

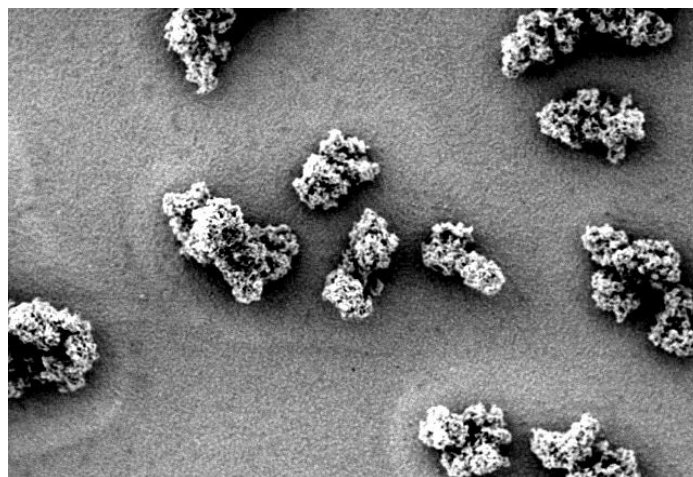
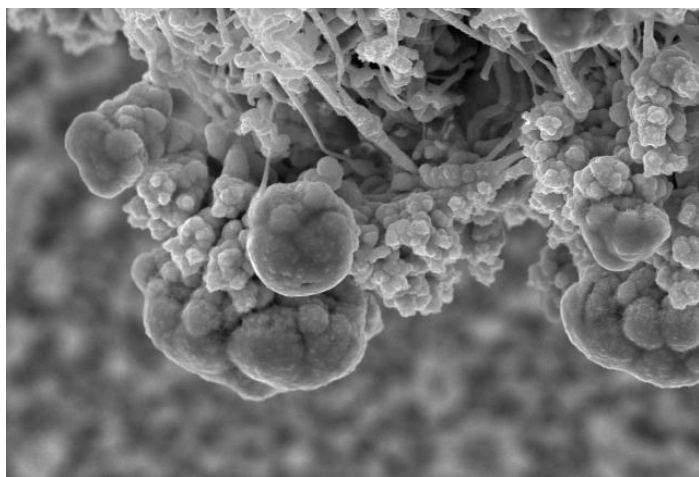


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός ημιαγώγιμων
υβριδικών συστημάτων με βάση χαλκογενή του Cd
παρουσία οργανικών ενώσεων**

Διπλωματική Εργασία

Προκόπος – Χουλιάρας Φώτιος



Επιβλέποντες :

Ζαφείριος Λοΐζος, Καθηγητής ΕΜΠ

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2018



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

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός ημιαγώγιμων
υβριδικών συστημάτων με βάση χαλκογενή του Cd
παρουσία οργανικών ενώσεων**

Διπλωματική Εργασία

Προκόπος – Χουλιάρας Φώτιος

Επιβλέποντες :

Ζαφείριος Λοΐζος, Καθηγητής ΕΜΠ

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Στυλιανός Χαμηλάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

.....

Αθήνα, Φεβρουάριος 2018

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη αρχικά του κ. Ζαφειρίου Λοΐζου, Καθηγητή ΕΜΠ και εν συνεχεία, μετά τη συνταξιοδότησή του, υπό την επίβλεψη της κας Κωνσταντίνας Κόλλια, Καθηγήτριας ΕΜΠ.

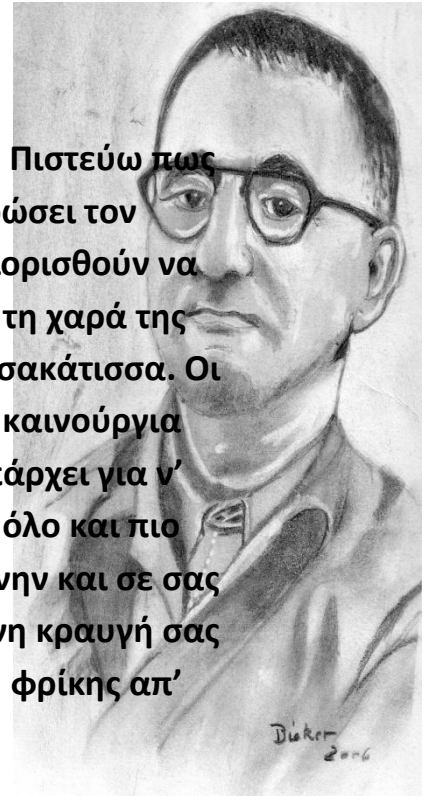
Και οι δύο Καθηγητές συνέβαλαν με τρόπο καθοριστικό στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας και τους ευχαριστώ θερμά.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή ΕΜΠ, κ. Στυλιανό Χαμηλάκη για τις προτάσεις και τις ιδέες του πάνω στη χρήση των οργανικών προσθέτων που αξιοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω την ΥΔ και επί σειρά ετών πολύ καλή μου φίλη Χριστίνα Μιτζήθρα που έπαιξε καταλυτικό ρόλο στην ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας και βοήθησε σε όλη τη διάρκειά της με τρόπο που θα χαρακτηρίσω συγκινητικό.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλους του ΥΔ, Μεταπτυχιακούς και Προπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου Γενικής Χημείας διότι έχουν καταφέρει να διαμορφώσουν έναν χώρο ιδιαίτερα ευχάριστο να δουλεύει κάποιος με ισχυρό το αίσθημα της αλληλοβοήθειας.

«Η άσκηση της Επιστήμης χρειάζεται σπάνιο κουράγιο... Πιστεύω πως μοναδικός σκοπός της Επιστήμης είναι τούτος: ν' αλαφρώσει τον μόχθο της ανθρώπινης ύπαρξης. Αν οι επιστήμονες περιορισθούν να σωρεύουν γνώσεις πάνω σε γνώσεις, μόνο και μόνο για τη χαρά της γνώσης, η Επιστήμη δεν θα είναι πια παρά μια θλιβερή σακάτισσα. Οι καινούργιες μηχανές σας δεν θα χρησιμεύουν παρά για καινούργια μαρτύρια. Με τον καιρό, μπορεί ν' ανακαλύψετε ό,τι υπάρχει για ν' ανακαλυφθεί κι ωστόσο, η πρόοδός σας θα σας χωρίζει όλο και πιο πολύ απ' την Ανθρωπότητα. Η άβυσσος ανάμεσα σε κείνην και σε σας μπορεί μια μέρα να γίνει τόσο βαθιά που, στη χαρούμενη κραυγή σας για μια καινούργια κατάκτηση, ν' αποκριθεί μια κραυγή φρίκης απ' όλη την οικουμένη».



Μπέρτολτ Μπρεχτ «Η ζωή του Γαλιλαίου»

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη της κας Κόλλια Κωνσταντίνας, Καθηγήτριας ΕΜΠ και του κ. Λοΐζου Ζαφείρη, Καθηγητή ΕΜΠ. Σκοπός της είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ημιαγωγικών υβριδικών συστημάτων με βάση χαλκογενή του Cd (Te,Se), παρουσία επιλεγμένων οργανικών ενώσεων.

Η παρασκευή των λεπτών υμενίων γίνεται με τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτρολυτικής απόθεσης πάνω σε υπόστρωμα τιτανίου. Τα δυναμικά που επιλέχθηκαν για τις αποθέσεις ήταν για το CdSe -0,9V, -1V και -1,1V σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Saturated Sulphate Electrode /S.S.E.) και για το CdTe -0,75V, -0,8V, -0,9V, -1V και -1,1V σε σχέση με το ίδιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η επιλογή έγινε με βάση βολταμογραφήματα γραμμικής σάρωσης δυναμικού που προηγήθηκαν. Στην περίπτωση του CdSe το βασικό λουτρό της απόθεσης περιείχε CdSO₄ συγκέντρωσης 0,2M και H₂SeO₃ συγκέντρωσης 0,2mM και στην περίπτωση του CdTe το βασικό λουτρό της απόθεσης περιείχε CdSO₄ συγκέντρωσης 0,2M και TeO₂ σε μορφή σκόνης.

Αρχικά παρασκευάστηκαν ανόργανα λεπτά υμένια CdSe και CdTe που χρησιμοποιήθηκαν ως σύστημα αναφοράς και στη συνέχεια λεπτά υμένια με επιλεγμένες οργανικές ενώσεις. Στην περίπτωση του CdSe χρησιμοποιήθηκε φερροκένιο (Fc), φερροκεναλδεΰδη (FcCHO) και οξαλικό νάτριο (disodium oxalate) και του CdTe όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (monosodium L-gloutamate) και οξαλικό νάτριο. Τέλος έγινε χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και ανάλυσης ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDAX) καθώς και μέτρηση της φωτοβολταϊκής τους απόδοσης μέσω φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

Στο θεωρητικό μέρος γίνεται προσπάθεια να παρουσιαστούν οι βασικές αρχές που διέπουν τη φυσική των ημιαγωγών δίνοντας μια ιδιαίτερη έμφαση στην παρασκευή τους μέσω της καθοδικής ηλεκτρολυτικής απόθεσης και τις φωτοηλεκτροχημικές τους ιδιότητες. Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται αναλυτικά η πειραματική διάταξη, οι πειραματικές συνθήκες, τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των αποθεμάτων, συγκεντρωτικοί πίνακες και διαγράμματα, τα συμπεράσματα που βγήκαν καθώς και η προοπτική για περαιτέρω έρευνα. Οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ημιαγωγικών φιλμ που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον με σημαντική αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσής τους στην πλειοψηφία των περιπτώσεων.

Abstract

The present diploma thesis was carried out in the Laboratory of General Chemistry, Chemical Engineering Department at National Technical University of Athens (NTUA), under the supervision of the Professors (NTUA) Ms. Constantina Kollia and Mr. Zaphiris Loizos. The aim of the thesis is the composition and characterization of Cd(Te,Se)-based semiconductive hybrid, organic-inorganic systems, in the presence of selective organic compounds.

The preparation of thin films was done through an electrolytic deposition method on titanium substrates. The electrodeposition potentials chosen were for the CdSe: -0.9V, -1V, -1.1V and for the CdTe: -0.75V, -0.8V, -0.9V and -1.1V related to the reference electrode (Saturated Sulphate Electrode/S.S.E). The choice was based on polarization curves taken at previous works. The deposition baths contain, in the case of the CdSe deposits: CdSO₄ and H₂SeO₃ 0.2M and 0.2mM, respectively, whereas for the CdTe ones: CdSO₄ 0.2M saturated with TeO₂ powder.

Firstly, inorganic thin films of CdSe and CdTe were prepared to be used as a reference system. Subsequently, hybrid semiconductive thin films were developed, using some selected organic compounds such as ferrocene (Fc), ferrocene aldehyde (FcCHO), disodium oxalate and monosodium *L*-glutamate. At last, the methods applied for the deposits characterization were X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDAX) and measurements of photovoltaic performance through photoelectrochemical cell (PEC).

At the theoretical section, an attempt was made to present the basic principles of semiconductor physics, highlighting their construction through cathodic electrolytic deposition and their photoelectrochemical properties. At the experimental section, the experimental set up, the experimental conditions, the characterization results of the deposits the aggregate tables and diagrams and proposals for further research are analytically exhibited.

The thin films that were developed, are of particular interest with a significant increase in their photoelectrochemical properties such as their photovoltaic performance in most of the cases.

Περιεχόμενα

	Πρόλογος	Σελίδα	i
	Περίληψη	Σελίδα	iii
	Abstract	Σελίδα	iv
	Περιεχόμενα	Σελίδα	v
I. Θεωρητικό μέρος				
Κεφάλαιο 1 : Ημιαγωγοί	Σελίδα	2
	1.1 : Δομή ατόμου	Σελίδα	3
	1.2 : Ατομικά και μοριακά τροχιακά	Σελίδα	4
	1.3 : Θεωρία ενεργειακών ζωνών	Σελίδα	6
	1.4 : Είδη ημιαγωγών	Σελίδα	10
	1.5 : Η δίοδος - τύποι διόδων	Σελίδα	13
Κεφάλαιο 2 : Φωτοβολταϊκά - Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία	Σελίδα	18
	2.1 : Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο	Σελίδα	19
	2.2 : Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του φωτοβολταϊκού στοιχείου	Σελίδα	19
	2.3 : Αξιολόγηση ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές	Σελίδα	24
	2.4 : Θεωρία φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων	Σελίδα	26
	2.5 : Σύγκριση φωτοβολταϊκών - φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων	Σελίδα	27
Κεφάλαιο 3 : Ηλεκτρόλυση - ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών	Σελίδα	28
	3.1 : Γενικά για την ηλεκτρόλυση	Σελίδα	29
	3.2 : Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου	Σελίδα	30
	3.3 : Περιγραφή Brenner	Σελίδα	31
	3.4 : Μοντέλο Kroger	Σελίδα	32
	3.5 : Τα στοιχεία Te, Se, Cd	Σελίδα	34
	3.6 : Οι ενώσεις CdTe, CdSe – Ηλεκτρολυτική παρασκευή του Σεληνιούχου Καδμίου και του Τελλουριούχου Καδμίου	Σελίδα	35
	3.7 : Οργανικά πρόσθετα	Σελίδα	40
	3.8 : Περιγραφή προηγούμενης ερευνητικής δουλειάς	Σελίδα	41
Κεφάλαιο 4 : Μέθοδοι χαρακτηρισμού αποθεμάτων	Σελίδα	43
	4.1 : Περίθλαση ακτίνων X - XRD	Σελίδα	44
	4.2 : Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM - EDAX	Σελίδα	45
	4.3 : Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης μέσω φωτοηλεκτροχημικού κελιού PEC	Σελίδα	48
II. Πειραματικό μέρος				
Κεφάλαιο 5 : Πειραματική διαδικασία	Σελίδα	51
	5.1 : Γενικά	Σελίδα	52
	5.2 : Οργανολογία και πειραματική διάταξη	Σελίδα	52
	5.3 : Προετοιμασία δοκιμών	Σελίδα	56

5.4	: Προετοιμασία λουτρού	Σελίδα	57	
Κεφάλαιο 6	: Παρουσίαση αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους	Σελίδα	58
6.1	: Γενικά	Σελίδα	59	
6.2	: Παρασκευή ημιαγωγών CdSe	Σελίδα	59	
	Βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού	Σελίδα	60	
	Πειραματικές συνθήκες	Σελίδα	61	
	Σειρά 1 - Ανόργανα αποθέματα CdSe	Σελίδα	61	
	Σειρά 2 - Αποθέματα CdSe παρουσία φεροκενίου (Fc)	Σελίδα	70	
	Σειρά 3 - Αποθέματα CdSe παρουσία φεροκεναλδεΐδης (FcCHO)	Σελίδα	80	
	Σειρά 4 - Αποθέματα CdSe παρουσία Οξαλικού Νατρίου ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	Σελίδα	90	
6.3	: Παρασκευή ημιαγωγών CdTe	Σελίδα	102	
	Βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού	Σελίδα	102	
	Πειραματικές συνθήκες	Σελίδα	103	
	Σειρά 5 - Ανόργανα αποθέματα CdTe	Σελίδα	103	
	Σειρά 6 - Αποθέματα CdTe παρουσία Οξαλικού Νατρίου ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	Σελίδα	119	
	Σειρά 7 - Αποθέματα CdTe παρουσία άλατος του γλουταμινικού οξέως ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$)	Σελίδα	133	
6.4	: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	Σελίδα	149	
6.5	: Γενικά συμπεράσματα - Προοπτική	Σελίδα	154	

III. Βιβλιογραφία - Πηγές

Βιβλιογραφία	Σελίδα	159
Πηγές Εικόνων	Σελίδα	163

Ι. Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1

Ημιαγωγοί

Ο πλέον συνήθης ορισμός των ημιαγωγών που απαντάται σχεδόν στο σύνολο των επιστημονικών εγχειριδίων αλλά και διαφόρων λεξικών χημείας και φυσικής αναφέρει ότι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται στερεά σώματα ιοντικής ή ομοιοπολικής κατασκευής των οποίων η ηλεκτρική αγωγιμότητα παίρνει τιμές ανάμεσα σε αυτές που προσιδιάζουν σε αγωγούς και μονωτές. Δηλαδή οι ημιαγωγοί είναι στερεά σώματα που έχουν την ιδιότητα κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ η αγωγιμότητά τους αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ημιαγωγοί σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν συμπεριφέρονται ως μονωτές ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίας αποκτούν μία αγωγιμότητα που είτε προκύπτει από τα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού (πχ Si) είτε επίκτητα κάτω από την επίδραση προσμίξεων ή γενικότερα την ύπαρξη ατελειών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (πχ Si-Sb, Si-In).[1,2]

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται ως η ευκολία με την οποία ένα υλικό άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η έκφρασή της γίνεται μέσω του φυσικού μεγέθους της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) η οποία ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ). Πιο συγκεκριμένα, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση για αγωγό σταθερής διατομής είναι $\rho = R \frac{S}{l}$ όπου R η αντίσταση του αγωγού, S το εμβαδόν της διατομής του και l το μήκος του αγωγού. Μικροσκοπικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει τη μεγαλύτερη ($10^{23}/cm^3$ στους αγωγούς) ή μικρότερη ($10^{13}/cm^3$ στους μονωτές) συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο υλικό. Στους ημιαγωγούς η συγκέντρωση αυτή, άρα και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, κινείται σε τιμές μεταξύ αυτής των αγωγών και των μονωτών. Μονάδα μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο SI είναι το Ω^{-1} (1/Ohm) που ισούται με 1S (Siemens). [13]

Από τη μικροσκοπική έκφραση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνάγεται ότι οι ιδιαίτερες ιδιότητες που καθιστούν ένα στερεό σώμα ικανό να συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός προκύπτουν από τη δομή του και συγκεκριμένα από το πλήθος και τις ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων των ατόμων του που συγκροτούν τις δομικές μονάδες του κρυσταλλικού πλέγματος. Η σύγχρονη κβαντομηχανική προσφέρει τις κατάλληλες γνώσεις και εργαλεία για τη μελέτη της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα του ατόμου, ώστε να προσεγγίζεται η πραγματική συμπεριφορά τους και, κατά συνέπεια, να γίνονται πιο κατανοητά τα φαινόμενα που μελετώνται.

1.1 Δομή του ατόμου

Η κβαντομηχανική ως κομμάτι της Φυσικής μελετά τους νόμους που διέπουν την κίνηση στον μικρόκοσμο. Η ανακάλυψη της διττής φύσης του φωτός, το οποίο συμπεριφέρεται ταυτόχρονα ως σωματίδιο και ως κύμα, έφερε επανάσταση στην

κατανόηση αυτών των ζητημάτων. Με βάση τη Χημεία, το άτομο αποτελείται από ένα συμπαγή πυρήνα στον οποίο βρίσκονται τα θετικά φορτισμένα πρωτόνια και τα ουδέτερα νετρόνια. Γύρω από τον πυρήνα υπάρχει το ηλεκτρονικό νέφος μέσα στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια. Η κβαντομηχανική μελετά ακριβώς και την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα.

Το 1924 ο Luis de Broglie πρότεινε τη διττή φύση του ηλεκτρονίου στηριζόμενος στη διττή φύση του φωτός η οποία ήταν ήδη αποδεδειγμένη. Δεχόμενος ότι το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται και ως κύμα, διατύπωσε τις σχέσεις $v = \frac{E}{h}$ και $\lambda = \frac{h}{p}$ από τις οποίες μπορεί να προσδιοριστεί η συχνότητα (ν) και το μήκος κύματος (λ) του ηλεκτρονικού κύματος όπου E η ενέργεια του ηλεκτρονίου, p η ορμή του ηλεκτρονίου και h η σταθερά του Planck. Αυτές οι εξισώσεις ισχύουν για όλα τα υλικά σώματα, με την παραδοχή, όμως, ότι στο μακρόκοσμο, για σώματα με μεγάλες μάζες που κινούνται με μικρές ταχύτητες τα μήκη κύματος είναι πολύ μικρά (της τάξης των $10^{-35} m$) με αποτέλεσμα να είναι απίθανο να γίνει αντιληπτή η κυματική φύση τους.[8,12]

Το βασικό συμπέρασμα που εξήγαγε ο de Broglie ήταν ότι το αξίωμα του Bohr περί κβάντωσης της στροφορμής του ηλεκτρονίου ισοδυναμεί με τη συνθήκη στάσιμου κύματος της κλασικής κυματικής θεωρίας. Με αυτή την ισοδυναμία γίνεται θεωρητικά αντιληπτό γιατί τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν μόνο σε στάσιμες τροχιές (αφού θα πρέπει πάντα οι τροχιές αυτές να ικανοποιούν τη συνθήκη στάσιμου κύματος) και γιατί, όταν βρίσκονται σε στάσιμες τροχιές δεν εκπέμπουν ενέργεια (αφού τα στάσιμα κύματα διατηρούν το πλάτος τους, άρα και την ενέργειά τους, όταν δεν υπάρχουν τριβές)[8].

1.2 Ατομικά και μοριακά τροχιακά

Το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο έχει κυματικές ιδιότητες, οδηγεί σε μαθηματική έκφραση της συμπεριφοράς του από μια κυματοσυνάρτηση Ψ που περιγράφεται από μια κυματική εξίσωση ίδια με την κλασική κυματική εξίσωση των στάσιμων κυμάτων σε τρεις διαστάσεις $\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$. Η τελευταία, μετασχηματιζόμενη σε χρονικώς ανεξάρτητη μορφή, δεν αποτελεί τίποτε άλλο παρά την εξίσωση Schrödinger για ένα ηλεκτρόνιο $\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0$, όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου, E η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου και U η δυναμική του ενέργεια. Επειδή η εξίσωση Schrödinger περιέχει την ενέργεια U του ηλεκτρονίου, η οποία είναι κβαντισμένο μέγεθος, η λύση της θα είναι ένα σύνολο κυματοσυναρτήσεων, κάθε μία από τις οποίες θα αντιστοιχεί χωριστά σε κάθε κβαντική κατάσταση του ηλεκτρονίου. Έτσι κάθε κυματοσυνάρτηση που αποτελεί λύση της παραπάνω εξίσωσης περιγράφει αυτό που ονομάζουμε τροχιακό, δηλαδή το γεωγραφικό χώρο

των σημείων εκείνων στον οποίο υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο. Η πιθανότητα δε αυτή είναι ανάλογη του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης Ψ , δίνοντας με αυτόν τον τρόπο φυσική σημασία σε αυτό το μέγεθος[7,8].

Με γνωστή λοιπόν την κβαντική κατάσταση του ηλεκτρονίου βρίσκεται η κυματοσυνάρτηση Ψ . Η κβαντική κατάσταση του ηλεκτρονίου περιγράφεται από 4 αριθμούς. Συγκεκριμένα, τον κύριο κβαντικό αριθμό (n) που ταυτίζεται, με την έννοια της ισοδυναμίας, με τον ακέραιο αριθμό n των ενεργειακών επιπέδων του Bohr, τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό (l) ο οποίος προσδιορίζει τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα στα οποία υποδιαιρούνται τα προαναφερθέντα ενεργειακά επίπεδα καθώς και το σχήμα του τροχιακού, το μαγνητικό κβαντικό αριθμό (m_l) ο οποίος προσδιορίζει τα πιο μικρά σε μέγεθος και ισοδύναμα από άποψη ενέργειας τροχιακά που βρίσκονται μέσα στα ατομικά τροχιακά. Η διαφοροποίησή τους προσδιορίζεται χωρικά και σε σχέση με την περιοχή στην οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα. Διαφορετικά καλούνται και εκφυλισμένα τροχιακά. Τέλος, η ενεργειακή κατάσταση του ηλεκτρονίου περιγράφεται από τον κβαντικό αριθμό του spin (m_s) που προσδιορίζει την κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων. Η εν λόγω ροπή οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον εαυτό τους και άρα έχουν ιδιοστροφορμή.[3,4,8]

Για να περιγράψουμε μη διεγερμένες καταστάσεις των γνωστών ατόμων αρκούν οι κύριοι κβαντικοί αριθμοί $1 \leq n \leq 7$ και τα τροχιακά s,p,d,f

Η αλληλεπίδραση τώρα των διαφόρων ατόμων προς σχηματισμό ενώσεων μπορεί να περιγραφεί με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών σύμφωνα με την οποία, όταν αλληλεπιδρούν 2 άτομα λαμβάνει χώρα επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τους, απλών ή υβριδικών. Έτσι, προκύπτει ο σχηματισμός δεσμού ως ένας μαθηματικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων, οδηγώντας στην ανάπτυξη μοριακών τροχιακών που ονομάζονται έτσι γιατί ανήκουν περισσότερο σε όλο το «μόριο» παρά σε κάθε άτομο χωριστά. Το μοριακό τροχιακό εκφράζει ακριβώς ό,τι και το ατομικό τροχιακό: την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στο συγκεκριμένο χώρο. Η κατανομή των ηλεκτρονίων ακολουθεί τους ίδιους κανόνες των ατομικών τροχιακών και ακολουθεί την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, της μέγιστης πολλαπλότητας του Hund, ενώ υπακούει στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Έτσι, κάθε τροχιακό μπορεί είτε να είναι κενό, είτε να δέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο ή ένα ζεύγος ηλεκτρονίων αντιπαράλληλου spin.

Ανάλογα με το αν η επικάλυψη γίνεται αξονικά ή πλευρικά οι δεσμοί διακρίνονται σε σ και π αντίστοιχα. Κατά την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών σχηματίζονται ισάριθμα δεσμικά (bonding) και αντιδεσμικά (antibonding) μοριακά τροχιακά

αναλόγως αν τα ηλεκτρόνια που αποτελούν το δεσμό είναι στην ίδια φάση ή σε αντίθετη φάση με ενέργεια μικρότερη και μεγαλύτερη των αρχικών[7].

Συνοψίζοντας, βάσει όλων των παραπάνω γίνεται κατανοητή η κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα, η ιδιαίτερη σημασία των ηλεκτρονίων σθένους στο σχηματισμό δεσμών, τη σταθερότητα των μορίων, τις ιδιότητες ενός υλικού. Φαίνεται η δυνατότητα κίνησης των ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, μεταπήδησής τους σε ψηλότερες ενεργειακές στάθμες όχι όμως και ποιοι όροι πρέπει να ισχύουν ταυτόχρονα, ποιο είναι εκείνο το χαρακτηριστικό ώστε να γίνεται δυνατή ή μη η προαναφερθείσα κίνηση· τελικά το βασικό μικροσκοπικό γνώρισμα της διαφοροποίησης αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών. Αυτό ακριβώς απαντάει η «Θεωρία Ενεργειακών Ζωνών».

1.3 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

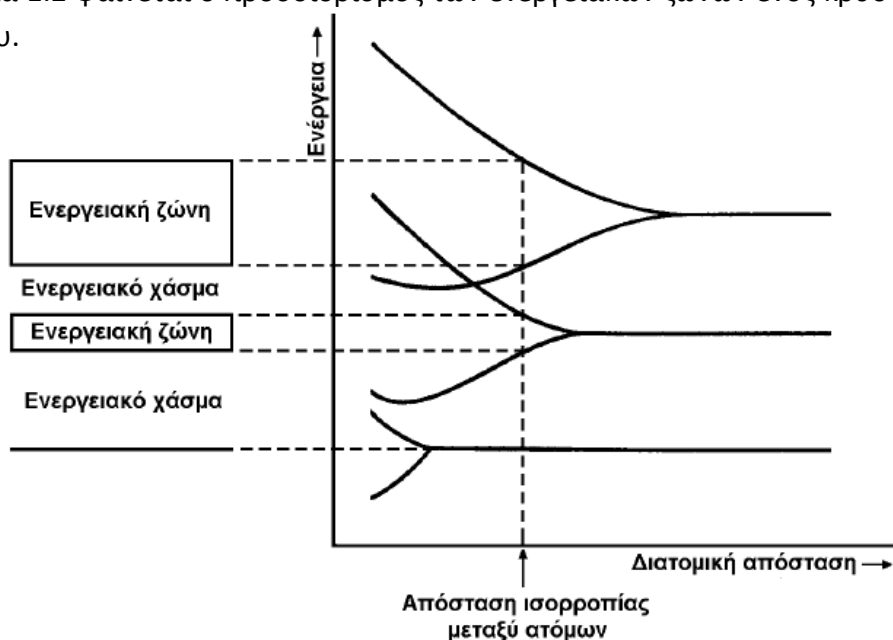
Οι ενεργειακές στάθμες στις οποίες προσιδιάζουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων είναι απόλυτα καθορισμένες, που σημαίνει ότι οι τιμές ενέργειας που παίρνουν είναι συγκεκριμένες. Κατά την ένωση διαφόρων ατόμων στην κατεύθυνση σχηματισμού μορίων οι αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες αλλάζουν. Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους. Πρώτον, γιατί η απόσταση μεταξύ των ατόμων παρουσιάζει ελάττωση με αποτέλεσμα να γίνεται εφικτή η δυνατότητα μεταπήδησης ηλεκτρονίων ενός ατόμου στο γειτονικό του. Δεύτερον, τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου δέχονται από τα υπόλοιπα άτομα του μορίου ηλεκτροστατικές δυνάμεις, το οποίο συντελεί στο να αλλάζει το δυναμικό του συστήματος και συνεπακόλουθα οι ενεργειακές του καταστάσεις. Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω είναι η δημιουργία μιας περιοχής στο μόριο με κριτήριο την ενέργεια που αποτελείται από καθορισμένες ενεργειακές στάθμες όπως ακριβώς συμβαίνει με τις ενεργειακές στάθμες των ατόμων. Συγκεκριμένα, σε κάθε μόριο, από κάθε ατομική στάθμη δημιουργούνται τόσες μοριακές στάθμες όσα είναι και τα άτομα που δημιουργούν το μόριο και η συμπλήρωσή τους συντελείται επίσης με βάση την απαγορευτική αρχή του Pauli.[3,8,9,10]

Για ένα μέταλλο μπορούμε να πούμε ότι το κρυσταλλικό του πλέγμα, είναι δυνατόν να θεωρηθεί ένα μεγάλο μόριο του οποίου τα μοριακά τροχιακά ανήκουν στο σύνολο των ατόμων του. Στο Σχήμα 1.1, δίνεται μια περιγραφή του σχηματισμού του κρυσταλλικού πλέγματος του λιθίου (${}_3\text{Li}$).

Li	Ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^1$ Τα e σε αυστηρά καθορισμένες ενεργειακές στάθμες.	
Li ₂	Τα 2 ατομικά τροχιακά ($2s$) της στιβάδας σθένους των δύο ατόμων συνδυαζόμενα δίνουν 2 μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό (σ_{2s}) και ένα αντιδεσμικό (σ_{2s}^*), των οποίων η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας και οι αντίστοιχες μοριακές ενεργειακές στάθμες φαίνονται στην παράπλευρη στήλη.	
Li ₃	Τα 3 ατομικά τροχιακά ($2s$) της στιβάδας σθένους των δύο ατόμων συνδυαζόμενα δίνουν 3 μοριακά τροχιακά, ένα με ζεύγος e , ένα με μονήρες e και ένα αντιδεσμικό, με ενεργειακές δέσμες, όπως περιγράφονται στην παράπλευρη στήλη.	
Li ₈	Με την ίδια διαδικασία, από την αλληλεπίδραση των 8 ατόμων Li προκύπτουν 8 μοριακά τροχιακά με μικρότερες αποστάσεις μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών.	
Li _n	Στο κρυσταλλικό στερεό Li υπάρχουν $n \rightarrow \infty$ ατομικά τροχιακά που αλληλεπιδρούν και δίνουν n μοριακές ενεργειακές δέσμες που πρακτικά απέχουν μηδενική απόσταση μεταξύ τους σχηματίζοντας ζώνη (band).	

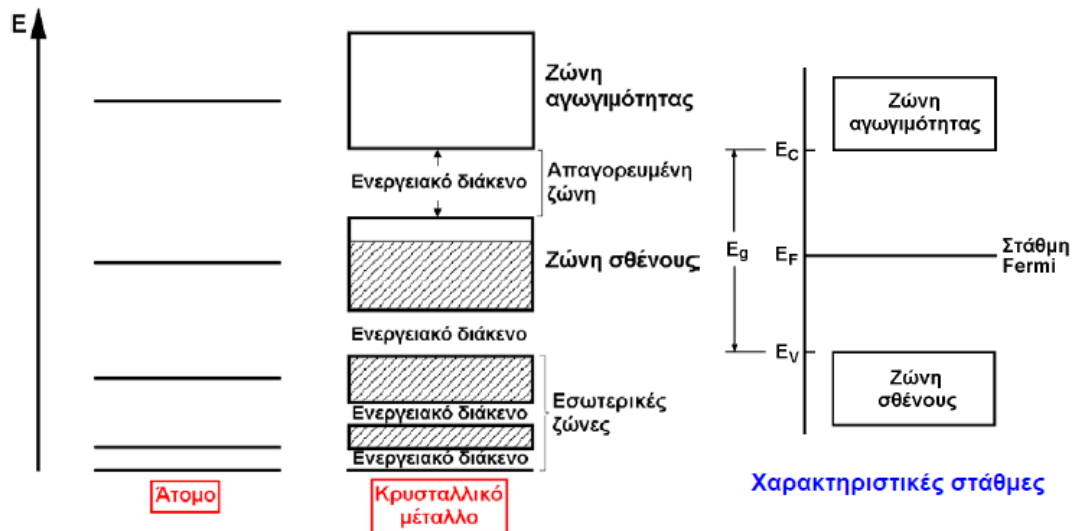
Σχήμα 1.1 : Σχηματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος του λιθίου

Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται ο προσδιορισμός των ενεργειακών ζωνών ενός κρυσταλλικού μετάλλου.



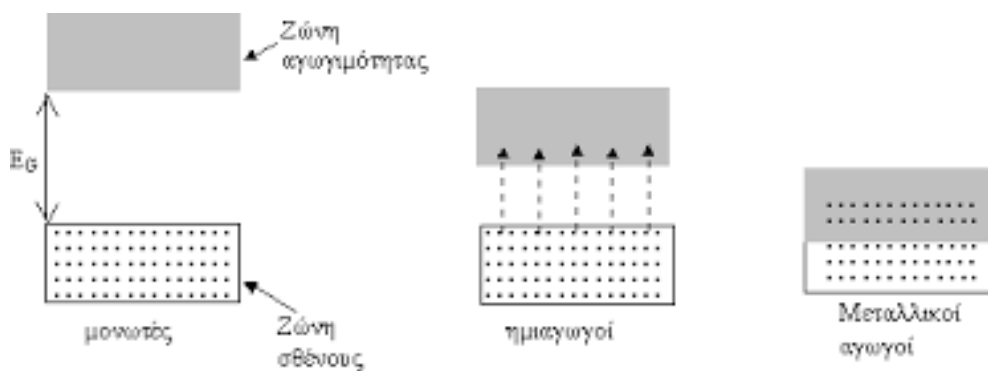
Σχήμα 1.2 : Ενεργειακές ζώνες κρυσταλλικού μετάλλου

Ένα γενικό περίγραμμα των ενεργειακών ζωνών περιγράφεται στο Σχήμα 1.3



Σχήμα 1.3 : Γενικό περίγραμμα ενεργειακών ζωνών

Από το Σχήμα 1.3 φαίνονται τα εξής. Ζώνη σθένους είναι η ζώνη που αναφέρεται στην εξωτερική στοιβάδα και ξεχωρίζουμε τις περιπτώσεις να είναι πλήρως ή μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα, εσωτερικά της ζώνης σθένους υπάρχουν οι ζώνες που αντιστοιχούν στις εσωτερικές στοιβάδες και οι οποίες είναι σε κάθε περίπτωση ολοκληρωτικά κατειλημμένες από ηλεκτρόνια. Πάνω από τη ζώνη σθένους υπάρχει η ζώνη αγωγιμότητας, η οποία δεν περιλαμβάνει ηλεκτρόνια αλλά εμπεριέχει όλες τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις, στις οποίες μπορούν να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους. Ανάμεσα σε γειτνιαζουσες ζώνες, υπάρχουν περιοχές, που προσιδιάζουν σε καθορισμένες τιμές ενέργειας, οι οποίες δεν μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια. Αυτές ονομάζονται ενεργειακά διάκενα. Ειδικά η περιοχή ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Αυτή η ζώνη και συγκεκριμένα το εύρος της καθορίζει την ηλεκτρονική συμπεριφορά του υπό μελέτη υλικού και καλείται ενεργειακό διάκενο (E_g). Με E_C και E_V συμβολίζονται αντίστοιχα η ελάχιστη ενέργεια: ο πυθμένας στη ζώνη αγωγιμότητας και η μέγιστη ενέργεια: η κορυφή στη ζώνη σθένους. Η ενέργεια Φέρμι, εξάλλου, E_F αναφέρεται στη μέση τιμή των δύο παραπάνω ενεργειών. Βάσει του εύρους της απαγορευμένης ζώνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4 παραδείγματα αγωγών, μονωτή και ημιαγωγού.[3,8,9,10]

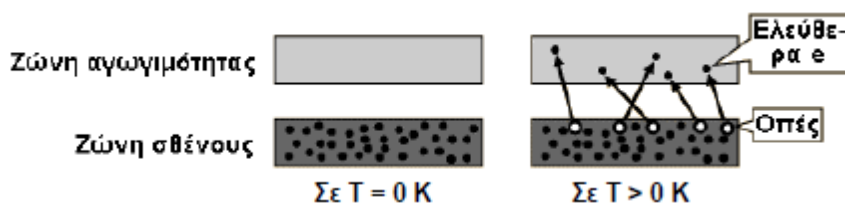


Σχήμα 1.4 : Από αριστερά μονωτής, ημιαγωγός, αγωγός

Οι ζώνες που βρίσκονται εσωτερικά και είναι πλήρως κατειλημμένες, δεν είναι δυνατό να διαδραματίσουν οποιονδήποτε ρόλο στην αγωγιμότητα του υλικού καθώς τα ηλεκτρόνιά τους δεν μπορούν κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες να κινηθούν λόγω του γεγονότος ότι οι επόμενες στοιβάδες είναι συμπληρωμένες και άρα δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στις οποίες μπορούν να μεταπηδήσουν. Έτσι η αγωγιμότητα ενός υλικού καθορίζεται από τη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς, η διάταξη των ηλεκτρονίων είναι ίδια με αυτή των μονωτών αλλά με πολύ μικρότερο ενεργειακό διάκενο. Έτσι με την επίδραση της θερμοκρασίας δίνεται η δυνατότητα στα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι το υλικό αποκτά αγώγιμη συμπεριφορά.[1,5]

Η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς

Στα ημιαγωγικά υλικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμαίνεται μεταξύ αυτής των μονωτών και των αγωγών. Έχουν μη μηδενικό ενεργειακό διάκενο που υπερκαλύπτεται από ηλεκτρόνια, τα οποία χρειάζονται προσφορά λίγης ενέργειας για να μεταπηδήσουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι θερμοκρασίες περιβάλλοντος να είναι ικανές να προσφέρουν αρκετή ενέργεια ώστε να συμβεί μεταπήδηση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Με αυτόν τον τρόπο αφήνονται οπές στη ζώνη σθένους οι οποίες είναι δυνατό να καταληφθούν από άλλα ηλεκτρόνια, συνεισφέροντας, έτσι, στην αγωγιμότητα του υλικού όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5. Είναι προφανές ότι στους ημιαγωγούς η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.[1,10]



Σχήμα 1.5 : Επίδραση της θερμοκρασίας σε ημιαγωγό

1.4 Είδη ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους ενδογενείς ημιαγωγούς, που έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό την ίδια στοιχειακή σύνθεση σε όλη την έκτασή τους, και τους εξωγενείς ημιαγωγούς, οι οποίοι προκύπτουν, αν ένας ενδογενής ημιαγωγός αποκτήσει με κατάλληλο τρόπο αταξίες στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Αν οι αταξίες αυτές είναι άτομα κάποιου άλλου στοιχείου (προσμίξεις) πρόκειται για ένα (εξωγενή) ημιαγωγό προσμίξεων.

Ενδογενείς ημιαγωγοί

Ως ενδογενείς χαρακτηρίζουμε κρυστάλλους υψηλής καθαρότητας όπως είναι το Si (πυρίτιο) και το Ge (γερμάνιο). Ως κύριο χαρακτηριστικό τους αναφέρεται η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία. Πιο ειδικά, στους 0 K συμπεριφέρονται πρακτικά ως μονωτές καθώς η ζώνη αγωγιμότητας είναι γυμνή από ηλεκτρόνια ενώ η ζώνη σθένους πλήρως συμπληρωμένη. Όταν οι συγκεκριμένοι ημιαγωγοί βρίσκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζουν αγωγιμότητα. Το γεγονός αυτό έχει να κάνει με το ότι υπάρχει αριθμός ηλεκτρονίων, τα οποία με θερμική διέγερση αποκτούν την ενέργεια που απαιτείται ώστε να υπερπηδήσουν το ενεργειακό διάκενο και να βρεθούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό πρακτικά μπορεί να θεωρηθεί ως διάσπαση δεσμών του υλικού με πλήρη αποδέσμευση των εν λόγω ηλεκτρονίων από τις θέσεις τους. Στις θέσεις που κατείχαν παραμένουν οπές, ενώ τα ίδια μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφού έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς του. [5,9,10,13]

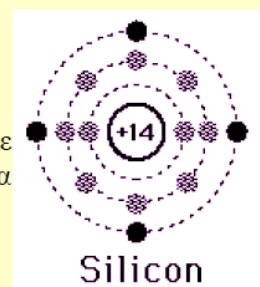
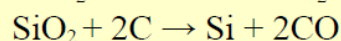
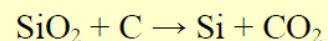
ΠΥΡΙΤΙΟ: Το πυρίτιο (Si) είναι χημικό στοιχείο, αμέταλλο. Στη φύση συναντάται με μορφή ενώσεων. Απομονώθηκε για πρώτη φορά από τον Μπερζέλιους το 1823 ως άμορφο. Το 1854 ο Σαιντ Κλέρ Ντεβίλ πέτυχε την παρασκευή του κρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο βρίσκεται στη φύση ενωμένο πάντα με το οξυγόνο (διοξείδιο) με την άμμο της θάλασσας και τον χαλαζία. Μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο είναι το πιο άφθονο υλικό στη γή με ποσοστό 28%. Το κρυσταλλικό πυρίτιο εμφανίζεται με μορφή κανονικών οκτάεδρων, είναι γκρι και παρουσιάζει μεταλλική λάμψη. Το πυρίτιο, όπως και το γερμάνιο, είναι ημιαγωγό υλικό, αλλά όταν του αυξήσουμε την θερμοκρασία αυξάνεται και η αγωγιμότητά του. Τα ηλεκτρόνια του ατόμου του πυριτίου βρίσκονται κατανομημένα ως εξής:

K: 2

L: 8

M: 4

Σήμερα παρασκευάζεται βιομηχανικά σε ηλεκτρικό κλίβανο με συνθέρμανση χαλαζία και μεταλλουργικού άνθρακα σε θερμοκρασία περίπου 2000°C:



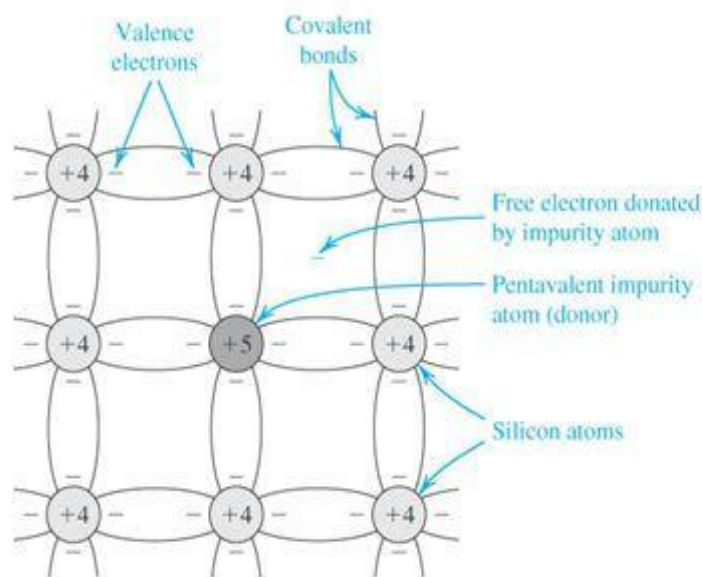
Ημιαγωγοί προσμίξεων

Όταν αναφερόμαστε στους ενδογενείς ημιαγωγούς, ισχύει ότι για συγκεκριμένο υλικό και θερμοκρασία το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή οπών είναι συγκεκριμένο και απόλυτα καθορισμένο. Πρακτικά όμως, σε ημιαγωγικές διατάξεις είναι απαραίτητο να μπορεί να επιτευχθεί αύξηση του πλήθους των οπών ή των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή και των δύο ανάλογα με το σκοπό που θα εξυπηρετήσει η διάταξη, χωρίς αυτό βέβαια να εξαρτάται από το ενεργειακό διάκενο ή τη θερμοκρασία. Αυτή η ανάγκη μπορεί να επιτευχθεί, αν στο μητρικό πλέγμα του ημιαγωγικού υλικού που μελετάμε υπάρχουν κατάλληλες προσμίξεις, είτε αυτές εισήχθησαν σκόπιμα είτε όχι. Στην πρώτη περίπτωση, η διαδικασία καλείται εμπλουτισμός ή doping. Ημιαγωγοί προσμίξεων μπορεί να είναι κρύσταλλοι Si ή Ge υψηλής καθαρότητας, στους οποίους έχουν προστεθεί στοιχεία της 13^{ης} ή 15^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος. Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών προσμίξεων εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων της πρόσμιξης και για ορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή παραμένει σχεδόν σταθερή. [5,9,13]

➤ Ημιαγωγοί τύπου n

Ημιαγωγοί τύπου n καλούνται οι ημιαγωγοί προσμίξεων στους οποίους, το πλήθος των φορέων που συντριπτικά κυριαρχεί είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια αγωγιμότητας): φορείς πλειοψηφίας, σε αντίθεση με τις θετικές οπές: φορείς μειοψηφίας. Μπορούν να προκύψουν π.χ. με την προσθήκη ελάχιστου ποσοστού κάποιου στοιχείου της 15^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα στον κρύσταλλο καθαρού ημιαγωγού όπως το πυρίτιο. Το αποτέλεσμα αυτής της προσθήκης θα είναι ημιαγωγός του οποίου η δομή θα διαφέρει από την αντίστοιχη του ενδογενούς. Πιο ειδικά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.6, σε κάθε άτομο πυριτίου που γίνεται η προσθήκη, το τέσσερα ηλεκτρόνια του προστιθέμενου ατόμου θα συμμετέχουν στους δεσμούς ενώ το πέμπτο θα παραμένει ελεύθερο. Εξετάζοντας τι συμβαίνει από την άποψη της ενέργειας μπορούμε να πούμε τα εξής: Πρώτον, κάθε άτομο έχει δομή που μοιάζει με αυτή του καθαρού ημιαγωγού με τη διαφορά ότι το ελεύθερο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μία επιπλέον ενεργειακή στάθμη. Δεύτερον, σε αντίθεση με τις ενεργειακές στάθμες των τεσσάρων ηλεκτρονίων τόσο του καθαρού ημιαγωγού (πυρίτιο στην περίπτωση μας) όσο και του ατόμου του προστιθέμενου υλικού που υβριδίζονται και σχηματίζουν τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, δεν συμβαίνει το ίδιο με τα πέμπτα ηλεκτρόνια και τις ενεργειακές τους στάθμες, γιατί τα άτομα που τις έχουν κατειλημμένες βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση το ένα από το άλλο. Τέλος, η μικρή αναλογία πρόσμιξης και η ομοιόμορφη κατανομή των ατόμων στον κρύσταλλο έχει ως αποτέλεσμα στη γειτονιά κάθε ατόμου πρόσμιξης, και σε όσο χώρο καταλαμβάνουν 10 άτομα δεν θα υπάρχει άλλο άτομο πρόσμιξης. Έτσι μέσα στο ενεργειακό διάκενο εμφανίζεται τώρα μια ενεργειακή στάθμη

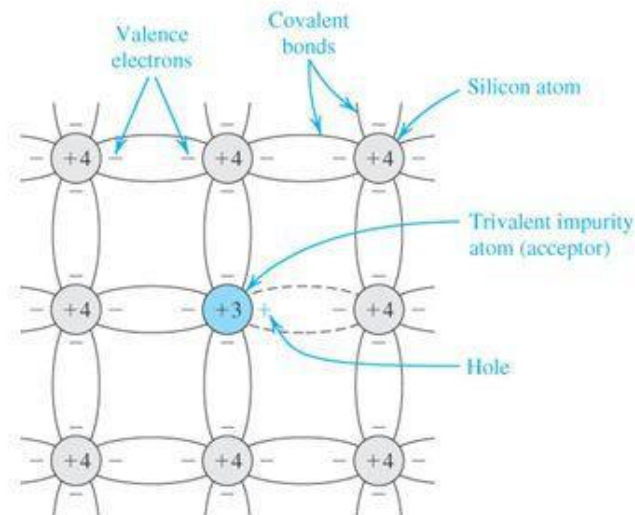
πρόσμιξης που ελάχιστα απέχει από τη ζώνη αγωγιμότητας και ονομάζεται στάθμη δότη. [3,11]



Σχήμα 1.6 : Παράδειγμα ημιαγωγού τύπου n

➤ Ημιαγωγοί τύπου p

Μια άλλη κατηγορία ημιαγωγών προσμίξεων είναι οι ημιαγωγοί τύπου p. Ονομάζονται έτσι καθώς υπερτερεί συντριπτικά ο πληθυσμός των θετικών οπών (φορείς πλειοψηφίας). Αντίστοιχο παράδειγμα είναι η προσθήκη στον κρύσταλλο ενός καθαρού ημιαγωγού, ενός στοιχείου που αντί για πέντε, θα έχει τώρα τρία ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Με αυτόν τον τρόπο θα προκύψει μια κρυσταλλική δομή, όπου με βάση τη μικρή αναλογία πρόσμιξης, το άτομο της πρόσμιξης θα απέχουν πολύ μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα, τα τρία ηλεκτρόνια σχηματίζουν δεσμούς μαζί με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του καθαρού ημιαγωγού και παράλληλα δημιουργείται μια οπή στη θέση που θα βρισκόταν το τέταρτο ηλεκτρόνιο. Γίνεται προφανές ότι οι οπές που δημιουργούνται ταυτίζονται με τον αριθμό των ατόμων της πρόσμιξης και όσα άτομα του καθαρού ημιαγωγού συμμετέχουν σε αυτή τη διαδικασία, δηλαδή έχουν κενή θέση ή αλλιώς τη δυνατότητα να δεχτούν ηλεκτρόνιο στην οπή, ονομάζονται άτομα (απο)δέκτες. Μελετώντας τώρα τι συμβαίνει από την άποψη της ενέργειας, μπορούμε να πούμε πρώτον ότι η διαδικασία της πρόσμιξης δημιουργεί μία επιπλέον ενεργειακή στάθμη, η οποία είναι κενή και μονωμένη. Αυτή βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό διάκενο και κοντά στη ζώνη σθένους. Την ονομάζουμε στάθμη αποδέκτη και χαρακτηρίζεται από τη δυνατότητα να καταληφθεί από κάποιο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους. Έτσι, θα δημιουργηθούν ταυτόχρονα κενές στάθμες στη ζώνη σθένους. Αυτή η δυνατότητα κίνησης των ηλεκτρονίων καθιστά δυνατή την ύπαρξη αγωγιμότητας. Στο σχήμα 1.7 φαίνεται ένας ημιαγωγός τύπου p [3,13]



Σχήμα 1.7 : Παράδειγμα ημιαγωγού τύπου p

Υβριδικοί ημιαγωγοί :

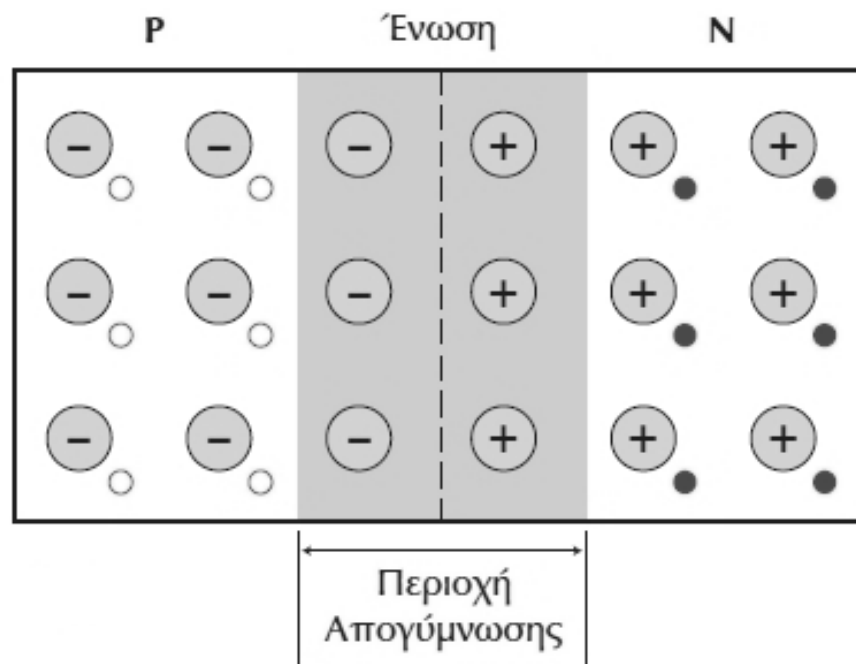
Η ανάγκη για δημιουργία στοιχείων με όλο και μεγαλύτερη απόδοση οδηγεί την έρευνα στο συνδυασμό υλικών και παραμέτρων για να προκύψουν όσο το δυνατόν καλύτερα υλικά. Σε αυτή τη διαδικασία παίζουν ρόλο οι υβριδικοί ημιαγωγοί, όπως ημιαγωγοί πολλαπλών στρωμάτων, οι οποίοι μπορεί να αποτελούνται από ένα ανόργανο και ένα οργανικό στρώμα ή από δύο ανόργανα ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλεται ένα οργανικό (sandwich). Αναφέρονται συγκεκριμένα παραδείγματα στη βιβλιογραφία. [31, 32, 33, 34, 36, 39] Στο κεφάλαιο 3, εξάλλου, αναφέρεται πιο ειδικά ποια έρευνα αξιοποιήθηκε για την επιλογή των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

1.5 Η δίοδος – τύποι διόδων

Γενικά δίοδος ονομάζεται ένα στοιχείο που επιτρέπει στο ηλεκτρικό ρεύμα να κινείται μόνο προς τη μία κατεύθυνση ενώ ταυτόχρονα δεν του επιτρέπει να κινείται προς την αντίθετη . Η δίοδος θα μπορούσε να παρομοιαστεί με μία βαλβίδα σε διάταξη σωληνώσεων ύδατος που επιτρέπει τη ροή μόνο σε μία κατεύθυνση. Οι δίοδοι, κατασκευάζονται από επαφή μεταξύ ημιαγωγικών υλικών και άρα η βάση των αντίστοιχων διατάξεων βρίσκεται στις διεπιφάνειες επαφής που σχηματίζονται. Ξεχωρίζοντας ορισμένες κατηγορίες διόδων με κριτήριο την τεχνολογική τους σημασία, αυτές θα ήταν οι ενώσεις p/n, n/n-p/n, οι επαφές Schottky καθώς και οι επαφές ημιαγωγού – μονωτή – μετάλλου. [3,9,10]

Δίοδος p – n σε ισορροπία

Η ένωση p/n όπως εκφράζεται και από την ονομασία της, πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ημιαγωγών τύπου n και p σε επαφή. Με λίγα λόγια, αν κατασκευάσουμε δύο ημιαγωγούς προσμίξεων, έναν τύπου n και έναν τύπου p και τους ενώσουμε, η επιφάνεια επαφής τους καλείται επαφή p/n. Στην αρχή αυτής της ένωσης, υπάρχουν από τη μία πλευρά μόνο οπές και από την άλλη μόνο ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι οπές λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων και αντίστοιχα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ως δότες για τις αντίστοιχες οπές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ηλεκτρική ουδετερότητα τόσο στην n-περιοχή, όσο και στην p-περιοχή. Ταυτόχρονα όμως, δημιουργείται βαθμίδα συγκέντρωσης για τα ηλεκτρόνια και τις οπές με συνέπεια την κίνηση των οπών προς τη n-περιοχή και αντίστοιχα των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη p-περιοχή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ύπαρξη δύο περιοχών με φορτία ακάλυπτα, θετικά και αρνητικά στην n και την p περιοχή αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Χρησιμοποιείται ο χαρακτηρισμός «ακάλυπτα» για τα εν λόγω φορτία, καθώς δεν αντισταθμίζονται μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας από ελεύθερους φορείς. Αντίστοιχα η περιοχή που περιλαμβάνει τα ακάλυπτα φορτία ονομάζεται περιοχή εξάντλησης ή απογύμνωσης ή περιοχή φορτίων χώρου ή αλλιώς μεταβατική περιοχή. Τέλος το μέγεθος αυτής της περιοχής είναι της τάξης των 0.5μm. [1,3,5]



Σχήμα 1.8 : Διάγραμμα p – n επαφής

Πόλωση διόδου p – n

Η πόλωση της επαφής διακρίνεται σε δύο είδη, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης της με εξωτερική πηγή τάσης:

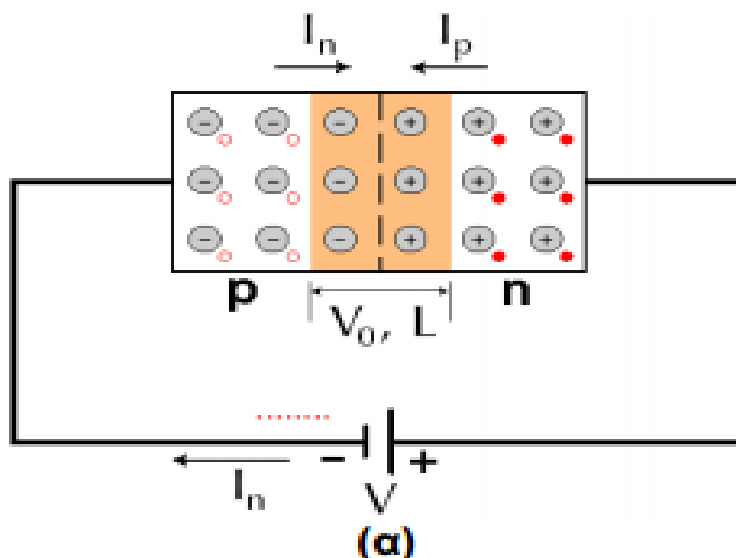
1. Ορθή πόλωση (forward bias), όταν ο θετικός πόλος της εξωτερικής πηγής συνδέεται με τον τύπου-p της διόδου.
2. Ανάστροφη πόλωση (reverse bias), όταν ο θετικός πόλος της εξωτερικής πηγής συνδέεται με τον τύπου-n της διόδου. [3]

➤ Ορθή πόλωση

Όπως αναφέρθηκε, ορθή πόλωση έχουμε όταν η πηγή που χρησιμοποιείται για να εφαρμοστεί εξωτερικά τάση, είναι στο κύκλωμα με τέτοιο τρόπο συνδεδεμένη ώστε η p περιοχή της διόδου να συνδέεται με το θετικό πόλο της όπως ακριβώς φαίνεται και στο Σχήμα 1.9. Γενικά ισχύει ότι σε μία πηγή απαντάται μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων ή θετικών φορτίων στον αρνητικό και το θετικό πόλο της, αντίστοιχα. Έτσι, όταν συνδέεται η διόδος στην πηγή κατά την ορθή φορά τα θετικά φορτία από τον έναν πόλο της πηγής κατευθύνονται προς το p μέρος της διόδου, ενώ, αντίστροφα, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς τη n περιοχή της. Η κίνηση των θετικών φορτίων ευθύνεται για το ρεύμα $I_{(p)}$ που αφορά στην p περιοχή και αντίστοιχα η κίνηση των ηλεκτρονίων ευθύνεται για το ρεύμα $I_{(n)}$ της n περιοχής του ημιαγωγού.

Βάσει των παραπάνω η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην περιοχή n μεγαλώνει, η περιοχή εξάντλησης γίνεται στενότερη και ορισμένα ηλεκτρόνια με μεγάλη κινητική ενέργεια καταφέρνουν να περάσουν το φράγμα δυναμικού και να εισέλθουν στο τμήμα p της διόδου. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με τις σπές του τμήματος p που καταφέρνουν να εισέλθουν στο τμήμα n.

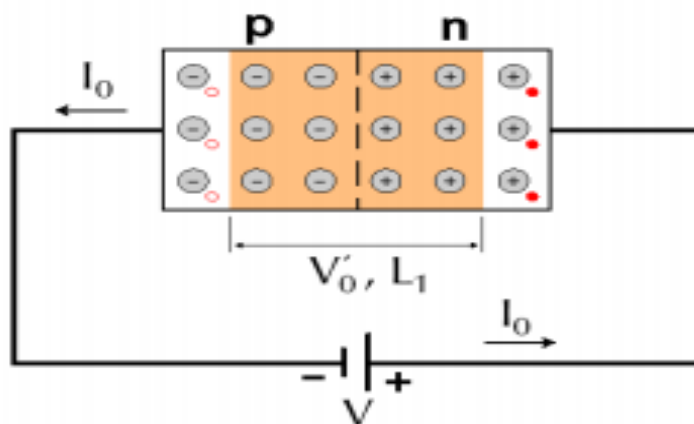
Με αύξηση της τάσης που, όπως προαναφέρθηκε, επιβάλλεται εξωτερικά, υπάρχει ελάττωση της περιοχής εξάντλησης μέχρι το σημείο μηδενισμού της. Σε αυτό το σημείο το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα, το οποίο καλείται ρεύμα ορθής φοράς ή διάχυσης με φορά αντίθετη από αυτή των ηλεκτρονίων.[9,1]



Σχήμα 1.9 : Κατανομή φορτίου διόδου κατά την ορθή πόλωση

➤ Ανάστροφη πόλωση

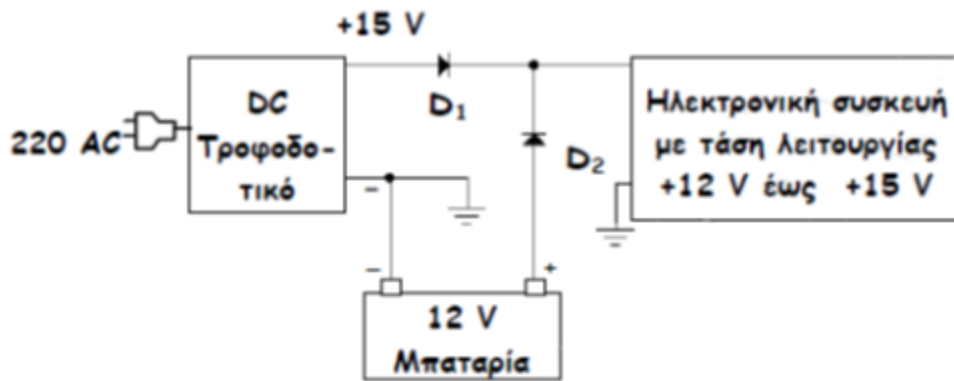
Αντίθετα με την περίπτωση της ορθής πόλωσης, λέμε ότι μία διόδος είναι πολωμένη ανάστροφα, όταν η περιοχή n είναι συνδεδεμένο με τον θετικό πόλο της πηγής και αντίστοιχα η περιοχή p με τον αρνητικό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10. Μετά τη σύνδεση, τα ηλεκτρόνια από τον αρνητικό πόλο της πηγής καταφέρνουν να εισέλθουν στην περιοχή p και επανασυνδέονται με τις οπές που υπάρχουν εκεί και τα θετικά φορτία εισέρχονται στην περιοχή n αντίστοιχα και επανασυνδέονται με τα εκεί ηλεκτρόνια. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι η περιοχή εξάντλησης διευρύνεται, καθώς σχηματίζονται περισσότερα «απογυμνωμένα» αρνητικά και θετικά ιόντα. Ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια καταφέρνουν να υπερπηδήσουν και την καινούρια – διευρυμένη - περιοχή εξάντλησης και έτσι δημιουργείται ρεύμα στο κύκλωμα. Το ονομάζουμε ανάστροφο ρεύμα κόρου, I_0 και είναι της τάξης των μA .



