



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



**Ανάπτυξη και μελέτη υβριδικών (ανόργανων/οργανικών)
ημιαγωγών πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe,
παρουσία οργανικού πρόσθετου**

Διπλωματική Εργασία

ΜΑΡΙΑ ΥΦΑΝΤΗ-ΚΑΤΤΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

.....

Περιεχόμενα

Contents

Περιεχόμενα.....	1
Περίληψη	4
Abstract	6
Κεφάλαιο 1 ^ο – Ημιαγωγοί.....	7
1.1 Γενικά για τους ημιαγωγούς.....	7
1.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	7
1.3 Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών.....	9
1.4 Ενεργειακές ζώνες στους ημιαγωγούς.....	11
1.5 Στάθμη Fermi και αριθμός φορέων.....	13
1.6 Ενδογενείς ημιαγωγοί.....	15
1.7 Ημιαγωγοί προσμίξεων	16
1.8 Ειδική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς προσμίξεων	17
1.9 Διάχυση	19
1.10 Δίοδος p-n Σε ισορροπία.....	20
1.10.1 Ορθή και Αντίστροφη πόλωση διόδου p-n.....	21
1.11 Επαφή μετάλλου ημιαγωγών σε ισορροπία	22
Κεφάλαιο 2 ^ο - Φωτοβολταϊκά στοιχεία	25
2.1. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	25
2.2. Φωτοηλεκτροχημικά φωτοβολταϊκά Στοιχεία	29
Κεφάλαιο 3 ^ο – Ηλεκτρολυτική απόθεση – Υβριδικοί ημιαγωγών.....	34

3.1. Γενικά περί ηλεκτρόλυσης	34
3.2. Οι Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης.....	36
3.3. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το φαινόμενο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.....	36
3.4. Τα στάδια της ηλεκτροκρυστάλλωσης.....	37
3.5. Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου.....	38
3.6 Υβριδικοί ημιαγωγοί	40
3.7 Ανόργανο τμήμα υβριδικού ημιαγωγού	41
3.7.1 Το κάδμιο	41
3.7.2 Το σελήνιο	41
3.7.3 Το σεληνιούχο κάδμιο σήμερα.	42
3.7.4 Ηλεκτρολυτική Παρασκευή του Σεληνιούχου Κάδμιου CdSe ...	43
3.8 Οργανικό τμήμα υβριδικού ημιαγωγού.....	44
3.8.1 Φεροκένιο (ferrocene).....	44
3.8.2 Όξινο L-γλουταμινικό νάτριο (monosodium L – Gloutamate) :.....	44
3.8.3 Οξαλικό νάτριο (Disodium Oxalate) :	44
3.9 Περιγραφή προηγούμενης ερευνητικής δουλειάς.....	45
Κεφάλαιο 4 ^ο – Πειραματική διαδικασία	47
4.1 Οργανολογία και Πειραματική διάταξη	47
4.2 Προετοιμασία δειγμάτων και ηλεκτροδίων εργασίας	49
4.3 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού.....	50
4.4 Οργανική απόθεση	52
4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των δοκιμίων	53

4.5.1 SEM ή Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	53
4.5.2 Περίθλαση ακτίνων X – XRD	56
4.5.3 UV-VIS	58
4.5.4 PEC	64
Κεφάλαιο 5ο – Αποτελέσματα και Σχολιασμός	66
Γενικά	66
5.1 Παρασκευή ημιαγωγών CdSe.....	66
5.2 1η Σειρά πειραμάτων – ανόργανα αποθέματα CdSe	68
5.3 2η-3η Σειρά πειραμάτων – ανόργανα αποθέματα CdSe με οξαλικό νάτριο	80
5.4 4η-5η Σειρά πειραμάτων – ανόργανα αποθέματα CdSe με όξινο L-γλουταμινικό νάτριο	109
5.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα.....	141
5.5.1 XRD	141
5.5.2 PEC	146
5.5.3 Γενικά συμπεράσματα	150
5.5.4 Προοπτική έρευνας	153
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	154

Περίληψη

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα Εργαστήρια της Γενικής και Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του κ. Στυλιανού Χαμηλάκη, Καθηγητή ΕΜΠ και σκοπό είχε την ανάπτυξη και μελέτη υβριδικών ημιαγωγών (ανόργανων/οργανικών) πολλαπλών στρωμάτων με βάση το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), παρουσία οργανικών πρόσθετων.

