασκευή τεχνικών έργων: Η χρήση των πολυμερών και των σύνθετων υλικών με μήτρα πολυμερή στην κατασκευή των τεχνικών έργων σε επεμβάσεις ενίσχυσης κατασκευών, αποτελούν σήμερα μια αποτελεσματική μέθοδο που προστέθηκε στην φαρέτρα του μηχανικού για την αντιμετώπιση πάσης φύσεως κατασκευαστικών ατελειών και βλαβών

Κεφάλαιο 2^ο: Πολυμερή- Εποξειδικές Ρητίνες

2.1 Πολυμερή- Γενικά χαρακτηριστικά

Πολυμερή ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, των οποίων τα μόρια αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μικρότερα τμήματα, τα μονομερή, που ενώνονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας τις λεγόμενες πολυμερικές αλυσίδες. Στην περίπτωση που η πολυμερική αλυσίδα απαρτίζεται από περισσότερα των δέκα μονομερών χρησιμοποιείται ο όρος μακρομόριο (macromolecule). Οι όροι πλαστικά, ρητίνες και πολυμερή συνήθως θεωρούνται συνώνυμα, όμως υπάρχουν διαφορές. Ως πολυμερές θεωρείται ένα καθαρό υλικό, χωρίς προσμίξεις, που αποτελείται μόνο από μακριές αλυσίδες, ενώ αν στα πολυμερή προστίθενται τεχνικά και άλλες ουσίες χρησιμοποιείται ο όρος πλαστικά ή ρητίνες [18].

Οι δεσμοί που συγκρατούν τα μονομερή μεταξύ τους είναι ομοιοπολικοί και καθορίζουν τη θερμική και χημική σταθερότητα του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες, με τη σειρά τους, συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ. ιξώδες, ελαστικότητα, διαλυτότητα διηλεκτρική σταθερότητα κ.ά.) [14].

Οι βασικές μέθοδοι πολυμερισμού είναι δύο:

1. Ο σταδιακός πολυμερισμός (γραμμικός και μη γραμμικός) : Κατά το σταδιακό πολυμερισμό γίνεται σταδιακή αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που υπάρχουν στο μίγμα της αντίδρασης ανεξάρτητα από το μέγεθός τους (μονομερών, ολιγομερών, μεγαλύτερου μεγέθους αλυσίδες)
2. Ο αλυσωτός πολυμερισμός (ή πολυμερισμός ελευθέρων ριζών) : Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό, η μακρομοριακή αλυσίδα αναπτύσσεται με την ταχύτερη προσθήκη μονομερών πάνω σε ένα δραστικό κέντρο. Το δραστικό κέντρο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ιόν (ανιόν, κατιόν) ή σύμπλοκος ένωση [19]

Κάποια από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι τα παρακάτω:

- Αποτελούνται κυρίως από άτομα C και H.
- Έχουν χαμηλά σημεία τήξης
- Τα περισσότερα πολυμερή δεν καλοί είναι αγωγοί θερμότητας και ηλεκτρισμού. [18]

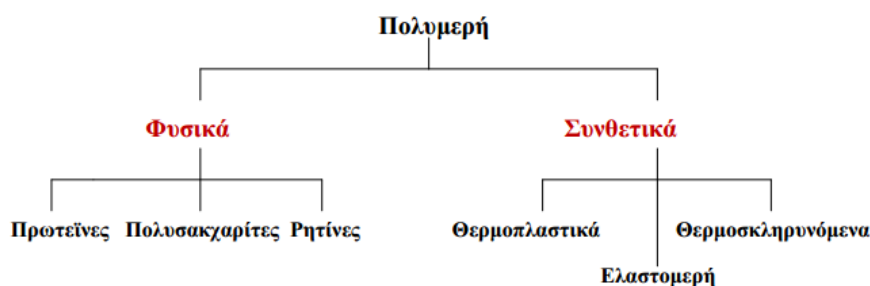
Τα πολυμερή έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και γι' αυτό βρίσκουν εφαρμογή ως θερμομονωτικά. Επίσης χρησιμοποιούνται και ως μονωτές ηλεκτρισμού. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί των πολυμερών δεν επιτρέπουν την ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρικών φορτίων στη ζώνη αγωγιμότητας,

οπότε τα υλικά αυτά εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Επίσης γενικά παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή έναντι χημικής προσβολής. Τα πολυμερικά υλικά είναι ελαφριά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα.[4]

Γενικά υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των πολυμερών. Αν ληφθεί υπόψη η ικανότητά τους να διαχέονται εύκολα ή δύσκολα σε διάλυμα, διακρίνονται σε κρυσταλλοειδή ή κολλοειδή αντίστοιχα. Ανάλογα με το αν αποτελούνται από ένα, δύο ή τρία είδη δομικών μονάδων (χημικών ενώσεων που σχηματίζουν το πολυμερές), χωρίζονται αντίστοιχα σε ομοπολυμερή, συμπολυμερή ή τριπολυμερή. Μπορούν επίσης να υπάρχουν και πολυμερικά μίγματα.

Από την άποψη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς τα πολυμερή κατατάσσονται σε [9,20]:

- ❖ Θερμοπλαστικά: Είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερικά υλικά, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς και έτσι με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατό να αλλάξουν σχήμα αφού γίνονται μαλακότερα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέτοια είναι το πολυστυρένιο, το PVC, το πολυαιθυλένιο κ.ά.
- ❖ Θερμοσκληραινόμενα: Είναι πολυμερή που έχουν παρασκευασθεί με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στη θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται σε υαλώδη φάση, δηλαδή οι πολυμερικές τους αλυσίδες σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα (network) και με την αύξηση της θερμοκρασίας δε ρέουν. Επίσης εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες. Τέτοια υλικά είναι ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξειδικές ρητίνες κ.ά.
- ❖ Ελαστομερή: Όπως στα θερμοσκληραινόμενα έτσι και στα ελαστομερή σχηματίζονται πολυμερικά δίκτυα, στα οποία οι πολυμερικές αλυσίδες διασταυρώνονται μεταξύ τους κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης. Οι θέσεις των διασταυρώσεων δημιουργούν ένα είδος συνδετικού ιστού, με αποτέλεσμα στη θερμοκρασία δωματίου να έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και να βρίσκονται στην ελαστική φάση. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι υπάρχει κι η άποψη πως τα ελαστομερή δεν αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία πολυμερών υλικών [7].



Εικόνα 2.1 Κατηγορίες πολυμερών από άποψη θερμομηχανικής συμπεριφοράς.

Η παρούσα διατριβή ασχολείται με θερμοσκλυνόμενα πολυμερή και πιο συγκεκριμένα με εποξειδικές ρητίνες οπότε στις επόμενες παραγράφους γίνεται μια πιο λεπτομερή αναφορά σε αυτή τη κατηγορία

2.2 Θερμοσκληραινόμενα πολυμερή

Θερμοσκληραινόμενα (thermosettings) είναι εκείνα τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας τους, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια ,δηλαδή, συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία, λοιπόν, της θερμοσκληρύνσεως είναι μη αναστρέψιμη [9].

Χαρακτηριστικά Θερμοσκληραινόμενων [7] :

1. Πολύ σκληρά,
2. Ανθεκτικά στην θερμότητα,
3. Δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα,
4. Άτηκτα,
5. Αδιάλυτα
6. Διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες [9].

Αυτά τα πλεονεκτήματα, σε συνδυασμό με το μικρό βάρος και την εξαιρετική μόνωση, τα καθιστούν ιδανικά υλικά για τεχνικές εφαρμογές και κατασκευές σύνθετων πολυμερών. Οι διεργασίες τους είναι φθηνές και μορφοποιούνται κατά τη χύτευση [7]. Σε αυτή τη κατηγορία υπάγονται οι εποξειδικές ρητίνες, την διηλεκτρική απόκριση και συμπεριφορά των οποίων πραγματεύεται η παρούσα διατριβή.

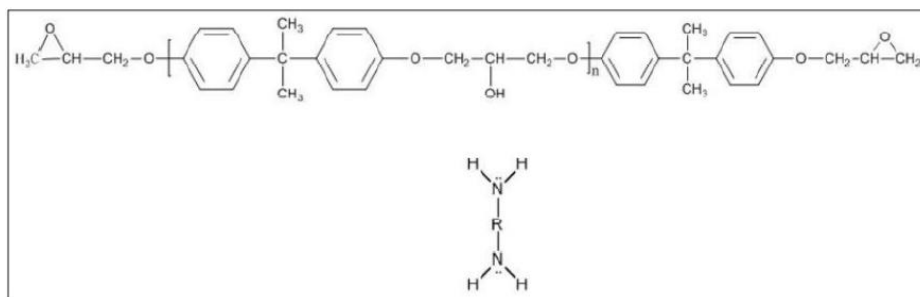
2.3 Εποξειδικές ρητίνες

2.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά

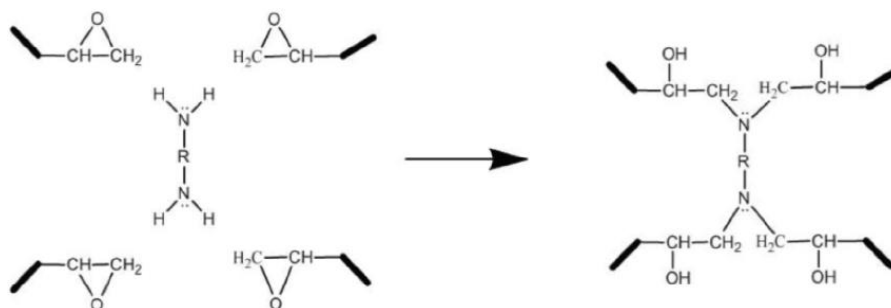
Αν και αναπτύχθηκαν ευρέως κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, οι εποξειδικές ρητίνες έγιναν εμπορικά διαθέσιμες κατά το 1950, προσφέροντας υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Λόγω των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία και μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά [21].

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληραινόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξιρανικού δακτυλίου. Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται στο μόριο, οι εποξειδικές

ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές (δύο οξιρανικοί δακτύλιοι), ή πολυδραστικές (τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι). Ο οξιρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα άλλων οργανικών ενώσεων. Για την ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτείται ένα τρίτο μόριο που ουσιαστικά χρησιμοποιείται ως συνδετικός κρίκος, έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το τρίτο αυτό μόριο ονομάζεται σκληρυντής και συνήθως είναι κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη. Ενίοτε, χρησιμοποιούνται και άλλες χημικές ουσίες που ονομάζονται εκκινητές, για να ξεκινήσει ομαλότερα η διαδικασία της αντίδρασης. Οι εποξειδικές ρητίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο αποτελούνται συνήθως από μίγματα μακρομορίων που φέρουν στα άκρα τους τον οξιρανικό δακτύλιο, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και συνοδεύονται από συστήματα σκληρυντών και εκκινητών. Στην εικόνα 2.2 φαίνεται ένα διδραστικό μακρομόριο και ένας εκκινητής (διαμίνη). Στα άκρα του μακρομορίου διακρίνονται οι δύο οξιρανικοί δακτύλιοι. Στην εικόνα 2.3 παρουσιάζεται η αντίδραση της διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους των μακρομορίων [21].

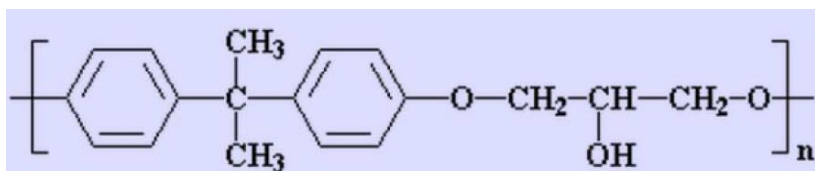


Εικόνα 2.2 Διδραστικό μόριο και εκκινητής (διαμίνη) [22]



Εικόνα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους μακρομορίων [22]

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούνται από αλυσίδες που έχουν τουλάχιστον δύο επόξυ-ομάδες.



Εικόνα 2.4. Μοριακή δομή Εποξειδικής Ρητίνης [4].

Από πλευράς σύστασης οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να στερεές ή ρευστές. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες είναι άκαμπτα άμορφα στερεά που μοιάζουν με γυαλί.

Βασικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης πολυμερισμού είναι η αύξηση της θερμοκρασίας που πραγματοποιείται στο μίγμα της ρητίνης με τα διάφορα πρόσθετα. Με την έκλυση θερμότητας η αντίδραση πολυμερισμού χαρακτηρίζεται εξώθερμη. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες παρέχουν σκληρή και αμετάβλητη αντίσταση τριβής και πολύ καλή αντίσταση σε χημική προσβολή [23].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των στερεών εποξειδικών ρητινών σε σχέση τις υγρές ρητίνες είναι η εύκολη επεξεργασία τους, η μηχανική αντοχή, η υψηλή χημική σταθερότητα και το άριστο κολλώδες.

Ο σημαντικός αριθμός σύνθεσης εποξειδικών ρητινών είχε ως αποτέλεσμα το γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης και την ευρεία σε έκταση χρήση τους. Οι κυριότερες ιδιότητες των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι οι παρακάτω [23]:

1. Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών. Είναι υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
2. Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη για θερμοκρασίες από 50°C μέχρι 150°C και εξαρτάται από την εκλογή του πρόσθετου.
3. Υψηλές μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να οφείλονται στη μικρή συστολή τους, έτσι μειώνεται η παρουσία τάσεων.
4. Άριστη ηλεκτρική μόνωση.
5. Υψηλή δύναμη συγκόλλησης. Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις πολλές εφαρμογές.
6. Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής. (Ανάμειξη με κάποιο πρόσθετο της επιλογής μας, χρήση τροποποιητικών και συνθέσεων).

7. Αυξημένη αντίσταση σε χημική προσβολή που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.
8. Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες.

Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι:

- ❖ Η σχετικά μικρή θερμική αντοχή (αποσύνθεση στους 200°C)
- ❖ Η δυσχέρεια απομάκρυνσής τους από τα καλούπια κατεργασίας
- ❖ Το μέσο έως υψηλό κόστος
- ❖ Ακρίβεια στις δοσολογίες των συστατικών και στο τρόπο ανάμειξης.

Άλλες εποξειδικές ρητίνες είναι :

- Διγλυκο-δिलαιθέρας της διφαινόλης A (DGEBRA)
- Τετρα-γλυκι-δिलαιθέρας της διανυλίνης (TGMDA)
- Εποξειδική φαινολο-κρεζολικής νεολάκης
- Κυκλοαλειφατικές εποξειδικές (CA)

2.3.2 Παραγωγή και σκλήρυνση εποξειδικής ρητίνης [23-24]

Οι συνηθέστερες εποξειδικές ρητίνες παράγονται από την αντίδραση επιχλωρυδρίνης και διφαινόλης A, όπου παράγονται διγλυκι-δिलαιθέρες της διφαινόλης A. Οι εποξειδικές ρητίνες τελικά μετατρέπονται σε θερμοσκληρυνμένο προϊόν με την προσθήκη ενός «σκλήρυντή» και μπορούν να πολυμερισθούν από ένα ευρύ φάσμα σκληρυντών. Η επιλογή του κατάλληλου σκληρυντή εξαρτάται από τις τεχνικές εφαρμογής, τον απαιτούμενο «χρόνο αναμονής σε δοχείο» (pot life), τις συνθήκες σκλήρυνσης και τις επιδιωκόμενες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Στην πράξη τα διάφορα συστήματα εποξειδικής ρητίνης – μέσω σκλήρυνσης τροποποιούνται συνήθως με διάφορα πρόσθετα, τα οποία μπορεί να είναι αδρανή ή δραστικά, δηλαδή να αντιδρούν με την εποξυ-ομάδα.

Υπάρχει μια μεγάλη ομάδα εταιρειών που αγοράζει πρώτες ύλες από τους κυρίως παραγωγούς και κατόπιν συνθέτουν (αναμιγνύουν, τροποποιούν) εποξειδικά συστήματα από αυτές τις πρώτες ύλες. Οι εταιρείες αυτές είναι γνωστές ως “formulators” και μπορούν να τροποποιήσουν τα εποξειδικά: με την προσθήκη

ορυκτών πληρωτικών (π.χ. οξείδιο πυριτίου, σκόνη αλουμινίου, ανθρακικό ασβέστιο, καολίνη, μίκα, μπεντονίτης, πυριτικό αλουμίνιο, πυριτικό μαγνήσιο κλπ), με τη προσθήκη πλαστικοποιητών (plasticizers) για τη βελτίωση της ευκαμψίας του υλικού και της αύξησης του συγκολλητικού δεσμού, μειωτών ιξώδους - αραιωτικών (diluent, extenders), επιταχυντών, βελτιωτικών πρόσφυσης κλπ. Οι τροποποιήσεις αυτές μπορούν να μειώσουν το κόστος εφαρμογής και να βελτιώσουν την εκτέλεση του έργου. Ευρύτερη εφαρμογή έχουν τα αραιωτικά και τα πληρωτικά υλικά.

Τα αραιωτικά υλικά, που μπορεί να είναι δραστικά ή αδρανή και χρησιμοποιούνται προκειμένου να μειώνουν το ιξώδες πολλών εμπορικών εποξειδικών ρητινών μεγάλου ιξώδους. Τυπικό παράδειγμα δραστικού αραιωτικού αποτελεί ο φθαλικός διβουτυλεστέρας .

Τα πληρωτικά υλικά έχουν ως κύριο σκοπό να τροποποιήσουν το βάρος και να αυξήσουν τον όγκο του τελικού προϊόντος και μ' αυτό τον τρόπο να μειωθεί το κόστος. Συνήθως γίνεται διάκριση σε αγώγιμα και μη αγώγιμα πληρωτικά, ανάλογα αν αυξάνουν ή όχι την ηλεκτρική αγωγιμότητα της ρητίνης.

Οι εποξειδικές ρητίνες δεν είναι εύκαμπτα υλικά και ακόμα και με την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων πλαστικοποιητή δεν αποκτούν ιδιότητες που να προσεγγίζουν τις ιδιότητες των συνηθισμένων ελαστομερών. Ο σημαντικότερος λόγος για τον οποίο προστίθενται οι πλαστικοποιητές, είναι η ελάττωση της ευθραυστότητας έμφυτου εύθραυστου των εποξειδικών ρητινών. Το αποτέλεσμα της προσθήκης του πλαστικοποιητή είναι η αύξηση της δυνατότητας παραμόρφωσης χωρίς τη διάδοσης ρωγμών.

2.4 Συνθετικές ρητίνες

Οι συνθετικές ρητίνες είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα ή πρώτες ύλες από μακρομοριακές ενώσεις που ευρίσκονται σε υγρή κατάσταση ή είναι διαλυτά ή τηκόμενα στερεά τα οποία λαμβάνουν την απαιτούμενη αντοχή για συγκεκριμένες εφαρμογές κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας [18, 24, 25].

Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- ✚ Βασικές Ύλες: χρησιμοποιούνται ως βερνίκια, επιχρίσματα και κόλλες, φερόμενες με την μορφή διαλυμάτων και γαλακτωμάτων.
- ✚ Τεχνητές Ρητίνες: χρησιμοποιούνται ως συνδετικά μέσα για ξύλινα αντικείμενα, δέρματα, τεχνητό λίθο και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία των πολυμερών, ενώ συνήθως μαζί με τα πρόσθετα επεξεργάζονται προς μια «μάζα μορφώσεως», δηλαδή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των τελικών εμπορικών προϊόντων του πολυμερούς με μορφοποίηση υπό θέρμανση και πίεση.

Οι τεχνητές ρητίνες χωρίζονται με τη σειρά τους στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Σκληρυνόμενες τεχνητές ρητίνες :

- **Θερμοσκληραινόμενες Ρητίνες:** Σκληραίνουν μόνιμα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και σκλήρυνσής τους (curing). Τέτοιες είναι οι φαινολικές ή φαινοπλάστικες (phenolic), οι εποξειδικές (epoxy), οι βινυλεστερικές (vinylester) και οι πολυεστερικές (polyester) ρητίνες, οι οποίες αποτελούν και τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες. Αυτές όταν αναμειγνύονται με φυτικές ρητίνες (κυρίως με κολοφώνιο), με λινέλαιο ή με τερεβινθέλαιο δίνουν πολλά είδη υλικών, τα οποία διαλύονται μόνο στα έλαια. Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή βερνικιών και χρωμάτων για επιχρίσματα κυρίως σε εξωτερικές επιφάνειες, λόγω της ταχείας ξήρανσης και της αντοχής τους στις καιρικές συνθήκες.
- **Μονομερείς Ρητίνες Χυτεύσεως :** πολύ-μεθακρυλικό μεθύλιο).

2. Ρητίνες για βερνίκια , μέσα διαποτίσεως, κόλλες :

- **Θερμοπλαστικές Ρητίνες:** Είναι διαλύματα πτητικών διαλυτών (20-60%) και επίσης αραιές υδατικές διασπορές. Τέτοιες είναι το πολυχλωριούχο βινύλιο, το πολύ-οξικόβινύλιο, και η πολύ-βινυλική αλκοόλη).
- **Ρητίνες σκληρυνόμενες ως πλέγμα :** Είναι οι ρητίνες φορμόλης – ουρίας (αμινοπλάστες), οι οποίες διαλύονται στο οινόπνευμα και στους υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, η πολυουρεθάνη και οι γλυκεροφθαλικές ρητίνες. Τα παρασκευαζόμενα υλικά είναι άχρωμα και ανθεκτικά στο φως, αντέχουν στις καιρικές συνθήκες και ξηραίνονται ταχύτατα. Η σχηματιζόμενη μεμβράνη επί της χρωματισμένης επιφάνειας, έχει μεγάλη σκληρότητα και υψηλή αντοχή.

2.5 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών

Τα εποξειδικά βρίσκουν αξιόλογη χρήση σε εφαρμογές όπως [9.24-26]:

- ✓ Χρώματα και επικαλυπτικά. Η ευρύτερη εφαρμογή των εποξειδικών ρητινών γίνεται στον τομέα των επικαλυπτικών με καλές ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες και αντοχή σε χημικά μέσα. Τα επικαλυπτικά με βάση τα εποξειδικά σε σκόνη, που η συγκόλληση τους γίνεται με τήξη, χρησιμοποιούνται ευρέως για αντιδιαβρωτική προστασία χαλύβδινων σωλήνων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ελαίων

και αερίων, σε σωληνώσεις (χαλύβδινες) για τη μεταφορά πόσιμου νερού, σε ράβδους οπλισμού σκυροδέματος κλπ .

- ✓ Συγκολλητικά. Τα εποξειδικά συγκολλητικά ανήκουν στα συγκολλητικά εκείνα που ονομάζονται «δομικά συγκολλητικά» (που περιλαμβάνουν επίσης πολυουρεθάνες, ακρυλικά, κυανο-ακρυλικά κλπ.). Τα υψηλών απαιτήσεων αυτά εποξειδικά χρησιμοποιούνται όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές πρόσφυσης πχ στην κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων κλπ. Τα εποξειδικά συγκολλούν ξύλο, μέταλλο, γυαλί, πέτρα και κάποια πλαστικά. Μπορεί να είναι εύκαμπτα ή δύσκαμπτα, διαφανή ή αδιαφανή/έγχρωμα, σκληρυνόμενα γρήγορα ή πολύ αργά και είναι γενικώς ασυγκρίτως καλύτερα από τα κοινά συγκολλητικά όσον αφορά την αντίστασή τους στη θερμότητα και στα χημικά [21].
- ✓ Βιομηχανικά εργαλεία παραγωγής και σύνθετα υλικά. Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καλουπιών, στη χύτευση μοντέλων και αντικολλητικών φύλλων. Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή στοιχείων ενισχυμένων με ίνες ή από σύνθετα υλικά. Είναι πιο αξιόπιστα από τις πολυεστερικές ρητίνες και τις ρητίνες από βινυλεστέρα, και παράγουν σύνθετα υλικά ισχυρότερα και πιο ανθεκτικά στη θερμοκρασία.
- ✓ Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα. Οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών, σε κινητήρες, γεννήτριες, μετασχηματιστές, στον εξοπλισμό διανομής μεγάλων ηλεκτρικών φορτίων, στους μονωτήρες περιέλιξης πηνίων των μετασχηματιστών και στους μονωτήρες μέσης και υψηλής τάσης. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές και προστατεύουν τα ηλεκτρικά στοιχεία από μικρά βραχυκυκλώματα, σκόνη και υγρασία.
- ✓ Ναυτιλιακές εφαρμογές. Τα εποξειδικά υλικά μπορεί να αξιοποιούνται παλούνται σε θαλάσσιες εφαρμογές. Τα εποξειδικά δεν χρησιμοποιούνται ως εξωτερική στρώση ενός σκάφους γιατί επηρεάζονται από τις UV ακτίνες. Συνήθως χρησιμοποιούνται κατά την επισκευή και συναρμολόγηση σκαφών, και κατόπιν επικαλύπτονται από ένα πολυουρεθανικό χρώμα ή βερνίκι θαλάσσης που παρέχουν UV προστασία.
- ✓ Αεροδιαστημικές εφαρμογές. Στην αεροδιαστημική βιομηχανία, οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται ως το υλικό της δομικής μήτρας το οποίο μετά ενισχύεται με ίνες, όπως υάλου, άνθρακος, Kevlar και βορίου. Επίσης χρησιμοποιούνται ως δομική κόλλα.

Κεφάλαιο 3^ο: Χρησιμοποιηθέντα Πληρωτικά Υλικά

3.1 Τριοξείδιο Του Αλουμινίου (Al_2O_3)

3.1.1 Γενικά

Το οξείδιο του αλουμινίου είναι μία ανόργανη χημική ένωση του αλουμινίου (Al^{3+}) και του οξυγόνου (O^{2-}). Είναι το πιο συχνά εμφανιζόμενο από τα οξείδια του αλουμινίου, και συγκεκριμένα προσδιορίζεται ως τριοξείδιο του αλουμινίου. Είναι ευρέως γνωστό με το όνομα αλούμινα, αλλά μπορεί επίσης να ονομάζεται aloxide ή Alundum ανάλογα με τις ιδιαίτερες μορφές ή εφαρμογές του. Μπορεί να είναι σε ένυδρη ή άνυδρη μορφή. Η άνυδρη, γνωστή ως μεταλλουργική αλούμινα, προκύπτει από το ψήσιμο της ένυδρης και την αφαίρεση των περιεχόμενων ποσοτήτων νερού. Ο χημικός τύπος του άνυδρου οξειδίου του αλουμινίου είναι Al_2O_3 και ο ηλεκτρονιακός του είναι $\text{O} = \text{Al} - \text{O} - \text{Al} = \text{O}$ [27-30].

Η αλούμινα που βρίσκεται στη φύση σε καθαρή μορφή αποτελεί το ορυκτό κορούνδιο (corundum), που είναι το τρίτο σε σκληρότητα φυσικό ορυκτό. Οι προσμείξεις σε κρυστάλλους κορούνδιου δίνουν διαφορετικό χρώμα και ονομασία: το κόκκινο χρώμα οφείλεται σε ιόντα χρωμίου (Cr^{3+}) και χαρακτηρίζει το ρουμπίνι (ruby). Άλλοι κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται ως σάπφειροι (sapphires) και έχουν διαφορετικά χρώματα, όπως το γαλάζιο που οφείλεται σε άτομα τιτανίου. Γενικά οι ενώσεις που βασίζονται στην αλούμινα αντιπροσωπεύουν το 25% του στερεού φλοιού της γης. Όμως σπάνια συναντάται με τη μορφή καθαρού Al_2O_3 . Το ιόν Al^{3+} έχει μικρό μέγεθος και υψηλό φορτίο, όπως το Si^{4+} . Είναι επομένως εύκολο να σχηματιστούν κρυσταλλικές ενώσεις που περιέχουν τα δύο αυτά ιόντα σε διαφορετικές αναλογίες, σε συνδυασμό με αρνητικά ιόντα οξυγόνου (αργιλοπηριτικά).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποια από τα σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά της αλούμινας, ενώ στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή της.

- ✚ Μεγάλη σκληρότητα, υψηλή αντοχή και ακαμψία
- ✚ Αντοχή στις εκδορές
- ✚ Χημική σταθερότητα σε μεγάλο αριθμό χημικών ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- ✚ Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- ✚ Αντοχή στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίας (θερμικό σοκ)
- ✚ Υψηλό σημείο τήξης
- ✚ Μεγάλη διηλεκτρική αντοχή
- ✚ Υψηλή ηλεκτρική αντίσταση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- ✚ Διαπερατότητα σε μικροκυματικές συχνότητες
- ✚ Χαμηλή ενεργός διατομή δέσμωσης νετρονίων
- ✚ Εύκολα διαθέσιμη πρώτη ύλη
- ✚ Διατίθεται σε καθαρότητα που κυμαίνεται από 94% έως 99,8%, με τις πιο υψηλές καθαρότητες να προτιμώνται για τις πιο απαιτητικές εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας [31].

3.2 Προέλευση – Παρασκευή

Η βιομηχανική αλούμινα προέρχεται από δύο κατηγορίες μεταλλευμάτων: το βωξίτη και τα αργιλώδη ή αργιλοπυριτικά πετρώματα.

Ο βωξίτης (bauxite) είναι το κύριο ορυκτό, από την επεξεργασία του οποίου εξάγεται η αλούμινα και συχνά θεωρείται ορυκτό με χημικό τύπο $Al_2O(OH)_4$. Συνήθως όμως πρόκειται για μείγμα διαφόρων ορυκτών, με κυριότερα τον υδραργιλίτη ή γυσίτη (gibbsite, $Al(OH)_3$) τον βοημίτη (bohemite, $AlO(OH)$) και τον διάσπορο (diaspore, $Al_2O_3 \cdot H_2O$). Οι τύποι αυτοί αντιπροσωπεύουν διάφορα στάδια ενυδάτωσης. Άλλη κατηγορία μεταλλευμάτων είναι τα αργιλοπυριτικά. Συνήθως χαρακτηρίζονται ως καολίνης (kaoline) ή άργιλος (argil ή clay), αν και η ορολογία ποικίλλει. Το κυριότερο ορυκτό που περιέχεται σε αυτά είναι ο καολινίτης (kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [27].

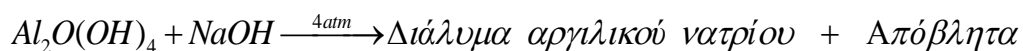
Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της αλούμινας διαφέρουν ανάλογα με την πρώτη ύλη που διατίθεται, τις σχετικές τεχνικές των χημικών διαδικασιών και των πηγών ενέργειας κάθε χώρας. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι παρακάτω διαδικασίες.

1. Διεργασία Bayer

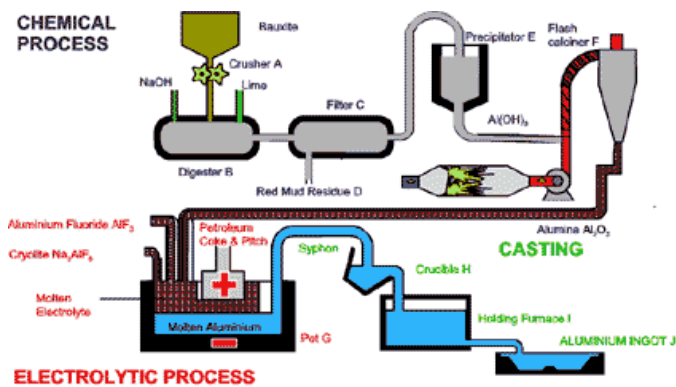
Η διεργασία αυτή είναι ευρέως διαδεδομένη για παραγωγή φθηνής αλούμινας από βωξίτη. Η διεργασία αυτή περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1888 από τον K.J. Bayer. Τέσσερις τόνοι βωξίτη απαιτούνται για την παραγωγή δύο τόνων αλούμινας. Εργοστάσια παραγωγής συναντώνται κοντά σε ορυχεία βωξίτη για οικονομικούς λόγους. Το κόστος της παραγωγής εξαρτάται από το βαθμό καθαρότητας και την κοκκομετρική διαβάθμιση που απαιτεί ο καταναλωτής. Αποτελείται από πέντε στάδια:

1. Προετοιμασία της πρώτης ύλης
2. Πέψη
3. Καθαρισμός
4. Καταβύθιση
5. Πύρωση

Η εξίσωση που ακολουθεί συνοψίζει τις αντιδράσεις :



Από το διάλυμα αργιλικού νατρίου μετά από συμπύκνωση μέχρι κορεσμού και διαδικασία γήρανσης σχηματίζεται λεπτόκοκκος γυψίτης. Με συνεχή έλεγχο των συνθηκών γήρανσης (θερμοκρασία, ανάδευση και χρόνο κατά τη διάρκεια της καθίζησης), επιτυγχάνεται οικονομικότερη παραγωγή καθώς και έλεγχος στο μέγεθος των κόκκων, την υφή και την καθαρότητα του γυψίτη. Στη συνέχεια με υδρόλυση δημιουργείται ένα παχύρρευστο ίζημα $Al(OH)_3$ και ακολουθεί πύρωση. Η τελική πύρωση γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από τους $1200^\circ C$ για την μετατροπή του γυψίτη σε κεραμική αλούμινα. Κατά το στάδιο της πέψης απομακρύνονται προσμίξεις όπως ο σίδηρος, το πυρίτιο και το τιτάνιο, οι μεγαλύτερες ποσότητες των οποίων απορρίπτονται ως ερυθρά ιλύς. Το ποσοστό καθαρότητας της αλούμινας που μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο αυτή αγγίζει το 90%. [32]



Εικόνα 3.2 Διαδικασία παραγωγής αλούμινας και αλουμινίου.

2. Πυρο-γενετική διαδικασία [33-34]

Στη μέθοδο αυτή, που αποτελεί παραλλαγή της προηγούμενης μεθόδου, γίνεται κατεργασία του βωξίτη στους 1200°C πριν από την αντίδρασή του με λεπτόκοκκο Na_2CO_3 . Έτσι το ορυκτό μετατρέπεται σε μια σειρά αλάτων νατρίου και εκλύεται CO_2 . Το αργιλικό και το πυριτικό νάτριο απομακρύνονται με νερό και από την υδρόλυση του σιδηρικού νατρίου δημιουργείται ίζημα, γνωστό ως ερυθρά ιλύς. Ακολούθως το διάλυμα κατεργάζεται όπως στη διαδικασία Bayer και λαμβάνουμε την αλούμινα. Η διεργασία αυτή έχει κατά ένα μεγάλο ποσοστό αντικατασταθεί από τη μέθοδο Bayer λόγω της υψηλής ενεργειακής απαίτησης καθώς και της υψηλής τιμής των αντιδραστηρίων.

3. Μέθοδος Peniakoff [33-34]

Με τη μέθοδο αυτή, η οποία είναι και αυτή παραλλαγή της μεθόδου Bayer, λαμβάνουμε αλούμινα μικρότερης καθαρότητας αλλά με τη χρήση μιας εξώθερμης αντίδρασης επιτυγχάνουμε μείωση του ενεργειακού κόστους. Η μέθοδος περιλαμβάνει κατεργασία του βωξίτη, αλλά στη συνέχεια αναμειγνύεται με Na_2SO_4 και θερμαίνεται στους $900-1000^{\circ}\text{C}$ όπου λαμβάνει χώρα μία εξώθερμη αντίδραση και εκλύεται SO_2 και CO_2 καθώς και άλατα νατρίου για περαιτέρω κατεργασία όπως σε όλες τις μεθόδους.

4. Μέθοδος επεξεργασίας των αργίλων [33-34]

Στη μέθοδο αυτή ο καολινίτης θερμαίνεται στους 500°C , μετασχηματίζεται σε μετακαολινίτη και ακολουθεί κατεργασία του με HCl ή H_2SO_4 και τελικά λαμβάνεται η αλούμινα στο διάλυμα. Στη συνέχεια με συμπύκνωση και κατεργασία του υγρού περισυλλέγεται η αλούμινα. Ως παραπροϊόντα παράγονται δύο μόρια πυριτίας ανά μόριο αλούμινας.

5. Χημική Διεργασία [33-34]

Με τη χημική επεξεργασία της αργίλου δύναται να παράχθει πολύ καθαροί τύποι αλούμινας. Μετά τη δημιουργία αργλικού διαλύματος από τον καολινίτη, αυτό κατεργάζεται με αμμωνία για το σχηματισμό γυψίτη. Στις διεργασίες αυτές το $\text{Al}(\text{OH})_3$ αφού εκπλυθεί πυρώνεται για να σχηματιστεί η αλούμινα.

3.3 Κρυσταλλική δομή

Όπως έχει αναφερθεί, υπάρχουν διάφοροι τύποι αλούμινας, λόγω των διαφορετικών μεθόδων παρασκευής καθώς και της ευρείας περιοχής θερμοκρασιών πύρωσης. Οι διάφοροι τύποι της αλούμινας αναφέρονται σε μερικώς αφυδατωμένους τύπους, και σε προσμίξεις, που είναι βασικά τριαδικά οξείδια. Οι διάφοροι τύποι αλούμινας έχουν μερικώς άτακτη κρυσταλλική δομή, αλλά όλοι βασίζονται σε μια συμπαγή (closed-packed) δομή οξυγόνου με πληθώρα ατόμων αργιλίου τοποθετημένα σε θέσεις γύρω από αυτό. Καθώς επιτυγχάνεται η ισορροπία η δομή γίνεται όλο και πιο οργανωμένη.

Μια αρχική θεώρηση της δομής της αλούμινας θα μπορούσε να τοποθετήσει κάθε ιόν Al^{3+} έτσι ώστε να έχει έξι πλησιέστερα γειτονικά ιόντα O^{2-} και κάθε ιόν O^{2-} έτσι ώστε να έχει τέσσερα Al^{3+} κατανομημένα στις τέσσερις κορυφές του τριγωνικού πρίσματος. Ένα πιο αξιόπιστο πρότυπο δομής επιτυγχάνεται θεωρώντας τις μονάδες Al_2O_3 σαν τρία ιόντα οξυγόνου που σχηματίζουν ένα ισοσκελές τρίγωνο με τα ιόντα του αργιλίου πάνω και κάτω από το κέντρο του τριγώνου. Μία από αυτές τις ομάδες τοποθετείται σε κάθε κορυφή του κύβου ενώ μία άλλη τοποθετείται στο κέντρο του κύβου, δίνοντας τους δύο μοριακούς τύπους. [35-39]

3.4 Τύποι Al_2O_3 και ιδιότητες

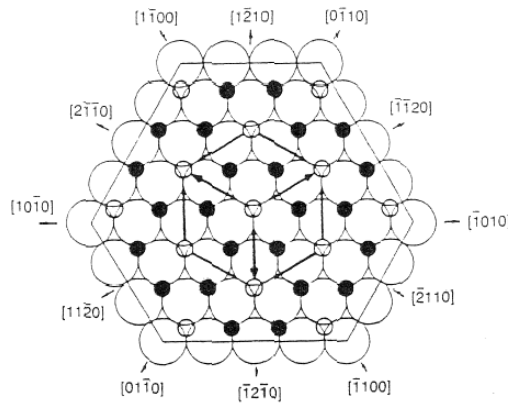
Το οξείδιο του αλουμινίου παρουσιάζεται σε διάφορες φάσεις (α, β, γ, χ, δ, κ.α.), ανάλογα με τη θερμική επεξεργασία στην οποία υποβάλλεται το υδροξείδιο του αλουμινίου. Η πιο σταθερή θερμοδυναμικά φάση είναι η α- Al_2O_3 . Ακολουθεί ανάλυση των τριών βασικότερων φάσεων της αλούμινας.

1. α- Αλούμινα

Η καθαρή αλούμινα (α- αλούμινα) έχει εξαγωνική δομή, με 2 άτομα Al και 6 άτομα O ανά μοναδιαία κυψέλη. Είναι η πιο σταθερή θερμοδυναμικά φάση. Το εξαγωνικό δομικό κελί είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο για την περιγραφή της α-αλούμινας, παρόλο που ο κρύσταλλος είναι στην πραγματικότητα

ρομβοεδρικός. Η δομή του κρυστάλλου περιγράφεται συνήθως να έχει ανιόντα O^{2-} σε σχεδόν εξαγωνική συμπαγή διάταξη με κατιόντα Al^{3+} να καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των διακένων του οκταέδρου [40], όπως φαίνεται στην εικόνα 3.3.

Αυτός ο τύπος αλούμινας είναι το πιο σκληρό και άκαμπτο κεραμικό οξείδιο. Η υψηλή σκληρότητά του, οι εξαιρετικές διηλεκτρικές του αντοχές, η αντοχή του στη θερμότητα κι οι καλές θερμικές του ιδιότητες το καθιστούν υλικό πρώτης επιλογής για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών [41-42].



Εικόνα 3.3 Ο βασικός σχηματισμός της α -αλούμινας. Μεγάλοι λευκοί κύκλοι: συμπαγές υπόστρωμα ανιόντων, μαύροι κύκλοι: κατιόντα που καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των διακένων του οκταέδρου, μικροί λευκοί κύκλοι: κενά.

2. β -αλούμινα

Η β -αλούμινα προκύπτει από την αντίδραση του Al_2O_3 με Na_2CO_3 γύρω στους $1100^\circ C$ και αντιπροσωπεύει τις επιδράσεις που μπορεί να έχουν οι προσμίξεις κατιόντων στη βασική εξαγωνική δομή της αλούμινας.