Σχήμα 1.10 : Κατανομή φορτίου διόδου κατά την ανάστροφη πόλωση

Ένα παράδειγμα της χρησιμότητας των παραπάνω είναι το εξής: Όταν η διόδος είναι πολωμένη ορθά, έχει αντίσταση 50-100 Ω . Όταν είναι πολωμένη ανάστροφα, η τιμή αυτή εκτοξεύεται στα 10K Ω . Πρακτικά δηλαδή στην περίπτωση της ορθής πόλωσης, λειτουργεί ως κλειστός διακόπτης και στην περίπτωση της ανάστροφης ως ανοικτός. Τη μεγάλη χρησιμότητα της συγκεκριμένης διόδου μπορούμε να τη δούμε ως εξής: Η αντίσταση της διόδου όταν είναι πολωμένη ορθά κυμαίνεται από 50 έως 100 Ω , ενώ όταν είναι πολωμένη ανάστροφα παρουσιάζει πολύ μεγάλη αντίσταση, μεγαλύτερη από 10K Ω . Με αυτή την έννοια στην πρώτη περίπτωση λειτουργεί ως κλειστός διακόπτης και στη δεύτερη ως ανοικτός. Στο Σχήμα 1.11 φαίνεται μια διάταξη, στην οποία είναι συνδεδεμένη μία ηλεκτρονική συσκευή με το δίκτυο ηλεκτροδότησης, και μια μπαταρία. Στην περίπτωση που έχουμε «διακοπή ρεύματος» στο δίκτυο ηλεκτροδότησης, η D2 πολώνεται ορθά και άγει το ρεύμα συνδέοντας τη μπαταρία στην ηλεκτρονική συσκευή με αποτέλεσμα να μη διακόπτεται η λειτουργία της. Στην

περίπτωση που η ηλεκτρονική συσκευή είναι για παράδειγμα ένας φορητός υπολογιστής, η εν λόγω διάταξη θα μπορούσε να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμη δίνοντας χρόνο στο χρήστη να αποθηκεύσει τα δεδομένα του ή και να συνεχίσει απρόσκοπτα τη δουλειά του.[9,10]



Σχήμα 1.11 : Παράδειγμα χρησιμότητας διόδου

Κεφάλαιο 2

Φωτοβολταϊκά – Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία

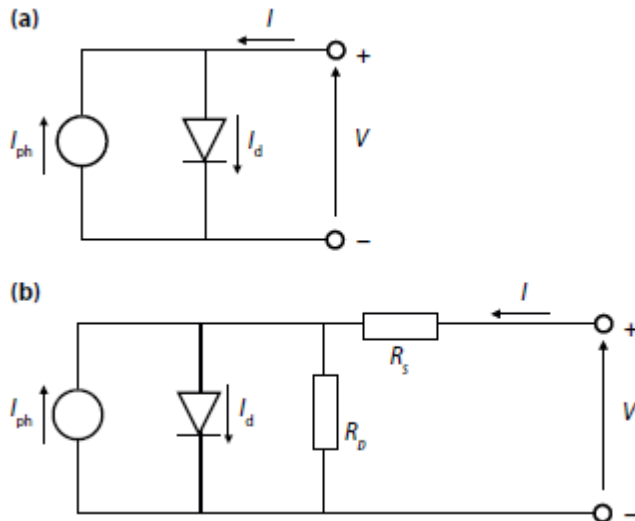
2.1 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι η βασική φυσική διαδικασία μέσω της οποίας ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Το φως του ήλιου αποτελείται από φωτόνια, τα οποία έχουν διαφορετικά ποσά ενέργειας που αναφέρονται στα διαφορετικά μήκη κύματος του φάσματος του φωτός. Όταν ένα φωτόνιο προσπίπτει σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο υπάρχουν τρεις πιθανότητες: Να ανακλαστεί, να απορροφηθεί ή να το διαπεράσει. Τα φωτόνια που απορροφούνται είναι εκείνα που δημιουργούν την ηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια του φωτονίου σε αυτή την περίπτωση μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Έτσι καθίσταται δυνατό το ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει της πρότερης ενεργειακής του κατάστασης και να γίνει «μέρος» του ρεύματος σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Οι ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες του φωτοβολταϊκού στοιχείου δημιουργούν την τάση που χρειάζεται ώστε το ηλεκτρικό ρεύμα να οδηγηθεί έξω από το στοιχείο και να συσσωρευτεί. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για φωτοβολταϊκές εφαρμογές μπορεί να είναι κατασκευασμένες από διάφορα ημιαγώγιμα υλικά τοποθετημένα και διαταγμένα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση. [16,19]

2.2 Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του φωτοβολταϊκού στοιχείου

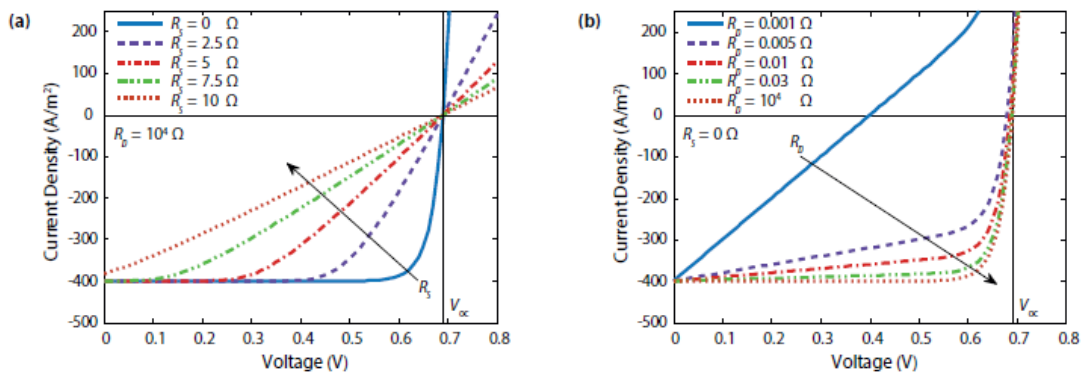
Ισοδύναμο κύκλωμα

Για να γίνει πιο κατανοητό πώς λειτουργεί το φωτοβολταϊκό στοιχείο και ποιες είναι εκείνες οι παράμετροι που αξιοποιούμε για να το κάνουμε λιγότερο ή περισσότερο αποτελεσματικό, σχεδιάζεται ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (Σχήμα 2.1) που περιγράφει τι γίνεται όταν η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει σε αυτό. Ιδανικά, θα αποτελείτο από μία πηγή σταθερού ρεύματος I_{ph} που έχουμε ήδη ονομάσει φωτόρρευμα και οφείλεται στην ηλιακή ακτινοβολία και μια ιδανική δίοδο p-n. Στην πραγματικότητα όμως υπάρχουν απώλειες οι οποίες απεικονίζονται από δύο αντιστάσεις: Την R_{sh} παράλληλα συνδεδεμένη με τη δίοδο και την R_s σε σειρά με αυτήν. Η κάθε μία αναφέρεται σε διαφορετικού είδους απώλεια και είναι προφανές ότι σε ιδανικές συνθήκες η R_{sh} γίνεται άπειρη ώστε να μη διαρρέεται ο συγκεκριμένος κόμβος από ρεύμα και η R_s μηδενίζεται ώστε να περνάει το ρεύμα χωρίς αντίσταση.[21]



Σχήμα 2.1 : Ισοδύναμο κύκλωμα (a) Ιδανικό (b) Πραγματικό

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται πως επηρεάζουν οι αντιστάσεις τη χαρακτηριστική καμπύλη J-V του φωτοβολταϊκού στοιχείου.[21]



Σχήμα 2.2: Διαγραμματική απεικόνιση της επίδρασης των αντιστάσεων (a) R_s (b) R_{sh}

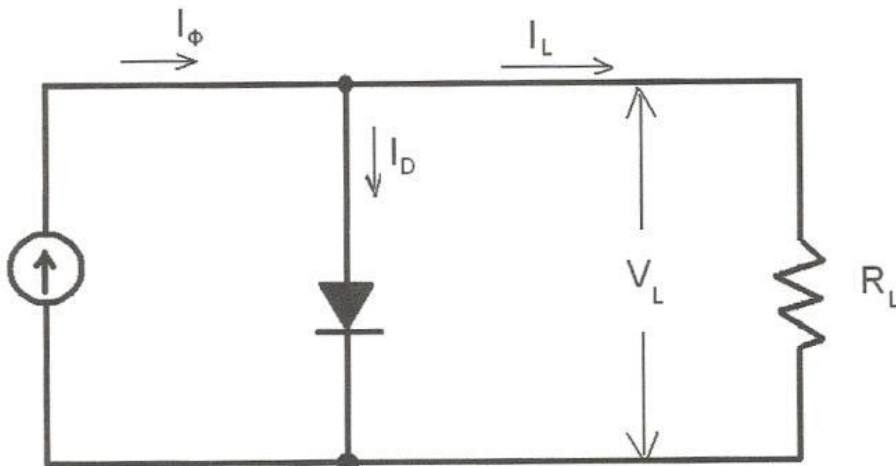
Πιο αναλυτικά η αντίσταση R_{sh} αφορά διαδρομές του ρεύματος διαρροής στο εσωτερικό της επαφής p-n μεταξύ των σημείων που βρίσκονται σε διαφορά δυναμικού ίση με την τάση στα άκρα της διόδου. Αναλυτικότερα, οι διαδρομές αυτές αφορούν ρεύματα:

1. Διαμέσου του σώματος της διάταξης επαφής
2. Δια των εξωτερικών επιφανειών της επαφής, παράλληλα προς το ηλεκτρικό πεδίο της επαφής και
3. Διαμέσου της ηλεκτρικής διάβασης που δημιουργούν οι προσμίξεις της επαφής.

Η αντίσταση R_s αφορά στην αντίσταση που παρουσιάζει η επαφή :

1. Κατά την διόδο του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το σώμα της διόδου και
2. Στις ωμικές αντιστάσεις των σημείων πρόσφυσης των ηλεκτροδίων της επαφής καθώς και κατά μήκος των μεταλλικών κλάδων τους.

Στους υπολογισμούς μας θα αξιοποιηθεί η μορφή του ισοδύναμου κυκλώματος που δίνεται στο σχήμα 2.3 όπου η R_L αποτελεί την ισοδύναμη αντίσταση των R_{sh} και R_s . Από το εν λόγω σχήμα προκύπτει ότι το ρεύμα I_ϕ ισούται από το νόμο του Kirchhoff με $I_D + I_L$.



Σχήμα 2.3 : Ισοδύναμο κύκλωμα

Έτσι το ρεύμα που εξέρχεται του κόμβου και πηγαίνει προς την αντίσταση είναι $I_L = I_\phi - I_D$

Η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται στην εξίσωση 2.1

$$I_L = I_\phi - I_0 \exp \frac{eV_L}{kT} - 1 \quad \text{Εξίσωση 2.1}$$

$$\text{Όπου } I_0 = A \cdot T^3 \cdot \exp\left[\frac{-E_g}{k \cdot T}\right] \quad \text{Εξίσωση 2.2}$$

το ανάστροφο ρεύμα κόρου της διόδου και e ($=1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$) το φορτίο του ηλεκτρονίου, V_L η τάση στην έξοδο του κυττάρου, k η σταθερά Boltzmann ($=1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/}^\circ\text{K}$), T η απόλυτη θερμοκρασία

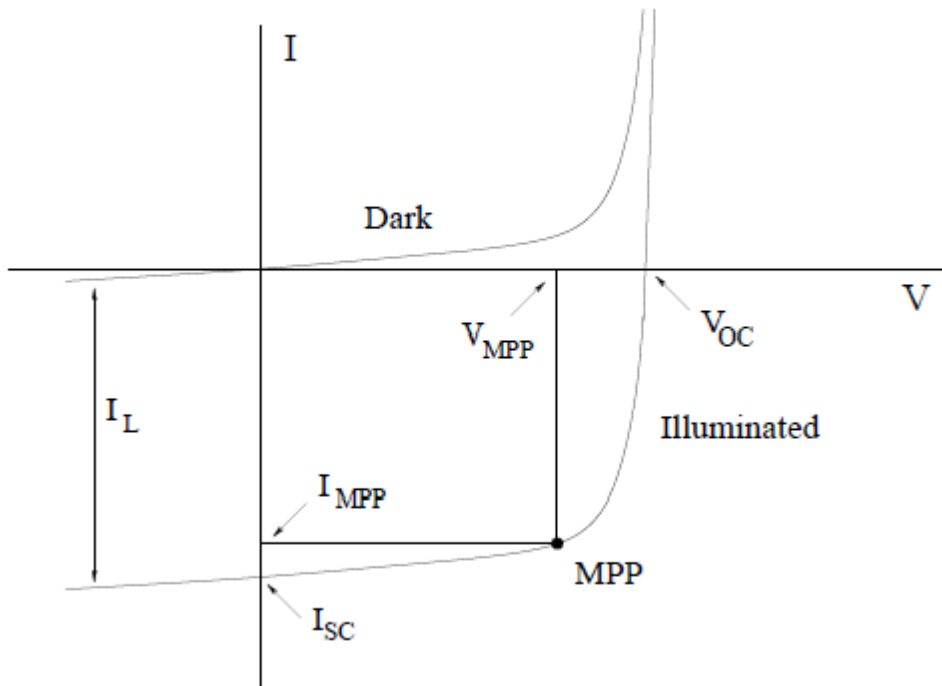
A σταθερά ιδανικότητας της διόδου που παίρνει τιμές μεταξύ 1 (όταν η λειτουργία της διόδου είναι ιδανική) και 2 (για τις υπόλοιπες περιπτώσεις)

E_g το ενεργειακό διάκενο

Το φωτόρρευμα είναι ανάλογο της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και δίνεται από την εξίσωση 2.3 :

$$I_{\Phi} = K \cdot G \quad \text{Εξίσωση 2.3}$$

όπου K είναι ένας συντελεστής αναλογίας και G η ηλιακή ακτινοβολία.



Σχήμα 2.4: Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου στο σκοτάδι και στο φως.

Στο σχήμα 2.4, φαίνονται τέσσερις σημαντικές παράμετροι των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Το ρεύμα σε μηδενική τάση καλείται ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{SC} , ενώ η τάση σε μηδενικό ρεύμα καλείται τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} . Το σημείο όπου η παραγωγή ισχύος βρίσκεται στο μέγιστο, είναι γνωστό ως το γόνατο της I-V χαρακτηριστικής καμπύλης, M_{PP} (Maximum Power Point). Οι αντίστοιχες τιμές του ρεύματος και της τάσης φαίνονται στο σχήμα 2.4 και είναι οι ποσότητες I_{MPP} και V_{MPP} .

Κατά την ισορροπία σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, δηλαδή όταν η αντίσταση τείνει στο άπειρο, η τάση V_L που αναπτύσσεται προκαλεί ρεύμα ίσο και αντίθετο με το φωτόρρευμα έτσι ώστε :

$$I_L = I_0 \exp \frac{eV_L}{AkT} - 1 \quad \text{Εξίσωση 2.4}$$

Η τάση αυτή ονομάζεται τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} και δίνεται από την εξίσωση 2.5

$$V_{oc} = \frac{AK_B T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad \text{Εξίσωση 2.5}$$

Επειδή κατά τη λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου το φωτόρρευμα I_{ϕ} είναι πολύ μεγαλύτερο από το ρεύμα I_0 η εξίσωση 2.5 απλοποιείται ως :

$$V_{oc} = \frac{AK_B T}{q} \ln \frac{I_L}{I_0} \quad \text{Εξίσωση 2.6}$$

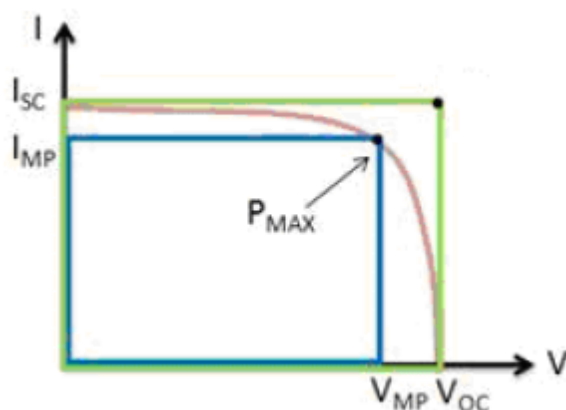
Αντίστοιχα όταν το κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο το ρεύμα που καλείται ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} ισούται με το φωτόρρευμα.

Η εξίσωση 2.6, δείχνει πως μεταβάλλεται η τάση ανοικτού κυκλώματος σε σχέση με το φωτόρρευμα ή αλλιώς την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο.

Μια ακόμα πολύ σημαντική παράμετρος στην αξιολόγηση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι ο συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor) ο οποίος προσδιορίζεται από την αναλογία την μέγιστης ισχύος που παράγεται από το φωτοβολταϊκό στοιχείο $M_{PP} = I_{MPP} + V_{MPP}$ προς το γινόμενο $I_{sc} \cdot V_{oc}$. [9,20,21]

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Εξίσωση 2.7}$$

Στο σχήμα 2.5, φαίνεται διαγραμματικά ο υπολογισμός του συντελεστή πλήρωσης.



Σχήμα 2.5 : Προσδιορισμός του συντελεστή πλήρωσης FF

Το ρεύμα I_{sc} , η τάση V_{oc} και ο FF, είναι βασικά για την αξιολόγηση της ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου και καθορίζουν την απόδοσή τους. Ο βαθμός απόδοσης ενός φωτοβολταϊκού, ισούται με το λόγο της εξερχόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς

την εισερχόμενη ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια του πλαισίου. Η εξίσωση 2.8 προσδιορίζει την ποσότητα αυτή :

$$\eta = \frac{P_{max}}{S \cdot E} = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{S \cdot E} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{S \cdot E} \quad \text{Εξίσωση 2.8}$$

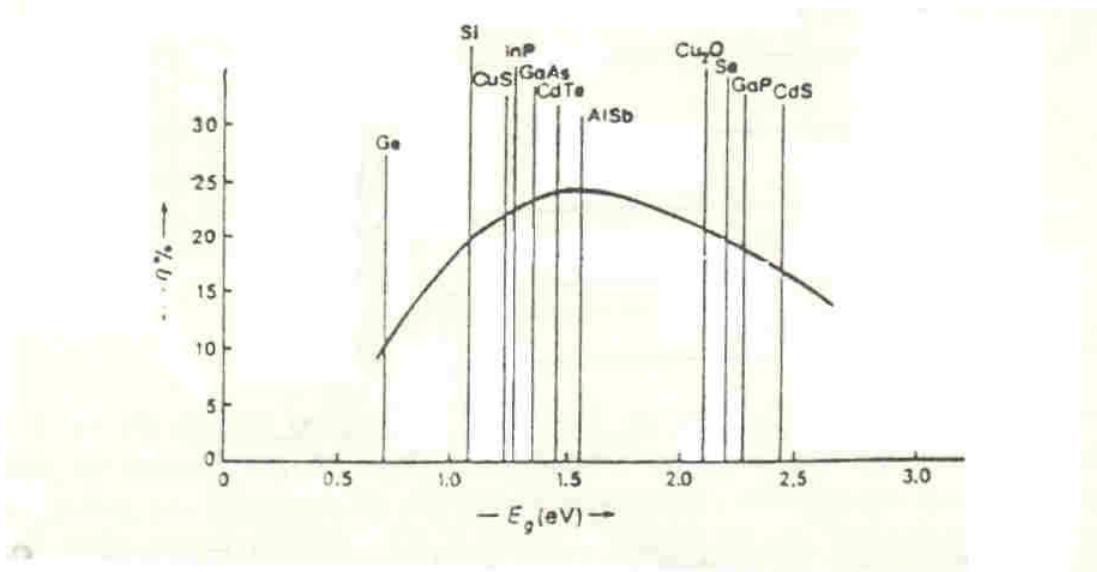
όπου P_{MAX} , η αποδιδόμενη ισχύς (W), E η πυκνότητα της ηλιακής ακτινοβολίας (W/m^2) και S το εμβαδόν της φωτοβολταϊκής επιφάνειας. Από τη σχέση 2.8, διαπιστώνουμε πως για την πραγματοποίηση αυξημένων αποδόσεων, επιδιώκεται οι τιμές των FF, I_{SC} και V_{OC} να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες.[10]

2.3 Αξιολόγηση ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές

Οι βασικές παράμετροι βάσει των οποίων μπορεί να αξιολογηθούν οι ημιαγωγοί για φωτοβολταϊκές εφαρμογές είναι 4 :

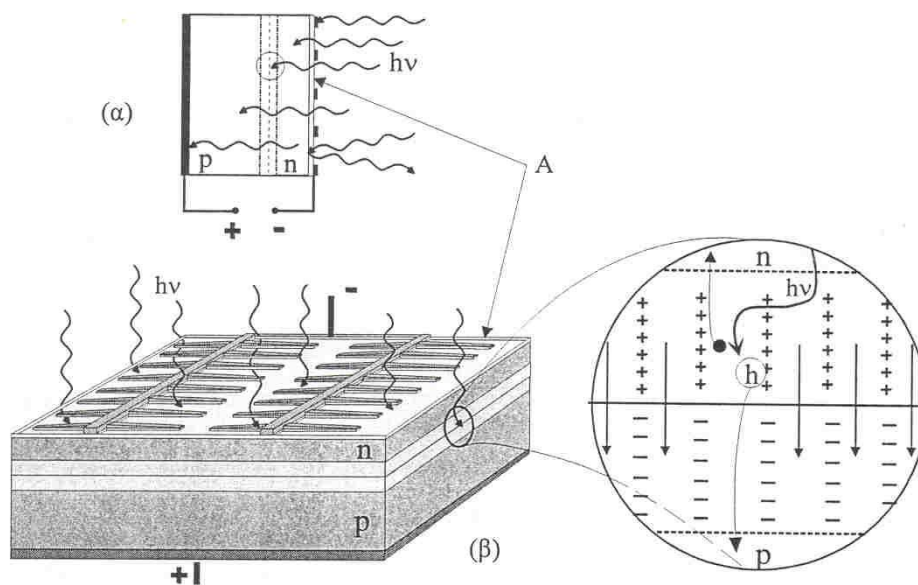
1. Η συγκέντρωση των ατόμων πρόσμιξης τα οποία μπορεί να είναι δύο ειδών, είτε άτομα δότες που δίνουν ελεύθερα ηλεκτρόνια είτε άτομα δέκτες που δέχονται ηλεκτρόνια. Η συγκέντρωση των δοτών ή δεκτών ατόμων προσδιορίζουν το πλάτος της φορτισμένης περιοχής μιας ένωσης.
2. Η κινητικότητα και ο συντελεστής διάχυσης των φορτισμένων φορέων που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό της μεταφοράς των φορέων λόγω μετατόπισης και διάχυσης αντίστοιχα.
3. Ο χρόνος ζωής και το μήκος της διάχυσης των περισσευούμενων φορέων που χαρακτηρίζουν τις διαδικασίες δημιουργίας και επανασύνδεσης ηλεκτρονίων – οπών.
4. Το ενεργειακό διάκενο E_g του ημιαγωγού το οποίο αποτελεί ίσως το σημαντικότερο κριτήριο της ικανότητας του ημιαγωγού να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Και αυτό γιατί τα φωτόνια που προσπίπτουν στην επιφάνειά του χρειάζεται να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από αυτή του διακένου του ώστε να απορροφηθούν. Το επιπλέον ποσόν ενέργειας, πάντως, μετατρέπεται σε άλλες μορφές ενέργειας, π.χ. θερμική, οι οποίες είναι πιθανό να δημιουργήσουν προβλήματα στην εγκατάσταση. Τέλος, σημασία έχει επίσης και αν το διάκενο είναι άμεσο οπότε και υπάρχει μεγαλύτερη απορρόφηση φωτονίων ή έμμεσο οπότε και χρειάζονται πιο παχιά υλικά για να πετύχουμε τα ίδια αποτελέσματα.

Στο σχήμα 2.6 φαίνεται ότι οι μεγαλύτερες θεωρητικές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 25 %) μπορούν να πραγματοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά στοιχεία από ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο περίπου 1,5 eV.



Σχήμα 2.6 : Η θεωρητική απόδοση (η) των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων σε συνάρτηση με το ενεργειακό διάκενο (E_g) του ημιαγωγού

Δευτερεύουσες αλλά σημαντικές επίσης παράμετροι που χρειάζεται να μελετώνται για την αξιολόγηση των ημιαγωγών κατά τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι η επίδραση των συνθηκών του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται, η επικινδυνότητα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ορισμένων συστατικών τους όπως και το κόστος παραγωγής, εγκατάστασής και συντήρησής τους. [15,17,21]



Σχήμα 2.7: Δομή ενός τυπικού Φ/Β στοιχείου. α) Εγκάρσια τομή της κυψελίδας, β) Σχηματική παράσταση σε τρεις διαστάσεις, του Φ/Β στοιχείου.

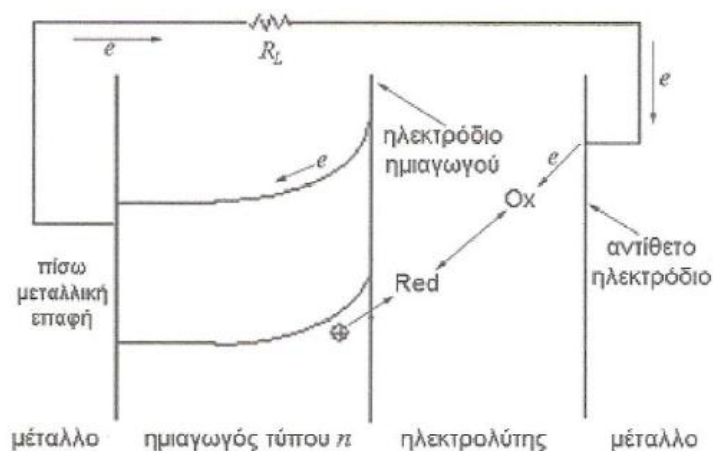
2.4 Θεωρία φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων

Όπως έχουμε δει παραπάνω, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία στη συνήθη τους μορφή ως επαφές p-n μπορούν να αξιοποιηθούν ευρέως για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική παρά τους περιορισμούς ή τις δυσκολίες που υπάρχουν. Η ηλιακή ενέργεια όμως που μας παρέχεται άπλετα παραμένει συντριπτικά αναξιοποίητη. Ως συνέπεια αυτού η έρευνα που αφορά την περαιτέρω αξιοποίησή της συνεχώς δίνει νέα δεδομένα. Εκτός λοιπόν από τα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχουν αναπτυχθεί και στοιχεία που μετατρέπουν την ενέργεια του ήλιου είτε σε ηλεκτρική είτε σε χημική μέσω φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων. Αυτά καλούνται φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία και οι τέσσερις βασικές τους κατηγορίες είναι :

- Φωτοηλεκτροσυνθετικά στοιχεία
- Φωτοκαταλυτικά στοιχεία
- Φωτοηλεκτρολυτικά στοιχεία
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής, PEC

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται τα χαρακτηριστικά ημιαγωγικών λεπτών φιλμ ως φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής όπου η μετατροπή της φωτεινής ακτινοβολίας συμβαίνει στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ημιαγωγού.

Πιο συγκεκριμένα, το στοιχείο φωτίζεται και τα φωτόνια που έχουν κατάλληλη ενέργεια απορροφούνται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών έρχονται σε αλληλεπίδραση με τα χημικά είδη του διαλύματος (οξειδωτικής (Ox) και αναγωγικής (Red) μορφής) και εμφανίζεται τάση και ρεύμα. Η αξιολόγηση ενός τέτοιου στοιχείου γίνεται με τις ίδιες εξισώσεις όπως ακριβώς για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. [10]



Σχήμα 2.8 : Λειτουργία φωτοβολταϊκού στοιχείου υγρής επαφής (PEC)

2.5 Σύγκριση φωτοβολταϊκών – φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων

Οι φωτοβολταϊκές συσκευές για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας συγκρινόμενες με τις φωτοηλεκτροχημικές έχουν ομοιότητες και διαφορές που χρειάζεται να μελετηθούν. Η κυριότερη διαφορά είναι ότι στη δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνεται η φάση του ηλεκτρολύτη μέσα στον οποίο τα ιόντα μεταφέρουν το κινούμενο φορτίο και η διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη όπου συμβαίνουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Από την άλλη πλευρά ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι σε στερεή κατάσταση όπου οι οπές ή τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν το κινούμενο φορτίο χωρίς να συμβαίνει κάποια χημική αλλαγή. Και στις δύο περιπτώσεις αξιοποιείται η ενέργεια των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών που δημιουργούνται από την απορρόφηση του φωτός και τα οποία ζεύγη χωρίζονται για να επανενωθούν σε μια παραγωγικότερη διαδρομή. Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία είναι πρώτον ότι η ένωση δημιουργείται απλά με σωστή κατασκευή του ημιαγωγού και είσοδό του στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε αντίθεση με τη χρονοβόρα και ακριβή κατασκευή μιας διόδου p-n που απαιτούν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, δεύτερον ότι το υλικό δεν χρειάζεται να έχει μεγάλη καθαρότητα καθώς η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί εξαιτίας της καλύτερης προσαρμογής του ηλεκτρολύτη στις ατέλειες της επιφάνειας του ημιαγωγού και άρα οι φορείς αγωγιμότητας να διαχωρίζονται καλύτερα, τρίτον ότι υπάρχουν πολλοί παράμετροι χημικές ή φυσικές που μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν για να υπάρξει βελτίωση της επαφής και τέλος με κατάλληλο ηλεκτρόδιο μπορούμε να αποθηκεύσουμε την ενέργεια που παράγεται. Από την άλλη μεριά βέβαια τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία είναι ευαίσθητα στη διάβρωση, το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορεί να εξατμιστεί ή να επηρεαστεί από την έκθεση στον ήλιο με αποτέλεσμα κάποια μεταβολή του pH, οι συνταγές των ηλεκτρολυτών απαιτούν πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Ένας τρόπος για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της φωτοδιάβρωσης των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων είναι η χρήση υλικών μεγαλύτερου ενεργειακού διακένου (> 3 eV), όπως το TiO_2 το οποίο έχει πιο ισχυρούς δεσμούς και είναι ανθεκτικότερο.

Για να αποκτήσει όμως τις ίδιες ιδιότητες απορρόφησης και καλύτερη απόδοση ρεύματος πρέπει να τροποποιηθεί επιφανειακά με στόχο την επέκταση του ορίου του φάσματος απορρόφησής του σε χαμηλότερες ενέργειες φωτονίων (διαδικασία φωτοευαισθητοποίησης). Ένας τρόπος είναι επικάλυψη του ηλεκτροδίου TiO_2 με ένα επίστρωμα ημιαγωγού μικρότερου ενεργειακού διακένου ώστε να αυξηθεί η απόδοσή του.

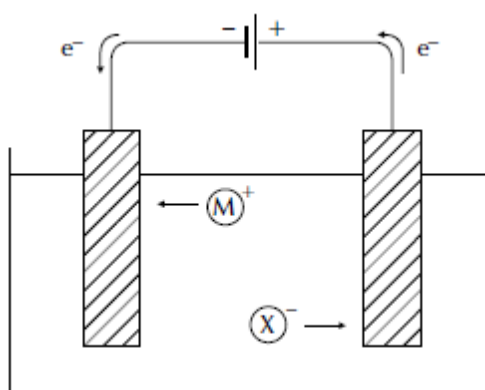
Οι μέθοδοι παρασκευής μιας τροποποιημένης επιφάνειας PEC είναι πολλές (χημική απόθεση, φυσική απόθεση, διαδικασίες διάβρωσης, πυρόλυση, χημικές διεργασίες, πολυμερισμός, εμφύτευση ιόντων κ.ά.). [10,18]

Κεφάλαιο 3

Ηλεκτρόλυση – Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών

3.1 Γενικά για την ηλεκτρόλυση

Ηλεκτρόλυση καλείται η διάσπαση ενός ηλεκτρολύτη υπό τη μορφή διαλύματος ή τήγματος όταν αυτό διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Συγκεκριμένα εάν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που περιέχει ηλεκτρολύτη βυθίσουμε δύο ηλεκτρόδια που συνδέονται με μια σταθερή πηγή ρεύματος, τότε εφαρμόζοντας κατάλληλη τάση (διαφορά δυναμικού) στα άκρα των δύο ηλεκτροδίων τα θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) κινούνται προς το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής (αρνητικό ηλεκτρόδιο ή κάθοδος) και τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) κινούνται προς το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με το θετικό πόλο της πηγής (θετικό ηλεκτρόδιο ή άνοδος). Τα ιόντα κινούμενα προς τα ηλεκτρόδια, προσλαμβάνουν ή αποβάλλουν ηλεκτρόνια ανάγονται ή οξειδώνονται αντίστοιχα. Έτσι, τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν μπορούν είτε να ενωθούν μεταξύ τους είτε να αντιδράσουν με το νερό του διαλύματος, είτε να αντιδράσουν με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Αυτή η διαδικασία φαίνεται αναλυτικά στο σχήμα 3.1



Σχήμα 3.1 : Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού σε λειτουργία

Το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης περιγράφεται με δύο νόμους που διατυπώθηκαν από τον Faraday το 1832 και 1833 :

1^{ος} νόμος ηλεκτρόλυσης : Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στην άνοδο και την κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ανάλογα με την ποσότητα του ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη. Από τον ορισμό της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος ισούται με το πηλίκο του ηλεκτρικού φορτίου προς το χρόνο που το ρεύμα περνάει μέσα από το κύκλωμα. Έτσι, μεγάλη ένταση ρεύματος ή μεγάλος χρόνος ηλεκτρόλυσης συνεπάγεται μεγαλύτερη ποσότητα σωμάτων που αποτίθενται στην άνοδο ή την κάθοδο.

2^{ος} νόμος ηλεκτρόλυσης : Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους

ισοδύναμα. Με βάση το δεύτερο νόμο μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες των στοιχείων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια σύμφωνα με την εξίσωση :

$$m = \frac{A/n \cdot (I \cdot t)}{F} \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

Όπου m η μάζα του στοιχείου που αποτίθεται, A το ατομικό του βάρος, n το φορτίο του ιόντος του στοιχείου, I η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, t ο χρόνος που διαρκεί η ηλεκτρόλυση και F η σταθερά του Faraday ίση με 96500 C.[22]

3.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου

Με την ηλεκτρολυτική απόθεση των ημιαγωγών επιτυγχάνεται η οικονομική κατασκευή ηλιακών στοιχείων μεγάλης επιφάνειας με ευκόλως εφαρμόσιμες μεθόδους στη βιομηχανία. Επίσης η ηλεκτραπόθεση μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική μέθοδο παρασκευής λεπτών υμενίων ημιαγωγικών ηλεκτρονικών και οπτικοηλεκτρονικών διατάξεων. Μια απλοποιημένη θερμοδυναμική περιγραφή της ηλεκτραπόθεσης των ημιαγωγών από υδατικά διαλύματα μπορεί να χρησιμοποιήσει την εξίσωση του Nerst ως σημείο εκκίνησης. Έτσι, σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων M^{m+} στο οποίο εμβαπτίζεται μεταλλικό ηλεκτρόδιο M , (η περίπτωση ισχύει και για απόθεση στοιχειακού ημιαγωγού) είναι :

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

Όπου E_M το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου M

E_M^0 το πρότυπο δυναμικό

a_M η ενεργότητα του M στο απόθεμα

a_M^{m+} η ενεργότητα του M στον ηλεκτρολύτη

Η ηλεκτραπόθεση του M πραγματοποιείται σε δυναμικά E αρνητικότερα από την τιμή ισορροπίας E_M , σε δεδομένες συνθήκες. Η διαφορά $E - E_M$ είναι γνωστή ως πόλωση ή υπέρταση. Τα δυναμικά αυτά θεωρούνται θερμοδυναμικά αντιστρεπτά, μόνο όταν ικανοποιούνται οι εξής προϋποθέσεις :

- Όλες οι διεργασίες που συνδέονται με την ηλεκτραπόθεση του M , είναι ταχύτατες, εάν συγκριθούν με άλλες ανταγωνιστικές δράσεις
- Όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα των αντιδράσεων βρίσκονται στο διάλυμα σε συγκεντρώσεις ισορροπίας
- Το στοιχείο M είναι καθαρό και αποτελεί μια καλά οργανωμένη φάση
- Οι αποτιθέμενοι κρυσταλλίτες κατέχουν τη δομή ισορροπίας τους
- Το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν είναι πολύ μικρό

Οι συνθήκες αυτές σπανίως συναντώνται στην πράξη και έτσι έχουν αναπτυχθεί μοντέλα που προβλέπουν αποτελεσματικότερα την κατάσταση μηδενικού ρεύματος (συνθήκη ισορροπίας) για τις διεργασίες αυτές.

Οι παράμετροι που σχετίζονται με την κινητική της ηλεκτρόλυσης επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στην απόθεση στοιχειακών ημιαγωγών. Έτσι, για παράδειγμα, η φύση και η μορφολογία των αποθεμάτων επηρεάζεται από το ρεύμα ανταλλαγής, το ρυθμό μεταφοράς μάζας από τον ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και τέλος από το ρυθμό ανάπτυξης του κρυστάλλου.

Για την μελέτη της ηλεκτραπόθεσης και ειδικότερα για τη συναπόθεση αναλύονται παρακάτω δύο από τα σημαντικότερα μοντέλα περιγραφής της.[1]

3.3 Περιγραφή Brenner

Όπως έχει περιγραφεί, για να πραγματοποιηθεί απόθεση στοιχείου από ηλεκτρολύτη πλούσιο σε ιόντα του στοιχείου, θα πρέπει στην κάθοδο να εφαρμόσουμε τέτοια τάση ώστε το δυναμικό να είναι αρνητικότερο από το δυναμικό ισορροπίας του στοιχείου. Αντίστοιχα όταν θέλουμε να κάνουμε συναπόθεση δύο στοιχείων σε ένα υπόστρωμα θα πρέπει ο ηλεκτρολύτης να περιέχει ιόντα και των δύο στοιχείων και να ισχύει (για στοιχεία M,N) :

$$E' = E_M + n_M = E_n + n_N \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

Και με χρήση της εξίσωσης Nerst :

$$E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} + n_M = E_N^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} + n_N \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

Όπου n_M και n_N οι υπερτάσεις για το M και N αντίστοιχα.

Κατά την συνθήκη που εκφράζεται από την παραπάνω εξίσωση εξασφαλίζουμε ότι τα διαφορετικά ιόντα στο λουτρό, αποφορτίζονται για την ίδια τιμή δυναμικού E που εφαρμόζεται στην κάθοδο/υπόστρωμα. Πρέπει λοιπόν το δυναμικό που εφαρμόζουμε, να είναι αρνητικότερο από το κανονικό δυναμικό του στοιχείου που ανάγεται πιο έντονα. Έτσι, όσο πιο αρνητικό είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό, τόσο πιο γρήγορη είναι η συναπόθεση των στοιχείων και κατά συνέπεια τόσο υψηλότερες και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος. Να σημειώσουμε εδώ, ότι στην ιδανική περίπτωση συναπόθεσης, η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι το άθροισμα των επιμέρους πυκνοτήτων ρεύματος των στοιχείων.

Σύμφωνα με το πρότυπο του Brenner, η διαδικασία της συναπόθεσης στοιχείων, εξαρτάται από παράγοντες όπως:

- Τα κανονικά δυναμικά των επιμέρους στοιχείων
- Την τιμή της υπέρτασης
- Τις τιμές ενεργότητας των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη
- Το ρυθμό διάχυσης των ιόντων στο λουτρό
- Τη σταθερότητα του υποστρώματος
- Την υπέρταση του στοιχείου του υδρογόνου στην κάθοδο [1]

3.4 Μοντέλο Kroger

Βάσει των μελετών που έχουν γίνει σε ηλεκτρολυτικές αποθέσεις στοιχείων, έχει παρατηρηθεί ότι το δυναμικό της συναπόθεσης τείνει να είναι θετικότερο από το κανονικό δυναμικό του πιο αναγωγικού στοιχείου. Ακόμη έχει παρατηρηθεί ότι τα δυναμικά ισορροπίας του κάθε στοιχείου κατά την συναπόθεση, μετατοπίζεται σε πιο θετικά δυναμικά όταν συγκριθεί με την απλή απόθεση του εκάστοτε στοιχείου. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στην ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της ένωσης πάνω στο σύστημα υποστρώματος/ηλεκτρολύτη.

Το 1978, ο F. A. Kroger, πρότεινε το ομώνυμο μοντέλο για να περιγράψει την μεταβολή των δυναμικών των στοιχείων που συμμετέχουν στην συναπόθεση. Το μοντέλο δέχεται ότι οι ρυθμοί απόθεσης των στοιχείων στην διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη θεωρούνται ίσοι και επίσης δεν λαμβάνεται υπόψη η αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η συναπόθεση των επιμέρους στοιχείων, έστω τα M και N, θα συμβεί στην κάθοδο της διάταξης, όταν εφαρμόσουμε στην κάθοδο δυναμικό ίσο με το άθροισμα του δυναμικού πόλωσης και ενός παραμένουστος δυναμικού.

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

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



όπου ΔG είναι η διαφορά στην ενέργεια Gibbs.

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι:

$$K = \frac{a_{MrNs}}{a_M^r a_N^s} \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

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

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

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι ενεργότητες των M, N στη στερεά φάση είναι αντιστρόφως ανάλογες και οι πιο ακραίες περιπτώσεις είναι να έχουμε συναπόθεση της ένωσης MrNs και του στοιχείου M ή του στοιχείου N αντίστοιχα.

Σε αυτές τις δύο περιπτώσεις καταλήγουμε στις ακόλουθες σχέσεις:

Για απόθεμα σύστασης MrNs / M:

$$\alpha_{MrNs} = 1$$

$$\alpha_M = 1$$

$$\alpha_N = \exp\left(-\frac{\Delta G}{sRT}\right)$$

Ενώ για απόθεμα σύστασης MrNs / N:

$$\alpha_{MrNs} = 1$$

$$\alpha_N = 1$$

$$\alpha_M = \exp\left(-\frac{\Delta G}{rRT}\right)$$

Η ικανοποιητικότερη περίπτωση είναι η περίπτωση αποθέματος σύστασης μόνο MrNs, στην πράξη όμως οι συστάσεις των αποθεμάτων κυμαίνονται μεταξύ δύο ακραίων και οριακών τιμών. Συνέπεια της διακύμανσης των ενεργοτήτων των δύο στοιχείων του αποθέματος, έχουμε και αντίστοιχες διακυμάνσεις στα δυναμικά ισορροπίας των στοιχείων.

Όπως και πριν, το QPR των δύο στοιχείων M και N, μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της εξίσωσης του Nernst:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} \quad \text{Εξίσωση 3.7}$$

$$E_N = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} \quad \text{Εξίσωση 3.8}$$

Δουλεύοντας με τις δύο παραπάνω εξισώσεις, βρίσκουμε ότι οι οριακές τιμές του QPR του κάθε στοιχείου, προκύπτουν μέσω των σχέσεων :

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF} \quad \text{Εξίσωση 3.9}$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF} \quad \text{Εξίσωση 3.10}$$

Γνωρίζοντας ότι η διαφορά της ενθαλπίας είναι πάντοτε αρνητική, τα δυναμικά ισορροπίας μετατοπίζονται σε θετικότερες τιμές, ευνοώντας το λιγότερο ευγενές στοιχείο. Με βάση το μοντέλο Kroger, για να μπορούμε να γνωρίζουμε το βαθμό συνεισφοράς του κάθε στοιχείου στο ρεύμα ανταλλαγής καθώς και το είδος των ιόντων που καθορίζουν το δυναμικό της απόθεσης, πρέπει τα δυναμικά ισορροπίας των στοιχείων που αποτίθενται στην κάθοδο να είναι ίσα και μεταξύ τους και με το QPR.

Σε απόθεμα σύστασης $MnNs + M$ για να ισχύει η ισότητα των δυναμικών, θα πρέπει η ενεργότητα του λιγότερο ευγενούς στοιχείου, να είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με το ευγενέστερο στοιχείο, (έστω το M είναι το λιγότερο ευγενές και το N το ευγενέστερο). Σε αυτή την περίπτωση, το δυναμικό απόθεσης καθορίζεται από το στοιχείο M .

Στην περίπτωση όμως αποθέματος $N + MnNs$, όπου το N είναι το ευγενέστερο στοιχείο, το ποιο στοιχείο θα καθορίσει το δυναμικό απόθεσης, εξαρτάται από την διαφορά των δυναμικών ισορροπίας των δύο στοιχείων ($E_M^0 - E_N^0$). [1]

3.5 Τα στοιχεία Te, Se, Cd

Τελλούριο: Το τελλούριο είναι ένα μεταλλοειδές που ανήκει στη 16^η ομάδα του περιοδικού πίνακα έχει ατομικό αριθμό 52 και ατομικό βάρος 128. Έχει τέσσερις καταστάσεις οξειδωσης (-2, +2, +4, +6) και μπορεί να βρεθεί σε οκτώ φυσικά ισότοπα (¹²⁰Te, ¹²²Te, ¹²³Te, ¹²⁴Te, ¹²⁵Te, ¹²⁶Te, ¹²⁸Te, ¹³⁰Te). Το τελλούριο είναι ένα σπάνιο στοιχείο που βρίσκεται στο φλοιό της γης σε συγκέντρωση περίπου 2 μg/Kg. Το τελλούριο ως ελεύθερο κατιόν δεν είναι σταθερό. Τα τελλουριακά οξέα [Te(OH₄)] είναι διαλυτά στο νερό παρόλο που το Te⁴⁺ οξειδώνεται σε Te⁶⁺ (Nolan et al. 1991)[23] κυρίως ως H₅TeO₆⁻ (Hein et al. 2003)[24]. Στη βιομηχανία το τελλούριο χρησιμοποιείται για να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του χαλκού και του ανοξειδωτού ατσάλιου και η προσθήκη του στο μόλυβδο μειώνει τη διαβρωτική δράση του θεικού οξέως στο μόλυβδο και βελτιώνει την αντοχή και σκληρότητά του. Χρησιμοποιείται επίσης ως βασικό συστατικό σε καλύμματα που χρησιμοποιούνται

για ανατινάξεις και προστίθεται στο χυτοσίδηρο για έλεγχο της ψύξης του. Χρησιμοποιείται επίσης στα κεραμικά και τα ηλεκτρονικά υλικά και ως ημιαγωγός αξιοποιείται σε φωτοβολταϊκά στοιχεία.[25]

Σελήνιο: Το σελήνιο ανήκει και αυτό στα χαλκογενή, δηλαδή τη 16^η ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό βάρος 78.963 και ατομικό αριθμό 34. Βρίσκεται σε έξι φυσικά ισότοπα (⁷⁴Se, ⁷⁶Se, ⁷⁷Se, ⁷⁸Se, ⁸⁰Se) και έχει τρεις καταστάσεις οξείδωσης (-2, +4, +6). Το στοιχειακό σελήνιο δεν είναι τοξικό. Στη φύση μπορεί να βρεθεί σε μεταλλεύματα ορυκτών αντικαθιστώντας μερικώς το θείο. Έχουν αναγνωρισθεί 5 αλλοτροπικές μορφές του στοιχειακού σεληνίου(Butterman & Brown, 2004)[27]. Μπορεί να υπάρξει σε διαφορετικές μοριακές μορφές με ποικίλες φυσικές ιδιότητες. Οι τρεις από τις πέντε είναι κρυσταλλικές εκ των οποίων οι δύο ανήκουν στο μονοκλινές σύστημα και η τρίτη έχει εξαγωνική συμμετρία. Οι άλλες δύο είναι το άμορφο και το υαλώδες σελήνιο. Το σελήνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως ημιαγωγικό υλικό.[26] Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζεται κατά την ηλεκτραπόθεση του σεληνίου είναι ότι έχει την τάση να σχηματίζει μια στερεή φάση η οποία συμπεριφέρεται ως μονωτής. Στην περίπτωση που η στερεή αυτή φάση του σεληνίου καλύψει τελείως το υπόστρωμα, τότε το ρεύμα της απόθεσης μηδενίζεται.[1]

Κάδμιο: Το κάδμιο ανήκει στη 12^η ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112,41. Έχει μία κύρια οξειδωτική κατάσταση (+2) και βρίσκεται σε οκτώ φυσικά ισότοπα (¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹⁶Cd, ¹¹⁴Cd, ¹¹²Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹³Cd). Η μέση συγκέντρωση του στη γη Cd είναι αρκετά χαμηλή, μεταξύ 0,1 και 0,2 mg/kg⁻¹. Δεδομένου ότι το Cd²⁺ είναι η μόνη σταθερή κατάσταση οξείδωσης, η διαλυτότητα του Cd είναι σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στο δυναμικό οξειδοαναγωγής (Fergusson 1990, Brookins 1988)[28,29].[25] Οι ενώσεις του Cd με το Se και το Te (χαλκογενή του Cd) θεωρούνται διμεταλλικές. Στις διμεταλλικές ενώσεις η αναλογία ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους και η χημική ανάλυση δεν δύναται να πιστοποιήσει αν μεταξύ των δύο μετάλλων υπάρχει χημική ένωση, ομοιογενές μίγμα ή στερεό διάλυμα.[1] Το κάδμιο είναι τοξικό για τον άνθρωπο.

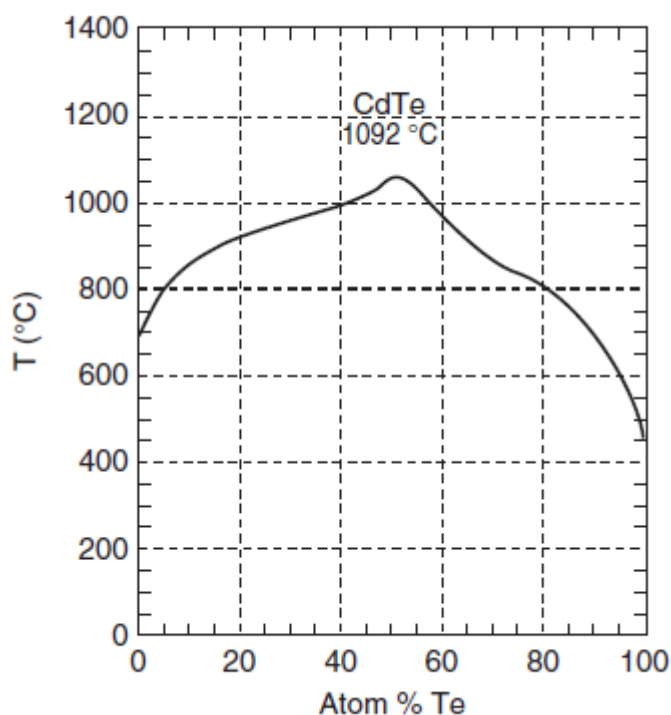
3.6 Οι ενώσεις CdTe, CdSe – Ηλεκτρολυτική παρασκευή του σεληνιούχου καδμίου και του τελλουριούχου καδμίου

Το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe): Τα στοιχεία λεπτών υμενίων CdTe είναι η βάση μιας γρήγορα αναπτυσσόμενης τεχνολογίας στον τομέα των ηλιακών στοιχείων. Υπολογίζοντας την εξάρτηση της απόδοσης ενός ιδανικού ηλιακού στοιχείου σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού που χρησιμοποιείται, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το CdTe ταιριάζει τέλεια στον ήλιο μας ο οποίος είναι ένα αστέρι φασματικής κατηγορίας G2 με θερμοκρασία επιφάνειας 5700K και συνολική φωτεινότητα 3,9*10³³ erg/s. Το CdTe είναι ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό διάκενο που ταιριάζει σχεδόν απόλυτα στο ηλιακό φάσμα για μετατροπή της φωτοβολταϊκής ενέργειας. Το άμεσο ενεργειακό διάκενο που είναι περίπου ίσο με 1,5eV και ο

υψηλός συντελεστής απορρόφησης που είναι μεγαλύτερος από $5 \cdot 10^5/\text{cm}$ για φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού διακένου επιτρέπει να περιμένουμε υψηλή κβαντική απόδοση σε μήκη κύματος που κυμαίνονται από το υπεριώδες έως αυτό που αντιστοιχεί στο ενεργειακό διάκενο και είναι ίσο με 825nm. Ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης μεταφράζεται σε 99% απορρόφηση φωτονίων με $E > E_g$. Από ηλεκτρονικής άποψης το CdTe παρουσιάζει αμφοτερική συμπεριφορά ημιαγωγού με αποτέλεσμα να μπορεί είτε ενδογενώς είτε εξωγενώς να λάβει προσμίξεις. Ο σχηματισμός του χαρακτηρίζεται από μεγάλη αρνητική ενθαλπία σχηματισμού ($\Delta H_f = -22,4\text{Kcal/mol}$) και αντίστοιχα χαμηλή τάση ατμών ($p_{\text{sat}}(400^\circ\text{C}) = 10^{-5}\text{Torr}$). Η αντίδραση ισορροπίας για στερεό CdTe και CdTe σε μορφή ατμών είναι :



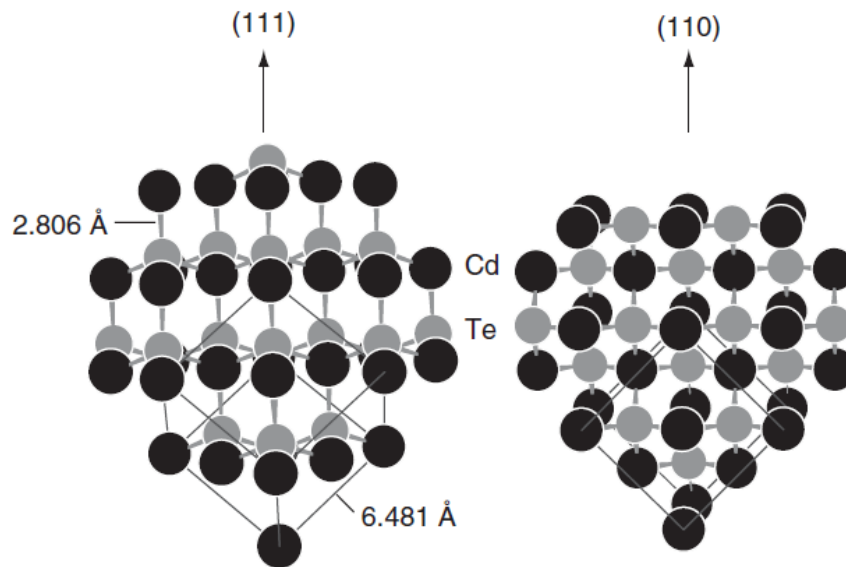
Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του CdTe σε ατμοσφαιρική πίεση χαρακτηρίζεται από τα τελικά σημεία Cd ($x = 0$) και Te ($x = 1$) και από την ένωση CdTe όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2.[15]



Σχήμα 3.2 : Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων CdTe σε ατμοσφαιρική πίεση

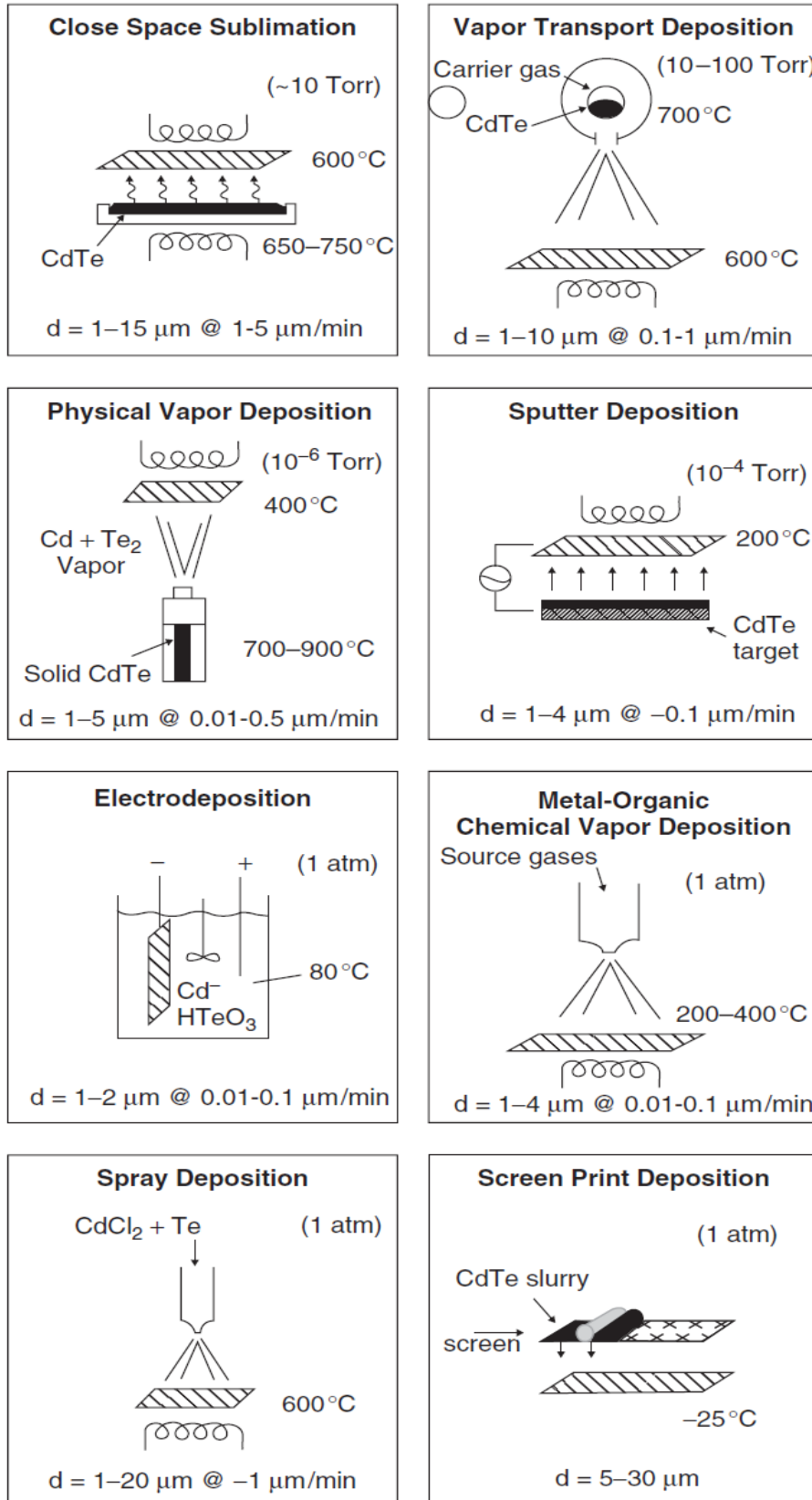
Να σημειωθεί ότι όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2, το CdTe έχει σημείο τήξης τους 1092°C , που είναι σημαντικά μεγαλύτερο από τα σημεία τήξης των Cd ($T_m = 321^\circ\text{C}$) και Te ($T_m = 450^\circ\text{C}$). Οι ιδιότητες του στερεού CdTe πηγάζουν από τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού του που στην κλίμακα Philips παίρνει τιμή 0,717. Οι έρευνες έχουν δείξει ότι ο τετραεδρικός προσανατολισμός ευνοείται στις ενώσεις που έχουν αναλογία ακτίνας*ανιόντων/κατιόντων μεταξύ 0,225 και 0,732. Στην περίπτωση του

CdTe ισχύει ότι $r_{\text{Cd}^{2+}}/r_{\text{Te}^{2-}} = 0,444$ και έτσι ευνοείται ο τετραεδρικός προσανατολισμός. Το στερεό CdTe σε ατμοσφαιρική πίεση κρυσταλλώνεται σε δομή κυβικού θειούχου ψευδάργυρου ή αλλιώς κυβική δομή σφαλερίτη με τη διάσταση της κυψελίδας του να είναι 6.481 Å και το μήκος δεσμού 2.806 Å όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.[15]



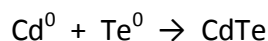
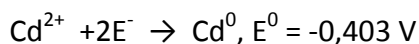
Σχήμα 3.3 : Κυβική δομή σφαλερίτη του CdTe με προσανατολισμό (111) και (110). Τα άτομα το Cd είναι τα μαύρα και του Te τα γκρι.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι παρασκευής του CdTe όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4, εμείς θα αναλύσουμε την ηλεκτραπόθεση καθώς είναι αυτή που αξιοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική.



Σχήμα 3.4 : Μέθοδοι παρασκευής του CdTe

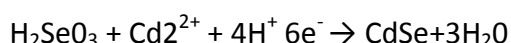
Η ηλεκτραπόθεση του CdTe συνίσταται στην αναγωγή του Cd και του Te από τα ιόντα Cd^{2+} και HTeO_2^+ μέσα σε όξινο υδατικό ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



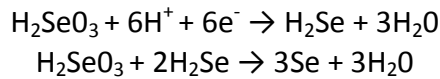
Η μεγάλη διαφορά στο δυναμικό αναγωγής απαιτεί τη μείωση της συγκέντρωσης των θετικών στοιχείων στο διάλυμα ώστε να διατηρείται η στοιχειομετρία της απόθεσης. Πρακτικά η χαμηλή συγκέντρωση του Te (10^{-4}M) περιορίζει το ρυθμό ανάπτυξης CdTe στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω ελάττωσης του Te στο διάλυμα και τα αντίστοιχα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Για να ξεπεραστεί αυτό ο ηλεκτρολύτης αναδεύεται συνεχώς και σε ορισμένες περιπτώσεις συνεχών διεργασιών προστίθεται με διάφορους τρόπους ποσότητα Te. Το πάχος και η περιοχή απόθεσης περιορίζονται από τη δυνατότητα να διατηρείται ένα σταθερό δυναμικό απόθεσης συνολικά στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου φιλμ. Τα φιλμ μπορούν να παρασκευαστούν είτε με στοιχειομετρική αναλογία CdTe είτε ως πιο πλούσια σε ένα από τα δύο συστατικά. Η σχέση μεταξύ του ρυθμού απόθεσης, της στοιχειομετρίας, της σύνθεσης του λουτρού και του δυναμικού απόθεσης αναπτύχθηκε ποσοτικά τα τέλη της δεκαετίας του 1970 από τον F. A. Kroger.[30]. Τα αποθέματα CdTe παρουσιάζουν ισχυρό προσανατολισμό (111) με κωνικούς κόκκους που έχουν μέση πλευρική διάμετρο 100-200 nm.[15]

Το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe): Η σταθερότερη μορφή που κρυσταλλώνεται το CdSe σε αντίθεση με το CdTe είναι η εξαγωνική δομή του βουρτσιτή. Η στοιχειώδης κυψελίδα έχει τέσσερα άτομα Cd και τέσσερα Se. Το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγικού CdSe είναι μεγαλύτερο από αυτό του CdTe και ίσο με 1,7eV. Εκτός από τη δομή του βουρτσιτή μπορεί να υπάρξει και μια αλλοτροπική μετασταθής κυβική δομή σφαλερίτη η οποία με ανόπτηση του υλικού γίνεται σταθερή εξαγωνική. Στη δομή του βουρτσιτή τα χαρακτηριστικά του πλέγματος είναι $a=4,29\pm 0,01\text{\AA}$ και $c=7,00\pm 0,02\text{\AA}$ και στου σφαλερίτη $a=6,04\pm 0,03\text{\AA}$. Η ηλεκτραπόθεση του ημιαγωγού γίνεται σε όξινο ηλεκτρολύτη που περιλαμβάνει μια ένωση του σεληνίου, στην παρούσα διπλωματική το σεληνιώδες οξύ.

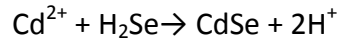
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι :[1]



Πιο αναλυτικά, στην κάθοδο και παρουσία των ιόντων του καδμίου πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις :[1]



με τελικό σχηματισμό της ένωσης CdSe, με βάση την αντίδραση:[1]



3.7 Οργανικά Πρόσθετα

Στην παρούσα διπλωματική έγινε προσπάθεια βελτίωσης των χαρακτηριστικών ανόργανων ημιαγωγών CdSe και CdTe, με τη χρήση διάφορων οργανικών ουσιών με τη διαδικασία της συναπόθεσης. Στην παράγραφο 3.7 παρουσιάζονται τα οργανικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν και στην 3.8 προηγούμενες ερευνητικές δουλειές που οδήγησαν στην επιλογή τόσο των προσθέτων όσο και των μεθόδων και διαδικασιών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Οι παρακάτω οργανικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλες εργασίες με καλά ή υποσχόμενα αποτελέσματα και έτσι επιλέχθηκαν προς χρήση στην παρούσα εργασία.[10, 45, 46]

Φερροκένιο (ferrocene) / Φερροκεναλδεΐδη (ferrocenecarboxaldehyde) :

Το φερροκένιο είναι μία οργανομεταλλική ένωση με χημικό τύπο $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Ανακαλύφθηκε τυχαία από τους Pauson και Kelly στο Πανεπιστήμιο Duquesne, όταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τους δημιουργήθηκε μια πορτοκαλί σκόνη με αξιοσημείωτη σταθερότητα[47]. Επίσης οι Miller, Tebboth και Tremaine στο British Oxygen ανακάλυψαν το φερροκένιο χωρίς να το γνωρίζουν στην προσπάθειά τους να συνθέσουν αμίνες από υδρογονάνθρακες, δημοσιεύοντας τα αποτελέσματά τους το 1951.[48, 49, 50]. Οι ιδιότητες του φερροκενίου (δότης ηλεκτρονίων), αποδόθηκαν τελικά στη δομή του πολύ αργότερα μέσω της φασματομετρίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και της κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.[49, 51, 52, 53]. Το 1973 ο Fischer του πανεπιστημίου Technische του Μονάχου και ο Wilkinson του Imperial College of London βραβεύτηκαν με το βραβείο νόμπελ για την δουλειά τους πάνω στη χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων.[54] Στο φερροκένιο το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι 1,40 Å και μεταξύ του άνθρακα και του σιδήρου 2,04 Å.[55]. Η αξιοποίησή του ως οργανικού προσθέτου στην παρασκευή ημιαγωγικών φιλμ έχει προϋπάρξει [10] και η χρήση του στην παρούσα διπλωματική οδήγησε σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Η φερροκεναλδεΐδη αποτελεί παράγωγο του φερροκενίου (η μορφομομάδα αποτελεί δέκτη ηλεκτρονίων), με μοριακό βάρος 215,05gr/mol και σημείο τήξης 120-124°C.

Όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (monosodium L – Gloutamate) :

Το όξινο L-γλουταμινικό νάτριο ή αλλιώς MSG χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία φαρμάκων και τροφίμων και είναι ένα από τα 20 πρωτεϊνογονικά αμινοξέα. Στον κλάδο της βιοχημείας δε θεωρείται ως απαραίτητο αμινοξύ. Ο χημικός του τύπος είναι $C_5H_8NO_4Na$, έχει μοριακό βάρος 169,111 gr/mol, λειώνει στους 232°C και έχει διαλυτότητα στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 740gr/Lt.[35]. Ανακαλύφθηκε και ταυτοποιήθηκε το 1866 από το Γερμανό χημικό Karl Heinrich Ritthausen[56]. Πάνω στο άλας του γλουταμινικού οξέως έχουν γίνει πολλές έρευνες στον τομέα της ηλεκτροχημείας[57, 58] αλλά και στους τομείς των φαρμάκων[59], της βιολογίας και της βιοχημείας[60].