Η δημιουργία των υβριδικών προϊόντων επιτεύχθηκε με την απόθεση ενός λεπτού στρώματος της οργανομεταλλικής ένωσης φεροκενίου (Fc) πάνω σε ένα λεπτό υμένιο CdSe (τεχνική spin coating) και ακολούθησε η εφαρμογή ενός δεύτερου εξωτερικού υμενίου CdSe πάνω στο οργανικό, ώστε να δοθεί μια δομή τύπου «σάντουιτς». Τα λεπτά υμένια CdSe παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσία είτε πρόσθετου οξαλικού νατρίου (disodium oxalate, 2^η και 3^η σειρά) είτε παρουσία όξινου *L*-γλουταμινικού νατρίου (monosodium *L*-glutamate, 4^η και 5^η σειρά). Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αποθέματα ανόργανου CdSe (Σειρά 1), που αποτέλεσαν το σύστημα ανοφοράς.

Κάθε σειρά αποτελείται από τρία δείγματα τα οποία διαφοροποιούνται ανάλογα με το χρόνο και το δυναμικό απόθεσης, υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC), καθώς και από το οργανικό πρόσθετο στο λουτρό απόθεσης. Ο χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων ημιαγωγικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε ως προς την κρυσταλλική τους δομή μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) και ως προς τη μορφολογία επιφάνειας και την σύσταση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM/EDAX). Ο προσδιορισμός του ενεργειακού διάκενου έγινε μέσω φάσματος ανάκλασης με χρήση φασματοφωτόμετρου UV-VIS-NIR που φέρει σφαίρα ολοκλήρωσης, ενώ η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά μελετήθηκε σε φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC).

Τα νέα υβριδικά ημιαγωγικά συστήματα τύπου «σάντουιτς» παρουσιάζουν μια εξαιρετικά βελτιωμένη φωτοαπόκριση που αποδίδεται στη συνεργική δράση τριών παραγόντων: στην καθαρή εξαγωνική δομή του εξωτερικού ανόργανου στρώματος, στην ενσωμάτωση του πρόσθετου στο πλέγμα CdSe και στο σχηματισμό της νέας ημιαγωγικής ένωσης (CdSe · Fc).

Η παρούσα εργασία αποτελείται από 5 κεφάλαια. Τα πρώτα τέσσερα αφορούν τη θεωρητική θεμελίωση γενικά για τους ημιαγωγούς, για τις μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και την πορεία από την προετοιμασία μέχρι την εκπόνηση του πειράματος. Το παρουσιάζουν αναλυτικά τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της παραπάνω προσπάθειας.

Abstract

The present diploma thesis was carried out in the Laboratory of General Chemistry and the Laboratory of Organic Chemistry, School of Chemical Engineering at National Technical University of Athens (NTUA), under the supervision of Dr. Stylianos Hamilakis, Professor of NTUA. The aim of the thesis is the composition and characterization of CdSe based semiconductive hybrid, organic-inorganic systems, in the presence of selective organic compounds.

Highly photoconductive thin multi-layers of new hybrid organic-inorganic semiconductors have been developed. They result by the combination of an inorganic semiconductor with ferrocene, a commercially available compound, applying the electrodeposition and spin coating techniques, introducing sodium oxalate (2nd and 3rd series) and sodium *L*-glutamate (4th and 5th series) as additives in the electrolytic bath. The organic layer of the hybrid system is enveloped between two inorganic layers in a sandwich-like structure. Inorganic thin films of CdSe were prepared to be used as a reference system.

Each series consists of three samples which differ according to their time of electrodeposition and potentials, under direct current circumstances, and the organic additive used in the deposition bath. The full characterization of the final products was made through the following methods: X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDAX), UV-VIS Spectroscopy and measurements of photovoltaic performance through photoelectrochemical cell (PEC).