Παλαιότερα επικρατούσε η άποψη ότι η β -αλούμινα είναι απλώς μεταβολή στη δομή της α -αλούμινας μέσω μιας ποικιλίας θερμοκρασιακών μετασηματισμών. Με τον καιρό και μετά από σειρές πειραμάτων έγινε φανερό ότι ο όρος β -αλούμινα αναφέρεται σε μία σειρά δυαδικών οξειδίων.

Ο ιδανικός τύπος που καθορίζει τη β -αλούμινα είναι $M_2O \cdot 11Al_2O_3$ και το μέλος που υπάρχει συχνότερα στη θέση M είναι το νάτριο. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αντί για Na^+ λίθιο, άργυρος, κάλιο κ.τ.λ. και να προκύψουν έτσι οι υπόλοιπες συνθέσεις.

Η δομή της β -αλούμινας είναι βασικά εξαγωνική $R\bar{6}_3/mmc$. Κάθε μοναδιαία κυψελίδα έχει κάθετα στον άξονα c δύο κατοπτρικά επίπεδα των ιόντων O^{2-} και Mn^+ που διαχωρίζονται από ένα «συγκρότημα επιπέδων» όπως του σπινέλιου, ενώ δεν υπάρχει ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των στρωμάτων αυτών.

Η ανάμειξη στερεού ανθρακικού νατρίου και α -αλούμινας και η έψηση του μείγματος στους $1100^\circ C$ συνιστούν έναν τυποποιημένο τρόπο παρασκευής της β -αλούμινας με νάτριο, η οποία αποτελεί τον πρόδρομο για την παρασκευή άλλων

τύπων β-αλούμινας με εναλλαγή ιόντος. Οι νέες μέθοδοι περιλαμβάνουν επίσης και οργανικές διεργασίες. [33-34]

3. γ-αλούμινα

Η γ-αλούμινα σχηματίζεται πριν από τον α-τύπο κατά την πύρωση του γυψίτη. Το όνομα γ-αλούμινα δίνεται για να προσδιορίσει έναν αριθμό φάσεων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια αποσύνθεσης του ζελατινώδους $\text{Al}(\text{OH})_3$ και του βοημίτη, $\text{AlO}(\text{OH})$. Κατά την πυροσυσσωμάτωση γίνεται μετατροπή φάσεων από γ σε α, σχηματίζεται μια μικροδομή που αποτελείται από α-κόκκους, μεγέθους της τάξης του μm, με ένα μεγάλο αριθμό αλληλοσυνδεδεμένων πόρων. Αυτό δείχνει ότι η πυροσυσσωμάτωση με μεγάλη ταχύτητα της λεπτής γ-αλούμινας δεν οδηγεί πάντοτε σε βελτιώσεις των προϊόντων αλούμινας με τη διαδικασία αυτή.

Ικανοποιητικά κρυσταλλωμένα δείγματα γ- Al_2O_3 μπορεί να επιτευχθούν με την προσθήκη διαλύματος NH_3 σε διάλυμα $\text{Al}(\text{NO})_3$ και ανάδευση, διήθηση του ιζήματος, έκπλυση, ξήρανση στους 80°C και θέρμανση στους 915°C για μία ώρα.

Ο μετασχηματισμός πάντως από γ σε α αλούμινα συνεχίζει να παρουσιάζει ενδιαφέρον, γιατί πολλοί έχουν την άποψη ότι το γ- Al_2O_3 είναι ένας ατελής σπινέλιος στον οποίο τα πρωτόνια παίζουν σταθεροποιητικό ρόλο, και τα ενδιάμεσα προϊόντα με πολύ κοντινές δομές εμφανίζουν την τεχνολογικά ενδιαφέρουσα αντίδραση, όπου ο καολινίτης μετατρέπεται σε μουλίτη.[35-37]

3.5 Εμπορικοί τύποι αλούμινας

ο Χυτή Αλούμινα (Smelter Grade) [43]

Χυτή ή μεταλλουργική αλούμινα είναι το όνομα που δόθηκε στο οξείδιο του αλουμινίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του μετάλλου αλουμινίου. Παλαιότερα παρασκευαζόταν από υδροξείδιο του αλουμινίου με τη χρήση περιστρεφόμενων καμίνων αλλά σήμερα παράγεται σε ειδικούς ρευστοποιητές με την επεξεργασία της διαπύρωσης.

Στη διαδικασία αυτή το υδροξείδιο του αλουμινίου τροφοδοτείται σε ένα ρεύμα ζεστού αέρα αντίθετης κατεύθυνσης που παράγεται από φλεγόμενο καύσιμο υγρό ή αέριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του νερού χημικά και έτσι λαμβάνεται η άνυδρη αλούμινα, σε εύρος θερμοκρασιών 180°C - 600°C . Περαιτέρω έκθεση του υλικού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000°C οδηγεί σε πιο σταθερές α-δομές.

ο Άνυδρη Αλούμινα (Calcined) [44]

Εάν η θερμοκρασία έκθεσης του υδροξειδίου του αλουμινίου ξεπεράσει το όριο των 1100°C , τότε περνά από όλα τα παραπάνω στάδια μετατροπών και παραγεται

α-αλούμινα, η οποία εμπορικά πραγματοποιείται σε επιμήκεις περιστροφικούς κλιβάνους. Μεταλλοποιητές (metalisers) συχνά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην αντίδραση για την μείωση της θερμοκρασίας. Οι πιο κοινοί μεταλλοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι φθοριούχα άλατα.

Η πιο βασική ουσία που μειώνει την καθαρότητα της αλούμινας είναι το οξείδιο του νατρίου. Διάφορες βαθμίδες καθαρότητας επιτυγχάνονται με διαφοροποιήσεις στο μέγεθος των κρυστάλλων, μορφολογικές και χημικές συστάσεις. Τα προϊόντα άνυδρης αλούμινας χρησιμοποιούνται ποικιλοτρόπως σε κεραμικές και πυρίμαχες εφαρμογές.

- Αλουμίνα χαμηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό νάτριο (low soda) [44]

Πολλές εφαρμογές, συγκεκριμένα στην ηλεκτρολογία/ηλεκτρονική, απαιτούν χαμηλή περιεκτικότητα ανθρακικού νατρίου στην αλούμινα. Έτσι ως low soda ορίζεται η αλούμινα με περιεκτικότητα μικρότερη από 0,1% κ. β. σε ανθρακικό νάτριο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους συμπεριλαμβανομένης της χρήσης διάφορων οξέων και χλωρίου.

- Ενεργή Αλούμινα (Reactive) [44]

Ο όρος αυτός αποδίδεται σε σχετικά υψηλής καθαρότητας και μικρού μεγέθους κρυστάλλους (<1μm) αλούμινας, η οποία πυροσυσσωματώνεται σε πλήρως πυκνό σώμα σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες από τη low ή medium soda αλούμινα. Οι κονίες αυτές μεταφέρονται σε μύλο που σπάει τα συσσωματώματα που προκύπτουν από την ξήρανση. Χρησιμοποιείται όπου χρειάζεται υψηλή μηχανική αντοχή, θερμική και χημική σταθερότητα.

- Tabular Αλούμινα [33, 45]

Αυτή είναι α-Αλούμινα η οποία είναι είτε τηγμένη και έχει υποστεί πυρασυσσωμάτωση, είτε έχει υποστεί επανακρυσταλλοποίηση, και ονομάζεται έτσι επειδή περιέχει μορφολογικά πολλά επίπεδα σχηματισμένων κρυστάλλων κορουνδίου. Παράγεται με την συμπίεση άνυδρης αλούμινας σε καλούπια και στη συνέχεια με θέρμανσή της σε θερμοκρασία 1700°C -1850° C σε αξονικούς κλιβάνους. Μετά τη θέρμανση, η χυτή αλούμινα εξάγεται από τα καλούπια και μπορεί με θραύση, κοσκίνισμα ή άλεσμα να παραχθούν διάφορα μεγέθη κόκκων.

Καθώς το υλικό έχει πυροσυσσωματωθεί χάνει σε μεγάλο βαθμό την πορώδη υφή του και αποκτά υψηλή πυκνότητα, χαμηλή διαπερατότητα, καλή χημική αδράνεια, γίνεται ιδιαίτερα δύστηκτο και έτσι είναι κατάλληλο για πυρίμαχες εφαρμογές.

- Τετηγμένη Αλούμινα (Fused) [45]

Φτιάχνεται σε φούρνους ηλεκτρικών τόξων, με το ρεύμα να διαρρέει κατακόρυφα ηλεκτρόδια άνθρακα. Η παραγόμενη θερμότητα του ηλεκτρικού τόξου λιώνει την αλούμινα. Ο φούρνος περιλαμβάνει κελί από χάλυβα το οποίο ψύχεται από νερό. Η fused αλούμινα έχει ελάχιστα πορώδη υφή, υψηλή πυκνότητα, χαμηλή διαπερατότητα και ακόμα πιο υψηλό σημείο τήξης. Σαν αποτέλεσμα αυτών των χαρακτηριστικών χρησιμοποιείται στην κατασκευή λειαντικών και πυρίμαχων.

- Υψηλής καθαρότητας Αλούμινα (High Purity) [45]

Αυτού του τύπου η αλούμινα πρέπει να έχει 99,99% καθαρότητα και κατασκευάζεται με διάφορες διαδικασίες, είτε ξεκινώντας από τη μέθοδο Bayer και στη συνέχεια με διαδοχικές διαδικασίες καθαρισμού είτε διαμέσου χλωρίωσης για την επίτευξη του απαραίτητου βαθμού καθαρότητας. Ακόμα υψηλότερες καθαρότητες παράγονται από τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, θειικού άλατος αλουμινίου-αμμωνίου ($\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$) ή από το μέταλλο αλουμίνιο. Στην πρώτη περίπτωση ο βαθμός καθαρότητας επιτυγχάνεται με διαδοχικές επανακρυσταλλώσεις. Ιδιαίτερα μεγάλος βαθμός καθαρότητας, στη δεύτερη περίπτωση, μπορεί να γίνει αντιδρώντας το μέταλλο με μια αλκοόλη και στη συνέχεια καθαρίζοντας το αλκοξείδιο του αλουμινίου με απόσταξη, υδρόλυση και θέρμανση. Εφαρμογές περιλαμβάνουν την παραγωγή συνθετικών πολύτιμων λίθων, όπως ρουμπίνια και ζαφείρια για lasers.

3.6 Εφαρμογές Αλούμινας

Όπως είναι αναμενόμενο από την ανωτέρω ανάπτυξη των ιδιοτήτων και των μορφών της αλούμινας, υπάρχει ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, σε διάφορους τομείς, όπου η χρήση της κρίνεται ενδιαφέρουσα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι από μία ετήσια παραγωγή 60εκατομμυρίων τόνων, το 90% χρησιμοποιείται για την κατασκευή του μετάλλου αλουμινίου. Από τις υπόλοιπες ποσότητες κατασκευάζονται διάφορα προϊόντα, που κατανέμονται ως εξής: πυρίμαχα υλικά (50%), στυλβωτικά (20%), πυρότουβλα και μπουζί (15%), κεραμικά με χρήση στην ηλεκτρονική (10%). Στην παρακάτω εικόνα διακρίνονται κάποια από τα πολλά προϊόντα που μπορούν να κατασκευαστούν με τη χρήση αλούμινας.



Εικόνα 4.4 Προϊόντα κατασκευασμένα από αλούμινα.

Ακολούθως αναφέρονται επιγραμματικά ορισμένες εφαρμογές της αλούμινας σε μία προσπάθεια κατηγοριοποίησης τους.

❖ Εφαρμογές σχετιζόμενες με την σκληρότητα

Η υψηλή σκληρότητα της αλούμινας και ιδιαίτερα στην κρυσταλλική της μορφή (κορούνδιο) οδήγησε σε εφαρμογές ως βοηθητικά εργαλεία κοπής μετάλλων. Συναντάται συχνά ως υλικό εξαρτημάτων αλεστικών μηχανών, όπως επίσης χρησιμοποιείται ως μέρος του μύλου του τόρνου (Milling Media) σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών ανάλογα με τηνεφαρμογή που απαιτείται.

Το οξείδιο του αλουμινίου σε μορφή κονίας χρησιμεύει σε λειαντικές εφαρμογές ως γυαλιστικό, στιλβωτικό κ.α.. Στη μορφή λεπτών σωμάτων, συνδεδεμένων με πυριτικό γυαλί, είναι η βάση για τα μπουζίτων μηχανών εσωτερικής καύσης, για πυρρότουβλα και για δοχεία τήξης μετάλλων. Λόγω της υψηλής σκληρότητας η αλούμινα εμφανίζει μεγάλη αντίσταση σε εκδορές/γδαρσίματα και γενικότερα μηχανική φθορά και διάβρωση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές όπως π.χ. εσωτερική επένδυση σε σωληνώσεις και σκεύη/δοχεία,σφράγισμα ασφαλείας σε αντλίες και στρόφιγγες, στεγανωτικούς δακτυλίους κ.α. Κεραμικά πολυκρυσταλλικής αλούμινας χρησιμοποιούνται αντί γυαλιού ως προστατευτικό επίστρωμα σελάμπες φθορισμού (fluorescent light lamps) και ηλεκτρονικές συσκευές. Λεπτό στρώμα Al_2O_3 εναποτίθεται ηλεκτροχημικά επάνω στο αλουμίνιο για να προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα απότη διάβρωση.

❖ Εφαρμογές σχετιζόμενες με την θερμική αντοχή

Η μεγάλη ελεύθερη ενέργεια (free energy) που περικλείει στη δομή της, καθιστά την αλούμιναχημικά σταθερή. Για τους λόγους αυτούς βρίσκει χρήση ως συστατικό σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας και ακραίων γενικότερα συνθηκών. Υλικά που υποβάλλονται σε τέτοιες ακραίες συνθήκες είναι οι πυρίμαχες ύλες και τα κεραμικά γενικά και πιο ειδικά οι σωλήνες σκαφιδίων των φούρνων, οι σωλήνες εργαστηριακών οργάνων και οι λαβίδες δειγμάτων, βασικά

μέρη οργάνων για θερμικές δοκιμές καθώς επίσης συχνή είναι η χρήση της και σε αισθητήρες θερμοκρασίας.

❖ Εφαρμογές σχετιζόμενες με μονωτικές- διηλεκτρικές ιδιότητες

Η υψηλή ειδική αντίσταση και διηλεκτρική αντοχή (dielectric strength) δίνουν στην αλούμιναιδιότητες εξαιρετού ηλεκτρικού μονωτή ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που οδηγείσε χρήση της αλούμινας στην ηλεκτρονική ως υπόστρωμα σε transistors, ως υλικό-υπόστρωμα διασύνδεσης και (σε εφαρμογές μικρότερων απαιτήσεων) ως αντιστάτη σε μπουζί τροχοφόρων και σανμονωτήρα υψηλώμ τάσεων [46-48].

Τέλος η υψηλή διηλεκτρική σταθερά σε συνδυασμό με τις μικρές διηλεκτρικές απώλειες,συγκεκριμένα στις υψηλές συχνότητες, οδηγούν στη χρήση της αλούμινας ως συστατικό σεμικροκυματικές συσκευές (Microwave Components), όπως π.χ. κυματοδηγούς. Χάρη στις εξαιρετικές της ιδιότητες ακόμα και για λειτουργία σε υψηλές συχνότητες χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που απαιτείται από το υλικό υψηλή ανθεκτικότητα ακόμα και σε καταστάσεις λειτουργίας στα όρια της ηλεκτρικής διάσπασης(dielectric break down) [49].

❖ Χημικές εφαρμογές

Στη χημική βιομηχανία κατασκευάζονται χημικά καθαριστικά για το νερό, όπως θειικό άλας αλουμινίου (aluminium sulphate), πολυχλωριούχο αλουμίνιο και αργλικό νάτριο, όπως επίσης και συγκεκριμένα χημικά καθαριστικά CD/DVD με καλύτερα αποτελέσματα από την ισοπροπυλική αλκοόλη.

Η αλούμινα είναι ακόμα ένα από τα πιο αποτελεσματικά προσροφητικά (adsorbents) που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ιόντων φθορίου από το νερό [50]. Μεγάλο ποσοστό επίσης χρησιμοποιείται στην παρασκευή ζεολίθων (zeolites), πηγμένης τιτανίας για επιστρώματα και επιβραδυντών πυρκαγιάς. Μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιείται στην παρασκευή φαρμάκων, οδοντόκρεμας, όπως επίσης και στην χρωματογραφία, στην οποία απαντάται σε τρεις τύπους, τους λεγόμενους Brockmann types, με διαφορετικό pH, ουδέτερο, αλκαλικό (9,5 pH) και όξινο (4,5 pH σε διάλυμα νερού). Η αλούμινα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με χρώμιο, μαγγάνιο και κοβάλτιο για τη δημιουργία ροζ χρώματος.

❖ Εφαρμογές στη Βιοϊατρική

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αλούμινα υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται στην ορθοπεδική, σε εμφυτεύματα, και πιο συγκεκριμένα σε εγχειρήσεις αντικατάστασης ισχίου. Χρησιμοποιείται ακόμα και στην οδοντιατρική, ως πρόσμιξη σε ρητίνη [51].

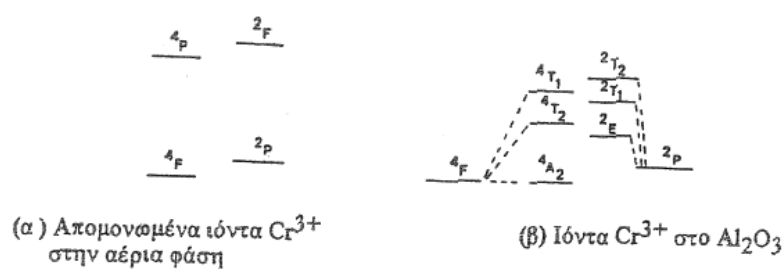
❖ Διάφορες εφαρμογές

Η αλούμινα χρησιμοποιείται ευρύτατα σε βαλλιστικές θωρακίσεις, σε μηχανισμούς ρολογιών και στα ρουμπίνια κοσμημάτων, που είναι υψηλής ποιότητας κρύσταλλοι Al_2O_3 που περιέχουν μικρή ποσότητα οξειδίου του χρωμίου με αποτέλεσμα τον κόκκινο χρωματισμό. Κατά αντιστοιχία έχουμε γαλάζιο χρώμα προσθέτοντας άτομα τιτανίου. Νιφάδες οξειδίου του αλουμινίου χρησιμοποιούνται από τις αυτοκινητοβιομηχανίες και τις βιομηχανίες καλλυντικών στις βαφές για να προκαλούν διακοσμητικά εφέ μέσω της ανάκλασης. Επίσης εμφανίζεται σε σωλήνες laser αερίου [52, 53].

❖ Ακτίνες laser (Laser τύπου Ruby) [53]

Στην παράγραφο αυτή αναφέρεται μία χρήση του Al_2O_3 που οφείλεται στην παραμόρφωση της δομής, όταν εμπεριέχονται μικρά ποσοστά ιόντων Cr^{3+} (στοιχείο μετάπτωσης). Το ενεργειακό διάγραμμα των ελεύθερων ιόντων Cr^{3+} στην αέρια φάση διαφέρει σημαντικά από αυτό των ιόντων Cr^{3+} στο Al_2O_3 . Ο εκφυλισμός αυτός οφείλεται στην παρουσία ιόντων O^{2-} .

Δεδομένου ότι είναι επιθυμητή η ενίσχυση του φωτός, χρειάζονται περισσότερα ιόντα στη διεγερμένη κατάσταση έτσι ώστε το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του προσπίπτοντος φωτός να προκαλέσει περαιτέρω εκπομπή, εκτός από την αυτόματη. Στην πραγματικότητα όμως στην διεγερμένη κατάσταση βρίσκονται λιγότερα ιόντα. Το πρόβλημα αυτό λύνεται από το ίδιο το Al_2O_3 , στη δομή του οποίου υπάρχει κάποιος μηχανισμός όπου η αλληλεπίδραση των ιόντων Cr^{3+} με το πλέγμα, μέσω των πλησιέστερων ιόντων οξυγόνου στη σφαίρα ένταξης, απορροφά ενέργεια για να γίνει η 2E κατάσταση με αναστροφή πληθυσμού.



Εικόνα 3.5 Παράσταση ενεργειακών σταθμών του Cr^{3+} (α) απομονωμένη κατάσταση, (β) Al_2O_3

Το ενεργειακό φράγμα 2E προς 4A_2 αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 694,3 nm στο κόκκινο τμήμα του φάσματος. Η πρόσπτωση ακτινοβολίας με αυτό το μήκος κύματος προάγει τη διαδικασία εξαναγκασμένης εκπομπής και τα ιόντα 2E του Cr^{3+} επιστρέφουν στην 4A_2 κατάσταση, ενισχύοντας το διεγείρον κύμα (694,3 nm). Αυτό είναι μία δράση laser (ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή

ακτινοβολίας) και συγκεκριμένα έτσι λειτουργούσε η πρώτη διάταξη laser που κατασκευάστηκε (1960).

3.7 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

Όπως έχει αναφερθεί και στο πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής στη §6.1 το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO αποτελεί ένα σύνθετο δυαδικό ημιαγωγό, με στοιχεία που ανήκουν στις II-VI ομάδες του περιοδικού πίνακα. Στην κρυσταλλική του μορφή το ZnO είναι λευκή σκόνη και έχει την τάση να διατηρεί το λευκό του χρώμα σε συνθήκες δωματίου. Εκδηλώνει αμφοτέρη δράση σε όξινο και σε βασικό περιβάλλον. Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό αλλά διαλυτό στα περισσότερα οξέα, όπως το υδροχλωρικό οξύ. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι μία πολύ σταθερή χημική ουσία και αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνου σε θερμοκρασία 1975°C. Η πλέον σταθερή του δομή είναι ο βουρτσιτής. Εξαιτίας της έλλειψης κεντρικής συμμετρίας στη δομή του εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και τον πυροηλεκτρισμό. Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί ένα σχετικά μαλακό υλικό με σκληρότητα 4,5 στην κλίμακα Mohs. Παρουσιάζει υψηλή θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και υψηλό σημείο τήξης. Επίσης, παρουσιάζει πληθώρα νανοδομών οι οποίες έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών.

Στη βιβλιογραφία συχνά αναφέρεται η παραγωγή σύνθετων υλικών με μήτρα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτικό υλικό τις διάφορες νανοδομές ZnO [54-56]. Τα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης και οξειδίου του ψευδαργύρου συνδυάζουν τις θετικές ιδιότητες και των δύο υλικών. Η εποξειδική ρητίνη προσφέρει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, μεγάλη αντοχή και εύκολη επεξεργασία. Το οξείδιο του ψευδαργύρου διαθέτει σταθερή κρυσταλλική δομή και πολύ καλές οπτικές ιδιότητες.

Η εποξειδική ρητίνη είναι ένα θερμοσκληραινόμενο πολυμερές, το οποίο απορροφά σχεδόν όλη την υπεριώδη ακτινοβολία και ως εκ τούτου υπόκειται στις αρνητικές συνέπειες της. Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να θωρακίσει τη ρητίνη έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας, γιατί αποτελεί ένα ανόργανο υλικό με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Ειδικά στην περιοχή των 300nm με 400nm η ρητίνη δεν προστατεύεται καλά. Το οξείδιο είναι ικανό, λοιπόν, να μειώσει τη διαπερατότητα της ηλιακής ακτινοβολίας τόσο στο υπεριώδες όσο και στο ορατό φως. Με την αύξηση σε περιεκτικότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου επιτυγχάνεται η μείωση της διαπερατότητας. [57] Αυτή η μείωση εξηγείται από το γεγονός πως τα δύο υλικά έχουν διαφορετικούς δείκτες διάθλασης και η συσσώρευση των νανοδομών προκαλεί μεγάλη σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο δείκτης διάθλασης για το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι μεταξύ 1,9 και 2, ενώ για την εποξειδική ρητίνη είναι μεταξύ 1,54 και 1,55. Τέλος, η σκέδαση του φωτός επιτείνεται από την τραχιά επιφάνεια των νανοσύνθετων που δημιουργείται, όσο αυξάνει το ποσοστό των νανοδομών.

Η παραπάνω μείωση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας περιγράφεται και από την εξίσωση:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left[\frac{-3V_P \chi r^3}{4\lambda^4} \left(\frac{n_P}{n_m} - 1 \right) \right] \dots \quad (3.1)$$

Όπου r η ακτίνα των σφαιρικών σωματιδίων, n_P ο δείκτης διάθλασης των σωματιδίων, n_m ο δείκτης διάθλασης της μήτρας, I η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, I_0 η ένταση του εισερχόμενου φωτός για μη απορροφητικά υλικά, V_P το κλάσμα όγκου του σωματιδίου, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, χ το μήκος της οπτικής διαδρομής

Αμέσως υποδηλώνεται ότι οι διαφορετικοί δείκτες διάθλασης συμβάλλουν στη μείωση του ρεύματος και ειδικά με την αύξηση της ακτίνας r . Επιπρόσθετα, με την προσθήκη του οξειδίου του ψευδαργύρου αυξάνεται η συγκέντρωση των ηλεκτρικών φορέων και εντείνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και αυτού. Το ενεργειακό διάκενο των νανοσύνθετων μειώνεται και μετατοπίζεται προς το ερυθρό, όπως υποδηλώνει και η παρακάτω εξίσωση

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_e^{2/3} \quad (3.2)$$

Όπου, ΔE_g η μετατόπιση του ενεργειακού διακένου των σύνθετων υλικών σε σχέση με την καθαρή ρητίνη, m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου, h η σταθερά του Planck, n_e η συγκέντρωση των ηλεκτρικών φορέων [58]

Ακόμα, τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή ως προς τη τάση διάσπασης σε σχέση με τη σκέτη ρητίνη και, επομένως, χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές εφαρμογές υψηλών ηλεκτρικών πεδίων. Αυτή η ιδιότητα οφείλεται ενδεχομένως στην παγίδευση κάποιων ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια και στην αδυναμία τους να αποδράσουν από εκεί.

Η ειδική αντίσταση της μήτρας της εποξειδικής ρητίνης δεν επηρεάζεται από την προσθήκη νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου εξαιτίας της λειτουργίας της διεπιφάνειας. Η διεπιφάνεια φροντίζει να κρατά ενωμένη τη μήτρα με την ενίσχυση και δεν επιτρέπει τη διέλευση κρίσιμων ρευμάτων που θέτουν σε κίνδυνο τη συνοχή του υλικού. Παράλληλα, οι διάφορες νανοδομές εισάγουν ακαθαρσίες στα σύνθετα υλικά, οι οποίες συντελούν στον περιορισμό της εκδήλωσης εσωτερικών ρευμάτων. [55]

Κεφάλαιο 4^ο : Διηλεκτρικά Μεγέθη και Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός των Υλικών

4.1 Εισαγωγή στα διηλεκτρικά υλικά

4.1.1 Εισαγωγή

Ο όρος «διηλεκτρικό» (dielectric) οφείλεται στον Άγγλο επιστήμονα William Whewell (1794- 1896). Ο Whewell χρησιμοποίησε ως πρώτο συνθετικό το ελληνικό πρόθεμα "δια" που υποδηλώνει ότι το ηλεκτρικό πεδίο διαπερνά το υλικό [59]. Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο (Η.Π.) μπορεί να διατηρηθεί με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές απώλειες ισχύος μέσα σε ένα υλικό, τότε αυτό χαρακτηρίζεται ως διηλεκτρικό ή ηλεκτρικός μονωτής. Στην πραγματικότητα το διηλεκτρικό δεν είναι ιδανικός μονωτής, αφού, κάποιος αριθμός ηλεκτρικών φορτίων στο εσωτερικό του προσανατολίζεται με τη διεύθυνση του πεδίου. Εξαιτίας των διαδικασιών μεταβολής πολικότητας του υλικού, μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται ως θερμότητα. Διηλεκτρικό υλικό είναι επομένως το υλικό εκείνο που έχει την ικανότητα να αποθηκεύει ενέργεια κατά την επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Τα διηλεκτρικά υλικά αυτά κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Τα *πολικά διηλεκτρικά*, τα μόρια των οποίων έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, διότι τα «κέντρα βάρους» της κατανομής των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολικών μορίων είναι το H₂O, το HCl και το CO.
- Τα *μη πολικά διηλεκτρικά*, τα μόρια των οποίων δεν εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή, διότι τα «κέντρα βάρους» των θετικών και αρνητικών φορτίων συμπίπτουν. Σε αυτήν την περίπτωση τα μόρια είναι συμμετρικά διευθετημένα στο χώρο και παρουσιάζουν γεωμετρικό κέντρο συμμετρίας. Τα μόρια αυτά ονομάζονται μη πολικά. Παράδειγμα μη πολικού μορίου είναι το μόριο του SF₆, το μόριο του CH₄ καθώς και τα μόρια όλων των διατομικών αερίων [1].

Ένα στερεό ή υγρό διηλεκτρικό υλικό λέγεται μονωτικό όταν οι ιδιότητές του είναι τέτοιες ώστε να μπορεί να χρησιμεύσει για την ηλεκτρική μόνωση μεταξύ των αγωγών ή/και μεταξύ των αγωγών και του εδάφους σε ηλεκτρικές εγκαταστάσεις. Συγκεκριμένα η σχετική διηλεκτρική σταθερά ενός μονωτικού πρέπει να είναι αρκετά μικρή (έως περίπου 10), ενώ για ένα διηλεκτρικό γενικά μπορεί να πάρει και αρκετά μεγαλύτερη τιμή. Επίσης ένα μονωτικό οφείλει να έχει εξαιρετικά χαμηλή αγωγιμότητα, τόσο σε συνεχές όσο και σε εναλλασσόμενο πεδίο.

Οι λέξεις διηλεκτρικό και μονωτικό χρησιμοποιούνται συχνά ως περίπου συνώνυμες, όμως με την πρώτη δίδεται έμφαση στις ιδιότητες του υλικού από φυσική άποψη, ενώ με τη δεύτερη στη χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές [27].

4.1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη

4.1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων

Η ηλεκτρική δύναμη μεταξύ των φορτίων του υλικού δίνεται ως γνωστόν από τον ακόλουθο τύπο:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2} \quad (4.1)$$

όπου $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m διηλεκτρική σταθερά του κενού και. Αν παρεμβάλλεται υλικό μεταξύ των φορτίων η δύναμη μεταξύ των φορτίων μειώνεται και τότε ισχύει:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2} \quad (4.2)$$

όπου ε : απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα που δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (4.3)$$

όπου ε_r είναι αδιάστατο μέγεθος που λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από τη μονάδα και ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά ή σχετική επιτρεπτότητα.

Αντίστοιχα, η χωρητικότητα ενός κενού πυκνωτή αποτελούμενου από δύο παράλληλες πλάκες εμβαδού A που βρίσκονται σε απόσταση d , δίνεται από τη σχέση:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad (4.4)$$

Όταν εφαρμόζεται μια σταθερή τάση κατά μήκος των παραλλήλων πλακών-οπισμών ενός πυκνωτή, με διηλεκτρικό ανάμεσα τους, τότε αποθηκεύεται περισσότερη ενέργεια σε σύγκριση με την περίπτωση που δεν υπάρχει το υλικό μεταξύ των πλακών. Αυτό σημαίνει ότι το διηλεκτρικό αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας στον πυκνωτή, εξουδετερώνοντας κάποια από τα φορτία των ηλεκτροδίων που θα συνέβαλλαν στη διαμόρφωση της συνολικής πεδιακής έντασης (άρα και διαφοράς δυναμικού) μεταξύ των οπισμών. Η μετρούμενη χωρητικότητα κατά την παρουσία διηλεκτρικού εξαρτάται από τα ηλεκτρικά φορτία του υλικού και σχετίζεται με τη διηλεκτρική του σταθερά. Ισχύει ο τύπος:

$$C = \varepsilon_r \cdot C_0 \Rightarrow \varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (4.5)$$

όπου C , C_0 είναι οι χωρητικότητες με παρουσία διηλεκτρικού και του κενού αντίστοιχα και ε_r είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού. Στην πράξη οι μετρήσεις της «χωρητικότητας κενού» γίνονται σχεδόν πάντοτε στον αέρα υπό ατμοσφαιρική πίεση, όπου η διηλεκτρική σταθερά είναι ελαφρώς υψηλότερη [27].

Η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το πεδίο μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή λόγω της ύπαρξης ενός πεδίου πόλωσης αντίθετης φοράς στο εσωτερικό του υλικού. Τότε η σχέση γίνεται:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{d} = \varepsilon_r \cdot C_0 \quad (4.6)$$

4.1.2.2 Σχετική μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (ε_r^*)

Το μέγεθος αυτό περιγράφει την αλληλεπίδραση των υλικών με το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο (Η.Π.). Είναι ίση με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού διαιρεμένη με τη διηλεκτρική σταθερά του κενού (ε_0), άρα ισχύει:

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \right) - j \cdot \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \right) = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r'' \quad (4.7)$$

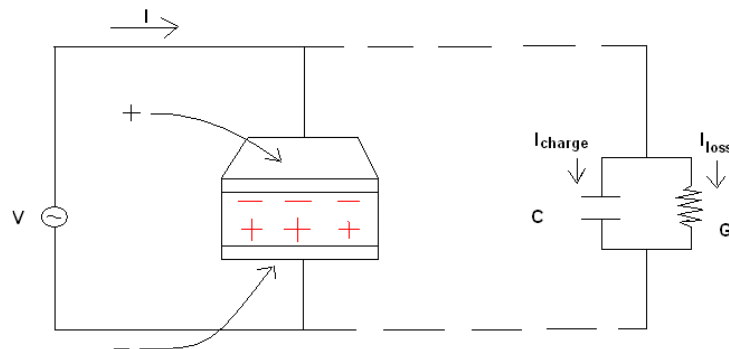
Το ε_r' αποτελεί το πόση ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στο υλικό από το επιβαλλόμενο Η.Π. και λέγεται σχετική διηλεκτρική σταθερά. Για το κενό είναι $\varepsilon_r' = 1$, ενώ για τα αέρια μονωτικά υλικά είναι $\varepsilon_r' \approx 1$. Όμως για τα περισσότερα υγρά και στερεά μονωτικά είναι: $1 \leq \varepsilon_r' \leq 10$. Για τους μονοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς ισχύει $10 \leq \varepsilon_r' \leq 20$, ενώ για τα μέταλλα το ε_r' τείνει στο άπειρο.

Το ε_r'' εκφράζει τις απώλειες του υλικού και αποτελεί ένδειξη για το πόσο χαλαρό αναμένεται ότι θα αποδειχθεί το υλικό ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο Η.Π. Ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως χαλαρό σε μια συχνότητα όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός πόλωσης του υλικού είναι ικανός να ακολουθεί τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Το ε_r'' είναι ποσότητα πάντα θετική και πρακτικά πολύ μικρότερη του ε_r' . Το ε_r'' λαμβάνει υπ' όψιν του τους μηχανισμούς των διηλεκτρικών απωλειών και κατ' επέκταση της αγωγιμότητας όγκου των υλικών.

Το ϵ_r^* συναντάται επίσης με το συμβολισμό $\kappa^* = \kappa' - j\kappa''$. Το πραγματικό μέρος $\kappa' = \epsilon_r'$ ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά ή πιο απλά τη διηλεκτρική σταθερά όπως και θα αναφέρεται και στα επόμενα κεφάλαια, ενώ επίσης ισχύει $\kappa'' = \epsilon_r''$.

4.1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς – Παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Όταν εφαρμοστεί εναλλασσόμενη τάση σε πυκνωτή που περιέχει διηλεκτρικό, το συνολικά μετρούμενο ρεύμα θα προέρχεται από το ρεύμα φόρτισης (I_{charge}) που διαρρέει τον πυκνωτή και σχετίζεται με τη χωρητικότητα της εξεταζόμενης δομής και το ρεύμα απωλειών (I_{loss}), το οποίο με τη σειρά του σχετίζεται με την αντίσταση όγκου του υλικού. Οι απώλειες μοντελοποιούνται ως μια εξαιρετικά χαμηλή αγωγιμότητα (G) που συνδέεται παράλληλα με τον ιδανικό πυκνωτή. Έτσι προκύπτει το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας-αγωγιμότητας (C-G):



Σχήμα 4.1: Ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας παράλληλα με αγωγιμότητα

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο μέσα από τον πυκνωτή (I_{charge}) και μέσα από την αντίσταση απωλειών (I_{loss}) είναι:

$$I = I_{charge} + I_{loss} = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C + G) = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r' + G) \Rightarrow \quad (4.8)$$

$$I = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r' + \omega \cdot C_o \cdot \epsilon_r'') = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_o \cdot (\epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'') = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_o) \cdot \epsilon_r^*$$

(4.9)

$$G = \omega \cdot C_o \cdot \varepsilon_r'' \Leftrightarrow \varepsilon_r'' = \frac{G}{\omega \cdot C_o}$$

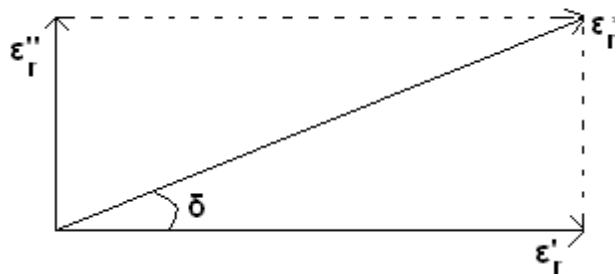
(4.10)

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$$

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ε_r^* αποτελείται από το πραγματικό μέρος (ε_r'), όπου αποδίδεται η αποθήκευση των ηλεκτρικών φορτίων στον ιδανικό πυκνωτή και το φανταστικό (ε_r''), όπου αποδίδονται οι απώλειες των ηλεκτρικών φορτίων μέσα από την αγωγιμότητα όγκου (G) του εξεταζόμενου συστήματος μόνωσης.

4.1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών

Όταν η σχετική μιγαδική διηλεκτρική σταθερά, ε_r^* σχεδιασθεί σε διανυσματική μορφή, τότε η πραγματική συνιστώσα ε_r' και η φανταστική συνιστώσα ε_r'' για το εξεταζόμενο ισοδύναμο κύκλωμα πρέπει να εμφανίζουν διαφορά φάσης 90° . Το διανυσματικό άθροισμα ε_r^* σχηματίζει γωνία δ με τον πραγματικό άξονα ε_r' .

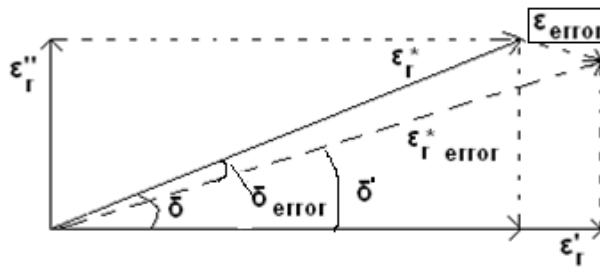


Σχήμα 4.2: Διανυσματικό διάγραμμα της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

Τα αναμενόμενα επίπεδα χαλάρωσης για κάθε υλικό προκύπτουν από την αναλογία εκλυόμενης προς αποθηκευόμενη ενέργεια στο χρόνο μιας περιόδου. Ανά κύκλο συχότητας ισχύει:

$$\tan \delta = \frac{I_{loss}}{I_{charge}} = \frac{k''}{k'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (4.11)$$

Για τα ισχυρά μονωτικά υλικά, το διάνυσμα ε_r^* προσεγγίζει αυτό του ε_r' , ενώ η $\tan \delta$ τείνει στο μηδέν. Έτσι, όταν το μέτρο του διανυσματικού σφάλματος ε_{error} της μετρητικής διάταξης γίνει μεγαλύτερο του μέτρου του ε_r'' του μετρούμενου υλικού, η συνολικά μετρούμενη γωνία $\delta' = \delta - \varepsilon_{error}$ μπορεί να εμφανισθεί και ως αρνητική.



Σχήμα 4.3: Διανυσματικό διάγραμμα μέτρησης της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς λαμβάνοντας υπόψη το διάνυσμα σφάλματος.

Επειδή το I_{loss} τείνει στο μηδέν πρέπει η γεωμετρία του συστήματος ηλεκτροδίων μέτρησης να είναι τέτοια ώστε να ενισχύει το σήμα του I_{loss} , προκειμένου να μπορεί να καταγραφεί το εκάστοτε ρεύμα απωλειών I_{loss} από μιας υψηλής ακρίβειας γέφυρα LCR σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με την αύξηση του εμβαδού των οπλισμών, είτε με επιλογή των κατάλληλων υλικών για την κατασκευή του κελιού μετρήσεων.