Οξαλικό νάτριο (Disodium Oxalate) :

Το οξαλικό νάτριο έχει χημικό τύπο $Na_2C_2O_4$, μοριακό βάρος 133,999 gr/mol, λειώνει στους 260°C και έχει διαλυτότητα στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 3,7gr/100ml. Μπορεί να παρασκευαστεί από μία αντίδραση εξουδετέρωσης οξικού οξέως και υδροξειδίου του νατρίου σε αναλογία mol 1/2. Η εξάτμιση παράγει άνυδρο οξαλικό νάτριο που ξηραίνεται με θέρμανση στους 200-250°C. Είναι τοξικό για τους ανθρώπους και μπορεί να προκαλέσει μέχρι και θάνατο. [61].

3.8 Περιγραφή προηγούμενης ερευνητικής δουλειάς

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στη διπλωματική εργασία πάτησαν πάνω στην ερευνητική δουλειά που ήδη έχει γίνει στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., πάνω στον τομέα της παρασκευής ημιαγωγίων λεπτών υμενίων CdSe και CdTe.

Το 2011 οι Mitzithra et al. παρασκεύασαν λεπτά υμένια CdSe και CdTe με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης στα οποία προστέθηκε με την τεχνική του spin coating το φουλερενικό παράγωγο N-methyl[60]fulleropyrrolidine διαλυμένο σε τολουόλιο και απέδειξαν ότι το οργανικό πρόσθετο επιδρά σημαντικά στα χαρακτηριστικά του ανόργανου ημιαγωγού.[40]

Το 2012 οι Chountoulesi et al. παρασκεύασαν υβριδικά ημιαγωγία λεπτά υμένια CdSe με την προσθήκη παραγωγού φουλερενικού άλατος με χημικό τύπο $C_{69}H_{22}Cl_2N_2O_2$ αλλά με την τεχνική της συναπόθεσης με το άλας να περιλαμβάνεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Στα αποτελέσματα φαίνεται σαφής βελτίωση της ημιαγωγικής συμπεριφοράς των ημιαγωγίων υμενίων που προήλθε από τη χρήση του άλατος.[39]

Με βάση τα παραπάνω, το 2013 οι Mitzithra et al. παρασκεύασαν υβριδικά ημιαγωγία λεπτά υμένια αυτή τη φορά CdTe με την τεχνική της συναπόθεσης προσθέτοντας στο λουτρό το ίδιο παράγωγο φουλερενικού άλατος. Παρατήρησαν

βελτίωση της ημιαγωγικής συμπεριφοράς των υβριδικών φιλμ όσο τείνουμε σε αρνητικότερα δυναμικά.[41]

Έτσι το 2014 οι Hamilakis et al. παρασκεύασαν υμένια CdSe παρουσία οργανικών προσθέτων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα του γλουταμινικού αμινοξέως και της χολίνης με στόχο τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των υμενίων, τα οποία αποτελούν φθηνά, και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα. Στην περίπτωση του άλατος του γλουταμινικού αμινοξέως οι αποδόσεις των φιλμ αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα.[42]

Το 2015 οι Hamilakis et al. ανέπτυξαν ημιαγωγικά φιλμ πολλαπλών στρωμάτων και συγκεκριμένα τύπου «sandwich» (CdSe – Fc – CdSe, CdSe – FcCHO – CdSe). Το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα προστέθηκε με την τεχνική του spin coating και οι αποδόσεις των τελικών ημιαγωγικών προϊόντων ήταν αξιοσημείωτα βελτιωμένες σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα, με το CdSe να κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή.[43]

Με βάση όλα τα παραπάνω, στην παρούσα διπλωματική έγινε προσπάθεια να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά και η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των ημιαγωγικών λεπτών υμενίων CdSe και CdTe με τη χρήση κατάλληλων οργανικών ουσιών με την τεχνική της καθοδικής ηλεκτρο-συναπόθεσης. Αρχικά, αξιοποιώντας τα θετικά αποτελέσματα της παρουσίας του ενδιάμεσου στρώματος του φερροκενίου και της φερροκεναλδεΐδης στα ημιαγωγικά υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων, παρασκευάστηκαν ημιαγωγικά υμένια CdSe με προσθήκη φερροκενίου και φερροκεναλδεΐδης στο αρχικό λουτρό ηλεκτροπόθεσης (one-step codeposition). Στη συνέχεια, αξιοποιώντας τα θετικά αποτελέσματα της ανάπτυξης λεπτών υμενίων CdSe παρουσία όξινου L-γλουταμινικού νατρίου, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα υβριδικά υμένια CdTe. Τέλος, παρασκευάστηκαν υβριδικά συστήματα με βάση το CdSe και το CdTe με προσθήκη οξαλικού νατρίου. Ειδικά στην περίπτωση των αποτελεσμάτων του CdSe παρουσία οξαλικού νατρίου, οι σαφώς βελτιωμένες αποδόσεις που επιτεύχθηκαν αξιοποιήθηκαν από επόμενη διπλωματική εργασία για την ανάπτυξη συστήματος πολλαπλών στρωμάτων, που οδήγησαν σε δημοσίευση των αποτελεσμάτων.[44]

Κεφάλαιο 4

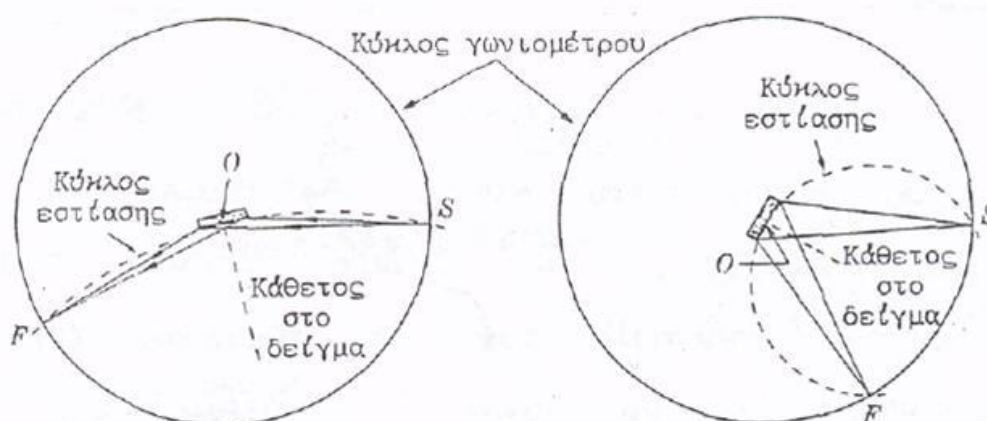
Μέθοδοι χαρακτηρισμού αποθεμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των αποθεμάτων αξιοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι. Συγκεκριμένα, αξιοποιήθηκαν η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM – EDAX) και η μέτρηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης, που έγινε εντός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

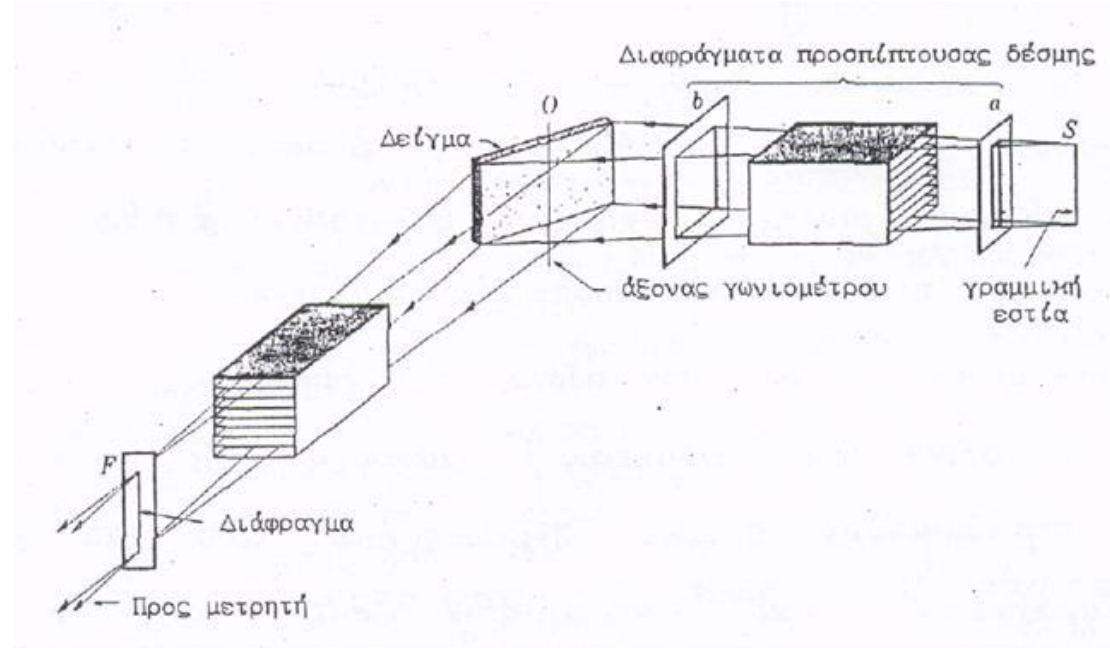
4.1 Περίθλαση ακτίνων X – XRD

Με το περιθλασίμετρο ακτίνων X μπορούμε να συλλέξουμε πληροφορίες για τη διάταξη των ατόμων ή μορίων ενός υλικού στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Το XRD μπορεί να ανιχνεύσει μόνο κρυσταλλικά υλικά και πέρα από την ταυτοποίηση παίρνουμε πληροφορίες και για τον ακριβή τύπο του υλικού που μελετάμε, π.χ. αν είναι άνθρακας, αν βρίσκεται σε μορφή διαμαντιού, γραφίτη ή ενός μίγματος των δύο. Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων γνωστού μήκους κύματος (λ) που συμβαίνει στα διάφορα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού και στον προσδιορισμό των διαστημάτων (d) ανάμεσα στα επίπεδα σύμφωνα με το νόμο του Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$.

Ως πηγή ακτινοβολίας στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού Cu, εφοδιασμένη με μονοχρωμάτορα, ώστε να παρέχει μονοχρωματική ακτινοβολία S (CuK_α), Αυτή, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1, χτυπά το δείγμα, αφού περάσει από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης (Soller Slits), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Αφού χτυπήσει το δείγμα περνάει ξανά από διάταξη ευθυγράμμισης και φτάνει στον ανιχνευτή ο οποίος περιστρέφεται με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα 2θ σε σχέση με το δείγμα θ . Ο ανιχνευτής είναι συνήθως ένας απεριθωρισμένος ή ανιχνευτής στερεάς κατάστασης. Η σάρωση γίνεται με βηματισμό που μπορεί να επιλεγεί από το χειριστή.



Σχήμα 4.1: Γεωμετρία Bragg – Brentano



Σχήμα 4.2: Διάταξη των διαφραγμάτων στο περιθλασίμετρο

Ο ανιχνευτής δίνει τα αποτελέσματά του στον ηλεκτρονικό υπολογιστή στη μορφή ακτινογραφήματος. Από τις βάσεις δεδομένων που υπάρχουν στο πρόγραμμα επεξεργασίας των δεδομένων του XRD στον υπολογιστή γίνεται ταυτοποίηση των κορυφών. Σε περίπτωση που είναι γνωστή η κυψελίδα της κρυσταλλικής ουσίας δίνονται και οι δείκτες Miller των ανακλάσεων. Επιπλέον δίνονται διάφορα άλλα κρυσταλλογραφικά, φυσικά και χημικά, δεδομένα της ουσίας.[37]

4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM – EDAX

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η λειτουργία του μικροσκοπίου προσιδιάζει σε αυτήν ενός απλού οπτικού με τη διαφορά ότι το SEM χρησιμοποιεί αντί φωτός μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, ώστε να μπορεί να δώσει πληροφορίες για τα υλικά σε πολύ πιο λεπτομερή κλίμακα. Γίνεται σάρωση της επιφάνειας του δείγματος από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και έτσι συλλέγονται πληροφορίες για την ποσοτική και ποιοτική του σύσταση. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα) καθώς και οι δευτερογενώς παραγόμενες ακτίνες X συλλέγονται σε κατάλληλους ανιχνευτές. Η ένταση αυτών των ηλεκτρονίων έχει να κάνει με την επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος και έτσι το SEM μπορεί να μας δώσει πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία της επιφάνειας. Τις εκπεμπόμενες ακτίνες X τις συλλέγει ένας μικροαναλυτής και από την ενεργειακή ταυτοποίησή τους μπορεί να μας δώσει ποιοτικές και ποσοτικές (στοιχειακή ανάλυση EDX) πληροφορίες για το δείγμα.[38]

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

- 1)Φόρτιση (Charging). Συσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης).
- 2)Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας).
- 3)Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας).
- 4)Θέρμανση του δείγματος.[38]



Σχήμα 4.3: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος

Ελαστική σκέδαση

- Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται.
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons).

Μη ελαστική σκέδαση

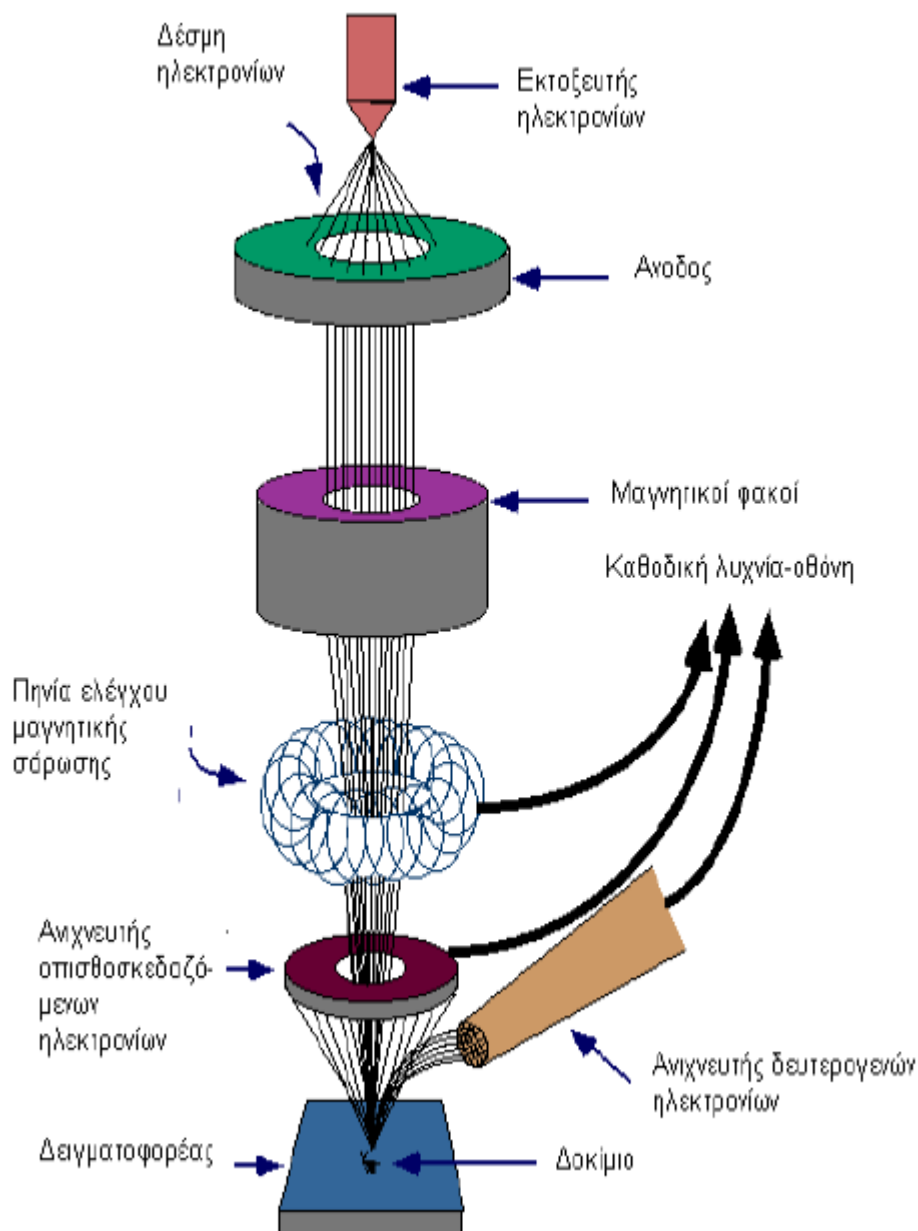
- Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται.
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE).

Ακτίνες-X

- Ακτίνες-X (X-Rays): Συνεχείς (Bremsstrahlung) και Χαρακτηριστικές (Characteristic)
- Ηλεκτρόνια Auger

Οργανολογία

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

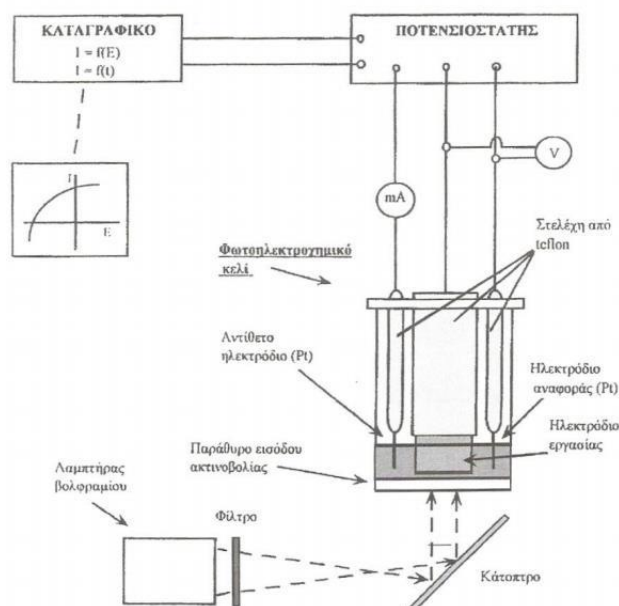


Σχήμα 4.4 : Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

1. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
2. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.
3. Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.[38]

4.3 Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης μέσω φωτοηλεκτροχημικού κελιού PEC

Για την αξιολόγηση της φωτοβολταϊκής συμπεριφοράς ημιαγωγικών υμένων, συνήθως η διάταξη η οποία χρησιμοποιείται είναι αυτή του φωτοηλεκτροχημικού κελιού ή στοιχείου υγρής επαφής, μαζί με έναν ποτενσιοστάτη, ένα καταγραφικό και ένα σύστημα δημιουργίας και εκπομπής φωτός. Στην εν λόγω ερευνητική εργασία, επιλέχθηκε το προαναφερθέν σύστημα για την φωτοβολταϊκή αξιολόγηση των αποθεμάτων. Η σχηματική απεικόνιση της διάταξης παρουσιάζεται στην επόμενη εικόνα.



Σχήμα 4.5: Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο

Η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, αποτελείται από ένα γυάλινο δοχείο όγκου 50ml εντός της οποίας τοποθετούνται τα τρία ηλεκτρόδια (αναφοράς, αντίθετο και εργασίας) σε ειδικές οπές στο πώμα του δοχείου. Η διαφορά με την πειραματική διάταξη, είναι ότι εδώ τα ηλεκτρόδια αναφοράς και αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι και τα δύο από λευκόχρυσο για να αποφεύγεται η πόλωση του αντίθετου ηλεκτροδίου.

Εντός της κυψελίδας τοποθετείται κατάλληλο διάλυμα ηλεκτρολύτη. Στη παρούσα εργασία επιλέχθηκε ως ηλεκτρολύτης, υδατικό διάλυμα θειούχου-πολυθειούχου νατρίου σύστασης: 1M θείο, 1M καυστικό νάτριο και 1M θειούχο νάτριο. Το εν λόγω διάλυμα είναι άκρως διαβρωτικό για τα αποθέματα μας και συνεπώς η μέτρηση πρέπει να γίνεται μετά τον χαρακτηρισμό των αποθεμάτων με SEM και XRD.

Αφού έχει προστεθεί ο ηλεκτρολύτης και τα κατάλληλα ηλεκτρόδια, ενεργοποιείται η πηγή εκπομπής φωτός η οποία διαθέτει λαμπτήρα βολφραμίου και κατάλληλο φίλτρο ώστε να δίνει παρόμοιο οπτικό φάσμα με αυτό του ήλιου με μεγαλύτερη ένταση στο υπέρυθρο. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης καταγράφονται τιμές τάσης-ρεύματος (V-I) για την μετέπειτα επεξεργασία τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποθέματα μας μετρήθηκαν σε συνθήκες φωτός, όπως προαναφέρθηκε και σε συνθήκες σκοταδιού.

Σε συνθήκες σκοταδιού, η διαδικασία είναι όμοια με πριν, αυτή την φορά όμως δεν μπαίνει σε λειτουργία ο λαμπτήρας βολφραμίου και όλη η διάταξη καλύπτεται με μαύρο χοντρό ύφασμα ώστε να μειωθεί η αλληλεπίδραση των ηλεκτροδίων με το φως του περιβάλλοντος.[9,10]

II. Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5

Πειραματική διαδικασία

5.1 Γενικά

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστεί αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα, θα παρουσιαστεί και περιγραφεί η οργανολογία που συνέθεσε την πειραματική διάταξη. Θα παρουσιαστεί επίσης η διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμών και η προετοιμασία των λουτρών που χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτρολυτική απόθεση των ημιαγωγών.

5.2 Οργανολογία και πειραματική διάταξη

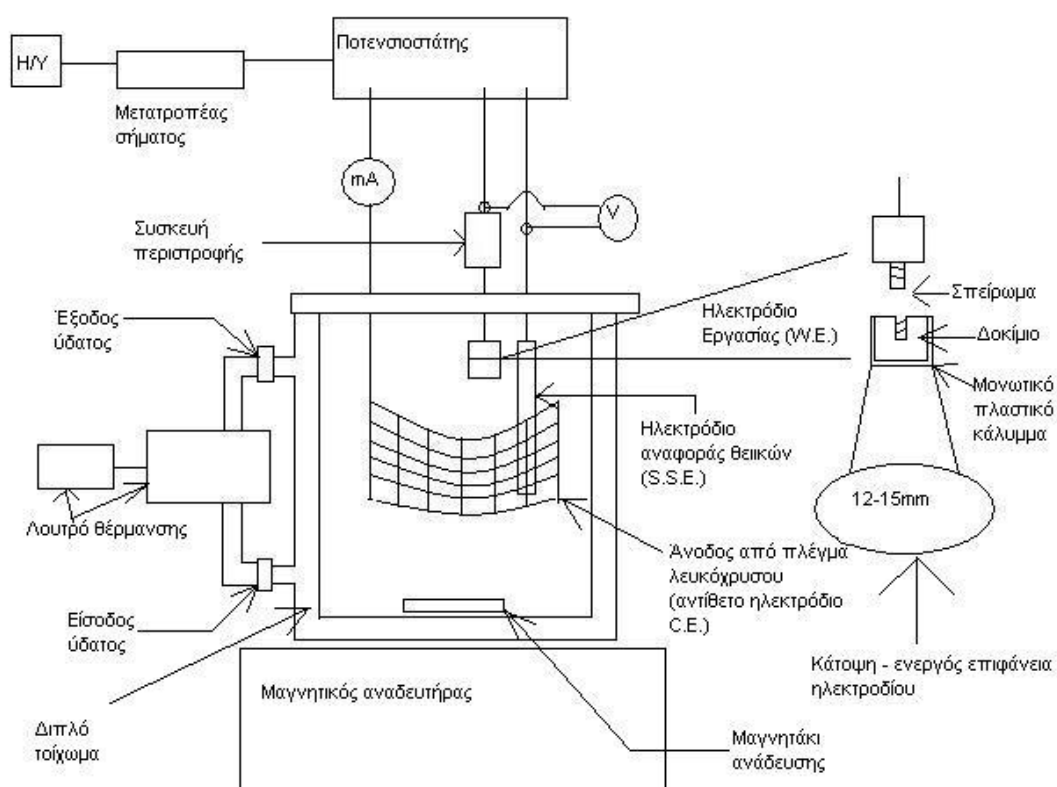
Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευές που αναφέρονται παρακάτω με τρόπο που συνθέτουν όλη τη διάταξη όπως φαίνεται στο σχήμα 5.1 :

Για την πειραματική διαδικασία

1. Μια ηλεκτρολυτική κυψελίδα
2. Ένας ποτενσιοστάτης
3. Ένας μετατροπέας σήματος
4. Τρία ηλεκτρόδια
5. Ένα ηλεκτρονικό πεχάμετρο
6. Μια συσκευή περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας
7. Ένα υδατόλουτρο – συσκευή θέρμανσης
8. Ένας μαγνητικός αναδευτήρας
9. Ένα μαγνητάκι ανάδευσης
10. Ένας καταγραφέας (H/Y)

Για την προετοιμασία των δοκιμών

1. Ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρικό τριβείο
2. Μία συσκευή υπερήχων
3. Ένα πιστόλι θερμού αέρα



Σχήμα 5.1 : Πειραματική διάταξη

Ηλεκτροχημική κυψελίδα

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε είναι γυάλινο κυλινδρικό δοχείο όγκου 500ml με διπλά τοιχώματα. Μέσα στο διπλό τοίχωμα κυκλοφορεί ζεστό νερό που προέρχεται από το λουτρό θέρμανσης. Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία του του λουτρού ήταν ρυθμισμένη στους $85^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

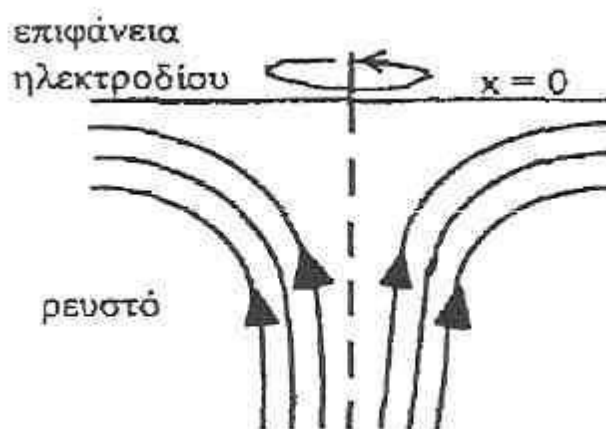
Για την καλύτερη ανάδευση στο εσωτερικό της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας και μαγνητάκι ανάδευσης. Η εν λόγω ανάδευση χρησιμοποιήθηκε και κατά την προετοιμασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού και κατά τη διάρκεια κάποιων πειραμάτων (CdTe). Αυτό γιατί ορισμένα συστατικά του διαλύματος, όπως το Te που εισερχόταν στο διάλυμα σε μορφή σκόνης, καθιζάνουν στον πυθμένα της κυψελίδας. Η ανάδευση βοηθιόταν και από την περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας.

Για να αποφύγουμε απώλειες λόγω εξάτμισης του διαλύματος, στην κυψελίδα εφαρμόζεται καπάκι κατασκευασμένο από Plexiglas. Το καπάκι διαθέτει οπές ώστε να εφαρμόζονται τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Ηλεκτρόδια

Η προαναφερθείσα πειραματική διάταξη αποτελείται από σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E.), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R.E.), και το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (C.E.).

Το ηλεκτρόδιο εργασίας που αποτελεί την κάθοδο στη διάταξη, είναι άξονας του οποίου η άκρη καταλήγει σε σπείρωμα. Εκεί τοποθετείται το δοκίμιο, το οποίο για όλα τα πειράματα ήταν Τι. Η άλλη πλευρά του άξονα συνδέεται με μηχανήμα περιστροφής, του οποίου η ταχύτητα ήταν προσαρμοσμένη για όλα τα πειράματα στις 500rpm. Η συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής έχει να κάνει με τη μεταφορά μάζας στο διάλυμα και κατά συνέπεια την κινητική του ηλεκτροχημικού συστήματος. Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, δρα επί της ουσίας σαν αντλία που έλκει το διάλυμα κάθετα στην επιφάνειά του εξακοντίζοντάς το στη συνέχεια στην περιφέρεια. Γι' αυτό το λόγο τα δοκίμια που παρασκευάζονται έχουν μεγαλύτερο πάχος στην περιφέρεια παρά στο κέντρο όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2 : Ροή του ηλεκτρολύτη στο περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας

Η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτρόδιο σε κάθε τιμή εφαρμοζόμενου δυναμικού εξαρτάται από τη θερμοδυναμική του συστήματος, την κινητική της μεταφοράς φορτίου μέσω της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/διαλύματος και τη μεταφορά μάζας.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι εκείνο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στη συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιήθηκε το SSE (Saturated Sulphate Electrode): $Pt/Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$, το δυναμικό του οποίου σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$ είναι $0,64V$ ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Οι

αποθέσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία 85⁰C, όπου το δυναμικό του SSE είναι 0,59V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης αποτελείται από ένα πλέγμα λευκόχρυσου (Pt) κατά τη χρήση του οποίου έχουμε μετατόπιση των δυναμικών ισορροπίας των στοιχείων σε αρνητικότερα δυναμικά.

Ολόκληρη η ηλεκτρολυτική διαδικασία πραγματοποιείται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται για την ποτενσιοστατική μέτρηση του ηλεκτροδίου εργασίας.

Ποτενσιοστάτης

Ο ποτανσιοστάτης αποτελεί όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο μιας διάταξης. Είναι μια ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε μια σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ή να σαρώσουμε μια περιοχή δυναμικών. Είναι ένας τελεστής ενισχυτής – ακολουθητής τάσης, ο οποίος στη μία είσοδο εισοδό του συνδέεται με μια κατάλληλη πηγή δυναμικού και στην άλλη με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η έξοδός του τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί και η τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς διατηρείται σταθερή. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης της εταιρίας Wenking και συγκεκριμένα το μοντέλο PGS 81R, όπως φαίνεται στη εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1 : Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε

5.3 Προετοιμασία δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια εργασίας είναι δίσκοι τιτανίου (Ti). Η προετοιμασία τους περιλαμβάνει τη μόνωση της παράπλευρης επιφάνειάς τους με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό και τον καθαρισμό της ελεύθερης επιφάνειάς τους, στην οποία θα αποτεθεί το ημιαγώγιμο φιλμ.

Ο καθαρισμός και προετοιμασία της ελεύθερης επιφάνειάς του ηλεκτροδίου περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα :

- I. Καθαρισμός της ελεύθερης επιφάνειας σε περιστρεφόμενο ηλεκτρικό τριβείο. Ο δίσκος τριβής είναι από βελούδο πάνω στο οποίο απλώνεται σκόνη αλουμίνιας (Al_2O_3 με διάμετρο κόκκων 0,3 μ m). Ο καθαρισμός ολοκληρώνεται όταν ολόκληρη η επιφάνεια έχει γίνει σιλιπνή, «σαν καθρέπτης».
- II. Ξέπλυμα με υπερκαθαρό νερό και επένδυση της παράπλευρης επιφάνειας με θερμοσκληρυνόμενο μονωτικό υλικό.
- III. Ξέπλυμα με υπερκαθαρό νερό, καθαρισμός με βαμβάκι εμβαπτισμένο σε ακετόνη και καθαρισμός σε ποτήρι ζέσης με αιθανόλη μέσα σε συσκευή υπερήχων για 5min.
- IV. Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσης με υπερκαθαρό νερό μέσα σε συσκευή υπερήχων για 5min(2 ή 3 επαναλήψεις).
- V. Χημική κατεργασία με διάλυμα HF 10% για 10sec, με σκοπό τη διάλυση του επιφανειακού, παθητικού στρώματος οξειδίου.
- VI. Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσης με υπερκαθαρό νερό μέσα σε συσκευή υπερήχων για 5min.



Εικόνα 5.2 : Περιστρεφόμενο ηλεκτρικό τριβείο και συσκευή υπερήχων

5.4 Προετοιμασία λουτρού

Για την παρασκευή ημιαγωγών CdSe (Λουτρό 1), το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει 300ml CdSO_4 και 6ml SeO_2 με τυπικές συγκεντρώσεις 0,2M και 2mM αντίστοιχα, ενώ έχει οξυνθεί με H_2SO_4 έτσι ώστε να έχει $\text{pH}=2,2$.

Για την παρασκευή ημιαγωγών CdTe (Λουτρό 2), το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει CdSO_4 0,2M και σκόνη TeO_2 καθαρότητας 99,99%.

Για την 1^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 1.

Για την 2^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 1 με ποσότητα της οργανομεταλλικής ένωσης του φερροκενίου (Fc).

Για την 3^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 1 με ποσότητα της οργανομεταλλικής ένωσης της φερροκεναλδεΐδης (FcCHO).

Για την 4^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 1 παρουσία οργανικού προσθέτου οξαλικού νατρίου (disodium oxalate), συγκέντρωσης 2mM.

Για την 5^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 2.

Για την 6^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 2 παρουσία πρόσθετου οργανικού ένυδρου όξινου L-γλουταμινικού οξέος (monosodium L-gloutamate), συγκέντρωσης 2mM.

Για την 7^η σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Λουτρό 2 παρουσία οργανικού προσθέτου οξαλικού νατρίου, συγκέντρωσης 2mM.

Κεφάλαιο 6

Παρουσίαση αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους

6.1 Γενικά

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Για κάθε δείγμα, για τον οπτικό χαρακτηρισμό του, δίνονται μικρογραφίες από το SEM και η στοιχειακή ανάλυση EDAX σε διάφορες περιοχές του, ενώ για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής του δομής παρατίθενται τα διαγράμματα του XRD. Τέλος, για κάθε απόθεμα, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (PEC), σε συνθήκες φωτισμού και σκότους, με τις αντίστοιχες τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων ($V_{oc}(mV)$, $I_{sc}(\mu A)$, $\eta(\%)$, FF).

6.2 Παρασκευή ημιαγωγών CdSe

Πειραματικές συνθήκες

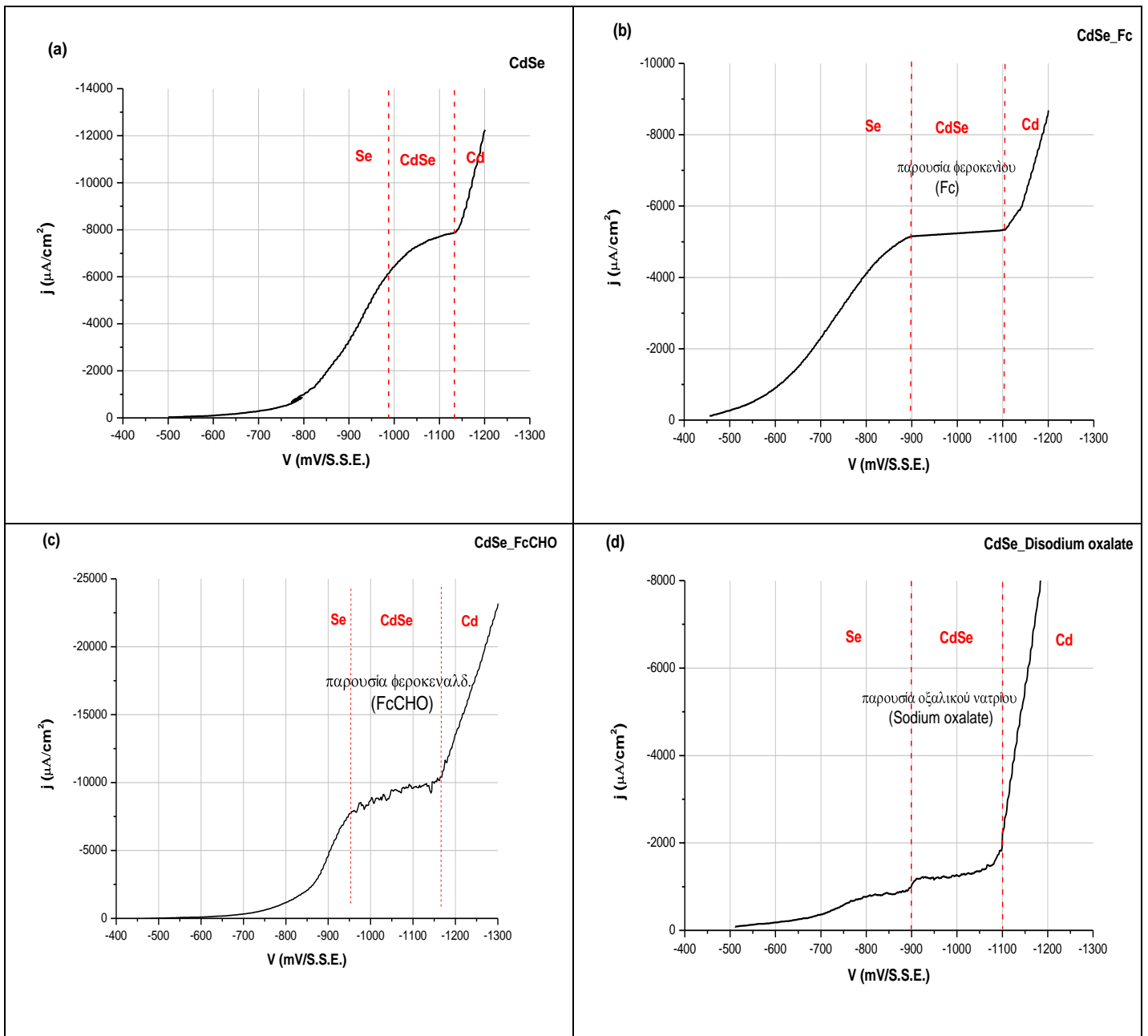
Αρχικά, για το λουτρό ηλεκτροαπόθεσης κάθε σειράς πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν βολταμμογραφήματα γραμμικής σάρωσης δυναμικού, με ρυθμό 10mV/s.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχουν τρεις περιοχές απόθεσης :

1. Αυτή όπου αποτίθεται μόνο Se.
2. Αυτή όπου γίνεται η συναπόθεση και ο σχηματισμός του CdSe.
3. Αυτή όπου κυριαρχεί πλέον η απόθεση του Cd.

Επίσης, παρατηρείται ότι με την προσθήκη των οργανικών ουσιών το 'πλατώ' διευρύνεται και γίνεται σαφέστερο.

Από τις καμπύλες του διαγράμματος 6.1 επιλέχθηκαν τα δυναμικά απόθεσης των δειγμάτων.



Διάγραμμα 6.1 :Βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού στο διάλυμα ηλεκτραπόθεσης (a) CdSe, (b) CdSe παρουσία φεροκενίου, (c) CdSe παρουσία φεροκεναλδεΐδης, (d)CdSe παρουσία οργανικού προσθέτου οξαλικού άλατος.

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες για την παρασκευή των αποθεμάτων με βάση το CdSe και το πάχος τους, υπολογισμένο με βάση το νόμο του Faraday.

Πίνακας 6.1 : Πίνακας πειραματικών συνθηκών αποθεμάτων με βάση το CdSe

Σειρά	Κωδικός Δείγματος	Λουτρό Απόθεσης	Δυναμικό Απόθεσης (DC-V/S.S.E.)	Χρόνος Απόθεσης (min)	Συνολικό Φορτίο Q (Coulomb)	Πάχος Υμενίου (μm)
1	a	CdSe	-0,9	45	- 4,63	2,98
	b		-1	30	-4,74	3,05
	c		-1,1	30	-4,84	3,11
2	a	CdSe-Fc	-0,9	45	-3,86	2,48
	b		-1	30	-3,95	2,54
	c		-1,1	30	- 4,60	2,96
3	a	CdSe-FcCHO	-0,9	45	-3,89	2,50
	b		-1	30	-3,92	2,52
	c		-1,1	30	-4,20	2,70
4	a	CdSe - Disodium Oxalate	-0,9	45	-3,54	2,27
	b		-1	30	-2,83	1,83
	c		-1,1	30	-3,40	2,18

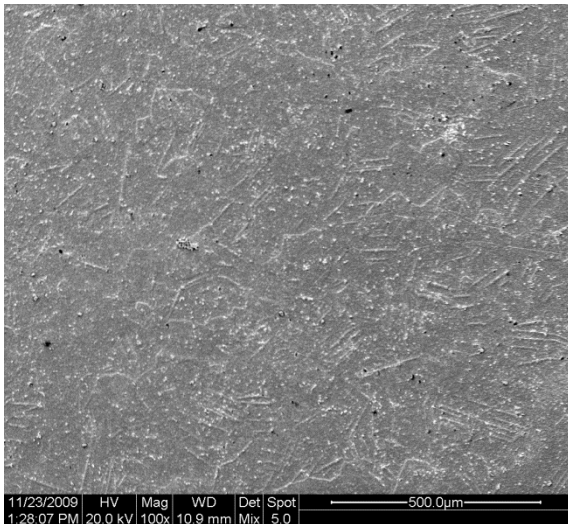
1^η Σειρά πειραμάτων – ανόργανα αποθέματα CdSe

Δείγμα 1a

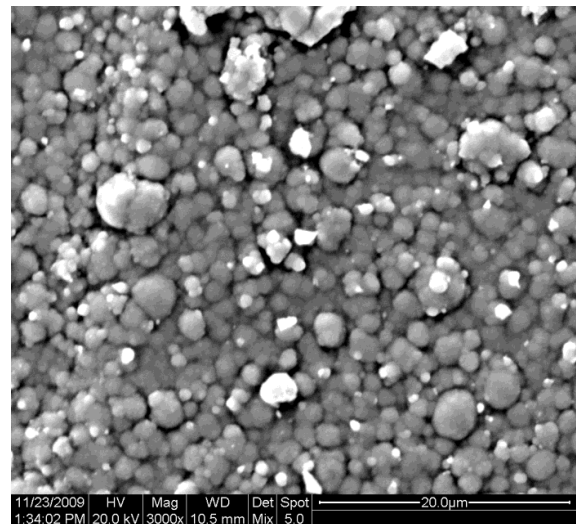
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45min$.

- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

Στην μικρογραφία 6.1 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 6.2 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος.

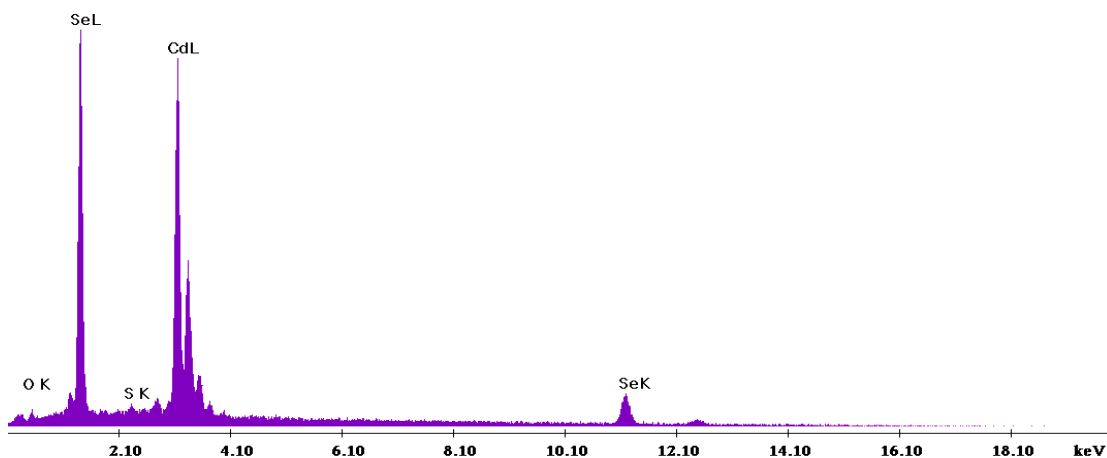


Μικρογραφία 6.1 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.2 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)

Από την ανάλυση EDAX προκύπτει το διάγραμμα 6.2. Στον Πίνακα 6.2 αναγράφονται η επί τις εκατό (%) κατά βάρος περιεκτικότητα και η επί τις εκατό (%) ατομική αναλογία που προκύπτουν από την ανάλυση, ώστε να γίνει εκτίμηση της σύστασης του παραγόμενου αποθέματος.



Διάγραμμα 6.2 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1a (CdSe, DC, V=-0.9 V, $t_{απ}=45\text{min}$).

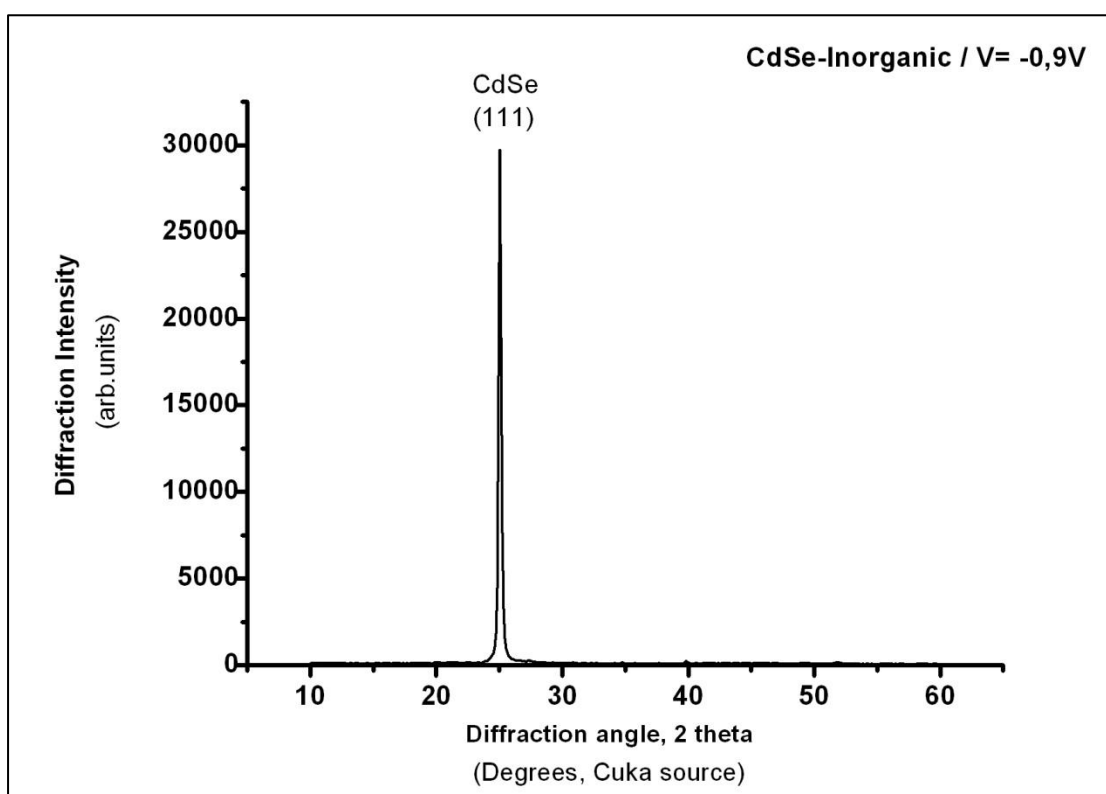
Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	60,00	46,39
Se(K)	37,40	41,15
S(K)	0,60	1,64
O(K)	2,00	10,82

Πίνακας 6.2 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Συγκεκριμένα, προκύπτει ικανοποιητική ατομική αναλογία Cd και Se (σχεδόν 1:1), συνηγορώντας ότι πρόκειται για ένα αντιπροσωπευτικό μορφολογικά, για τις επιλεγμένες συνθήκες, απόθεμα CdSe. Η παρουσία των μικρών ποσοστών σε S και O δικαιολογείται από το αρχικό άλας του λουτρού.

➤ Διάγραμμα XRD

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δείγματος (Διάγραμμα 6.3). Ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται σε μοίρες 2θ και ο κατακόρυφος σε απαριθμήσεις του οργάνου. Η σάρωση έγινε σε γωνίες 10° έως 60° με βήμα.

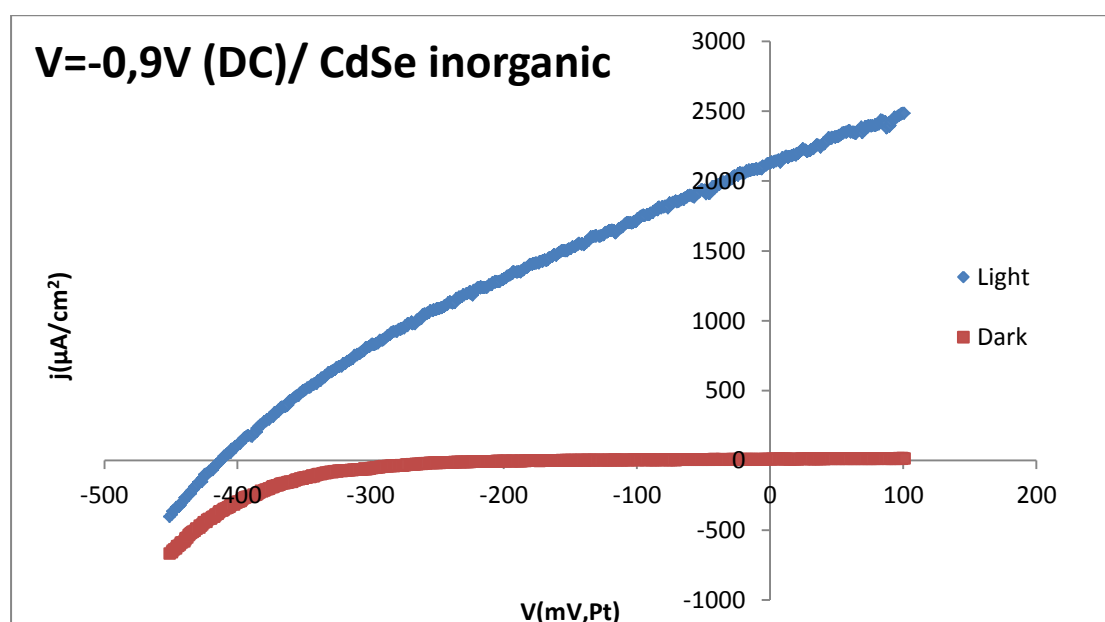


Διάγραμμα 6.3 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1a (CdSe, DC, V=-0.9 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Από το διάγραμμα XRD, βλέπουμε ότι η επικρατούσα δομή κρυστάλλωσης είναι αυτή του κυβικού συστήματος (σφαλερίτη), η κινητικά ελεγχόμενη μετασταθής φάση, όπως αναμένεται να συμβεί για το καθαρό CdSe με τη μέθοδο της ηλεκταπόθεσης. Η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό εμφανίζεται περίπου στις $25^\circ(2\theta)$. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δηλώνουν την καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό

Η καμπύλη πόλωσης (Διάγραμμα 6.4) ελήφθη υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος με φωτισμό ενός ήλιου και σε συνθήκες σκότους. Η σάρωση του δυναμικού έγινε σε πεδίο τιμών από -450mV έως $+100\text{mV}$ προς ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) με ταχύτητα σάρωσης 10mV/s .



Διάγραμμα 6.4: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1a (CdSe, DC, $V=-0,9\text{ V}$, $t_{\text{απτ}}=45\text{min}$).

Στον Πίνακα 6.2 αναγράφονται οι υπολογιζόμενες τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων, ώστε να αξιολογηθεί η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά του ημιαγωγίου αποθέματος. Συγκεκριμένα υπολογίζονται: η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} , η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , ο συντελεστής πλήρωσης FF (fill factor) και η επί τις εκατό φωτοηλεκτροχημική απόδοση $\eta(\%)$.

Πίνακας 6.3 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

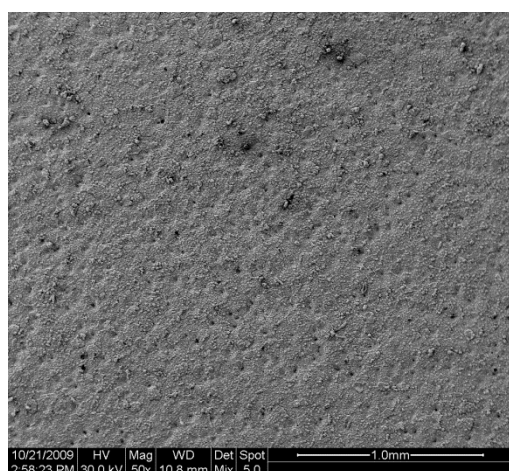
$V_{oc}(\text{mV})$	$j(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta(\%)$
-412,47	2127,90	0,312	0,274

Δείγμα 1b

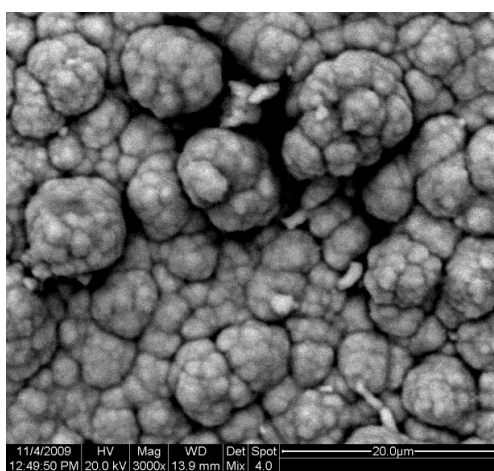
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 30\text{min}$.

- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

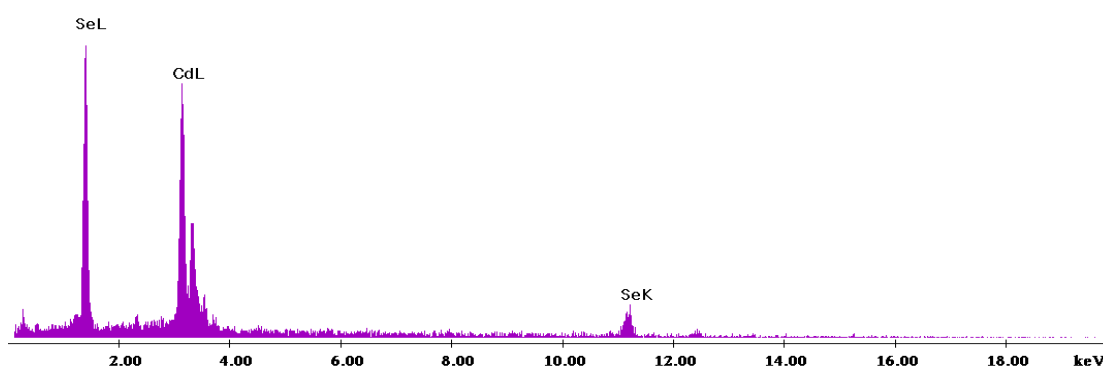
Στην μικρογραφία 6.3 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 6.4 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων κόκκων σφαιρικού σχήματος.



Μικρογραφία 6.3 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.4 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



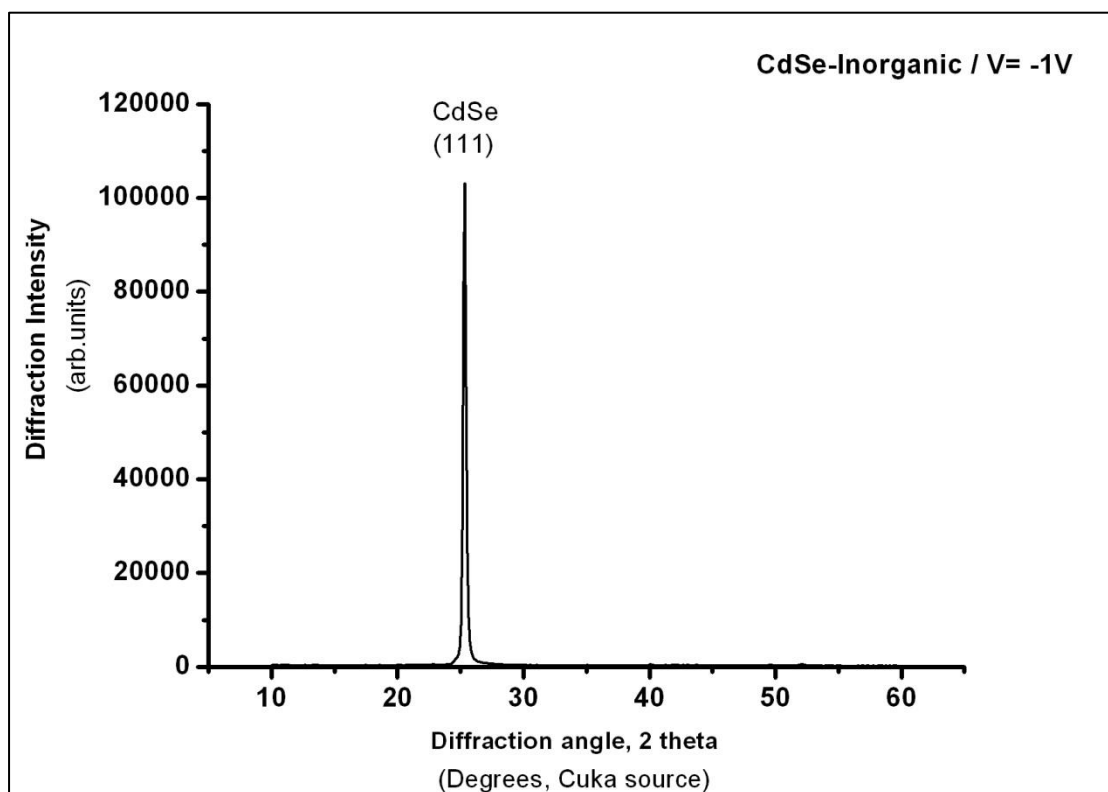
Διάγραμμα 6.5 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1b (CdSe, DC, $V = -1 V$, $t_{\text{απ}} = 30\text{ min}$).

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	55,88	46,99
Se(K)	44,12	53,01

Πίνακας 6.4 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη ανάλυση EDAX, προκύπτει στοιχειομετρική αλλά και ατομική αναλογία Cd και Se σχεδόν 1 προς 1. Από τη στοιχειακή ανάλυση και τις μικρογραφίες SEM του 1a και 1b δείγματος, φαίνεται ότι με τη μεταβολή του δυναμικού δεν υπάρχουν σημαντικές μορφολογικές διαφοροποιήσεις στα αποθέματα.

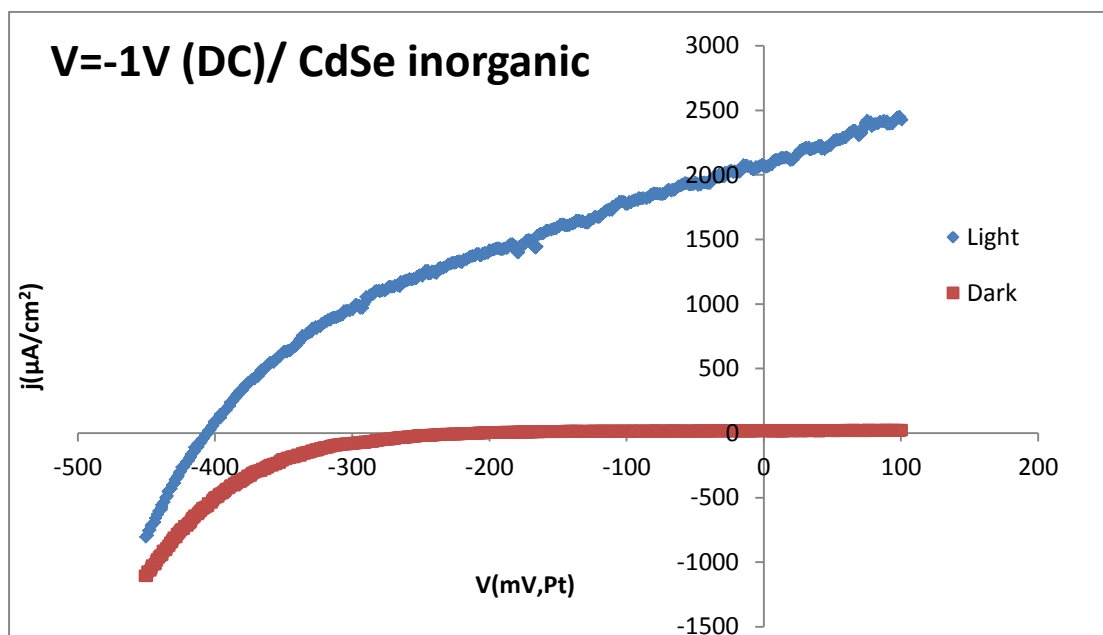
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.6 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1b (CdSe, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}$ =30min).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δηλώνουν ξανά την καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

- Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.7 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1b(CdSe, DC, $V=-1$ V, $t_{\text{opt}}=30$ min).

Πίνακας 6.5 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

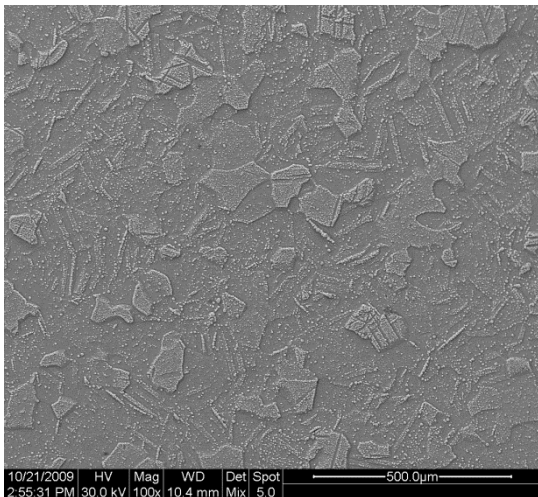
V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-412,32	2160,17	0,356	0,317

Δείγμα 1c

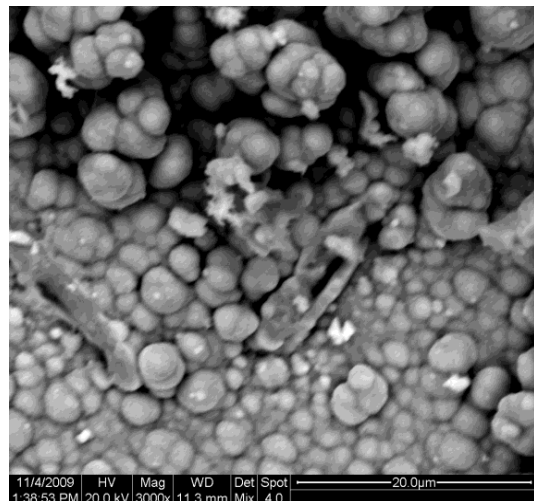
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V= -1,1$ V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t= 30$ min.

- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

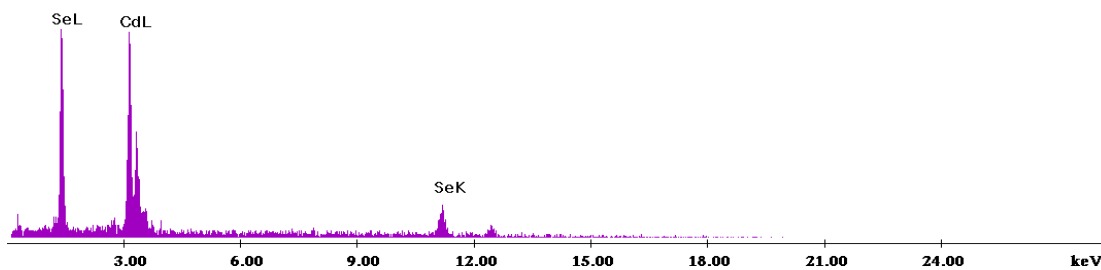
Οι μικρογραφίες SEM που παρατίθενται για το δείγμα (6.5 και 6.6), παρουσιάζουν αντίστοιχα μορφολογικά χαρακτηριστικά με τα υπόλοιπα αποθέματα της σειράς.



Μικρογραφία 6.5 : Γενική κάτοψη δοκιμίου μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.6 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



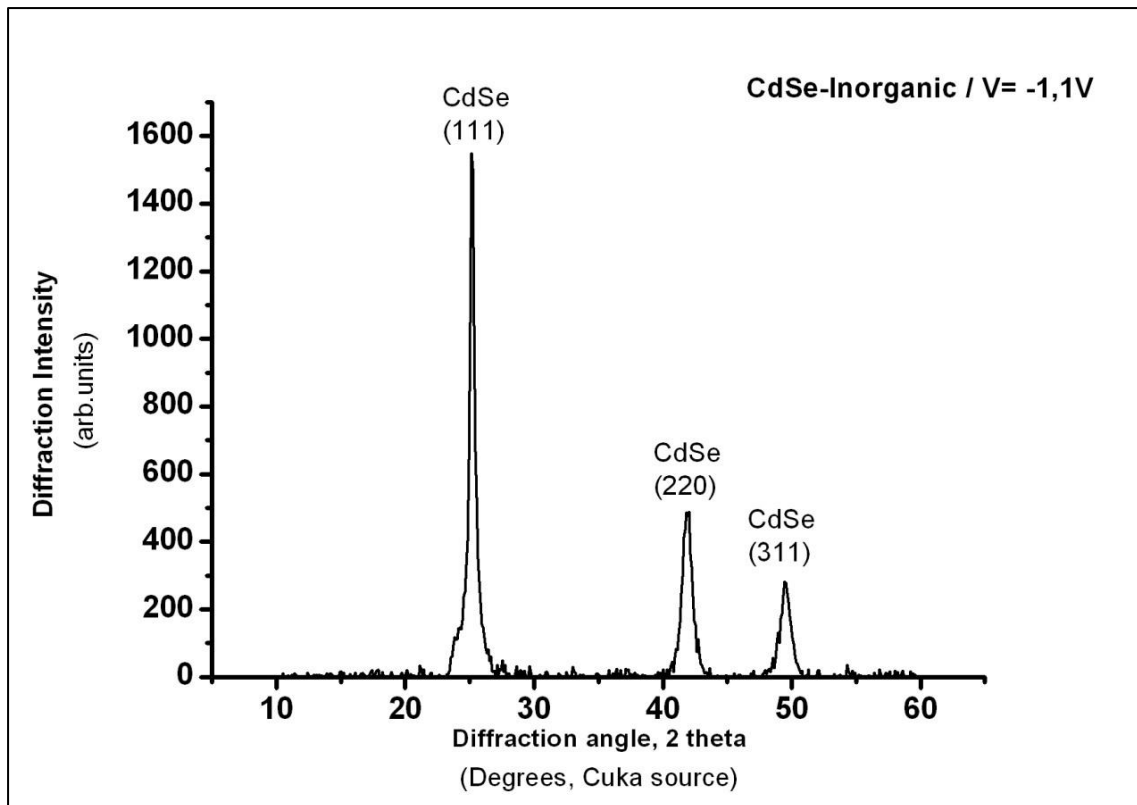
Διάγραμμα 6.8 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1c (CdSe, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	44,44	35,98
Se(K)	55,56	64,02

Πίνακας 6.6 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από την στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι μεγαλύτερη και η ατομική αναλογία Cd και Se είναι σχεδόν 1:2 αντίστοιχα.