The thin films that were developed are of particular interest with a significant increase in their photovoltaic performance due to the synergic action of the following three factors: the definite hexagonal structure of the outer inorganic layer, the presense of the organic additive and the development of a new semiconducting compound (CdSe · Fc).

Κεφάλαιο 1ο – Ημιαγωγοί

1.1 Γενικά για τους ημιαγωγούς

Οι ημιαγωγοί αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες υλικών που επηρεάζουν τον τρόπο ζωής των ανθρώπων σήμερα. Είναι στερεά σώματα που έχουν την ιδιότητα κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και την αγωγιμότητα τους. Αποτελούν την βάση κατασκευής των τρανζίστορ, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε όλα τα είδη των ηλεκτρικών συσκευών ενώ αποτελούν και θεμέλιο λίθο της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

1.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

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:

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

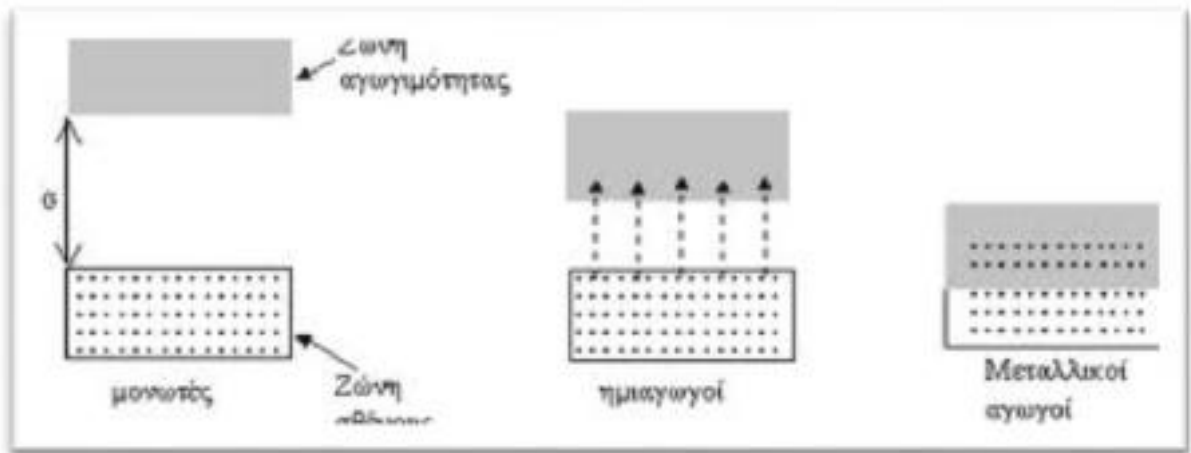
όπου R η αντίσταση του αγωγού, S το εμβαδόν της διατομής του και l το μήκος του αγωγού. Μικροσκοπικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει τη μεγαλύτερη (/στους αγωγούς) ή μικρότερη (/στους μονωτές) συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο υλικό. Στους ημιαγωγούς η συγκέντρωση αυτή, άρα και η ηλεκτρική 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). [1]

Με την σύγχρονη κβαντομηχανική και τις κατάλληλες γνώσεις και εργαλεία είναι δυνατή πλέον η μελέτη της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα του ατόμου, με

αποτέλεσμα να γίνονται κατανοητά τα φαινόμενα που μελετώνται καθώς η μικροσκοπική έκφραση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας προκύπτει από τις ενεργειακές καταστάσεις και το πλήθος των ηλεκτρονίων των ατομών που συγκροτούν τις δομικές μονάδες του κρυσταλλικού πλέγματος. [2]

Βασικό κριτήριο κατάταξης για την επιστήμη των υλικών είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κατηγοριοποίηση αυτή είναι η ακόλουθη: [3,4]

- Μονωτές ή κακοί αγωγοί είναι τα κεραμικά και τα πολυμερή υλικά που χαρακτηρίζονται από τιμή ειδικής αγωγιμότητας της τάξης 10^{10} με $10^{-20} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- Ημιαγωγοί είναι υλικά όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) με ενδιάμεση τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10^{-7} και $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- Αγωγοί είναι τα υλικά όπως τα κράματα μετάλλων και τα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο άργυρος με τιμή ειδικής αγωγιμότητας 10^5 και $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- Υπεραγωγοί είναι τα υλικά που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος και έχουν εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αγωγιμότητας $> 10^{28}$ και $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.