4.2 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών

Οι κύριες ιδιότητες των ηλεκτρομονωτικών υλικών αναλύονται στις ενότητες που ακολουθούν:

4.2.1 *Ηλεκτρικές*: ειδική αντίσταση όγκου (σ) και επιφανείας (σ_e). Τα δύο αυτά είδη αγωγιμότητας εμφανίζονται στα στερεά μονωτικά σώματα και ισχύει ότι $\sigma \ll \sigma_e$. Η ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_e) επηρεάζεται σημαντικά από την υγρασία του περιβάλλοντος και την επιφανειακή ρύπανση του σώματος. Είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του ρεύματος ερπυσμού, ποσότητας σχετικά ασταθούς. Η κατανομή όμως της πυκνότητας αυτού του ρεύματος δεν είναι ομοιόμορφη, διότι οι ηλεκτρικοί φορείς (ηλεκτρόνια-ιόντα) ακολουθούν κατά προτίμηση ορισμένους αγωγίμους δρόμους διαρροής στην επιφάνεια, θέσεις ανομοιογένειας ή ρωγμές του σώματος. Η ειδική αντίσταση όγκου είναι μεγάλη για τους μονωτές και μικρή για τα διηλεκτρικά.

Στο συνεχές πεδίο έχει σημασία να είναι μικρή η τιμή των μεγεθών σ και σ_e , ενώ για εναλλασσόμενο πεδίο χρησιμοποιούνται υλικά με μικρό ϵ_r και $\tan\delta$ στις συχνότητες λειτουργίας που ενδιαφέρουν άμεσα. Η διηλεκτρική αντοχή ισούται με τη μέγιστη πεδιακή ένταση ($E_{\delta, \text{max}}$) η οποία μπορεί να εφαρμοστεί στο υλικό χωρίς αυτό να χάσει τις μονωτικές του ιδιότητες. Το μέγεθος αυτό έχει βαρύτητα στην επιλογή υλικών για εφαρμογές σε διατάξεις υψηλών τάσεων

4.2.2 *Διηλεκτρικές*: μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (ϵ_r^*), που περιλαμβάνει τη διηλεκτρική σταθερά (k') και τις ηλεκτρικές απώλειες του υλικού ανάλογα με των οποίων εκφράζονται μέσω της $\tan\delta$. Τα μεγέθη αυτά μεταβάλλονται με τη

συχνότητα οπότε η μελέτη τους πρέπει να επικεντρώνεται στην περιοχή συχνοτήτων που ενδιαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή.

Οι τιμές των ανωτέρω μεγεθών δεν είναι σταθερές για κάθε υλικό και μεταβάλλονται ανάλογα με τη συχνότητα, τη θερμοκρασία, την κατεύθυνση του υλικού, το μείγμα των συστατικών την ομοιομορφία, την πίεση λειτουργίας και την όλη δομή του υλικού. Για παράδειγμα η διηλεκτρική σταθερά ενός μείγματος-σύνθετου υλικού, εξαρτάται από την αναλογία και το μέγεθος των συστατικών του. Τέλος, ορισμένα υλικά δίνουν διαφορετικές τιμές διηλεκτρικών ιδιοτήτων όταν μετρώνται σε διαφορετικές κατευθύνσεις (ανισοτροπικά υλικά).

Άλλες ιδιότητες των μονωτικών υλικών που αποκτούν μεγάλη σημασία σε ειδικότερες εφαρμογές είναι: η θερμική αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή, η χημική σταθερότητα, η υγροσκοπικότητα, η αντοχή στις ακτινοβολίες, η πυκνότητα, το ιξώδες στα υγρά μονωτικά, η αντοχή στη θέρμανση, η αντοχή σε βιολογικές επιδράσεις από έντομα και μικροοργανισμούς. Πολλές από τις ανωτέρω ιδιότητες των μονωτικών υλικών δεν έχουν σταθερές τιμές, αλλά είναι συνάρτηση και άλλων παραγόντων, όπως η συχνότητα του πεδίου, η θερμοκρασία, ο χρόνος και η υγρασία του σώματος.

Τα μεγέθη ϵ_r και $\tan\delta$ μεταβάλλονται σημαντικά με τη συχνότητα. Η υγρασία επηρεάζει προς το χειρότερο τις ιδιότητες των μονωτικών υλικών, πράγμα που φαίνεται μέσα από την υγροσκοπικότητα που είναι η τάση των υλικών να απορροφούν υγρασία από το περιβάλλον. Η θερμική αγωγιμότητα ορίζεται ως η δυνατότητα απαγωγής της θερμότητας που παράγεται στο υλικό λόγω των ηλεκτρικών απωλειών. Για τα περισσότερα μονωτικά υλικά η ειδική θερμική αγωγιμότητα είναι σχεδόν σταθερή για θερμοκρασίες από 20-100° C.

Στις ηλεκτρικές μονώσεις υψηλών τάσεων σημαντικότερη είναι η μεγάλη διηλεκτρική αντοχή για την αποφυγή της ηλεκτρικής διάσπασης. Στους πυκνωτές επιδιώκεται η χρησιμοποίηση διηλεκτρικού από κατάλληλο μονωτικό υλικό, ώστε να αποκτούν μεγάλη σχετική διηλεκτρική σταθερά και κατ'επέκταση χωρητικότητα προκειμένου να εξασφαλίζεται η αποθήκευση μεγάλου φορτίου στους οπλισμούς τους. Έτσι, εκτός από μεγάλη διηλεκτρική αντοχή, το διηλεκτρικό υλικό πρέπει να έχει και μεγάλη τιμή ϵ_r , καθώς και τη δυνατότητα μορφοποίησης σε λεπτά πάχη.

Επίσης για την αποφυγή μεγάλων απωλειών στα συνεχή ρεύματα ή στις χαμηλές συχνότητες, είναι ανάγκη το διηλεκτρικό υλικό να έχει μεγάλη ειδική αντίσταση. Για τον ίδιο λόγο, στις υψίσυχνες εφαρμογές το υλικό πρέπει να έχει μικρή διηλεκτρική σταθερά (ϵ_r).

4.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά

Όταν τα μονωτικά υλικά βρίσκονται υπό την επίδραση Η.Π. απορροφούν έστω και λίγη ενέργεια από το πεδίο, άρα υπάρχει μια ανεπιθύμητη απώλεια ενέργειας, η οποία μετατρέπεται κυρίως σε θερμότητα. Σε περίπτωση που δεν αποβάλλεται η θερμότητα αυτή από το υλικό προς το περιβάλλον με ταχύ ρυθμό, προκαλείται αύξηση

της θερμοκρασίας των υλικών με αποτέλεσμα την κακή λειτουργία, την εκδήλωση πιθανών βλαβών ή και την πρόωρη καταστροφή των ηλεκτροτεχνικών διατάξεων που τα εμπεριέχουν. Πιο συγκεκριμένα, κάτω από συνεχή τάση, η απορρόφηση ενέργειας οφείλεται στη δημιουργία ρεύματος διαρροής στο μονωτικό σώμα, οπότε η θέρμανση οφείλεται στο φαινόμενο Joule. Στα εναλλασσόμενα πεδία εμφανίζεται μία επιπλέον απορρόφηση ενέργειας και θέρμανση του σώματος που προκαλείται από τις περιοδικές πολώσεις και από πολώσεις του, σύμφωνα με τους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς πόλωσης.

Η απώλεια ενέργειας ανά περίοδο και ανά μονάδα όγκου παρέχεται από μια σχέση της μορφής:

$$W = \pi \cdot E_m^2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot \tan \delta \quad (4.12)$$

Όπου E_m : η μέγιστη τιμή πεδιακής έντασης του Η.Π. και $\tan\delta$: η εφαπτομένη απωλειών ή συντελεστής απορρόφησης ή διηλεκτρικές απώλειες.

Η εφαπτομένη απωλειών εκφράζει τη συμπεριφορά του υλικού για δεδομένες συνθήκες συχνότητας πεδίου, θερμοκρασίας και συνδέεται με τη πολοσιμότητα του μέσου. Η γωνία δ δείχνει τη χρονική προπορεία με την οποία το διηλεκτρικό υλικό παρακολουθεί τη μεταβολή του πεδίου σε ένα πυκνωτή, εν συγκρίσει με τη λειτουργία του πυκνωτή εάν είχε διηλεκτρικό το κενό. Συγκεκριμένα σε ένα πυκνωτή που το διηλεκτρικό μέσο είναι ένα μονωτικό υλικό, η τιμή της εφαπτομένης απωλειών ισούται με το λόγο της ενέργειας που απορροφάται από το πεδίο (κυρίως με τη μορφή θερμότητας) προς την ενέργεια που αποθηκεύεται και ανακτάται από τους οπλισμούς του πυκνωτή σε κάθε περίοδο.

4.3.1 Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί – μηχανισμοί πόλωσης

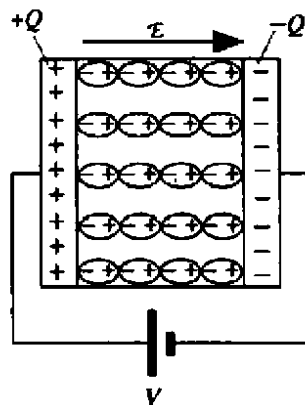
Σε χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα ενδέχεται να υπάρχει ταυτόχρονη εκδήλωση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα διαδίδεται στον ελεύθερο χώρο με ταχύτητα: $c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$, διαθέτει ενεργειακό περιεχόμενο σε ευρύ φάσμα μηκών κύματος ($\lambda = c/f$).

Πολλά από τα θέματα που αναφέρονται στη διάδοση κύματος, συνδέονται με τη διηλεκτρική σταθερά των υλικών. Για παράδειγμα κατά την μετάβαση ενός κύματος με ταχύτητα c_1 και μήκος κύματος λ_1 από τον ελεύθερο χώρο 1 στο εσωτερικό ενός υλικού 2, παρουσιάζεται μια μεταβολή της μιγαδικής αντίστασης στην επιφάνεια, οπότε μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο διαθλάται και μεταδίδεται μέσα στο υλικό. Στο εσωτερικό του υλικού η ταχύτητα και το μήκος κύματος c_2, λ_2 αντίστοιχα μειώνονται και ισχύει για τον δείκτη διάθλασης [60]:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \Leftrightarrow \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\epsilon_r} \quad (4.13)$$

Σε ένα χαλαρό υλικό αναμένεται κατά την εισαγωγή του να υπάρχει απώλεια ενέργειας, ενώ κατά τη μεταφορά του κύματος στο εσωτερικό υπάρχει απόσβεση της έντασης του κύματος.

Η απόσβεση της έντασης του κύματος στο εσωτερικό του υλικού συνδέεται με το γεγονός, ότι ένα υλικό μπορεί να αναπτύξει αρκετούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς που αναμένεται να συμβάλλουν στη διαμόρφωση της διηλεκτρικής του σταθεράς. Τα διηλεκτρικά υλικά εμφανίζουν μια χωρική κατανομή ηλεκτρικών φορτίων, που μπορεί να τροποποιηθεί κατά την επιβολή εξωτερικού Η.Π. Τα φορτία αυτά πολώνονται για να αντισταθμίσουν το Η.Π., δηλαδή τα θετικά και αρνητικά φορτία προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Το συνολικό φορτίο παραμένει σταθερό (Σχήμα 4.4). Συμπερασματικά, η διηλεκτρική πόλωση είναι αποτέλεσμα της σχετικής μετατόπισης θετικών και αρνητικών φορτίων σε ένα υλικό. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το Η.Π. δεν είναι ικανό να αναγκάσει τα φορτία να ξεφύγουν από τα αρχικά άτομα ή και από το υλικό, κάτι που θα προκαλούσε ηλεκτρική αγωγιμότητα



Σχήμα 4.4: Η πολιοσιμότητα του διηλεκτρικού όταν εφαρμόζεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

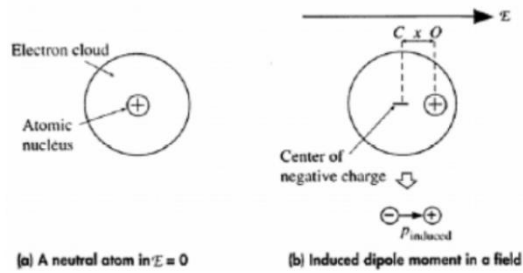
Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

- Η *ηλεκτρονική (ατομική) πόλωση* επιδρά σε κάθε άτομο ή μόριο δεδομένου ότι τα κέντρα μάζας του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει τα άτομα θα μετατοπιστούν από το Η.Π. σχηματίζοντας δίπολα (σχήμα 4.5α). Αυτή η επίδραση είναι εξαιρετικά γρήγορη, μπορεί να παρατηρηθεί μέχρι τις οπτικές συχνότητες ($10^{15} - 10^{16}$ Hz) και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.
- Η *ιοντική πόλωση* αναφέρεται σε υλικά τα μόρια των οποίων διαμορφώνουν ιόντα που δε διαχωρίζονται από ασθενή Η.Π. ή χαμηλές θερμοκρασίες

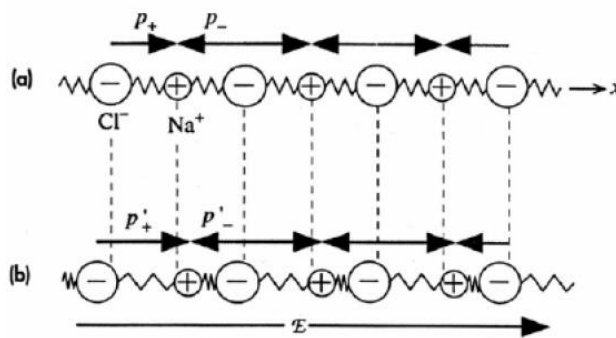
(ιοντικές ενώσεις). Εκτός από την ηλεκτρονική πόλωση που προκαλείται σε τέτοια μόρια από ένα Η.Π., εμφανίζονται επίσης και ελαστικές μετατοπίσεις των ιόντων δημιουργώντας επιπλέον δίπολα (σχήμα 4.5β). Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες ($10^{12} - 10^{13}$ Hz) και είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

- Η *διπολική πόλωση (πόλωση προσανατολισμού)* αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, με τους προσανατολισμούς στατιστικά ομοιόμορφα κατανομημένους, λόγω της δράσης της θερμικής ενέργειας. Έτσι χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου η συνολική πόλωση είναι μηδέν. Όμως κάτω από την επιρροή του Η.Π., τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση της διπολικής ροπής P με την ένταση E του Η.Π (σχήμα 4.5γ). Είναι αρκετά γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να ακολουθήσει σε συχνότητες της τάξης των $10^{11} - 10^{12}$ Hz. Ο μηχανισμός αυτός επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τείνει να αυξάνεται η θερμοκρασία εξασθενεί.
- Η *διεπιφανειακή πόλωση* παρατηρείται κυρίως σε μονωτικά υλικά που αποτελούνται από διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά όπως το χαρτί (κυτταρίνη) εμβαπτισμένο σε έλαιο. Ο κακός συνδυασμός διαφορετικών διηλεκτρικών υλικών προκαλεί, υπό την επίδραση ενός Η.Π., απόθεση κινούμενων θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, διαμορφώνοντας έτσι κάποια είδη δίπολων (σχήμα 4.5δ). Το φαινόμενο αυτό είναι αργό και γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων ισχύος (μέχρι 1kHz). Η μεταφορά φορτίων από στάθμη σε στάθμη μπορεί επίσης να βοηθήσει στη δημιουργία πόλωσης. Είναι μια διαδικασία αργή, έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και συναντάται συνήθως στις εφαρμογές ισχύος των μονωτικών υλικών.

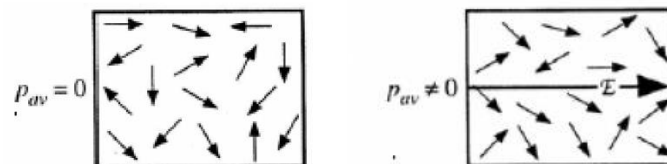
α)



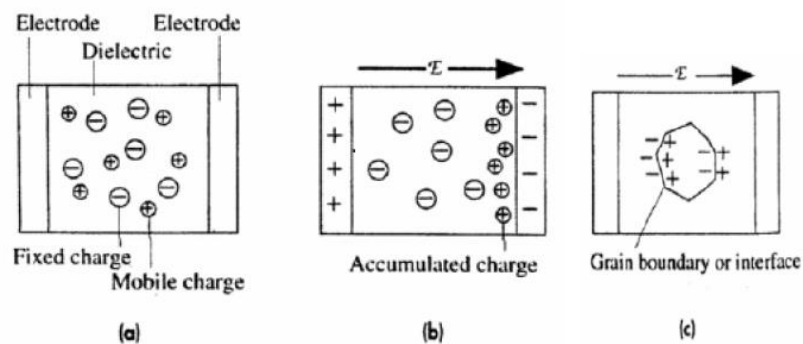
β)



γ)



δ)



Σχήμα 4.5: Μηχανισμοί πόλωσης (α): ηλεκτρονική, (β): ιοντική, (γ): διπολική ή προσανατολισμού, και (δ): διεπιφανειακή πόλωση [34].

Κάθε ένας από τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς πόλωσης συνδέεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς

σε δεδομένη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (σταδιακή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της συχνότητας). Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι αργότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης εξαλείφονται, αφήνοντας μόνο τους ταχύτερους να συμβάλλουν στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας. Ο συντελεστής απωλειών ($\tan\delta$) επαυξάνεται σε κάθε κρίσιμη συχνότητα.

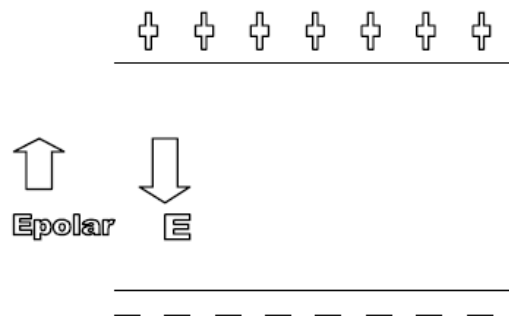
Τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως συνδέονται με την ηλεκτρονική ή ατομική πόλωση. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αναπτύσσονται κατά την πόλωση προσανατολισμού και τη διεπιφανειακή πόλωση και συνδέονται με τη μετατόπιση ιόντων, δίπολων ή και χωρικών φορτίων στον όγκο του υλικού [60].

4.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις

4.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό

Η χωρητικότητα χωρητικότητα ζεύγους παράλληλων φορτισμένων πλακών είναι αντιστρόφως ανάλογη του Η.Π. μεταξύ των πλακών ($Q=C \cdot V$) και η παρουσία διηλεκτρικού υλικού μεταξύ των πλακών μειώνει το ενεργό Η.Π. (Effective) που ασκείται στο υλικό. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην ενέργεια που απαιτείται για την πόλωση των πλακών. Επίσης ξέρουμε ότι το διηλεκτρικό χαρακτηρίζεται από τη σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r και η χωρητικότητα πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα αυτό. Όταν το διηλεκτρικό τοποθετείται ανάμεσα σε φορτισμένες πλάκες (Σχήμα 1.6), η πόλωση του μέσου παράγει ένα Η.Π. αντίθετης φοράς προς το Η.Π. που δημιουργούν τα φορτία των πλακών. Η διηλεκτρική σταθερά ϵ_r ορίζεται για να δείξει το ποσό της μείωσης του ενεργού Η.Π. (effective).

Γενικά ισχύει:



Σχήμα 4.6: Παράλληλες φορτισμένες πλάκες

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_r \cdot \epsilon_o} = \frac{V}{d} \quad (4.16)$$

$$E_{effective} = E - E_{polarization} = \frac{\sigma}{\epsilon_r \cdot \epsilon_o} \quad (4.17)$$

όπου σ : η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου.

Στα διηλεκτρικά υλικά υπάρχουν δύο είδη απωλειών:

- Ωμικές απώλειες: Υπάρχει διαφορά μεταξύ αντίστασης όγκου (R_v) και επιφανειακής αντίστασης (R_s). Η συνολική αντίσταση είναι:

$$R_{total} = \frac{R_v \cdot R_s}{R_v + R_s} \quad (4.18)$$

Οι ωμικές απώλειες γίνονται αισθητές με την αύξηση της θερμοκρασίας του μονωτήρα, οπότε η μεταβολή του ρεύματος διαρροής είναι συχνά αξιοσημείωτη.

- Διηλεκτρικές απώλειες: Είναι το αποτέλεσμα αλλαγής της πολικότητας των στοιχειωδών τμημάτων του διηλεκτρικού που οφείλεται στην αλλαγή της φοράς του πεδίου σε κάθε περίοδο. Η αλλαγή αυτή προκαλεί ταλαντώσεις δίπολων που παράγουν θερμότητα λόγω τριβής, άρα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται σε θερμότητα. Το ποσό των απωλειών W είναι:

$$W = V_{rms}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C \cdot \tan \delta \quad (4.19)$$

όπου $\tan \delta$ είναι ένα μέτρο των διηλεκτρικών απωλειών, εξαρτώμενο από τη συχνότητα.

Τα διανύσματα της μακροσκοπικής πόλωσης P και της έντασης E του Η.Π. έχουν την ίδια κατεύθυνση και συνδέονται με τη σχέση:

$$P = \chi \cdot \epsilon_o \cdot E \quad (4.20)$$

όπου χ : η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού. Το χ απεικονίζει όλα τα είδη πόλωσης και είναι καθαρός αριθμός, ενώ για το κενό ισούται με το μηδέν. Το $\epsilon_o = 8.854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm, είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, αριθμός που συνδέει τις μονάδες ηλεκτρικού πεδίου (V/m) με τις μονάδες της ηλεκτρικής μετατόπισης.

Όλες οι διαδικασίες πόλωσης ελαττώνουν τα ηλεκτρικά φορτία στα ηλεκτρόδια, μόλις εφαρμοστεί μια τάση. Από την παραπάνω εξίσωση (4.27) προκύπτει πως η πόλωση P θα αλλάξει ή θα εξαφανιστεί αν το ηλεκτρικό πεδίο αλλάξει ή μηδενιστεί αντίστοιχα. Σε οποιοδήποτε διηλεκτρικό ($\chi > 0$) μια οποιαδήποτε μείωση του E θα οδηγήσει σε σταδιακή αποπόλωση ή χαλάρωση (μείωση της

πόλωσης). Με αυτό τον τρόπο, οι διηλεκτρικές ιδιότητες γίνονται δυναμικές ποσότητες, που μπορούν να ποσοτικοποιηθούν στο πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι διηλεκτρικές ποσότητες εξαρτώνται λίγο ως πολύ από τη θερμοκρασία και γι' αυτό είναι ανάγκη να λαμβάνεται υπόψη σε οποιαδήποτε σύγκριση ή μέτρηση αυτών των ποσοτήτων.

4.5 Διηλεκτρικά υλικά υψηλού τεχνολογικού ενδιαφέροντος

4.5.1 Υλικά low-κ, low-loss

Ως υλικά low-κ χαρακτηρίζονται τα υλικά που έχουν διηλεκτρική σταθερά χαμηλότερη από αυτήν του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), δηλαδή μικρότερη του 3,9 σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη δυνατή τιμή της εφαπτομένης απωλειών. Η σύγκριση αυτή γίνεται γιατί τα low-κ έρχονται να αντικαταστήσουν το διοξείδιο του πυριτίου σε μερικές από τις εφαρμογές του, καθώς η μικρότερη διηλεκτρική σταθερά βελτιώνει κάποιες ιδιότητες. Η χρήση τους οδηγεί στη μείωση των χωρητικοτήτων των γραμμών αλλά έχει και ευεργετική επίδραση στην κατανάλωση ισχύος [60].

Οι εφαρμογές των low-κ υλικών εντοπίζονται στους παρακάτω τομείς:

- ✓ Στη μικροηλεκτρονική, χρησιμοποιούνται στα ολοκληρωμένα κυκλώματα (integrated circuits IC's) αντικαθιστώντας το SiO_2 , για να μονώσουν τους αγωγούς μεταξύ τους στις μικρότερες δυνατές αποστάσεις χωρίς τη δημιουργία αλληλεπιδράσεων (crosstalk). Έχουν συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της κλίμακας ολοκλήρωσης των κυκλωμάτων, μειώνοντας παράλληλα τις απώλειες λειτουργίας μεταξύ των πολυστρωματικών αγωγίμων συνδέσεων. Λειτουργούν ακόμα και ως φράγματα μεταξύ των μεταλλικών αγωγών εμποδίζοντας τη φθορά τους.
- ✓ Στους σύγχρονους ανιχνευτές υποατομικών σωματιδίων, συμβάλλουν στην αύξηση της διακριτικής ικανότητας των ανιχνευτών τύπου wire chambers, που είναι και οι πιο διαδεδομένοι στους μεγάλους σύγχρονους επιταχυντές.

4.5.2 Υλικά high-κ, low-loss

Ο όρος high-κ διηλεκτρικά αναφέρεται στην ομάδα ημιαγωγίμων υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά κ' σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 με $\kappa'=3,9$, σε συνδυασμό με όσο το δυνατό χαμηλότερη τιμή εφαπτομένης απωλειών $\tan\delta$. Το ζητούμενο είναι η κατασκευή υλικών με αυξημένη τιμή σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς, διατηρώντας παράλληλα τις απώλειες σε χαμηλά επίπεδα. Τα υλικά αυτά

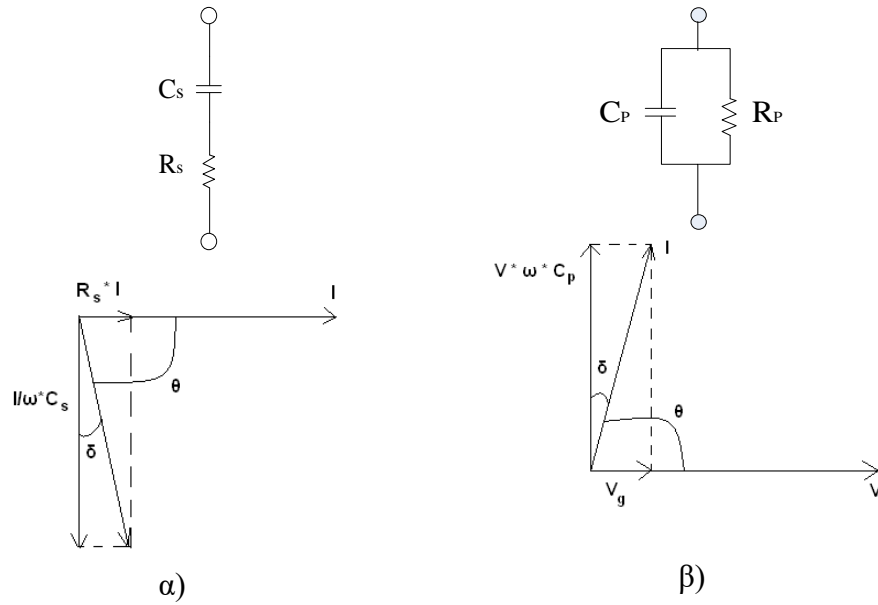
χαρακτηρίζονται ως high-κ low-loss και έχουν εφαρμογές σε διαφορετικά τεχνολογικά πεδία:

- Ιδιαίτερη τεχνολογική πρόκληση αποτελεί ο προσδιορισμός των κατάλληλων διηλεκτρικών υλικών για την κατασκευή της πύλης (gate) ενός τρανζίστορ στο οποίο έχει αντικατασταθεί το μονωτικό υπόστρωμα του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2). Τα τελευταία χρόνια οι κατασκευαστές τρανζίστορ επιδιώκουν τη διαρκή μείωση του πάχους της πύλης που οδηγεί σε αύξηση της χωρητικότητας του SiO_2 . Αυτή η συνεχιζόμενη απαίτηση για μείωση του πάχους έχει αγγίξει τα όριά της καθώς δημιουργούνται ισχυρά ρεύματα διαρροής σε πάχος λιγότερο των 2 nm. Ένα υλικό με υψηλή τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς (κ') και μικρή τιμή εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) επιτυγχάνει την επιθυμητή χωρητικότητα, επιτρέποντας ελαφρώς μικρότερη τιμή πάχους του διηλεκτρικού, με ταυτόχρονη μείωση τη έντασης των ρευμάτων διαρροής. Επομένως μπορεί να αυξηθεί η πυκνότητα ολοκλήρωσης και έτσι να συνεχιστεί η μείωση του μεγέθους και η αύξηση της ταχύτητας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με στόχο την εξέλιξη των επιτευγμάτων της μικροηλεκτρονικής [34].
- Στο πεδίο των τηλεπικοινωνιών, χρησιμοποιούνται σε διατάξεις συντονισμού (resonators) και για την κατασκευή επίπεδων κεραιών υψηλού κέρδους (antenna resonators) [60, 61].
- Στο πεδίο της μικροηλεκτρονικής, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διατάξεων αυξημένης χωρητικότητας. Η χωρητικότητα επηρεάζει τόσο την αποθήκευση και την κατανάλωση ενέργειας, όσο και την ταχύτητα απόκρισης των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

4.6 Το σειριακό και το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει ένα πυκνωτή παραλλήλων πλακών μπορεί να αποτελείται από μια αντίσταση και μια χωρητικότητα συνδεδεμένες είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Συνήθως γίνεται χρήση του παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος, όμως ορισμένες φορές είναι επιθυμητό να αναπαρασταθεί ένας πυκνωτής σε μια δεδομένη συχνότητα λειτουργίας με μια χωρητικότητα σε σειρά με μια αντίσταση.

Τα διανυσματικά διαγράμματα ρευμάτων και τάσεων για τα δύο ισοδύναμα κυκλώματα είναι αντίστοιχα (σχήμα 4.7):



Σχήμα 4.7: Διανυσματικό διάγραμμα ρευμάτων και τάσεων α) σειριακό και β) παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Εν συνεχεία, δίνονται οι απαραίτητοι ορισμοί μεγεθών, προκειμένου να καθοριστούν οι αναλυτικές εξισώσεις που συνδέουν τα μεγέθη του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος με την μιγαδική διηλεκτρική σταθερά και την εφαπτομένη απωλειών, που έχουν προκύψει από το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα.

Σχέση μεταξύ σειριακών και παράλληλων μεγεθών [60]:

$$\tan \delta = \omega \cdot R_s \cdot C_s = \frac{1}{\omega \cdot R_p \cdot C_p} \quad (4.21)$$

$$\tan \delta = \cot \theta = \frac{X_p}{R_p} = \frac{G}{\omega \cdot C_p} = \frac{1}{\omega \cdot R_p \cdot C_p} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (4.22)$$

όπου X_p το φανταστικό μέρος της παράλληλης αντίστασης, G η συνολική αγωγιμότητα. Αντικαθιστώντας βρίσκεται η σχέση μεταξύ παράλληλης χωρητικότητας και σειριακών μεγεθών:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \tan^2 \delta} \Rightarrow C_p = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2} \quad (4.23)$$

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{1 + \tan^2 \delta}{\tan^2 \delta} = 1 + \frac{1}{\tan^2 \delta} \quad (4.24)$$

Έτσι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς είναι:

$$\varepsilon_r' = \frac{C_p}{C_o} \Rightarrow \varepsilon_r' = \frac{C_s}{C_o \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)} \quad (4.25)$$

$$\varepsilon_r'' = \omega \cdot R_s \cdot C_s \cdot \varepsilon_r' = \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s}{C_o \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)} \quad (4.26)$$

Λόγω της σχέσης (1.9) η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά είναι:

$$\varepsilon_r^* = \frac{C_s}{C_o \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)} - j \cdot \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s}{C_o \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)} \quad (4.27)$$

Η τελευταία σχέση περιγράφει τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά με τη βοήθεια του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος. Στην πράξη, πρέπει το λαμβανόμενο αποτέλεσμα για το εξεταζόμενο υλικό στη συχνότητα λειτουργίας να μην εξαρτάται από τη μορφή του ισοδύναμου κυκλώματος που χρησιμοποιείται.

4.7 Χρησιμοποιηθέντα όργανα διηλεκτρικού χαρακτηρισμού

4.7.1 HP 4284A Precision LCR Meter [62]

Η γέφυρα μέτρησης HP 4284A Precision LCR Meter χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό της σύνθετης αντίστασης, της χωρητικότητας και της αγωγιμότητας τόσο των δειγμάτων, όσο και του αέρα, ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμίων. Το όργανο HP 4284A αποτελεί μία ισορροπημένη γενικής χρήσης γέφυρα μέτρησης LCR, κατάλληλη για τον έλεγχο των εισερχόμενων εξαρτημάτων σε μια γραμμή παραγωγής, τον έλεγχο ποιότητας παραγωγής και εργαστηριακή – ερευνητική χρήση. Το HP 4284A χρησιμοποιείται για να μετρήσει τις παραμέτρους του ισοδύναμου LCR κυκλώματος υλικών και διατάξεων ημιαγωγών σε ένα ευρύ φάσμα μεταβλητών συχνοτήτων, από 20 Hz έως 1 MHz, με πειραματικά σήματα από 5 mV ως 40 V_{rms}.

Το HP 4284A παρέχει μετρήσεις χωρητικότητας και συντελεστή απωλειών (C_p-D) με βασική ακρίβεια 0.05% στη χωρητικότητα και 0.0005% στο συντελεστή απωλειών και ανάλυση 6 δεκαδικών ψηφίων σε όλες τις συχνότητες δοκιμής (η ανάλυση του συντελεστή απωλειών είναι 0.000001).

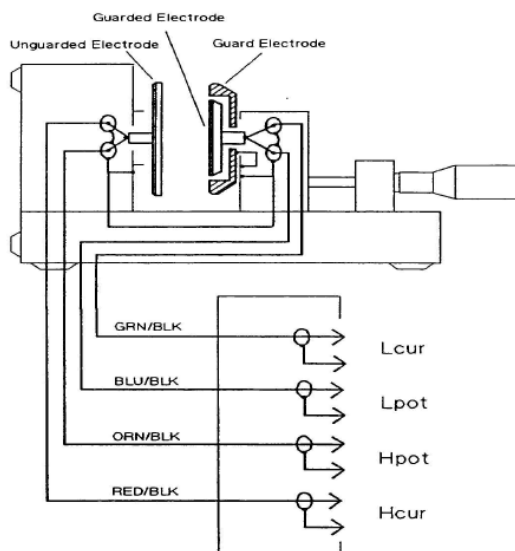
Με τη χρήση της κάρτας επικοινωνίας HP-IB η γέφυρα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με κατάλληλο λογισμικό βασισμένο στη γλώσσα προγραμματισμού C δημιουργείται ένα ολοκληρωμένο σύστημα που μπορεί να χαρακτηρίζει πλήρως νέα υλικά με χειρισμό αποκλειστικά από υπολογιστή.



Εικόνα 4.3 Η γέφυρα LCR (1) και ο Η/Υ (2) για τον έλεγχο της

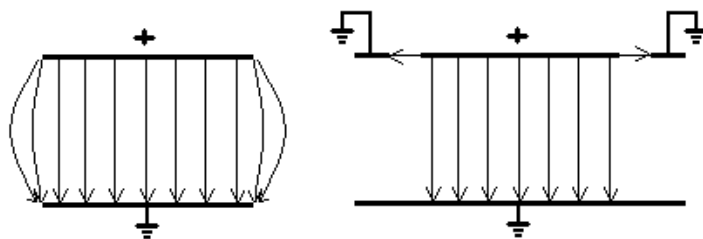
4.7.2 HP 16451B Dielectric Test Fixture [63]

. Το HP 16451B είναι μια δοκιμαστική διάταξη για τη μέτρηση διηλεκτρικών υλικών δισκοειδούς γεωμετρίας που συνδέεται με τη γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες μέχρι 15 MHz. Στο κελί μετρήσεων τοποθετείται το προς μελέτη δίσκιο, μετρώντας το πάχος του με τη βοήθεια του βερνιέρου. Βασικά του στοιχεία είναι δύο μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) που σχηματίζουν έναν πυκνωτή. Συνοδεύεται από τετραπολικά καλώδια που αντισταθμίζουν τις θερμοκρασιακές μεταβολές στα άκρα τους για θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 55° C. Συγκεκριμένα το κελί είναι εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό ομοαξονικό καλώδιο (Σχήμα 4.8), ηλεκτρόδια προστασίας (guarding electrodes) και ένα μικρόμετρο που μετρά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων με ακρίβεια εκατοστού του χιλιοστού. Το καλώδιο συνδέεται απευθείας στον τετραπολικό ακροδέκτη της γέφυρας LCR. Το όργανο παρέχει ηλεκτρόδια τριών τύπων: ηλεκτρόδια με μεγάλη πλάκα διαμέτρου 3,8cm, με μικρή πλάκα διαμέτρου 2 cm και ηλεκτρόδια για δείγματα με εξάχνωση λεπτού μεταλλικού στρώματος.



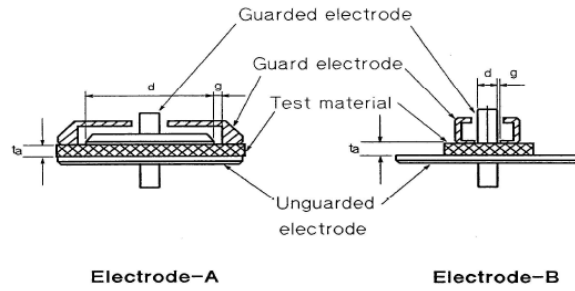
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα που δείχνει τον τρόπο σύνδεσης των ακροδεκτών του τετραπολικού καλωδίου με τα ηλεκτρόδια του κελιού.

Σε όλα τα είδη ηλεκτροδίων, το κάτω ηλεκτρόδιο (unguarded electrode) είναι εικονικά γειωμένο μέσω του ακροδέκτη L_p , ενώ στο επάνω ηλεκτρόδιο (guarded electrode) υπάρχει ένας εξωτερικός δακτύλιος που επίσης γειώνεται (guard electrode). Αυτό αποσκοπεί στην σταθερότητα του ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα στις πλάκες, καθώς οι δυναμικές γραμμές που ξεκινούν από την περιφέρεια του προστατευμένου ηλεκτροδίου οδηγούνται στο γειωμένο δακτύλιο και δεν καταλήγουν στο κάτω ηλεκτρόδιο μέσω καμπύλης διαδρομής, για να μην λαμβάνονται υπόψη στις μετρήσεις.



Σχήμα 4.9: Το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων χωρίς (αριστερά) και με την παρουσία (δεξιά) προστατευτικού δακτυλίου.

Χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια τύπου A, που ήταν μεγαλύτερα από τα δισκία. Για αυτό το λόγο ήταν απαραίτητη και η αναγωγή του εμβαδού τους σε αυτό των δοκιμών κατά την επεξεργασία των μετρήσεων που θα ακολουθήσει στην επόμενη ενότητα. Σημειώνουμε ότι στο κελί δεν τοποθετήθηκαν τα ηλεκτρόδια τύπου B, που έχουν μικρότερο εμβαδόν από τα δισκία, καθώς τα ηλεκτρόδια αυτά εισήγαγαν μεγάλο θόρυβο στα αποτελέσματα μετρήσεων στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων.



Εικόνα 4.3: Τα δύο είδη ηλεκτροδίων του κελιού μετρήσεων.



Εικόνα 4.4: Το κελί μετρήσεων



Εικόνα 4.5: Ολόκληρη η διάταξη μέτρησης των διηλεκτρικών μεγεθών στις χαμηλές συχνότητες 20 Hz-1 MHz

4.7.3 Agilent 4287A RF LCR Meter [64]

Η γέφυρα μέτρησης υψηλών συχνοτήτων χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η χωρητικότητα, η ωμική αντίσταση και η εφαπτομένη απωλειών του

δείγματος, ώστε να υπολογιστεί η διηλεκτρική σταθερά του κατασκευασθέντος υλικού.

Το όργανο Agilent 4287A αποτελεί μία γέφυρα μέτρησης LCR σε μέρος της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων και πιο συγκεκριμένα μπορεί να πραγματοποιεί μετρήσεις σε ένα εύρος συχνοτήτων από 1 MHz μέχρι 3 GHz με βήμα 100 kHz. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ποιότητας και της απόδοσης κατά την παραγωγή συσκευών όπως SMD πηνία και φίλτρα EMI, όπου απαιτείται η μέτρηση της σύνθετης αντίστασης σε υψηλές συχνότητες, αλλά και για ερευνητικές – εργαστηριακές εφαρμογές. Μπορεί να πραγματοποιήσει μετρήσεις 11 παραμέτρων έχοντας χρόνο μέτρησης 9 ms. Ο χειρισμός της γίνεται μέσω του υπολογιστή με τον οποίο είναι συνδεδεμένη και διαθέτει ηλεκτρόδια για τη μέτρηση δισκοειδών δοκιμίων μικρότερης διαμέτρου.



Εικόνα 4.6: Γέφυρα υψηλών συχνοτήτων.

4.7.4 Agilent 16453A [65]

Στο κελί μετρήσεων τοποθετείται το προς μελέτη δισκίο. Το Agilent 16453A είναι μια δοκιμαστική διάταξη για τη μέτρηση διηλεκτρικών υλικών που συνδέεται με τη γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες από 1 MHz έως 1 GHz. Χρησιμοποιεί για τις μετρήσεις τη μέθοδο παραλλήλων πλακών αφού το προς μέτρηση δισκίο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Η διάμετρος του κάθε ηλεκτροδίου της γέφυρας είναι 6,95 mm.



Εικόνα 4.7: Το κελί διηλεκτρικών μετρήσεων για τις υψηλές συχνότητες.



Εικόνα 4.8: Ολόκληρη η διάταξη μέτρησης των διηλεκτρικών μεγεθών στις υψηλές συχνότητες.