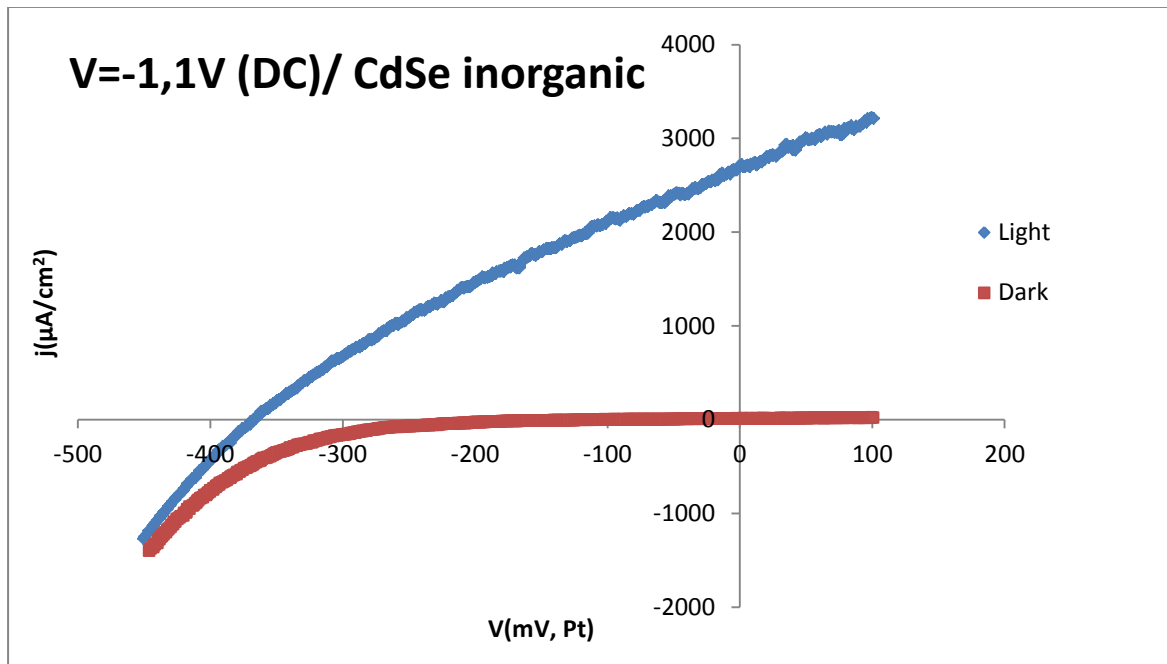
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.9 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1c (CdSe, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}$ =30min).

Από την ανάλυση XRD προκύπτει ότι η [111] κύρια κορυφή της κυβικής δομής του CdSe εμφανίζεται στις $25^\circ(2\theta)$, έχει όμως μικρότερη ένταση συγκριτικά με τις κύριες κορυφές των άλλων δύο αποθεμάτων της σειράς, γεγονός που υποδηλώνει συγκριτικά χαμηλότερο επίπεδο κρυστάλλωσης του αποθέματος. Η μικρότερη ένταση της κορυφής, οδηγεί στην εμφάνιση και των [220] και [311] κορυφών της κυβικής δομής στις 42° και $49,7^\circ$ αντίστοιχα.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.10: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1c (CdSe, DC, $V=-1,1$ V, $t_{\text{αντ}}=30$ min).

Πίνακας 6.7 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-367,27	2701,37	0,299	0,296

2^η Σειρά δειγμάτων – συναπόθεση με φερροκένιο (Fc)

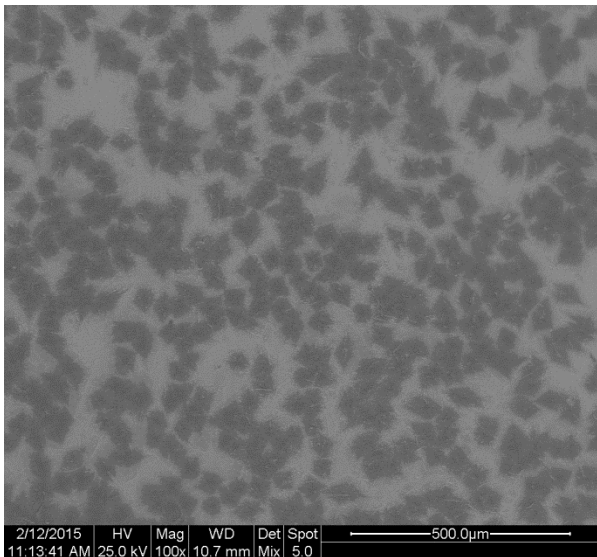
Το λουτρό απόθεσης της 2^{ης} σειράς δειγμάτων περιείχε διάλυμα CdSO_4 και H_2SeO_3 παρουσία Fc.

Δείγμα 2a

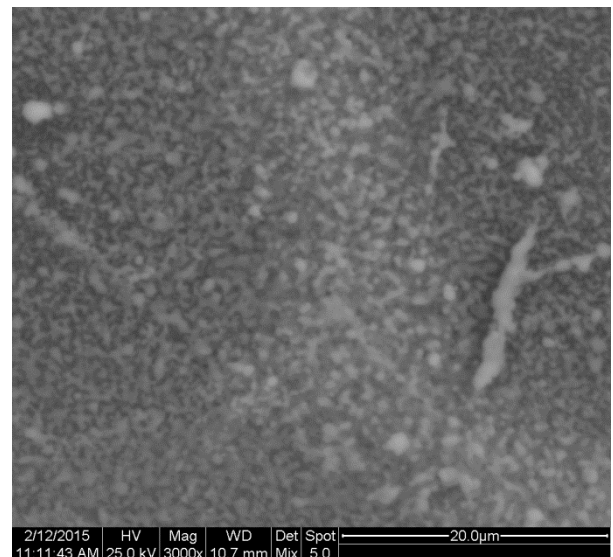
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V= -0,9\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t= 45\text{min}$.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

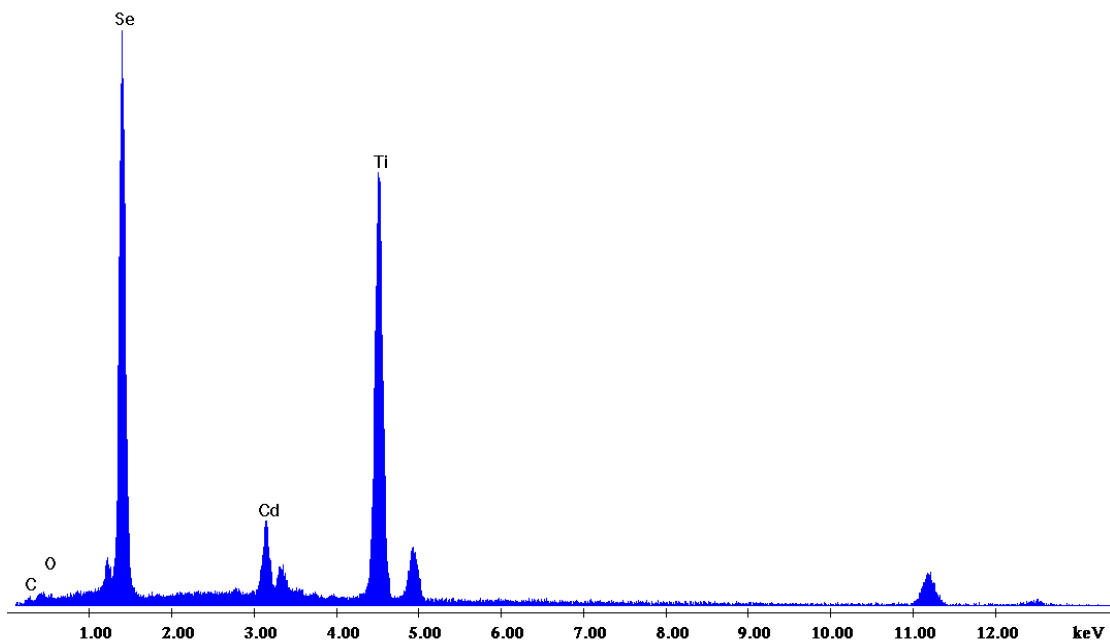
Στην μικρογραφία 6.7 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 6.8 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων. Παρατηρούνται διαφορές συγκριτικά με τις μικρογραφίες των ανόργανων δειγμάτων, κυρίως στο ότι το δείγμα είναι περισσότερο λεπτόκοκο από τα ανόργανα.



Μικρογραφία 6.7 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.8 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



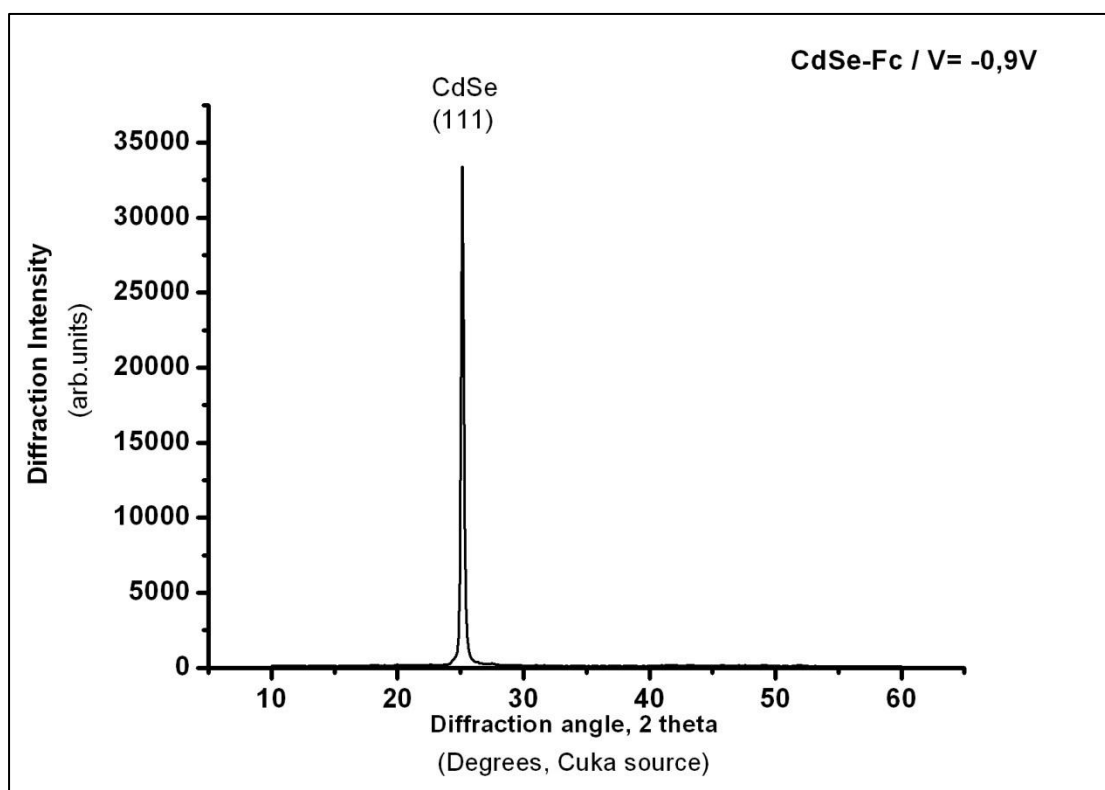
Διάγραμμα 6.11 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2a (CdSe/Fc, DC, V=-0.9 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Στοιχείο	Wt %	At %
C(K)	1.21	5.97
O(K)	1.32	4.89
Se(K)	48.52	36.25
Cd(L)	10.44	5.48
Ti(K)	38.50	47.42

Πίνακας 6.8 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε Se είναι πέντε φορές μεγαλύτερη από του Cd και αντίστοιχα η ατομική αναλογία επτά. Ο C προκύπτει από την παρουσία του Fc. Επίσης η παρουσία της κορυφής του υποστρώματος Ti δείχνει ότι το πάχος του ημιαγωγού είναι εμφανώς μικρότερο από τους αντίστοιχους ανόργανους CdSe. Τέλος το O δικαιολογείται από το αρχικό άλας του λουτρού.

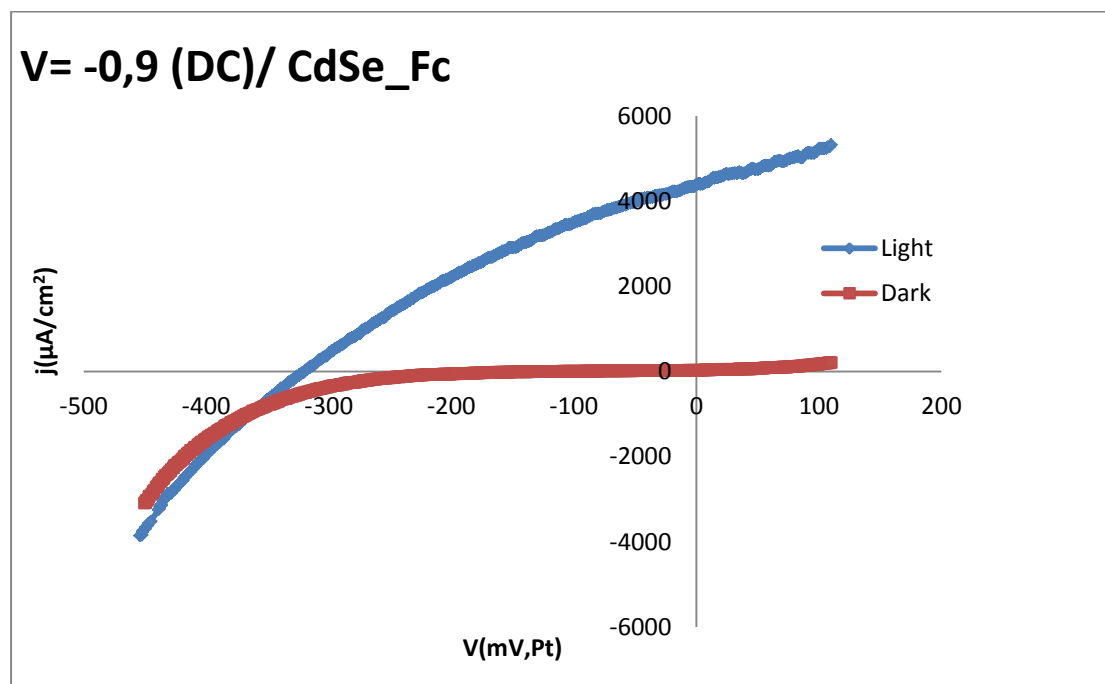
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.12 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2a (CdSe/Fc, DC, V=-0.9 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δηλώνουν ξανά την καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.13 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2a (CdSe/Fc, DC, $V=-0.9$ V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Πίνακας 6.9 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	$j(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta(\%)$
-319,63	4972,64	0,323	0,455

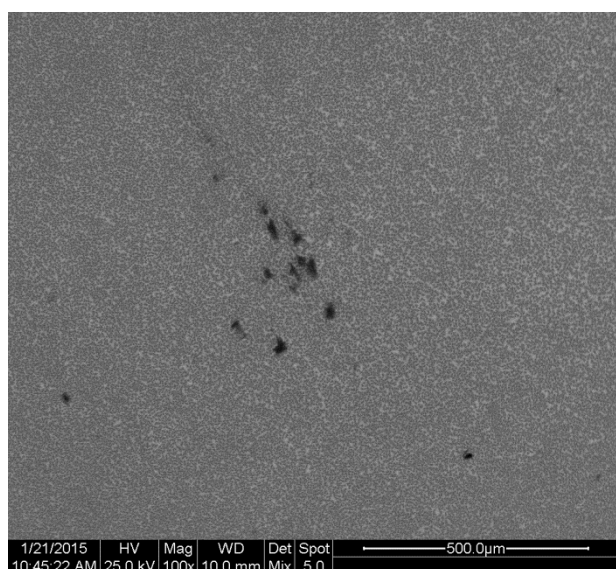
Από τον Πίνακα 6.9 φαίνεται η σχεδόν διπλάσια πυκνότητα ρεύματος συγκριτικά με τον αντίστοιχο ανόργανο ημιαγωγό που από όπου προκύπτει και η σαφώς βελτιωμένη απόδοση από 0,274% σε 0,455%.

Δείγμα 2b

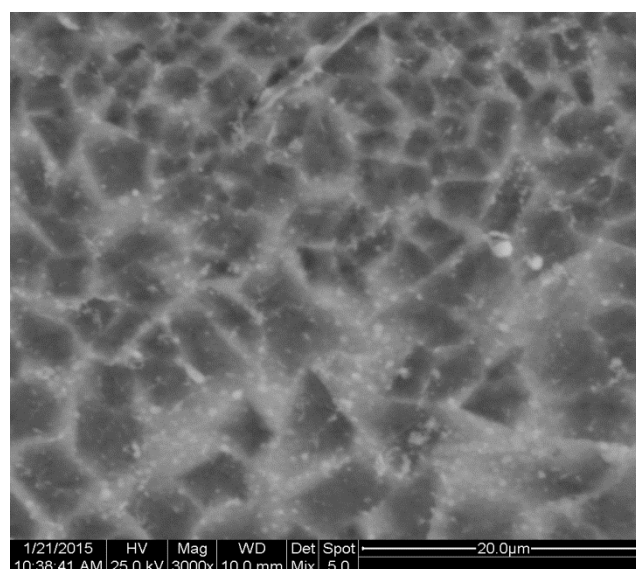
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30\text{min}$.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

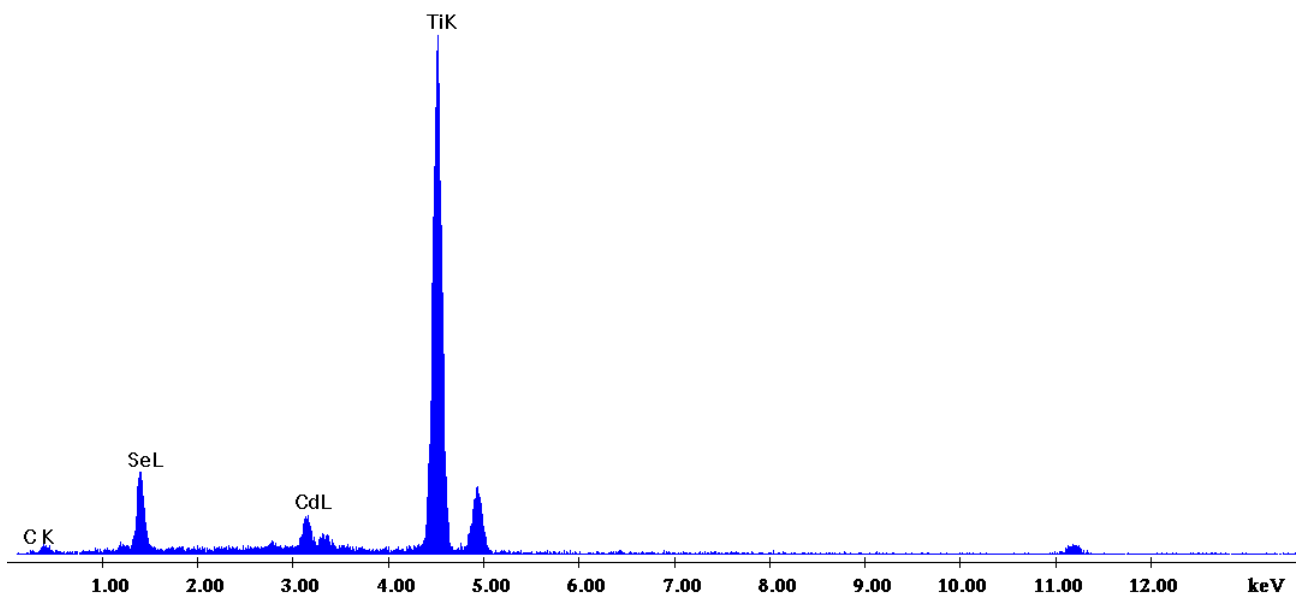
Στην μικρογραφία 6.9 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 6.10 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση. Η μορφολογία είναι αντίστοιχη με τη μορφολογία του δείγματος 2a, η οποία πιθανόν να οφείλεται στο υπόστρωμα, όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση EDAX, λόγω του μικρού πάχους αποθέματος.



Μικρογραφία 6.9 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.10 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



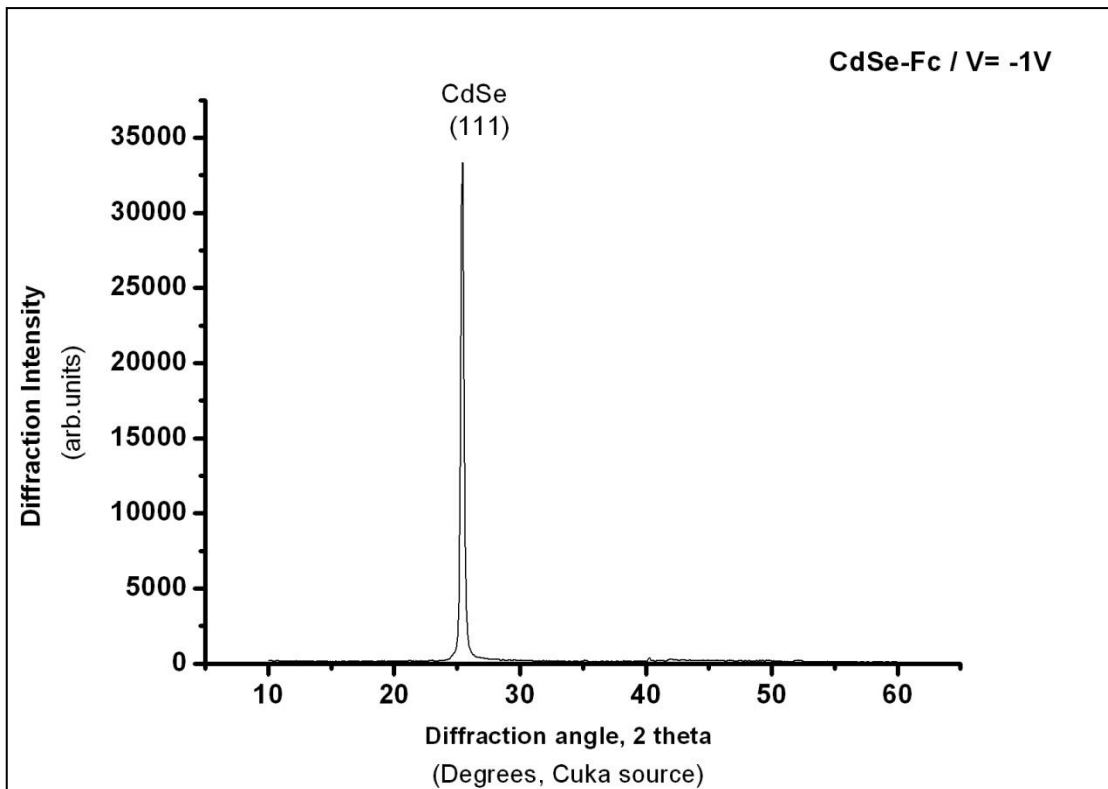
Διάγραμμα 6.14 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2b (CdSe/Fc, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}=30$ min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C(K)	2.23	8.10
Cd(L)	8.93	5.64
Ti(K)	68.58	72.35
Se(K)	20.26	13.91

Πίνακας 6.10 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει αναλογία Se:Cd περίπου 2.5. Ο C, όπως και στο προηγούμενο δείγμα, εμφανίζεται λόγω της παρουσίας του Fc στο λουτρό και ομοίως η παρουσία του υποστρώματος Ti υποδηλώνει το μικρότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο ανόργανο πάχος του ημιαγωγού.

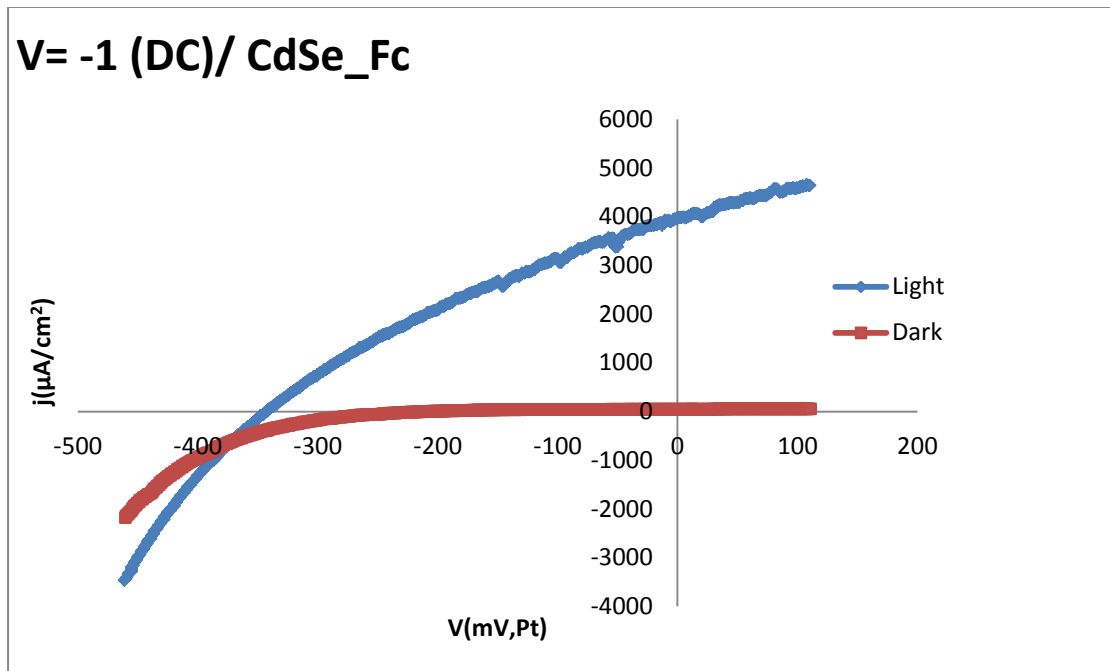
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.15 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2b (CdSe/Fc, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δηλώνουν ξανά την καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.16 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2b (CdSe/Fc, DC, $V=-1$ V, $t_{\text{απ}}=30$ min).

Πίνακας 6.11 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-342,30	3981,49	0,315	0,429

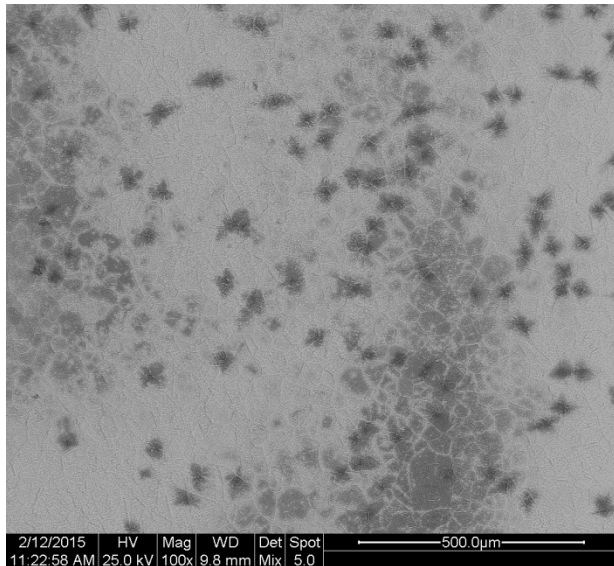
Όπως ακριβώς και στο δείγμα 2a, η πυκνότητα ρεύματος του ημιαγωγού είναι σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη του ανόργανου και η ομοίως η απόδοση σαφώς βελτιωμένη από 0,317% σε 0,429%.

Δείγμα 2c

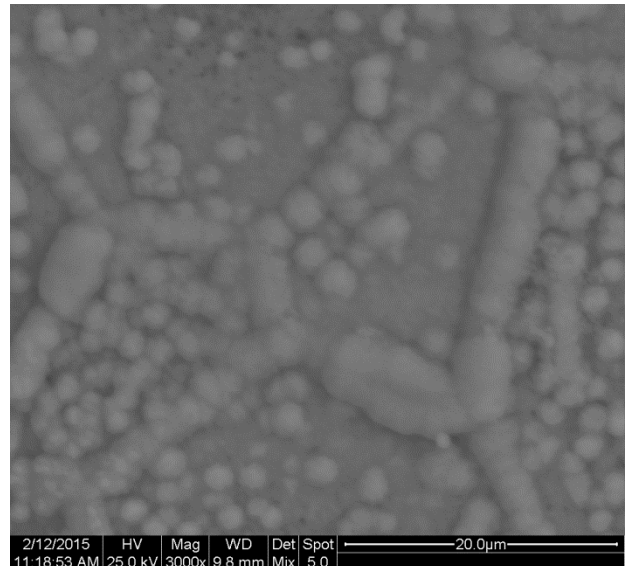
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V= -1,1$ V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t= 40$ min.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

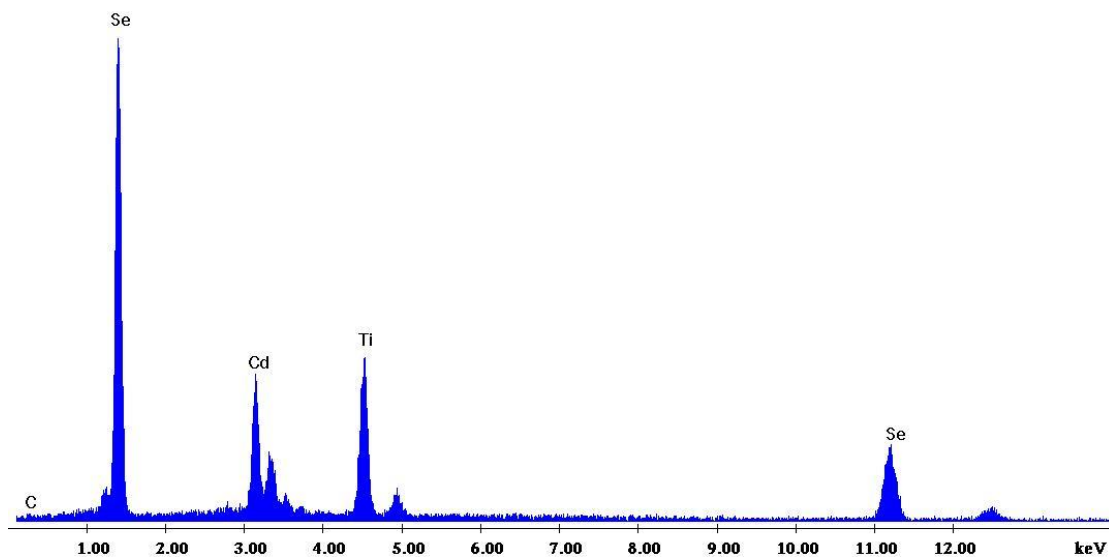
Στην μικρογραφία 6.11 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 6.12 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων κόκκων σφαιρικού σχήματος και ράβδων.



Μικρογραφία 6.11 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.12 : Συμπλέγματα κόκκων - ράβδων (μεγέθυνση x3000)



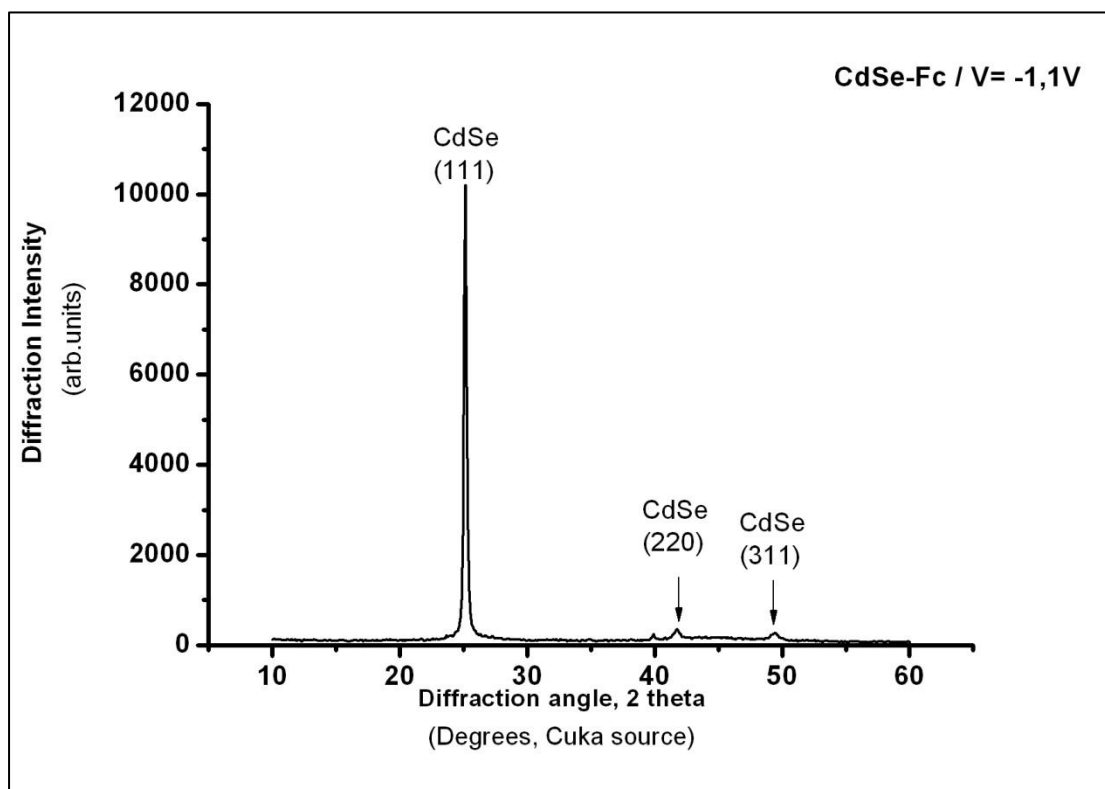
Διάγραμμα 6.17 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2c (CdSe/Fc, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}$ =40min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C (K)	1.71	9.92
Cd(L)	25.57	15.87
Ti(K)	17.42	25.36
Se(K)	55.30	48.85

Πίνακας 6:12 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του δείγματος σε Se είναι 2.2 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Cd. Ο C οφείλεται στην παρουσία του Fc και η εμφάνιση της κορυφής του υποστρώματος Ti δηλώνει μεν μικρότερο πάχος ημιαγωγού συγκριτικά με το αντίστοιχο ανόργανο, μεγαλύτερο δε σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς.

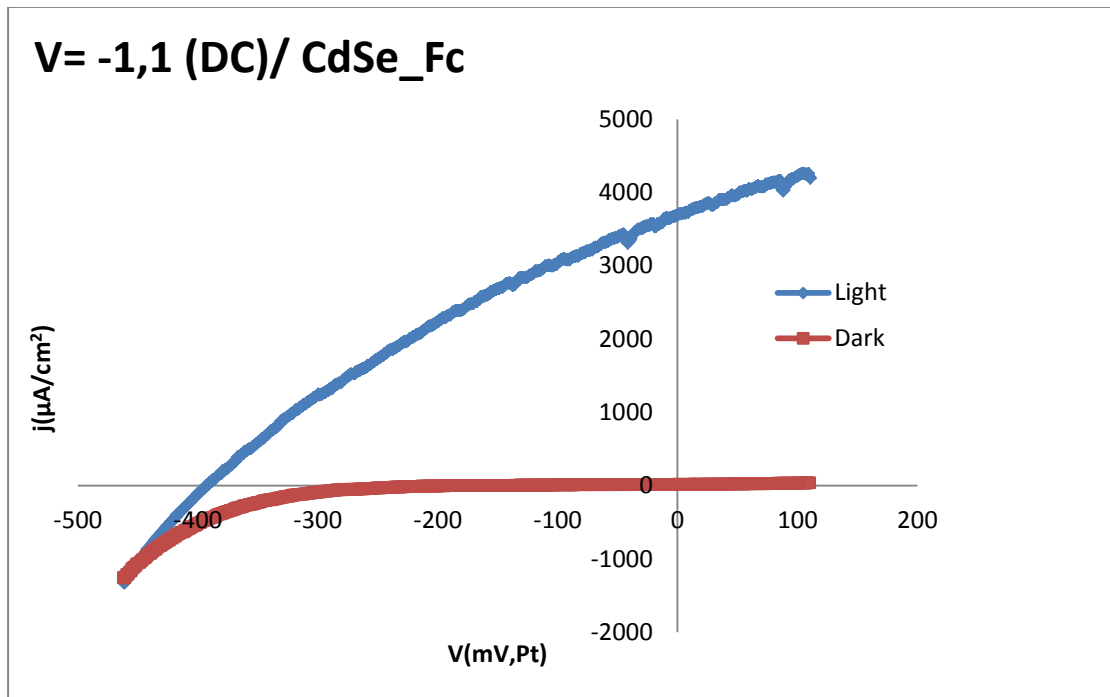
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.18 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2c (CdSe/Fc, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}=40\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή της κύριας κορυφής προσιδιάζει σε καλή κρυστάλλωση του δείγματος και η ένταση της είναι συγκριτικά χαμηλότερη σε σχέση με το αντίστοιχο ανόργανο δείγμα και τα υπόλοιπα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.19 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2c (CdSe/Fc, DC, $V=-1,1$ V, $t_{\text{απ}}=40\text{min}$).

Πίνακας 6:13 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-393,16	3698,98	0,310	0,451

Ομοίως με τα προηγούμενα δείγματα της σειράς προκύπτει αισθητά μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος και σαφής βελτίωση της απόδοσης από 0,296% σε 0,451%.

3^η Σειρά δειγμάτων – συναπόθεση με φερροκέναλδεΐδη (FcCHO)

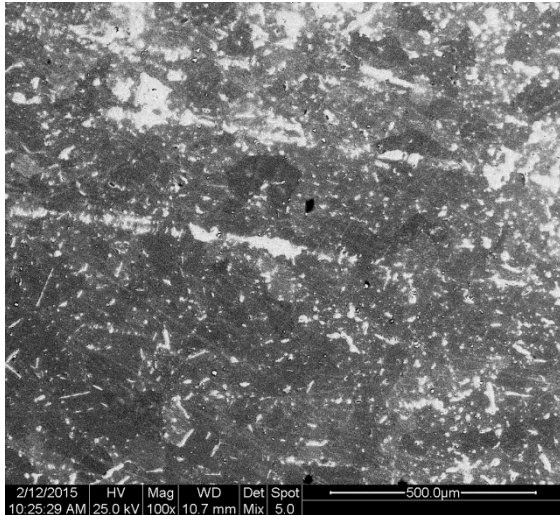
Το λουτρό απόθεσης της 3^{ης} σειράς δειγμάτων περιείχε διάλυμα CdSO_4 και H_2SeO_3 παρουσία FcCHO.

Δείγμα 3a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

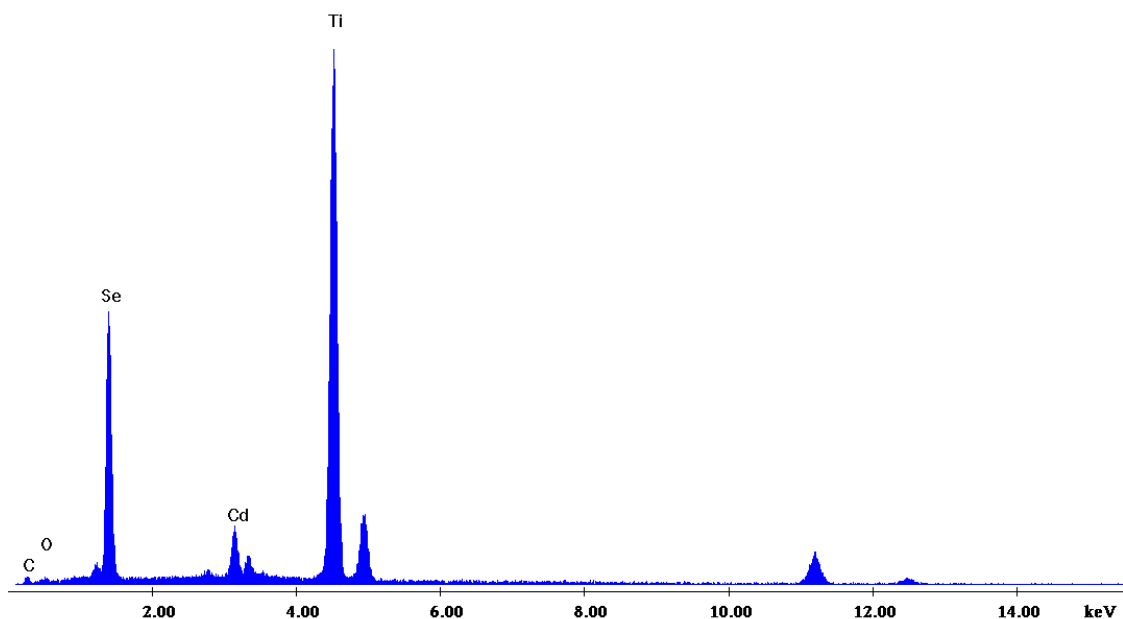
Στην μικρογραφία 6.13 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, ενώ στη μικρογραφία 6.14 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων κόκκων σφαιρικού σχήματος και ράβδων. Η μαύρες περιοχές αντιστοιχούν σε περιοχές με αισθητή την παρουσία άνθρακα.



Μικρογραφία 6.13 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.14 : Συμπλέγματα κόκκων - ράβδων (μεγέθυνση x1500)



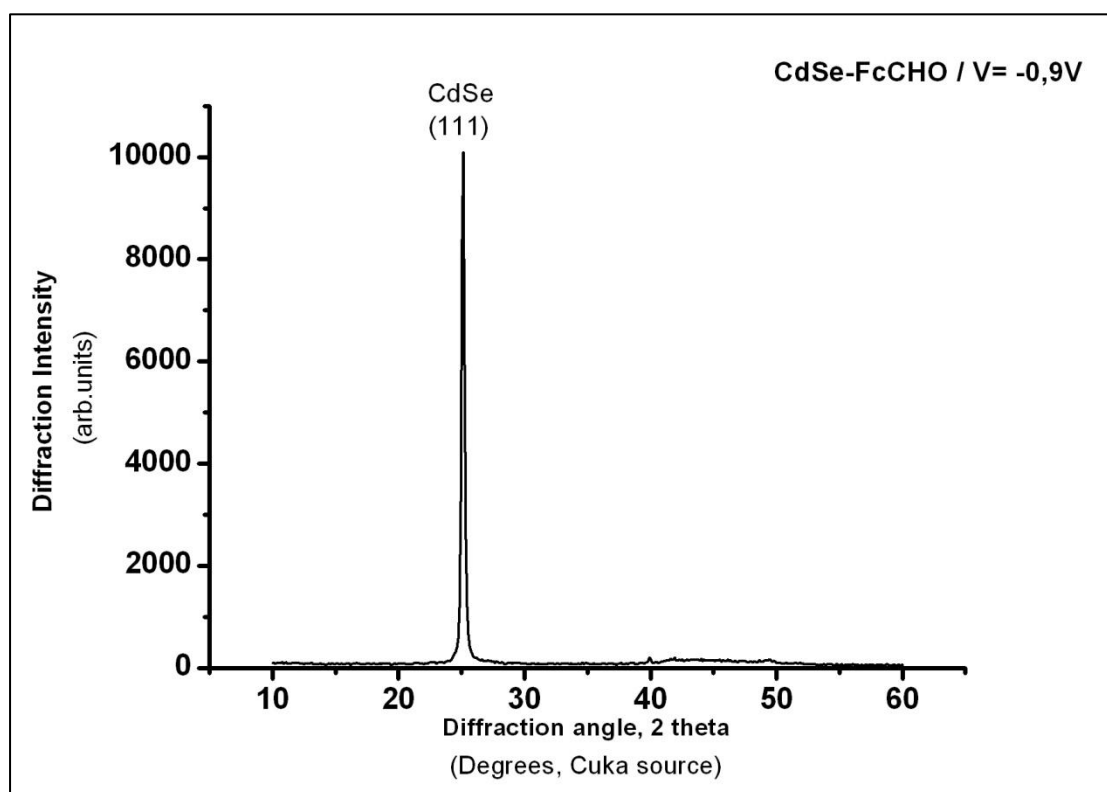
Διάγραμμα 6.20 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3a (CdSe/FcCHO, DC, V=-0.9 V, $t_{\text{απ}}$ =45min)

Στοιχείο	Wt%	At%
C (K)	2.91	12.35
O(K)	2.31	7.35
Cd(L)	36.63	23.63
Se(K)	8.45	3.83
Ti(K)	49.70	52.84

Πίνακας 6.14 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε Cd είναι 4.5 φορές μεγαλύτερη από του Se και αντίστοιχα η ατομική αναλογία 8. Ο C προκύπτει από την παρουσία της FcCHO. Επίσης η παρουσία της κορυφής του υποστρώματος Ti δείχνει ότι το πάχος του ημιαγωγού είναι μικρότερο από τους αντίστοιχους ανόργανους CdSe. Τέλος το O δικαιολογείται από το αρχικό άλας του λουτρού.

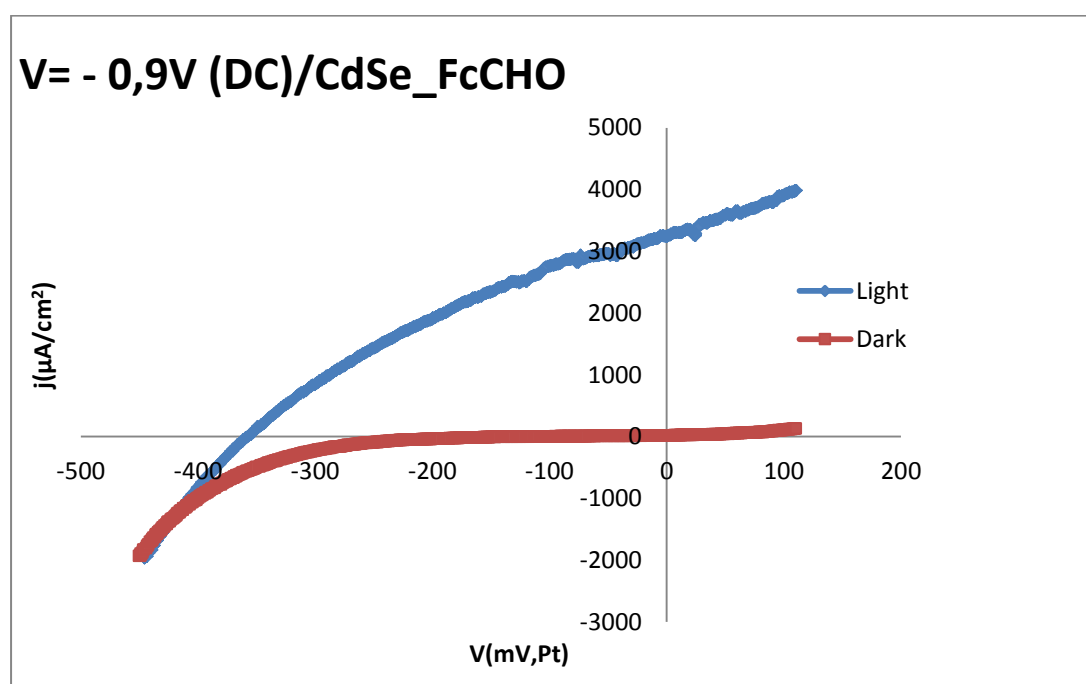
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.21 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3a (CdSe/FcCHO, DC, V=-0.9 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή της κύριας κορυφής προσιδιάζει σε καλή κρυστάλλωση του δείγματος και η ένταση της είναι συγκριτικά χαμηλότερη σε σχέση με το αντίστοιχο ανόργανο δείγμα.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.22 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3a (CdSe/FcCHO, DC, $V=-0.9$ V, $t_{\text{απ}}=45$ min).

Πίνακας 6.15 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-357,77	3252,23	0,331	0,385

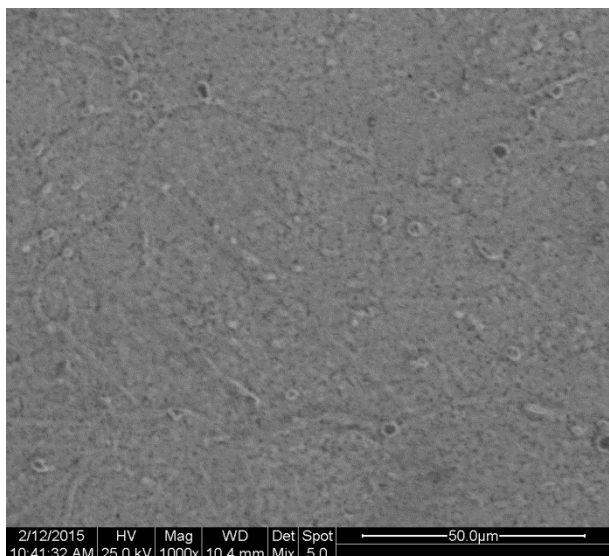
Από τον Πίνακα 6.15 η σαφώς βελτιωμένη απόδοση σε σχέση με τον αντίστοιχο ανόργανο ημιαγωγό από 0,274% σε 0,385%.

Δείγμα 3b

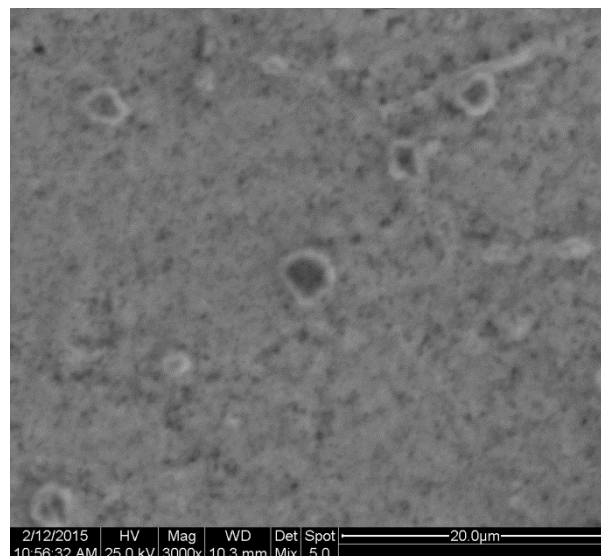
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V= -1$ V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t= 30$ min.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

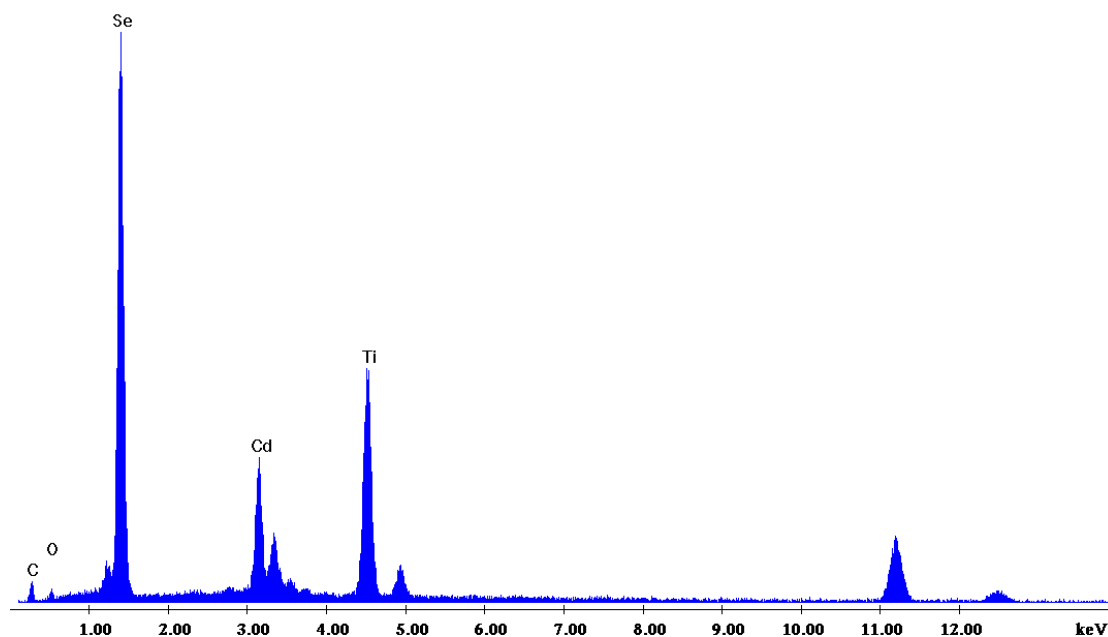
Στην μικρογραφία 6.15 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στη μικρογραφία 6.16 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση.



Μικρογραφία 6.15 : Αντιπροσωπευτική περιοχή δοκιμίου (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.16 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



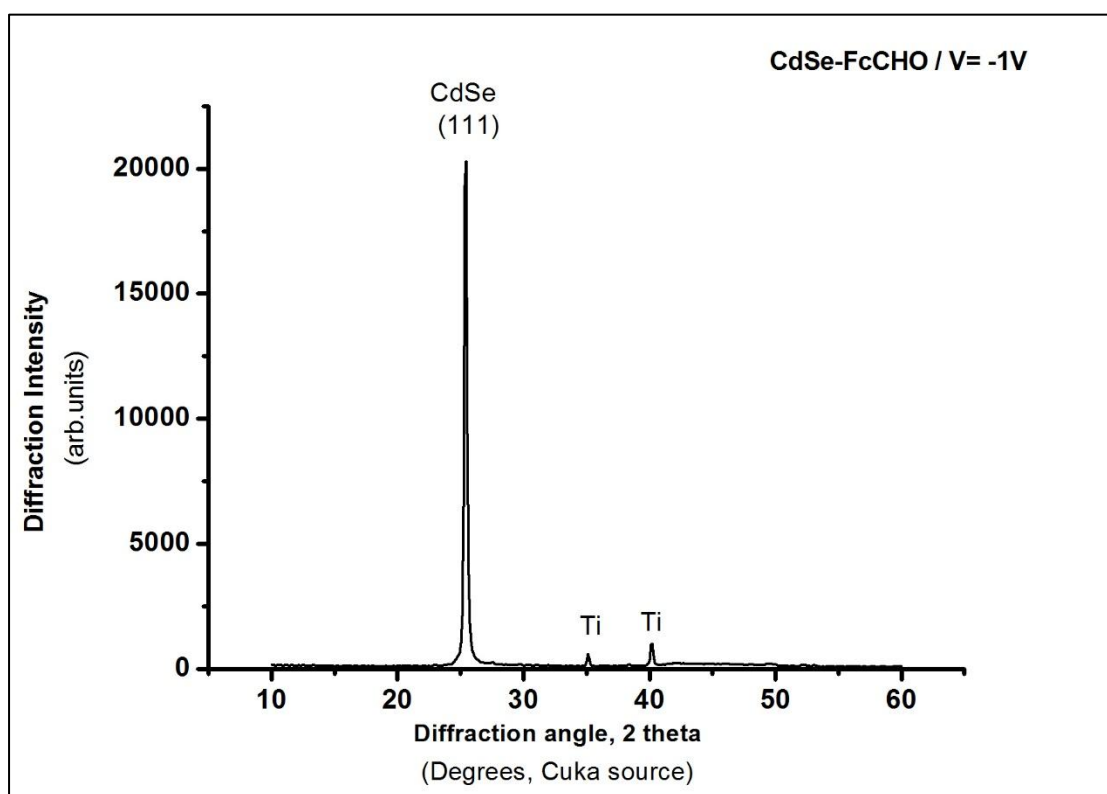
Διάγραμμα 6.23 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3b (CdSe/FcCHO, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}$ =30 min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	7.18	30.68
O	1.78	5.71
Se	53.66	34.92
Cd	18.53	8.47
Ti	18.85	20.22

Πίνακας 6.16 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε Cd είναι 3 φορές μεγαλύτερη από του Se και αντίστοιχα η ατομική αναλογία 4. Ο C προκύπτει και εδώ από την παρουσία της FcCHO, και παρουσιάζει μεγάλη ατομική αναλογία. Ομοίως η παρουσία της κορυφής του υποστρώματος Ti δείχνει ότι το πάχος του ημιαγωγού είναι μικρότερο από τους αντίστοιχους ανόργανους CdSe και το O δικαιολογείται από το αρχικό άλας του λουτρού.

➤ Διάγραμμα XRD

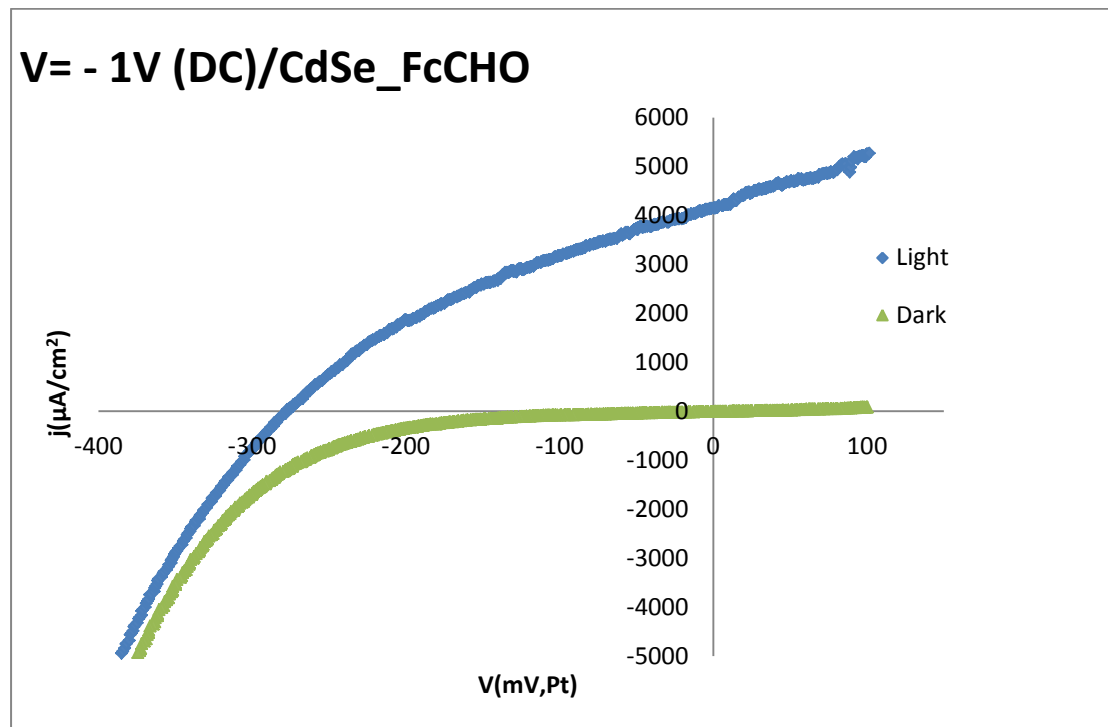


Διάγραμμα 6.24 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3b (CdSe/FcCHO, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της

κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δείχνει την καλή κρυστάλλωση του δείγματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.25 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3b (CdSe/FcCHO, DC, $V=-1$ V, $t_{\text{απτ}}=30$ min).

Πίνακας 6.17 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-277,65	4151,95	0,340	0,392

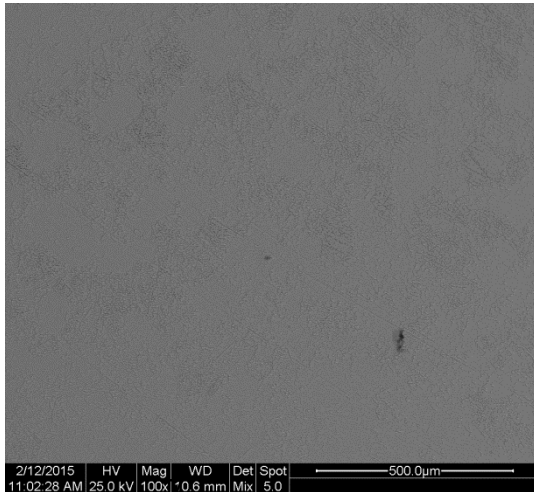
Από τον Πίνακα 6.17 η βελτιωμένη απόδοση σε σχέση με τον αντίστοιχο ανόργανο ημιαγωγό από 0,317% σε 0,392%.

Δείγμα 3c

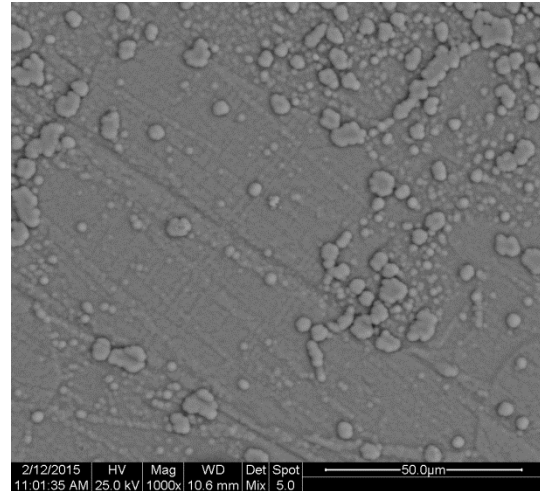
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V= -1,1\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t= 30\text{min}$.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

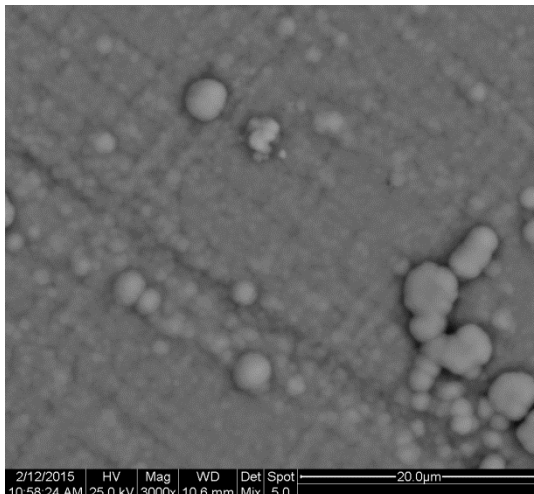
Στην μικρογραφία 6.17 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και στις μικρογραφίες 6.18 και 6.19 φαίνεται η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση (x1000 και x3000 αντίστοιχα) και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων κόκκων σφαιρικού σχήματος και ράβδων.