Εικόνα 1.1: Κατηγοριοποίηση υλικών σε μονωτές, ημιαγωγούς και μεταλλικούς αγωγούς

1.3 Η θεωρία των 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. [2]

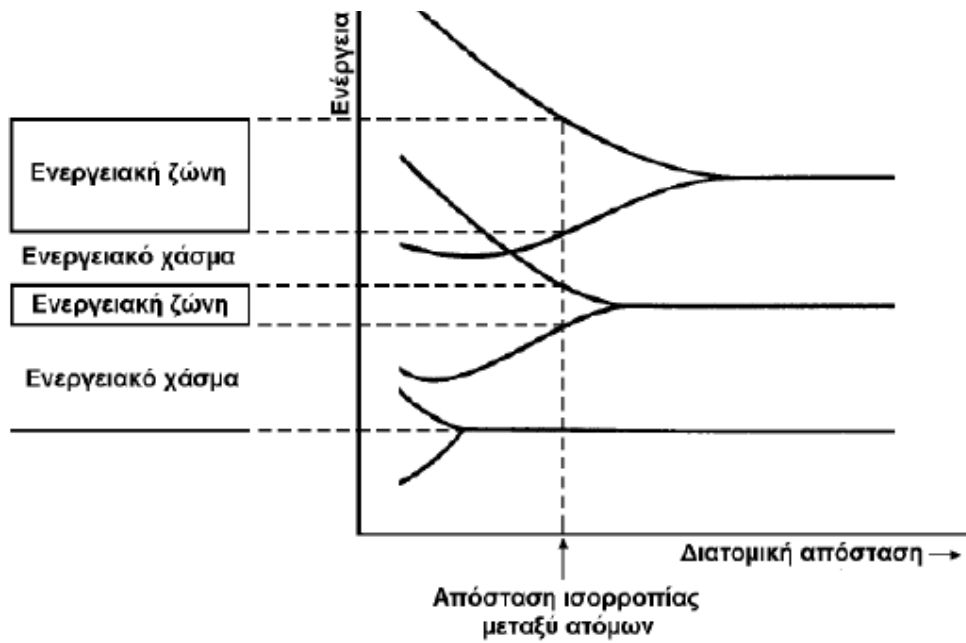
Οι λόγοι που συμβαίνει αυτό είναι δύο:

- 1) Η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η μετατόπιση των ηλεκτρονίων από το ένα άτομο στο άλλο.
- 2) Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου δέχονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις από τα άτομα του μορίου το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα να αλλάζει το δυναμικό του συστήματος και συνέπεια να αλλάζουν και οι ενεργειακές καταστάσεις. [5]

Η δημιουργία μιας περιοχής στο μόριο με κριτήριο την ενέργεια που αποτελείται, όπως ακριβώς συμβαίνει με τις ενεργειακές στάθμες του ατόμου, από καθορισμένες ενεργειακές στάθμες είναι το αποτέλεσμα της αλλαγής των ενεργειακών σταθμών εξαιτίας των παραπάνω λόγων.