✚ Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα υψηλών συχνοτήτων

Η λειτουργία της γέφυρας αυτής είναι πολύ πιο απλή σε σύγκριση με τη λειτουργία της γέφυρας χαμηλών συχνοτήτων. Μετά την εισαγωγή του προς μέτρηση δισκίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της γέφυρας, το μηχάνημα υπολογίζει κατευθείαν τη χωρητικότητα του δείγματος C_p , την ωμική του αντίσταση R_p και την επαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ για εύρος συχνοτήτων από 1 MHz έως 1 GHz. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι το μηχάνημα δεν εξασφαλίζει μέτρηση για την χωρητικότητα του κενού (C_0) στη γεωμετρία των ηλεκτροδίων κι έτσι, αναγκαστικά θεωρείται ότι η τιμή της είναι σταθερή σε κάθε μετρούμενη συχνότητα και υπολογίζεται θεωρητικά.

Για τον υπολογισμό της διηλεκτρικής σταθεράς (κ') του υλικού χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τύποι:

$$\kappa' = \frac{C_p}{C_0} \quad (4.28)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot S / d \quad (4.29)$$

όπου C_0 η μετρούμενη χωρητικότητα, C_0 η χωρητικότητα του κενού, ε_0 είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του κενού, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, $S = \pi \cdot r^2$ το εμβαδόν το δοκιμίου, r είναι η ακτίνα του ηλεκτροδίου της γέφυρας, $r = 3,475 \text{ mm}$, d το πάχος των δισκίων το οποίο μετράται με μικρόμετρο ακριβείας.

4.7.5 Mitutoyo digimatic micrometer 293-812 [66]

Το Mitutoyo digimatic micrometer 293-812 έχει τη δυνατότητα μέτρησης αντικειμένων με πάχος από 0 μέχρι 25 mm με ακρίβεια 1 μm . Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το ψηφιακό μικρόμετρο / αποστασιόμετρο laser όταν έχει ήδη τοποθετηθεί το προς μέτρηση δισκίο.



Εικόνα 4.9: Ψηφιακό μικρόμετρο Mitutoyo digimatic micrometer 293-812.

Κεφάλαιο 5^ο : Παραγωγή δειγμάτων epoxy-Al₂O₃

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, περιγράφεται λεπτομερώς η διαδικασία παραγωγής των δοκιμίων Epoxy-Al₂O₃, καθώς επίσης ο διηλεκτρικός τους χαρακτηρισμός και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτόν. Για τη παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα εποξειδική ρητίνη του εμπορίου και ως πληρωτικά υλικά δύο διαφορετικές μορφές του τριοξειδίου του αλουμινίου (Al₂O₃). Η μία σειρά δοκιμίων κατασκευάστηκε με τη χρήση μη πορώδους γ-αλούμινας ως πληρωτικό υλικό ενώ η δεύτερη σειρά με τη χρήση πορώδους δ-αλούμινας ως πληρωτικό υλικό. Τα δύο πληρωτικά υλικά ήταν υπό τη μορφή πούδρας και το μέγεθος των κόκκων τους ήταν μεταξύ 63μm και 200μm. Τέλος για λόγους σύγκρισης κατασκευάστηκε και μία σειρά δοκιμίων καθαρής ρητίνης. Τα λεπτομερή χαρακτηριστικά των πληρωτικών υλικών δίδονται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου.

Τα δοκίμια Epoxy-Al₂O₃ χαρακτηρίστηκαν διηλεκτρικά στο επίπεδο των χαμηλών συχνοτήτων 20Hz-1 MHz. Βασικός στόχος της παραγωγής των δειγμάτων ήταν η παραγωγή σύνθετου υλικού με αυξημένη διηλεκτρική σταθερά σε σχέση με την εποξειδική ρητίνη και όσο δυνατό χαμηλότερη εφαιπτομένη απωλειών. Παράλληλα με αυτό, έγινε μελέτη των φαινομένων κατακρήμνισης του πληρωτικού υλικού κατά το στάδιο χύτευσης και έγινε προσπάθεια ερμηνείας των φαινομένων αυτών, καθώς και διερεύνησης των επιπτώσεων τους στη διαλεκτική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών χαρακτηρισμών των δοκιμίων καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτούς δίδονται παρακάτω.

5.2 Υλικά

5.2.1 Εποξειδική ρητίνη

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα (matrix) του σύνθετου υλικού είναι η εποξειδική ρητίνη Epoxy 2847 της εταιρίας Neotex [67]. Η συγκεκριμένη ρητίνη αποτελείται από 2 συστατικά και τα δύο σε ρευστή μορφή. Το συστατικό Α είναι η καθαρή ρητίνη ενώ το συστατικό Β είναι ένας σκληρυντής που όταν αναμειχθεί με το συστατικό Α οδηγεί στην πλήρη στερεοποίηση του συστήματος μετά το πέρας μίας εβδομάδας. Η αναλογία ανάμειξης των δύο συστατικών κατά βάρος είναι 100 Α: 58 Β. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά αυτής της ρητίνης όπως αναγράφονται και στην ιστοσελίδα της κατασκευάστριας εταιρίας. Το συγκεκριμένο προϊόν χρησιμοποιείται κυρίως : 1) για την ενίσχυση και σταθεροποίηση λευκών μαρμάρων, λόγω του ότι είναι πολύ λεπτόρρευστη και εισχωρεί βαθιά ρωγμές,

2) κατασκευή ρητινοκονιαμάτων υψηλής αντοχής, 3) επικαλύψεις μετάλλων εγκιβωτισμούς, 4) χυτεύσεις αντικειμένων, 5) αδιαβροχοποίηση ηλεκτρολογικού υλικού.

Μορφή μείγματος	διαφανές, ελαφρώς πορτοκαλί
Πυκνότητα	1,09 g/ cm ³
Δοσολογία κατά βάρος	100A: 58B
Χρόνος σκλήρυνσης στους 25°C	περίπου 3 ώρες
Χρόνος πλήρους σκλήρυνσης	7 ημέρες
Αντοχή σε εφελκυσμό (DIN 53452)	38 N/ mm ²
Αντοχή σε κάμψη (DIN 53452)	80 N/ mm ²
Αντοχή σε θλίψη (DIN 53452)	82 N/ mm ²

Πίνακας 5.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά εποξειδικής ρητίνης Epoxol 2847 [67]

5.2.2 Υλικά πρόσμιξης

Ως πληρωτικά μέσα του σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μορφές τριοξειδίου του αλουμινίου. Τα πρώτα δοκίμια κατασκευάστηκαν με την προσθήκη μη-πορώδους πούδρας αλούμινας σε ποσοστά 0,1%, 1% και 5% σε σχέση με τα συνολικά γραμμάρια της ρητίνης(συστατικό Α και συστατικό Β) που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ τα υπόλοιπα κατασκευάστηκαν με την προσθήκη πορώδους πούδρας αλούμινας στα ίδια ποσοστά. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της κάθε κόνιας.

Εταιρία	MERCK
Κωδικός	101095
Μέγεθος κόκκων	63-200μm
Μοριακή μάζα	101.96
CAS number	1344-28-1
Προσμίξεις	Cl < 0,015% SO ₄ < 0,05% Fe < 0,03% As < 0,0005%

Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικά μη-πορώδους πούδρας Al₂O₃[68].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μη-πορώδης πούδρα Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκε ήταν κι αυτή της εταιρίας MERCK αλλά είχε κωδικό 491095 που πλέον έχει αντικατασταθεί με τον κωδικό 101095.

Εταιρία	MERCK
Κωδικός	1077
Μέγεθος κόκκων	63- 200 μ m
Μοριακή μάζα	101.96
CAS number	1344-28-1
Βαθμός ενεργότητας	1
Περιεκτικότητα σε νερό	0,2% max
pH	6,8 – 7,8

Πίνακας 5.3 Χαρακτηριστικά πορώδους πούδρας Al₂O₃[69].

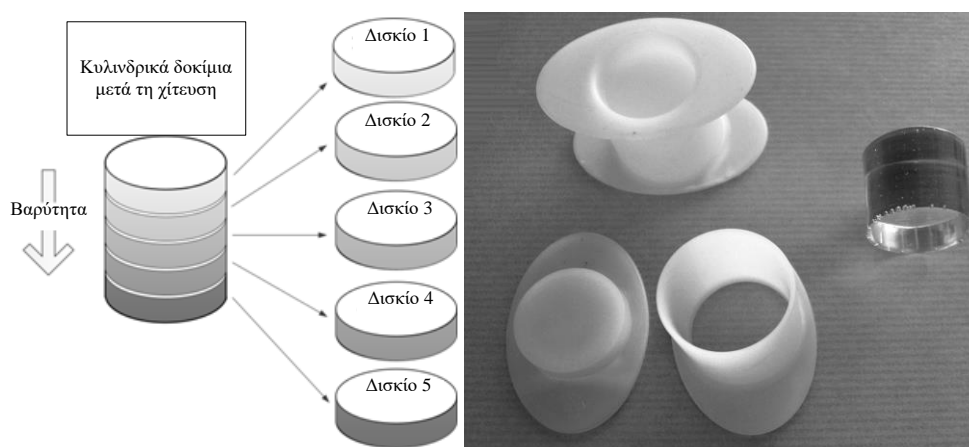
5.3 Παραγωγή σύνθετου υλικού

Τα προαναφερθέντα είδη κονιάς αλούμινας εισήχθησαν ως μικρο-πληρωτικά σε υγρή εποξειδική ρητίνη (πριν από τη διαδικασία χύτευσης) σε αναλογίες 0,1%, 1% και 5%wt σε σύγκριση με τη συνολική μάζα της ρητίνης. Η διαδικασία κατασκευής και η ανάμιξη των καθαρών και των σύνθετων δειγμάτων περιγράφεται από τα ακόλουθα βήματα:

Αρχικά υπολογίστηκε και ελέγχθηκε πειραματικά η ακριβής μάζα των συστατικών Α και Β που απαιτούνται για να παραχθούν συνολικά 25 gr εποξειδικής ρητίνης. Βρέθηκε ότι για τη παραγωγή 25 gr εποξειδικής ρητίνης απαιτούνται 15,82 gr του συστατικού Α και 9.18 gr του συστατικού Β. Για τα σύνθετα δείγματα η μάζα της αλούμινας υπολογίστηκε σύμφωνα με την επιθυμητή αναλογία ως προς το συνολικό βάρος του δείγματος. Η κονία της αλούμινας αναμίχθηκε με το συστατικό Α σε ένα γυάλινο δοχείο και αναδεύτηκε μηχανικά για 2 λεπτά. Ύστερα, ακολούθησε ανάδευση με υπερήχους για 5 λεπτά σε λουτρό υπερήχων. Το λουτρό υπερήχων δίνει καλύτερη ανάμιξη ανάμεσα στα συστατικά των σύνθετων υλικών. Μετά από αυτό, η ακριβής ποσότητα του συστατικού Β (σκληρυντής) προστέθηκε στο συστατικό Α με την ενσωματωμένη αναλογία αλούμινας (πληρωτικό) και το μίγμα αναδεύτηκε μηχανικά για 2 λεπτά. Αναδευτήρες υψηλής ταχύτητας αποφεύχθηκαν, ώστε να μη δημιουργηθούν φυσαλίδες αέρα στον εσωτερικό όγκο της υγρής ρητίνης. Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για πέντε επιπλέον λεπτά για τη βελτίωση της ανάμιξης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας αναδέυσεως, παρακολούθηθηκε η μεταβολή στη θερμοκρασία της υγρής ρητίνης ώστε να εξασφαλισθεί ότι η απορρόφηση ενέργειας στο λουτρό υπερήχων δεν δημιουργεί αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού, γεγονός θα μπορούσε ενδεχομένως να ορμηνευθεί λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υπερήχων και των χημικών δεσμών της εποξειδικής ρητίνης. Μετά από αυτό, η υγρή ρητίνη ήταν έτοιμη για χύτευση.

Τα καλούπια που χρησιμοποιήθηκαν για την χύτευση των δοκιμίων αποτελούνταν από δύο κυλινδρικά δοχεία PTFE, τα οποία ήταν συνδεδεμένα μεταξύ

τους. Κάθε ένα από καλούπια PTFE είχε κυλινδρική γεωμετρία, με διάμετρο 29 mm και ύψος 20 mm και περιείχε 19 gr ρητίνης. Λόγω των πιθανών απωλειών υλικού κατά τη διαδικασία χύτευσης, (δηλαδή υγρό που έμεινε προσκολλημένο στα τοιχώματα του δοχείου προετοιμασίας), το καθαρό βάρος της ρητίνης για κάθε ένα από τα δοχεία PTFE ήταν 25 gr. Μετά τη χύτευση τα καλούπια τοποθετούντο κάθετα κατά μήκος του κυλινδρικού άξονά τους, σε σκοτεινό θάλαμο ώστε να στερεοποιηθούν. Έτσι, αποφεύγεται η αλληλεπίδραση του υλικού με το φως. Μετά από μια εβδομάδα, τα δείγματα είχαν σκληρύνθει πλήρως, και εξήχθησαν από τα καλούπια τους. Οι ληφθείσες κυλινδρικές ράβδοι κόπηκαν μηχανικά σε δίσκους πάχους 3 mm. Αυτές οι διατομές χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα για να μετρηθούν οι διηλεκτρικές ιδιότητές τους και να προσδιορίσουν τις πιθανές επιδράσεις κατακρήμνισης και διασποράς των σωματιδίων της αλούμινας κατά μήκος του άξονα της ράβδου του σύνθετου υλικού. Η εικόνα 5.1 παρουσιάζει την τυπική δομή των ράβδων του υλικού (αριστερά), καθώς και τα παραχθέντα κυλινδρικά δοκίμια μαζί με τα καλούπια τους (δεξιά).



Εικόνα 5.1: Αριστερά: Εξαγωγή δισκίων από τη κυλινδρική ράβδο του δείγματος, δεξιά κυλινδρικό δείγμα μαζί με τα καλούπια του.

Μοναδική εξαίρεση της παραπάνω διαδικασίας απετέλεσε η παρασκευή των δοκιμίων με ποσοστό πρόσμιξης 5% σε κόκκους πορώδους αλούμινας. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε, ότι αφού αφαιρέθηκε δηλαδή το γυάλινο δοχείο από το λουτρό υπερήχων, αυτό είχε αυξημένη θερμοκρασία και οι κόκκοι της αλούμινας είχαν επικαθίσει στον πυθμένα του. Η αυξημένη θερμοκρασία του δοκιμίου ήταν ενδεχόμενη ένδειξη ότι είχε αρχίσει ήδη η αντίδραση μεταξύ των συστατικών Α και Β της ρητίνης που θα οδηγούσαν στην στερεοποίησή της. Κρίθηκε σκόπιμο να επαναληφθεί η παρασκευαστική διαδικασία των συγκεκριμένων δοκιμίων. Ακολουθήθηκε και πάλι η παραπάνω διαδικασία, αλλά αντί για ανάδευση σε λουτρό υπερήχων έγινε χειροκίνητη ανάδευση για πέντε λεπτά, έως ότου παρατηρήθηκε ότι οι κόκκοι της αλούμινας ήταν ομοιόμορφα χωρικά κατανεμημένοι, χωρίς εμφανή ύπαρξη σχηματισμού ιζημάτων.

5.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα χαμηλών συχνοτήτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δισκία τοποθετήθηκαν στο κελί μετρήσεων HP 16451B Dielectric Test Fixture, ώστε να υπολογιστεί η διηλεκτρική σταθερά τους. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τους τύπους (4.9), (4.27). Οι τύποι αυτοί ισχύουν μόνον αν το μετρούμενο υλικό καλύπτει ολόκληρη την περιοχή μεταξύ των πλακών. Επειδή η διάμετρος των πλακών – ηλεκτροδίων του κελιού (38 mm) είναι μεγαλύτερη από αυτή των δισκίων (29 mm) πρέπει να γίνει αναγωγή των εμβαδών τους. Στη περίπτωση των κατασκευασθέντων δοκιμίων, το εμβαδόν S_X του μετρούμενου δισκίου είναι μικρότερο από το εμβαδόν $S_{ολ}$ των οπλισμών του πυκνωτή, οπότε μια περιοχή μεταξύ των οπλισμών καταλαμβάνεται από αέρα. Επομένως η μετρούμενη χωρητικότητα ισοδυναμεί με δύο παράλληλες χωρητικότητες, μία με εμβαδόν S_X που αντιστοιχεί στο δισκίο (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς κ' που είναι και η ζητούμενη) και μία με εμβαδόν $S_A = S_{ολ} - S_X$ που περιέχει αέρα (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon_r^* = 1$), και περιβάλλει περιμετρικά τον πυκνωτή με εμβαδόν S_X που σχημάτιζε από το χαρακτηριζόμενο δοκίμιο.

Οι χωρητικότητες αυτές, C_X χωρητικότητα του δοκιμίου και C_A η περιμετρική χωρητικότητα του αέρα, δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$C_X = \kappa' \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S_X}{d} \quad (5.1)$$

$$C_A = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A}{d} \quad (5.2)$$

, όπου το πάχος d του υλικού, και το εμβαδόν του S_A όπως φαίνονται στην Εικόνα 5.2. Η συνολική μετρούμενη χωρητικότητα C_p , λόγω της παράλληλης σύνδεσης των πυκνωτών C_X και C_A θα είναι το άθροισμά τους:

$$C_p = C_X + C_A = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A + \kappa' \cdot S_X}{d} \quad (5.3)$$

Η μετρούμενη χωρητικότητα κενού από το συνολικό εμβαδόν των οπλισμών των πυκνωτών μέτρησης είναι η χωρητικότητα κενού C_{p0} του συστήματος των ηλεκτροδίων:

$$C_{p0} = \epsilon_0 \frac{S_{ολ}}{d} = \epsilon_0 \cdot \frac{S_A + S_X}{d} \quad (5.4)$$

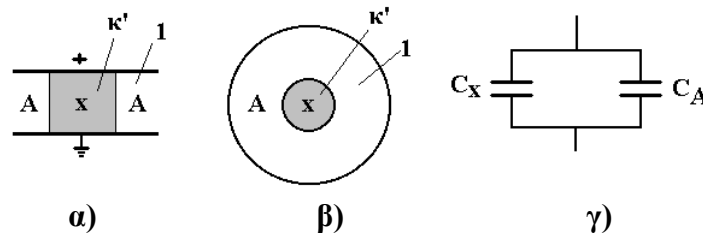
Άρα η μετρούμενη από το σύστημα κελί – γέφυρα LCR σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι:

$$\kappa_m' = \frac{C_p}{C_{p0}} = \frac{S_A + \kappa' \cdot S_x}{S_A + S_x} \quad (5.5)$$

που είναι μικρότερη από την πραγματική τιμή κ' του δοκιμίου. Για να υπολογιστεί η πραγματική τιμή, η παραπάνω σχέση λύνεται ως προς κ' :

$$\kappa' = \kappa_m' + (\kappa_m' - 1) \cdot \frac{S_A}{S_x}, \quad (5.6)$$

Η σχέση (5.6) δίνει την τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού, στις περιπτώσεις για τις οποίες το στερεό δείγμα μέτρησης έχει μικρότερο διάμετρο από τη διάμετρο των οπλισμών του πυκνωτή κενού (κελί μέτρησης).



Εικόνα 5.2: α) Πλάγια όψη και β) κάτοψη πυκνωτή παραλλήλων πλακών που πληρούνται εν μέρει από διηλεκτρικό υλικό (x) με τιμή σχετικής σταθεράς κ' , ενώ το υπόλοιπο τμήμα τους περιέχει αέρα (A). Οι χωρητικότητες του διηλεκτρικού υλικού C_x και του αέρα C_A είναι σε παράλληλη ηλεκτρική σύνδεση (γ).

Με ανάλογο τρόπο, στη σχέση υπολογισμού του φανταστικού μέρους κ'' θεωρείται ότι η αγωγιμότητα G και η χωρητικότητα κενού C_{p0} αναφέρονται στο ίδιο εμβαδό, πράγμα που δεν συμβαίνει στη συγκεκριμένη περίπτωση. Για να ισχύει η σχέση, θα πρέπει αντί της μετρούμενης αγωγιμότητας G να χρησιμοποιηθεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα G_{eq} που θα είχε το δείγμα αν καταλάμβανε όλη την επιφάνεια μεταξύ των πλακών. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα του στερεού δείγματος είναι ανάλογη του εμβαδού S $G = \sigma \cdot S/d$ (όπου σ η ειδική αγωγιμότητα του υλικού), προκύπτει ότι ο λόγος της μετρούμενης αγωγιμότητας προς τη πραγματική αγωγιμότητα του δοκιμίου, θα ισούται με την αναλογία των εμβαδών $S_{ολ}$ προς S_x δηλαδή:

$$G_{eq} = G \frac{S_{ολ}}{S_x} \quad (5.7)$$

οπότε το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa'' = \frac{G_{eq}}{\omega \cdot C_{p0}} \quad (5.8)$$

Επομένως, η εφαπτομένη απωλειών δίνεται από τον τύπο:

$$\tan \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} \quad (5.9)$$

, όπου το κ' θα παρέχεται από την εξίσωση (5.6) και το κ'' από την εξίσωση (5.8).

Η διαδικασία των εργαστηριακών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε ως εξής: Το δισκίο τοποθετήθηκε στο κελί και προσδιορίστηκε το πάχος του με τη βοήθεια του βενιέρου. Με χρήση της γέφυρας LCR και του ηλεκτρονικού υπολογιστή που είναι κατάλληλα συνδεδεμένος μαζί της ελήφθησαν οι μετρήσεις για τα μεγέθη C_p και G του υλικού σε όλο το φάσμα των διαθέσιμων συχνοτήτων (20 Hz – 1 MHz).

Οι παράμετροι που ορίζονταν για τις μετρήσεις ήταν:

1. Κλίμακα συχνοτήτων: Λογαριθμική
2. Μετρούμενα μεγέθη: C_p - G (χωρητικότητα - αγωγιμότητα σε παράλληλη σύνδεση)
3. Εύρος συχνοτήτων: $f_{start}=20$ Hz , $f_{stop}=1$ MHz
4. Συνεχής συνιστώσα εφαρμοζόμενης τάσης: $V_{bias} = 0$ V
5. Χρόνος μεταξύ των μετρήσεων t_{bm} 1 sec
6. Πλάτος εναλλασσόμενου σήματος: $ampl= 2000$ mV= 2 V
7. Integration factor: short (εσωτερική ρύθμιση του οργάνου).

Όταν ολοκληρωνόταν αυτή η σειρά μετρήσεων, αφαιρείτο το δισκίο από το σύστημα των παραλλήλων πλακών, επαναρυθμιζέτο η απόσταση μεταξύ των πλακών με τη βοήθεια του βενιέρου, ώστε να είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που υπήρξε όταν εμπεριείχετο το δισκίο, και κατεγράφετο η χωρητικότητα του αέρα (C_{p0}). Τέλος, οι μετρήσεις αποθηκεύοντο σε ένα αρχείο.

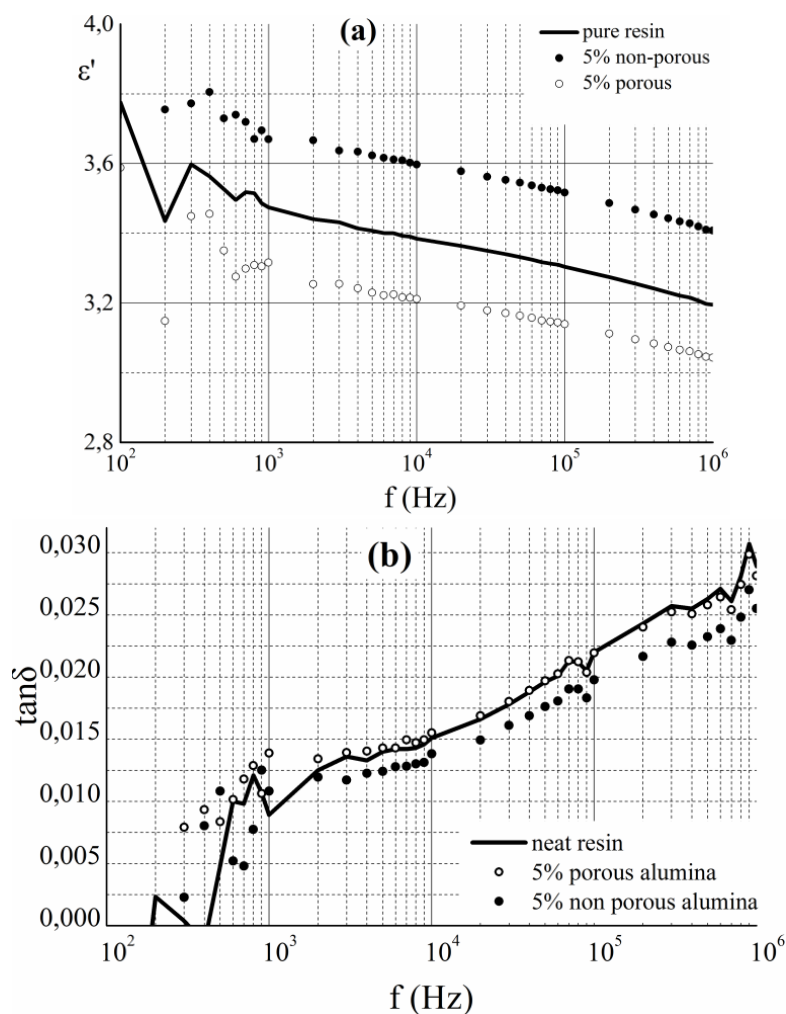
5.5 Αποτελέσματα

Τα παραχθέντα δοκίμια υπεβλήθησαν σε διηλεκτρικό χαρακτηρισμό μέσω της γέφυρας χαμηλών συχνοτήτων (100Hz-1MHz). Ο σκοπός του διηλεκτρικού χαρακτηρισμού ήταν: α)η διερεύνηση του ρόλου της μορφής του πληρωτικού, β) η διερεύνηση του ρόλου των φαινομένων κατακρήμνισης του πληρωτικού προς σχηματισμό ιζήματος, γ) η διερεύνηση του ρόλου της συγκέντρωσης του πληρωτικού , στη συνολική διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Παρακάτω, δίδονται τα αποτελέσματα

των διηλεκτρικών μετρήσεων καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτές για κάθε έναν από τους παραπάνω παράγοντες.

5.5.1 Η επίδραση της δομής του πληρωτικού υλικού

Σε αυτή τη περίπτωση έγινε διηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων που περιείχαν πορώδες και μη πορώδες πληρωτικό υλικό σε ίδια συγκέντρωση (5% wt). Τα δοκίμια εξήχθησαν από το ίδιο ύψος ως προς τον κύλινδρο. Τέλος, για λόγους σύγκρισης δίδεται και ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης, το οποίο εξήχθη από το ίδιο ύψος. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών δίδονται στην Εικόνα 5.3.



Εικόνα 5.3: a) μεταβολές που προκαλούνται στη διηλεκτρική σταθερά του σύνθετου υλικού με τη προσθήκη των σωματιδίων πορώδους και μη πορώδους αλούμινας στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης, b) μεταβολές που προκαλούνται στην εφαπτομένη απωλειών του σύνθετου υλικού με τη προσθήκη των σωματιδίων πορώδους και μη πορώδους αλούμινας στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης

Από την Εικόνα 5.3a φαίνεται ότι σε όλα τα δοκίμια η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας. Επίσης, για κάθε τιμή συχνότητας τα δοκίμια με πληρωτικό υλικό μη-πορώδη αλούμινα έχουν μεγαλύτερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς τόσο από τα δοκίμια καθαρής ρητίνης όσο και από τα δοκίμια που περιέχουν πορώδη αλούμινας. Εκτός αυτού, τα δοκίμια τα οποία έχουν ως πληρωτικό υλικό πορώδη αλούμινα παρουσιάζουν σταθερά χαμηλότερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς τόσο από τα δοκίμια καθαρής ρητίνης όσο και από τα δοκίμια που περιέχουν μη-πορώδη αλούμινα για κάθε τιμή της συχνότητας.

Από την Εικόνα 5.3b, φαίνεται ότι η τιμή του συντελεστή απωλειών δεν επηρεάζεται σημαντικά ούτε από τη προσθήκη πορώδους αλούμινας ούτε και από τη προσθήκη μη-πορώδους αλούμινας, παρουσιάζοντας ελάχιστες μεταβολές. Τέλος, και για τα τρία δοκίμια ο συντελεστής απωλειών $\tan\delta$ αυξάνει με την αύξηση της συχνότητας.

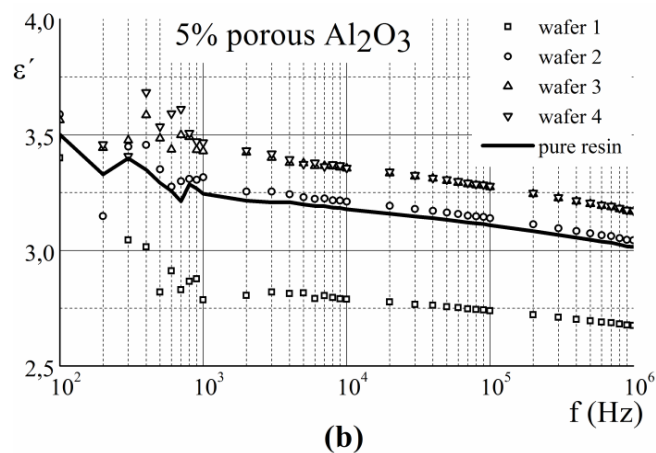
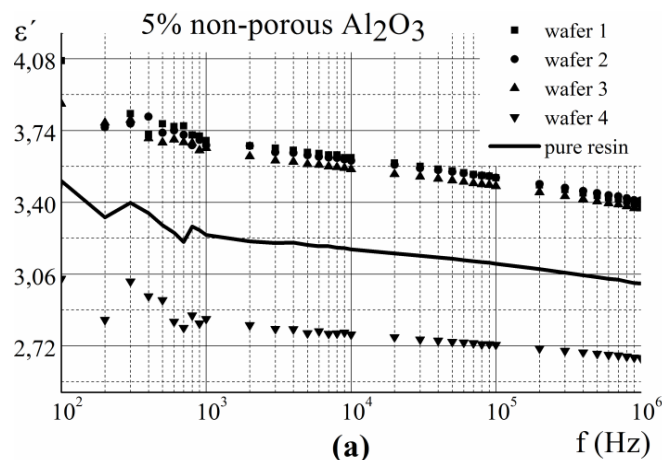
Η προσθήκη των μη πορωδών σωματιδίων αλούμινας στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης θα τείνει να αυξήσει την διηλεκτρική σταθερά, δεδομένου ότι τα σωματίδια της αλούμινας έχουν σημαντικά υψηλότερες ϵ_r , σε σύγκριση με τη τιμή της ρητίνης δηλαδή $\epsilon_{r(Al_2O_3)} \approx 9$, $\epsilon_{r(resin)} \approx 3,4$, και $\epsilon_r(αέρα) \approx 1$. Από την άλλη πλευρά, η πορώδης αλούμινα θα εισαγάγει δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς στο σύνθετο υλικό: 1) Τα σωματίδια της αλούμινας θα τείνουν να αυξήσουν την διηλεκτρική σταθερά, 2) οι νανο-πόροι των σωματιδίων που είναι γεμάτοι κυρίως με αέρα, θα τείνουν να μειώσουν την διηλεκτρική σταθερά αφού ο η διηλεκτρική σταθερά του αέρα ισούται με τη μονάδα. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η επίδραση των νανο-πόρων αέρα κυριαρχεί στην διηλεκτρική απόκριση του σύνθετου υλικού μειώνοντας του τη διηλεκτρική σταθερά σε σχέση με τη διηλεκτρική σταθερά των δοκιμίων αναφοράς. Στην εικόνα 5.3, η συγκέντρωση των σωματιδίων του πληρωτικού ήταν 5% (wt), και τα μετρηθέντα δείγματα ήταν από την ίδια θέση της ράβδου (2^η φέτα) (εικόνα 5.1). Επιπλέον, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3a η σχετική διηλεκτρική σταθερά όλων των δειγμάτων μειώνεται καθώς αυξάνει η εφαρμοζόμενη συχνότητα. Αυτή η απόκριση μπορεί να αποδοθεί στην μείωση των πολώσεων που προκαλούνται από διπολικές ομάδες στα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης σε υψηλότερες συχνότητες, [70-73] σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η διηλεκτρική διαπερατότητα του ανόργανου πληρωτικού (αλούμινα) μειώνεται επίσης όσον αυξάνει η συχνότητα [70-75]. Ο συντελεστής απωλειών ($\tan\delta$), φαίνεται στην Εικόνα. 5.3b και παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος από τον τύπο του πληρωτικού υλικού (πορώδεις ή μη πορώδεις μικρόκοι). Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, οι εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν ανόργανα νανο-υλικά πληρώσεως μπορεί να παρουσιάζουν $\tan\delta$ με εύρος τιμών 0,025 - 0,0375 και οι προσθήκη των πληρωτικών υλικών σωματιδίων σε μικρά κλάσματα όγκου δεν επιδρά στις διηλεκτρικές απώλειες [71, 76, 77].

Συμπερασματικά, τα δύο πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (πορώδης και μη-πορώδης μικρο Al_2O_3) επηρεάζουν διαφορετικά τη διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Σε σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς (δοκίμια που κατασκευάστηκαν μόνο από ρητίνη), τα δοκίμια που περιείχαν μη πορώδη υλικά πληρώσεως έχουν την τάση να αυξάνουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού, ενώ τα δοκίμια που περιείχαν πορώδη υλικά πληρώσεως την μειώναν. Μια πιθανή

ερμηνεία για τις αποκρίσεις των δοκιμών που δίδονται στο σχήμα 2 μπορεί να δοθεί από τις τιμές των σχετικών διηλεκτρικών σταθερών των υλικών που αποτελούν το σύνθετο υλικό. Οι τιμές του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) δεν επηρεάζονται σημαντικά.

5.5.2 Φαινόμενα κατακρήμνισης του πληρωτικού υλικού προς σχηματισμό ιζήματος.

Για να μελετηθεί ο ρόλος των φαινομένων κατακρήμνισης του πληρωτικού υλικού στη συνολική διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού, οι ράβδοι των σύνθετων υλικών κοπήκαν μηχανικά σε τέσσερα δισκία. Σε οποιαδήποτε συγκέντρωση πλήρωσης (έστω η μέγιστη 5% wt), η ικανότητα διασποράς των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού καθώς και ο διαχωρισμός τους ανάλογα με τη δομή τους είναι αποτέλεσμα είτε βαρυντικών φαινομένων, είτε δράσης μηχανισμών μεταφοράς μάζας κατά τη χύτευση και στερεοποίηση. Οι πιο κόκκοι με τη μεγαλύτερη μάζα θα τείνουν να καθιζάνουν σε χαμηλότερο ύψος από τους ελαφρύτερους κόκκους. Για τη κατανόηση των επιπτώσεων στη διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού, των μηχανισμών αυτών έγινε διηλεκτρικός χαρακτηρισμός όλων των δισκίων ανά μορφή του πληρωτικού μέσου. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων φαίνονται στην Εικόνα 5.4. Στην Εικόνα 5.4, δίδεται για λόγους σύγκρισης και ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός δισκίου καθαρής ρητίνης.



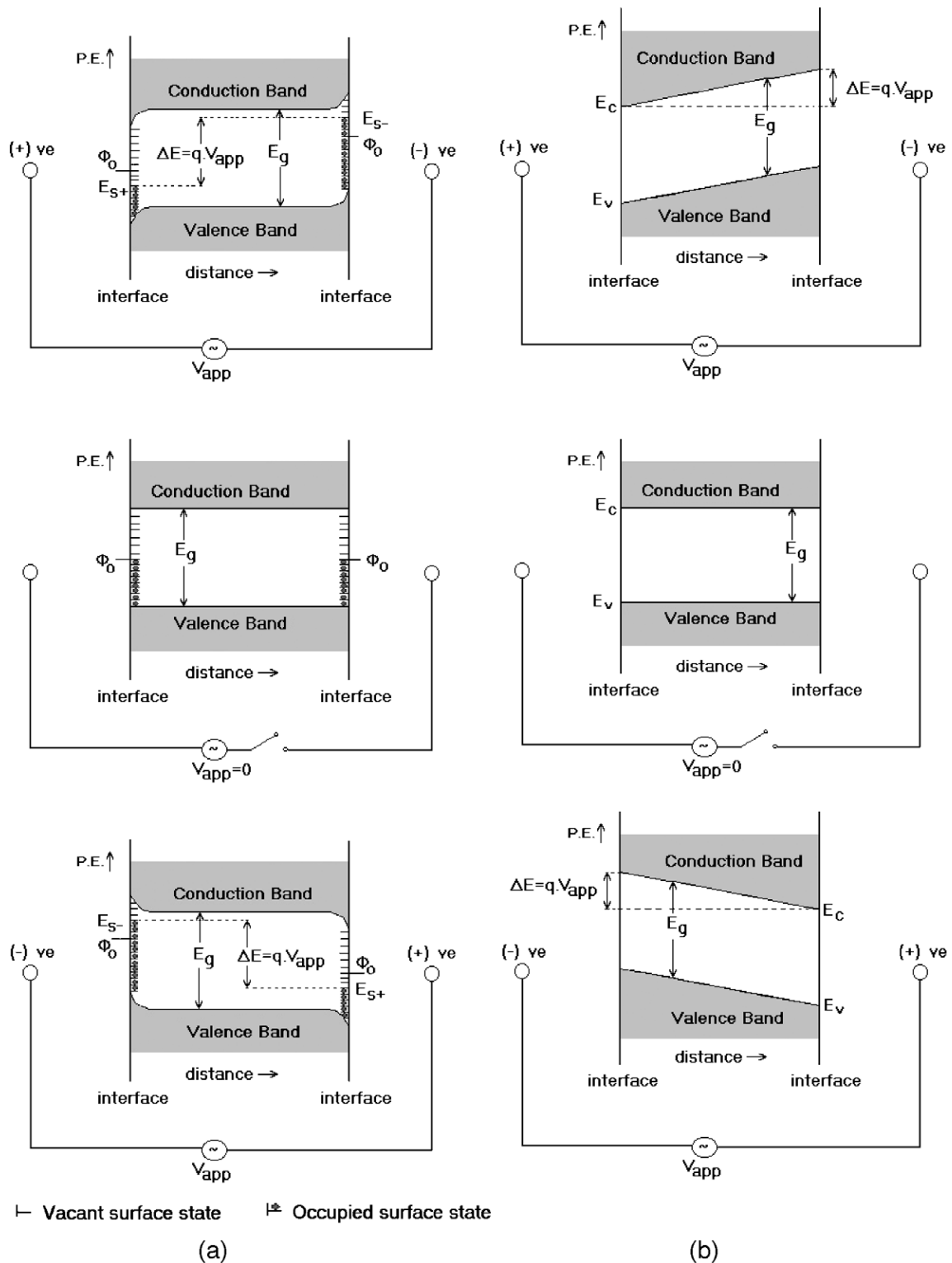
Εικόνα 5.4: a) διηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών με υλικό πλήρωσης μη-πορώδη αλούμινα σε συγκέντρωση 5% (wt). b) διηλεκτρικές ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών, ενισχυμένα με υλικό πλήρωσης πορώδη αλούμινα σε συγκέντρωση 5% (wt). Οι θέσεις των δισκίων στη κυλινδρική ράβδο του σύνθετου υλικού υποδεικνύονται από τον αριθμό του εκάστοτε δισκίου (1 = κορυφή, 4 = χαμηλότερη θέση).

Από την Εικόνα 5.4α φαίνεται ότι τα δισκία με τη χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά βρίσκονται προς το κάτω μέρος της ράβδου. Επίσης στα πρώτα δύο δισκία δε παρουσιάζεται ιδιαίτερη μεταβολή στις διηλεκτρικές ιδιότητες. Το τρίτο δισκίο παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς για κάθε συχνότητα σε σχέση με τα δισκία 1 και 2. Τέλος, το δισκίο 4 παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς τόσο σε σχέση με το δισκίο καθαρής ρητίνης όσο και σε σχέση με τα δισκία 1,2 και 3.

Από την Εικόνα 5.4β φαίνεται ότι τα δισκία με τη χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά βρίσκονται προς το άνω μέρος της ράβδου. Το δισκίο 1 παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς τόσο σε σχέση με το δισκίο καθαρής ρητίνης όσο και σε σχέση με τα δισκία 2, 3 και 4. Παράλληλα, το δισκίο 2 παρουσιάζει τιμή διηλεκτρικής σταθεράς ελαφρώς μεγαλύτερη από το δισκίο καθαρής ρητίνης. Τέλος τα δισκία 3 και 4 παρουσιάζουν ίδια μεταξύ τους και τη μεγαλύτερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς.

Μη πορώδης αλούμινα: Τα πειραματικά αποτελέσματα της Εικόνας 5.4α δείχνουν ότι οι φέτες που παρουσιάζουν χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά είναι στο κάτω μέρος της ράβδου. Αυτό, μπορεί να σημαίνει, ότι μεγαλύτερα σωματίδια πληρωτικού, ή συσσωματώματα, συσσωρεύονται στο κάτω μέρος της ράβδου. Τα μεγαλύτερα σωματίδια αλούμινας παρουσιάζουν χαμηλότερη σχετική διηλεκτρική σταθερά λόγω της μείωσης των πολώσεων επιφάνειας. Οι μηχανισμοί πόλωση επιφανείας σε υλικά πούδρας εντείνονται δραστικά για τα σωματίδια νάνο-κλίμακας και τείνουν να μειώνονται στα σωματίδια μικρο-κλίμακας (για το ίδιο υλικό) [78-79].