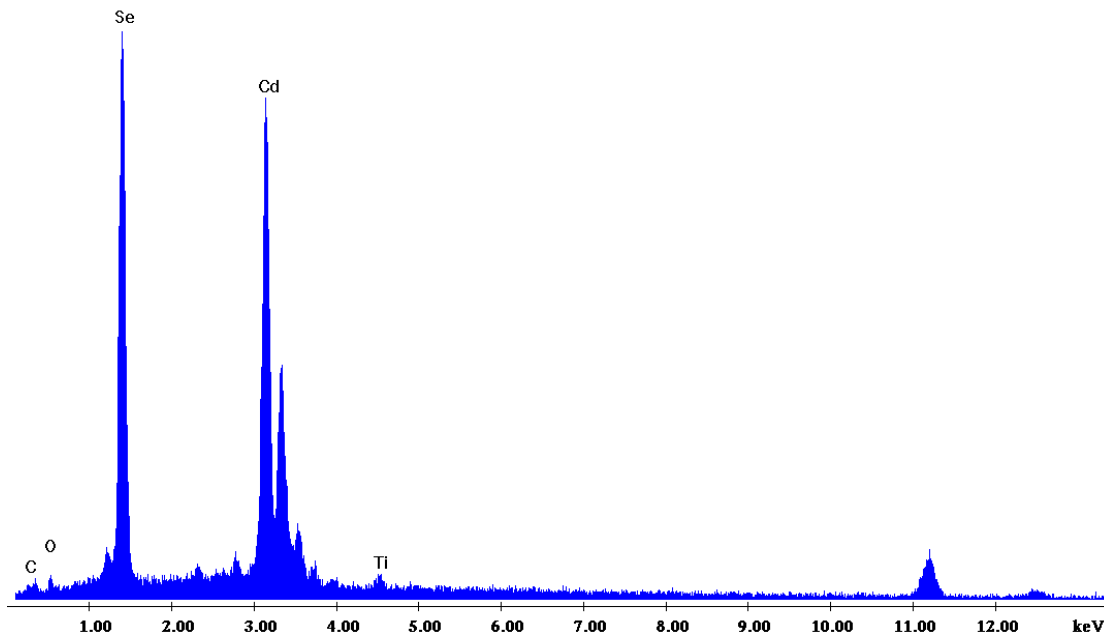
Μικρογραφία 6.1 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.18 : Συμπλέγματα κόκκων – ράβδων (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.19 : Συμπλέγματα κόκκων – ράβδων (μεγέθυνση x3000)



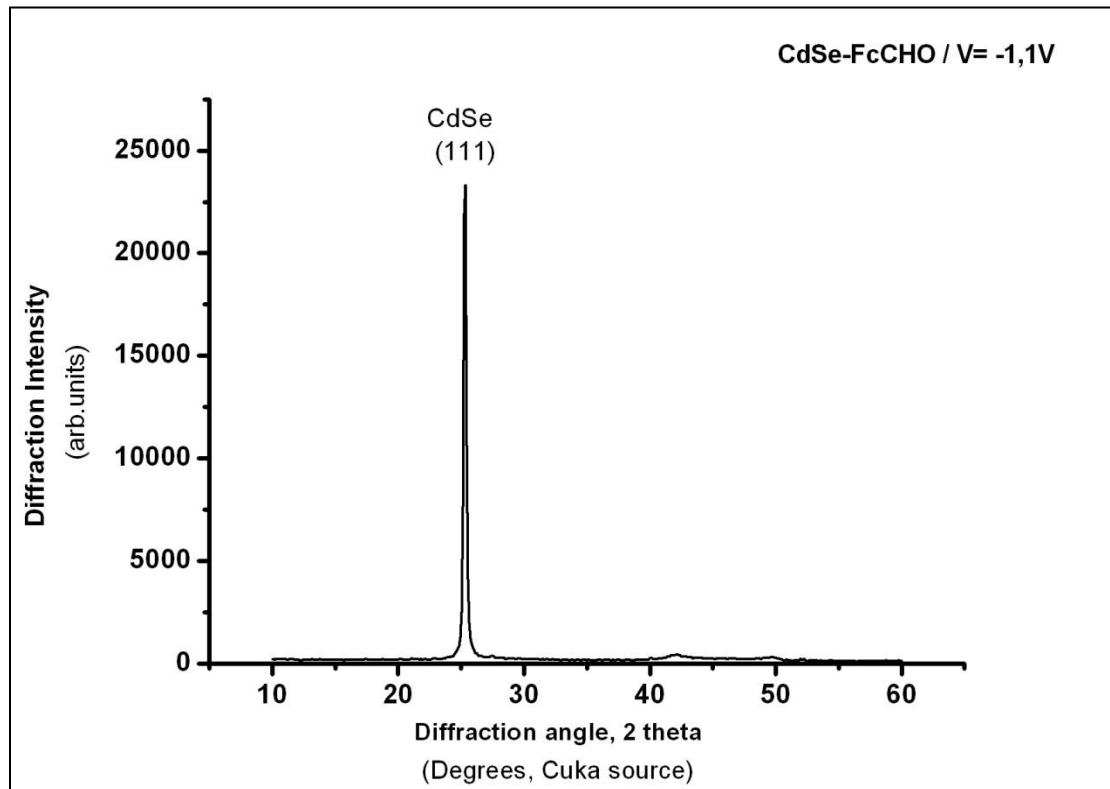
Διάγραμμα 6.26 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3c (CdSe/FcCHO, DC, $V=-1,1$ V, $t_{\text{απ}}=30$ min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C(K)	1.26	8.28
O(K)	2.01	9.93
Se(K)	41.89	42.01
Cd(L)	53.66	37.81
Ti(K)	1.18	1.97

Πίνακας 6.18 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε Cd είναι περίπου ίση με αυτή Se και αντίστοιχα η ατομική του αναλογία. Ο Σπροκύπτει και εδώ από την παρουσία της FcCHO. Η παρουσία της κορυφής του υποστρώματος Ti σε πολύ μικρή όμως περιεκτικότητα δείχνει ότι το πάχος του ημιαγωγού είναι μικρότερο από τους αντίστοιχους ανόργανους CdSe αλλά σαφώς μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα της σειράς. Τέλος το O δικαιολογείται από το αρχικό άλας του λουτρού.

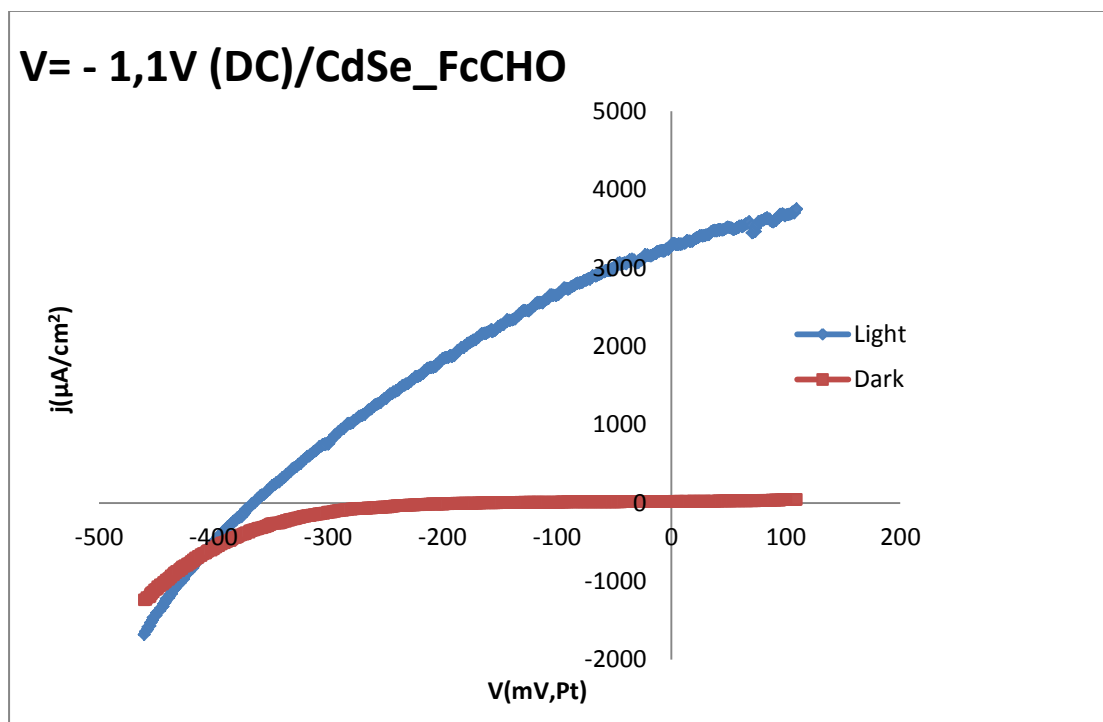
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.27 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3c (CdSe/FcCHO, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται πάλι η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δείχνει την καλή κρυστάλλωση του δείγματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.28 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3c(CdSe/FcCHO, DC, $V=-1,1$ V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Πίνακας 6.19 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-364,05	3307,12	0,305	0,368

Από τον Πίνακα 6.19 η βελτιωμένη απόδοση σε σχέση με τον αντίστοιχο ανόργανο ημιαγωγό από 0,296% σε 0,368%.

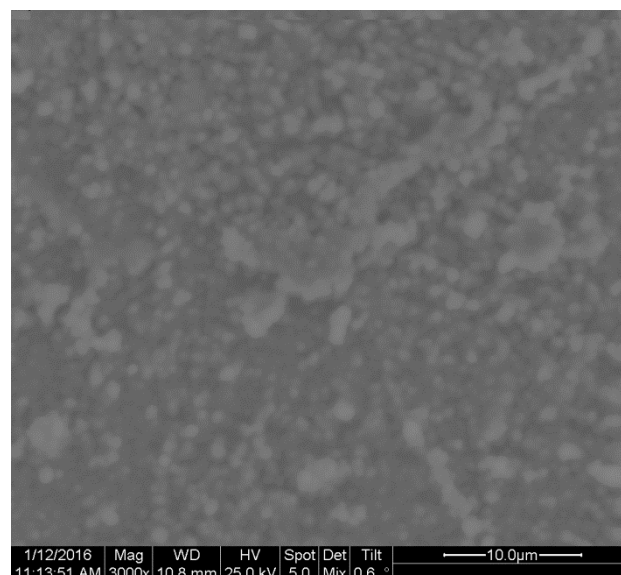
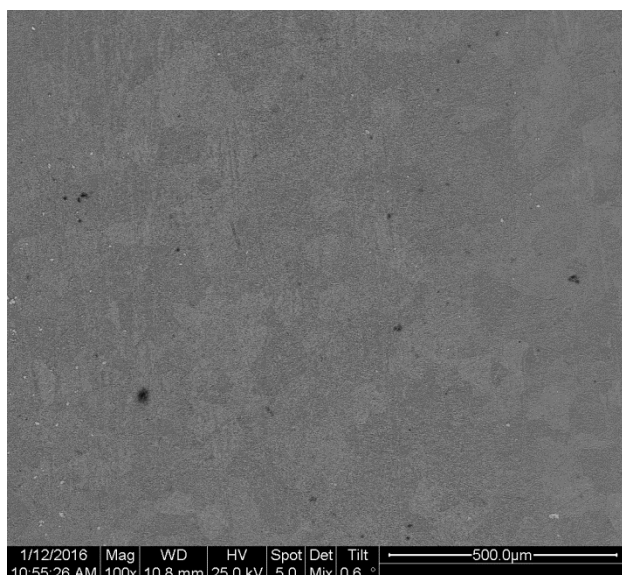
4^η Σειρά δειγμάτων – απόθεση με οργανικό πρόσθετο Οξαλικό νάτριο

Το λουτρό απόθεσης της 4^{ης} σειράς δειγμάτων περιείχε διάλυμα CdSO₄ 0,2M και H₂SeO₃ συγκέντρωσης 2mM παρουσία οργανικού προσθέτου οξαλικού νατρίου (disodium oxalate), επίσης συγκέντρωσης 2mM.

Δείγμα 4a

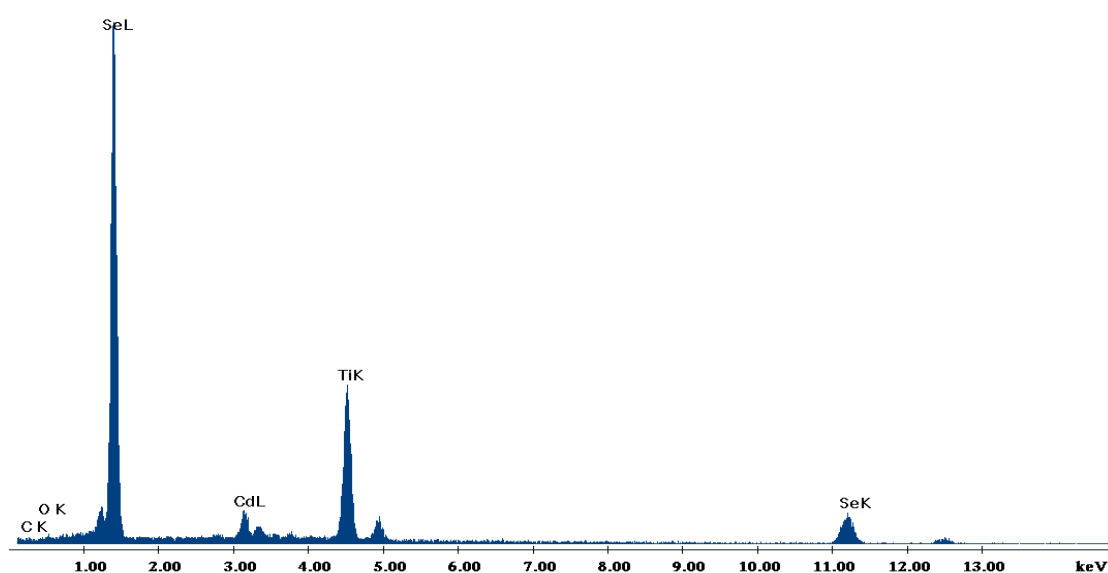
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45min$.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.20 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

Μικρογραφία 6.21 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



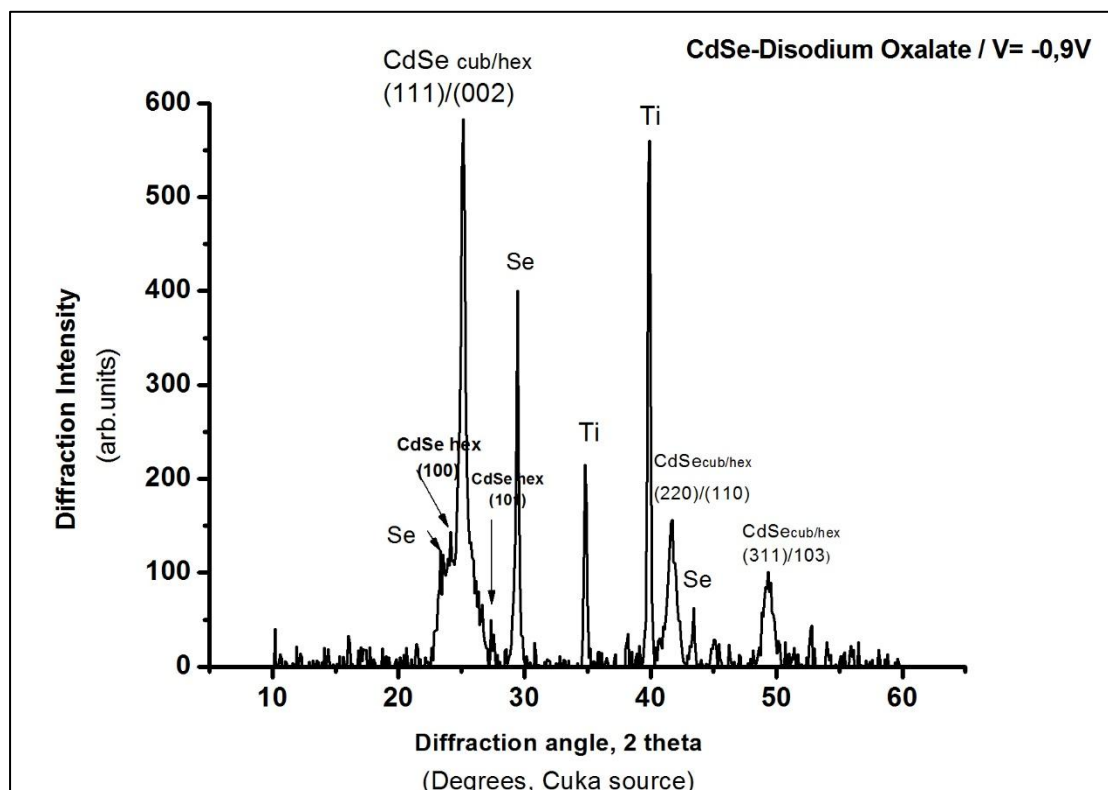
Διάγραμμα 6.29 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4a (CdSe/disodium oxalate, DC, $V = -0.9 V$, $t_{\text{απ}} = 45min$).

Στοιχείο	Wt%	At%
C (K)	1,40	7,22
O(K)	1,35	5,23
Cd(L)	8,14	4,50
Se(K)	73,72	50,12
Ti(K)	25,39	32,93

Πίνακας 6.20 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στις μικρογραφίες SEM παρατηρείται σχετική ομοιομορφία των κόκκων στην επιφάνεια του δείγματος. Από την ανάλυση EDAX, προκύπτει πολύ μεγαλύτερη αναλογία Se συγκριτικά με το Cd, υποδεικνύοντας την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Επίσης, στο διάγραμμα εμφανίζονται οι κορυφές Ti (υπόστρωμα), γεγονός που υποδηλώνει το σχετικό μικρό πάχος του αποθέματος. Τέλος, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο οξαλικό άλας που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης.

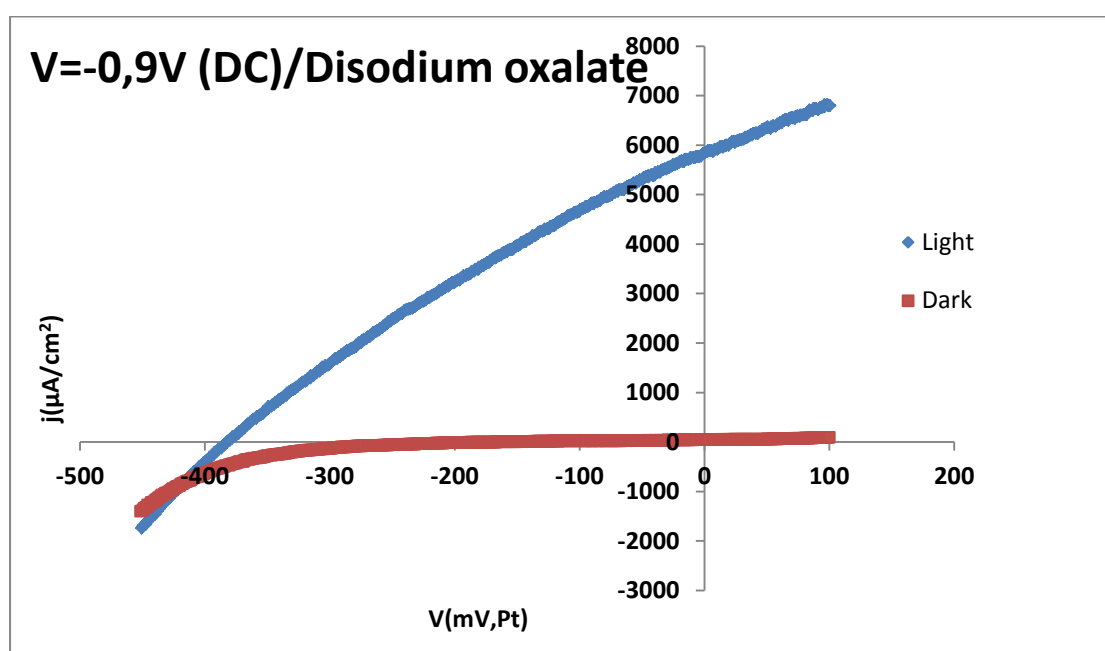
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.30 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4a (CdSe/disodium oxalate, DC, V=-0.9 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Στο διάγραμμα XRD φαίνεται η ελάττωση της έντασης της [111] κύριας κορυφής του κυβικού συστήματος ότι συνοδεύεται από την εμφάνιση της [100] κύριας κορυφής του εξαγωνικού συστήματος, που διακρίνεται περίπου στις $24^\circ(2\theta)$, όπως και των άλλων χαρακτηριστικών κορυφών της εξαγωνικής δομής, οι οποίες σημειώνονται επάνω στο διάγραμμα 6.30. Ταυτόχρονα επιβεβαιώνεται η ύπαρξη κορυφών ελεύθερου Se και του υποστρώματος (Ti), όπως ήδη πιθανολογήθηκε από την EDAX ανάλυση.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.31 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4a (CdSe/disodium oxalate, DC, $V=-0.9$ V, $t_{\text{απ}}=45$ min).

Πίνακας 6.21 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-382,59	5852,21	0,291	0,651

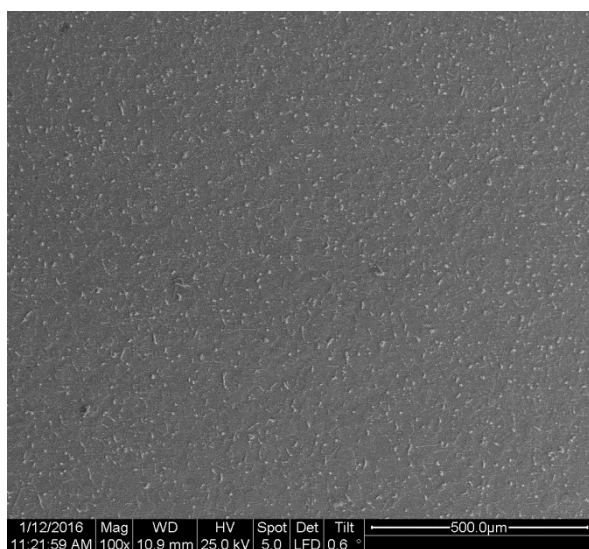
Από τον υπολογισμό των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων, προκύπτει η σαφής αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης (πάνω από τη διπλάσια απόδοση του αντίστοιχου δοκιμίου καθαρού CdSe, βλ. Δείγμα 1α). Όπως έχει ήδη αναφερθεί βιβλιογραφικά, η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe, ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης παρουσιάζεται συγκριτικά χειρότερη από το αντίστοιχο απόθεμα καθαρού CdSe, παίζει σημαντικό ρόλο στη

βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς, θέτοντας έτσι σε αμφισβήτηση τη σχέση κρυσταλλικότητας και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης.

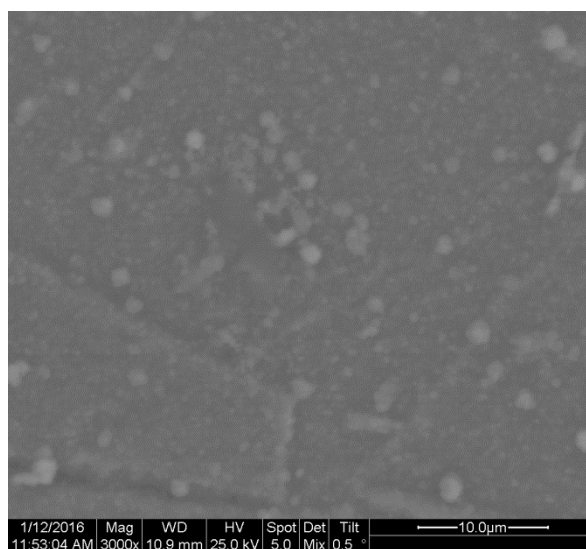
Δείγμα 4b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30\text{min}$.

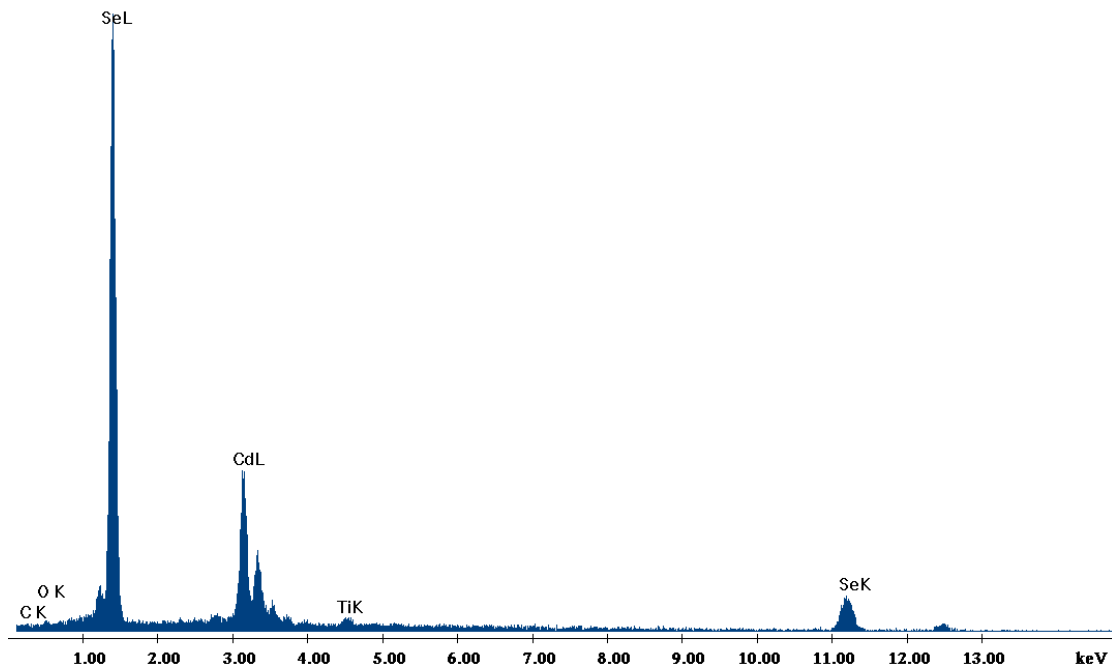
- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



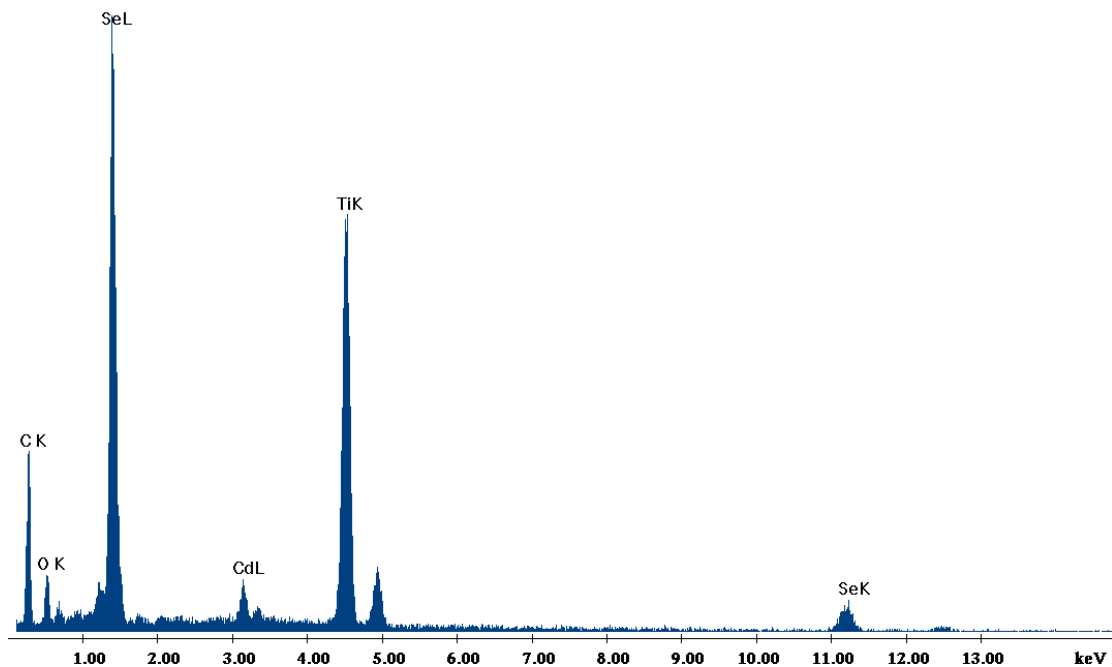
Μικρογραφία 6.22 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.23 : Συμπλέγματα κόκκων – ράβδων (μεγέθυνση x3000)



Διάγραμμα 6.32 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4b(CdSe/disodium oxalate, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}$ =30 min).



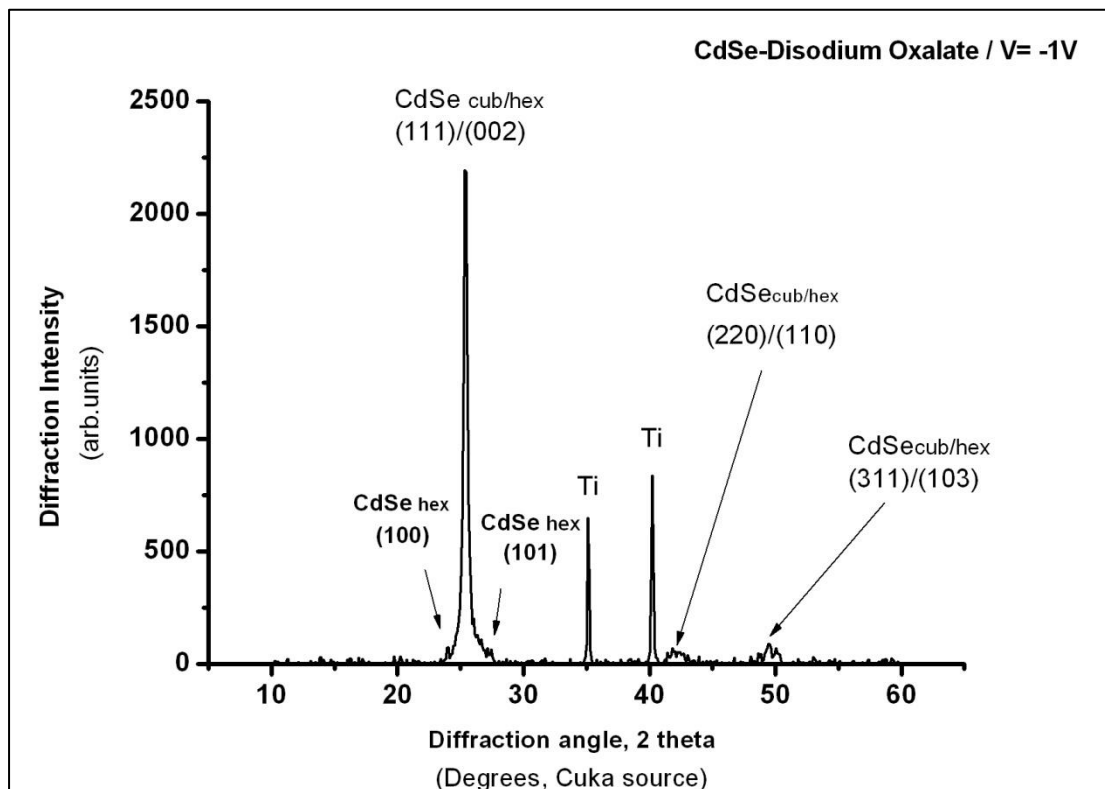
Διάγραμμα 6.33: Σημειακή ανάλυση EDAX στις μαύρες περιοχές του δείγματος 4b(CdSe/disodium oxalate, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}$ =30 min).

Πίνακας 6.22 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt% επιφάνεια	At% επιφάνεια	Wt% Σημειακή Ανάλυση	At% Σημειακή Ανάλυση
C (K)	0,38	2,63	26,81	57,90
O(K)	0,46	2,41	9,23	14,96
Cd (L)	36,42	27,26	4,41	1,02
Se(K)	61,53	65,56	28,84	9,48
Ti(K)	1,22	2,14	30,72	16,64

Από την ανάλυση EDAX συνολικά στην επιφάνεια του δείγματος επιβεβαιώνεται η συνύπαρξη των στοιχείων του Cd και του Se, με τα στοιχεία του C και του O, που οφείλονται στα μόρια του οξαλικού άλατος που περιέχονταν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Υποδηλώνεται, έτσι, η συναπόθεση των οργανικών ιόντων με τον ανόργανο ημιαγωγό, πιθανόν αποτέλεσμα ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdSe. Η ύπαρξη των οργανικών στοιχείων επιβεβαιώνεται ακόμα περισσότερο από τη σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDAX στις σκουρόχρωμες περιοχές του δείγματος, όπου φαίνεται καθαρά η ύπαρξη C και O σε αυξημένα ποσοστά τόσο της κατά βάρος περιεκτικότητας όσο και της ατομικής αναλογίας. Η εμφάνιση του Ti δηλώνει το σχετικά μικρότερο πάχος αποθέματος.

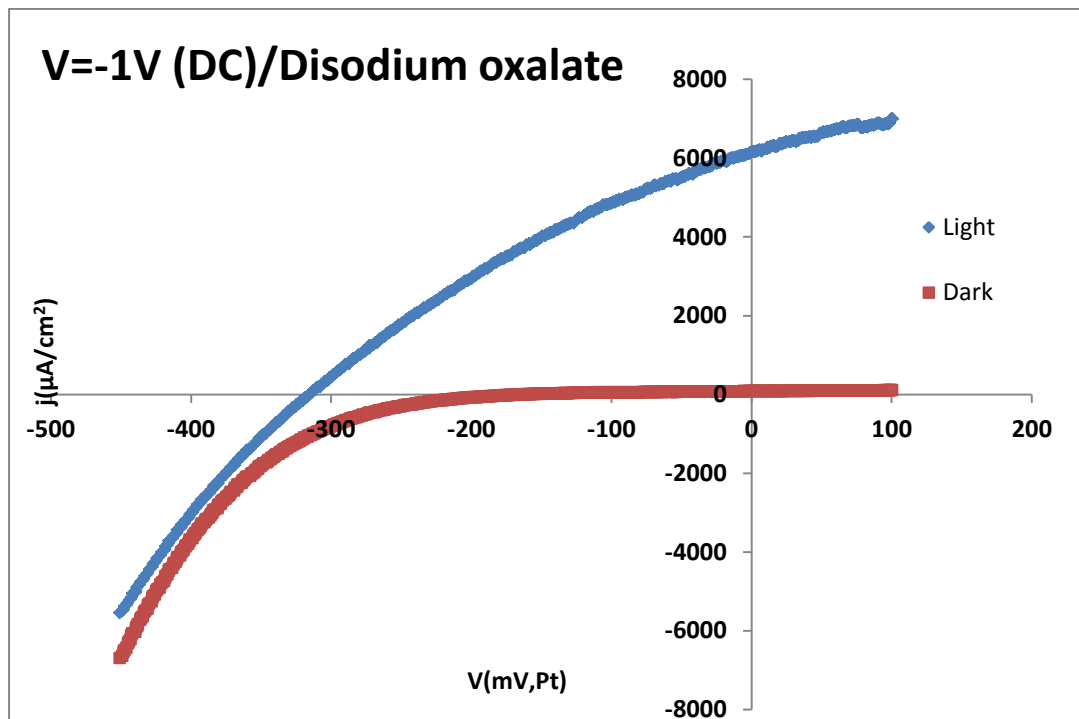
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.34 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4b (CdSe/disodium oxalate, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Στο διάγραμμα XRD, φαίνεται πάλι η τάση κρυστάλλωσης στο εξαγωνικό σύστημα, όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο απόθεμα. Η μορφή και η ένταση της [111] κορυφής του κυβικού συστήματος, δηλώνουν καλύτερη κρυστάλλωση συγκριτικά με εκείνο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0,9V (δείγμα 4a). Η ένταση των κορυφών Ti (υπόστρωμα), που παρατηρούνται και στην ανάλυση EDAX, δηλώνουν το μικρότερο πάχος υμενίου, ενώ απουσιάζει η κορυφή Se που παρατηρήθηκε στο δείγμα 4a.

- Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.35 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4b(CdSe/disodium oxalate, DC, $V=-1$ V, $t_{\text{απ}}=30$ min).

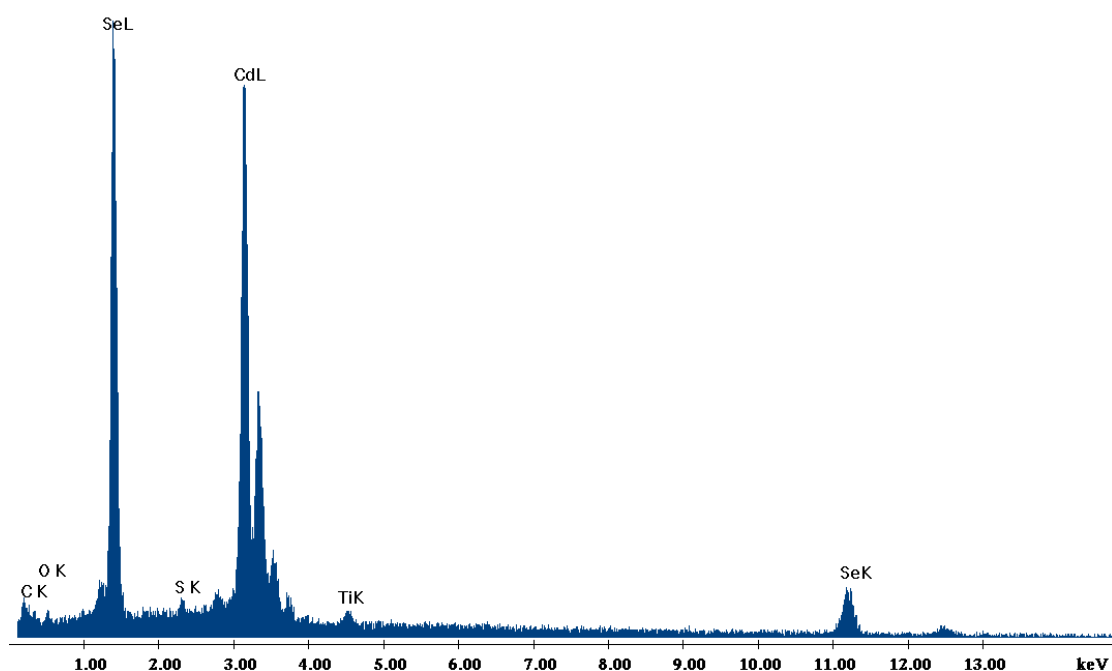
Πίνακας 6.23 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-315,64	6153,10	0,318	0,617

Παρατηρείται πάλι διπλασιασμός του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της φωτοηλεκτοχημικής απόδοσης του αποθέματος, όπως διαπιστώθηκε και για το δείγμα 4a της σειράς.

- Ανάλυση EDAX μετά το PEC

Ενδεικτικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ανάλυσης EDAX, στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του οξαλικού άλατος, μετά από την αξιολόγηση τους στο φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC).



Διάγραμμα 6.36: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4b μετά τις μετρήσεις PEC(CdSe/ disodium oxalate , DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}$ =30 min).

Στοιχείο	Wt%	At%
C (K)	1,78	11,46
O(K)	1,82	8,81
Cd(L)	56,31	38,83
Se(K)	38,35	37,65
Ti(K)	1,20	1,94
S(K)	0,54	1,31

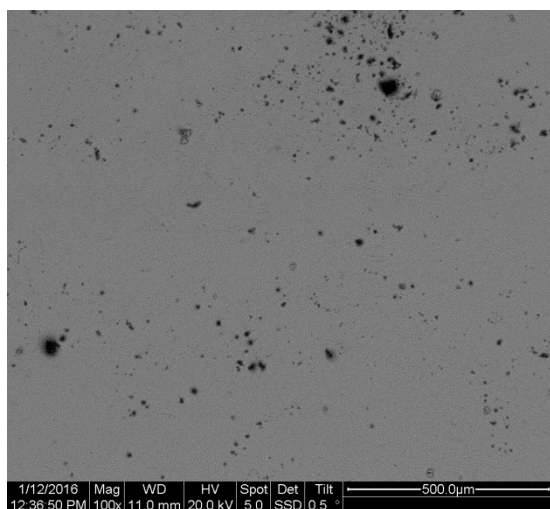
Πίνακας 6.24 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Από τις μετρήσεις φαίνεται ότι τα χημικά είδη που προέρχονται από το οργανικό πρόσθετο ενσωματώνονται όχι μόνο επιφανειακά αλλά συνολικά στη μάζα του λεπτού υμενίου. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 6.36, οι κορυφές C και O εξακολουθούν να υπάρχουν σε αξιόλογα ποσοστά, και μετά από την επιφανειακή φθορά και διάβρωση που προκαλείται από την επαφή του υμενίου με το διαβρωτικό διάλυμα παλυθειανιόντων (SPS) κατά τη διάρκεια των μετρήσεων PEC.

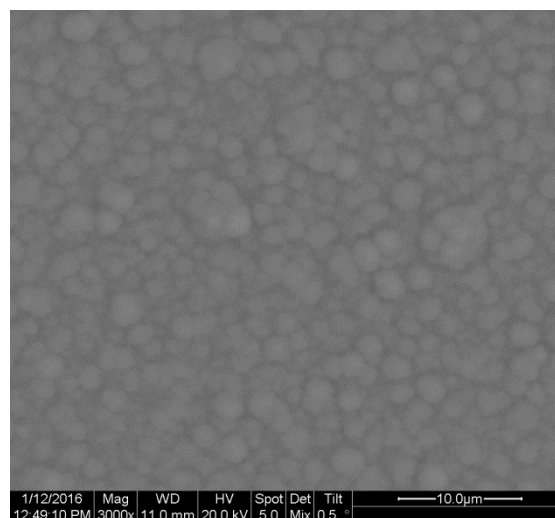
Δείγμα 4c

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1,1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30min$.

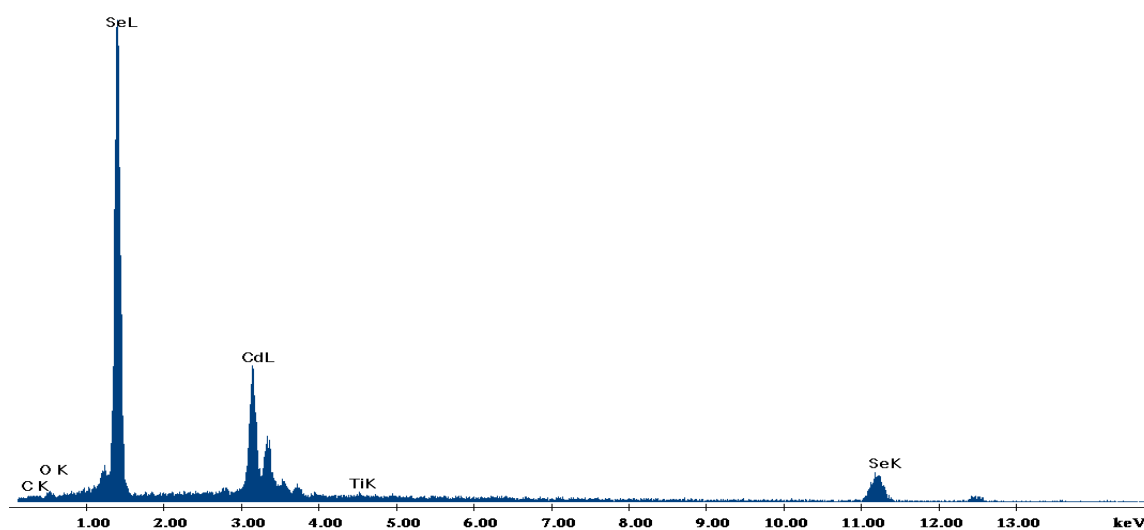
- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.24 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.25 : Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση x3000)



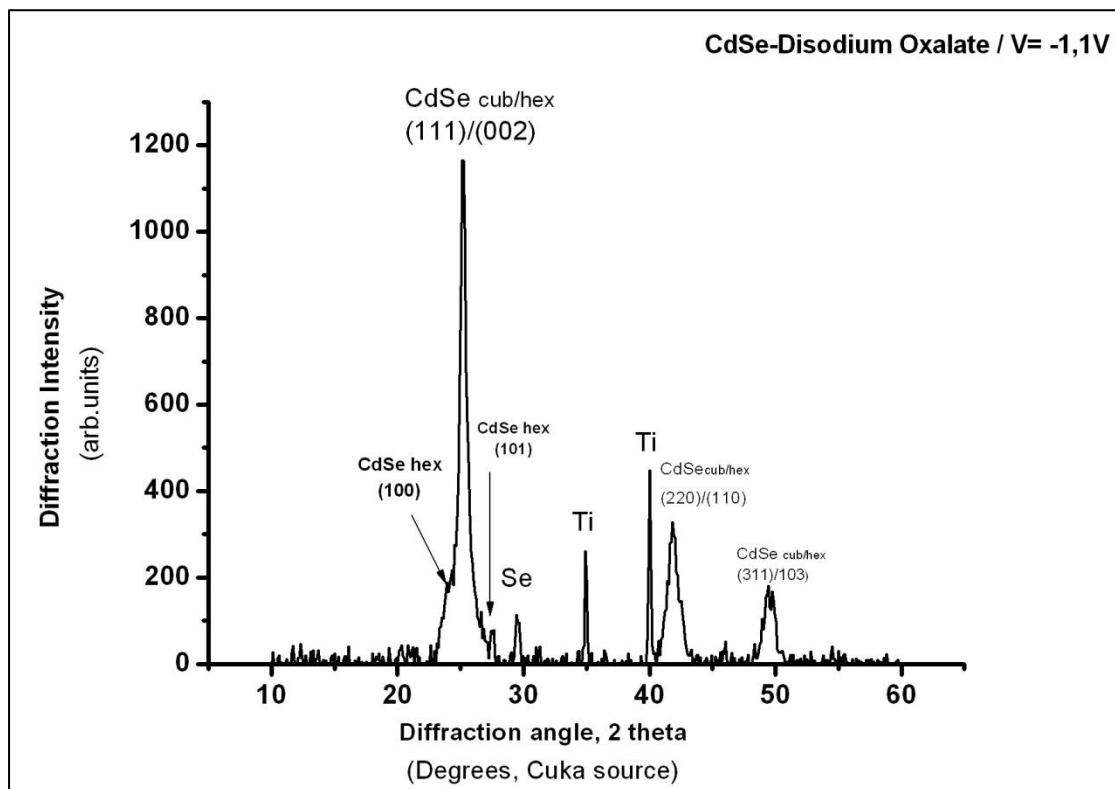
Διάγραμμα 6.37 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4c (CdSe, DC, $V = -1,1V$, $t_{\text{απ}} = 30min$).

Στοιχείο	Wt%	At%
C (K)	1,36	8,44
O(K)	2,19	10,17
Cd(L)	34,95	23,12
Se(K)	60,90	57,34
Ti(K)	0,60	0,93

Πίνακας 6.25 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στις μικρογραφίες SEM και στην ανάλυση EDAX παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά με τα δύο προηγούμενα δείγματα τις σειρές. Επίσης, στο διάγραμμα εμφανίζονται μικρότερες κορυφές Ti (υπόστρωμα), γεγονός που υποδηλώνει την απόθεση υμενίου μεγαλύτερου σχετικά πάχους. Τέλος, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο οξαλικό άλας που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης.

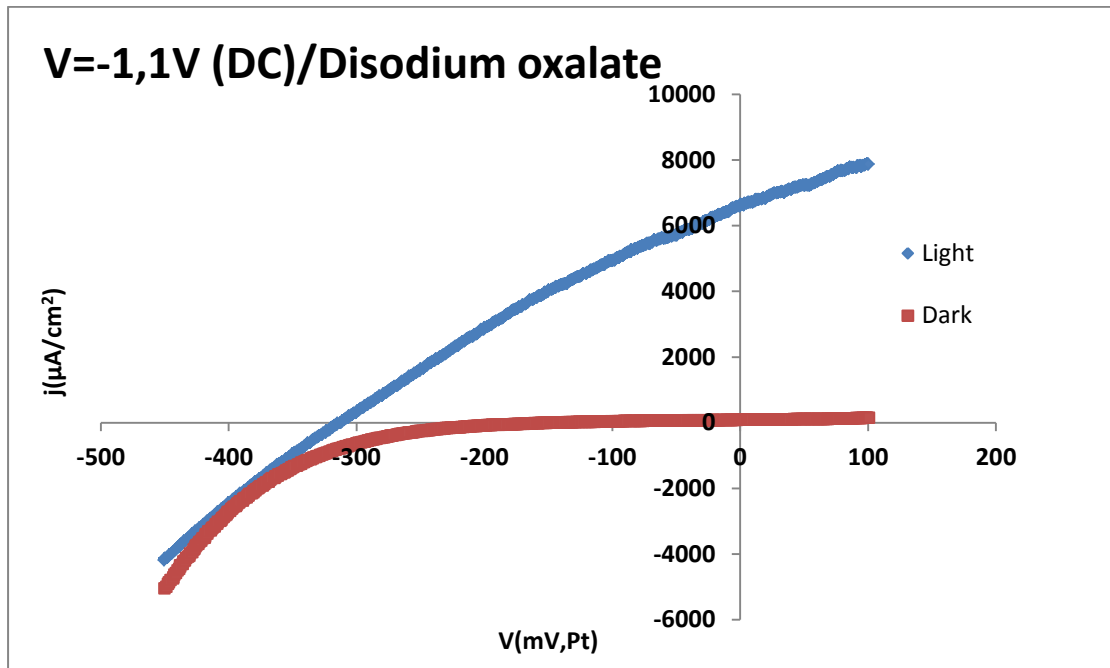
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.38 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4c (CdSe/ disodium oxalate, DC, V=-1,1 V, $t_{απ}$ =30min).

Στο διάγραμμα XRD, επιβεβαιώνεται η τάση κρυστάλλωσης στο εξαγωνικό σύστημα, όπως παρατηρήθηκε και στα άλλα αποθέματα της 4^{ης} σειράς πειραμάτων.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.39 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4c(CdSe/ disodium oxalate, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{opt}}=30\text{min}$).

Πίνακας 6.26 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-312,88	6588,20	0,296	0,610

Μετά τις μετρήσεις PEC, επιβεβαιώνεται πάλι ο διπλασιασμός της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης και τα συμπεράσματα που προέκυψαν και για τα άλλα αποθέματα της 4^{ης} σειράς πειραμάτων (δείγμα 4a και 4b).

6.3 Παρασκευή ημιαγωγών CdTe

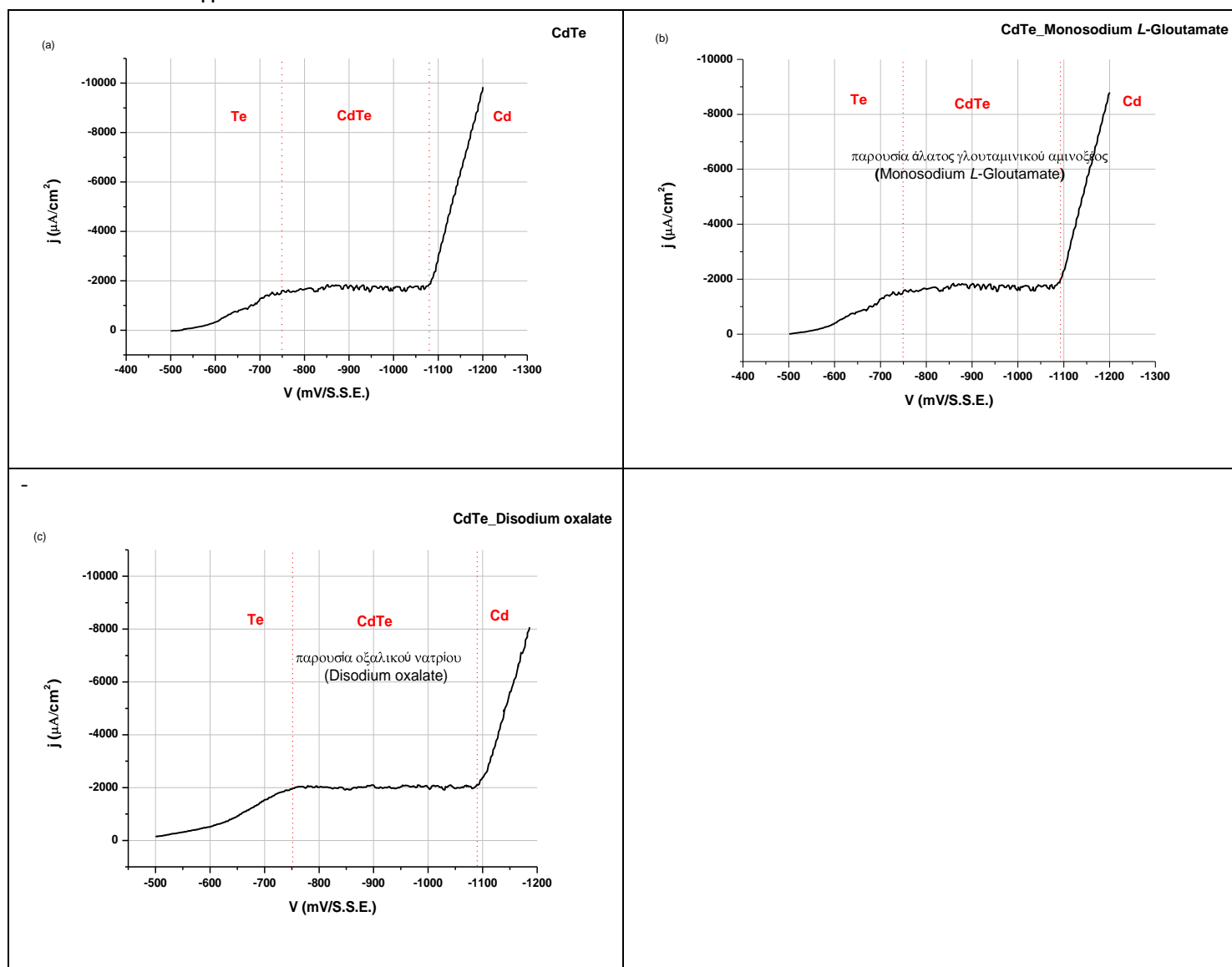
Πειραματικές συνθήκες

Αρχικά, για το λουτρό ηλεκτροαπόθεσης κάθε σειράς πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν βολταμμογραφήματα γραμμικής σάρωσης δυναμικού, με ρυθμό 10mV/s.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχουν τρεις περιοχές απόθεσης :

1. Αυτή όπου αποτίθεται μόνο Te.
2. Αυτή όπου γίνεται η συναπόθεση και ο σχηματισμός του CdTe.
3. Αυτή όπου κυριαρχεί πλέον η απόθεση του Cd.

Από τις καμπύλες του διαγράμματος 6.40 επιλέχθηκαν τα δυναμικά απόθεσης των δειγμάτων.



Διάγραμμα 6.40 :Βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού στο διάλυμα ηλεκτραπόθεσης (a) CdTe, (b) CdTe παρουσία οργανικού προσθέτου L-γλουταμινικού οξέος, (c) CdTe παρουσία οργανικού προσθέτου οξαλικού άλατος.

Στον Πίνακα 6.27 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες για την παρασκευή των αποθεμάτων με βάση το CdTe και το πάχος τους, υπολογισμένο με βάση το νόμο του Faraday.

Πίνακας 6.27 : Πίνακας πειραματικών συνθηκών αποθεμάτων με βάση το CdTe

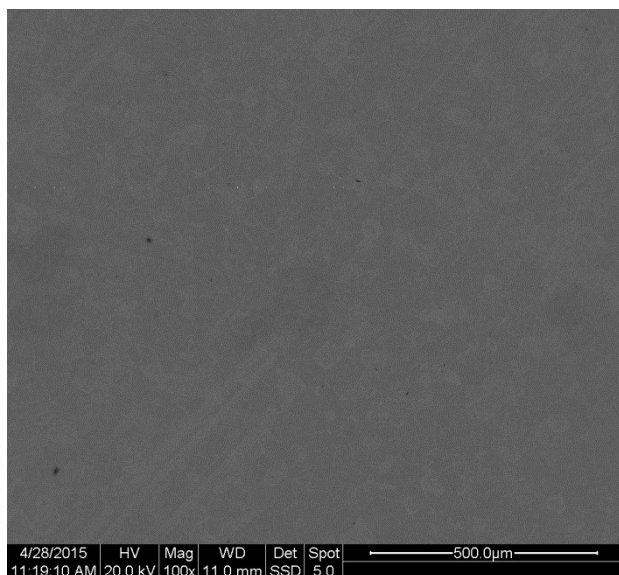
Σειρά	Κωδικός Δείγματος	Λουτρό Απόθεσης	Δυναμικό Απόθεσης (DC-V/SSE)	Χρόνος Απόθεσης (min)	Συνολικό Φορτίο Q (Coulomb)	Πάχος Υμενίου (μm)
5	a	CdTe	-0,75	45	-4855,80	3,04
	b		-0,8	45	-4741,20	2,97
	c		-0,9	45	-5389,80	3,37
	d		-1	45	-4577,40	2,86
	e		-1,1	30	-6524,40	4,08
6	a	CdTe – Monosodium L-Glutamate	-0,75	45	-4390,10	2,75
	b		-0,8	45	-5679,29	3,55
	c		-0,9	45	-4666,11	2,92
	d		-1	45	-4654,35	2,91
	e		-1,1	30	-7501,64	4,69
7	a	CdTe – Disodium Oxalate	-0,75	45	-5529,75	3,46
	b		-0,8	45	-5195,28	3,25
	c		-0,9	45	-4763,92	2,98
	d		-1	45	-3658,10	2,29
	e		-1,1	30	-7567,76	4,73

5^η Σειρά δειγμάτων – ανόργανα αποθέματα CdTe

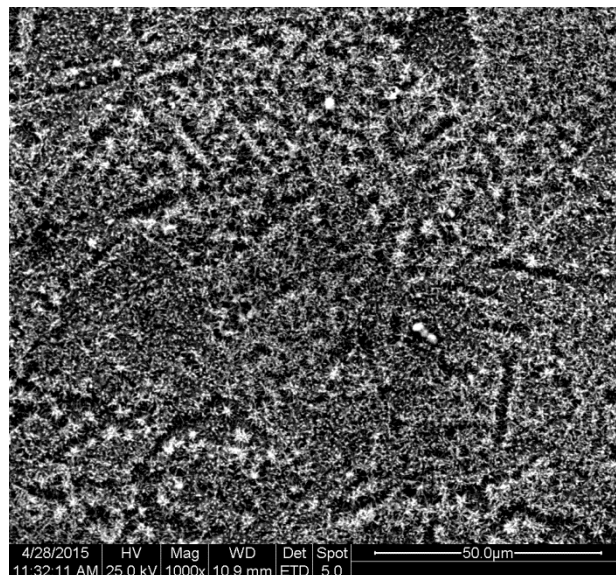
Δείγμα 5a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,75V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45min$.

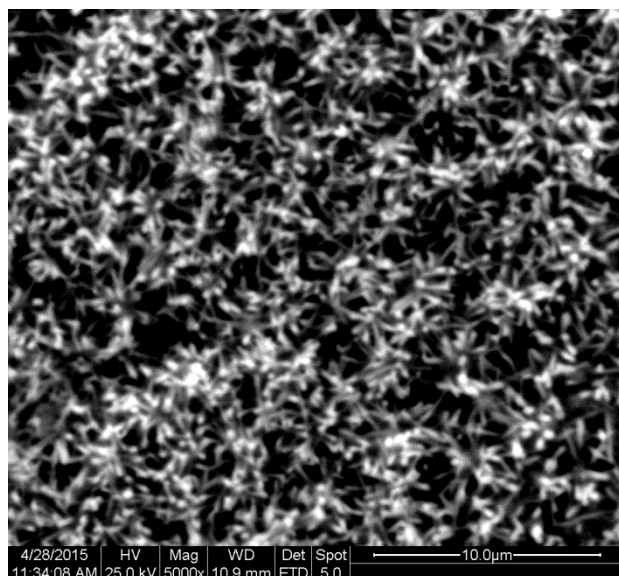
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.26 : Γενική κάτοψη του δείγματος (μεγέθυνση x100)



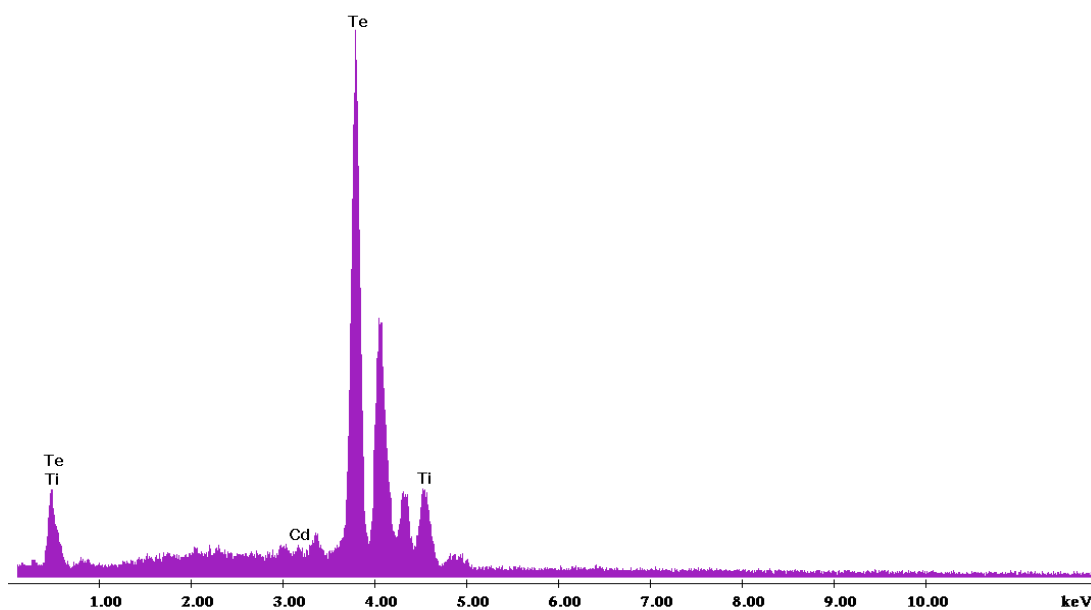
Μικρογραφία 6.27 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.28 : Συμπλέγματα στοιχειακού τελλουρίου σε μορφή αστέρων (μεγέθυνση x5000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x5000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.38 και ο πίνακας 6.26. Τόσο από τις μικρογραφίες όσο και από την ανάλυση EDAX βλέπουμε ότι το στοιχειακό τελλούριο κυριαρχεί στο δοκίμιο. Αυτό ερμηνεύεται γιατί

βρισκόμαστε σε χαμηλό δυναμικό πολύ στα όρια της περιοχής που περνάμε από την απόθεση στοιχειακού τελλουρίου στην απόθεση του ημιαγωγού CdTe.