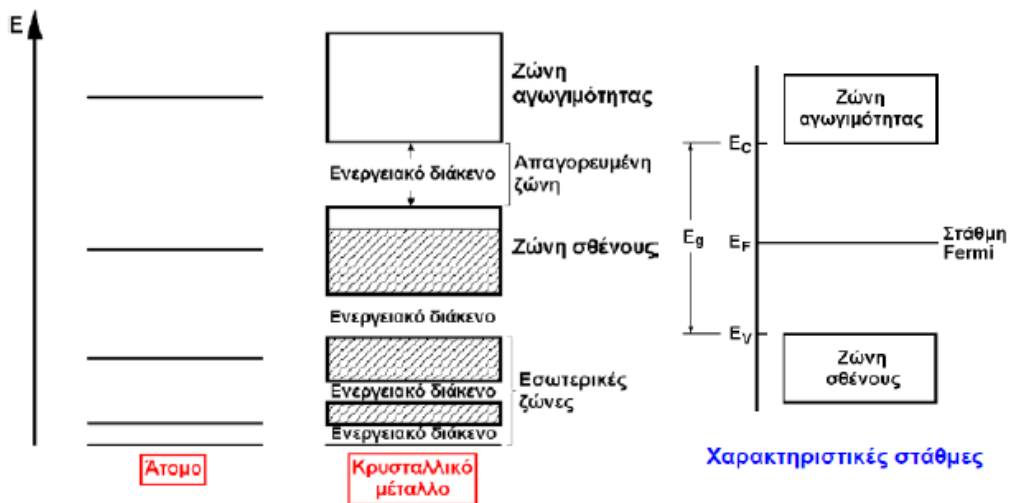
Συγκεκριμένα, σε κάθε μόριο, από κάθε ατομική στάθμη δημιουργούνται τόσες μοριακές στάθμες όσα είναι και τα άτομα που δημιουργούν το μόριο και η συμπλήρωσή τους συντελείται επίσης με βάση την απαγορευτική αρχή του Pauli. [6,7,8]

Το εύρος της ζώνης, δηλαδή το περιθώριο ανάμεσα στις ακραίες τιμές ενέργειας που επιτρέπεται να έχουν τα ηλεκτρόνια εξαρτάται από το βαθμό επικάλυψης της κατανομής του φορτίου μεταξύ των διαδοχικών ατόμων του πλέγματος και είναι επομένως αντιστρόφως ανάλογο της απόστασης μεταξύ τους και σταθερό για ορισμένη δομή. [7]



Εικόνα 1.2: Ενεργειακές ζώνες κρυσταλλικού μετάλλου [2]

Ένα γενικό περίγραμμα των ενεργειακών ζωνών παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα 1.3.

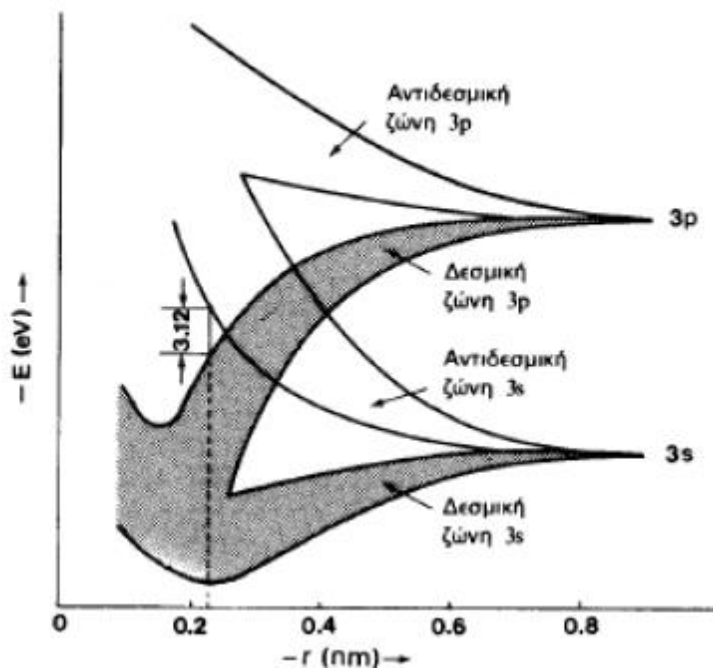


Εικόνα 1.3: Γενικό περίγραμμα ενεργειακών ζωνών [2]

1.4 Ενεργειακές ζώνες στους ημιαγωγούς

Η εφαρμογή της θεωρίας των ενεργειακών στους ημιαγωγούς απεικονίζεται στην επόμενη εικόνα 1.4 όπου αποτυπώνεται προσεγγιστικά η διεύρυνση σε ζώνες και η αναμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιών του πυριτίου σε σχέση με την απόσταση των ατόμων του. Από τα 4 ηλεκτρόνια του σθένους του πυριτίου τα 2 ήταν κατανεμημένα στο τροχιακό $3s$ και τα άλλα δυο στο τροχιακά $3p$ αλλά όταν μειώνεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων και σχηματίζεται ο κρύσταλλος του υλικού τα ατομικά τροχιακά μετατρέπονται σε δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά ενώ οι ενεργειακές στάθμες τους διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες. [7]

Όσο η απόσταση μεταξύ των ατόμων μειώνεται και γίνεται μικρότερη από 0,4 nm οι ζώνες $3s$ και $3p$ επικαλύπτονται και έτσι δημιουργείται μια νέα υβριδική δεσμική και αντιδεσμική ζώνη που περιέχει 4 τροχιακά $3sp^3$ εκάστος για κάθε άτομο πυριτίου.