Πορώδης αλούμινα: Τα πειραματικά αποτελέσματα της εικόνας 5.4β δείχνουν ότι οι σύνθετες εποξειδικές ρητίνες στις οποίες χρησιμοποιείται ως πληρωτικό πορώδης αλούμινα, οι φέτες που εμφανίζουν μικρότερες τιμές της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς βρίσκονται κοντά στην κορυφή των ράβδων. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι όλα τα σωματίδια του πληρωτικού υλικού με υψηλό πορώδες (και μεγαλύτερη πυκνότητα πόρων που θα παγιδεύουν αέρα και υγρασία) θα συσσωρεύονται κοντά στην κορυφή της ράβδου. Ως εκ τούτου, όταν τα υψηλού πορώδους σωματίδια αλούμινας συσσωρεύονται κοντά στην κορυφή της ράβδου, η εισφορά της αλούμινας στη διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon_{rAl_2O_3} \approx 9$) μειώνεται λόγω του παγιδευμένου αέρα στους πόρους της αλούμινας ($\epsilon_{r,air} \approx 1$). Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από την Εικόνα 5.4b όπου η πρώτη φέτα της ράβδου έχει τη χαμηλότερη σχετική διηλεκτρική σταθερά σε σύγκριση με τις τιμές που λαμβάνονται από τα δισκία 2, 3 ή 4.



Εικόνα 5.5: διαγράμματα δυναμικής ενέργειας ενός νανο-διηλεκτρικού στο οποίο ασκείται εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, α) αποθήκευση ενέργειας μέσω των σταθμών επιφανείας στις χαμηλές συχνότητες, β) απορρόφηση ενέργειας στον όγκο του υλικού με τη παράλληλη δημιουργία κλίσης στο ενεργειακό διάκενο του υλικού, για τις υψηλές συχνότητες του πεδίου.[80]

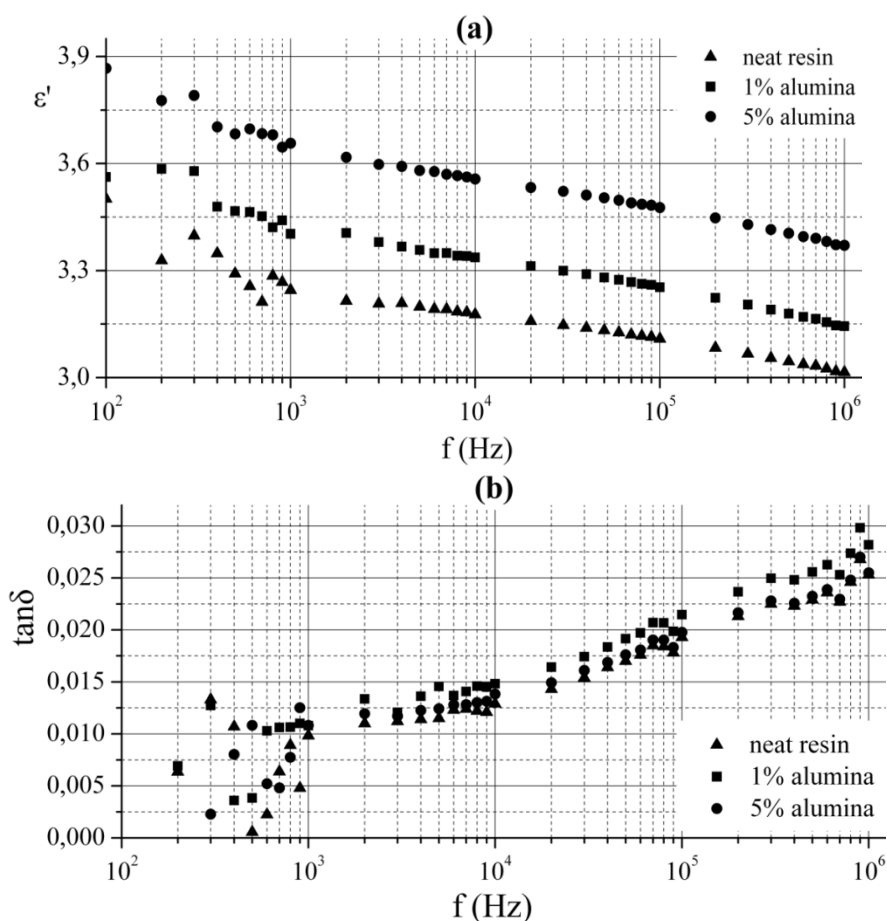
Η διηλεκτρική απόκριση σωματιδίων αλούμινας μπορεί να σχετίζεται με την υψηλή πυκνότητα ενεργειακών σταθμών επιφανείας που παρατηρούνται στα λεπτά σύνθετα σωματίδια. Όσο το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται, τόσο περισσότερο παρατηρείται αύξηση της αναλογίας των ηλεκτρικών φορτίων επιφανείας και όγκου του υλικού, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες της επιφάνειας να κυριαρχούν. Οι επιφανειακές στάθμες δημιουργούνται, επειδή το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού (πχ αλούμινα) διακόπτεται απότομα γύρω από την εξωτερική επιφάνεια των κόκκων. Σε αυτή τη περίπτωση εισάγονται στο ενεργειακό διάκενο στάθμες που κατανέμονται ενεργειακά από τη ζώνη σθένους έως τη ζώνη αγωγιμότητας και εστιάζονται χωροταξικά σε μικρό βάθος από την επιφάνεια των σωματιδίων (0,5 Å). Η πλήρης συμπλήρωση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων μέχρι την ουδέτερα στάθμη Φ_0 (neutral level) είναι απαραίτητη για να γίνει η επιφάνεια στο σύνολό της ηλεκτρικά ουδέτερη. Όταν οι βρίσκονται κενές στάθμες κάτω από το Φ_0 , η επιφάνεια εμφανίζει στο σύνολο της θετικό φορτίο, ενώ όταν είναι κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις πάνω από το Φ_0 , η επιφάνεια αποκτά ένα συνολικά αρνητικό φορτίο.

Η σημασία των επιφανειακών ενεργειακών καταστάσεων κατά την πόλωση των σωματιδίων μπορεί να μοντελοποιηθεί μέσω των διαγραμμάτων της εικόνας 5.5. Στις χαμηλές συχνότητες (Εικόνα 5.5a) η παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια ρυθμίζει την πληρότητα των ενεργειακών καταστάσεων επιφανείας προκαλώντας έτσι είτε συσσώρευση είτε εξάντληση των φορέων στο αρνητικό / θετικό άκρο του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Το υψηλότερο και χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο επιφανείας (E_{s-}) και (E_{s+}) στα αντίθετα άκρα σωματιδίων καθορίζουν την ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στην επιφάνεια του σωματιδίου από το ασκούμενο πεδίο, δηλαδή $\Delta E = (E_{s-}) - (E_{s+}) = qV_{app}$. Τα επίπεδα των ενεργειακών καταστάσεων επιφανείας E_{s-} και E_{s+} στα αντίθετα πολικά άκρα κάθε σωματιδίου αναμένεται ότι θα διαφοροποιηθούν με την εμφάνιση επιφανειακής οξειδώσεως των σωματιδίων ή με τη ρόφηση αερίων και υδρατμών. Ο προτεινόμενος μηχανισμός απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας από τις επιφανειακές στάθμες μπορεί να εξουδετερώσει τις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου, επειδή λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, οι επιφανειακές τιμές του πεδίου μπορεί να γίνουν υπερβολικά υψηλές ακόμη και για μικρή μεταβολή στα επίπεδα πληρότητας των επιφανειακών σταθμών προκαλώντας έτσι τη θωράκιση του εσωτερικού του υλικού. Έτσι, για συχνότητες κάτω από 10 kHz οι επιφανειακές διπολικές ροπές κυριαρχούν, οπότε τα σωματίδια καταπονούνται ηλεκτρικά στην επιφάνεια και όχι στον όγκο. Τα ηλεκτρικά πεδία που συνδέονται με υψηλότερες συχνότητες δεν επιτρέπουν την αναδιανομή της επιφανειακής φόρτισης, οπότε η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται μέσα στον όγκο των σωματιδίων όπως φαίνεται και από τις κλίσεις της ενεργειακής ζώνης αγωγιμότητας;-σθένους στα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας της εικόνας 5.5b. [80, 81]

5.5.3 Η επίδραση της συγκέντρωσης του πληρωτικού

Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του πληρωτικού υλικού στη διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού epoxy- Al_2O_3 . Ο στόχος αυτής της ενότητας είναι να διερευνηθεί σε τι βαθμό η αύξηση της συγκέντρωσης του εκάστοτε πληρωτικού υλικού (πορώδης, μη-πορώδης Al_2O_3) επηρεάζει τη διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Για αυτό το λόγο παράχθηκαν δοκίμια epoxy- Al_2O_3 με συγκεντρώσεις αλούμινας 1% wt και 5% wt. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν δίσκια που αντιστοιχούν στη θέση 3 της εκάστοτε ράβδου και υπεβλήθησαν σε διηλεκτρικό χαρακτηρισμό στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων (100Hz-1MHz). Για λόγους σύγκρισης έγινε διηλεκτρικός χαρακτηρισμός δισκίου καθαρής ρητίνης που αντιστοιχεί επίσης στη Τρίτη θέση της ράβδου. Τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών χαρακτηρισμών καθώς και η ερμηνεία τους δίδονται παρακάτω.

✓ Μη πορώδης Al_2O_3 :



Εικόνα 5.6: διηλεκτρικές ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών, με πρόσμιξη μη πορώδους Al_2O_3 σε διάφορες συγκεντρώσεις. Όλα τα δείγματα προέρχονται από τη θέση του τρίτου δισκίου των αντίστοιχων ράβδων.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.6, η εισαγωγή των σωματιδίων της αλούμινας στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης θα αυξήσει τη συνολική σχετική διηλεκτρική σταθερά, ανάλογα με τη συγκέντρωση των σωματιδίων αλούμινας. Παράλληλα, οι τιμές του συντελεστή απωλειών $\tan\delta$ (Εικόνα 5.6b) δεν μεταβάλλονται σημαντικά από την αύξηση της συγκεντρώσεως του πληρωτικού

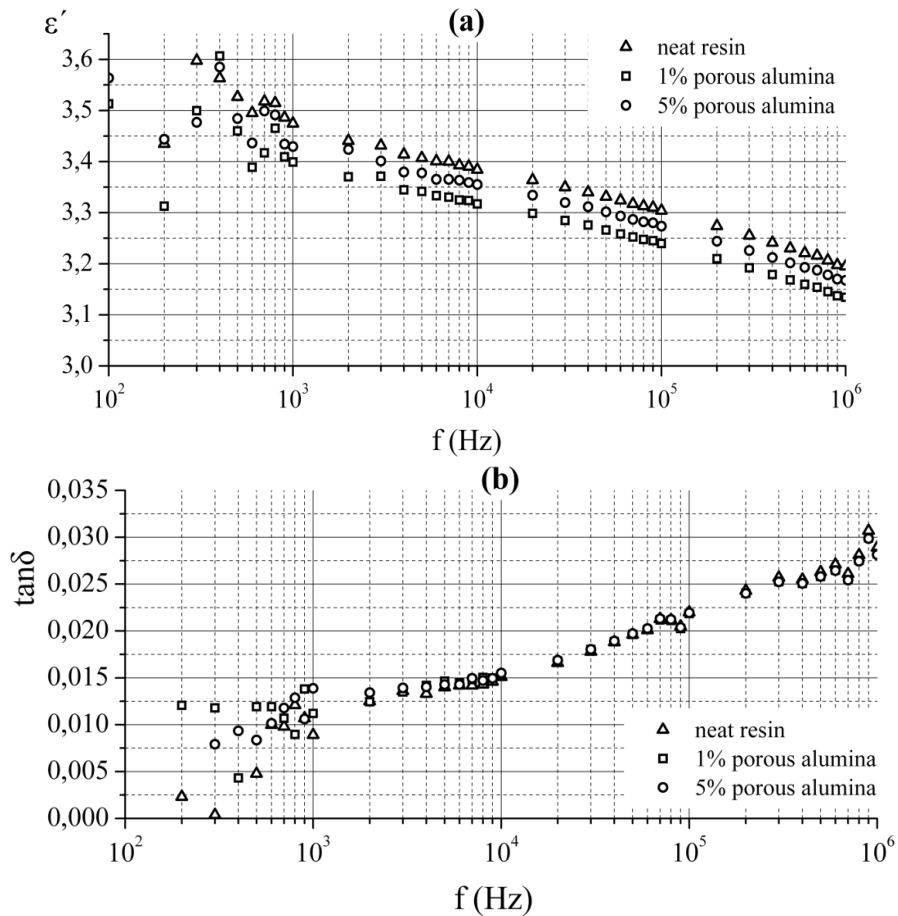
Αυτή η απόκριση είναι αναμενόμενη δεδομένου ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε αλούμινας οδηγεί σε αύξηση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του σύνθετου υλικού. Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί άμεσα από το γενικό κανόνας ανάμειξης των σύνθετων υλικών του Lichterecker, ο οποίος μπορεί να γραφτεί ως εξής [82]:

$$\varepsilon_m^\alpha = V_{Al_2O_3} \cdot \varepsilon_{Al_2O_3}^\alpha + V_{epoxy_resin} \cdot \varepsilon_{epoxy_resin}^\alpha \quad (5.10)$$

, όπου $\varepsilon_{Al_2O_3}$ και $\varepsilon_{epoxy_resin}$ είναι η τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού πληρώσεως και η τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς της εποξειδικής ρητίνης αντίστοιχα, ενώ $V_{Al_2O_3}$ και V_{epoxy_resin} είναι τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου των συστατικών της διηλεκτρικής φάσης ($V_{Al_2O_3} + V_{epoxy_resin} = 1$). Η προκύπτουσα διηλεκτρική σταθερά του μίγματος ε_m θα εξαρτηθεί επίσης από τον εφαρμοζόμενο τύπο ανάμειξης, όπως καθορίζεται από την τιμή της παραμέτρου α . Για εξαιρετικά ανισότροπο υλικό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο κανόνας σειριακής ανάμειξης ($\alpha \rightarrow -1$), ή ο κανόνας παράλληλης ανάμειξης ($\alpha \rightarrow 1$) ώστε να προσδιοριστούν τα άνω και κάτω όρια των σχετικών διηλεκτρικών σταθερών. Μια ενδιάμεση ανάμειξη μεταξύ σειριακής και παράλληλης είναι η λογαριθμική ανάμειξη, για τα οποία $\alpha \rightarrow 0$ [82].

Οι διηλεκτρικές απώλειες του μίγματος καθορίζονται κυρίως από τις ηλεκτρικές ιδιότητες της μήτρας. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να μην ισχύει για υψηλότερες συγκεντρώσεις πληρωτικού, όπου τα γειτονικά σωματίδια έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, αναπτύσσονται διάλυλοι υλικού υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς και τα αναπτυσσόμενα φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης κυριαρχούν κατά το μήκος των διαύλων.

✓ Πορώδης Al_2O_3 :



Εικόνα 5.7: Διηλεκτρικές ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών, με υλικό πλήρωσης πορώδη αλούμινα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Όλα τα δείγματα αντιστοιχούν στις θέσεις του τρίτου κατά σειρά δισκίου των αντίστοιχων ράβδων.

Στην Εικόνα 5.7 φαίνεται η διηλεκτρική συμπεριφορά των δισκίων που έχουν ως πληρωτικό υλικό τη πορώδη αλούμινα. Από την Εικόνα 5.6 φαίνεται ότι η σχετική διηλεκτρική σταθερά των σύνθετων δοκιμίων με συγκέντρωση 1% wt είναι μικρότερη από αυτή το δισκίου σκέτης ρητίνης για κάθε συχνότητα. Τα δοκίμια με συγκέντρωση 5 % wt παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς από τα δοκίμια με συγκέντρωση 1% wt αλλά μικρότερη από τα δοκίμια καθαρής ρητίνης, για κάθε τιμή συχνότητας. Τέλος, ο συντελεστής απωλειών $\tan\delta$ (Εικόνα 5.7b) παραμένει σχεδόν αμετάβλητος με τη προσθήκη της πορώδους αλούμινας.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διηλεκτρική σταθερά των συνθέτων υλικών καθορίζεται από διάφορους παράγοντες που λειτουργούν σε συνέργεια, π.χ. (i) ο βαθμός πολυμερισμού και η συνολική ποιότητα της μήτρας, (ii) το ποσοστό πλήρωσης της αλούμινας και η ικανότητα διασποράς των σωματιδίων του πληρωτικού, (iii) το μέγεθος των κοιλοτήτων του αέρα (στους πόρους) και η συγκέντρωσή τους στα σωματίδια του πληρωτικού, και τέλος, (iv) η περιεχόμενη υγρασία στους πόρους της αλούμινας μπορεί να μεταβάλλει τη χημική ρητίνη κατά την διάρκεια του

πολυμερισμού-σκλήρυνση. Οι παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής σπεκτροσκοπίας με αντικρουόμενος τρόπους.

Ο υψηλός βαθμός πολυμερισμού θα τείνει να μειώσει τη διηλεκτρική σταθερά και τον συντελεστή απωλειών, λόγω του ότι βελτιώνει τις απολήξεις της αλυσίδας, τη σύζευξη της, αυξάνει το μήκος των μακρομορίων, ενώ βελτιώνει τη διασύνδεση των αλυσίδων (cross-linking). Με αυτό το τρόπο μειώνεται η συγκέντρωση των κέντρων πόλωσης, καθώς και τμήματα του πολυμερούς που μπορεί να υπάρχει διέλευση του ρεύματος.

Η ενσωμάτωση των μικρο-σωματιδίων αλούμινας θα τείνει να αυξήσει την διηλεκτρική σταθερά του σύνθετου υλικού ανάλογα με τη κατά βάρος περιεκτικότητα της στη μήτρα ρητίνης. Οι νανο-πόροι της αλούμινας θα τείνουν να μειώσουν την συνολική διηλεκτρική σταθερά και την εφαπτομένη απωλειών του σύνθετου υλικού [71, 83, 84]. Η περιεκτικότητα των πόρων σε υγρασία θα επηρεάσει το βαθμό πολυμερισμού, δεδομένου ότι το νερό μειώνει τον πολυμερισμό αντιδρώντας με το οξυγόνο σχηματίζοντας έτσι μόριαυδροξυλίου [85]. Τέτοιες χημικές αντιδράσεις τείνουν να αυξάνουν τα φαινόμενα πόλωσης καθώς και το ρεύμα διαρροής.

Σύμφωνα με τα παραπάνω και τα πειραματικά αποτελέσματα της Εικόνας 5.6, οι προαναφερθέντες μηχανισμοί θα μειώσουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού διηλεκτρική απόκριση των σύνθετων υλικών. Επίσης οι παραπάνω μηχανισμοί έχουν μη-γραμμική εξάρτηση από τη συγκέντρωση του πληρωτικού. Παράλληλα, οι παράγοντες διάχυσης παραμένουν σταθεροί. Ως αποτέλεσμα, τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1% εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς με τα δοκίμια περιεκτικότητας 5%.

5.6 Συμπεράσματα

Συγκρίσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων μεταξύ των σύνθετων υλικών μπορεί να γίνουν μόνο υπό την προϋπόθεση ότι τα δείγματα είναι πανομοιότυπα, δηλαδή παρασκευαστήκαν και στερεοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντος. Διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος μπορεί να οδηγήσουν σε δείγματα με μη συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ τους [86]. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί, ότι εάν επιλεγεί ως διαδικασία ανάμειξης σύνθετων υλικών, που περιέχουν νανο-πορώδη πληρωτικά, οι υπέρηχοι, τότε θα πρέπει το πληρωτικό υλικό να είναι αφυδατωμένο με τον πιο αποτελεσματικό τρόπο (δηλαδή σε υψηλό κενό) [71, 87].

Ο Διηλεκτρικός χαρακτηρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση προβλημάτων διασποράς των σωματιδίων του πληρωτικού σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης μετά τη χύτευση. Τα σωματίδια πληρωτικού νανο-πορώδους μεταβάλλουν δραστικά τις διηλεκτρικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα μη-πορώδη σωματίδια. Τα νανο-πορώδη πληρωτικά αλούμινας παρέχουν ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες για σύνθετα υλικά καθώς μειώνουν την διαπερατότητα χωρίς να αυξάνουν την εφαπτομένη απωλειών. Αυτό μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη low-k low-loss μονωτικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την εξάλειψη των αλληλεπιδράσεων cross-talk μεταξύ παράλληλων αγωγών σε ηλεκτρονικά κυκλώματα.

Κεφάλαιο 6^ο : Παραγωγή δοκιμίων epoxy- ZnO

6.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο δίδεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε ώστε να παραχθούν δοκίμια σύνθετου υλικού αποτελούμενου από εποξειδική ρητίνη με πληρωτικό μέσο ZnO nanoflowers (epoxy –ZnO nanoflowers). Τα παραχθέντα δοκίμια χαρακτηρίζονται διηλεκτρικά και οπτικά. Τέλος, δίδονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς επίσης και τα εξαχθέντα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Συνολικά παρασκευάστηκαν δώδεκα δοκίμια, από τα οποία τα πρώτα τέσσερα αποτελούνταν από σκέτη ρητίνη, τα επόμενα τέσσερα από ρητίνη και οξείδιο του ψευδαργύρου περιεκτικότητας 0,5% και τα τελευταία τέσσερα από ρητίνη και οξείδιο του ψευδαργύρου περιεκτικότητας 2%.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν διηλεκτρικές μετρήσεις στις υψηλές (τηλεπικοινωνιακές) συχνότητες (1MHz-1GHz) καθώς και μετρήσεις διαπερατότητας και ανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε τρεις διαδοχικούς κύκλους περιβαλλοντικής γήρανσης, που ο καθένας διαρκούσε 72 ώρες. Οι μετρήσεις επαναλαμβάνοντο μετά από κάθε κύκλου γήρανσης.

6.2 Παρασκευή δοκιμίων

6.2.1 Χρησιμοποιούμενα υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων είναι:

- ✓ Εποξειδική ρητίνη Epoxol

Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα για την κατασκευή των δοκιμίων είναι η Epoxol 2874 της εταιρείας Neotex, η οποία χρησιμοποιήθηκε και για τη παραγωγή των δειγμάτων epoxy-Al₂O₃. Τα χαρακτηριστικά της ρητίνης δίδονται στη §5.1.1 του Κεφαλαίου 5 του Β' μέρους της διατριβής.

- ✓ Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO nanoflowers)

Για την ενίσχυση του σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του ψευδαργύρου σε μορφή νανολουλουδιών (ZnO nanoflowers), το οποίο

παράχθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο σε εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

6.2.2 Διαδικασία παρασκευής δοκιμίων epoxy-ZnO

Η παρασκευή των δοκιμίων epoxy-ZnO όσο και των δοκιμίων καθαρής ρητίνης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας Α3 της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Οι συνθήκες που επικρατούσαν στο θάλαμο παρασκευής του εργαστηρίου παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της διαμόρφωσης των δοκιμίων και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1

Θερμοκρασία T (°C)	32 °C
Υγρασία H (%)	27 %
Πίεση P (Pa)	987 hPa

Πίνακας 6.1: Συνθήκες περιβάλλοντος κατά την παρασκευή των δοκιμίων

Όλα τα δοκίμια χυτεύτηκαν πάνω σε γυάλινες βάσεις και μέσα σε δακτυλίους από τεφλόν. Το κάθε δοκίμιο είναι κυκλικό και περιέχει 11 γραμμάρια υλικού. Αρχικά, κατασκευάστηκαν τα δοκίμια από σκέτη ρητίνη. Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν τα δοκίμια της ρητίνης με πρόσμιξη οξειδίου του ψευδαργύρου σε ποσοστό 0,5% και, τέλος, τα δοκίμια της ρητίνης με πρόσμιξη 2% οξειδίου του ψευδαργύρου. Η συνολική μάζα υλικού της κάθε τετράδας δοκιμίων είναι 44 gr. Σύμφωνα με την αναλογία των συστατικών Α και Β της ρητίνης υπολογίζεται ότι για την κατασκευή της κάθε τετράδας δοκιμίων απαιτούνται 27,85g από το συστατικό Α και 16,15 g από το συστατικό Β

Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων που αποτελούνται από καθαρή ρητίνη είναι η εξής:

1. Αρχικά, ζυγίζονται οι ποσότητες των συστατικών Α και Β της ρητίνης στο ζυγό ακριβείας και προστίθενται σε ένα γυάλινο δοχείο.
2. Στη συνέχεια, το μείγμα αναδεύεται με ένα μεταλλικό εργαλείο για 1,5 λεπτό.
3. Έπειτα, αφήνεται για 2 λεπτά να ηρεμήσει ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας, που ενδεχομένως να έχει εγκλωβισθεί υπό την μορφή φυσαλίδων.
4. Τέλος, χυτεύεται σε τέσσερα καλούπια από τεφλόν και φυλάσσεται για μία εβδομάδα σε μέρος μακριά από τη διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία των εσωτερικών χώρων μέχρι να ολοκληρωθεί πλήρως η σκλήρυνση του.

Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμών που αποτελούνται από ρητίνη και πρόσμειξη 0,5% σε οξείδιο του ψευδαργύρου είναι η εξής:

1. Αρχικά, υπολογίζεται η ποσότητα οξειδίου του ψευδαργύρου που απαιτείται για αυτήν την τετράδα των δοκιμών σύμφωνα με το ποσοστό της πρόσμειξης επί της συνολικής χωρητικότητας της ρητίνης, δηλαδή τα 44g. Επομένως, χρειάζονται συνολικά 0,22g οξειδίου του ψευδαργύρου.
2. Στη συνέχεια, τοποθετείται σε ένα γυάλινο δοχείο η μετρούμενη ποσότητα του συστατικού Α και προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου. Το μείγμα αναδεύεται μηχανικά για 1,5 λεπτό με ένα μεταλλικό εργαλείο.
3. Το μείγμα τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά. Το λουτρό υπερήχων εκτός από νερό περιέχει και παγάκια, ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα και να περιορίζεται η κινητική των ενδογενών χημικών αντιδράσεων.
4. Προστίθεται στο μείγμα η ποσότητα του συστατικού Β και αναδεύεται πάλι μηχανικά για 1,5 λεπτό.
5. Το μείγμα τοποθετείται ξανά στο λουτρό υπερήχων αυτή τη φορά για 3 λεπτά.
6. Τέλος, χυτεύεται στα τέσσερα καλούπια από τεφλόν και φυλάσσεται για μία εβδομάδα σε μέρος μακριά από διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία μέχρι να ολοκληρωθεί πλήρως η σκλήρυνση του .

Για τη παρασκευή των δοκιμών που αποτελούνται από ρητίνη και πρόσμειξη 2% σε οξείδιο του ψευδαργύρου ακολουθήθηκε παραπλήσια διαδικασία με την παρασκευή των δοκιμών ρητίνης και 0,5% οξειδίου του ψευδαργύρου. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, απαιτείται το 2% της συνολικής περιεκτικότητας πρόσμειξης της ρητίνης, ανάλογη σε 0,88g ZnO nanoflowers. Επίσης, δεν έγινε μηχανική ανάδευση του μείγματος του συστατικού Α και των ZnO nanoflowers, για να μην εκκινήσουν άμεσα οι αντιδράσεις σκλήρυνσης και το οξείδιο του ψευδαργύρου κατακαθίσει στον πυθμένα του δοχείου.



Εικόνα 6.1: Παραχθέντα δοκίμια (1-4 καθαρή ρητίνη, 5-8 Ρητίνη και 0,5% ZnO, 9-12 Ρητίνη και 2% ZnO).

6.3 Διαδικασίες μετρήσεων και χαρακτηρισμού των δοκιμίων

6.3.1 Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα υψηλών συχνοτήτων

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση των δοκιμίων παρουσιάζεται με τη μορφή βημάτων.

1. Αρχικά, κάθε δοκίμιο ορίστηκε να χαρακτηριστεί διηλεκτρικά σε 3 διαφορετικές θέσεις, με τη κάθε θέση να απέχει από γειτονική, προκειμένου να εξασφαλισθούν όσο το δυνατόν πιο αντικειμενικές μετρήσεις. Με παχύμετρο υψηλής ακρίβειας (αντιδιαστολή 1μm) μετρήθηκε και καταγράφηκε το πάχος του κάθε σημείου μέτρησης των δοκιμίων. Το κάθε ένα σημείο μέτρησης από το σύνολο των τριών σημειώθηκε στο πλάι του δοκιμίου με λατινική αρίθμηση I, II, III ώστε και μετά τη γήρανση να διατηρηθούν οι θέσεις μέτρησης και να επαναληφθούν εκεί οι διηλεκτρικές μετρήσεις.
2. Στη συνέχεια, το κάθε ένα σημείο χαρακτηρισμού τοποθετείται στο κελί διηλεκτρικών μετρήσεων. Μέσω της γέφυρας εμφανίζονται στην οθόνη οι μετρήσεις της παράλληλης χωρητικότητας C_p , της εφαπτομένης απωλειών $\tan\delta$, της παράλληλης αντίστασης R_p και της εφαρμοζόμενης συχνότητας f . Η διηλεκτρική σταθερά κ' δεν υπολογίζεται απευθείας, αλλά προκύπτει κατά την επεξεργασία των μετρήσεων από το λόγο των χωρητικότητων C_p/C_0 , όπου C_0 είναι η χωρητικότητα του κενού, που υπολογίζεται από τη γεωμετρία και θεωρείται ότι είναι σταθερή για όλο το εύρος συχνοτήτων.

3. Οι μετρήσεις αποθηκεύονται στον υπολογιστή, το δοκίμιο αφαιρείται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε άλλη θέση/δοκίμιο.

6.3.2 Διαδικασία μετρήσεων στο φασματοφωτόμετρο

Ο οπτικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων έγινε μέσω της καταγραφής της διαπερατότητας τους ανά μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας και της μελέτης της ανακλαστικής τους ιδιότητας ανά μήκος κύματος του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο JascoV-770, τα χαρακτηριστικά του οποίου δίδονται στη §7.4.5 του κεφαλαίου 7 του Α' μέρους της παρούσας διατριβής.

Η διαδικασία μετρήσεων στο φασματοφωτόμετρο έχει ως εξής:

1. Αρχικά, ως δοκίμιο αναφοράς για τις μετρήσεις στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται να θεωρηθεί ένα δοκίμιο, που αποτελείται από σκέτη ρητίνη. Το δοκίμιο αυτό τοποθετείται στο όργανο και αποθηκεύεται ως βάση για τις μετρήσεις που θα ακολουθήσουν.
2. Στη συνέχεια, το μετρούμενο φάσμα φωτονίων της προσπίπτουσας δέσμης επιλέγεται να μεταβάλλεται από 200nm έως 1800 nm με βήμα 0,2 nm. Η ταχύτητα σάρωσης του οργάνου είναι 400nm/min. Αρχικά πραγματοποιούνται οι μετρήσεις διαπερατότητας και στη συνέχεια οι μετρήσεις ανάκλασης.
3. Τα δοκίμια τοποθετούνται διαδοχικά στο φασματοφωτόμετρο και αρχίζουν οι μετρήσεις, οι οποίες καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το όργανο.

Ο οπτικός χαρακτηρισμός έχει σκοπό το προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου του εκάστοτε δείγματος καθώς επίσης και την ανίχνευση τυχόν μεταβολών σε αυτό.

6.4 Γήρανση δοκιμίων

Η τεχνητή γήρανση των δοκιμίων έγινε σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας – υγρασίας με δυνατότητα επιβολής UV ακτινοβολίας σε μήκη κύματος σύμφωνα με το ASTM. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη τεχνητή γήρανση των δοκιμίων ήταν το QUV Accelerated Weathering Tester - Model QUV / spray. Το εν λόγω όργανο προξενεί στα δοκίμια τις αρνητικές συνέπειες του φωτός, της βροχής και της δρόσου. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσα σε λίγες μέρες ή εβδομάδες, ενώ στο

κανονικό περιβάλλον παίρνει μήνες ή ακόμα και χρόνια. Η γήρανση επιτυγχάνεται με διαδοχικούς κύκλους υπεριώδους ακτινοβολίας και υγρασίας σε ελεγχόμενες θερμοκρασίες. Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία παρέχεται από λάμπες φθορισμού υψηλής ποιότητας, που έχουν σταθερό φάσμα καθ' όλη τη διάρκεια χρήσης τους. Οι λάμπες UVA-340 είναι η ιδανική επιλογή για την περιοχή των 295nm και 365nm. Οι λάμπες UVB-313 είναι πολύ ισχυρές και χρησιμοποιούν μικρά μήκη κύματος, τα οποία είναι πιο καταστροφικά από τα αντίστοιχα στην επιφάνεια της γης. Παράλληλα, η δρόσος προέρχεται από συμπύκνωση της υγρασίας. Ο θάλαμος που γεμίζει με νερό θερμαίνεται από τις λάμπες φθορισμού και παράγει ατμό. Τα δοκίμια τοποθετούνται όρθια στο μηχάνημα με τη μία τους πλευρά να είναι προς τις λάμπες και την άλλη να είναι προς το εξωτερικό του οργάνου, όπου εκτίθενται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι, διασφαλίζεται ότι τα δοκίμια βρίσκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την εσωτερική και το νερό θα συνεχίσει να συμπυκνώνεται στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Το συγκεκριμένο μοντέλο έχει μία επιπλέον ιδιότητα. Είναι εφικτό να ψεκάξει τα δοκίμια με σπρέι νερού προκειμένου να μελετηθούν οι επιπτώσεις του θερμικού σοκ και γενικότερα της μηχανικής διάβρωσης, που προκαλούνται από την απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας. [88]



Εικόνα6.2: QUV Accelerated Weathering Tester (αριστερά), Εσωτερική άποψη QUV Accelerated Weathering Tester

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της περιβαλλοντικής γήρανσης στα υλικά που εκτίθενται στο εξωτερικό περιβάλλον, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε τρεις κύκλους τεχνητής γήρανσης.

✚ Διαδικασία γήρανσης

- ο Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε 3 κύκλους γήρανσης, κάθε κύκλος διήρκησε 72 ώρες. Για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στη γήρανση επιλέχθηκε ο κάθε κύκλος των 72 ωρών να χωρίζεται σε συνεχόμενους κύκλους των 4 ωρών, οι οποίοι να περιλαμβάνουν διαδοχικά αποκλειστικά υπεριώδη ακτινοβολία στους

50°C και αποκλειστικά συμπύκνωση στους 40°C χωρίς τη ταυτόχρονη εφαρμογή UV ακτινοβολίας.

- Στη συνέχεια, αρκετά μεγάλη ποσότητα νερού προστέθηκε στο όργανο, καθώς υπάρχει μεγάλη απαίτηση σε νερό και δεν επιτρέπεται το άνοιγμα του θαλάμου έκθεσης, προτού ολοκληρωθεί ο κάθε κύκλος των 72 ωρών. Τα δοκίμια τοποθετούνται στις θέσεις ακτινοβολήσεως τους και το σύστημα κλείνει οριστικά για τον κύκλο της γήρανσης.

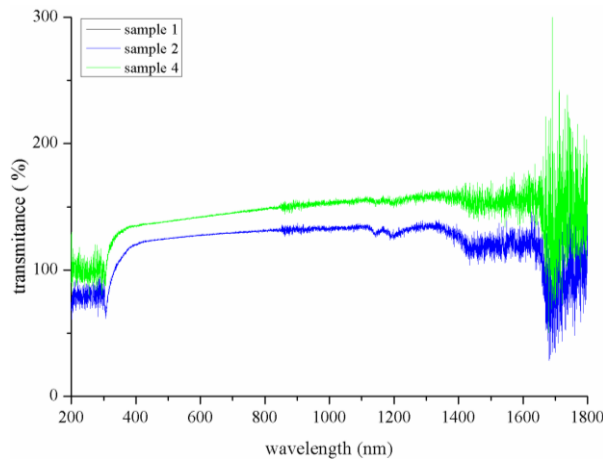
Σκοπός της δοκιμής γήρανσης είναι να διαπιστωθεί η επερχόμενη μεταβολή στα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων αλλά και να διερευνηθεί η επίδραση του πληρωτικού υλικού στον ρυθμό γήρανσης του σύνθετου υλικού.

6.5 Αποτελέσματα

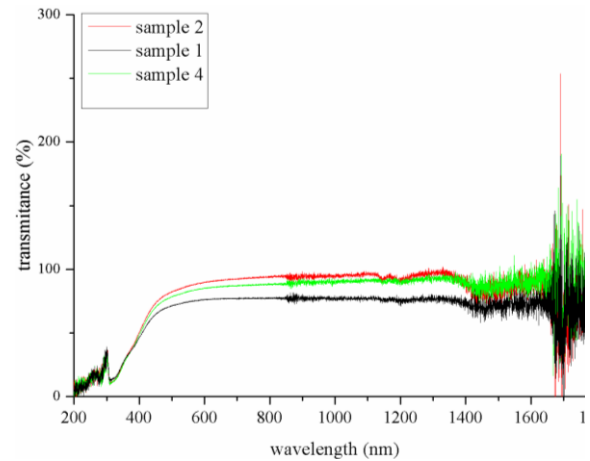
6.5.1 Μετρήσεις φασματοφωτομέτρου.

Σε αυτή την ενότητα δίδονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας και ανακλαστικότητας των δειγμάτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης. Στόχος αυτών των μετρήσεων είναι ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου των δοκιμίων. Ως δοκίμιο αναφοράς ορίστηκε ένα δοκίμιο καθαρής ρητίνης, οπότε τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, εκφράζονται σε σύγκριση με αυτό. Παρακάτω δίδονται τα διαγράμματα τόσο της διαπερατότητας όσο και της ανακλαστικότητας για όλα τα δοκίμια.

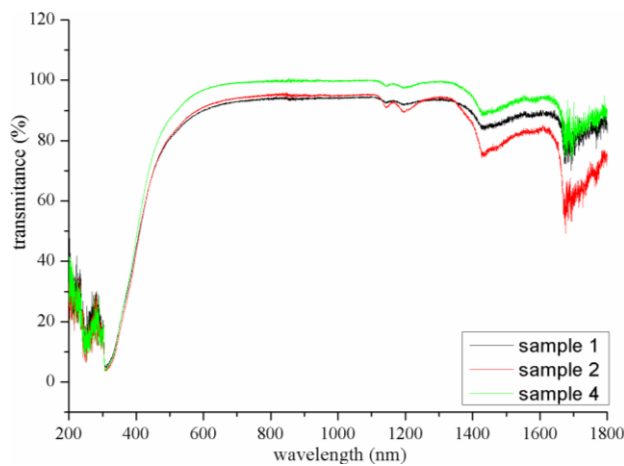
6.5.1.1 Μετρήσεις σχετικής οπτικής διαπερατότητας (optical transmittance measurements).



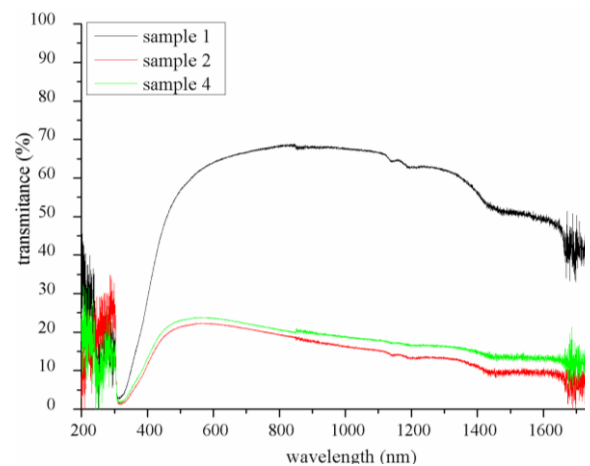
α.



β.