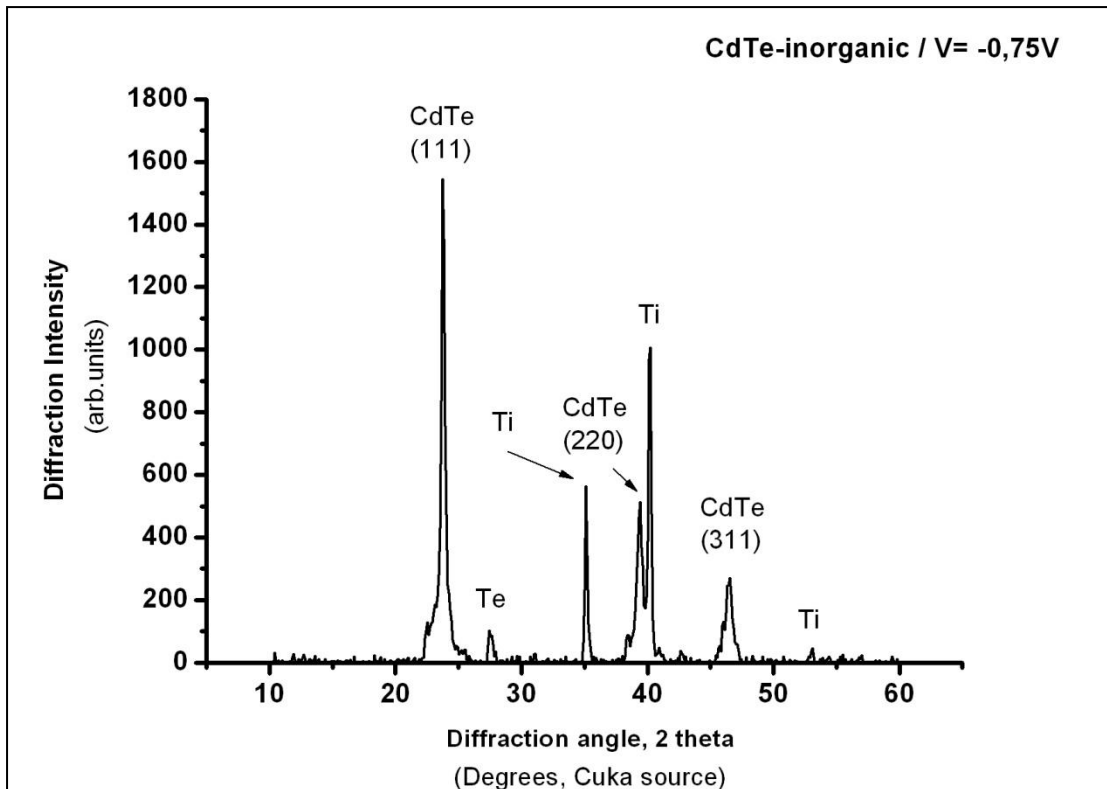


Διάγραμμα 6.41 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5a (CdTe, DC, V= 0,75 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Στοιχείο	Wt %	At %
Cd	2.94	6.94
Te	89.92	73.40
Ti	7,14	19.66

Πίνακας 6.2 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

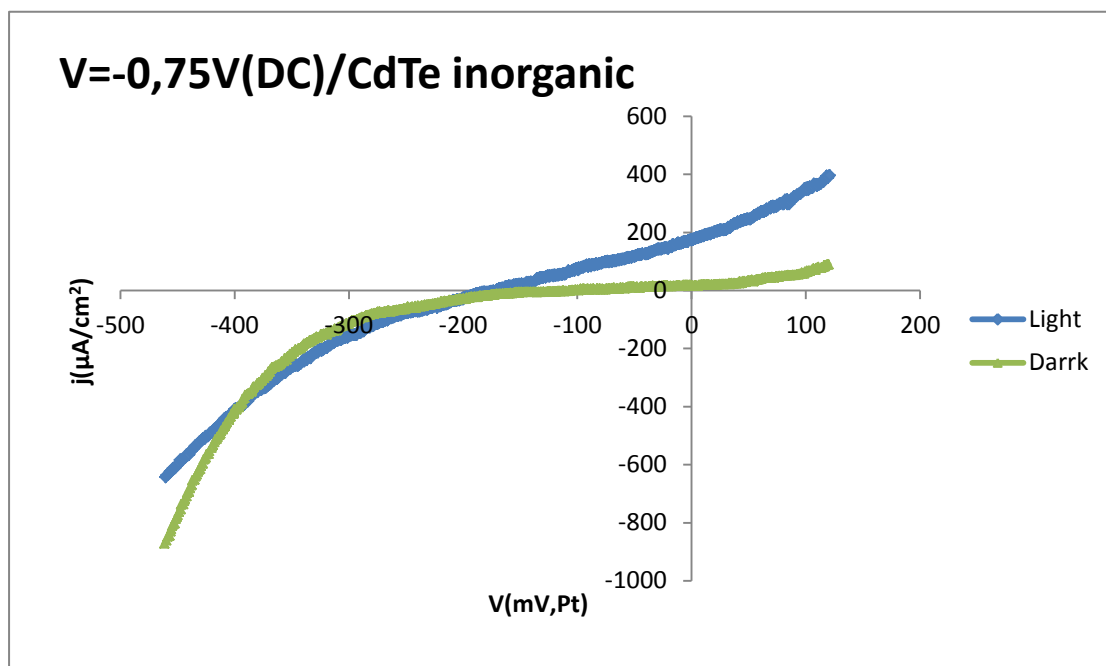
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.42 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5a (CdTe, DC, V=-0.75 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Από το διάγραμμα XRD, βλέπουμε ότι η επικρατούσα δομή κρυστάλλωσης είναι αυτή του κυβικού συστήματος (σφαλερίτης). Η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό εμφανίζεται περίπου στις $24^\circ(2\theta)$. Η ένταση των κύριων κορυφών του CdTe τόσο στα ανόργανα όσο και στα υβριδικά αποθέματα είναι συγκριτικά αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με τα αποθέματα CdSe. Η εμφάνιση τόσο του Te όσο και του υποστρώματος είναι αναμενόμενη με βάση και τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDAX.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.43 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5a (CdTe, DC, $V=-0.75\text{ V}$, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

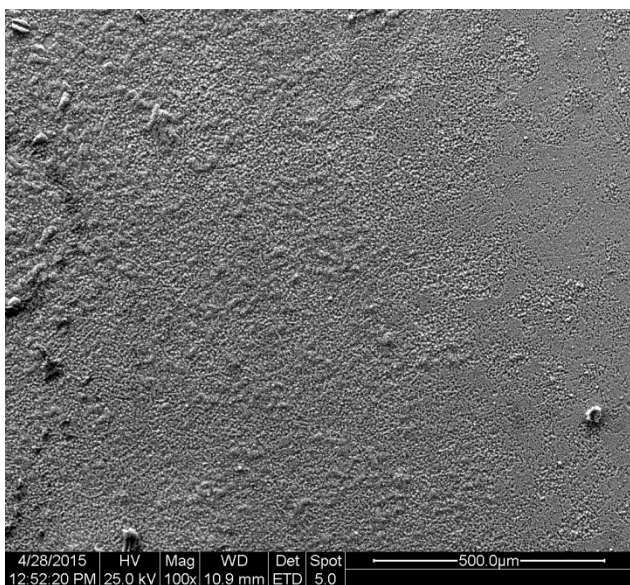
Πίνακας 6.29 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-170,71	176,44	0,298	0,008

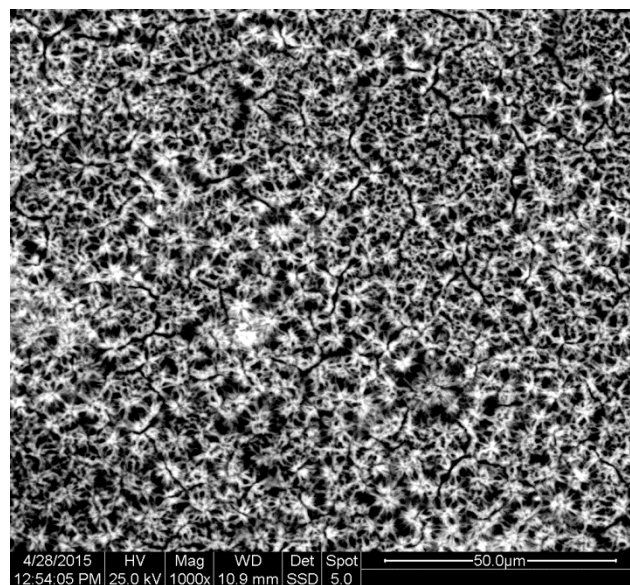
Δείγμα 5b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,8V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

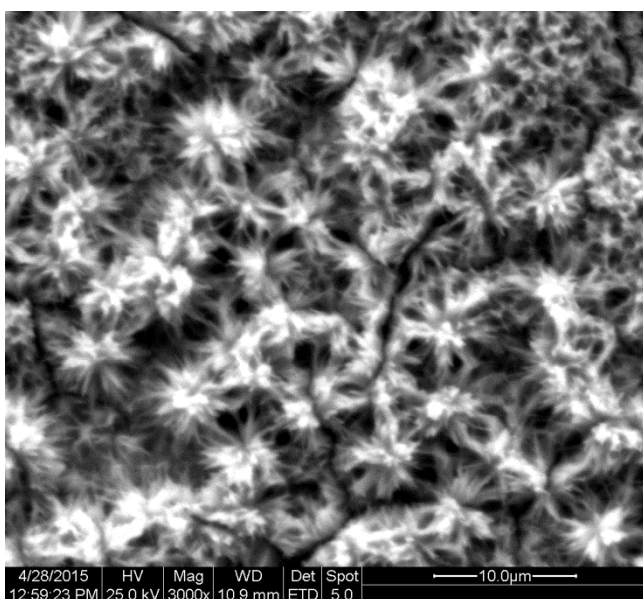
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.29 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

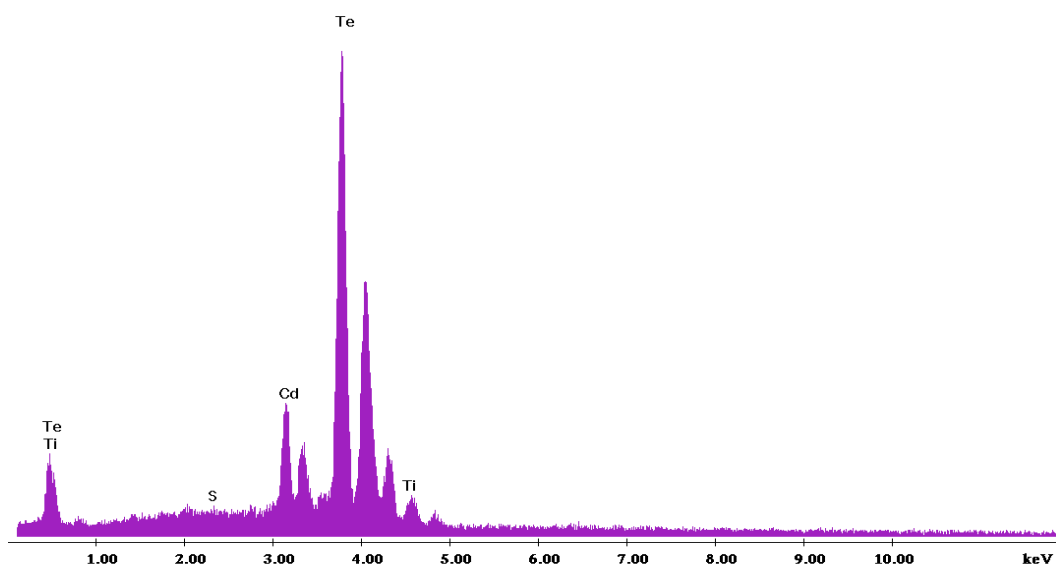


Μικρογραφία 6.30 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.31 : Συμπλέγματα στοιχειακού τελλουρίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην x100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.44 και ο πίνακας 6.30. Τόσο από τις μικρογραφίες όσο και από την ανάλυση EDAX βλέπουμε ότι το στοιχειακό τελλούριο κυριαρχεί και σε αυτό στο δοκίμιο. Σε σχέση με το πρώτο δοκίμιο το υπόστρωμα εμφανίζεται σε μικρότερη αναλογία ενώ το Cd αυξάνεται αισθητά. Το S ερμηνεύεται λόγω του αρχικού άλατος του λουτρού.

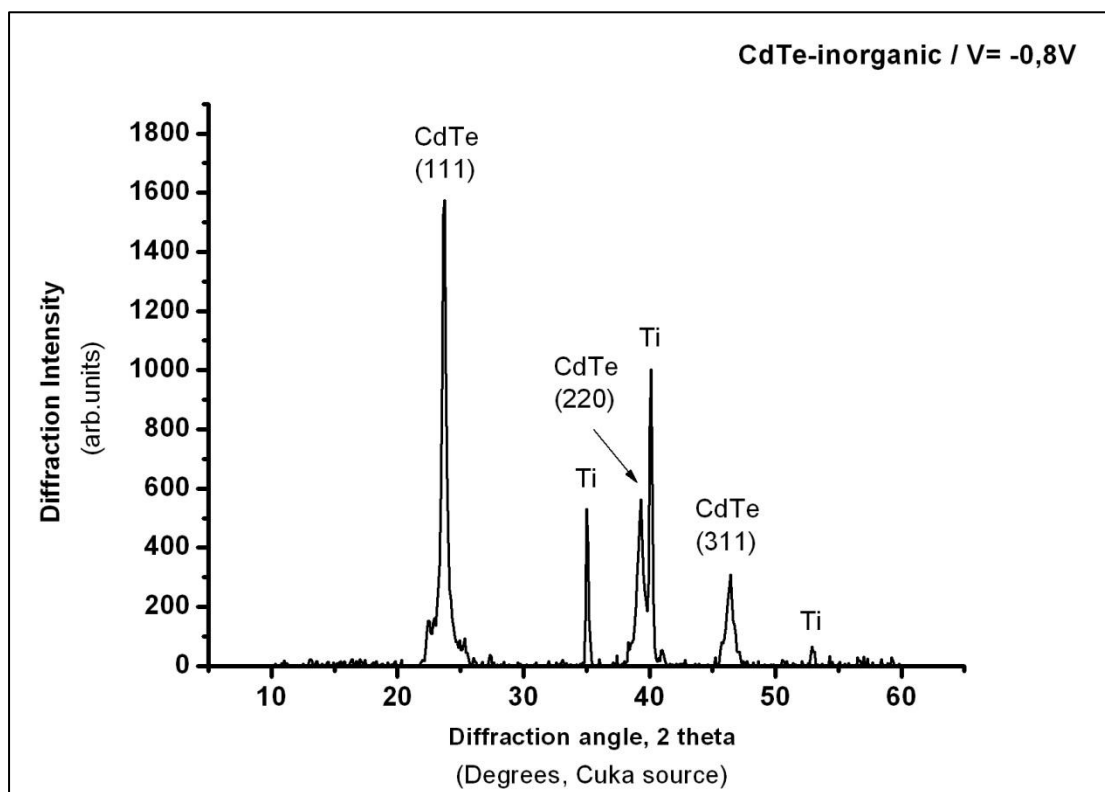


Διάγραμμα 6.44 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5b (CdTe, DC, V=-0.8 V, $t_{απ}$ =45min).

Στοιχείο	Wt %	At %
S	0.35	1.05
Ti	2.03	5.04
Te	81.67	74.51
Cd	15.95	19.40

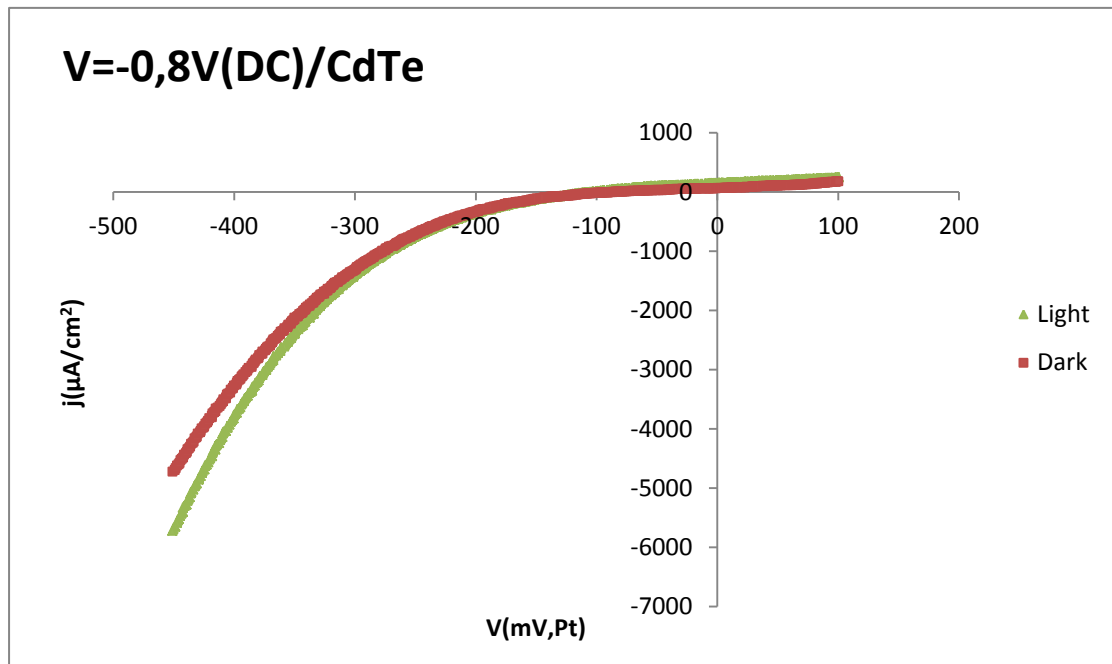
Πίνακας 6.30 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.45 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5b (CdTe, DC, V=-0.8 V, $t_{\text{cat}}=45\text{min}$). Και εδώ εμφανίζονται οι τρεις κορυφές του CdTe με κύρια αυτήν με προτιμώμενο προσανατολισμό (111) όπως και οι κορυφές του υποστρώματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.46 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5b (CdTe, DC, $V=-0.8\text{ V}$, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

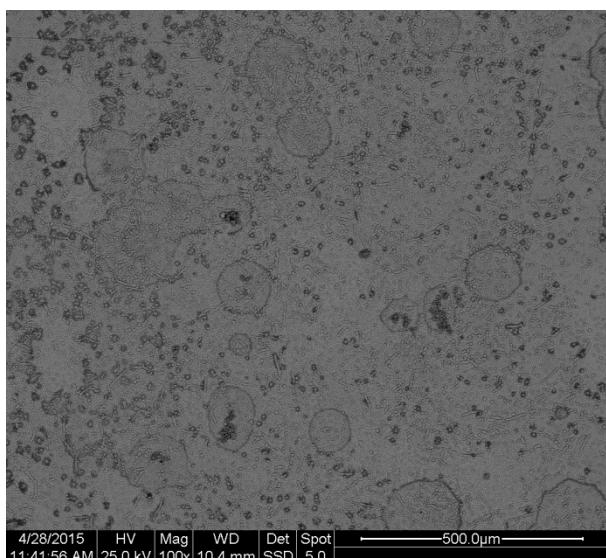
Πίνακας 6.31 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	$j(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta(\%)$
-103,30	132,14	0,397	0,005

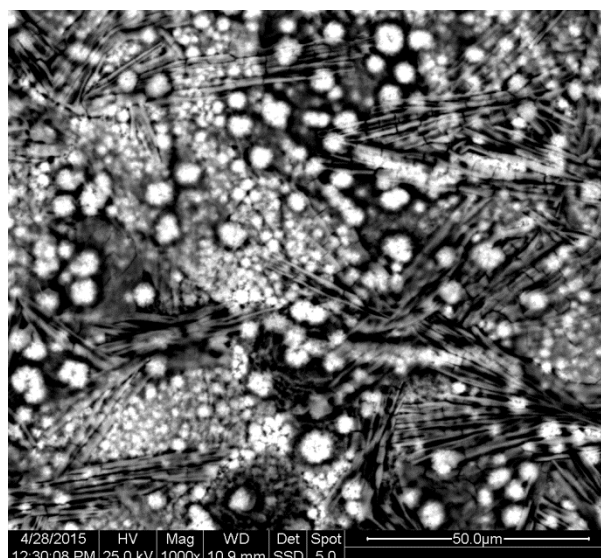
Δείγμα 5c

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9V$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

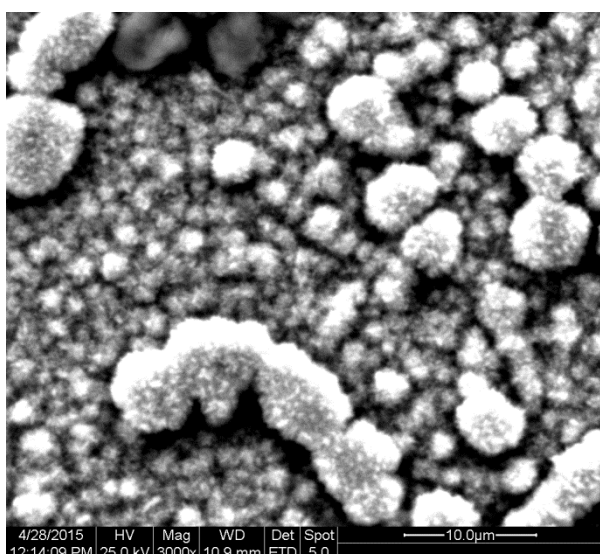
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.32 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

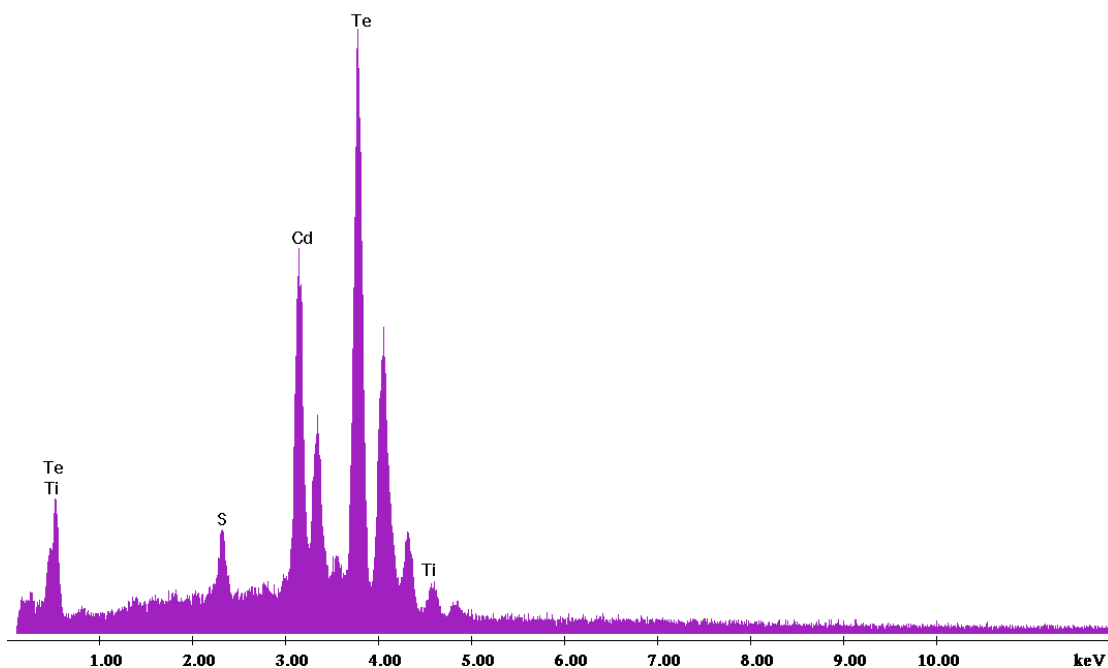


Μικρογραφία 6.33 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.34 :
Τελλουριούχο κάδμιο
(μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.47 και ο πίνακας 6.32. Από τις μικρογραφίες και από την ανάλυση EDAX βλέπουμε το σχηματισμό του τελλουριούχου καδμίου. Το μεγαλύτερο πάχος του ημιαγωγού ερμηνεύει την ελάττωση της αναλογίας του υποστρώματος και το S ερμηνεύεται και εδώ από το αρχικό άλας του λουτρού.

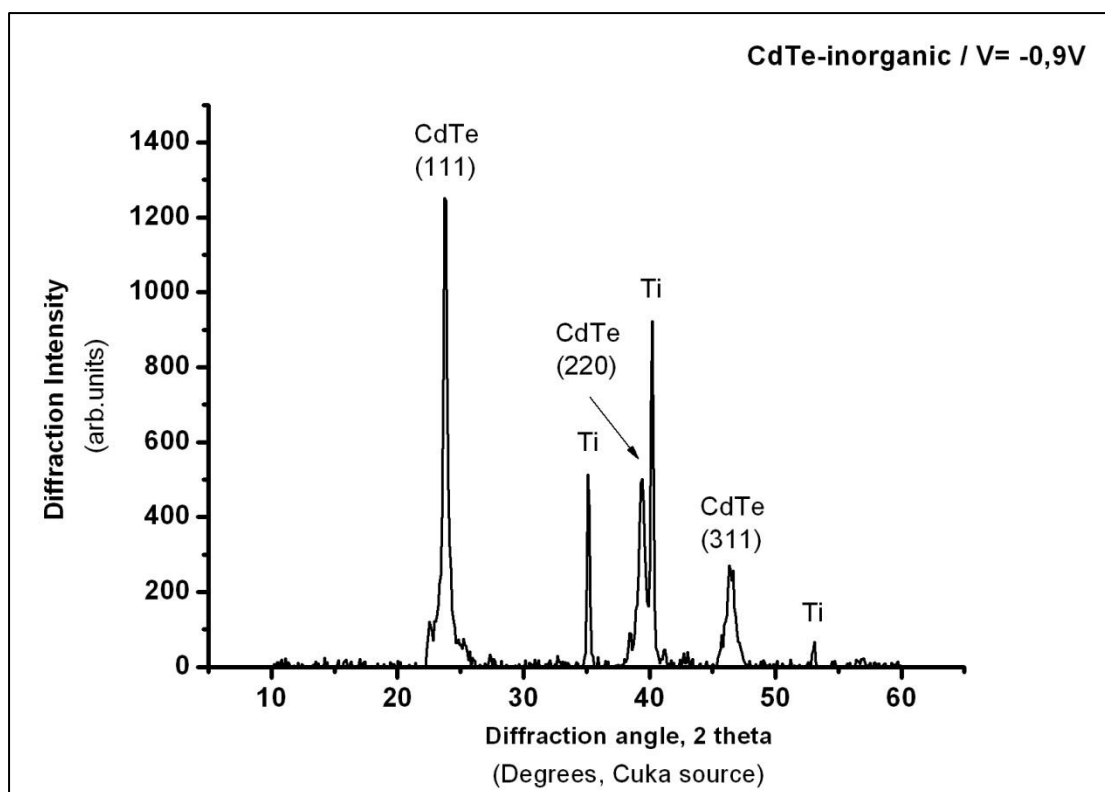


Διάγραμμα 6.47 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5c (CdTe, DC, $V=-0.9$ V, $t_{απ}=45$ min).

Στοιχείο	Wt %	At %
Ti	0.23	2.47
S	1.03	5.25
Cd	26.96	25.59
Te	71.78	66.69

Πίνακας 6.32 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

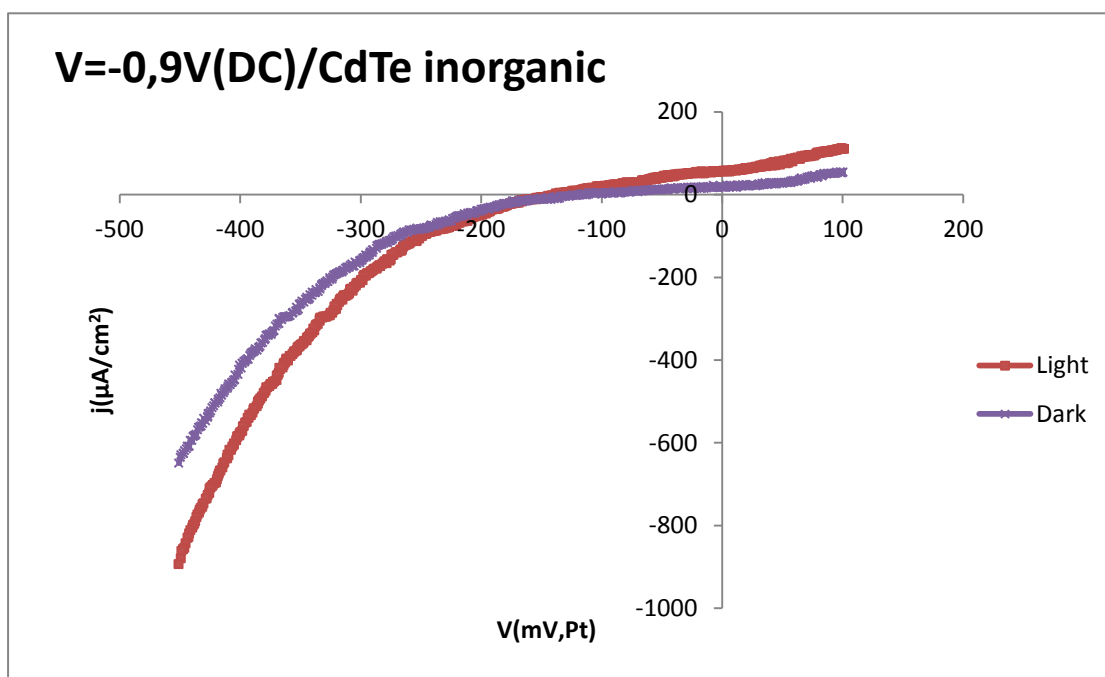
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.48 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5c (CdTe, DC, $V=-0.9\text{ V}$, $t_{\text{αν}}$ =45min).

Ισχύει ότι και για τα προηγούμενα διαγράμματα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.49 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5c (CdTe, DC, $V=-0.9\text{ V}$, $t_{\text{αν}}$ =45min).

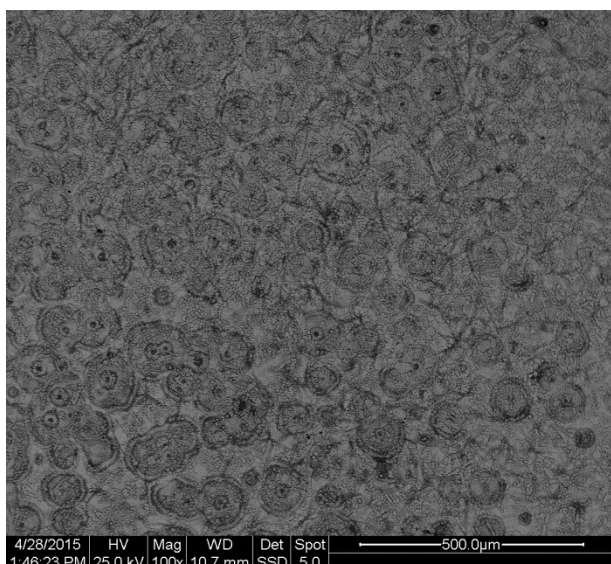
Πίνακας 6.33 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	$\eta(\%)$
-136,24	48,85	0,339	0,002

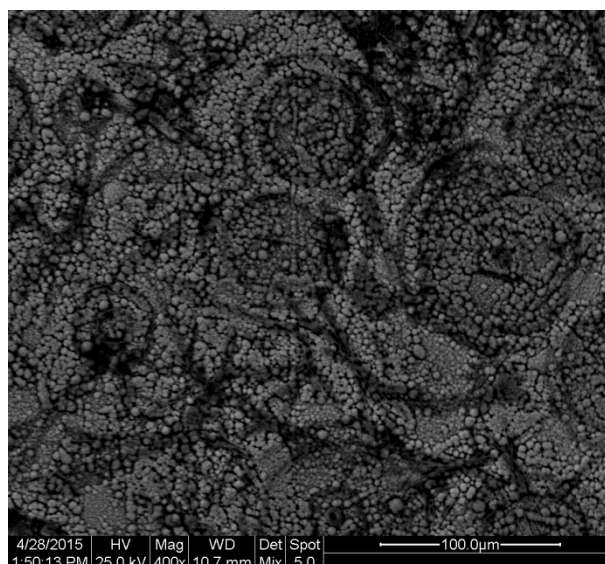
Δείγμα 5d

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

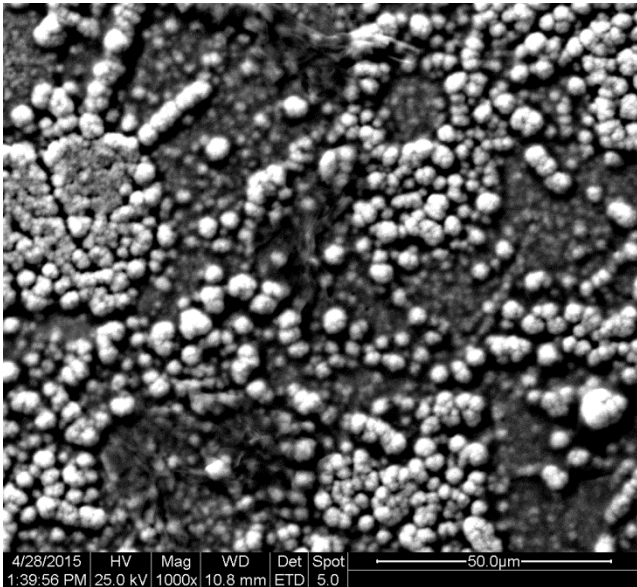
- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



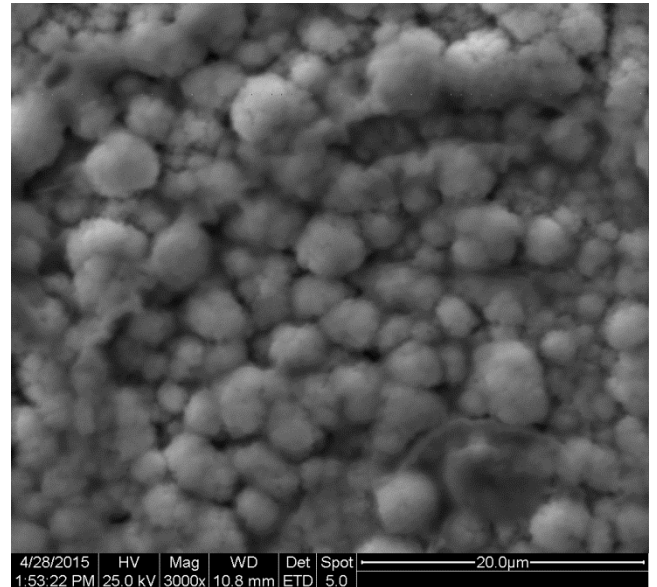
Μικρογραφία 6.35: Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)



Μικρογραφία 6.36 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x400)

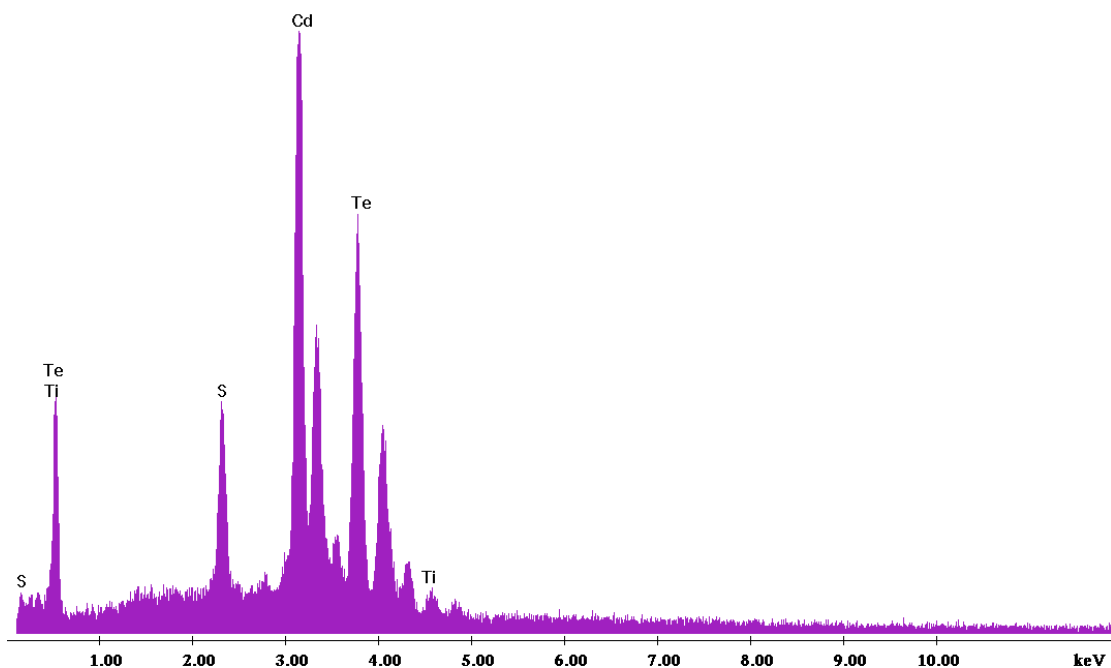


Μικρογραφία 6.37 : Συμπλέγματα κόκκων και ράβδων τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.38 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x400, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.50 και ο πίνακας 6.34 όπου φαίνεται ο σχηματισμός του τελλουριούχου καδμίου.

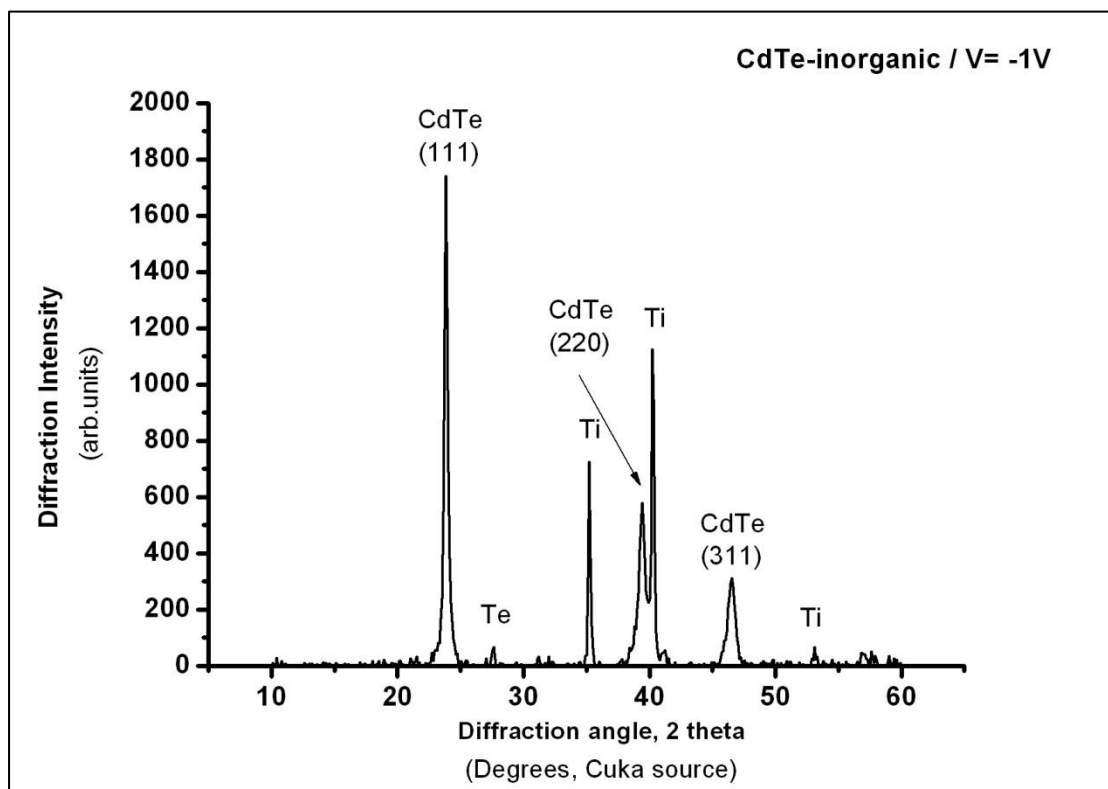


Διάγραμμα 6.50 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5d (CdTe, DC, V=-1 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Στοιχείο	Wt %	At %
S	4.71	13.42
Ti	1.82	2.99
Te	45.34	39.91
Cd	48.13	43.68

Πίνακας 6.34 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

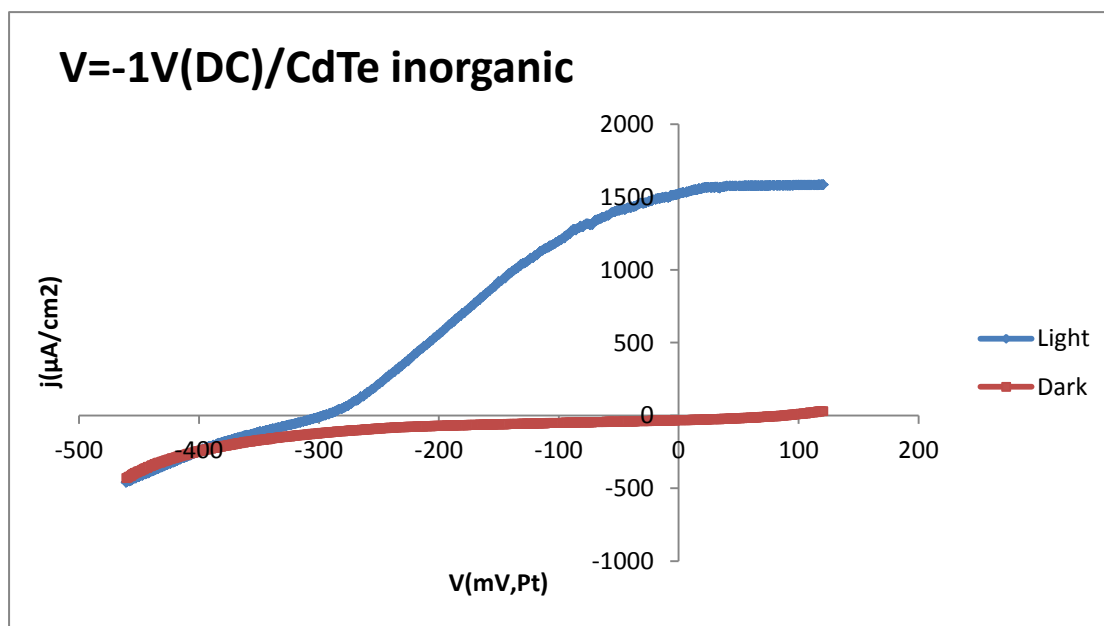
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.51 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5d (CdTe, DC, V=-1 V, $t_{\text{cat}}=45\text{min}$).

Ισχύει ότι και για τα προηγούμενα διαγράμματα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.52 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5d (CdTe, DC, V=-1 V, $t_{act}=45min$).

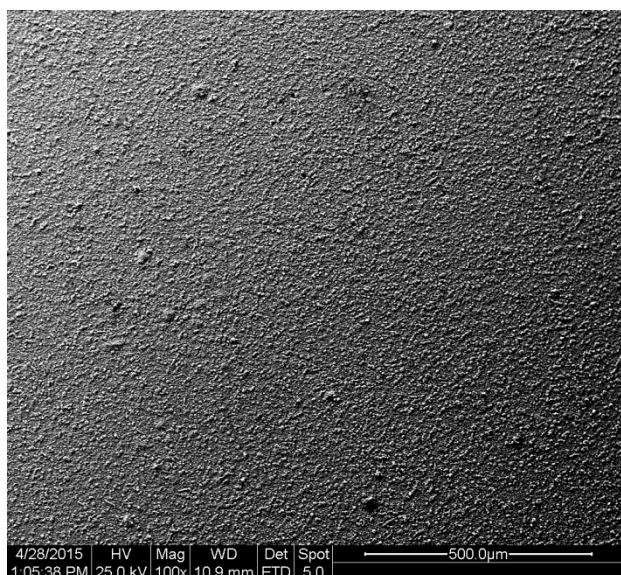
Πίνακας 6.35 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu A/cm^2$)	FF	η (%)
-296,34	1524,16	0,346	0,138

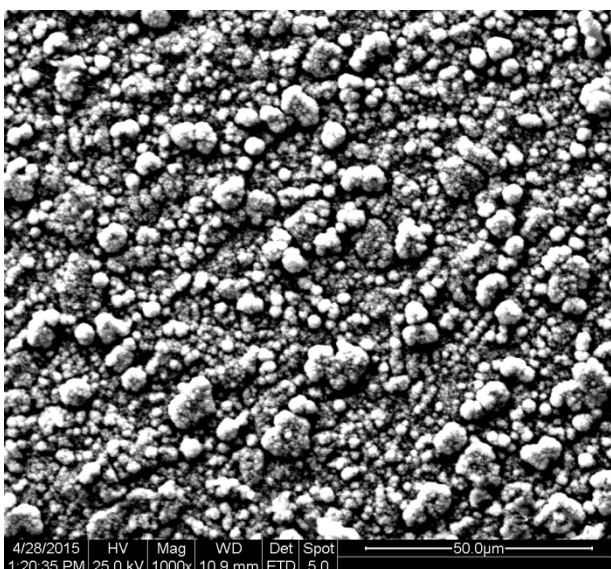
Δείγμα 5e

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 30\text{min}$.

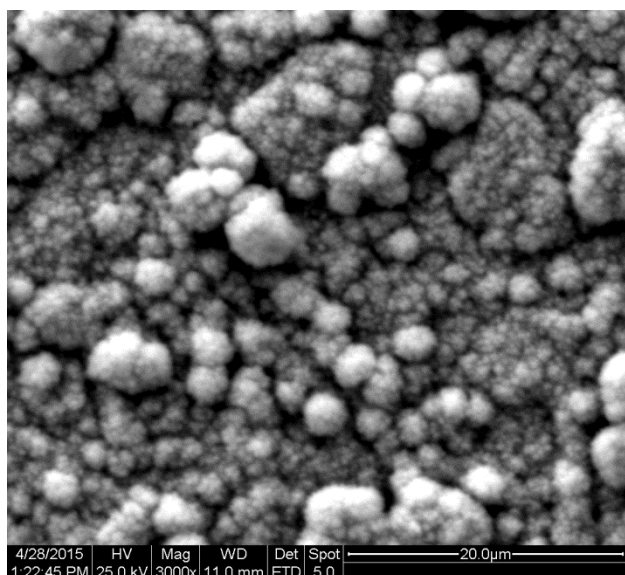
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.39 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

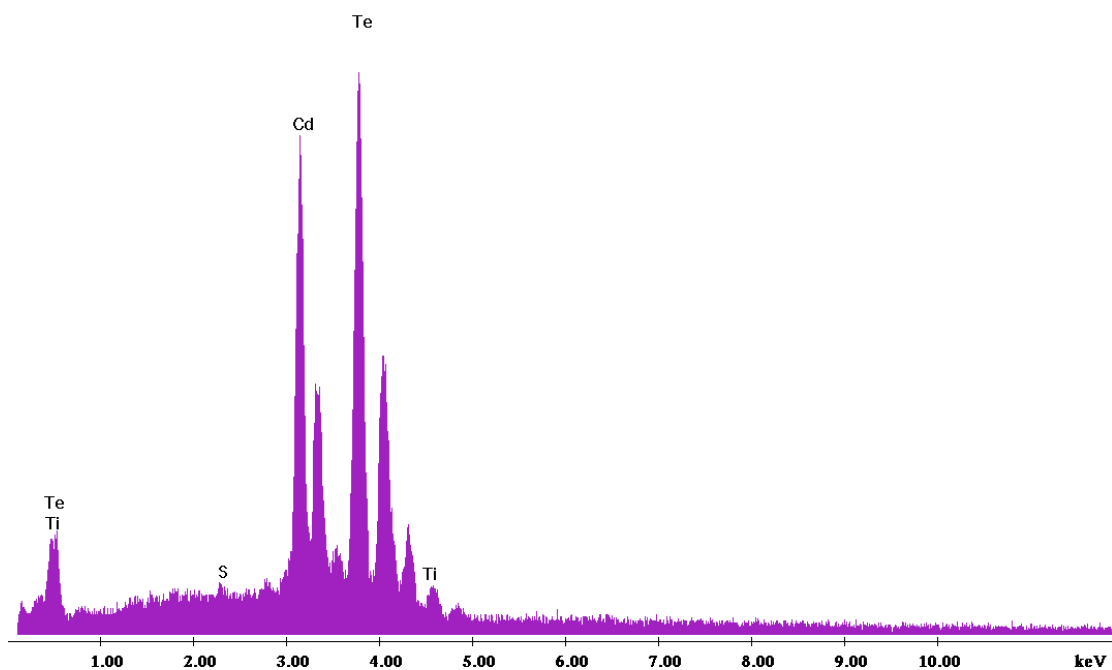


Μικρογραφία 6.40 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.41 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.53 και ο πίνακας 6.36 όπου ισχύουν όλα τα προαναφερθέντα στα προηγούμενα δοκίμια της σειράς.

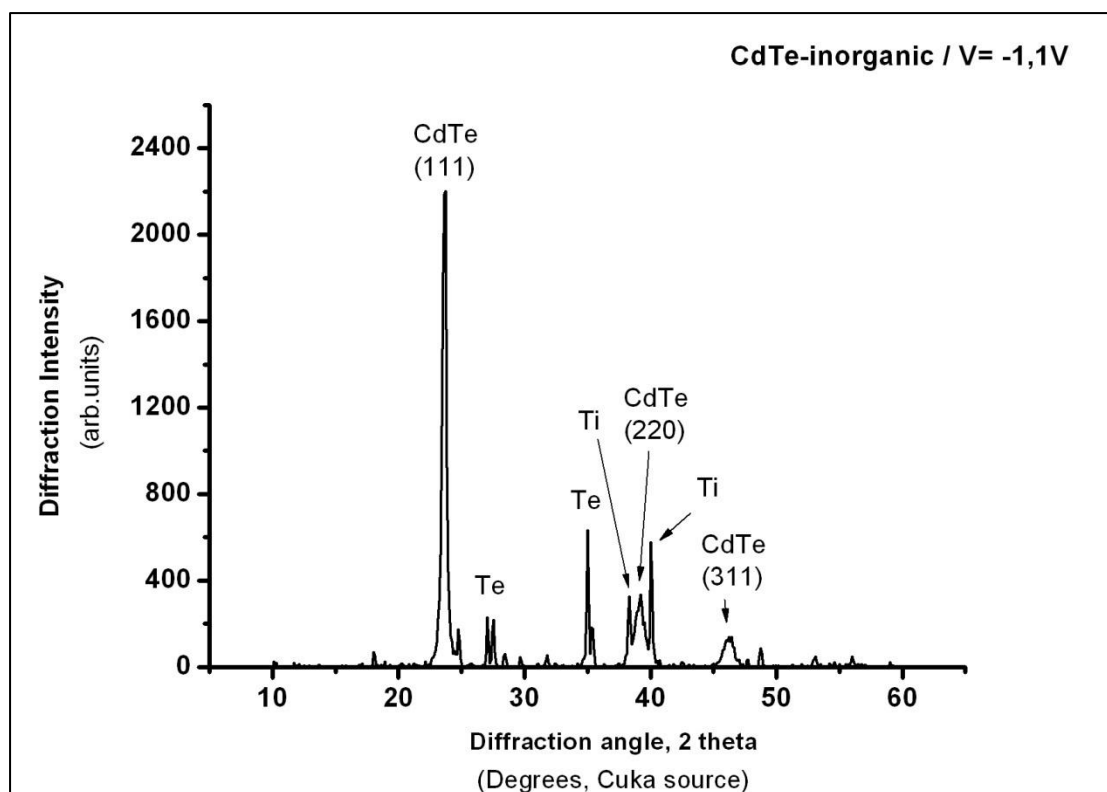


Διάγραμμα 6.53 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5e (CdTe, DC, V= 1,1 V, $t_{απ}$ =30min).

Στοιχείο	Wt %	At %
Ti	1.59	2.58
Te	61.56	56.49
Cd	36.55	37.00
S	0.30	3.93

Πίνακας 6.36 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

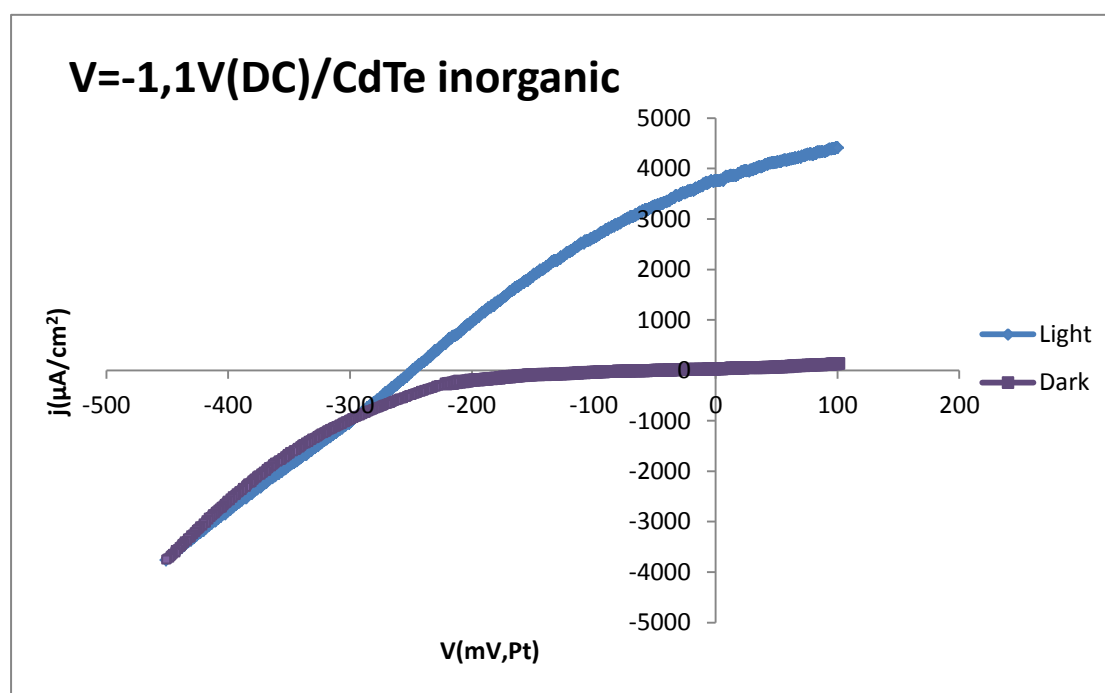
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.54 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5e (CdTe, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Ισχύει ότι και για τα προηγούμενα διαγράμματα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.55 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5e (CdTe, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}=30\text{min}$).

Πίνακας 6.37 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-248,23	3766,16	0,309	0,256

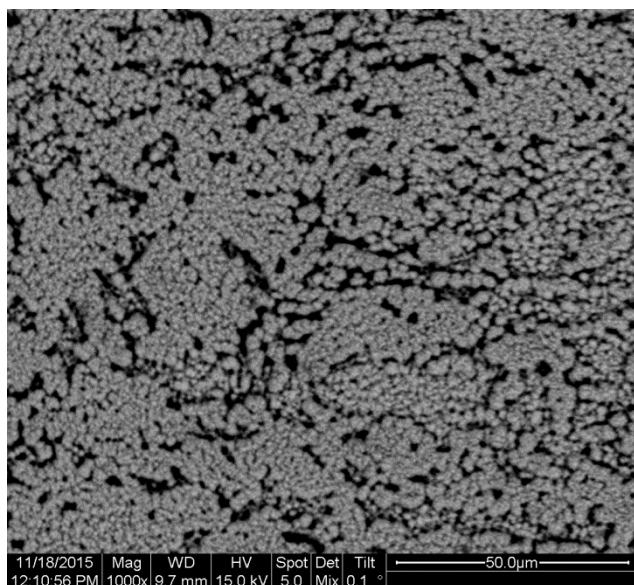
Από τις μετρήσεις PEC για την 5^η Σειρά, παρατηρείται ότι όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό απόθεσης τόσο βελτιώνεται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας των αποθεμάτων (δείγματα 5d και 5e).

6^η Σειρά δειγμάτων – απόθεση με οργανικό πρόσθετο όξινο L-γλουταμινικό νάτριο

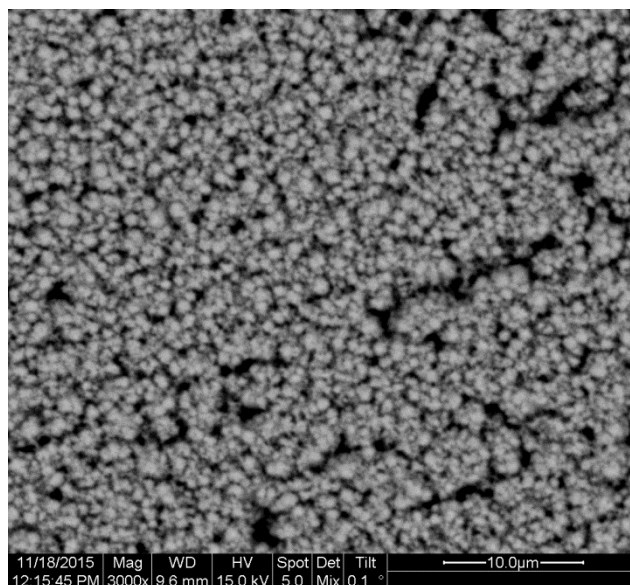
Δείγμα 6a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,75\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

- Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

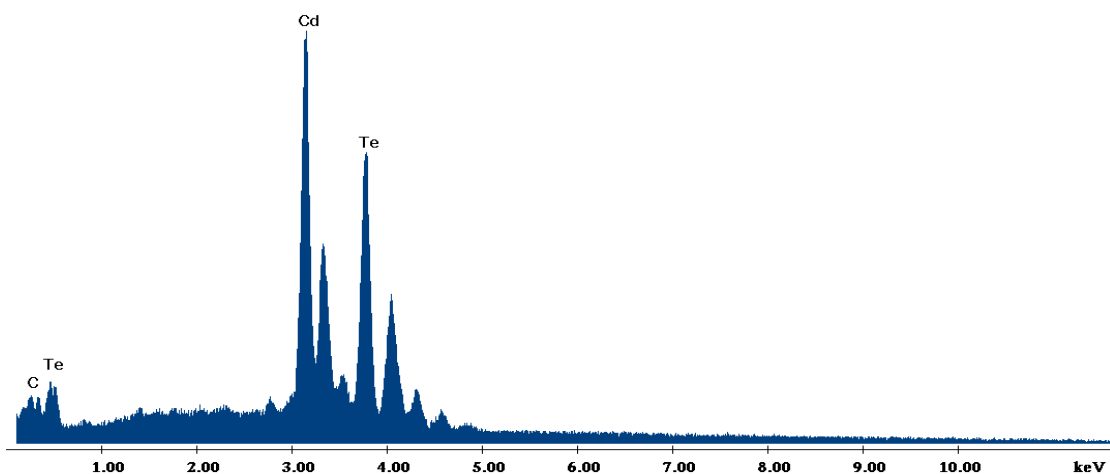


Μικρογραφία 6.42 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.43 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις δύο μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX σε χαρακτηριστική περιοχή του δείγματος προκύπτει το διάγραμμα 6.56 και ο πίνακας 6.38. Φαίνεται ότι το άλας επηρεάζει την απόθεση του ημιαγωγού με αποτέλεσμα αν και βρισκόμαστε σε θετικότερο δυναμικό η ατομική αναλογία Cd και Te να είναι σχεδόν 1 προς 1. Η παρουσία του C οφείλεται στο άλας που χρησιμοποιήθηκε.

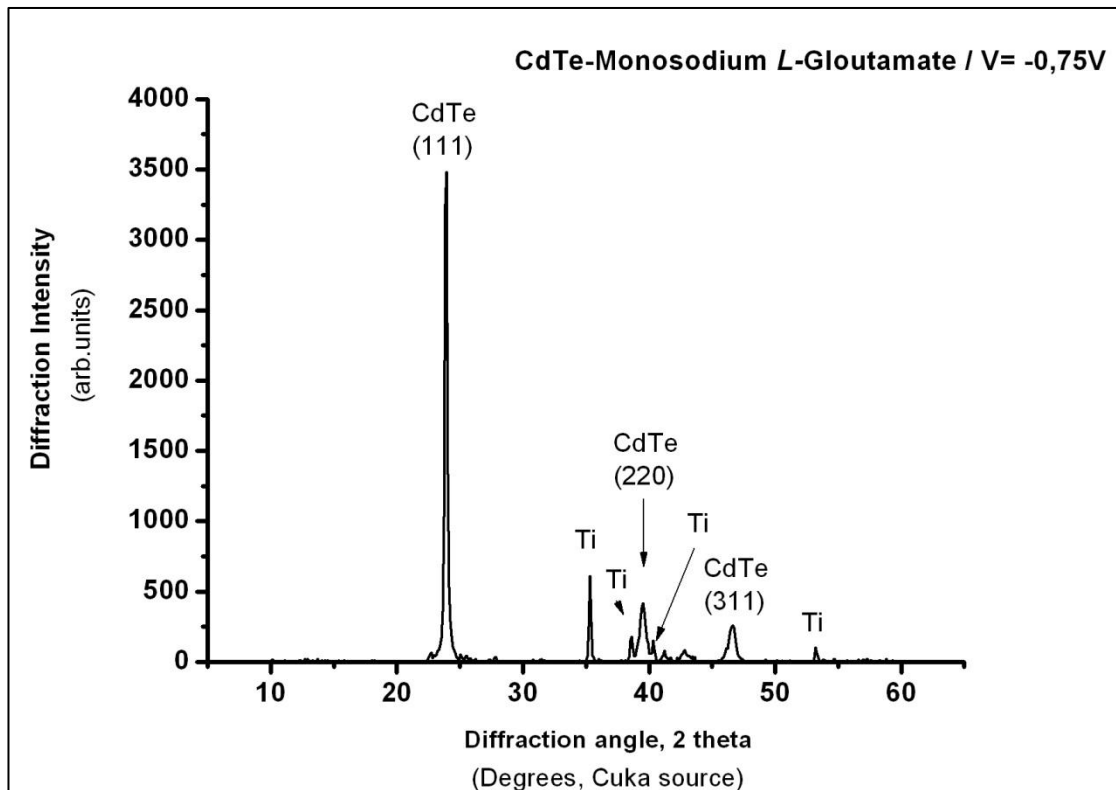


Διάγραμμα 6.56 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 6a (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V= -0,75 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.78	15.32
Te	51.33	41.57
Cd	46.89	43.11

Πίνακας 6.38 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

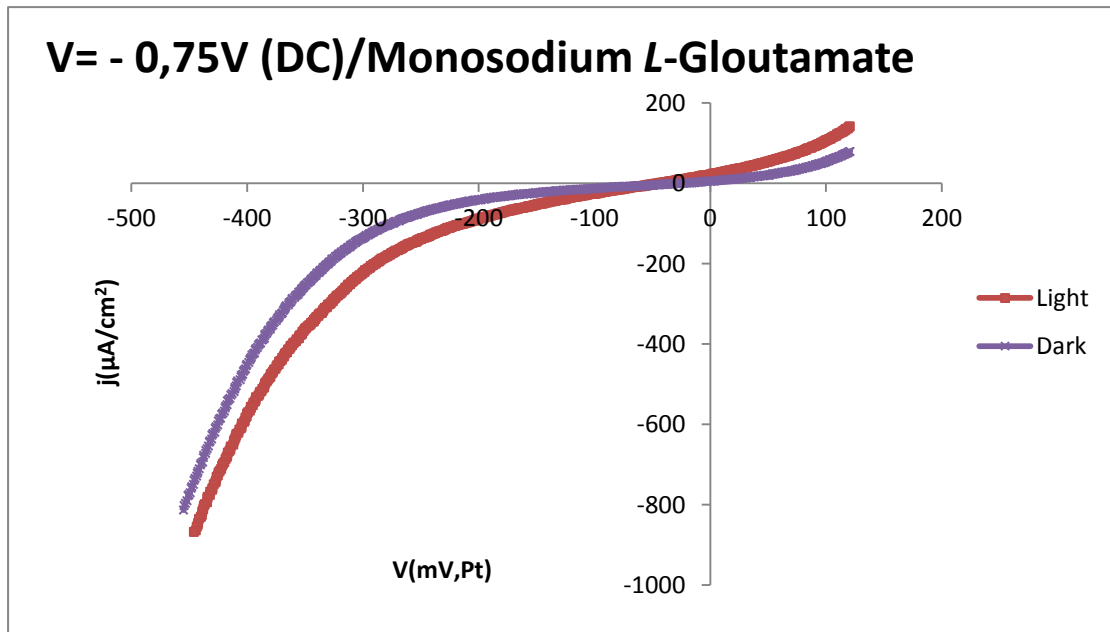
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.57 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 6a (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V=-0,75 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Από το διάγραμμα XRD, βλέπουμε ότι η επικρατούσα δομή κρυστάλλωσης είναι αυτή του κυβικού συστήματος (σφαλερίτης). Η κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό εμφανίζεται περίπου στις $24^\circ(2\theta)$. Η ένταση της κύριας κορυφής είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο ανόργανο απόθεμα γεγονός που δείχνει την καλύτερη κρυστάλλωση του δείγματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.58 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 6a (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, $V=-0,75$ V, $t_{\text{act}}=45$ min).

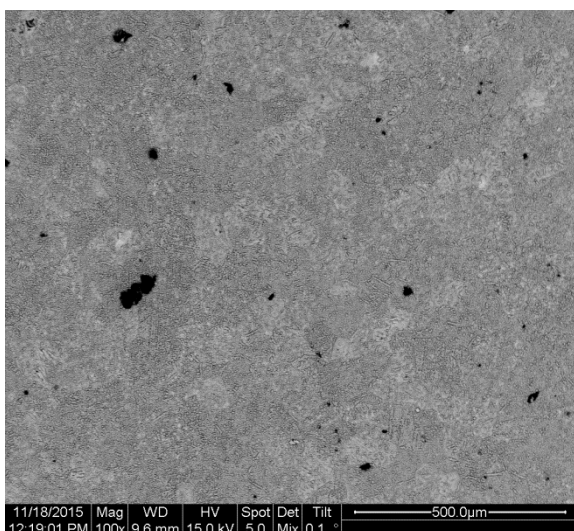
Πίνακας 6.39 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-44,32	21,00	0,311	0,0003

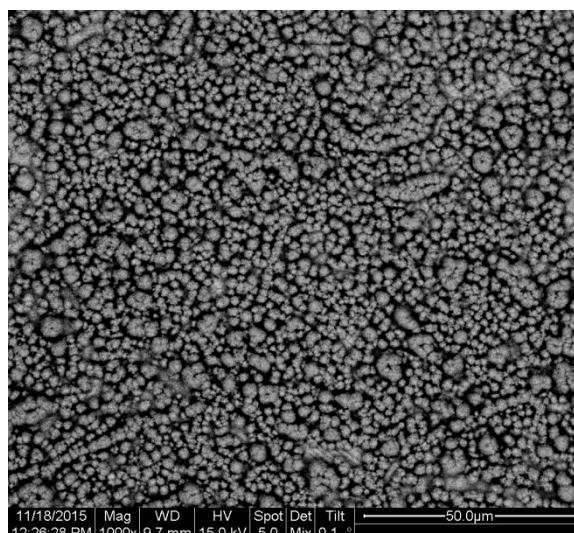
Δείγμα 6b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,8V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

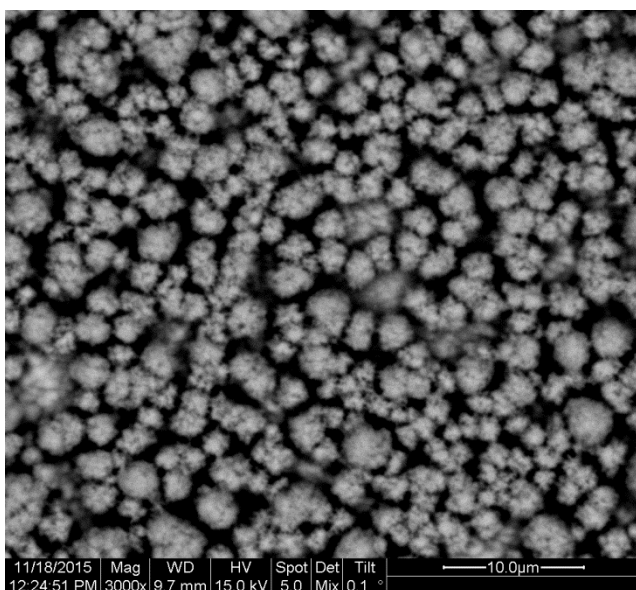
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.44 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

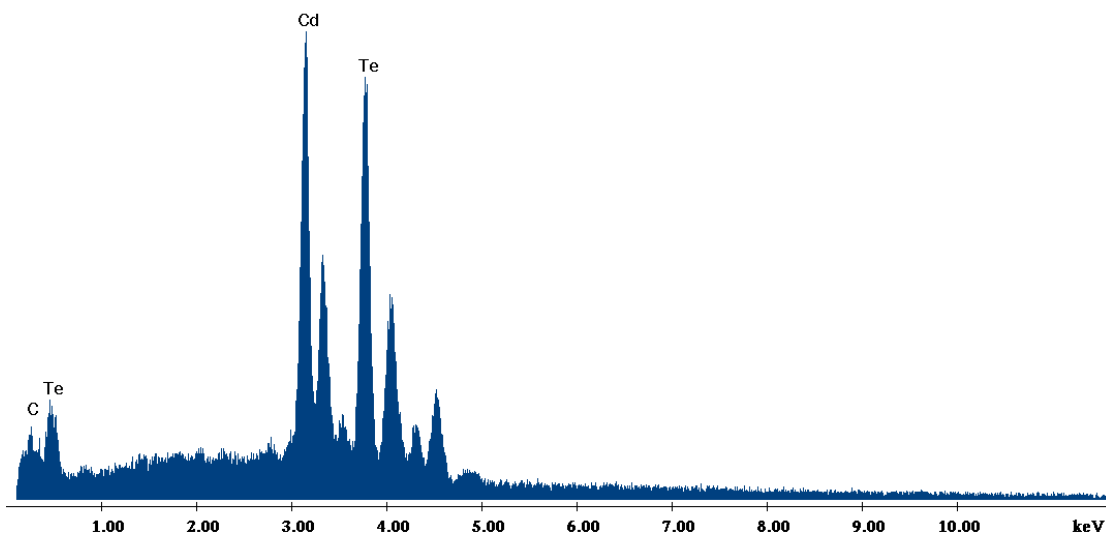


Μικρογραφία 6.45 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.46 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.59 και ο πίνακας 6.40. Και σε αυτή την περίπτωση έχουμε σχεδόν 1 προς 1 αναλογία Cd/Te σε αντιδιαστολή με το ανόργανο απόθεμα που κυριαρχούσε το στοιχειακό τελλούριο που επιβεβαιώνει πως το άλας επηρεάζει την απόθεση. Ο C οφείλεται και εδώ στο άλας που χρησιμοποιήθηκε.