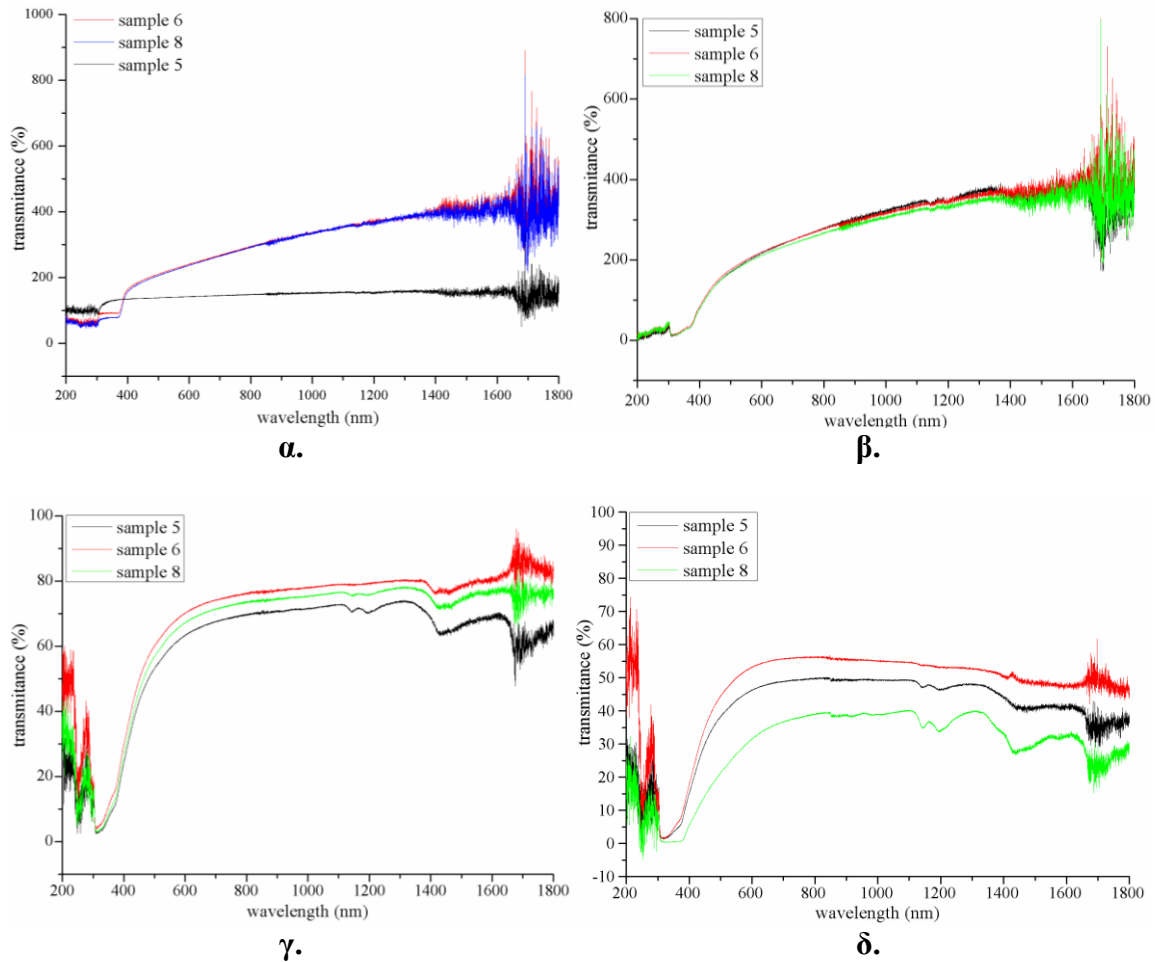
γ.



δ.

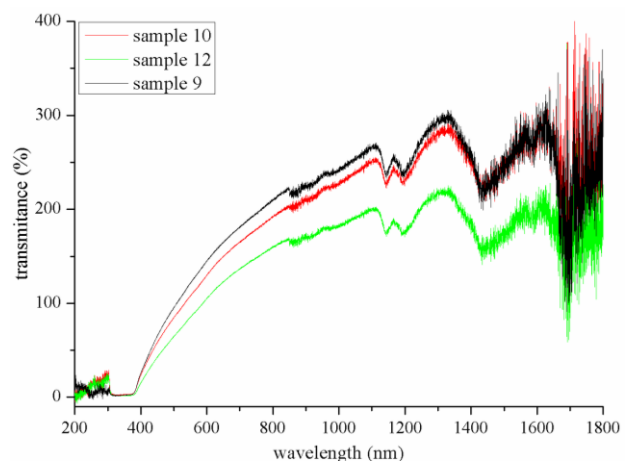
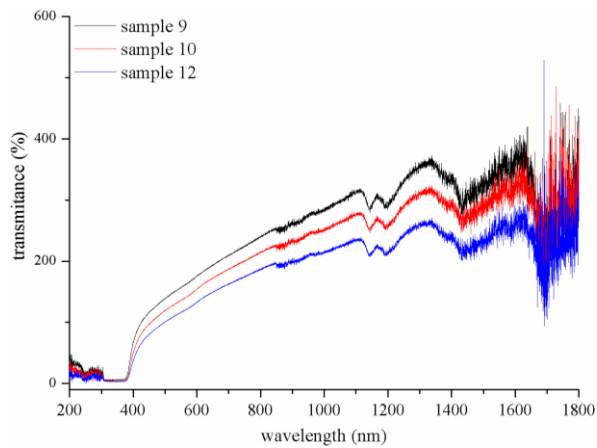
Εικόνα 6.3 : Μετρήσεις σχετικής διαπερατότητας στα δοκίμια καθαρής ρητίνης 1,2,4 α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης , β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

Στην Εικόνα 6.3 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της σχετικής οπτικής διαπερατότητας των δοκιμίων καθαρής ρητίνης. Αρχικά, φαίνεται ότι και τα τρία δοκίμια παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά μεταξύ τους και προσεγγίζουν το δοκίμιο αναφοράς. Επίσης τα δοκίμια αυτά είναι διαπερατά σε όλο σχεδόν το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Εκτός αυτού παρουσιάζεται ένα ελάχιστο όταν το μήκος κύματος είναι ίσο με 300 nm. Τέλος, όσο αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης ελαττώνεται και η οπτική τους διαπερατότητα.

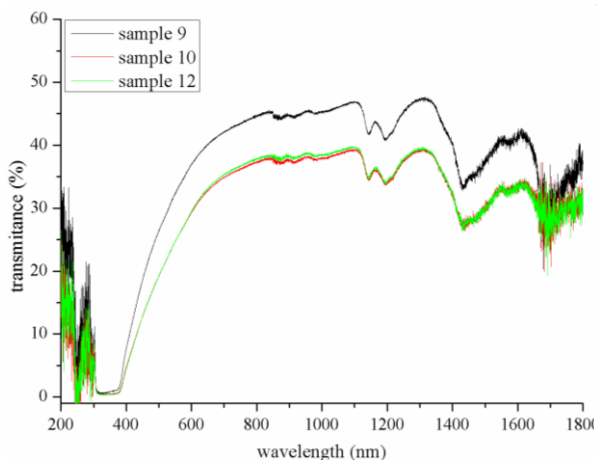


Εικόνα 6.4 : Μετρήσεις σχετικής διαπερατότητας στα δοκίμια περιεκτικότητας 0.5 % wt σε ZnO nanoflowers 5, 6, 8 α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης , β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

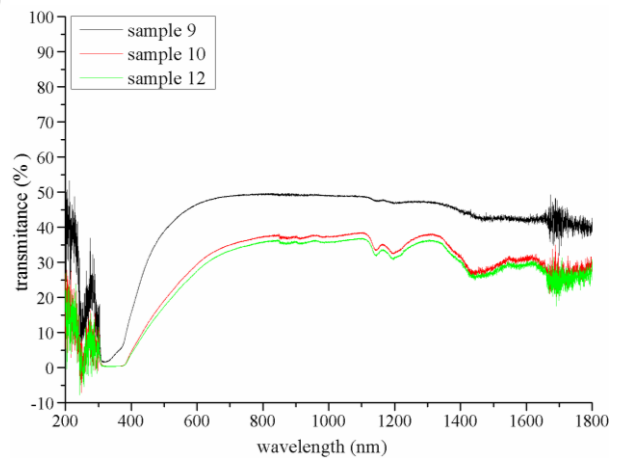
Στην Εικόνα 6.4 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της σχετικής οπτικής διαπερατότητας των δοκιμίων epoxy-ZnO με περιεκτικότητα 0.5 % wt σε ZnO nanoflowers. Τα δοκίμια παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς την οπτική διαπερατότητα σε σχέση με τα δοκίμια καθαρής ρητίνης. Συγκεκριμένα παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά οπτικής διαπερατότητας σε σχέση με τα δοκίμια της καθαρής ρητίνης τουλάχιστον μέχρι τις 72 ώρες γήρανσης, ενώ μετά το ποσοστό οπτικής τους διαπερατότητας μειώνεται αισθητά. Το ενδιαφέρον βέβαια είναι ότι το ελάχιστο σε αυτά τα δοκίμια εντοπίζεται για μήκος κύματος $\lambda \approx 380$ nm και όχι στα 300 nm όπως συμβαίνει στα δοκίμια καθαρής ρητίνης.



α.



β.

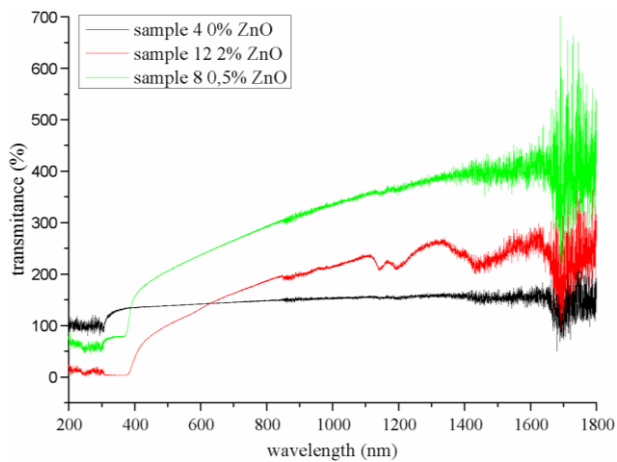


γ.

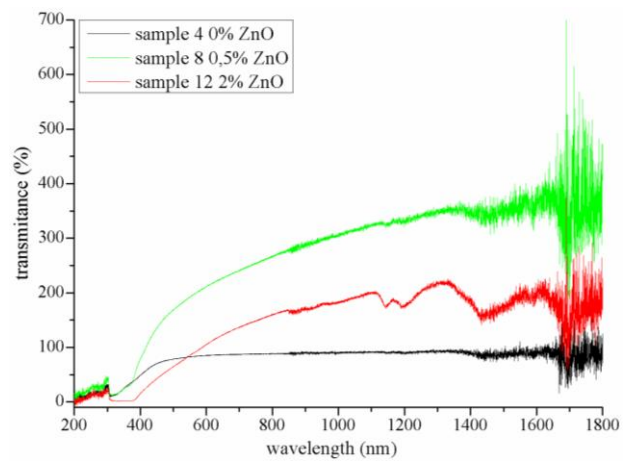
δ.

Εικόνα 6.5 : Μετρήσεις σχετικής διαπερατότητας στα δοκίμια περιεκτικότητας 2 % wtσε ZnO nanoflowers 9, 10, 12 α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης , β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

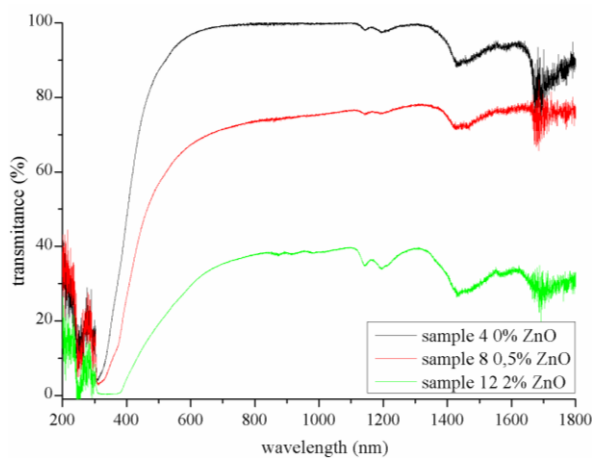
Στην Εικόνα 6.5 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της σχετικής οπτικής διαπερατότητας των δοκιμίων epoxy-ZnO με περιεκτικότητα 2% wtσε ZnO nanoflowers. Τα δοκίμια παρουσιάζουν ομοιομορφία ως προς την οπτική τους διαπερατότητα ενώ και σε αυτή τη περίπτωση η διαπερατότητα τους τείνει στο μηδέν όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας γίνεται περίπου ίσο με 380nm



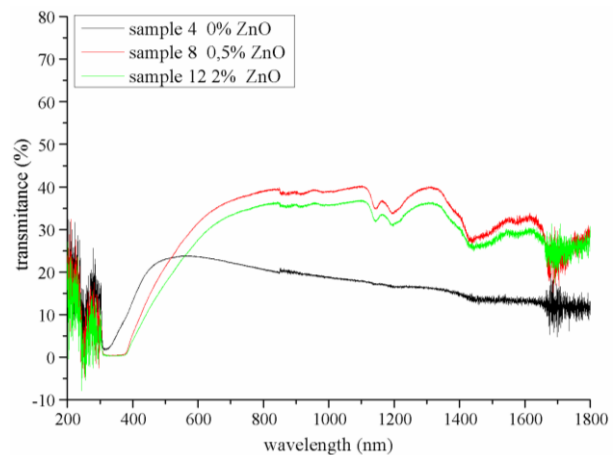
α.



β.



γ.

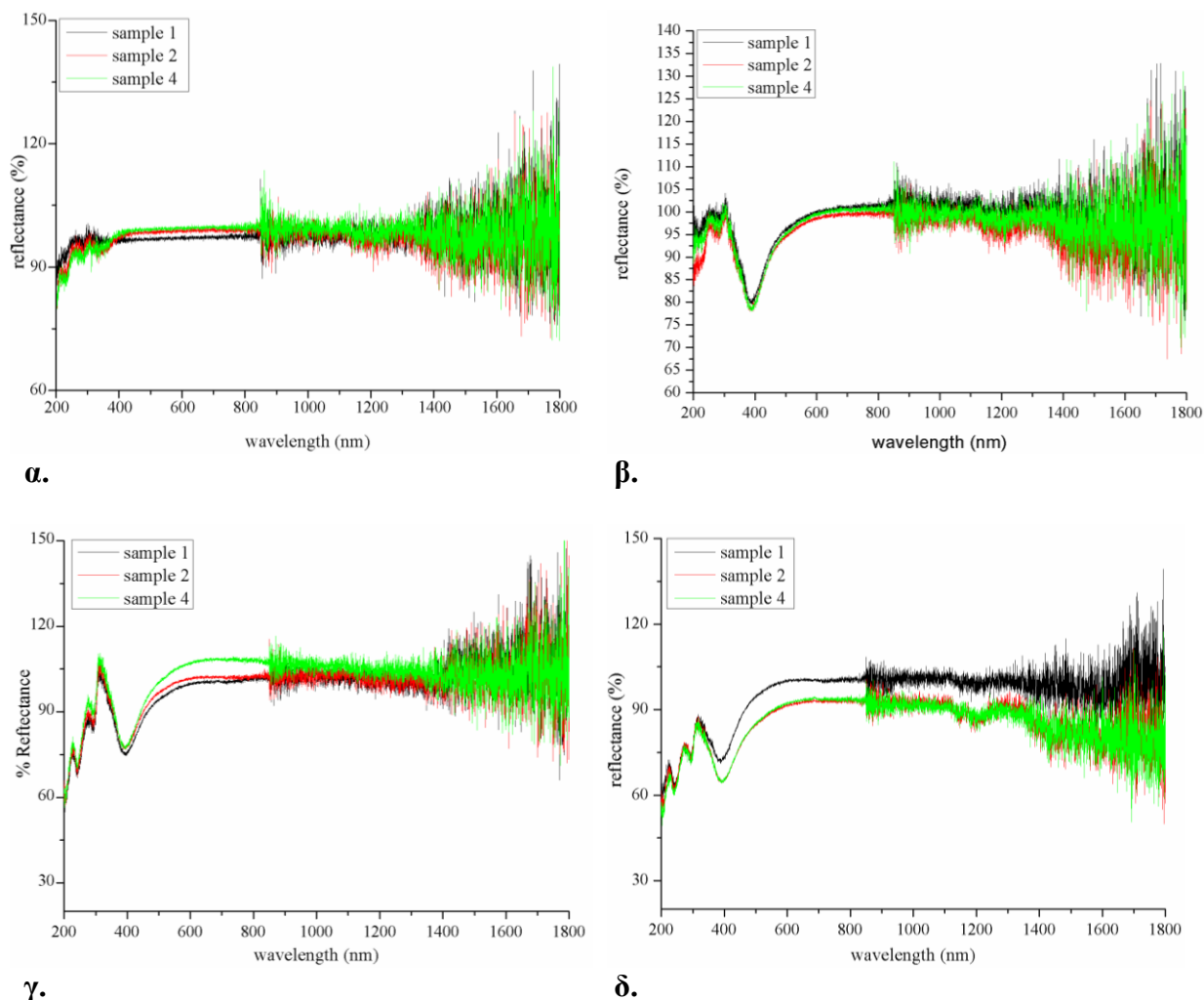


δ.

Εικόνα 6.6: Μετρήσεις σχετικής διαπερατότητας στα δοκίμια περιεκτικότητας 4, 8, 12, με περιεκτικότητα 0%, 0,5% και 2 % wtσε ZnO nanoflowers αντίστοιχα α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης , β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης, δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

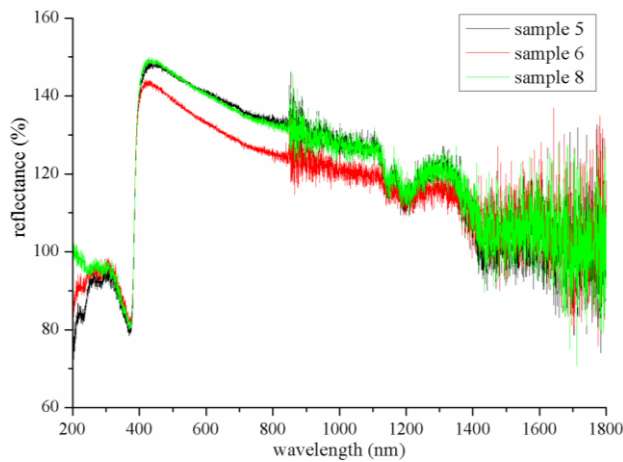
Στην εικόνα 6.6 παρέχεται μια σύγκριση των τριών διαφορετικών τύπων δοκιμίων που κατασκευάστηκαν (καθαρής ρητίνης, epoxy-ZnO nanoflowers 0.5%wtκαι epoxy-ZnO nanoflowers2%wt) ως προς τη οπτική τους διαπερατότητα σε όλα τα στάδια γήρανσης. Αρχικά, παρατηρείται ότι τα δοκίμια που περιέχουν ZnO nanoflowers παρουσιάζουν ελάχιστο για μήκος κύματος $\lambda \approx 380\text{nm}$ ενώ το δοκίμιο καθαρής ρητίνης για $\lambda \approx 300\text{nm}$. Επίσης μέχρι και τις 72 ώρες γήρανσης το δοκίμιο epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό οπτικής διαπερατότητας ενώ το δοκίμιο καθαρής ρητίνης το ελάχιστο, πράγμα που αλλάζει μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης όπου το δοκίμιο καθαρής ρητίνης παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό οπτικής διαπερατότητας ενώ το δοκίμιο epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt το μικρότερο. Μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης το δοκίμιο με το μεγαλύτερο ποσοστό οπτικής διαπερατότητας είναι το epoxy-ZnO nanoflowers 0,5% wt, ενώ το δοκίμιο καθαρής ρητίνης παρουσιάζει το χαμηλότερο. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δοκίμια το ποσοστό οπτικής διαπερατότητας ελαττώνεται μετά από κάθε κύκλο γήρανσης.

6.5.1.2 Μετρήσεις σχετικής ανακλαστικής ικανότητας (reflectance measurements)

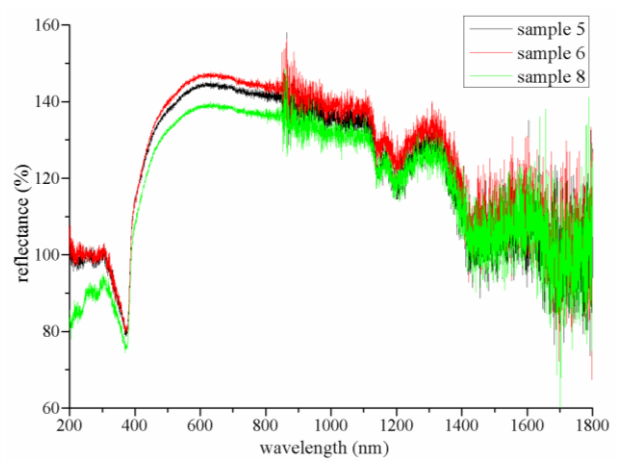


Εικόνα 6.7 : Μετρήσεις σχετικής ανακλαστικότητας στα δοκίμια καθαρής ρητίνης 1,2,4 α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης, β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης, δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης.

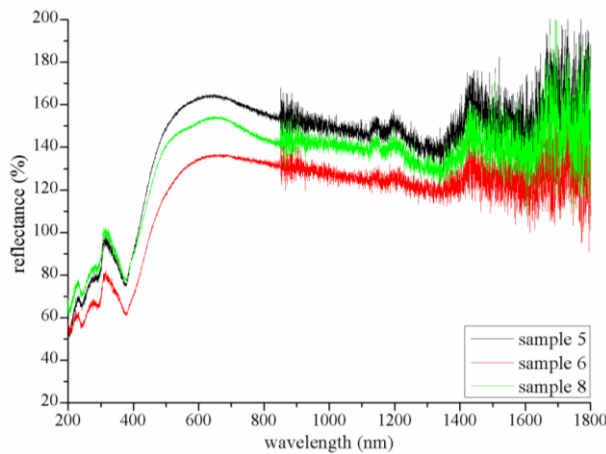
Από την Εικόνα 6.7 φαίνεται ότι τα δοκίμια καθαρής ρητίνης παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό ανακλαστικότητας για όλο το φάσμα της μετρούμενης ακτινοβολίας πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης. Μετά το πρώτο κύκλο γήρανση εμφανίζεται σε όλα τα δοκίμια ένα ελάχιστο όταν το μήκος κύματος γίνει ίσο με $\lambda \approx 400$ nm. Το ελάχιστο αυτό διατηρείται και στους επόμενους κύκλους γήρανσης, ενώ συνολικά η ανακλαστική τους ικανότητα δε μεταβάλλεται σημαντικά για κάθε μήκος κύματος μετά από κάθε κύκλο γήρανσης.



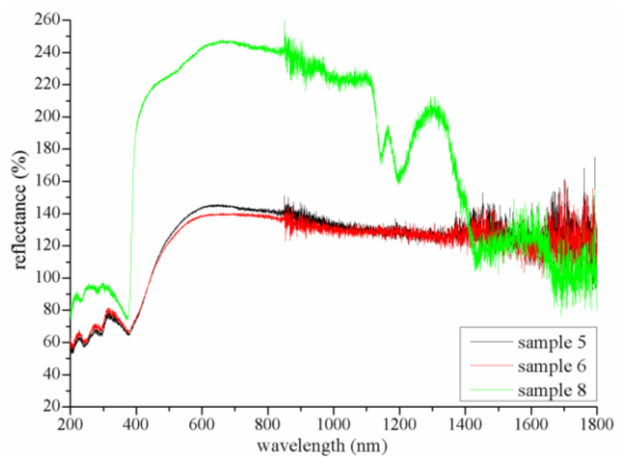
α.



β.



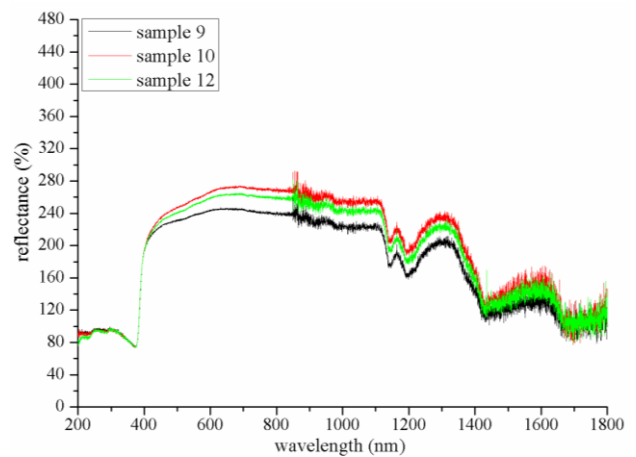
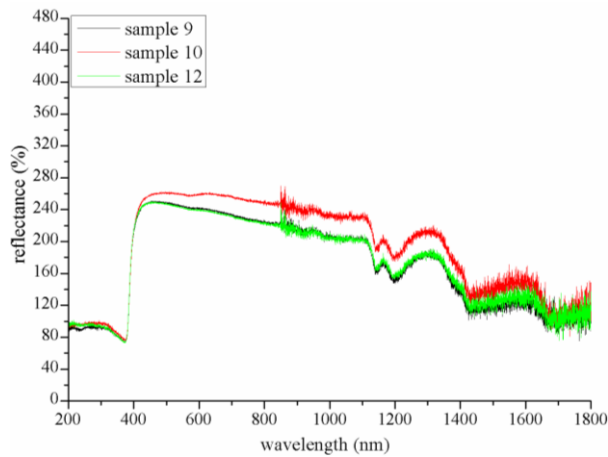
γ.



δ.

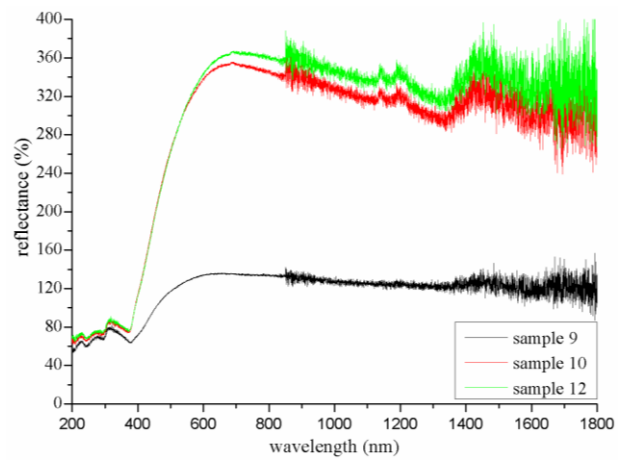
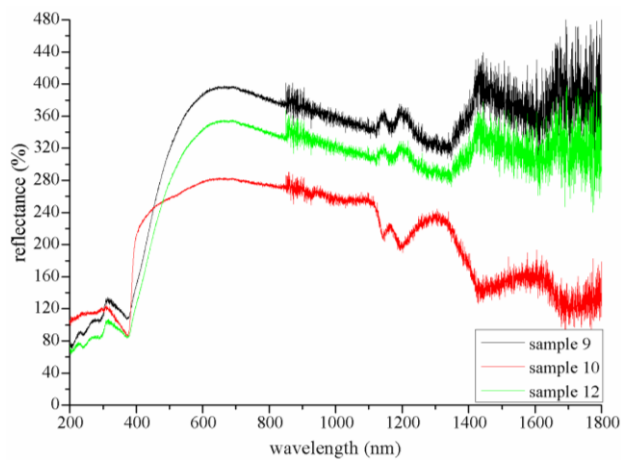
Εικόνα 6.8 : Μετρήσεις σχετικής ανακλαστικής ικανότητας στα δοκίμια epoxy-ZnO_{5,6,8} με ποσοστό πρόσμιξης 0.5 % wt ZnO nanoflowers, α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης, β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης, δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

Στην Εικόνα 6.8 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της σχετικής οπτικής ανακλαστικότητας των δοκιμίων epoxy-ZnO nanoflowes 0.5% wt μετά από κάθε κύκλο γήρανσης. Σε αυτά τα δοκίμια παρουσιάζεται ελάχιστο για $\lambda \approx 400\text{nm}$ πριν την έναρξη των κύκλων γήρανσης. Παράλληλα μέχρι και τον δεύτερο κύκλο γήρανσης η ανακλαστικότητα των δοκιμίων δε παρουσιάζει αξιοσημείωτες μεταβολές, κάτι που δεν ισχύει μετά το πέρας του τρίτου κύκλου όπου ανακλαστικότητα του δοκιμίου 8 είναι εμφανώς αυξημένη σε σχέση με τα δοκίμια 5 και 6.



α.

β.

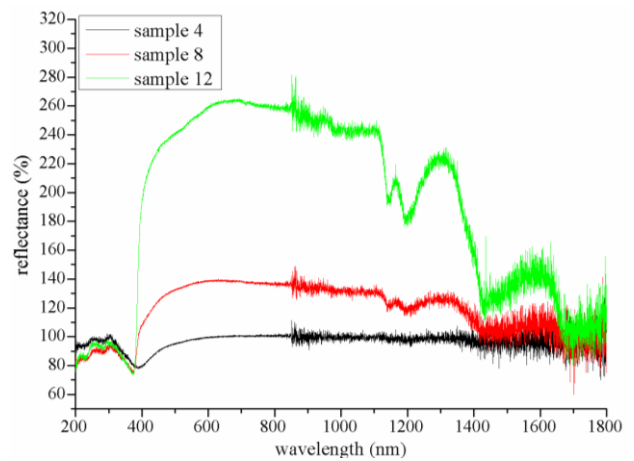
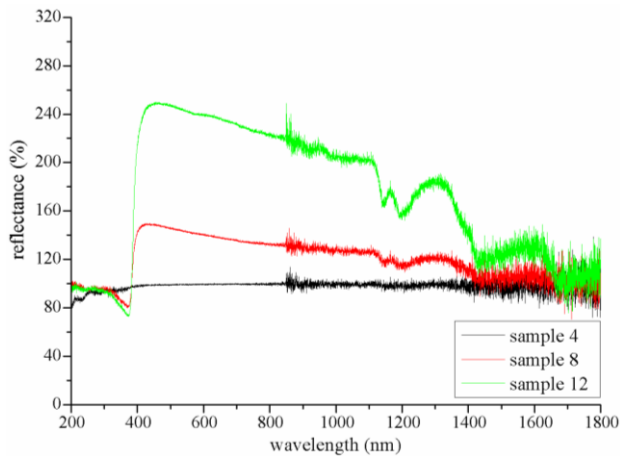


γ.

δ.

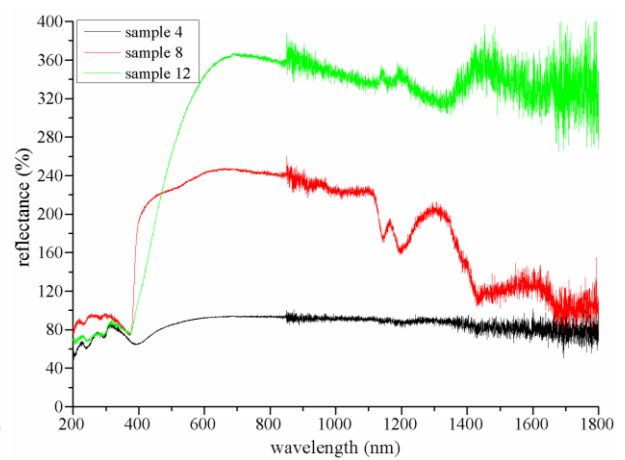
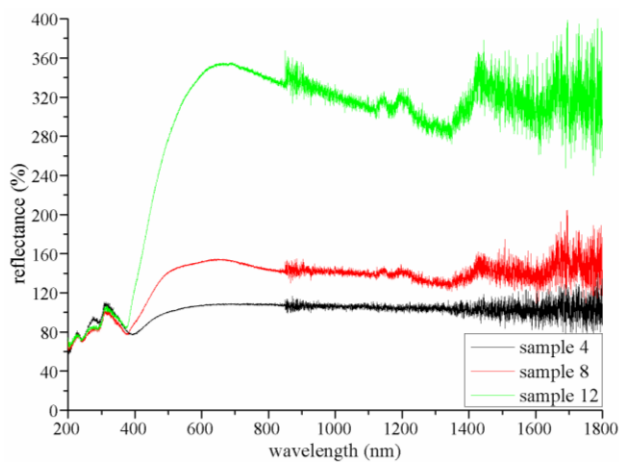
Εικόνα 6.9 : Μετρήσεις σχετικής ανακλαστικής ικανότητας στα δοκίμια epoxy-ZnO 9,10,12 με ποσοστό πρόσμιξης 2 % wt ZnO nanoflowers, α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης, β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης, δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

Στην Εικόνα 6.9 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της σχετικής οπτικής ανακλαστικότητας των δοκιμίων epoxy-ZnO nanoflowes2% wt μετά από κάθε κύκλο γήρανσης. Και σε αυτά τα δοκίμια παρουσιάζεται ελάχιστο για $\lambda \approx 400\text{nm}$ πριν την έναρξη των κύκλων γήρανσης. Επίσης, τα δοκίμια παρουσιάζουν πολύ υψηλή σχετική ανακλαστικότητα η οποία μειώνεται μόνο για δοκίμιο 9 μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης.



α.

β.



γ.

δ.

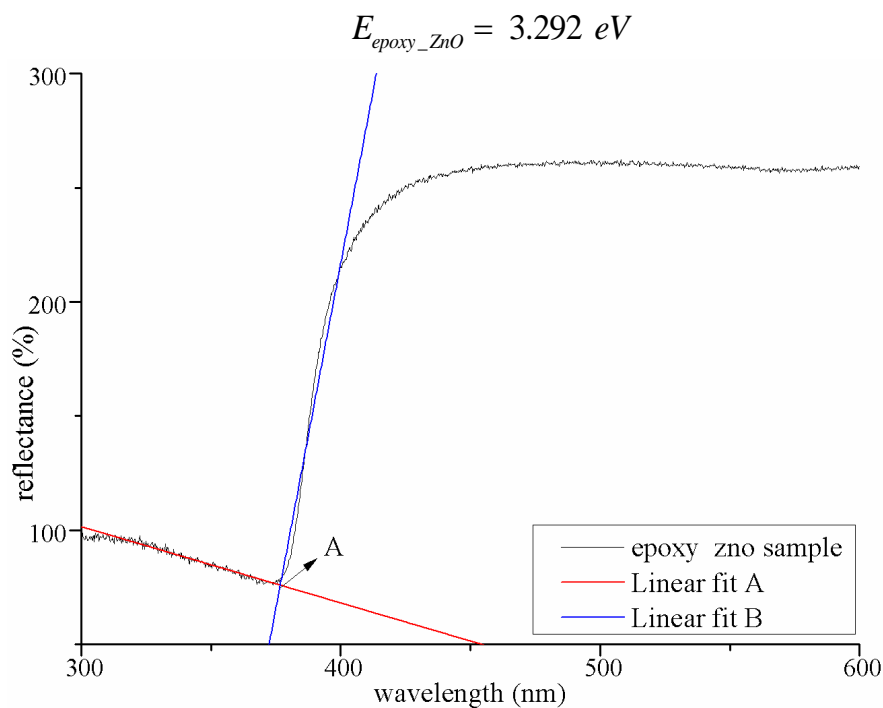
Εικόνα 6.10: Μετρήσεις σχετικής ανακλαστικής ικανότητας στα δοκίμια epoxy-ZnO 4, 8, 12, με περιεκτικότητα 0%, 0,5% και 2 % wt σε ZnO nanoflowers αντίστοιχα, α.) πριν τη διαδικασία τεχνητής γήρανσης, β) μετά από 72 ώρες τεχνητής γήρανσης, γ) μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης, δ) μετά από 216 ώρες τεχνητής γήρανσης

Στην εικόνα 6.6 παρέχεται μια σύγκριση των τριών διαφορετικών τύπων δοκιμίων που κατασκευάστηκαν (καθαρής ρητίνης, epoxy-ZnO nanoflowers 0.5% wt και epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt) ως προς τη οπτική τους ανακλαστικότητα σε όλα τα στάδια γήρανσης. Σε κάθε περίπτωση τη χαμηλότερη ανακλαστικότητα την έχει το δοκίμιο καθαρής ρητίνης. Επίσης τα δοκίμια 9 (epoxy-ZnO nanoflowers 0.5% wt) και 12 (epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt) παρουσιάζουν το ίδιο ελάχιστο ακόμη και πριν αρχίσουν οι κύκλοι γήρανσης. Τέλος, το δοκίμιο 12 (epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt) παρουσιάζει σε κάθε περίπτωση τη μεγαλύτερη ανακλαστικότητα.

6.5.1.3 Υπολογισμός Ενεργειακού Διακένου

Από τις μετρήσεις του φασματοφωτομέτρου είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου των δοκιμίων. Πιο συγκεκριμένα από τις μετρήσεις της ανακλαστικής ικανότητας ενός δοκιμίου μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά το

μήκος κύματος στο οποίο η ακτινοβολία παύει θεωρητικά να ανακλάται. Το σημείο αυτό είναι το σημείο τομής των ευθειών A και B οι οποίες αποτελούν τις γραμμικές εφαπτόμενες της καμπύλης ανακλαστικής ικανότητας του δοκιμίου 12 R(λ) για εύρη τιμών λ (200, 372) και (372, 405) αντίστοιχα. Στην Εικόνα 6.11 δίδεται σχηματικά ο υπολογισμός του ενεργειακού διακένου. Το σημείο A της εικόνας έχει τετμημένη 376,57 nm που αντιστοιχεί σε ενεργειακό διάκενο ίσο με :



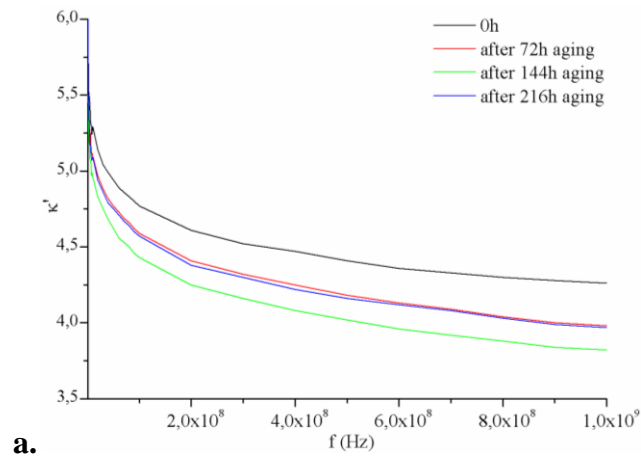
Εικόνα 6.11: Υπολογισμός ενεργειακού διακένου δοκιμίων epoxy–ZnO.

6.5.2 Διαγράμματα διηλεκτρικών μετρήσεων

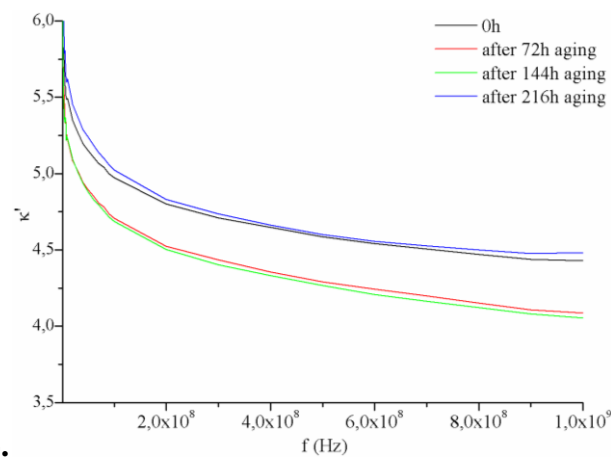
Η κατηγοριοποίηση των διαγραμμάτων για τις διηλεκτρικές μετρήσεις γίνεται με βάση το σημείο μέτρησης σε κάθε δοκίμιο και την επίδρασή των κύκλων γήρανσης τόσο στην εφαπτομένη απωλειών όσο και στη σχετική διηλεκτρική σταθερά.

6.5.2.1 Μετρήσεις σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς

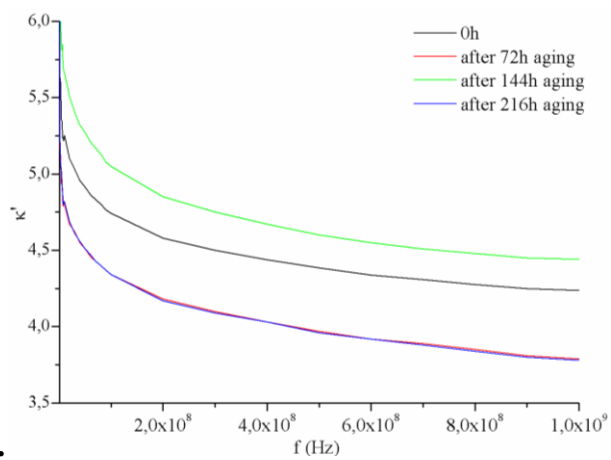
Δοκίμιο 1 (καθαρή ρητίνη):



a.



b.

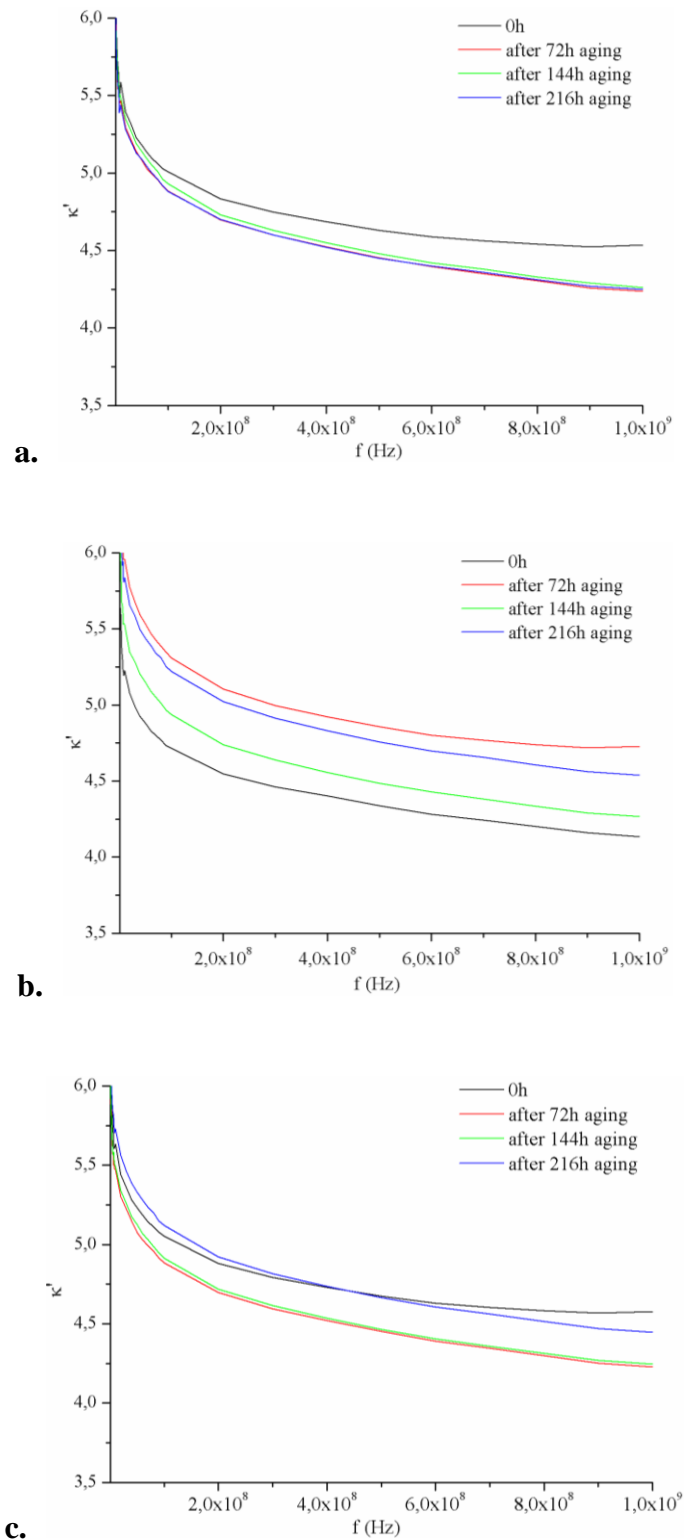


c.

Εικόνα 6.12: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 1 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην Εικόνα 6.12 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 1 (καθαρή ρητίνη) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης. Σε κάθε σημείο μέτρησης φαίνεται ότι οι κύκλοι γήρανσης επηρεάζουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου. Συγκεκριμένα μετά το πέρας των τριών κύκλων γήρανσης η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου έχει μειωθεί. Παρατηρείται βέβαια ότι η σχέση μεταξύ της πτώσης της διηλεκτρικής σταθεράς και του χρόνου γήρανσης δεν είναι γραμμική, αφού η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου δε μειώνεται πάντα μετά από κάθε κύκλο γήρανσης.

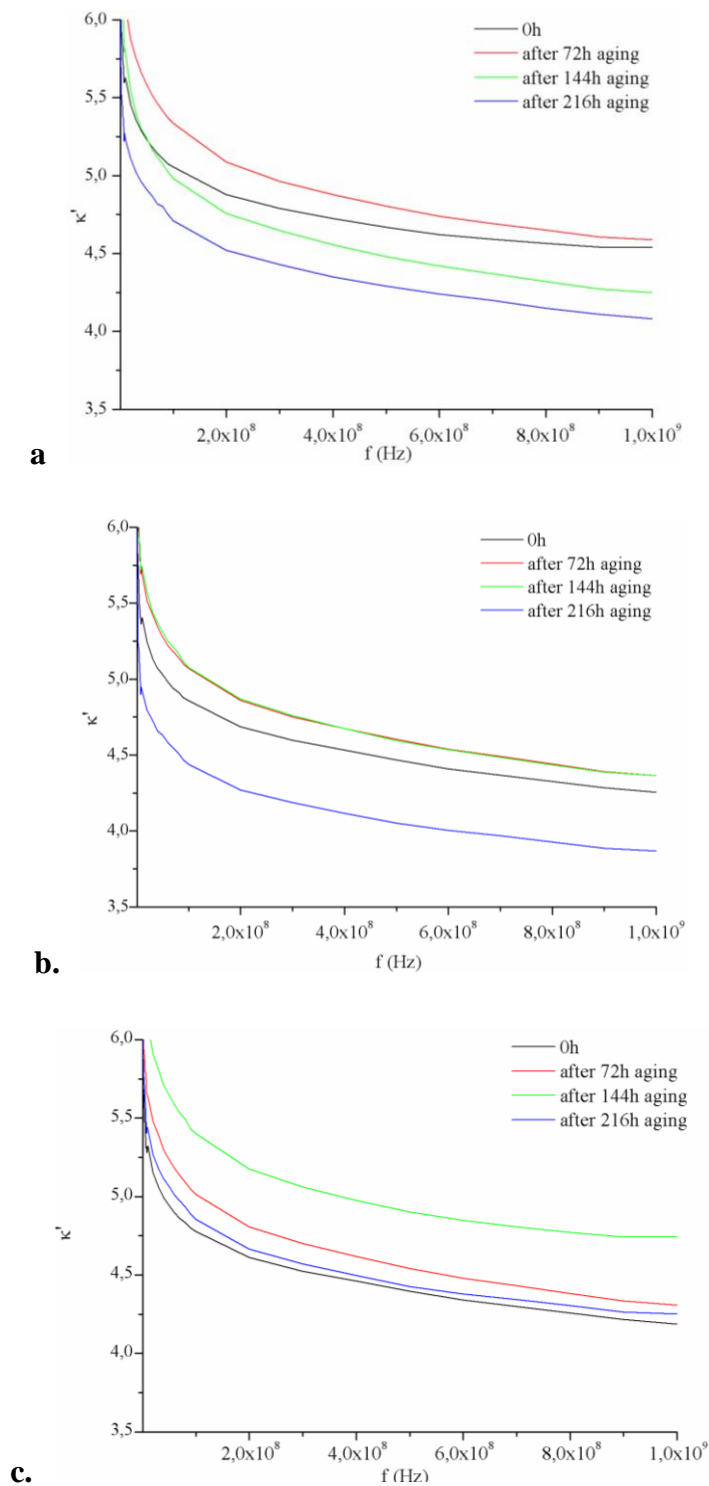
Δοκίμιο 4 (καθαρή ρητίνη):



Εικόνα 6.13: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 4 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, β) στο δεύτερο, γ) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου.

Στην Εικόνα 6.13 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 4 (καθαρή ρητίνη) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης. Σε κάθε σημείο μέτρησης φαίνεται ότι οι κύκλοι γήρανσης επηρεάζουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου. Συγκεκριμένα, με εξαίρεση το δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.13b), μετά το πέρας των τριών κύκλων γήρανσης η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου έχει μειωθεί. Στο δεύτερο σημείο μέτρησης η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), εν συνεχεία μειώνεται μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (μετά από 144 ώρες γήρανσης) ενώ μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης αυξάνεται πάλι. Σε κάθε περίπτωση η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου μετά από κάθε κύκλο γήρανσης για το σημείο 2 είναι μεγαλύτερη από τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου πριν από τη έναρξη της τεχνητής γήρανσης.

Δοκίμιο 5 (epoxy –ZnO 0.5% wt):



Εικόνα 6.14: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 5 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

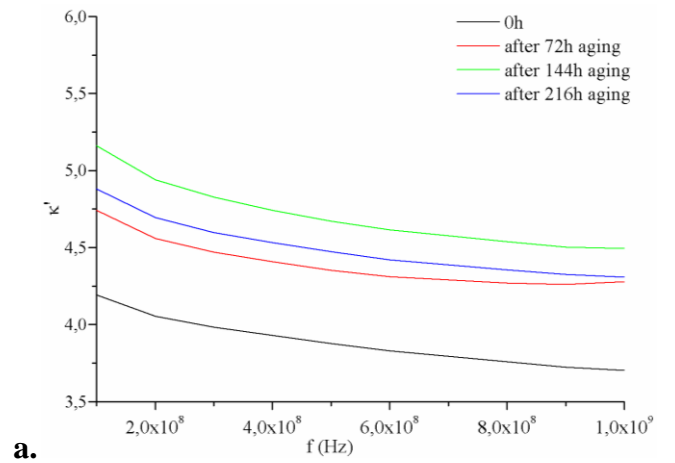
Στην Εικόνα 6.14 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 5 (epoxy-ZnO nanoflowers 0.5% wt) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης. Σε κάθε σημείο μέτρησης φαίνεται ότι οι κύκλοι γήρανσης επηρεάζουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.14a), η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου, αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, μειώθηκε μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και μειώθηκε περισσότερο μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

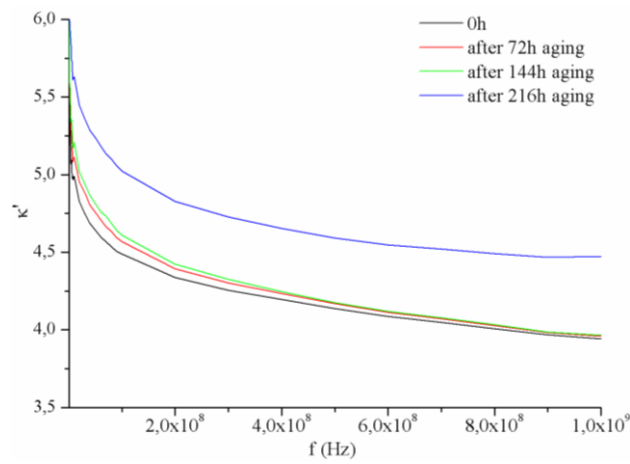
Στο δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.14b) η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), έμεινε αμετάβλητη μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και τέλος μειώνεται σημαντικά μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο τρίτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.14c) η σχετική διηλεκτρική σταθερά αυξήθηκε μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης μειώθηκε μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και μειώθηκε μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης, ακόμη όμως είναι μεγαλύτερη από τη τιμή της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς που είχε το δοκίμιο πριν την έναρξη των κύκλων γήρανσης.

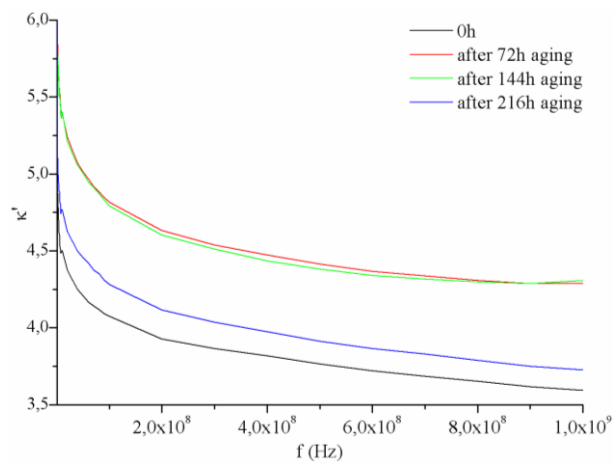
Δοκίμιο 6 (epoxy-ZnO 0,5% wt):



a.



b.



c.

Εικόνα 6.15: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 6 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, β) στο δεύτερο, γ) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

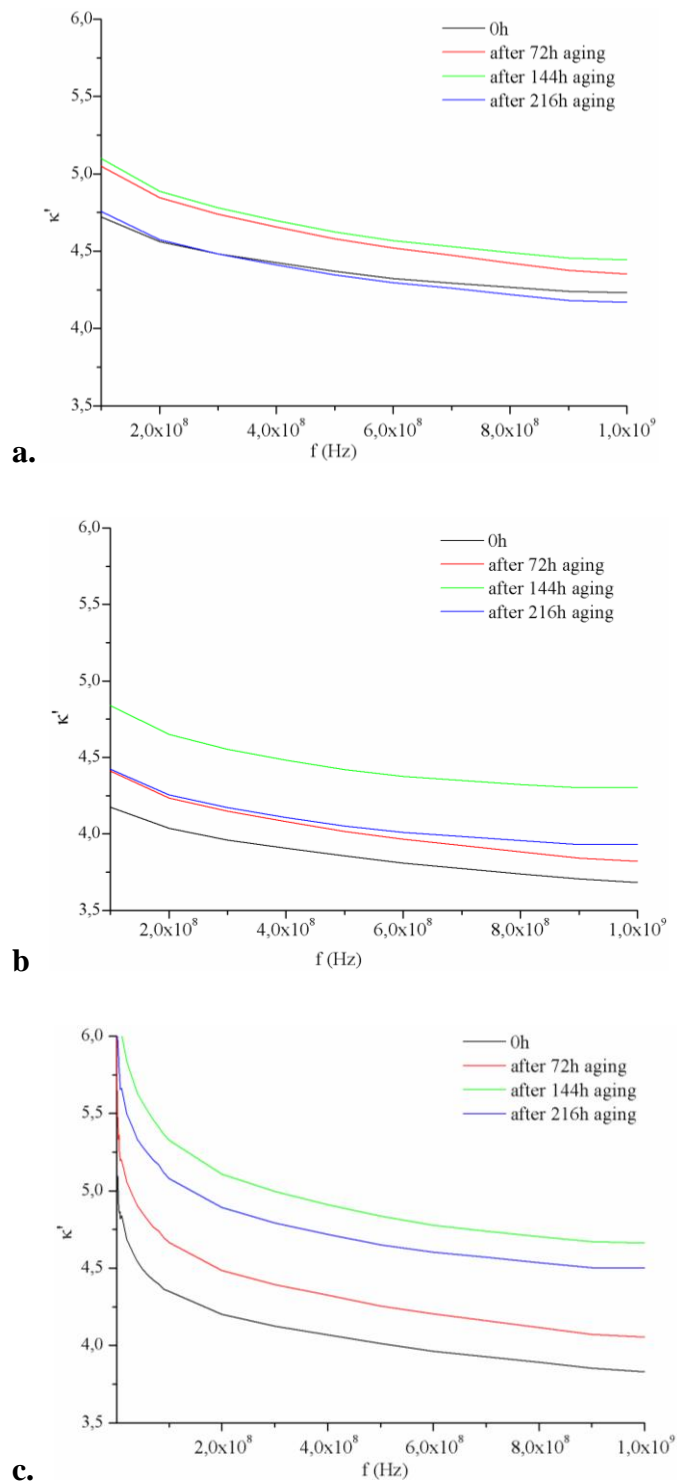
Στην Εικόνα 6.15 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 6 (epoxy-ZnO nanoflowers 0.5% wt) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης. Σε κάθε σημείο μέτρησης φαίνεται ότι οι κύκλοι γήρανσης επηρεάζουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.15a), η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου, αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξήθηκε ξανά μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και μειώθηκε περισσότερο μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.15b) η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), αυξήθηκε επίσης μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και τέλος αυξήθηκε σημαντικά μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο τρίτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.15c) η σχετική διηλεκτρική σταθερά αυξήθηκε σημαντικά μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης αυξάνει ελάχιστα μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και μειώθηκε μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης.

Δοκίμιο 8 (epoxy-ZnO 0.5% wt):



Εικόνα 6.16: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 8 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

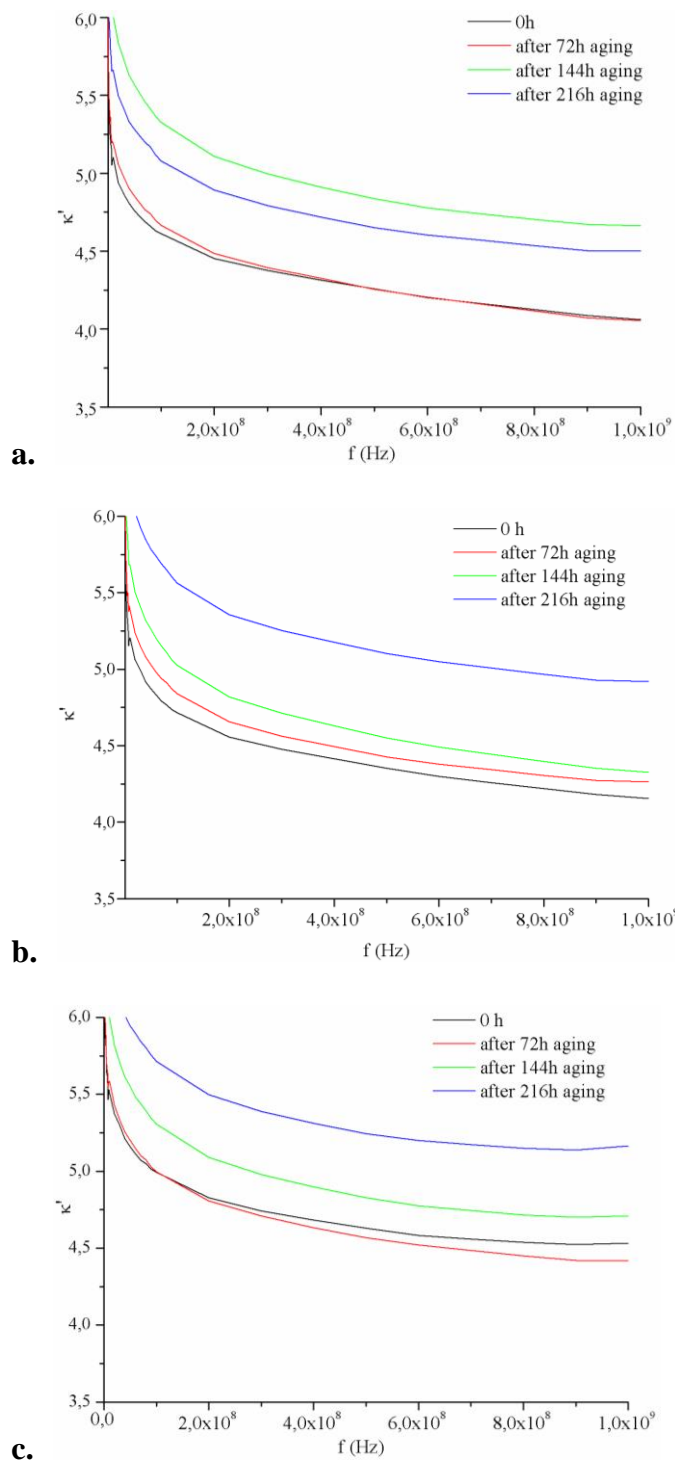
Στην Εικόνα 6.16 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 8 (epoxy-ZnO nanoflowers 0.5% wt) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης. Σε κάθε σημείο μέτρησης φαίνεται ότι οι κύκλοι γήρανσης επηρεάζουν τη σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.16a), η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου, αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξήθηκε ξανά μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και μειώθηκε και έγινε σχεδόν ίση με αυτή που ήταν πριν τη έναρξη των κύκλων γήρανσης μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.16b) η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), αυξήθηκε επίσης μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και τέλος μειώνεται σημαντικά μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο τρίτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.16c) η σχετική διηλεκτρική σταθερά αυξήθηκε μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης αυξήθηκε σημαντικά μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και αυξήθηκε πάλι μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης.

Δοκίμιο 9 (epoxy-ZnO 2% wt):



Εικόνα 6.17: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 9 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

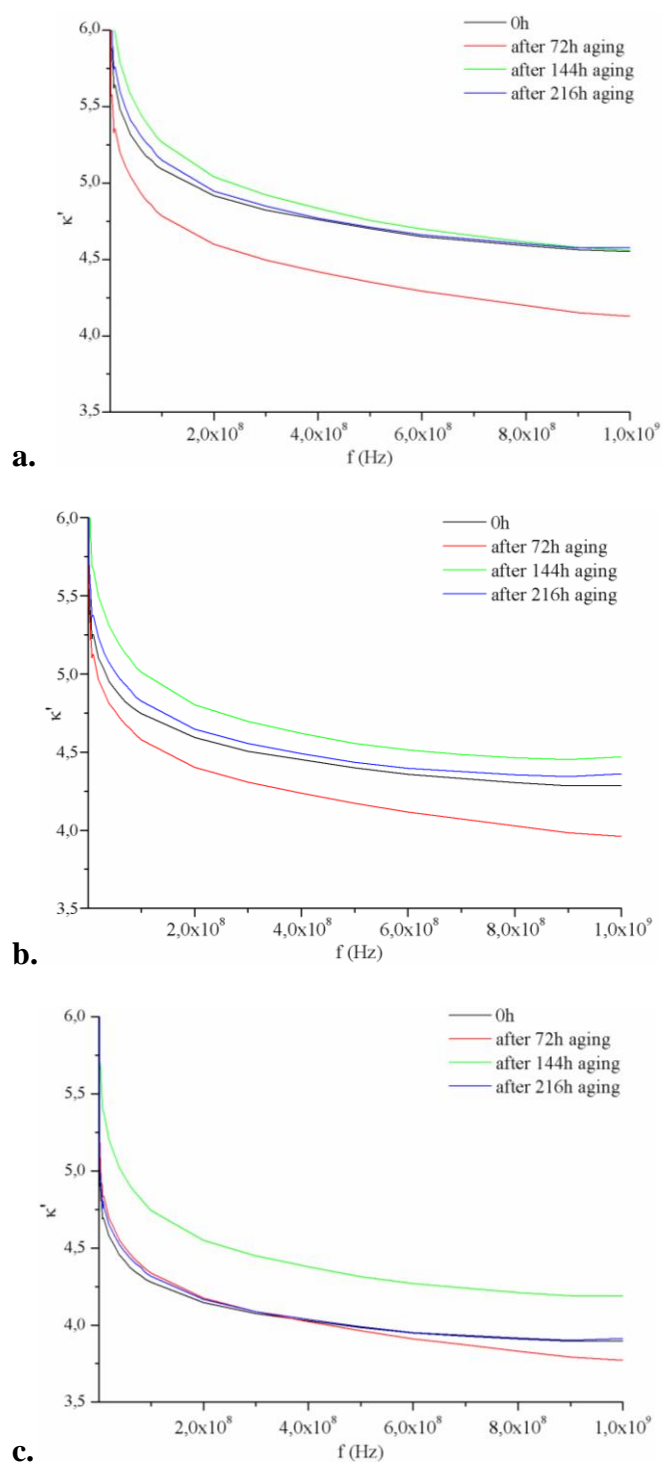
Στην Εικόνα 6.17 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 9 (epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17a), η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου, αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξήθηκε σημαντικά μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και μειώθηκε μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17b) η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου αυξήθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), αυξήθηκε επίσης μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και τέλος αυξήθηκε σημαντικά μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο τρίτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17c) η σχετική διηλεκτρική σταθερά έμεινε σχεδόν αμετάβλητη μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης αυξήθηκε μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και αυξήθηκε σημαντικά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης.

Δοκίμιο 10 (epoxy-ZnO 2% wt):



Εικόνα 6.18: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 10 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσηςα) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c)στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

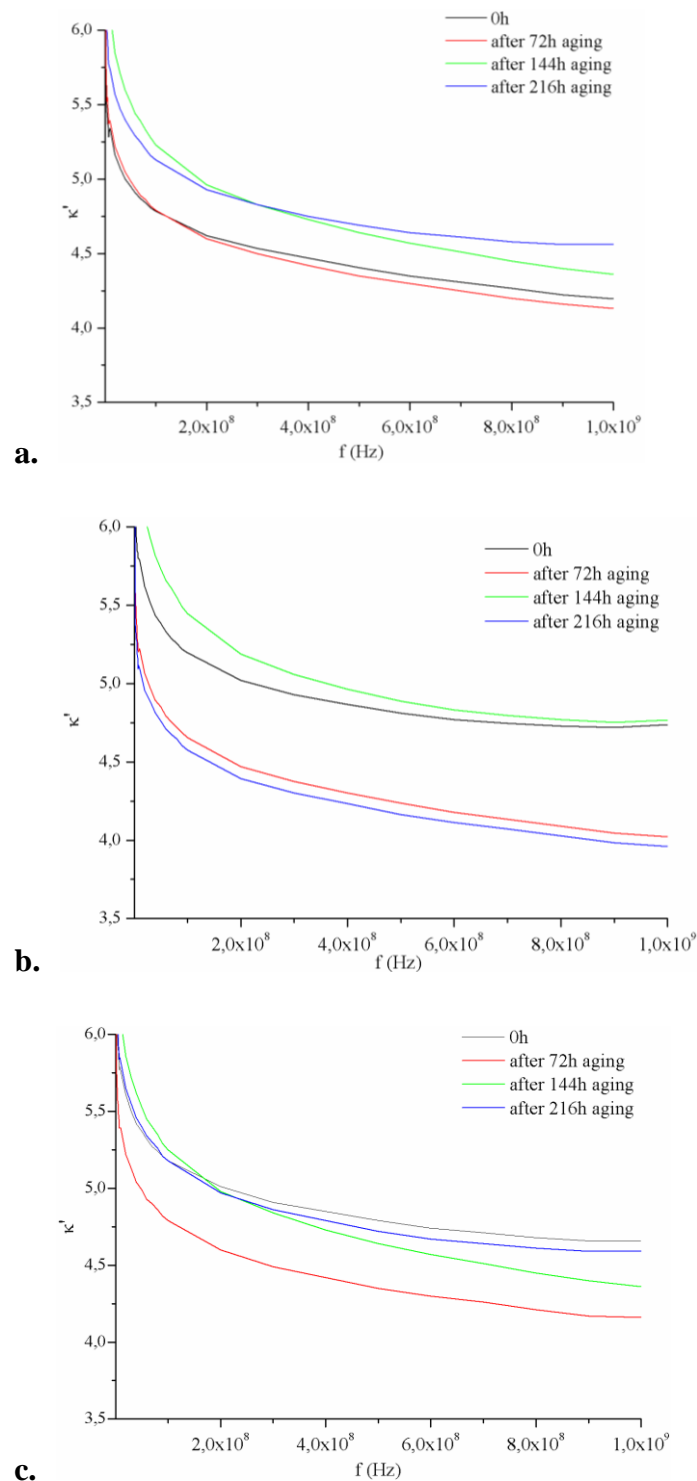
Στην Εικόνα 6.18 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 10 (epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17a), η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου, μειώθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξήθηκε στα επίπεδα που ήταν πριν την έναρξη των κύκλων γήρανσης μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και αυξήθηκε ελαφρώς μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17b) η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου μειώθηκε μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), αυξήθηκε επίσης μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και τέλος αυξήθηκε μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο τρίτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17c) η σχετική διηλεκτρική σταθερά έμεινε σχεδόν αμετάβλητη μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης αυξήθηκε μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και μειώθηκε μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης στα επίπεδα που ήταν πριν τον πρώτο κύκλο γήρανσης.

Δοκίμιο 12 (epoxy-ZnO 2% wt):



Εικόνα 6.19: Μέτρηση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του δοκιμίου 12 στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης a) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην Εικόνα 6.19 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειρατικών διηλεκτρικών μετρήσεων του δοκιμίου 12 (epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt) στα τρία σημεία δοκιμής κατά τη διάρκεια των τριών κύκλων γήρανσης.

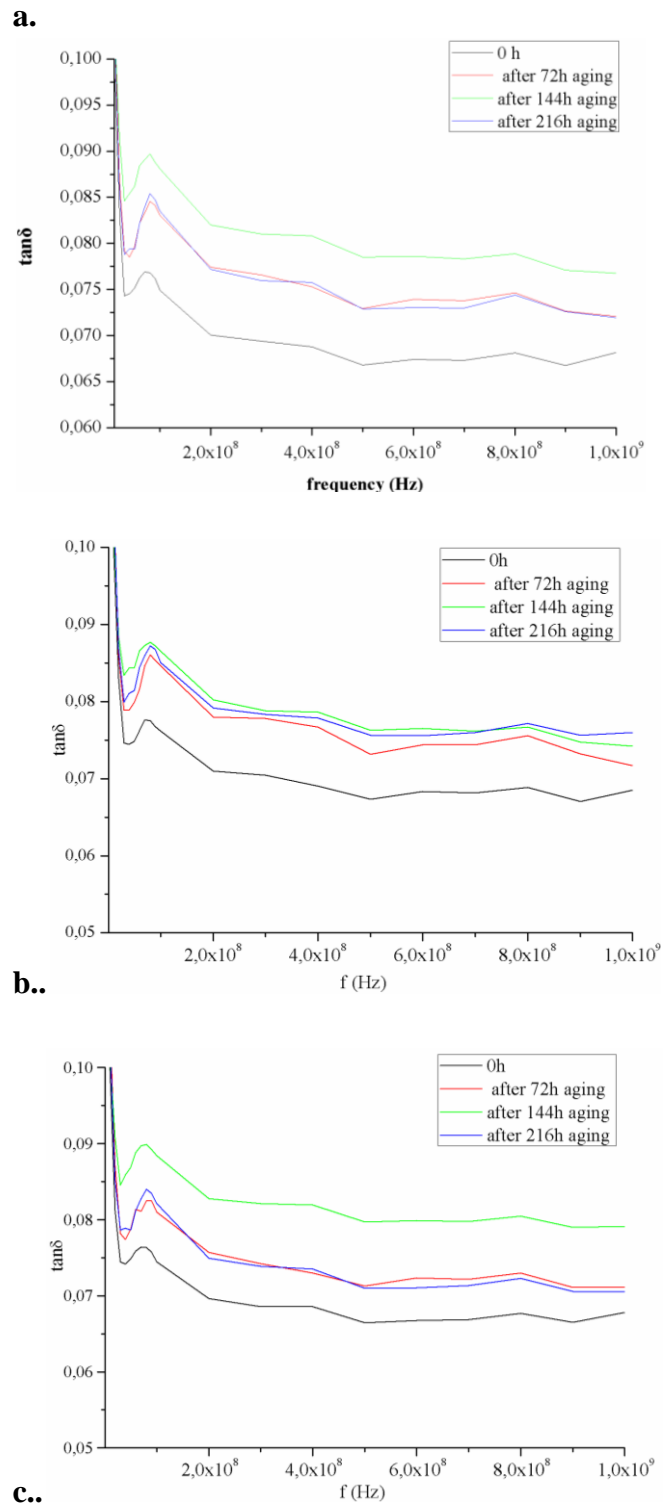
Συγκεκριμένα, στο πρώτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.19a), η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου, έμεινε σταθερή μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξήθηκε μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και έμεινε σχεδόν σταθερή μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο δεύτερο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17b) η σχετική διηλεκτρική σταθερά του δοκιμίου μειώθηκε αρκετά μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (των πρώτων 72 ωρών), αυξήθηκε μετά το δεύτερο κύκλο γήρανσης και τέλος μειώθηκε ελαφρώς μετά τον τρίτο κύκλο γήρανσης.

Στο τρίτο σημείο μέτρησης (εικόνα 6.17c) η σχετική διηλεκτρική σταθερά μειώθηκε αρκετά μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης αυξήθηκε μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και αυξήθηκε μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης στα επίπεδα που ήταν πριν τον πρώτο κύκλο γήρανσης.

6.5.2.2 Εφαπτομένη απωλειών

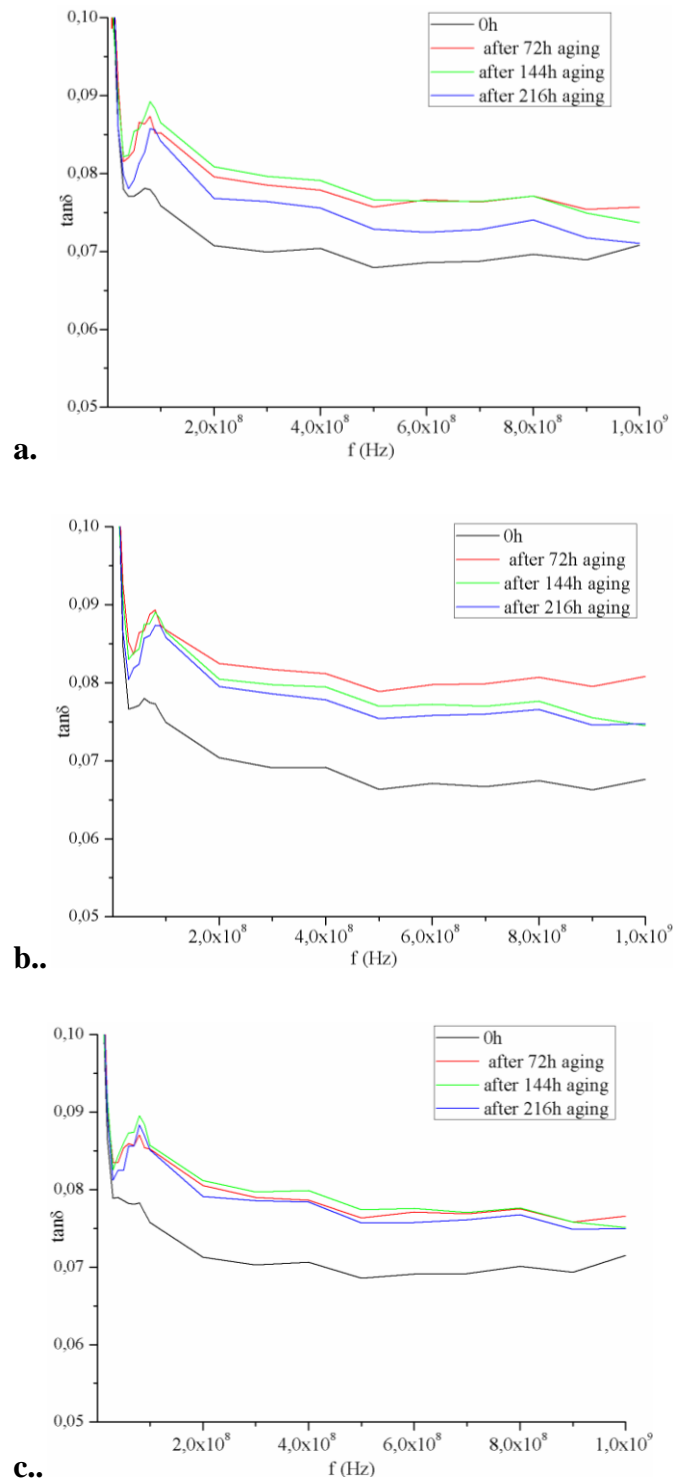
Δοκίμιο 1 (καθαρή ρητίνη)



Εικόνα 6.20: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 1 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.20 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 1 (καθαρή ρητίνη) στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, αυξάνει πάλι μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

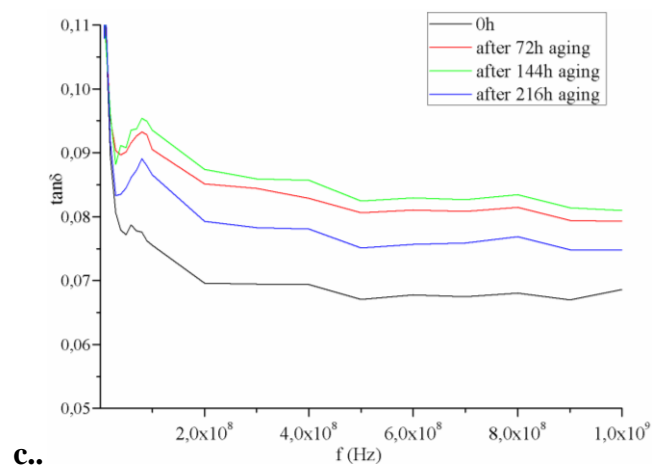
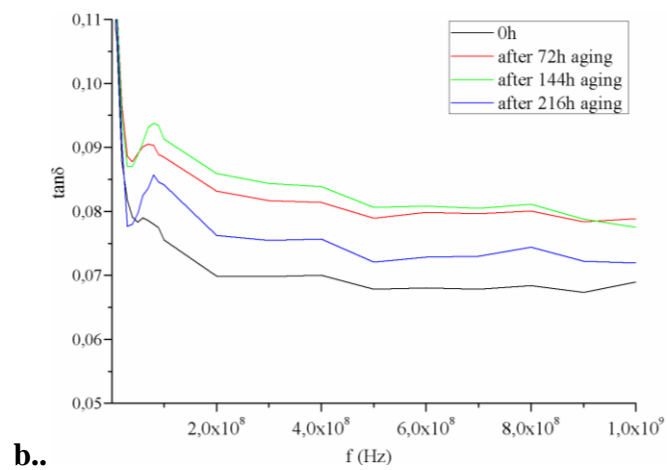
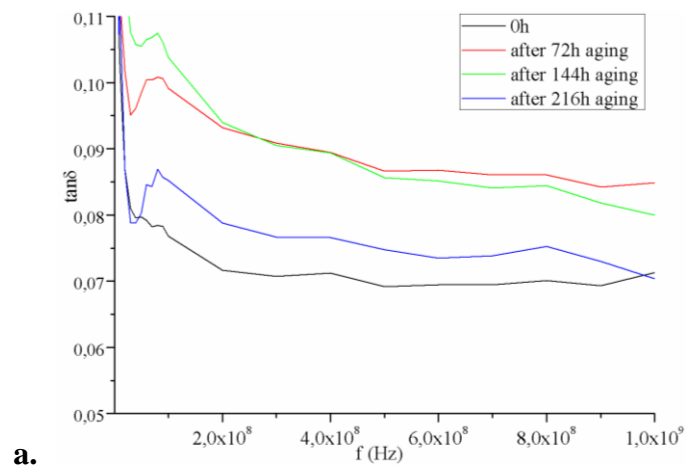
Δοκίμιο 4 (καθαρή ρητίνη)



Εικόνα 6.21: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 4 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.21 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 4 (καθαρή ρητίνη) στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, αυξάνει πάλι μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

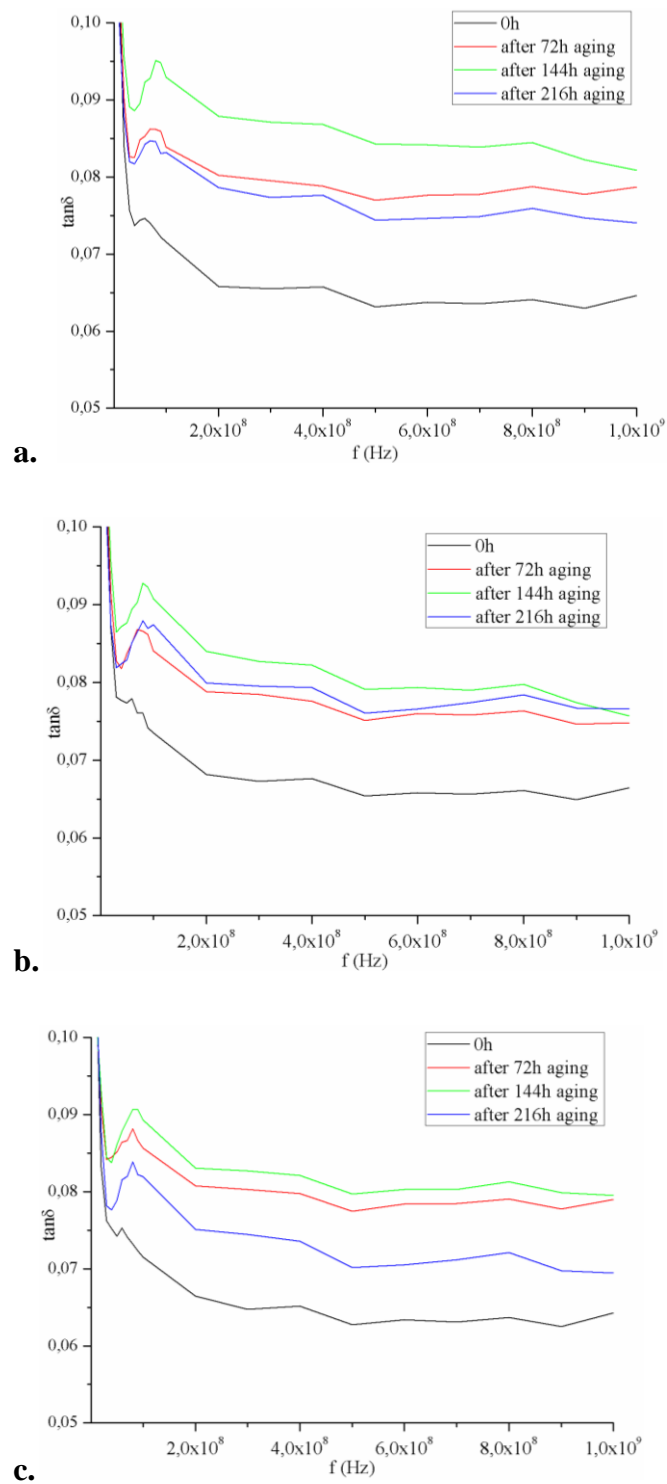
Δοκίμιο 5 (epoxy – ZnO 0.5% wt)



Εικόνα 6.22: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 5 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσηςα) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c)στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.22 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 5 (epoxy-ZnO nf 0.5% wt) στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, μένει σχεδόν σταθερή με μία ελαφρά αύξηση μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