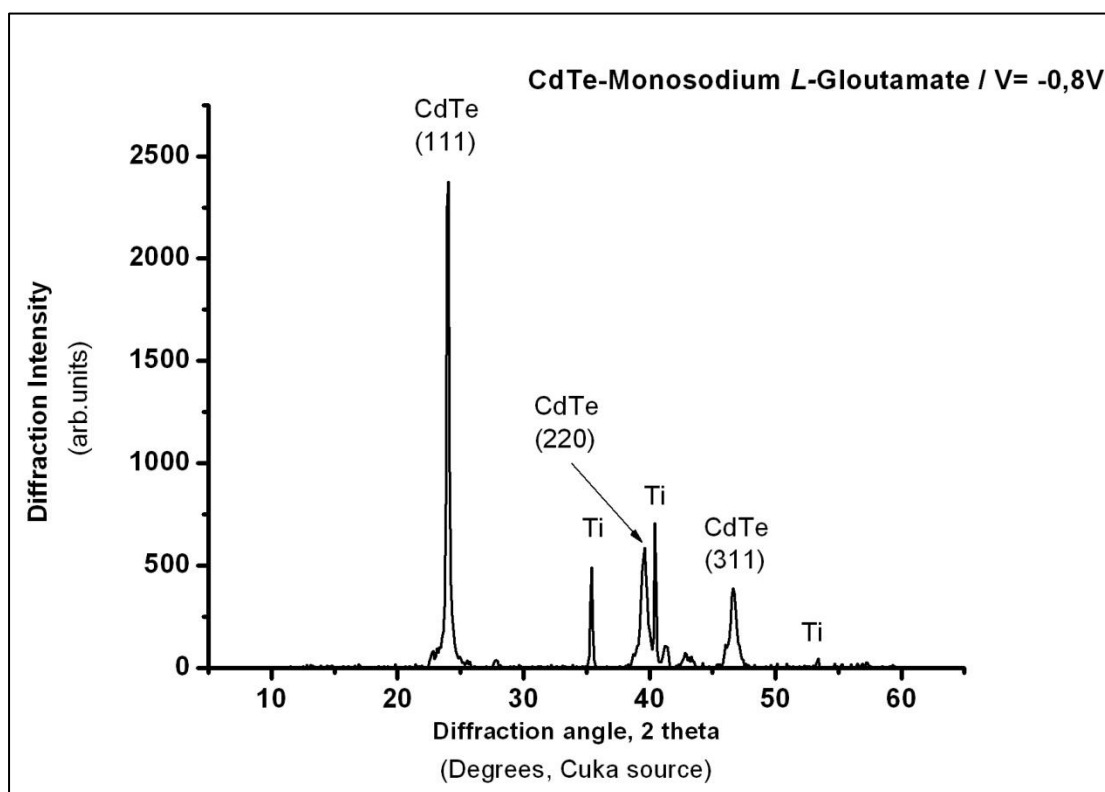


Διάγραμμα 6.59 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 6b (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V= -0,8 V, $t_{απ}$ =45min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.93	16.53
Te	57.55	46.39
Cd	40.52	37.08

Πίνακας 6.40 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

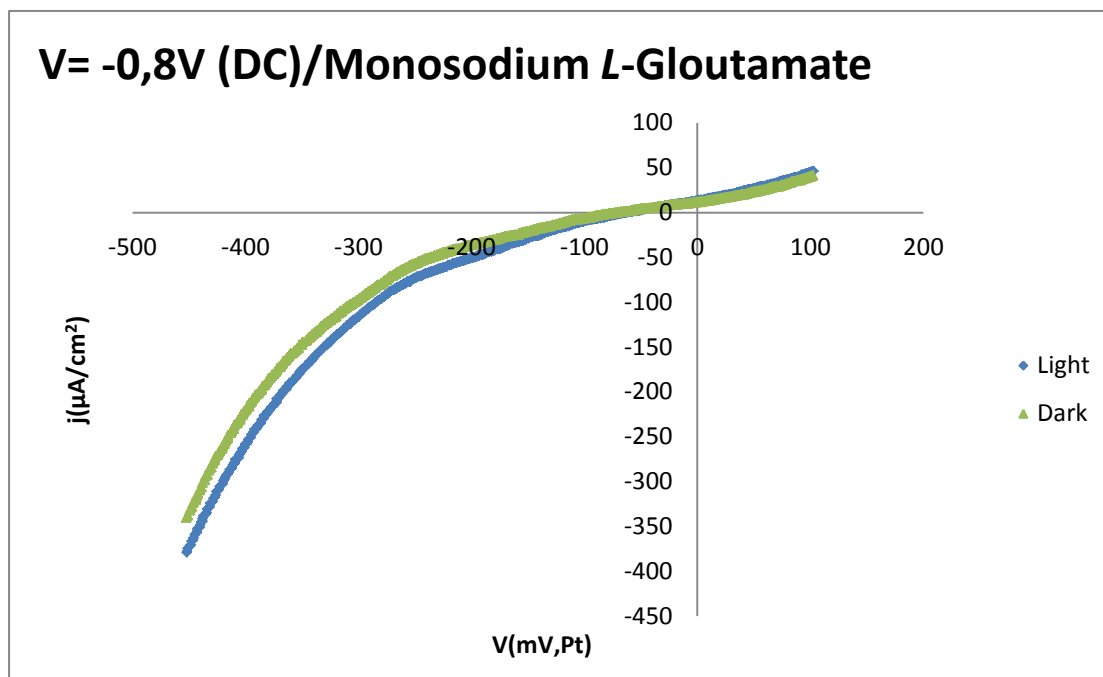
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.60 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 6b (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V= -0.8 V, $t_{\text{cat}}=45\text{min}$).

Και σε αυτή την περίπτωση έχουμε μεγαλύτερη ένταση της κύριας κορυφής σε σχέση με την αντίστοιχη στο ανόργανο απόθεμα γεγονός που φανερώνει καλύτερη κρυστάλλωση.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.61 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 6b (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V=-0,8 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

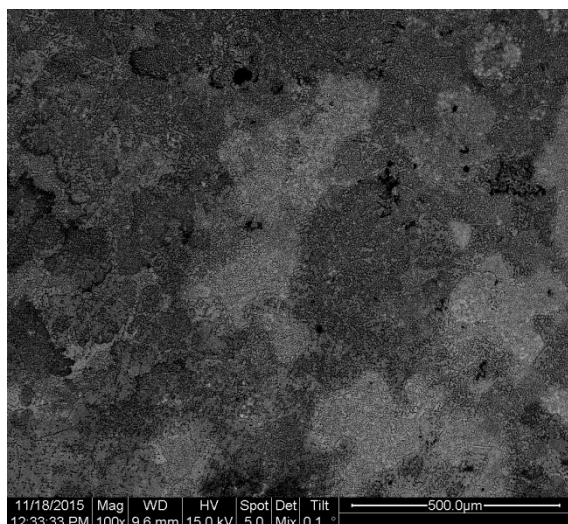
Πίνακας 6.41 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V _{oc} (mV)	j(μA/cm ²)	FF	n(%)
-62,24	13,34	0,302	0,0002

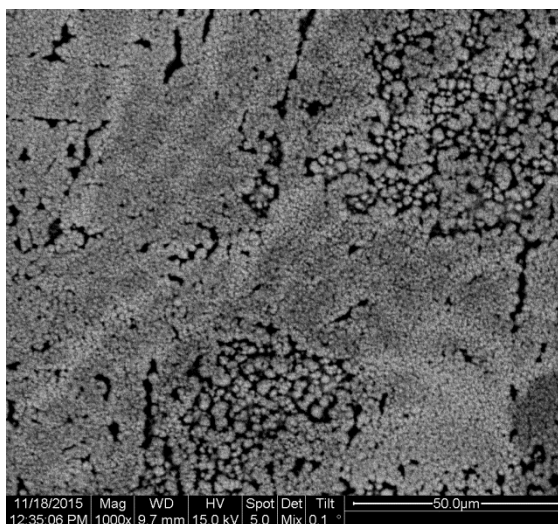
Δείγμα 6c

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

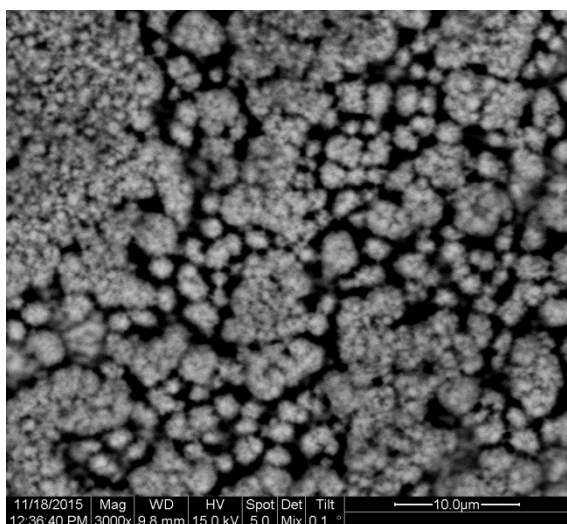
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.47 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

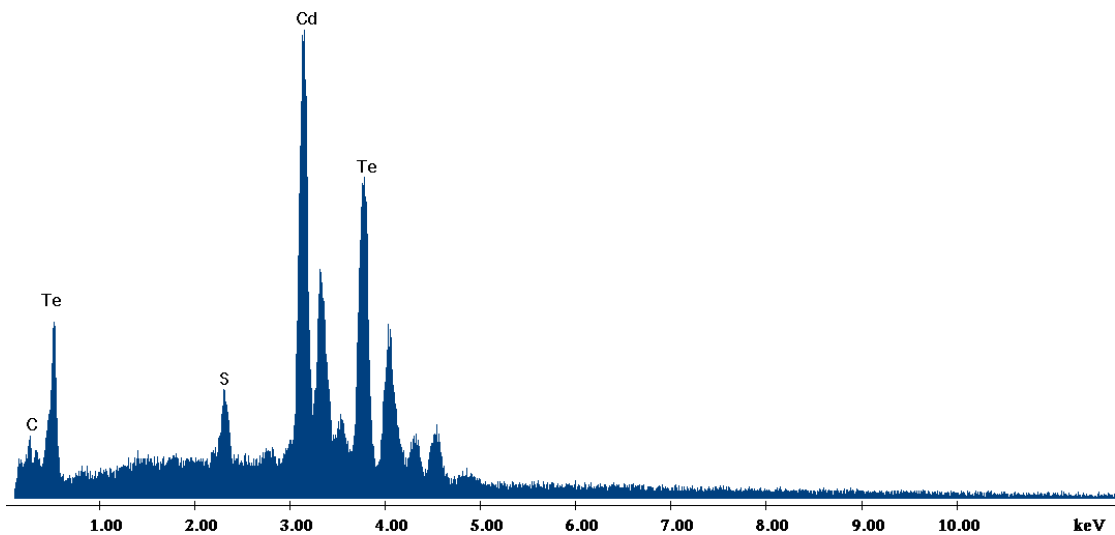


Μικρογραφία 6.48 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.49 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην x100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.62 και ο πίνακας 6.42. Ισχύουν και εδώ οι αντίστοιχες περιγραφές των δειγμάτων 6a και 6b.

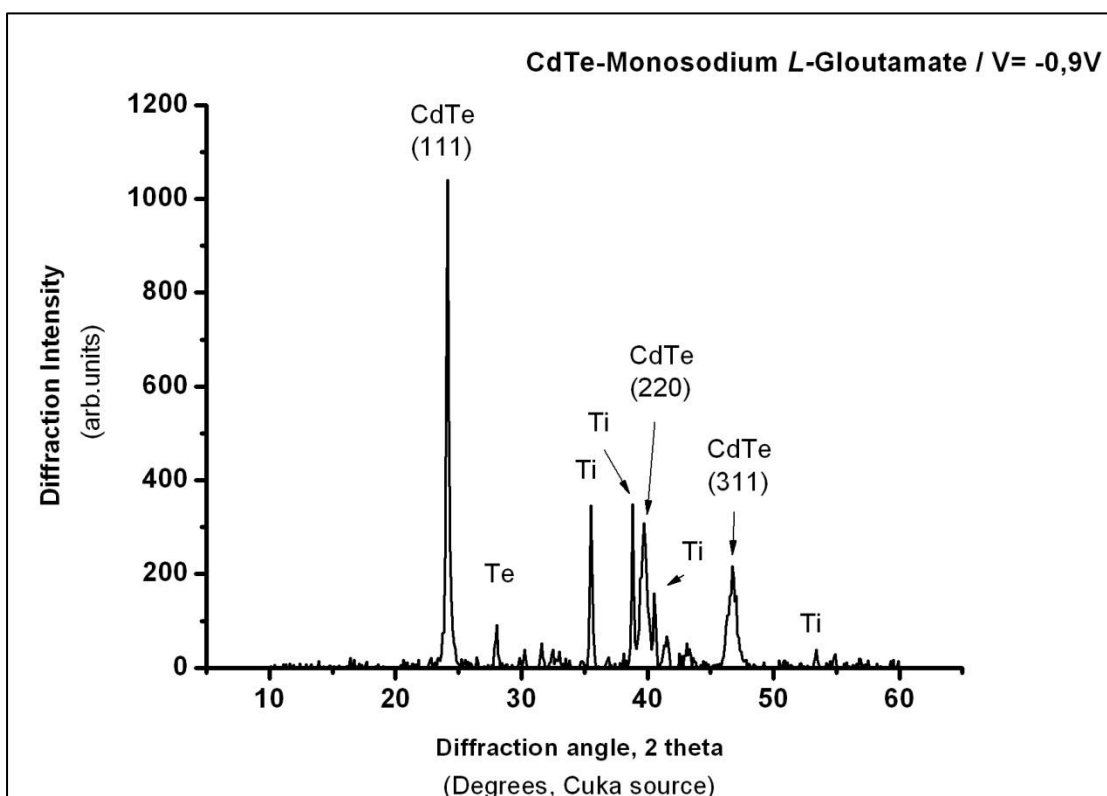


Διάγραμμα 6.62 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 6c (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V= -0,9 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	2.52	19.57
Te	48.83	38.53
Cd	46.49	37.08
S	2.15	6.26

Πίνακας 6.42 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

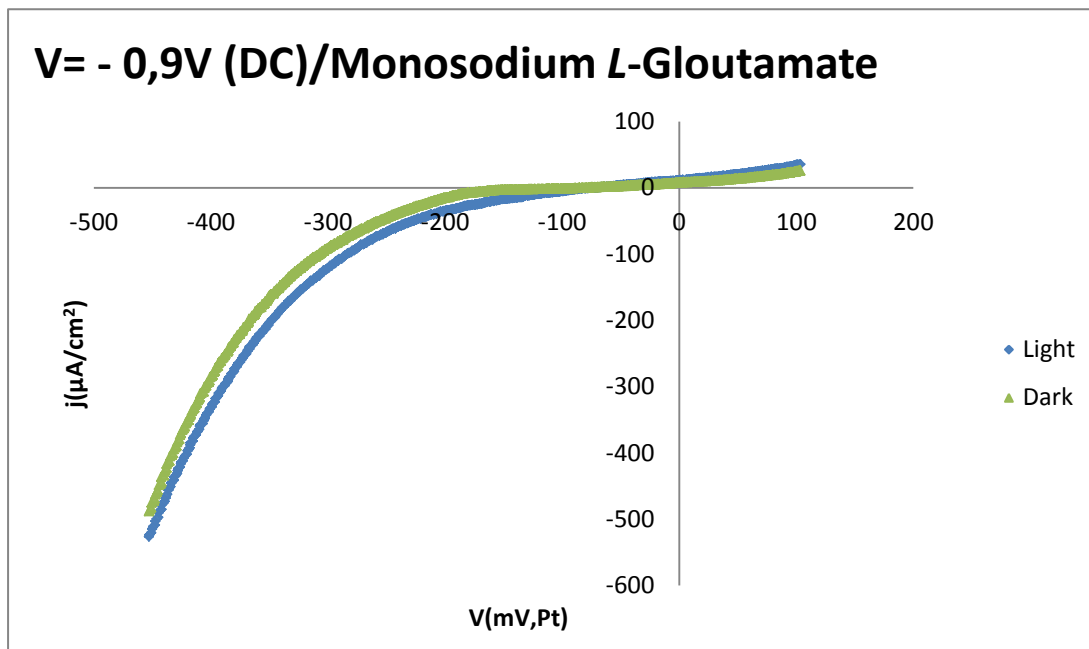
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.63 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 6c (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V=-0,9 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Η ένταση της κύριας κορυφής του CdTe είναι περίπου ίση με αυτή του αντίστοιχου ανόργανου αποθέματος.

- Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.64 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 6c (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V=-0,9 V, t_{act} =45min).

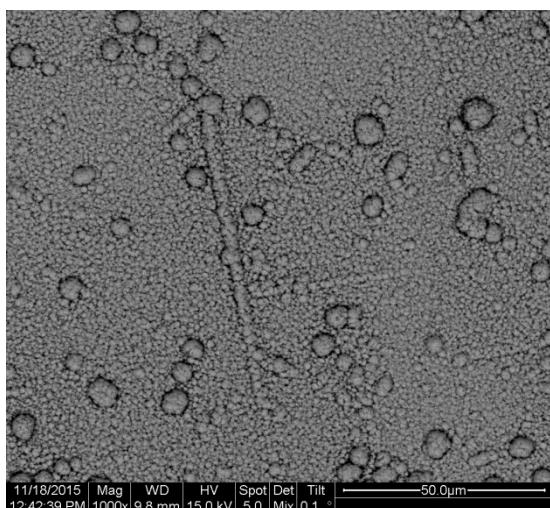
Πίνακας 6.43 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-74,04	11,19	0,297	0,0002

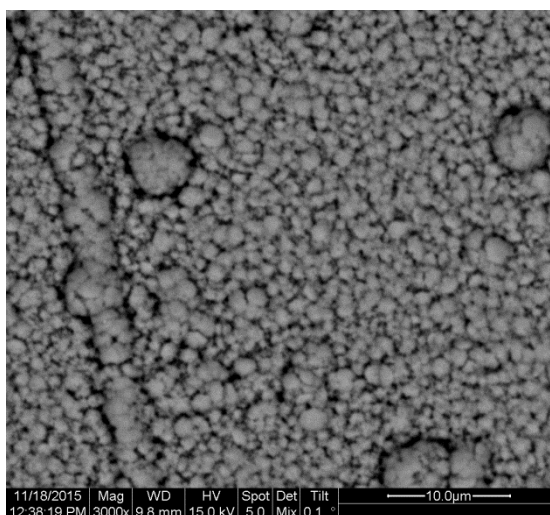
Δείγμα 6d

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX

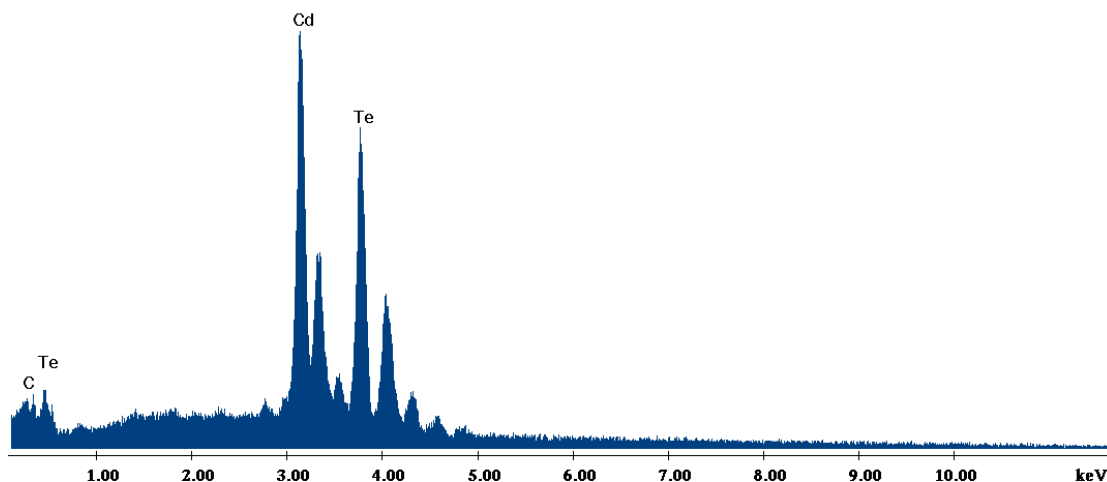


Μικρογραφία 6.50 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.51 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις δύο μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX σε χαρακτηριστική περιοχή του δείγματος προκύπτει το διάγραμμα 6.65 και ο πίνακας 6.44. Ισχύουν και εδώ οι περιγραφές των προηγούμενων δοκιμών της σειράς.

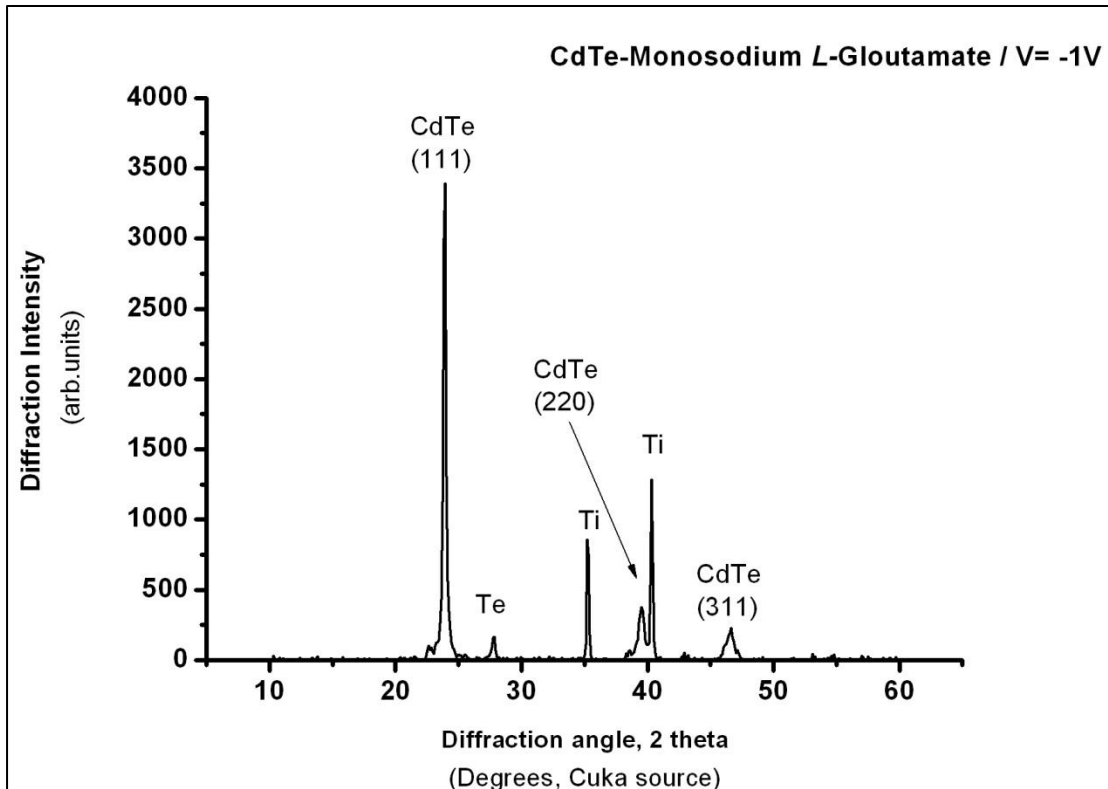


Διάγραμμα 6.65 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 6d (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, $V = -1 V$, $t_{\text{απ}} = 45\text{min}$).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.75	15.11
Te	52.03	42.62
Cd	46.22	37.08

Πίνακας 6.44 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

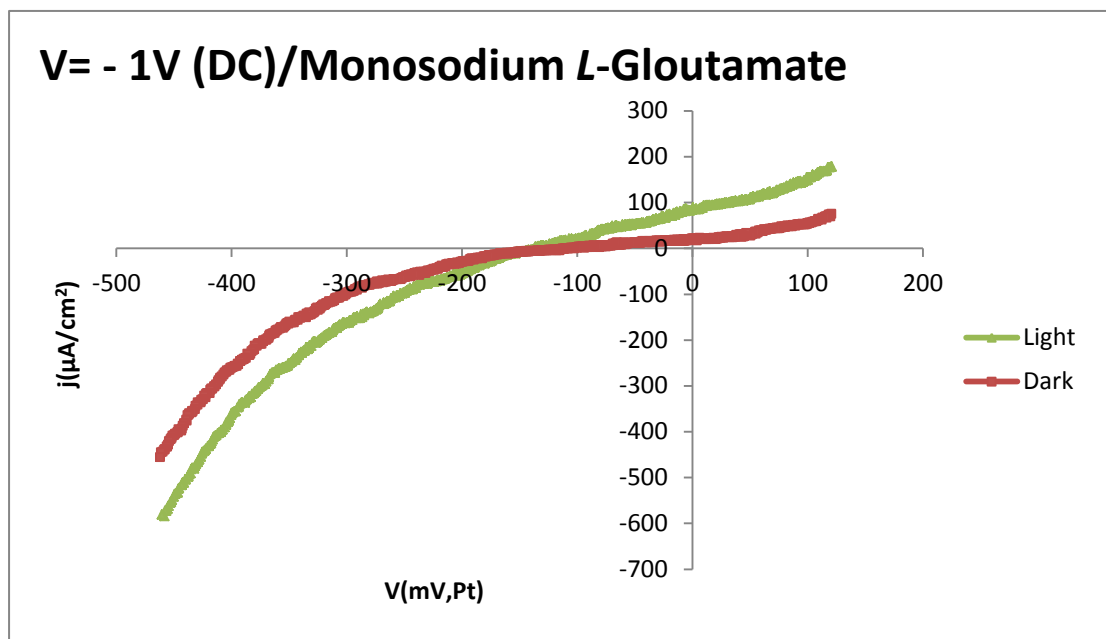
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.66 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 6d (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V=-1 V, $t_{\text{απτ}}$ =45min).

Ισχύει ότι και για τα αποθέματα α και β της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.67 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 6d (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, $V = -1 \text{ V}$, $t_{\text{απ}} = 45 \text{ min}$).

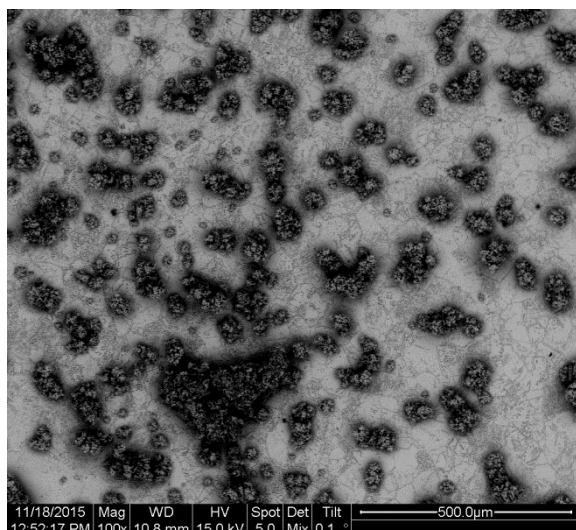
Πίνακας 6.45 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-136,86	94,76	0,296	0,003

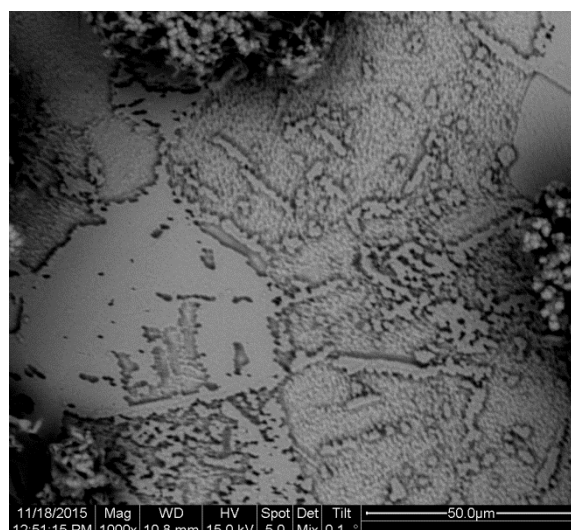
Δείγμα 6ε

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1,1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30\text{min}$.

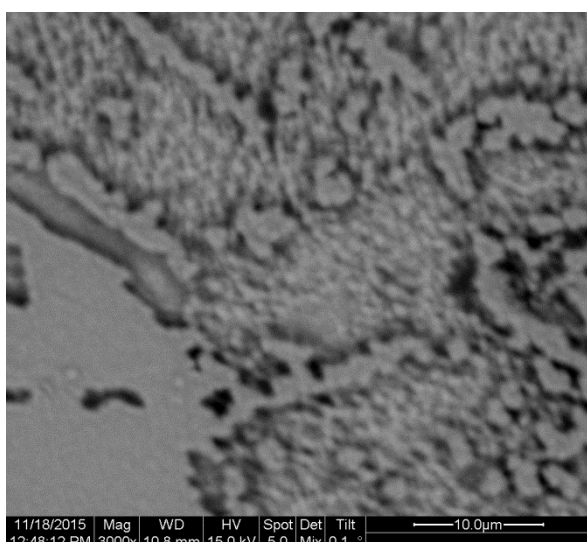
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.52 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

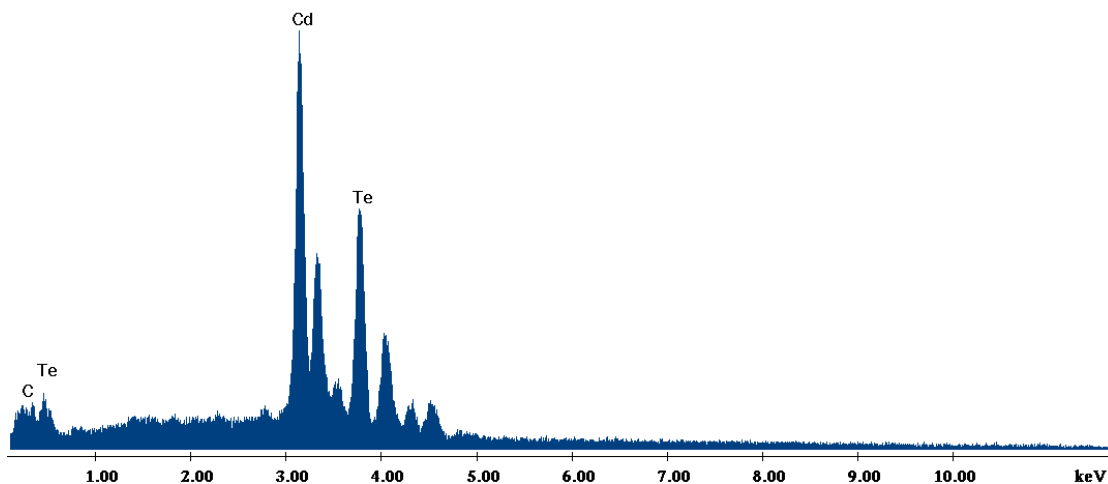


Μικρογραφία 6.53 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.54 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.68 και ο πίνακας 6.46. Ισχύουν και εδώ οι αντίστοιχες περιγραφές των προηγούμενων δειγμάτων της σειράς.

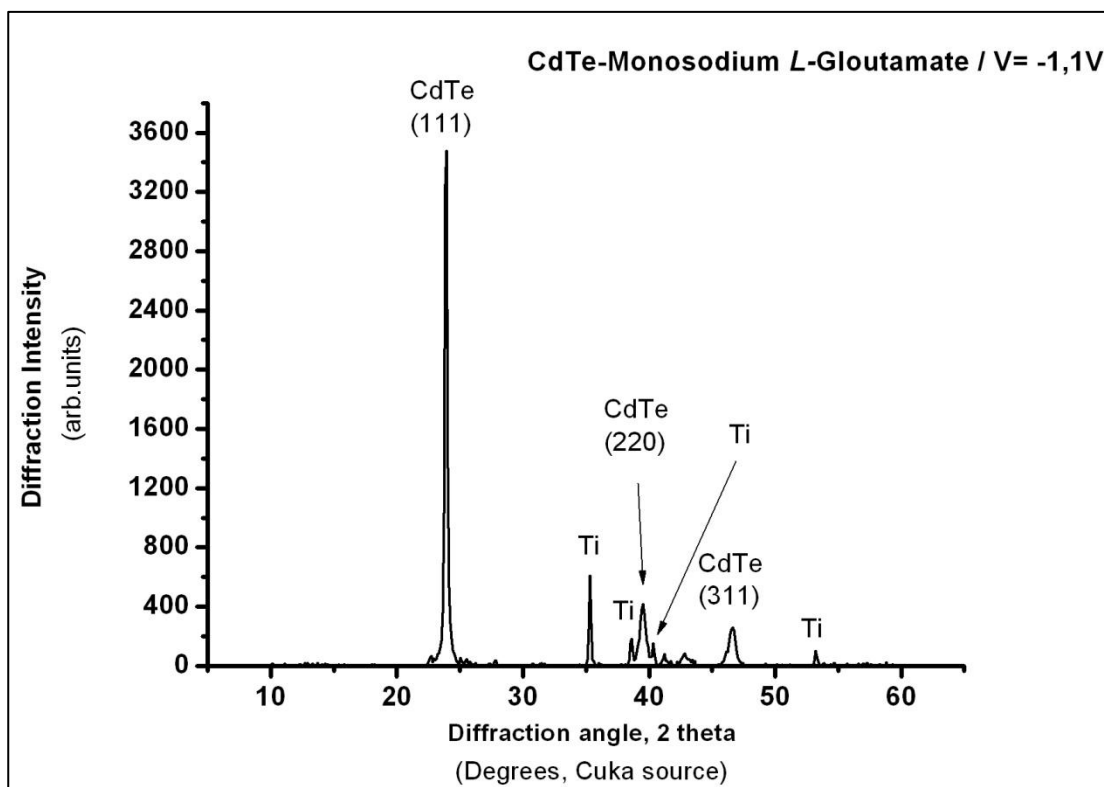


Διάγραμμα 6.68 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 6e (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V= -1,1 V, $t_{\text{απ}}$ =30min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.55	13.48
Te	46.64	38.27
Cd	51.81	48.26

Πίνακας 6.46 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

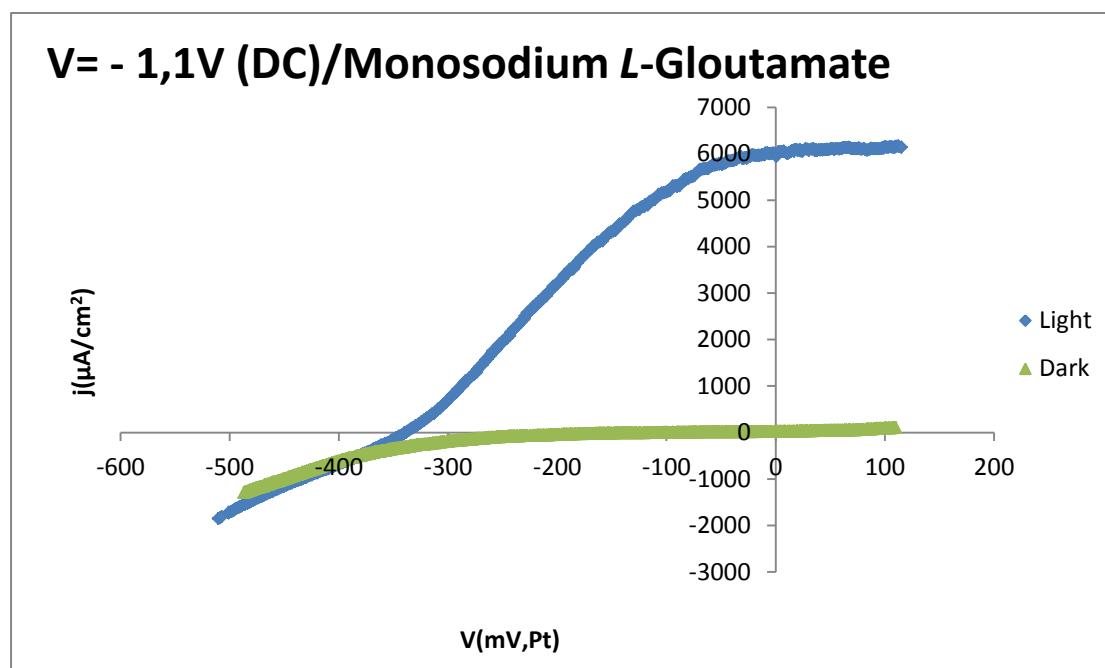
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.69 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 6e (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, V=-1,1 V, $t_{\text{απ}}$ =30min).

Ισχύει ότι για τα αποθέματα a, b και d της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.70 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 6e (CdTe/Monosodium L-Glutamate, DC, $V=-1,1$ V, $t_{\text{απ}}=30$ min).

Πίνακας 6.47 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

V_{oc} (mV)	j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
-338,472	5993,24	0,330782	0,671

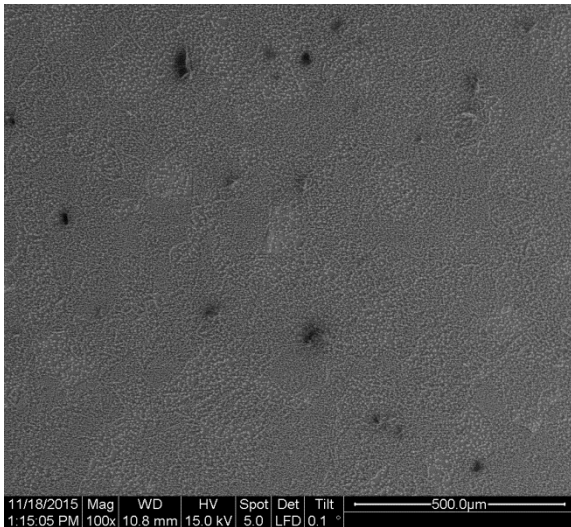
Η απόδοση που παρουσιάζει το δείγμα είναι σαφώς βελτιωμένη (πάνω από την διπλάσια) σε σχέση με το αντίστοιχο ανόργανο, επιβεβαιώνοντας ταυτόχρονα ότι ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας ενισχύεται στα πιο αρνητικά δυναμικά.

7^η Σειρά δειγμάτων – απόθεση με οργανικό πρόσθετο Sodium Oxalate

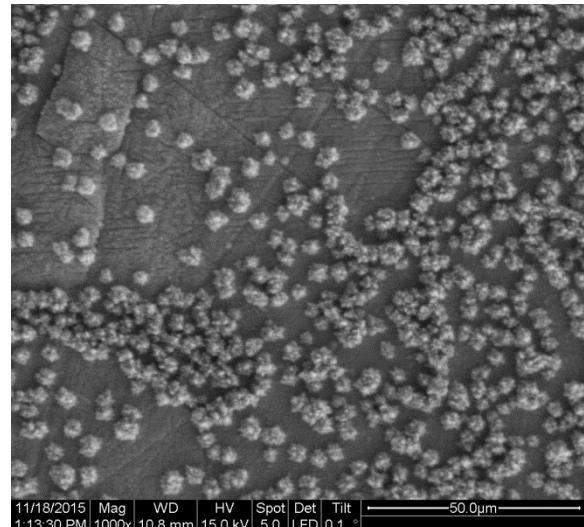
Δείγμα 7a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V= -0,75$ V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t= 45$ min.

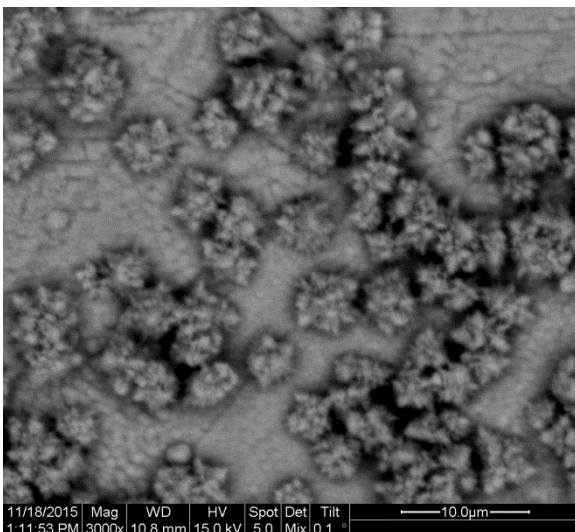
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.55 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

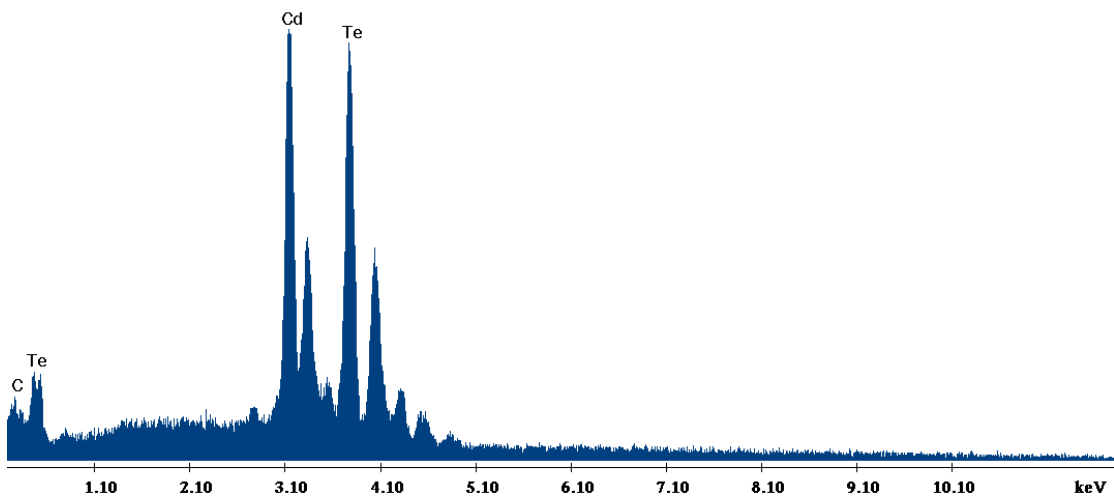


Μικρογραφία 6.56 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.57 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.71 και ο πίνακας 6.48. Όπως και το άλας του γλουταμινικού οξέως φαίνεται ότι και το οξαλικό νάτριο επηρεάζει την απόθεση και παρόλο που είμαστε σε θετικότερο δυναμικό η ατομική αναλογία Cd/Te προσεγγίζει το 1 προς 1. Ο C και εδώ οφείλεται στο άλας που χρησιμοποιήθηκε.

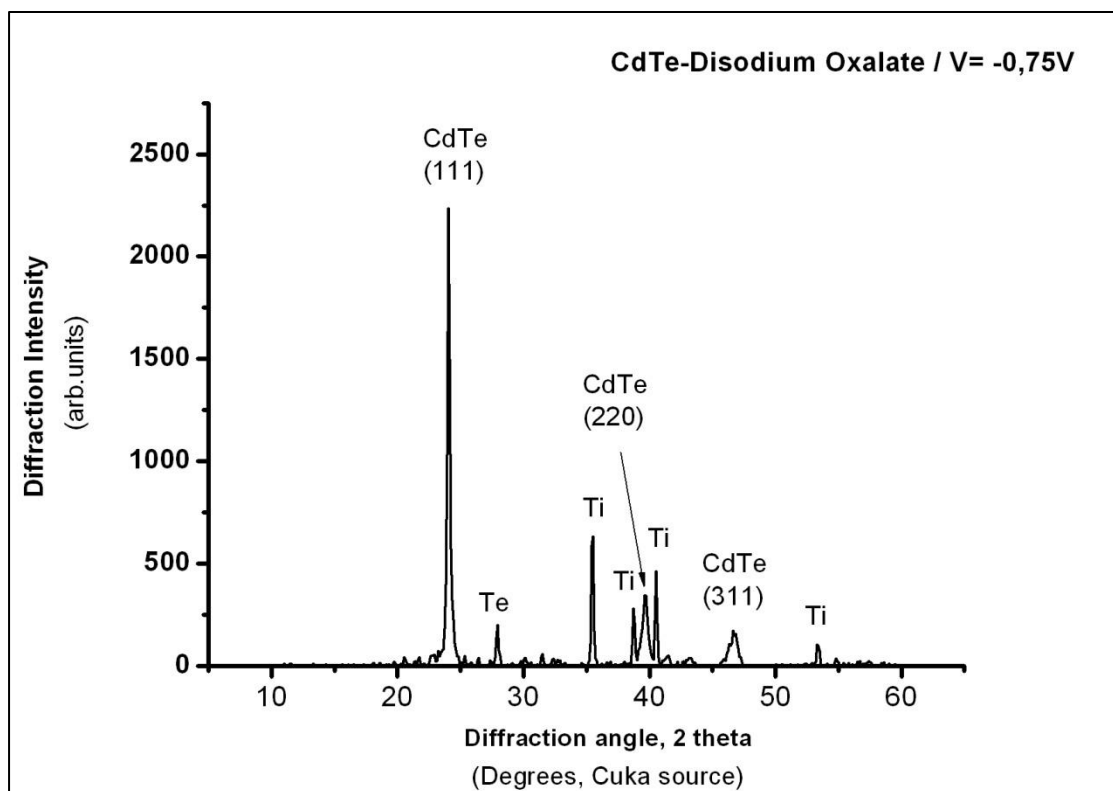


Διάγραμμα 6.71 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 7a (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -0,75 V, $t_{απ}$ =45min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.77	15.36
Te	57.69	47.08
Cd	40.54	37.56

Πίνακας 6.48 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

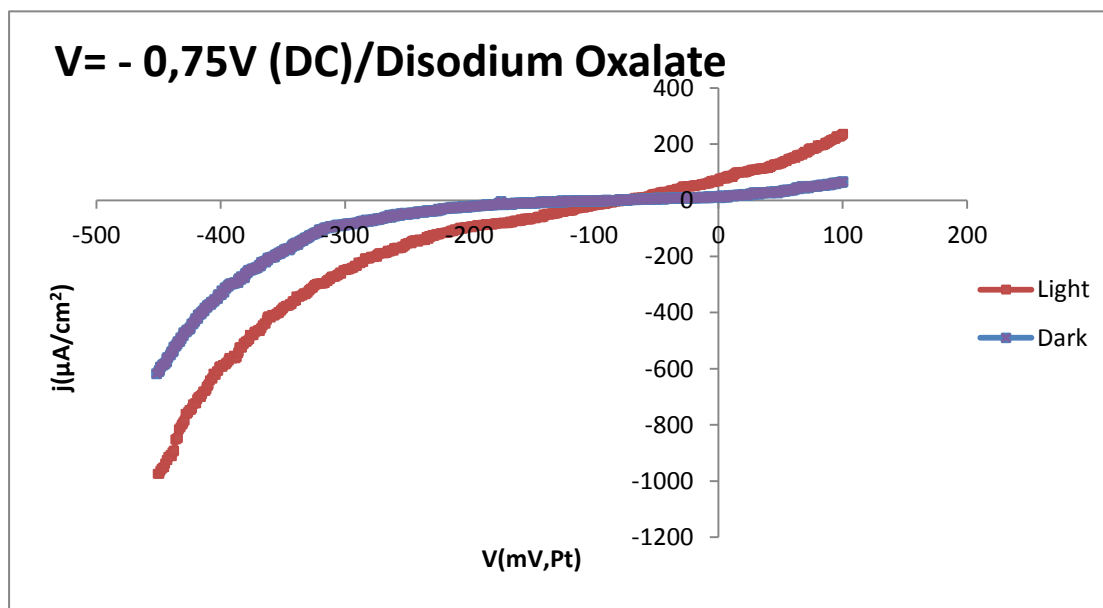
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.72 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 7a (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -0,75 V, $t_{απ}$ =45min).

Και εδώ η παρουσία του οργανικού άλατος οδηγεί σε καλύτερη κρυστάλλωση του δείγματος.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.73 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 7a (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V=-0,75 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

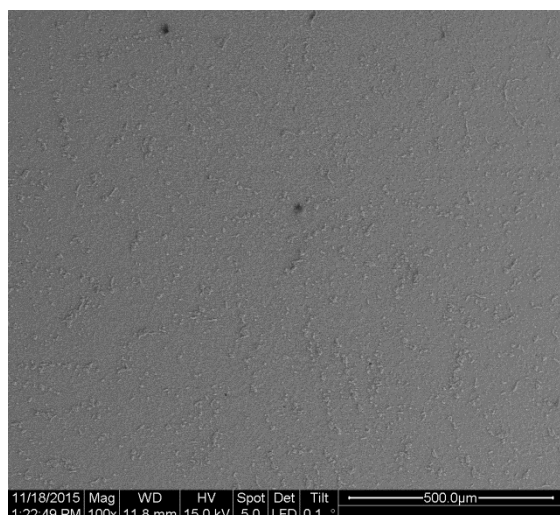
Πίνακας 6.49 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-72,36	67,46	0,283	0,001

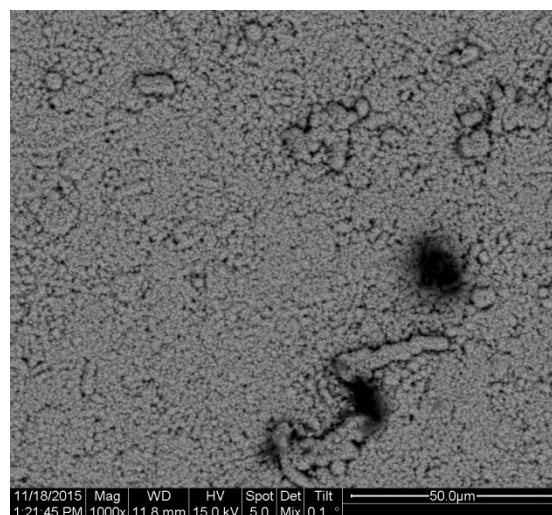
Δείγμα 7b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,8V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

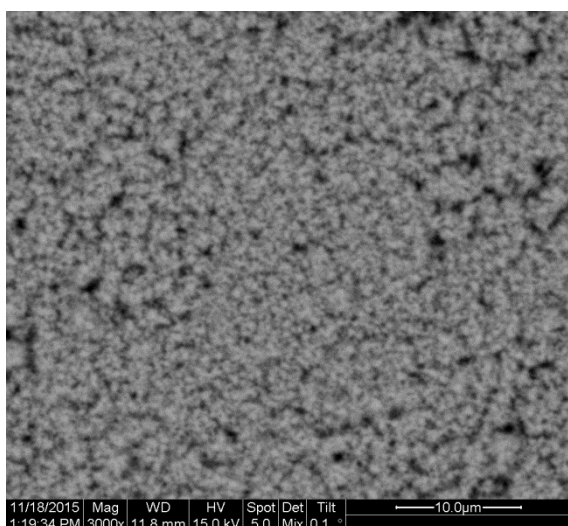
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.58 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

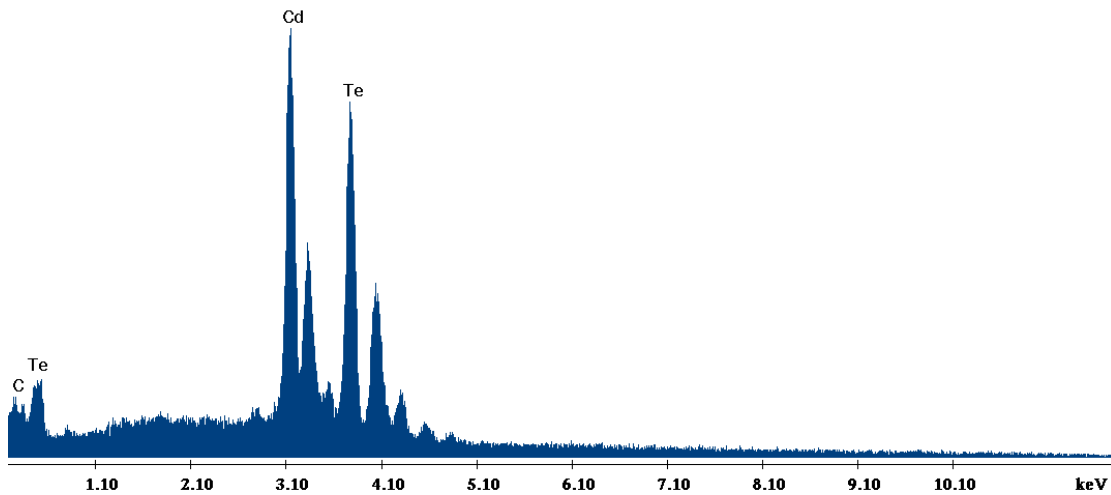


Μικρογραφία 6.59 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.60 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.74 και ο πίνακας 6.50. Ισχύει ότι και στο 7a.

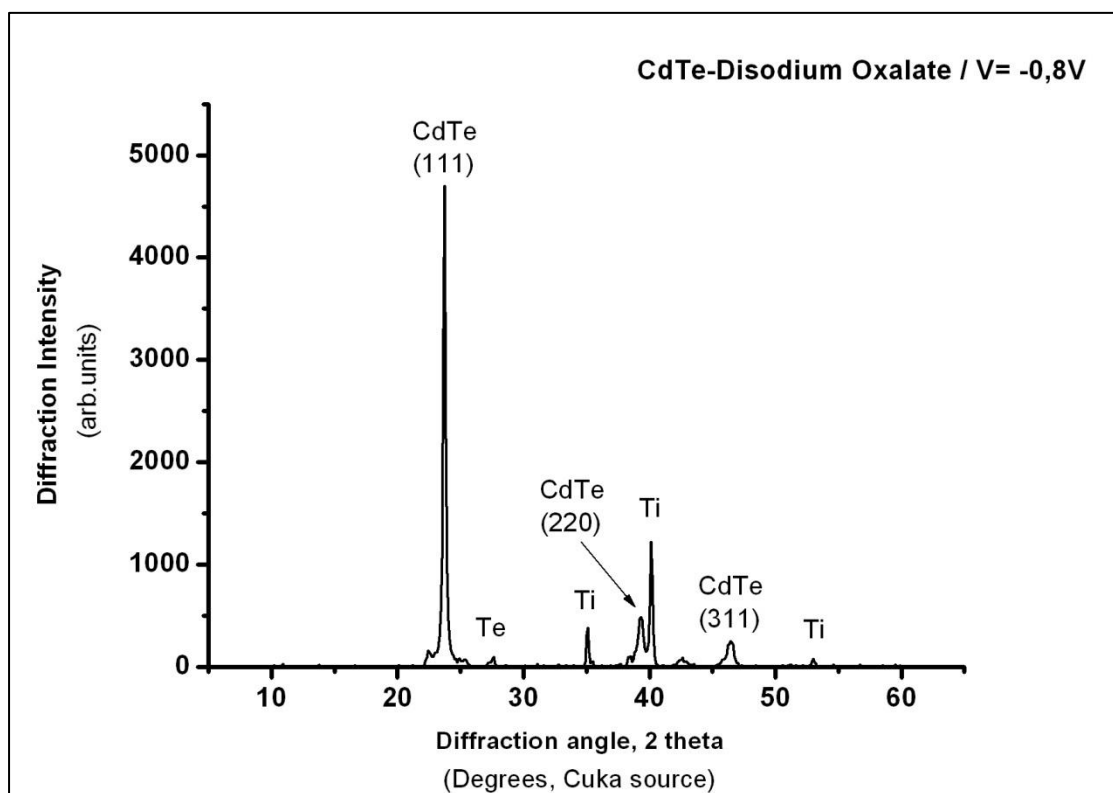


Διάγραμμα 6.74 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 7b (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -0,8 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.58	13.82
Te	54.50	45.00
Cd	43.92	41.17

Πίνακας 6.50 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

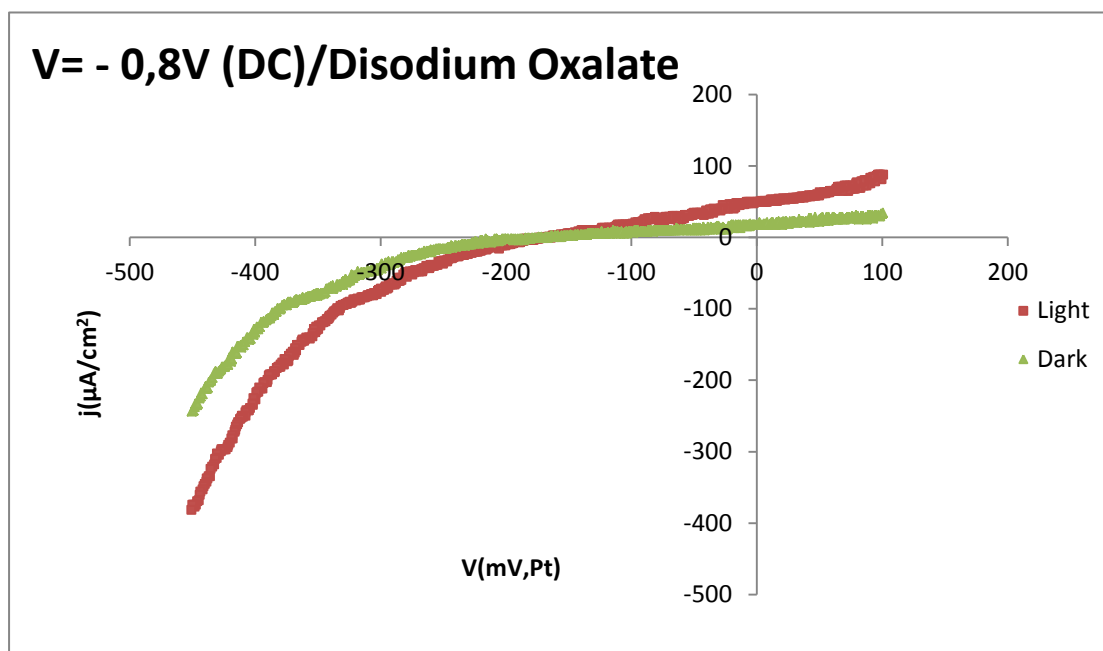
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.75 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 7b (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -0,8 V, $t_{\text{απ}}$ =45min).

Ισχύει ότι για τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.76 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 7b (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= - 0,8 V, $t_{\text{opt}}=45\text{min}$).

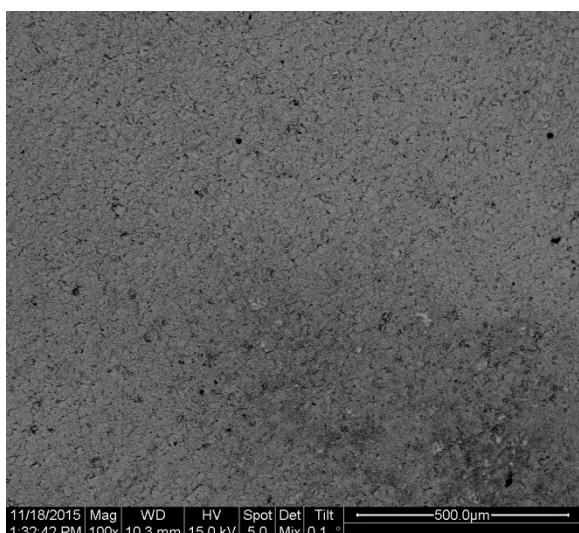
Πίνακας 6.51 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-159,84	49,16	0,292	0,002

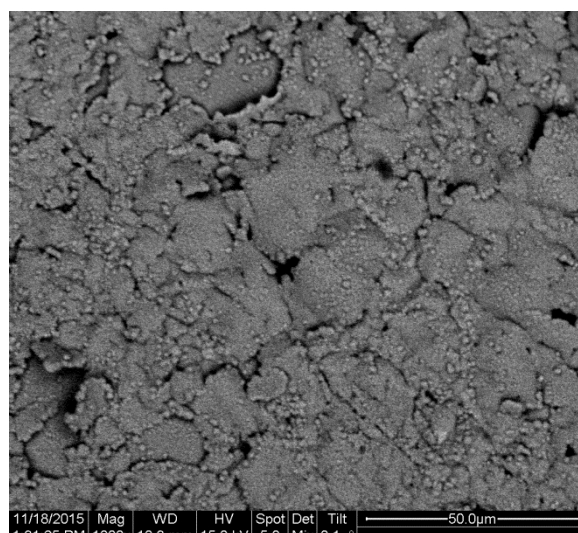
Δείγμα 7c

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9V$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

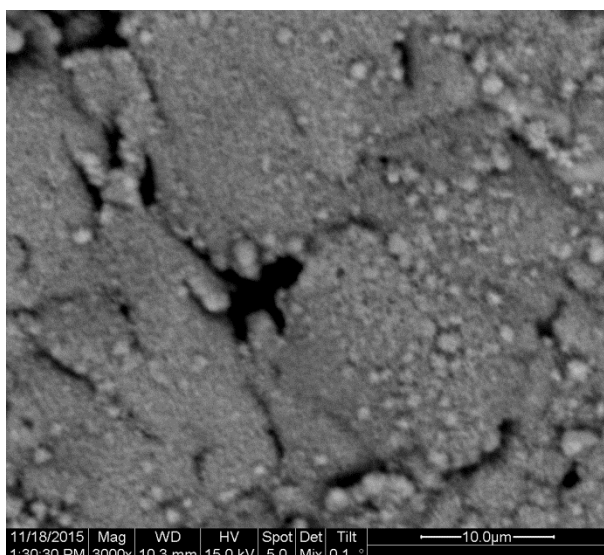
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.61 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

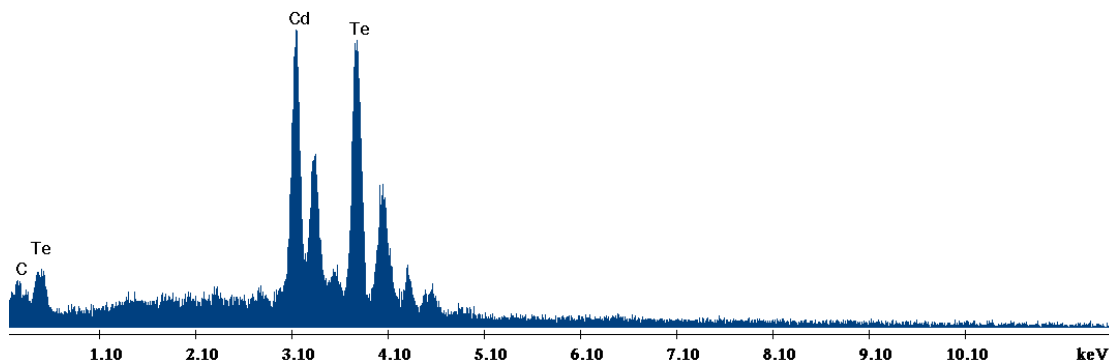


Μικρογραφία 6.62 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.63 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.77 και ο πίνακας 6.52. Ισχύει ότι και στα υπόλοιπα δοκίμια της σειράς.

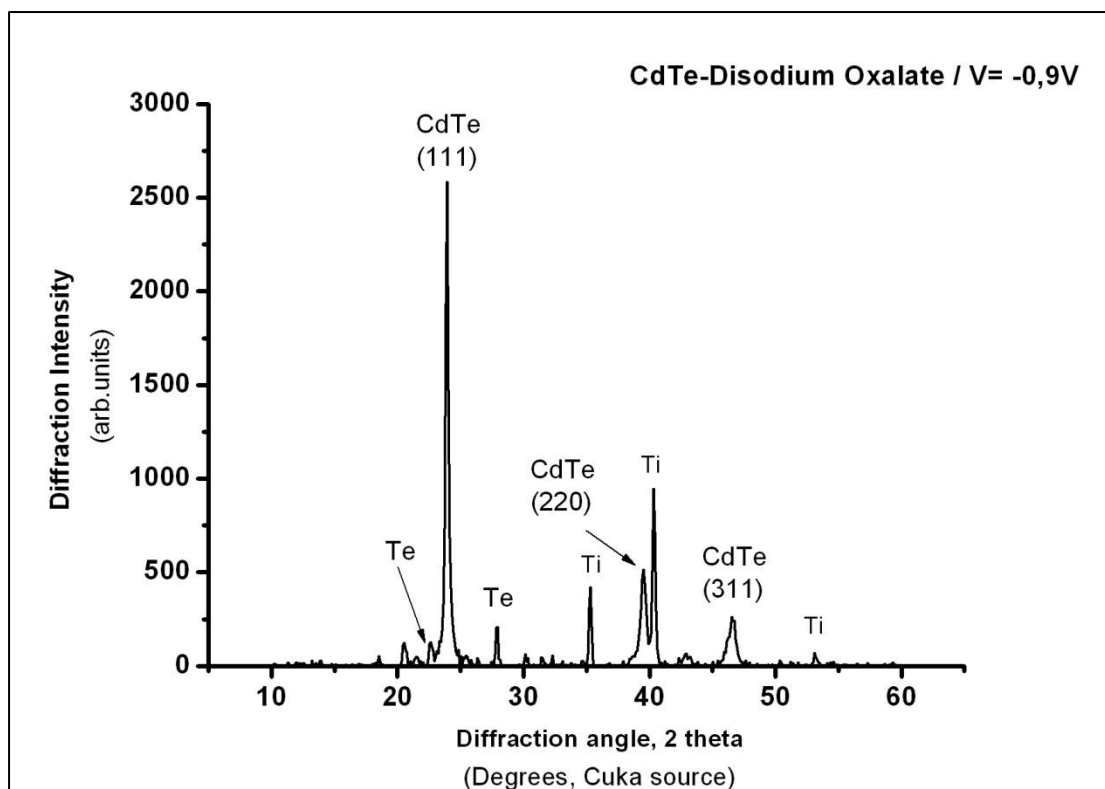


Διάγραμμα 6.77 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 7c (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -0,9 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	2.27	18.98
Te	58.03	45.61
Cd	39.70	35.42

Πίνακας 6.52 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

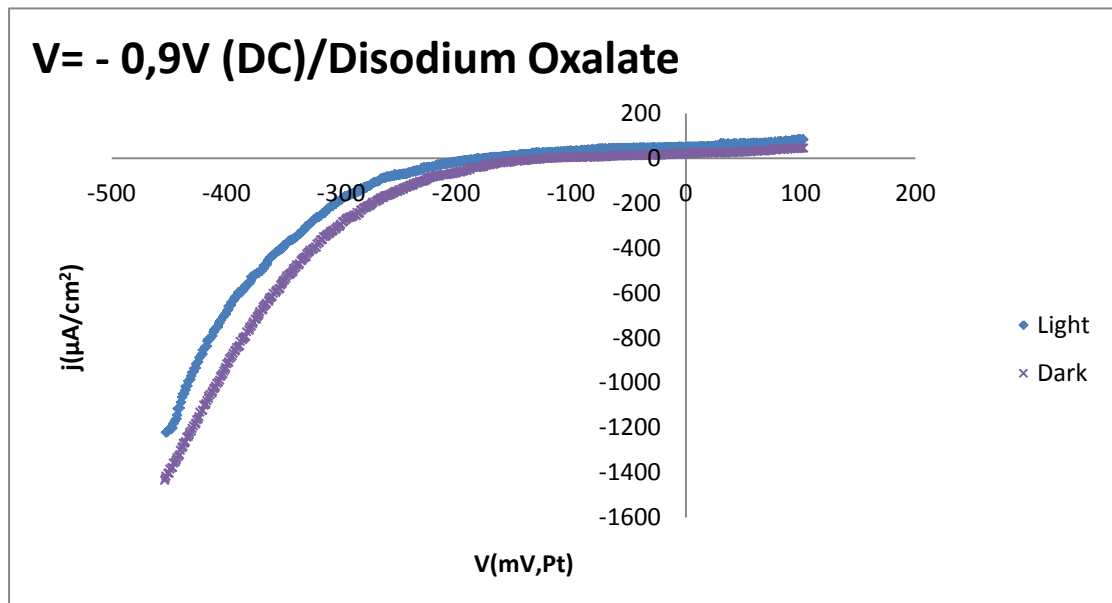
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.78 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 7c (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -0,9 V, $t_{\text{απ}}=45\text{min}$).