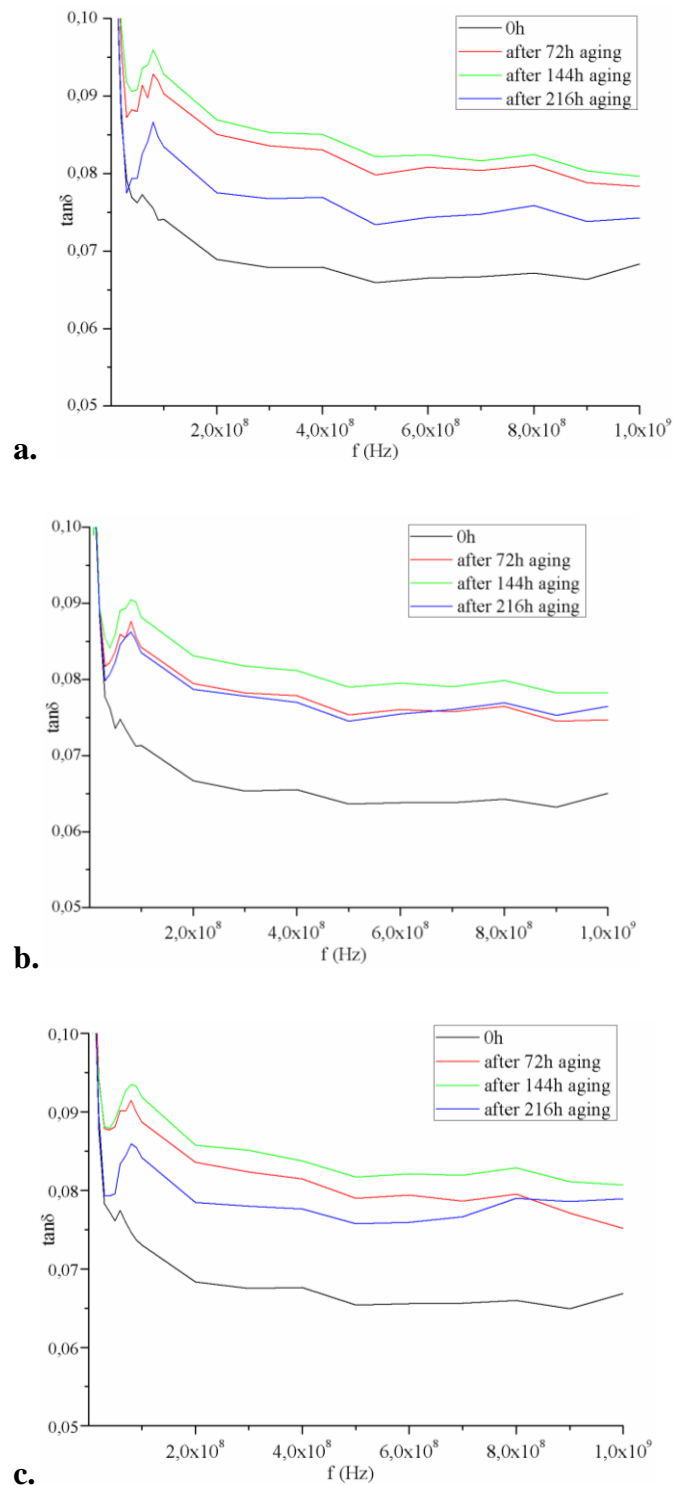
Δοκίμιο 6 (epoxy – ZnO 0.5% wt)



Εικόνα 6.23: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 6 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.23 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 6 (epoxy-ZnO nf 0.5% wt) στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, μένει σχεδόν σταθερή με μία ελαφρά αύξηση μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

Δοκίμιο 8 (epoxy – ZnO 0,5% wt)

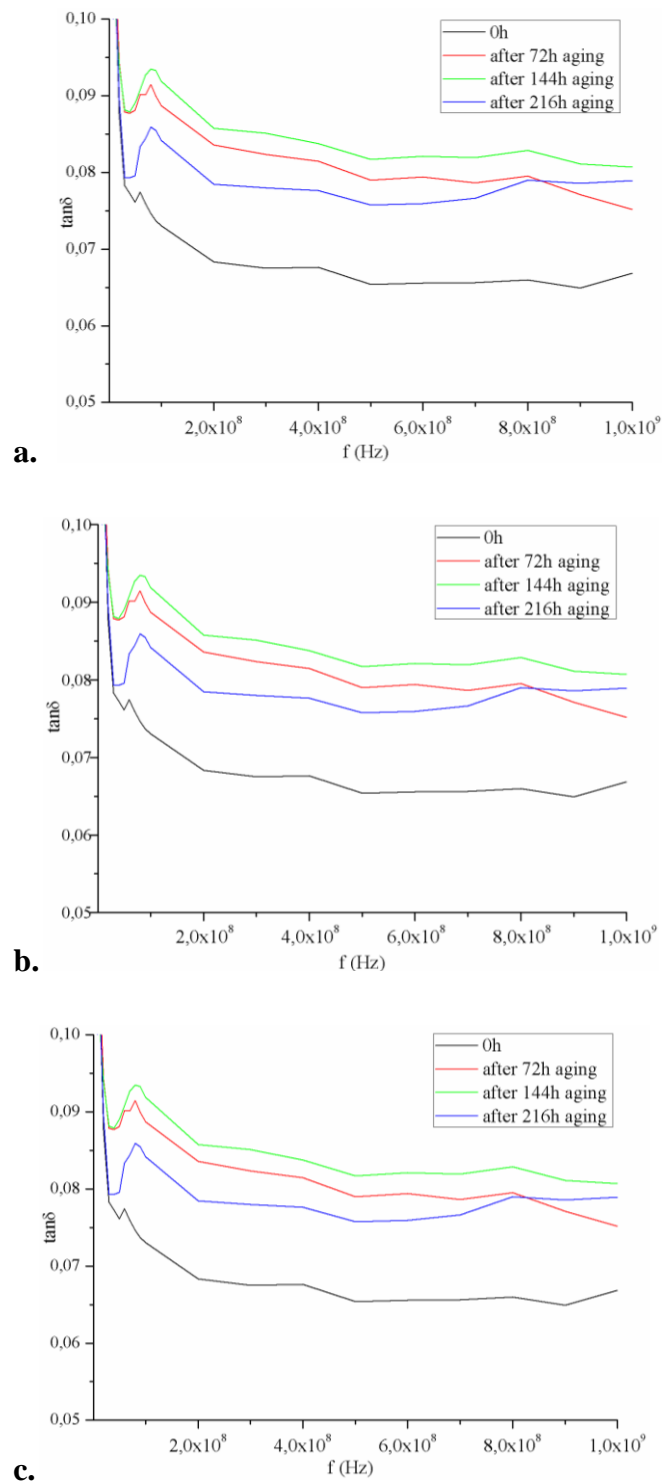


Εικόνα 6.24: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 8 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσηςα) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c)στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.24 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 8 (epoxy-ZnO nf 0.5% wt) στο εύρος των

υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, μένει σχεδόν σταθερή με μία ελαφρά αύξηση μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

Δοκίμιο9 (epoxy – ZnO2% wt)

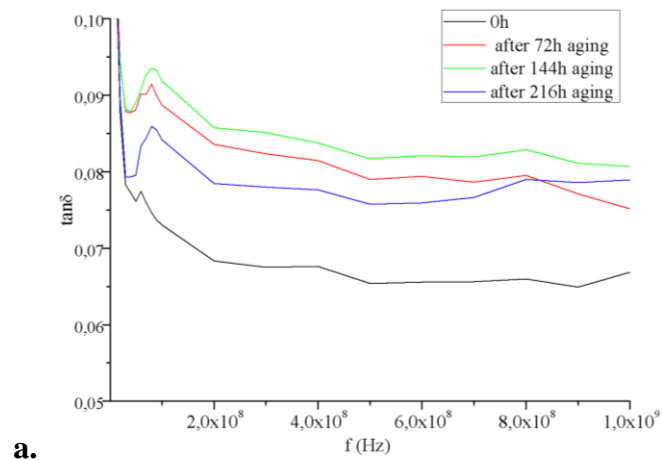


Εικόνα 6.25: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 9 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσηςα) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c)στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

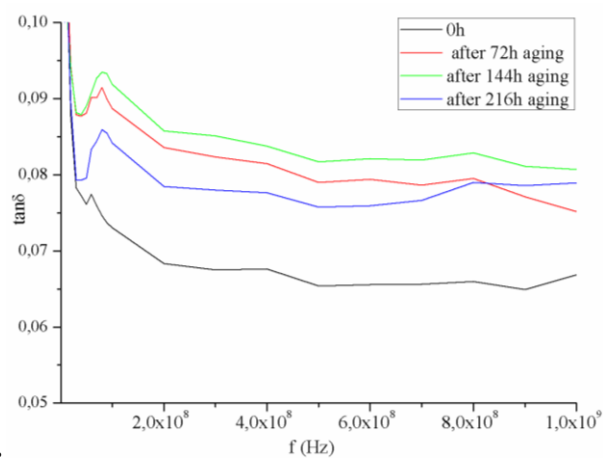
Στην εικόνα 6.25 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 9 (epoxy-ZnO nf 2% wt) στο εύρος των υψηλών

συχνότητων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, παρουσιάζει μια ελαφρά αύξηση μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

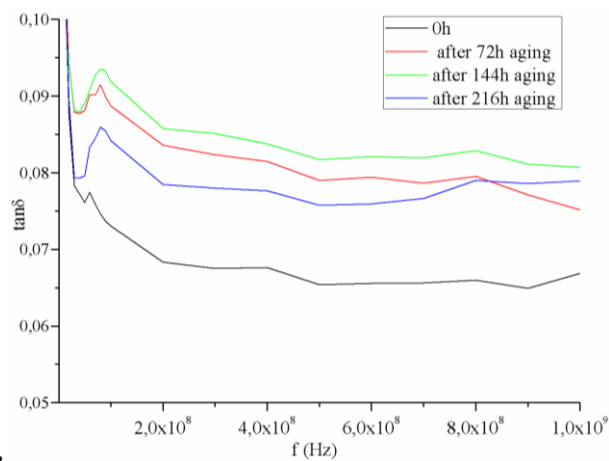
Δοκίμιο 10 (epoxy – ZnO2% wt)



a.



b.

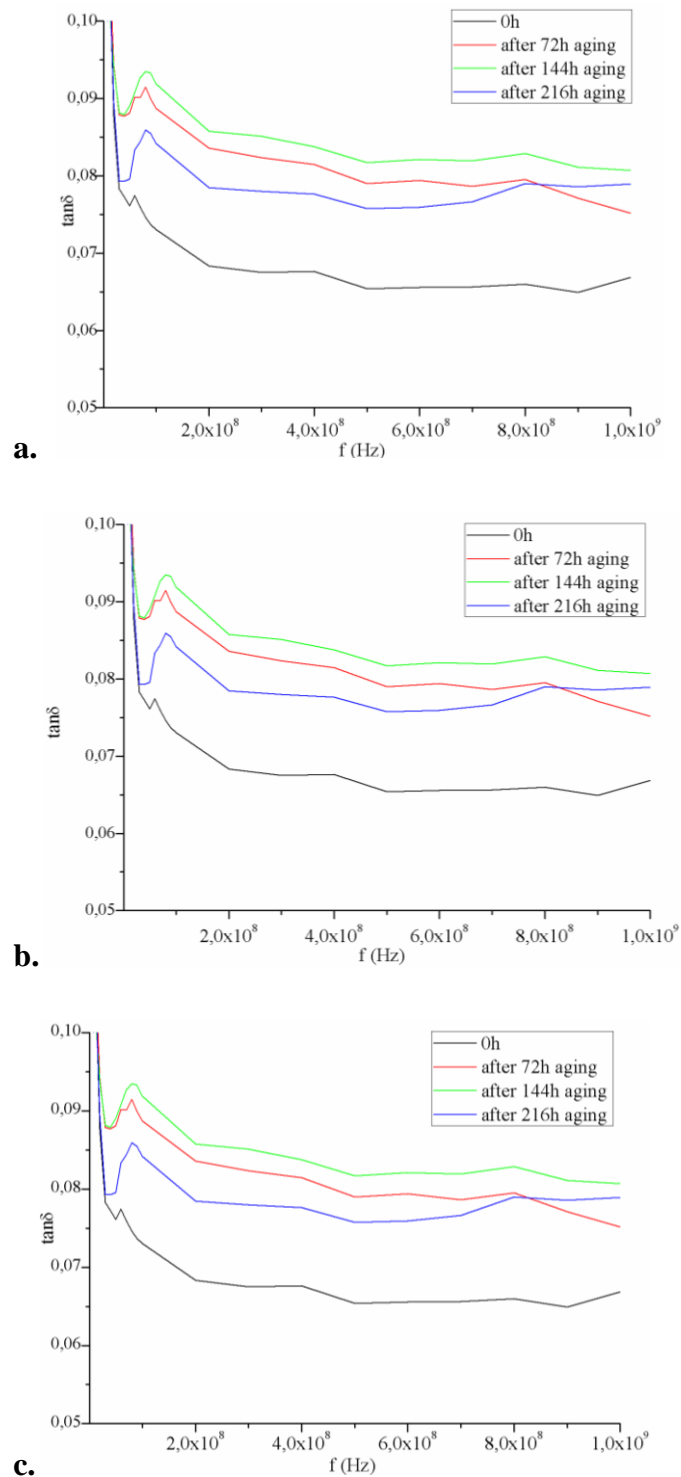


c.

Εικόνα 6.26: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 10 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.26 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 10 (epoxy-ZnO nf 2% wt) στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, αυξάνει ελαφρά μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

Δοκίμιο 12 (epoxy – ZnO 2% wt)



Εικόνα 6.27: Μέτρηση εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 12 στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων σε όλα τα στάδια της γήρανσης α) στο πρώτο σημείο, b) στο δεύτερο, c) στο τρίτο σημείο μέτρησης του δοκιμίου

Στην εικόνα 6.27 δίδονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της εφαπτομένης απωλειών του δοκιμίου 12 (epoxy-ZnO nf 2% wt) στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων για κάθε σημείο μέτρησης και για όλα τα στάδια τεχνητής γήρανσης. Στα τρία σημεία μέτρησης η εφαπτομένη απωλειών παρουσιάζει όμοια απόκριση δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών αυξάνει μετά το πέρας του πρώτου κύκλου (72 ώρες) γήρανσης, αυξάνει ελαφρά αύξηση μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης (144 ώρες) και μειώνεται αισθητά μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης (216 ώρες).

6.6 Συμπεράσματα

Κατά το πειραματικό μέρος παρήχθησαν σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με πληρωτικό μέσο νανολουλούδια οξειδίου του ψευδαργύρου. Τα παραγόμενα δοκίμια αποτελούνται από σκέτη ρητίνη, από ρητίνη με 0,5% οξείδιο του ψευδαργύρου και από ρητίνη με 2% οξείδιο του ψευδαργύρου. Επίσης, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε κύκλους περιβαλλοντικής γήρανσης.

Με βάση την εικόνα 6.3 η οπτική διαπερατότητα των δοκιμίων καθαρής ρητίνης μειώνεται όσο αυξάνονται οι ώρες τεχνητής γήρανσης ενώ παράλληλα μετά το πρώτο κύκλο γήρανσης εμφανίζεται ένα ελάχιστο στη τιμή της στα 300nm. Με βάση την εικόνα 6.7 η ανακλαστική ικανότητα των δοκιμίων αυξάνει με την αύξηση των ωρών γήρανσης ενώ μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης εμφανίζεται και επίσης ελάχιστο. Τα παραπάνω οφείλονται στην επίδραση της UVακτινοβολίας, της θερμοκρασίας και της υγρασίας στην εποξειδική ρητίνη [89-92] που έχουν ως αποτέλεσμα να σπάζουν οι πολυμερικές αλυσίδες της ρητίνης δημιουργώντας έτσι ατέλειες και προσμίξεις στο εσωτερικό του πολυμερούς και παγίδευση υγρασίας, κάτι το οποίο μακροσκοπικά επιβεβαιώνεται από την αλλαγή του χρώματος της ρητίνης (λευκό προς το κίτρινο) καθώς επίσης και με τη δημιουργία μηχανικών στρεβλώσεων στα δοκίμια μετά το πέρας κάθε κύκλου γήρανσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια καθαρής ρητίνης εμφανίζουν επαναληψιμότητα όσο αφορά τις οπτικές τους ιδιότητες.

Με βάση την εικόνα 6.11 το ενεργειακό διάκενο των νανολουλουδιών του ZnO μειώνεται στα 3,29 eV. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν στην ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου, οι οποίες είναι πιο πιθανό να καλυφθούν από τα ηλεκτρόνια. [93]

Με βάση την εικόνα 6.4 η οπτική διαπερατότητα των δοκιμίων epoxy-ZnO nf 0.5% wt παρουσιάζει ελάχιστο στα 380 nm, που οφείλεται στα ZnO nanoflowers, πριν την έναρξη των κύκλων τεχνητής γήρανσης. Μεταξύ 300 και 380 nm παρατηρείται ελάχιστη διαπερατότητα λόγω του ότι τα συγκεκριμένα φωτόνια απορροφούνται από τα ZnO nanoflowers. Αξίζει να σημειωθεί ότι η οπτική διαπερατότητα των συγκεκριμένων δοκιμίων μειώνεται μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου γήρανσης δηλαδή μετά από 144 ώρες τεχνητής γήρανσης. Με βάση την εικόνα 6.8 η ανακλαστική ικανότητα των δοκιμίων παρουσιάζει επίσης ελάχιστο στα 380 nm. Η συμπεριφορά των δοκιμίων ως προς την ανακλαστική τους ικανότητα αλλάζει μετά από κάθε κύκλο γήρανσης. Το παραπάνω συμπέρασμα θα μπορούσε να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι τα ZnO nanoflowers δεν έχουν αναμιχθεί ομοιόμορφα μέσα στην εποξειδική ρητίνη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα τα έχουν κατακαθίσει στο κάτω μέρος των δοκιμίων.

Με βάση την εικόνα 6.5 η οπτική διαπερατότητα των δοκιμίων epoxy-ZnO nanoflowers 2% wt παρουσιάζει ελάχιστο στα 380 nm όπως συνέβη και στα δοκίμια epoxy-ZnO nf 0.5% wt. Παράλληλα μεταξύ 200-380 nm παρατηρείται μηδενική οπτική διαπερατότητα κάτι που οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα ZnO nanoflowers μέσα στο δοκίμιο. Επίσης, η διαπερατότητα των δοκιμίων μειώνεται αισθητά μετά από κάθε κύκλο γήρανσης. Με βάση την εικόνα 6.9 η ανακλαστική ικανότητα των δοκιμίων παρουσιάζει επίσης ελάχιστο στα 380 nm. Αξίζει να σημειωθεί, ότι όλα τα δοκίμια epoxy-ZnO nf 2 % δε παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά ως προς την ανακλαστικότητα με τη πάροδο των κύκλων γήρανσης κάτι που οφείλεται τόσο στα υψηλά επίπεδα κατακρήμνισης των ZnO nanoflowers όσο και στις μηχανικές στρεβλώσεις που υφίστανται τα δοκίμια κατά τη διάρκεια των κύκλων γήρανσης. Με βάση την εικόνα 6.10 φαίνεται αρχικά ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση ZnO nf στο δείγμα τόσο μεγαλύτερη είναι και ανακλαστική ικανότητα του δοκιμίου για κάθε στάδιο γήρανσης. Το παραπάνω θα μπορούσε να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι τα δοκίμια καθαρής ρητίνης ήταν σχεδόν διάφανα ενώ τα δοκίμια που περιείχαν ZnO nanoflowers όχι αφού στο εσωτερικό τους σχηματίζονταν συσσωματώματα ZnO nf λευκού χρώματος. Επίσης τα δοκίμια epoxy-ZnO nf 2% wt παρουσιάζουν μικρότερες αλλαγές κατά τη διάρκεια της γήρανσης κάτι το οποίο οφείλεται στη αυξημένη συγκέντρωση ZnO nf με αποτέλεσμα την καλύτερη προστασία των δοκιμίων αυτών.[57-58, 94]

Όσο αφορά τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων από τις εικόνες 6.12-6.19 προκύπτει ότι η διηλεκτρική σταθερά μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας σε όλα τα διαγράμματα. Αυτό συμβαίνει λόγω ύπαρξης φαινομένων χαλάρωσης, δηλαδή μείωση της πόλωσης του ηλεκτρικού πεδίου [60].

Όσο αφορά την εφαιπτομένη απωλειών όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν επαναλήψιμη και όμοια συμπεριφορά. Όπως προκύπτει από τις εικόνες 6.20-6.27 η εφαιπτομένη απωλειών μειώνεται μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης αυξάνει μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και μειώνεται μετά το πέρας του τρίτου κύκλου γήρανσης. Παράλληλα, η εφαιπτομένη απωλειών σε όλα τα δοκίμια μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας ενώ δε παρουσιάζει αξιόλογες μεταβολές με τη προσθήκη των ZnO nanoflowers. [95-96]

Στο δοκίμιο 1 φαίνεται από τις εικόνες 6.12 και 6.20 ότι η εφαιπτομένη απωλειών αυξάνει με τη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, Στο δοκίμιο 4 συμβαίνει το ίδιο με εξαίρεση το δεύτερο σημείο μέτρησης (Εικόνα 6.13β) όπου μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης (72h) η διηλεκτρική σταθερά αυξάνει όπως επίσης και η εφαιπτομένη απωλειών.

Τα δοκίμια epoxy-ZnO nf 0.5% wt, όπως προκύπτει από τις εικόνες 6.14-6.16 και από τις εικόνες 6.22-6.24, παρουσιάζουν ομοιόμορφη και επαναλήψιμη συμπεριφορά ως προς τη σχέση μεταξύ της διηλεκτρικής σταθεράς και της εφαιπτομένης απωλειών. Πιο συγκεκριμένα, όταν αυξάνει η διηλεκτρική σταθερά αυξάνει και η εφαιπτομένη απωλειών κάτι το οποίο δεν είναι σύνηθες στα σύνθετα υλικά, αλλά έχει απαντηθεί στη βιβλιογραφία για παρόμοιας κατασκευής σύνθετων υλικών [95-96]

Στα δοκίμια epoxy-ZnO nf 2% wt, δε παρουσιάζεται ομοιόμορφη συμπεριφορά ως προς τις διηλεκτρικές ιδιότητες. Στο δοκίμιο 9 η διηλεκτρική σταθερά κατά μέσο όρο μένει σχεδόν αμετάβλητη μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξάνει μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και αυξάνει πάλι μετά το πέρας του τρίτου κύκλου (εικόνα 6.17). Στο δοκίμιο 10 από την άλλη μεριά η διηλεκτρική σταθερά κατά μέσο όρο μειώνεται μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξάνει μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και μένει αμετάβλητη μετά το πέρας του τρίτου κύκλου (εικόνα 6.18). Τέλος, στο δοκίμιο 12 η διηλεκτρική σταθερά

διηλεκτρική σταθερά κατά μέσο όρο μειώνεται μετά το πέρας του πρώτου κύκλου γήρανσης, αυξάνει μετά το πέρας του δεύτερου κύκλου και αυξάνει πάλι το πέρας του τρίτου κύκλου. Σε αυτά τα δοκίμια υπήρχε έντονος σχηματισμός συσσωματωμάτων με αποτέλεσμα να υπάρχει ανομοιόμορφη κατανομή του πληρωτικού, έντονη κατακρήμνιση του πληρωτικού και επίσης μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας παγιδευμένης τοπικά στη διεπιφάνεια ρητίνης και πληρωτικού με αποτέλεσμα τα δοκίμια να παρουσιάζουν ανομοιόμορφη συμπεριφορά [55, 778-80, 97-99].

Στα δοκίμια καθαρής ρητίνης (δοκίμιο 1 και δοκίμιο 4) η διηλεκτρική τους σταθερά μετά το τέλος των κύκλων γήρανσης έχει μικρότερη τιμή από αυτή που είχε πριν την έναρξη των κύκλων γήρανσης κάτι αναμενόμενο λόγω της φύσης του υλικού. Βέβαια το ίδιο δε συμβαίνει στα δοκίμια που περιέχουν ZnO nanoflowers, αφού με εξαίρεση το δοκίμιο 5 όλα τα υπόλοιπα δοκίμια (δοκίμια 6,8,9,10,12) παρουσιάζουν μεγαλύτερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς μετά τους κύκλους γήρανσης από ότι πριν από αυτούς. Από το παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη ZnO nanoflowers σε σύνθετα διηλεκτρικά μήτρας εποξειδικής ρητίνης συμβάλλει στη προστασία των υλικών από την UVακτινοβολία και στην αύξηση του χρόνου ζωής τους χωρίς να επιδρά σημαντικά στην αύξηση των απωλειών τους. Επίσης στα δοκίμια epoxy-ZnO nf 0.5% wt παρατηρείται μικρότερη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς από ότι στα δοκίμια epoxy-ZnO nf 2% wt, οπότε είναι πιθανό το ποσοστό σε ZnO nanoflowers να επιδρά σημαντικά στη καλύτερη προστασία της μήτρας εποξειδικής ρητίνης.

Όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν επιφανειακές στρεβλώσεις μετά από κάθε κύκλο γήρανσης, οι οποίες γίνονταν εντονότερες όσο οι κύκλοι γήρανσης αυξάνονταν. Επίσης, λόγω του μηχανικού τρόπου ανάδευσης των ZnO nf, τα epoxy-ZnO nf δοκίμια ανεξαρτήτου ποσοστού συγκέντρωσης παρουσιάζουν συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν στο κάτω μέρος των δοκιμίων. Σαν αποτέλεσμα η διηλεκτρική τους απόκριση θα μεταβάλλεται σημαντικά καθ'όλη την επιφάνεια του δοκιμίου αλλοιώνοντας έτσι την επαναληψιμότητα της πειραματικής διαδικασίας. Εκτός αυτού, ήταν αδύνατος ο διηλεκτρικός τους χαρακτηρισμός στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων (0 Hz– 1 GHz). Τέλος, λόγω της μεθόδου παρασκευής και χύτευσης των δοκιμίων ήταν αδύνατη η σύγκριση των δοκιμίων μεταξύ τους αφού δεν είχαν το ίδιο πάχος, ενώ και το πάχος του κάθε δοκιμίου μεταβάλλονταν σε όλη την επιφάνεια του. Για τους παραπάνω λόγους κρίνεται σκόπιμη τόσο η αλλαγή της μεθόδου χύτευσης όσο και η αλλαγή της μεθόδου ανάδευσης των δοκιμίων, ώστε να περιοριστεί στο ελάχιστο το πειραματικό σφάλμα της μεθόδου παραγωγής και να γίνει δυνατή η σύγκριση των δοκιμίων.

Κεφάλαιο 7^ο : Βιβλιογραφία

1. Γ.Χ. Ψαρράς, “Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων του σύνθετου υβριδικού συστήματος εποξειδικής ρητίνης-αραμιδικών ινών-κόκκων μετάλλου”, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, ΕΜΠ, 1994
2. Ε. Κόλλια, “Περιβαλλοντική γήρανση σε ακραίες θερμο- οξειδωτικές η/ και υγροθερμικές συνθήκες ινωδών σύνθετων υλικών κυανοεστερικής μήτρας. Θερμο-μηχανικός χαρακτηρισμός και αρχική μελέτη των μηχανισμών υποβάθμισης του υλικού”, Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Πάτρα.
3. D. Hull, T. W. Clyne, “An introduction to composite materials”, Cambridge University Press, 1996.
4. K. K. Chawla, “Composite materials. Science and engineering”, Springer, 1987.
5. M. M. Schwartz, “Composite Materials Handbook”, McGraw- Hill, 1984.
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Metal_matrix_composite
7. Π. Βασιλείου, Α. Ανδρεόπουλος, “Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα”, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
8. Ru-Min Wang, Shui-Rong Zheng and Ya-Ping Zheng, “Polymer matrix composites and technology”, Woodhead Publishing in Materials, Elsevier.
9. Ι. Χρ. Σμιτζής, “Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά”, Σημειώσεις Κατεύθυνσης 8^{ου} Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών – ΜΕΡΟΣ Α, Αθήνα, 2010.
10. M. Akram, A. Javed, T. Z. Rizvi, “Dielectric Properties of Industrial Polymer Composite Materials”, Turk J Phys 29 (2005), 355 – 362.
11. Altenbach, Holm, Altenbach, Johannes W., Kissing, Wolfgang, Mechanics of Composite Structural Elements, pp 1-14, Springer , 2004.
12. Ε. Δρακόπουλος, “ Κατασκευή- Μοντελοποίηση και μελέτη της φυσικής και μηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα”, Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Πάτρα, 2010.
13. E. B. Scrossati, “Application of Electroactive Polymers”, Chapman and Hall, London, 1993.
14. Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, “ Σύνθετα Υλικά”, Κλειδάριθμος, 2007.
15. http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
16. Μανωλάκος Δ., Σημειώσεις Μαθήματος Εφαρμογές Προηγμένων Υλικών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2007.

17. M. Akram, A. Javed, T. Z. Rizvi, "Dielectric Properties of Industrial Polymer Composite Materials", Turk J Phys 29 (2005), 355 - 362.
18. Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, "Εισαγωγή στα υλικά", Σημειώσεις 2^{ου} Εξαμήνου Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Αθήνα, 2012.
19. Π.Α. Ταραντιλη, Σημειώσεις του μαθηματος "ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ", Αθίνα 2015.
20. W. Callister, Jr, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών (Έκδοση 5η), εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
21. Γ. Τρακάκης, "Μηχανικές Ιδιότητες Νανοςύνθετων Υλικών", Μεταπτυχιακή εργασία ειδικεύσης, Πάτρα, 2010.
22. M. L. Minus, S. Kumar, "Carbon Fibers , Kirk- Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc, Abstract Published Online: 5 JAN 2007.
23. K.D. Ziegel, H.K. Frensdorff and A.W. Fogiel, J. Appl. Pol. Science, 1967.
24. Ν.Γ. Τσούβαλης, «Μηχανική Συνθέτων Υλικών», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 1998.
25. E. W. Flick, "Industrial Synthetic Resins Handbook", Noyes Publications, 1991.
26. F. Campbell, "Structural Composite Materials", ASM International, 2010
27. Ι. Α. Μέργος, "Διηλεκτρικά Υλικά και Περιβάλλον", Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007.
28. Α.Μ. Alper, "High Temperature Oxides", Academic Press, 1970.
29. L.L. Hench, J.K. West, "Chemical Processing of Advanced Materials", Wiley, 1992.
30. "Alumina Powder", Reade Advanced Materials. (www.reade.com/Products/Oxides/alumina.html).
31. <http://accuratus.com/alumox.html>
32. Μ. Φραγκίσκος, "Παραγωγή στερεού αποθέσιμου συσσωματος από πολφό ερυθράς ίλύος με χρήση μεθόδων ηλεκτροαφυδάτωσης" Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., 2004, Αθήνα
33. Χ. Φτίκος, «Παραδοσιακά κεραμικά», Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα, 2015, <http://hdl.handle.net/11419/4924>.
34. Μ. Δ. Αθανασοπούλου, «Διηλεκτρικές ιδιότητες των Υλικών, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012
35. I. Levin and D. Brandon (1998). "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences". Journal of the American Ceramic Society. 81 (8): 1995–2012. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x

36. G.Paglia, "Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments"). Curtin University of Technology, Perth. Retrieved 2009-05-05.
37. Wiberg, E.; Holleman, A. F. (2001). Inorganic Chemistry. Elsevier. ISBN 0-12-352651-5.
38. Skinner, L.B.; et al. (2013). "Joint diffraction and modeling approach to the structure of liquid alumina". Phys. Rev. B. 87: 024201. Bibcode:2013PhRvB..87b4201S. doi:10.1103/PhysRevB.87.024201.
39. Paradis, P.-F.; et al. (2004). "Non-Contact Thermophysical Property Measurements of Liquid and Undercooled Alumina". Jap. J. Appl. Phys. 43 (4): 1496–1500. Bibcode:2004JaJAP..43.1496P. doi:10.1143/JJAP.43.1496.
40. P. Auerkari, "Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics", VTT Manufacturing Technology, 1996.
41. A. E. Ellakwa, M. A. Morsy, A. M. El-Sheikh, "Effect of Aluminum Oxide Addition on the Flexural Strength and Thermal Diffusivity of Heat-Polymerized Acrylic Resin", Journal of Prosthodontics 17 by The American College of Prosthodontists, 2008.
42. A.A. Grant, E.H. Greener, "Whisker reinforcement of polymethyl methacrylate denture base resins", Aust Dent Journal, 1967.
43. Evans, K. A. (1993). "Properties and uses of aluminium oxides and aluminium hydroxides". In Downs, A. J. The Chemistry of Aluminium, Indium and Gallium. Blackie Academic. ISBN 075140103X
44. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1389>
45. <http://www.almatis.com/refractories/applications/tabular-alumina-sla-92-bonite-bonite-ld/>
46. E.C. Thirios, D. Kaklamani, N.K. Uzunoglu, "Pulse progression using a periodically dielectric loaded dispersive waveguide", Progress in Electromagnetics Research (PIER), Vol. 48, pp. 301-33, 2004.
47. Ε. Θήριος, "Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής υψηλής έντασης μικροκυματικών παλμών με τεχνικές χρονικής συμπίεσης", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
48. K.P. Donnelly, B.R. Varlow, "Non-linear dc and ac Conductivity in Electrically Insulating Composites", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No. 4, pp. 610-4, 2003.
49. M. Touzin, D. Goeuriot, C. Guerret-Picourt, D. Juvι, H.-J. Fitting, "Alumina based ceramics for high-voltage insulation", Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 805–817.
50. M. Karthikeyan, K.K. Satheesh Kumar, K.P. Elango, "Conducting

- polymer/alumina composites as viable adsorbents for the removal of fluoride ions from aqueous solution”, *Journal of Fluorine Chemistry* 130 (2009) 894–901.
51. S. O. Alsharif, H. Bin Md Akil, N. Abbas Abd El-Aziz, Z. Arifin Bin Ahmad, “Effect of alumina particles loading on the mechanical properties of light-cured dental resin composites”, *Materials and Design* 54 (2014) 430–435.
 52. Α. Α. Σεραφεντίδης, «Εισαγωγή στην οπτοηλεκτρονική», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1989.
 53. O. Svelto, “Principles of Lasers” , Second Edition (translated from Italian), Plenum Press, 1982.
 54. Sanketsinh Thakor, V. A. Rana, and H. P. Vankar, “Dielectric spectroscopy of SiO₂, ZnO - nanoparticle loaded epoxy resin in the frequency range of 20 Hz to 2 MHz”, *AIP Conference Proceedings* 1837, 040025 (2017); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4982109>
 55. W. Yang, R. Yi, X. Yang, M. Xu, S. Hui, and X. Cao, “Effect of Particle Size and Dispersion on Dielectric Properties in ZnO/Epoxy Resin Composites”, *TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS* Vol. 13, No. 3, pp. 116-120, June 25, 2012, DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/TEEM.2012.13.3.116>
 56. J.Tian, R. Xu, , H. He, Y. Feng, “Influence of ZnO filler size on the nonlinear electrical properties of ZnO ceramic-epoxy composite material, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* Volume 28, Issue 7, 1 April 2017, Pages 5102-5105
 57. K. Ding, G. Lin Wang and M. Zhang “Preparation and Optical Properties of Transparent Epoxy Composites Containing ZnO Nanoparticles”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, pp. 734–739, 2012
 58. S. Moussa, F. Namouchi, H Guerhazi, “Elaboration, structural and optical investigations of ZnO/epoxy nanocomposites”, *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 130, no. 152, 2015
 59. J. Daintith, “Biographical Encyclopedia of Scientists” CRC Press, 1994.
 60. Κ. Θ. Δέρβος, “Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων”, Αθήνα, 2011.
 61. R. C. Johnson (Ed.), *Antenna Engineering Handbook*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, USA, 1993.
 62. HP4284A Precision LCR Meter Operation Manual, HP Part No. 04284-90020, Hewlett Packard Company, Japan, 1996.
 63. HP16451B Dielectric Test Fixture Operation and Service Manual’, HP Part No. 16451-90050, Hewlett Packard Company, Japan, 1993.
 64. Agilent4287A RF LCR Meter1 MHz - 3 GHz, Data Sheet, Agilent Technologies, USA, 2003

65. Keysight 16453A Dielectric Material Test Fixture, Keysight Technologies, Japan, 1994
66. Coolant Proof Micrometers MDC-MX Series, Mitutoyo American Cooperation, USA, 2014
67. Εταιρεία Neotex, «Τεχνικό φυλλάδιο Epoxol 2874» [Online], διαθέσιμο σε: (<http://www.neotex.gr/inst/neotex/gallery//products/pdf/Epoxol%202874%20gr.pdf>)
68. http://www.merck-performance-materials.com/en/product_finder.html?type=PM&pmView=detail&productNo=101095&productId=651&language=en&asimoid=0000002a0000ebb000020023&owner=MDA&unit=CHEM
69. http://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Aluminium-oxide-90-active-neutral,MDA_CHEM-101077?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.gr%2F#anchor_Description
70. Agrawal A and Satapathy A 2014 Effect of Al₂O₃ addition on thermo-electrical properties of polymer composites: an experimental investigation Polymer Composites (in press) DOI: 10.1002/pc22918
71. Singha S and Thomas M J 2008 Permittivity and tan delta characteristics of epoxy nanocomposites in the frequency range of 1 MHz–1 GHz IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 15(1) 2-11
72. Brosseau C, Queffelec P, and Talbot P 2001 Microwave characterization of filled polymers J. Appl. Phys. 89 4532-40
73. Lal H B and Srivastava K G 1969 Canadian J. Phys. 47(3) 3-6
74. Zhang L D, Zhang H F, Wang G Z, Mo C M and Zhang Y 1996 Phys. Stat. Sol. 157 483-91
75. de los Santos J, Garcia D and Eiras J A 2002 Materials Research 6 97-101
76. Ramajo L, Reboredo M and Castro M 2005 Composites: Part A 36 1267-74
77. Yim M J, Kwon W and Paik K W 2006 Materials Sci. Eng. B126 59-65
78. La Mantia F P, Schifani R and Acierno D 1983, Effect of a filler on the dielectric properties of an epoxy resin J. Applied Polymer Science 28 3075-80
79. Zhang C, Mason R and Stevens G C 2005 Dielectric properties of alumina-polymer nanocomposites IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP)-Annual Report Conf 393-96

80. J.A. Mergos, A.A. Iosifides and C.T. Dervos, "Characterization of insulating particles by dielectric spectroscopy: Case study for CaCO₃ powders" *Materials Letters* Volume 59, Issue 22, September 2005, Pages 2842-2849
81. E.A. Kayafas, P.D. Bourkas and Dervos, C.T. "High-frequency current oscillations in solid dielectrics" *Journal of Physics D: Applied Physics* Volume 22, Issue 2, 14 February 1989, Pages 316-322
82. Wu Y, Zhao X, Li F and Fan Z 2003 *J. Electroceramics* 11 227-39
83. Kurimoto M, Okubo H, Kato K, Hanai M, Hoshina Y, Takei M and Hayakawa N 2010 *IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insulation* 17(4) 1268 –75
84. Tanaka T 2005 *IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insulation* 12(5) 914-27
85. Hartwig A 2002 *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22(5) 409-14 DOI:10.1016/S0143-7496 (02)00024-6
86. Faria H, Pires F M A and Marques A T 2013 *Appl. Rheol.* 23(4) 42413
87. Dervos C T, Mergos J A, Skafidas P D, Athanassopoulou M D and Vassiliou P 2009 *IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insulation* 16(6) 1558-65 art.no. 536157
88. <https://www.q-lab.com/documents/public/7783bc36-3484-4f92-941d-69df0121f862.pdf>
89. S. Chmela, "Photo degradation of Polymers", in *Polyfriend Advanced Bio-friendly Polymers*, Bratislava, Slovakia, 2013
90. J. White, "Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect", *C. R. Chimie*, vol. 9, pp. 1396-1408, 2006
91. A. L. Andradý et al, "Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials", *Journal of Photochemistry and Photobiology B Biology*, vol. 46, pp. 96-103, 1998
92. J. Rabek, "Polymer Degradation Mechanisms and experimental methods", Springer, Stocholm, 1994
93. J. Fan, T. Li and H. Heng, "Hydrothermal growth and optical properties of ZnO Nanoflowers", *Materials Research Express*, vol. 1, 2014
94. D. B. Rihtnesberg, S. Almqvist ; Q. Wang, A. Sugunan, X. Yang, M. S. Toprak, Z. Besharat, M. Göthelid, "ZnO nanorods/nanoflowers and their applications", in 4th IEEE International NanoElectronics Conference, Taiwan, 2011
95. Psarras GC. Conductivity and dielectric characterization of polymer nanocomposites. In: Tjong SC, Mai YM, editors. *Polymer nanocomposites: physical properties and applications.*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2010. p. 31–69

96. G. N. Mathioudakis, A. C. Patsidis, G. C. Psarras, "Dynamic electrical thermal analysis on zinc oxide/epoxy resin nanodielectrics", *J Therm Anal Calorim* (2014) 116:27–33, DOI 10.1007/s10973-013-3510-8
97. M. Takala, "Electrical insulation materials towards nanodielectrics", Tampere : Tampere University of Technology, ISBN 9789521524608, 2010
98. M. Roy, J. K Nelson , R. K. MacCrone, L. S. Schadler, "Candidate mechanisms controlling the electrical characteristics of silica/XLPE nanodielectrics", *J Mater Sci* , DOI 10.1007/s10853-006-0413-0
99. K. Y. Lau, M. A. M. Piah, "Polymer Nanocomposites in High Voltage Electrical Insulation Perspective: A Review", *Malaysian Polymer Journal*, Vol. 6, No. 1, p 58-69, 2011