Ισχύει ότι για τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.79 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 7c (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= - 0,9 V, $t_{απ}$ =45min).

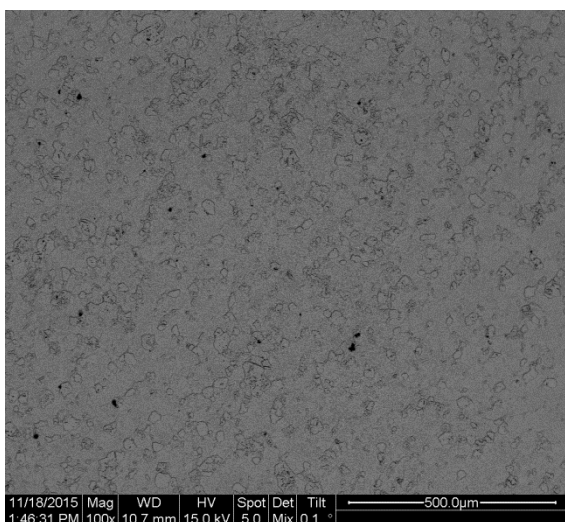
Πίνακας 6.53 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-180,52	55,26	0,388	0,003

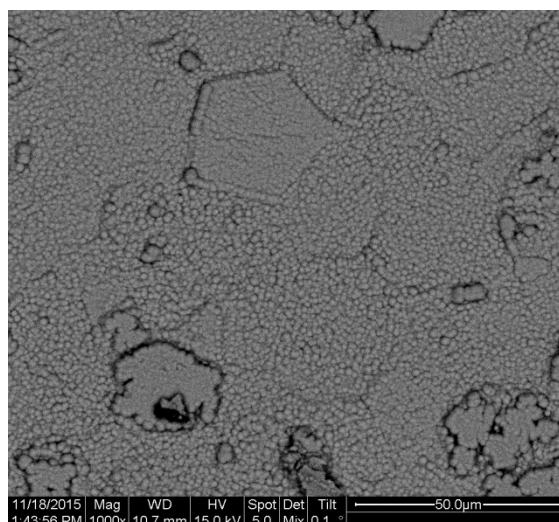
Δείγμα 7d

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 45\text{min}$.

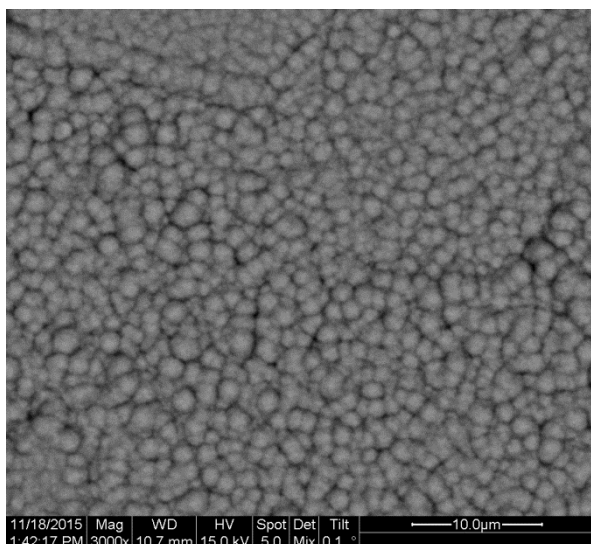
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.64 : Γενική κάτοψη δοκίμιου (μεγέθυνση x100)

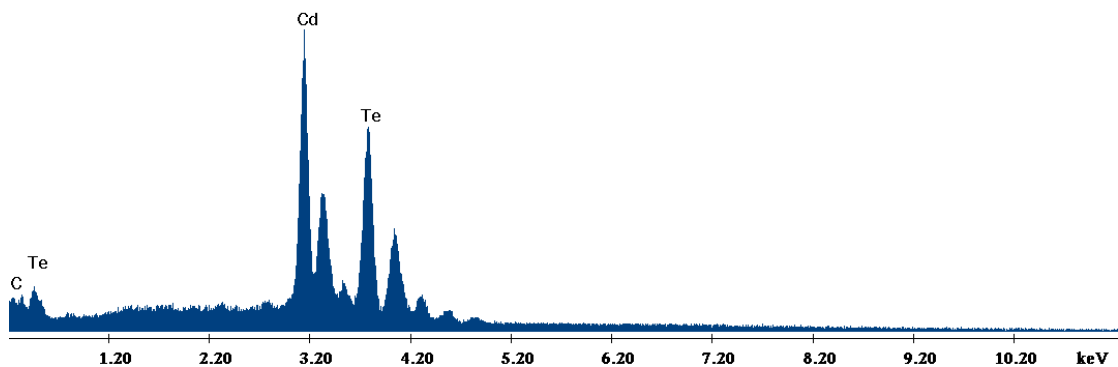


Μικρογραφία 6.65 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.66 : Κόκκοι τελλουριούχου καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.80 και ο πίνακας 6.54. Ισχύει ότι και στα υπόλοιπα δοκίμια της σειράς.

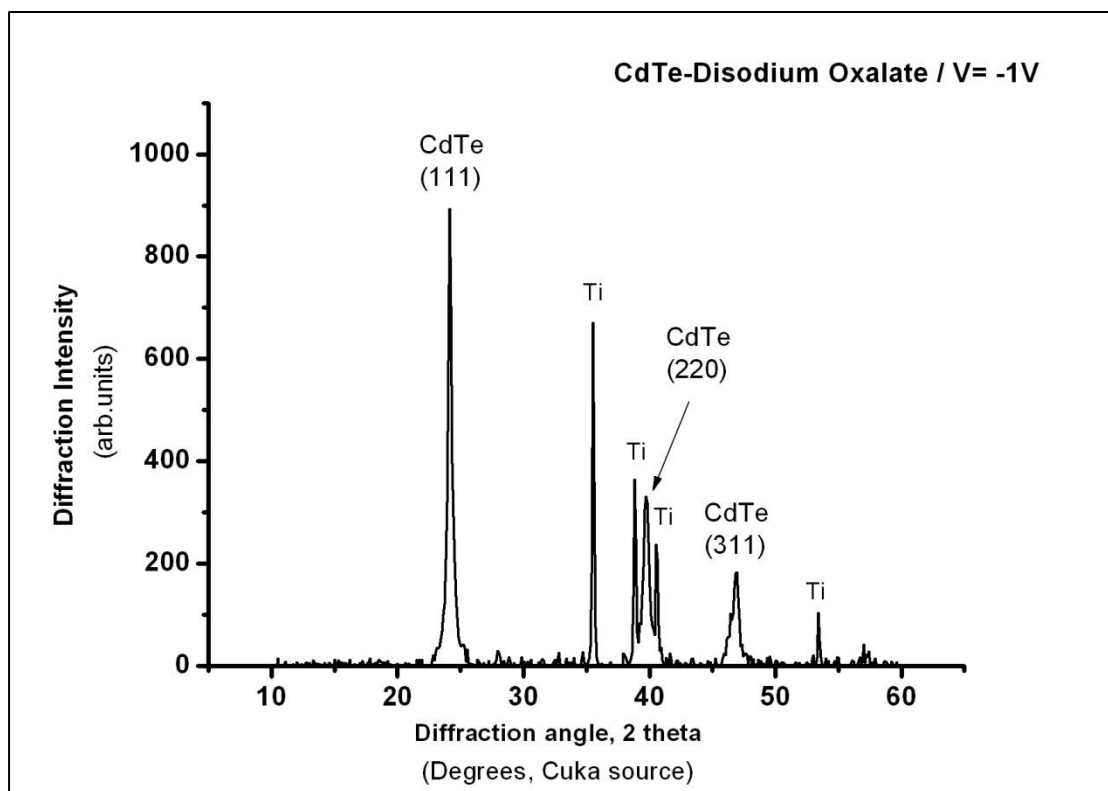


Διάγραμμα 6.80 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 7d (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -1 V, $t_{\text{αντ}}=45\text{min}$).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.56	13.61
Te	50.37	41.47
Cd	48.07	44.92

Πίνακας 6.54 : Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

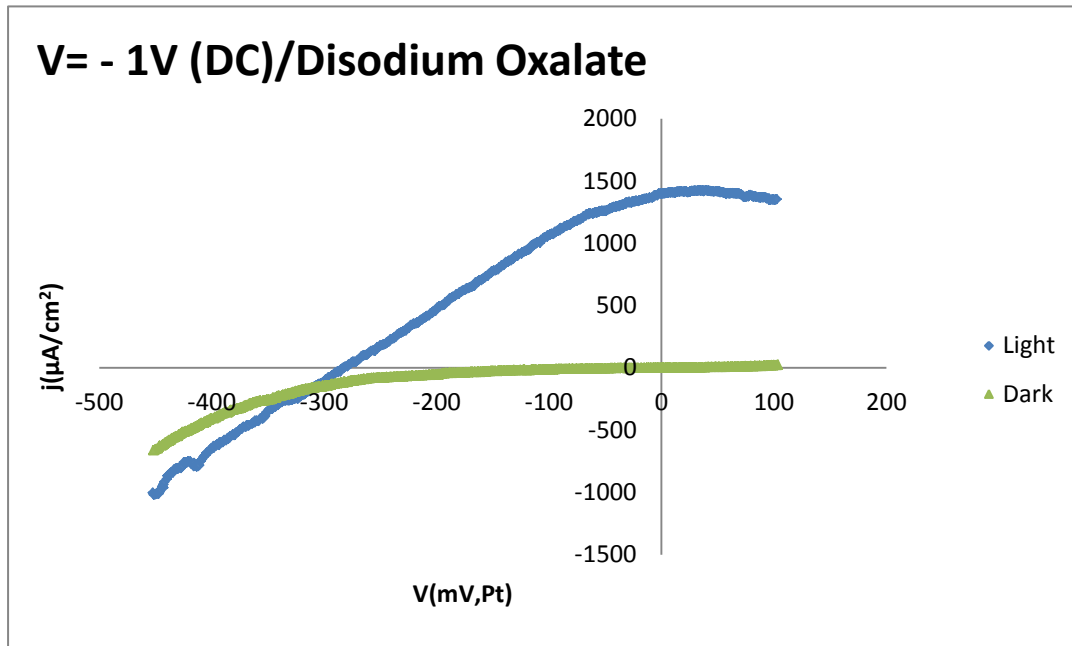
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.81 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 7d (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -1 V, $t_{\text{αντ}}=45\text{min}$).

Η ένταση της κύριας κορυφής είναι περίπου ίση με το αντίστοιχο ανόργανο απόθεμα.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.82 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 7d (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= - 1 V, $t_{\alpha\pi}=45\text{min}$).

Πίνακας 6.55 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

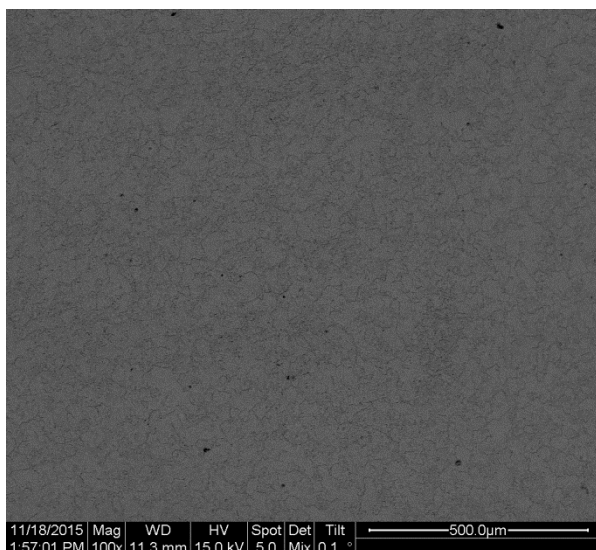
Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-283,163	1397,31	0,296276	0,117

Η απόδοση που παρουσιάζει το δείγμα είναι περίπου ίση με το αντίστοιχο ανόργανο.

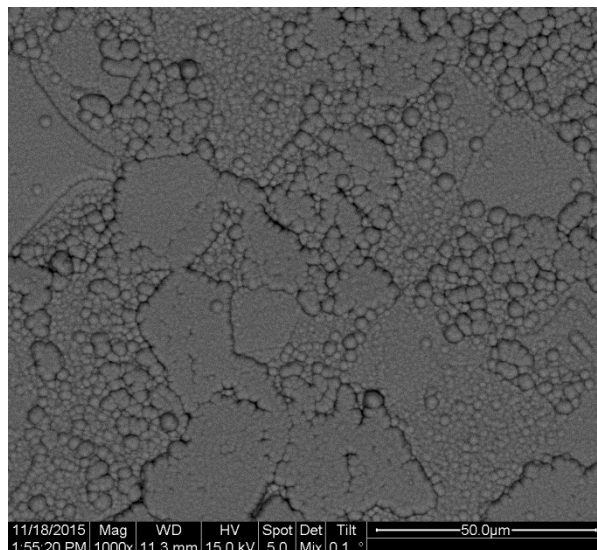
Δείγμα 7e

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1,1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30min$.

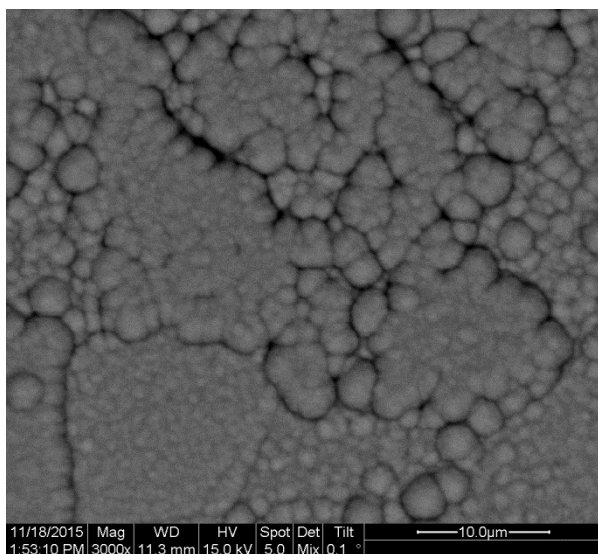
➤ Μικρογραφίες από το SEM – ανάλυση EDAX



Μικρογραφία 6.67 : Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση x100)

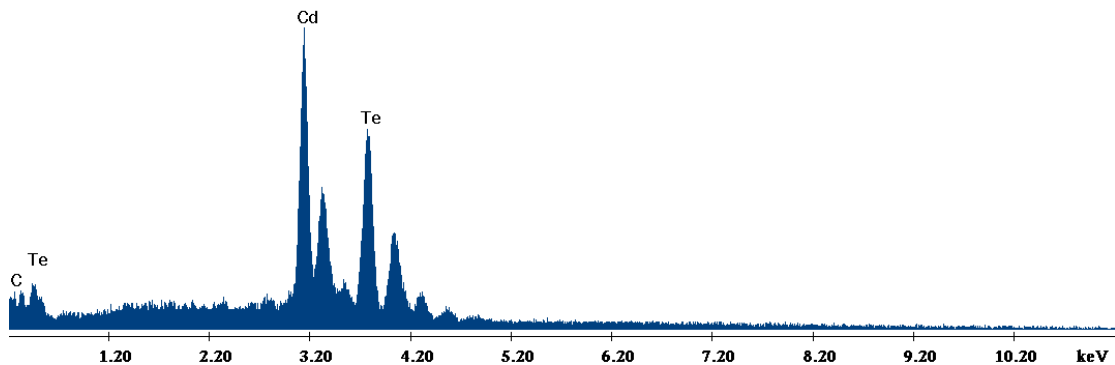


Μικρογραφία 6.68 : Αντιπροσωπευτική περιοχή του δείγματος (μεγέθυνση x1000)



Μικρογραφία 6.69 : Κόκκοι τελλουριούχου Καδμίου (μεγέθυνση x3000)

Στις τρεις μικρογραφίες παρουσιάζεται το δείγμα σε μεγέθυνση x100, x1000 και x3000. Από την ανάλυση EDAX στην X100 μεγέθυνση προκύπτει το διάγραμμα 6.83 και ο πίνακας 6.56. Ισχύει ότι και στα υπόλοιπα δοκίμια της σειράς.

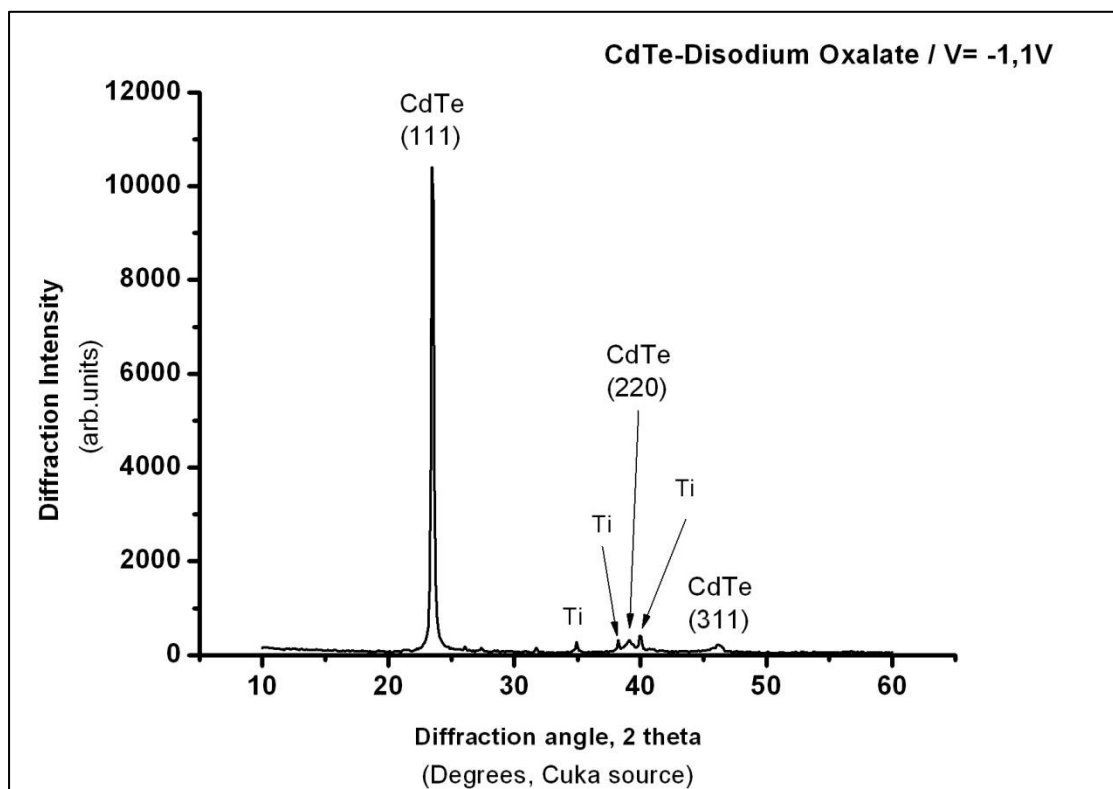


Διάγραμμα 6.83 : Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 7e (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -1,1 V, $t_{\text{απ}}$ =30min).

Στοιχείο	Wt %	At %
C	1.56	13.66
Te	49.84	40.98
Cd	48.60	45.36

Πίνακας 6.56 : Ατομική και κατά βάρους αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

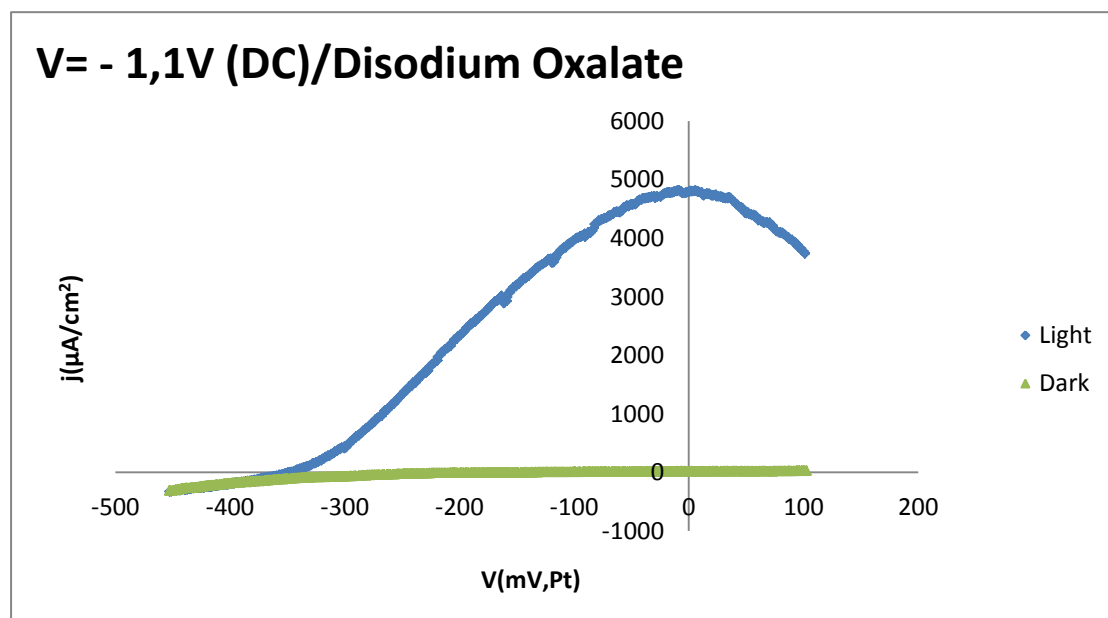
➤ Διάγραμμα XRD



Διάγραμμα 6.84 : Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 7e (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= -1,1 V, $t_{\text{απ}}$ =30min).

Εδώ η ένταση της [111] κύριας κορυφής του CdTe είναι η μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς.

➤ Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό



Διάγραμμα 6.85 : Καμπύλη πόλωσης δείγματος 7a (CdTe/Disodium Oxalate, DC, V= - 1,1 V, $t_{απ}$ =45min).

Πίνακας 6.57 : Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Voc (mV)	j(μA/cm ²)	FF	η(%)
-349,042	4799,26	0,29482	0,494

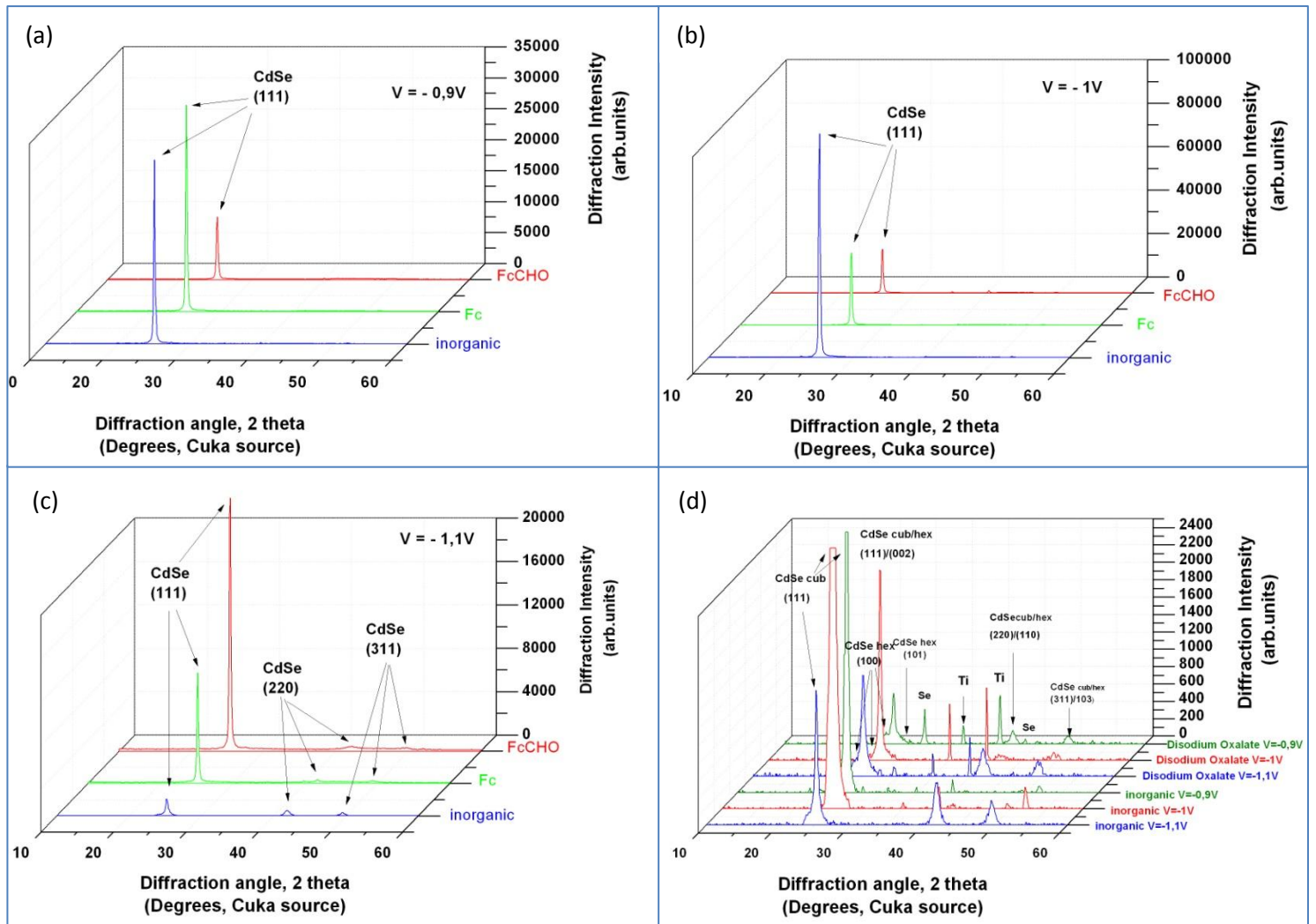
Η απόδοση που παρουσιάζει το δείγμα είναι σαφώς βελτιωμένη σε σχέση με το αντίστοιχο ανόργανο.

6.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

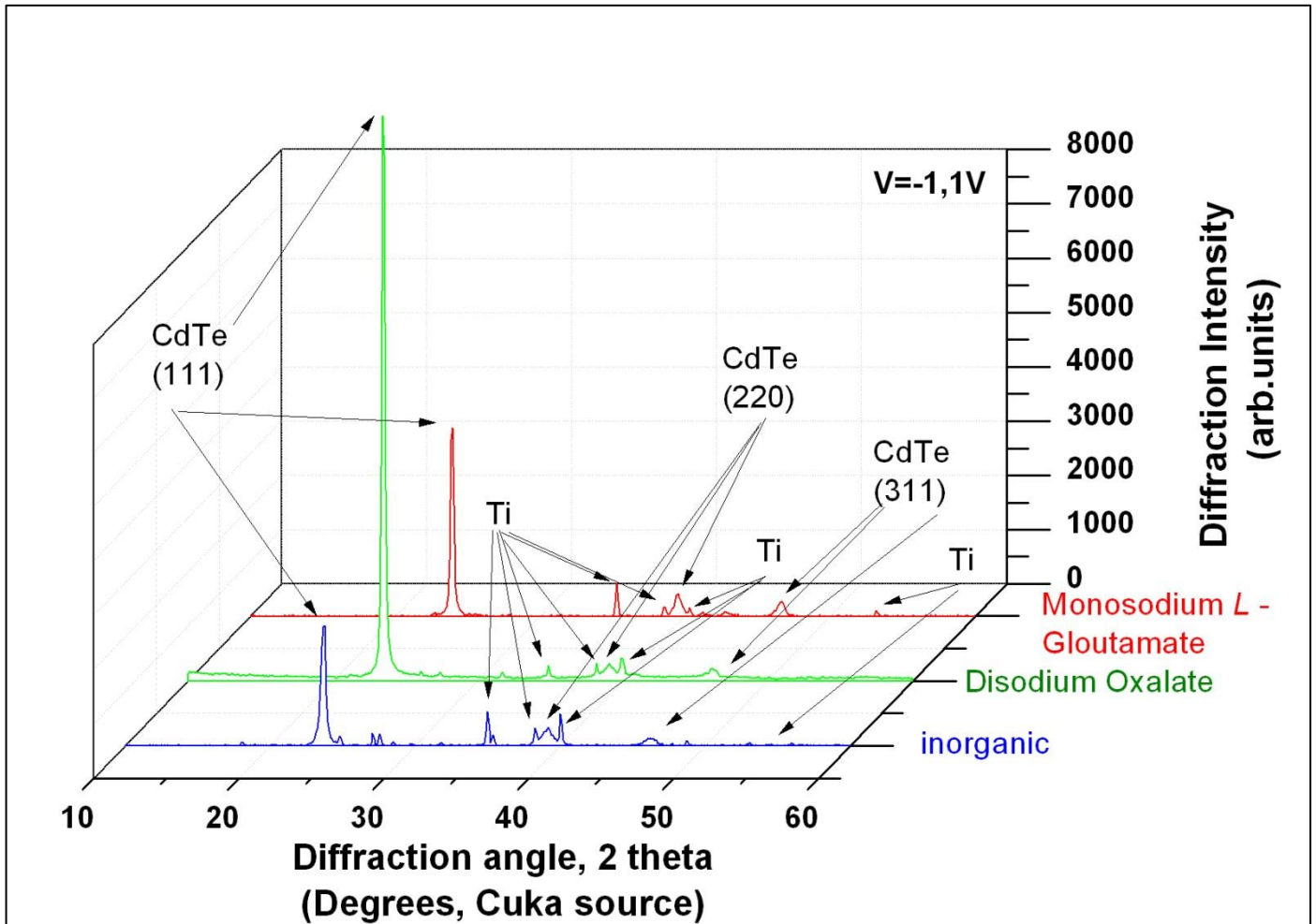
Πίνακας 6.58 : Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Παρουσιάζονται αναλυτικά οι κωδικοί των δειγμάτων, οι ημιαγωγοί που παρασκευάστηκαν, οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές συνθήκες. Τέλος παρουσιάζονται τα κριτήρια με τα οποία αξιολογήθηκαν (V_{oc} , j , FF, $n\%$).

Δείγμα	Ημιαγωγός	Ρεύμα	Οργανικό πρόσθετο	$V_{an}(mV,SSE)$	$t_{an}(min)$	$V_{oc}(mV)$	$j(\mu A/cm^2)$	FF	$n(\%)$	Δομή
1a	CdSe	DC	-	-900	45	-412,47	2127,90	0,312	0,274	cubic
1b	CdSe	DC	-	-1000	30	-412,32	2160,18	0,402	0,317	cubic
1c	CdSe	DC	-	-1100	30	-367,28	2701,38	0,338	0,296	cubic
2a	CdSe	DC	Fc	-900	45	-319,63	4972,65	0,323	0,455	cubic
2b	CdSe	DC	Fc	-1000	30	-342,31	3981,50	0,356	0,429	cubic
2c	CdSe	DC	Fc	-1100	30	-393,17	3698,99	0,351	0,451	cubic
3a	CdSe	DC	FcCHO	-900	45	-357,78	3252,23	0,374	0,385	cubic
3b	CdSe	DC	FcCHO	-1000	30	-277,66	4151,95	0,385	0,392	cubic
3c	CdSe	DC	FcCHO	-1100	30	-364,06	3307,13	0,345	0,368	cubic
4a	CdSe	DC	Disodium Oxalate	-900	45	-382,60	5852,22	0,329	0,651	cubic/hex
4b	CdSe	DC	Disodium Oxalate	-1000	30	-315,65	6153,10	0,359	0,617	cubic/hex
4c	CdSe	DC	Disodium Oxalate	-1100	30	-312,89	6588,21	0,335	0,610	cubic/hex

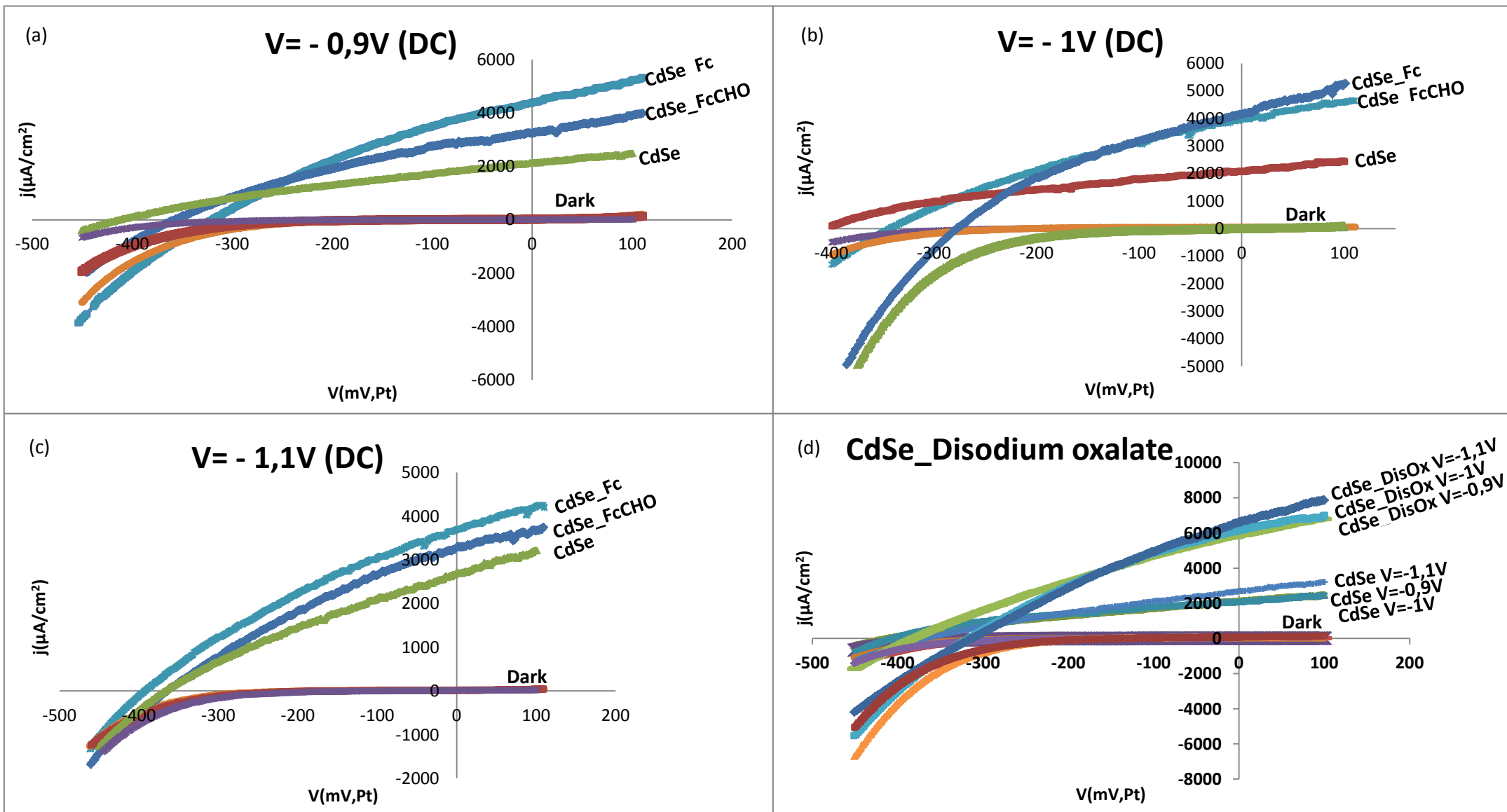
Δείγμα	Ημιαγωγός	Ρεύμα	Οργανικό πρόσθετο	$V_{an}(mV,SSE)$	$t_{an}(min)$	$V_{oc}(mV)$	$j(\mu A/cm^2)$	FF	$n(\%)$	Δομή
5a	CdTe	DC	-	-750	45	-170,72	176,45	0,298	0,008	cubic
5b	CdTe	DC	-	-800	45	-103,31	132,15	0,397	0,005	cubic
5c	CdTe	DC	-	-900	45	-136,25	48,86	0,339	0,002	cubic
5d	CdTe	DC	-	-1000	45	-296,34	1524,16	0,346	0,138	cubic
5e	CdTe	DC	-	-1100	30	-248,24	3766,16	0,309	0,256	cubic
6a	CdTe	DC	Monosodium L - Gloutamate	-750	45	-44,33	21,00	0,311	0,0003	cubic
6b	CdTe	DC	Monosodium L - Gloutamate	-800	45	-62,25	13,35	0,303	0,0002	cubic
6c	CdTe	DC	Monosodium L - Gloutamate	-900	45	-74,05	11,20	0,298	0,0002	cubic
6d	CdTe	DC	Monosodium L - Gloutamate	-1000	45	-136,86	94,76	0,296	0,003	cubic
6e	CdTe	DC	Monosodium L - Gloutamate	-1100	30	-338,47	5993,24	0,374	0,671	cubic
7a	CdTe	DC	Disodium Oxalate	-750	45	-72,36	67,46	0,283	0,001	cubic
7b	CdTe	DC	Disodium Oxalate	-800	45	-159,84	49,16	0,292	0,002	cubic
7c	CdTe	DC	Disodium Oxalate	-900	45	-180,52	55,26	0,388	0,003	cubic
7d	CdTe	DC	Disodium Oxalate	-1000	45	-283,16	1397,31	0,335	0,117	cubic
7e	CdTe	DC	Disodium Oxalate	-1100	30	-349,04	4799,26	0,333	0,494	cubic



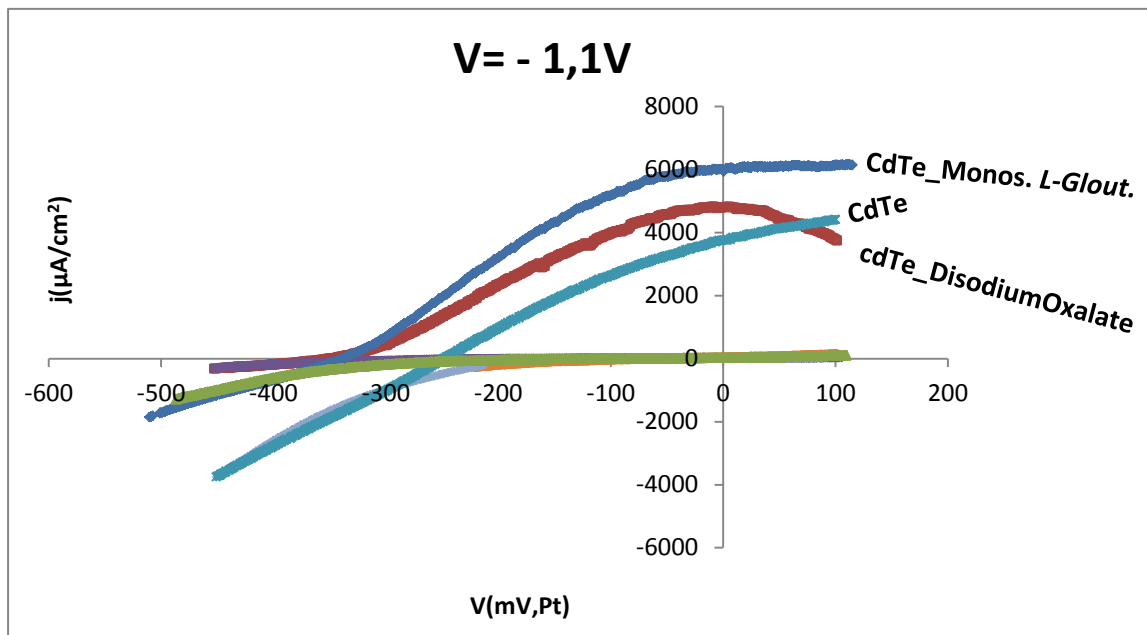
Διάγραμμα 6.86 : Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα XRD για το CdSe. Στα (a), (b), (c) παρουσιάζονται για τα τρία δυναμικά απόθεσης (-0,9/-1/-1,1 V) τα συγκριτικά διαγράμματα για τον ανόργανο ημιαγωγό, τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία Fc και τον ημιαγωγό που παρασκευάστηκε παρουσία FcCHO. Στο (d) παρουσιάζεται για τα τρία δυναμικά απόθεσης συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των ανόργανων και των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν παρουσία οξαλικού νατρίου.



Διάγραμμα 6.87 : Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα XRD για δυναμικό $V = -1,1V$ για το CdTe και συγκρίνονται ο ανόργανος ημιαγωγός με τους δύο που παρασκευάστηκαν με παρουσία οξαλικού νατρίου και όξινου L – γλουταμινικού νατρίου, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6.88 : Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται συγκριτικά οι καμπύλες πόλωσης σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για το CdSe. Στα (a), (b) και (c) συγκρίνονται στα τρία δυναμικά τα ανόργανα αποθέματα με αυτά με τα δύο μεταλλοκένεια που χρησιμοποιήθηκαν και στο (d) συγκρίνονται στα τρία δυναμικά τα ανόργανα αποθέματα με αυτά του οξαλικού νατρίου



Διάγραμμα 6.89 : Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται σύγκριση των καμπυλών πόλωσης σε συνθήκες φωτισμού και σκότους για το δυναμικό -1,1V του ανόργανου αποθέματος CdTe με τα υβριδικά που περιέχουν το ένα οξαλικό νάτριο και το άλλο το άλας του γλουταμινικού οξέως.

6.5 Γενικά συμπεράσματα – Προοπτική

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη λεπτών υμενίων CdSe και CdTe πάχους 1-4μm, με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης παρουσία ορισμένων επιλεγμένων, εμπορικά διαθέσιμων, οργανικών ουσιών με σκοπό τη λήψη χαμηλού κόστους υβριδικών ημιαγωγικών συστημάτων.

Για τα συστήματα με βάση το CdSe:

- Επιλέχθηκαν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του φερροκενίου (Fc, δότης ηλεκτρονίων) και της φερροκεναλδεΐδης (FcCHO, δέκτης ηλεκτρονίων), καθώς και το οργανικό άλας οξαλικού νατρίου (δότης ηλεκτρονίων) και πραγματοποιήθηκαν ηλεκτραποθέσεις υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC), σε δυναμικά -0,9, -1 και -1,1 V/S.S.E. Όλα τα υμένια, όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, είναι λεπτόκοκα, με μέγεθος κόκκων στην νανοκλίμακα, δίνοντας ανοδικά ρεύματα, χαρακτηριστικό των ημιαγωγών n-τύπου.
- Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X της 2^{ης} (παρουσία Fc) και της 3^{ης} (παρουσία FcCHO) σειράς πειραμάτων έδειξαν ότι τα παραγόμενα αποθέματα είχαν καλή κρυστάλλωση, με επικρατούντα τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κατά τον άξονα [111], που είναι χαρακτηριστικός της ανάπτυξης της αλλοτροπικής μετασταθούς κυβικής δομής του CdSe. Η παρουσία άνθρακα στις αναλύσεις EDX των σειρών αυτών, υποδεικνύει την ανάπτυξη ενός είδους υβριδικού (ανόργανου-οργανικού) συστήματος. Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εντός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC), παρατηρείται αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υμενίων που αποτέθηκαν τόσο παρουσία του Fc όσο και παρουσία της FcCHO, έναντι των αντίστοιχων καθάρων ανόργανων αποθεμάτων, και μάλιστα το Fc να εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα για το Fc, το απόθεμα με την καλύτερη απόδοση (0,46%) παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0,9V/S.S.E και για την FcCHO σε δυναμικό -1V/S.S.E. (0,39%). Να σημειωθεί ότι οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις για τα ανόργανα αποθέματα του CdSe εμφανίζουν μέση τιμή της τάξης του 0,30%.
- Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του οξαλικού νατρίου (Disodium Oxalate) όπου, όπως προκύπτει από τον υπολογισμό των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων, υπάρχει σαφής αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Συγκεκριμένα η μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζεται στο δοκίμιο που παρασκευάστηκε στα -0,9V/S.S.E. (δείγμα 4a) και είναι ίση με 0,65%, δηλαδή πάνω από το διπλάσιο της απόδοσης του αντίστοιχου ανόργανου αποθέματος (δείγμα 1a,

$V=0,9V/S.S.E.$, $n\%=0,27\%$). Η αύξηση της απόδοσης αποδίδεται και στον τρόπο κρυστάλλωσης των αποθεμάτων. Πράγματι, από τα διαγράμματα του XRD φαίνεται ότι η παρουσία του οξαλικού νατρίου οδηγεί στην ελάττωση της έντασης της κύριας κορυφής κατά τον άξονα [111] του κυβικού συστήματος, που συνοδεύεται με την εμφάνιση της [100] κύριας κορυφής του εξαγωνικού συστήματος, εμφανίζοντας έτσι μια μικτή κυβική-εξαγωνική δομή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe, ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης δεν είναι η αναμενόμενη, παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς, θέτοντας έτσι σε αμφισβήτηση τη σχέση κρυσταλλικότητας και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης.

Τέλος, από την ανάλυση EDX επιβεβαιώνεται η συνύπαρξη των στοιχείων του Cd και του Se, με τα στοιχεία του C και του O, που οφείλονται στα ιόντα του οξαλικού νατρίου, τα οποία φαίνεται να ενσωματώνονται στο πλαίσιο μιας διαδικασίας ηλεκτροσυναπόθεσης με τον ανόργανο ημιαγωγό, πιθανόν προκαλώντας ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdSe και δημιουργώντας έτσι ένα είδος υβριδικού ημιαγωγικού συστήματος. Από τις μετρήσεις φαίνεται ότι τα χημικά είδη που προέρχονται από το οργανικό πρόσθετο ενσωματώνονται όχι μόνο επιφανειακά αλλά συνολικά στη μάζα του λεπτού υμενίου, καθώς οι κορυφές C και O εξακολουθούν να υπάρχουν σε υπολογίσιμα ποσοστά, και μετά από την επιφανειακή φθορά και διάβρωση που προκαλείται από την επαφή του υμενίου με το διαβρωτικό διάλυμα παλυθειοανιόντων (SPS) κατά τη διάρκεια των μετρήσεων PEC (βλ. 4b δείγμα).

Για τα συστήματα με βάση το CdTe:

- Με βάση τα αποτελέσματα από την έρευνα αξιοποίησης οργανικών προσθέτων για την ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγικών υμενίων CdSe, επιλέχθηκαν τα οργανικά άλατα όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (Monosodium L-Glutamate) και οξαλικό νάτριο (Disodium Oxalate), για την παρασκευή υβριδικών συστημάτων με βάση το CdTe. Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτραποθέσεις υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC), σε δυναμικά -0,75, -0,8, -0,9, -1 και -1,1 V/S.S.E.
- Όλα τα υμένια, όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, είναι λεπτόκοκα, με μέγεθος κόκκων στην νανοκλίμακα. Εξαιρεση αποτελούν τα καθαρά ανόργανα αποθέματα στα -0,75 και -0,8 V/S.S.E., όπου στις μικρογραφίες διαφοροποιούνται ως προς τη μορφολογία τους λόγω της ύπαρξης στοιχειακού Te.
- Τα διαγράμματα XRD για όλες τις σειρές πειραμάτων με βάση το CdTe εμφανίζουν κύρια κορυφή με [111] προσανατολισμό, που είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης κυβικής κρυσταλλικής δομής. Ωστόσο, από τις μετρήσεις PEC των αποθεμάτων καθαρού CdTe, προκύπτει ότι μόνο τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στα -1 και -1,1V/S.S.E. παρουσιάζουν υπολογίσιμες τιμές των φωτοηλεκτροχημικών

παραμέτρων τους, γεγονός που υποδεικνύει ότι όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό απόθεσης τόσο βελτιώνεται ο ημιαγωγικός χαρακτήρας των αποθεμάτων.

- Η παρουσία άνθρακα στις αναλύσεις EDX της 6^{ης} (παρουσία όξινου L-γλουταμινικού νατρίου) και 7^{ης} (παρουσία οξαλικού νατρίου) σειράς πειραμάτων, δηλώνει την ανάπτυξη ενός είδους υβριδικού (ανόργανου-οργανικού) συστήματος, όπως και στην περίπτωση του CdSe.
- Η παρουσία των οργανικών προσθέτων φαίνεται ότι επηρεάζει σημαντικά και την φωτοηλεκτροχημική απόδοση του CdTe στα -1,1V/S.S.E.. Συγκεκριμένα, το απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία του οξαλικού νατρίου εμφάνισε απόδοση 0,50% και το αντίστοιχο απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία του όξινου L-γλουταμινικού νατρίου εμφάνισε απόδοση 0,67%, δηλαδή μεγαλύτερη από τη διπλάσια απόδοση του αντίστοιχου ανόργανου αποθέματος (δείγμα 5e, V=-1,1 V/S.S.E, n%=0,26%). Στα υπόλοιπα δυναμικά δεν υπήρξαν υπολογίσιμες τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων των αποθεμάτων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο ημιαγωγικός χαρακτήρας ενισχύεται στα αρνητικότερα δυναμικά.
- Γενικά, φαίνεται ότι τα χημικά ήδη που προέρχονται από τα οργανικά άλατα μπορούν να λειτουργούν ως πρόσθετα, πιθανόν δημιουργώντας ατέλειες στα κρυσταλλικά πλέγματα των ανόργανων ημιαγωγών, τροποποιώντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες των αποθεμάτων.

Προοπτική έρευνας

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και τα συμπεράσματα στα οποία οδήγησαν μπορούν να αξιοποιηθούν στην επέκταση της έρευνας των υβριδικών ημιαγωγών. Ήδη τα θετικά αποτελέσματα που έδωσαν οι υβριδικοί ημιαγωγοί CdSe_Disodium Oxalate, χρησιμοποιήθηκαν από επόμενη διπλωματική για την ανάπτυξη ημιαγωγικών λεπτών υμενίων πολλαπλών στρωμάτων (CdSe_DisodiumOxalate-Fc-CdSe_DisodiumOxalate, δομή «sandwich») με αξιοσημείωτα υψηλή φωτοαγωγιμότητα με τα αποτελέσματα των δύο εργασιών να δημοσιεύονται.[44]

Σαν συνέχεια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, διατηρώντας τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης και τις πειραματικές συνθήκες, διαφορετικές οργανικές ουσίες είτε για απλά είτε για πολλαπλά στρώματα με βάση το CdSe, το CdTe καθώς και το μικτό σύστημα CdSe_xTe_{1-x}. Τα βέλτιστα αποτελέσματα και η επιλογή των κατάλληλων συνδυασμών ουσιών μπορούν να αξιοποιηθούν σε μια αντίστοιχη μελέτη με τη χρήση παλμικών ρευμάτων, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας και της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των αποθεμάτων.

Το βασικό πλεονέκτημα των οργανικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν είναι ότι είναι φθηνές και εμπορικά διαθέσιμες γεγονός που διευκολύνει τη διεξαγωγή πολλών και διαφορετικών πειραμάτων.

III. Βιβλιογραφία – Πηγές εικόνων

Βιβλιογραφία

1. Μπουρουσιάν Σ. Μιρτάτ: «Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου, σεληνίου, τελλουρίου», Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 1998, σελ. 5, 11-12, 18-20, 58-61, 76-79, 87-97.
2. Orton John: «The story of semiconductors», Oxford University Press, New York 2004, pg. 5-7, 12-15.
3. Kuphaldt R. Tony: «Lessons in electric circuits, Volume III-Semiconductors», Fifth edition March 2009, pg. 35-38, 47-57, 55-58, 238-255, 268-295.
4. Neamen A. Donald: «Semiconductor Physics and Devices», McGraw-Hill companies, New York 2003, pg. 67-70, 238-239, 247-250.
5. Rockett Angus: «The Materials Science of Semiconductors», Springer Science and Business Media, New York 2008, pg 40-44, 75-81.
6. Λοΐζος Γ. Ζαφείριος: «Γενική Χημεία», Τεύχος 1, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006, σελ. 9-83.
7. McMurrey John: «Οργανική Χημεία-Τόμος Ι», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2005, σελ. 1-24.
8. Eisberg Robert and Resnick Robert: «Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles», John Wiley & Sons, USA 1985, pg. 56, 150-155, 240-242, 445-450.
9. Μιτζήθρα Χριστίνα: «Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2010, σελ. 3-11, 13-20, 21, 79-80.
10. Γαλλίας Νικήτας: «Ανάπτυξη υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγωγών πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe. Μελέτη της δομής και της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς τους», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2014, σελ. 4-11, 21-23, 21-26, 27-31, 166.
11. Στρατάκη Χ. Νικολέτα: «Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος», Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 2009, σελ. 27-29.
12. Τριμπέρης Γ.Π. : «Σημειώσεις Φυσικής Στερεάς Κατάστασης», Αθήνα 2000.
13. Shackelford F. James: «Introduction to Materials Science for Engineers», Prentice Hall, 2014, Chapter 19.
14. Maheswar Sharon: «An introduction to the Physics and Electrochemistry of Semiconductors Fundamentals and Applications», Scrivener Publishing, 1016, pg. 38-45.
15. Antonio Luque and Steven Hegedus: «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering», Wiley, 2011, pg. 82-87, 600-635.
16. Ministry of New and Renewable Energy Government of India : «Solar Lighting Systems Module Trainer's Textbook», New Concept Information Systems Pvt. Ltd, pg. 1-15.
17. Peter Wurfel: «Physics of Solar Cells from Principles to New Concepts», Wiley, 2005, pg 46-77.
18. Mary D. Archer: «Photovoltaics and photoelectrochemistry: similarities and differences», Physica **E 14** (2002) 61–64.

19. Gary Cook, Lynn Billman and Rick Adcock: «Photovoltaic Fundamentals», SERI, pg. 8-19.
20. Thomas Kirchartz, Daniel Abou-Ras, and Uwe Rau: «Introduction to Thin-Film Photovoltaics», Wiley, 2016, pg. 1-38.
21. Klaus Jäger, Olindo Isabella, Arno H.M. Smets, René A.C.M.M. van Swaaij, Miro Zeman: «Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems», Delft University of Technology, 2014, pg. 83-112.
22. Σπυρέλλης Σ. Νικόλαος: «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997, σελ. 20-24.
23. Nolan C., Whitehead N. & Teyssie J.L.: «Tellurium-Speciation in sea water and accumulation by marine phytoplankton and crustaceans», Journal of Environmental Radioactivity **13 (3)** (1991) 217-233.
24. Hein, J.R., Koschinsky, A. & Halliday, A.N.: «Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium», Geochimica et Cosmochimica Acta **67(6)** (2003) 1117-1127.
25. EuroGeoSurveys, FOREGS, GTK: «Geochemical Atlas of Europe, Part 1 and Part 2», Electronic Version, pg. 102-110, 363-365.
26. Perone D.: «The Chemistry of Selenium», 2015, Chapter 1, pg 1-16.
27. Butterman W. C. and Brown R. D.: «Mineral Commodity Profiles–Selenium», U.S. USGS Numbered Series, 2004, p 20.
28. Fergusson J.E.: «The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects», Pergamon Press, Oxford, U.K., 1990, p 614.
29. Brookins D.G.: «Eh-pH Diagrams for Geochemistry», Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1988, p. 176.
30. Kroger F.: J. of Electrochem. Soc. **124** (1978) 2028-2034.
31. Xie Y.L.: «Enhanced photovoltaic performance of hybrid solar cell using highly oriented CdS/CdSe-modified TiO₂ nanorods», Electrochimica Acta **105** (2013) 137-141.
32. Dixit S.K., Madan S., Madhwal D., Kumar J., Singh I., Bhatia C.S., Bhatnagar P.K., Mathur P.C.: «Bulk heterojunction formation with induced concentration gradient from a bilayer structure of P3HT:CdSe/ZnS quantum dots using inter-diffusion process for developing high efficiency solar cell», Organic Electronics **13** (2012) 533-714.
33. C. Sène, H. Nguyen Cong, M. Dieng, P. Chartier: «Hybrid photovoltaic structures based on polymer/chemically grown cadmium selenide films: effect of silicotungstic acid on the junction properties», Materials Research Bulletin **35(9)** (2000) 1381-1578.
34. V. Gonzalez-Pedro, Q. Shen, V. Jovanovski, S. Giménez, R. Tena-Zaera, T. Toyoda, I. Mora-Seró: «Ultrafast characterization of the electron injection from CdSe quantum dots and dye N719 co-sensitizers into TiO₂ using sulfide based ionic liquid for enhanced long term stability», Electrochimica Acta **100** (2013) 35-43.
35. https://en.wikipedia.org/wiki/Monosodium_glutamate
36. H. Xia, G. He, J. Peng, W. Li, Y. Fang: «Preparation and fluorescent sensing applications of novel CdSe–chitosan hybrid films», Applied Surface Science **256 (23)** (2010) 6941-7344.
37. Όξενκιουν–Πετροπούλου Μαρία: «Φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ. 269-275.
38. Χρυσάνθου Αντρέας: «Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο-Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος», Μεταπτυχιακή Εργασία, Θεσσαλονίκη 2010, σελ. 68-72.

39. E. Chountoulesi, C. Mitzithra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*One-Step Electro-Codeposition for Developing New Hybrid Semiconductors*», *Materials Letters* **93** (2013) 45-48.
40. C. Mitzithra, V. Kaniaris, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*Development and Study of New Hybrid Semiconducting Systems Involving Cd Chalcogenide Thin Films Coated by a Fullerene Derivative*», *Materials Letters* **65** (2011) 1651-1654.
41. C. Mitzithra, E. Chountoulesi, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*Development of New CdTe Based Hybrid Semiconducting Layers Produced in One Step by Electro-Codeposition*», *Semiconductors* **47** (2013) 1303-130.
42. S. Hamilakis, D. Balgis, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, C. Kollia, Z. Loizos: «*Electrodeposition of CdSe Photoabsorber Thin Films in the Presence of Selected Organic Additives*», *Materials Letters* **145** (2015) 11-14.
43. S. Hamilakis, N. Gallias, C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos: «*Hexagonal, Electrodeposited CdSe in New Multi-Layer Hybrid Organic-Inorganic Semiconductive Systems with Remarkable High photoconductivity*», *Materials Letters* **143** (2015) 63-66.
44. M. Yfanti-Katti, F. Prokopos-Chouliaras, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, K. Kordatos, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos: «*Production and identification of highly photoconductive CdSe-based hybrid organic-inorganic multi-layer materials*», *Semiconductors* **51 (12)** (2017) 1651-1655.
45. Λύρος Τριαντάφυλλος: «Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός υβριδικών (ανόργανων –οργανικών) ημιαγωγικών υμενίων με βάση τριμερή συστήματα της μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se$ », Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2017.
46. Μπαλτζής Δημήτριος: «Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2014.
47. Kealy T. J., Pauson P. L.: «*A New Type of Organo-Iron Compound*», *Nature* **168 (4285)** (1951) 1039-1040.
48. Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F.: «*Dicyclopentadienyliron*», *J. Chem. Soc.* (1952) 632-635, DOI: 10.1039/JR9520000632.
49. Laszlo Pierre, Hoffmann Roald: «*Ferrocene: Ironclad History or Rashomon Tale?*», *Angew. Chem. Int. Ed.* **39 (1)** (2000) 123-124.
50. Werner H.: «*At Least 60 Years of Ferrocene: The Discovery and Rediscovery of the Sandwich Complexes*», *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 6052-6058.
51. Dunitz J. D., Orgel L. E.: «*Bis-Cyclopentadienyl-A Molecular Sandwich*», *Nature* **171 (4342)** (1953) 121-122.
52. Dunitz J., Orgel L. Rich A.: «*The crystal structure of ferrocene*», *Acta Crystallogr.* **9 (4)** (1956) 373-375.
53. Eiland P.F., Pepinsky R.: «*X-ray examination of iron biscyclopentadienyl*», *J. Am. Chem. Soc.* **74 (19)** (1952) 4971-4971.
54. «*Press Release: The Nobel Prize in Chemistry 1973*», The Royal Swedish Academy of Sciences, 1973.
55. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene>
56. R.H.A. Plimmer (1912) [1908]. R.H.A. Plimmer; F.G. Hopkins: «*The Chemical Constitution of the Protein. Monographs on biochemistry*», Part I. Analysis (2nd ed.), London, Longmans, Green and Co. pg. 114.
57. Zhou X. et al.: «*Electrodeposition of platinum on poly(glutamic acid) modified glassy carbon electrode for non-enzymatic amperometric glucose detection*», *Electrochimica Acta* **107** (2013) 164-169.
58. Santos D.P. et al.: «*Poly(glutamic acid) nanofibre modified glassy carbon electrode: Characterization by atomic force microscopy, voltammetry and electrochemical impedance*», *Electrochimica Acta* **53(11)** (2008) 3991-4000.

59. Hattori Y. *et al.*: «*In vivo siRNA delivery system for targeting to the liver by poly-L-glutamic acid-coated lipoplex*», *Results in Pharma Sciences* 4 (2014) 1-7.
60. Lee N.R. *et al.*: «*In vitro evaluation of new functional properties of poly-gamma-glutamic acid produced by Bacillus subtilis D7*», *Saudi J Biol Sci* **21(2)** (2014) 153-8.
61. https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_oxalate

Πηγές εικόνων

α/α	Περιγραφή	Πηγή
Σχήμα 1.1	Σχηματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος του λιθίου	http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D1_Hmiagogoi_1.pdf
Σχήμα 1.2	Ενεργειακές ζώνες κρυσταλλικού μετάλλου	http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D1_Hmiagogoi_1.pdf
Σχήμα 1.3	Γενικό περίγραμμα ενεργειακών ζωνών	http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D1_Hmiagogoi_1.pdf
Σχήμα 1.4	Από αριστερά μονωτής, ημιαγωγός, αγωγός	http://users.sch.gr/avelentz/CD%20METRSH%20h/theor%20imiagogi.htm
Σχήμα 1.5	Επίδραση της θερμοκρασίας σε ημιαγωγό	http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D1_Hmiagogoi_1.pdf
Σχήμα 1.6	Παράδειγμα ημιαγωγού τύπου n	http://slideplayer.gr/slide/2675925/
Σχήμα 1.7	Παράδειγμα ημιαγωγού τύπου p	http://slideplayer.gr/slide/2675925/
Σχήμα 1.8	Διάγραμμα p – n επαφής	http://users.sch.gr/kgiannaras/mathimata/genika-ilektronika/70-diodos-se-orthi-polosi.html
Σχήμα 1.9	Κατανομή φορτίου διόδου κατά την ορθή πόλωση	http://www.viennarectifier.com/
Σχήμα 1.10	Κατανομή φορτίου διόδου κατά την ανάστροφη πόλωση	http://www.viennarectifier.com/
Σχήμα 1.11	Παράδειγμα χρησιμότητας διόδου	http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D1_Hmiagogoi_1.pdf
Σχήμα 2.1	Ισοδύναμο κύκλωμα (α) Ιδανικό (b) Πραγματικό	Βιβλιογραφία [21]
Σχήμα 2.2	Διαγραμματική απεικόνιση της επίδρασης των αντιστάσεων (α) R_s (b) R_{sh}	Βιβλιογραφία [21]
Σχήμα 2.3	Ισοδύναμο κύκλωμα	Βιβλιογραφία [9]
Σχήμα 2.4	Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου στο σκοτάδι και στο φως	Βιβλιογραφία [9]
Σχήμα 2.5	Προσδιορισμός του συντελεστή πλήρωσης FF	Βιβλιογραφία [10]
Σχήμα 2.6	Η θεωρητική απόδοση (η) των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων σε συνάρτηση με το ενεργειακό διάκενο (E_g) του ημιαγωγού	Βιβλιογραφία [9]
Σχήμα 2.7	Δομή ενός τυπικού Φ/Β στοιχείου: α) Εγκάρσια τομή της κυψελίδας, β) Σχηματική παράσταση σε τρεις διαστάσεις, του Φ/Β στοιχείου	Βιβλιογραφία [10]
Σχήμα 2.8	Λειτουργία φωτοβολταϊκού στοιχείου υγρής επαφής (PEC)	Βιβλιογραφία [21]

Σχήμα	3.1	Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού σε λειτουργία	https://gr.dreamstime.com/
Σχήμα	3.2	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων CdTe σε ατμοσφαιρική πίεση	Βιβλιογραφία [15]
Σχήμα	3.3	Κυβική δομή σφαλερίτη του CdTe με προσανατολισμό [111] και [110]. Τα άτομα το Cd είναι τα μαύρα και του Te τα γκρι	Βιβλιογραφία [15]
Σχήμα	3.4	Μέθοδοι παρασκευής του CdTe	Βιβλιογραφία [15]
Σχήμα	4.1	Γεωμετρία Bragg – Brentano	Βιβλιογραφία [38]
Σχήμα	4.2	Διάταξη των διαφραγμάτων στο περιθλασίμετρο	Βιβλιογραφία [38]
Σχήμα	4.3	Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος	Βιβλιογραφία [38]
Σχήμα	4.4	Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	Βιβλιογραφία [9]
Σχήμα	4.5	Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο	Βιβλιογραφία [10]
Σχήμα	5.2	Ροή του ηλεκτρολύτη στο περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας	Βιβλιογραφία [10]