Εικόνα 1.4: Εφαρμογή της θεωρίας των ζωνών και διαμόρφωση των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών στο κρυσταλλικό πυρίτιο [6]

Η ζώνη σθένους που παρουσιάζουν τα διάφορα άτομα του ημιαγωγού, εμπεριέχει τα ηλεκτρόνια σθένους του κρυστάλλου και έχει ενέργεια την κορυφή της ζώνης σθένους ίση με E_v . Επιπροσθέτως δημιουργείται μια άλλη κοινή-κενή ζώνη που είναι ανώτερη της ζώνης σθένους και προέρχεται από τον συνδυασμό των αντιδεσμικών ζωνών και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας με ενέργεια τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και είναι ίση με E_g και είναι της τάξης των μερικών eV. Το μέγεθος του διάκενου συνιστά την απαγορευμένη ζώνη και συντελεί στον χαρακτηρισμό του υλικού ως ηλεκτρικά αγώγιμου. Η ευκολία της μεταφοράς των ηλεκτρονίων σε κενές ζώνες υπό την επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού καθορίζει την αγωγιμότητα. [7]

Στην ακόλουθη εικόνα 1.5 παρουσιάζεται ο σχηματισμός των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για μέταλλο μονωτή και δυο ημιαγωγούς ευρείας εμπορικής χρήσης. Γενικότερα η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μέσου εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού διάκενου ενώ όταν η απαγορευμένη ζώνη είναι μεγάλου εύρους τότε το υλικό είναι μονωτής ενώ όταν είναι περιορισμένου μεγέθους το υλικό είναι ημιαγωγός. Το ενεργειακό διάκενο για τους ημιαγωγούς λαμβάνει τιμές από 0,2 eV έως 2,5 eV στους 0 K ενώ για τους μονωτές λαμβάνει τιμές από 2,5 eV έως 10 eV. [7]



Εικόνα 1.5: Σχηματισμός ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τιμές των ενεργειακών διάκενων στα στοιχεία της ομάδας 14 του περιοδικού συστήματος που καθορίζουν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών [7]

Ως ημιαγωγός μπορεί να χαρακτηριστεί ένα στερεό όταν διαθέτει πλήρη ζώνη σθένους και κενή ζώνη αγωγιμότητας σε 0 K με εύρος απαγορευμένης ζώνης μικρότερο των 2,5 eV.

Στον ακόλουθο πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα χημικά στοιχεία των οποίων η συνηθισμένη στερεή τους κατάσταση είναι ημιαγωγοί και δίνεται το ενεργειακό τους διάκενο στην θερμοκρασία των 300 K.

Πίνακας 1-1: Ημιαγώγιμα στοιχεία

Στοιχεία - Ημιαγωγοί		Ενεργειακό διάκενο στους 300K (eV)
Βόριο	B	1,1
Πυρίτιο	Si	1,12
Γερμάνιο	Ge	0,67
Φωσφόρος	P	1,5
Αρσενικό	As	1,2
Θείο	S	2,5
Σελήνιο	Se	1,7
Τελλούριο	Te	0,36
Ιώδιο	I	1,25

1.5 Στάθμη Fermi και αριθμός φορέων

Στάθμη Fermi καλείται η υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη στην οποία τα ηλεκτρόνια των αγωγίων στερεών, σε θερμοκρασία 0 K διατάσσονται να μετακινήθουν από τις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες προς τις ανώτερες. Η στάθμη Fermi κατέχει το ενεργότερο ηλεκτρόνιο του σώματος και είναι η ανώτερη αυτών ενεργειακών στάθμεων. [9]

Όταν επιβληθεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στο σώμα, το ή τα ηλεκτρόνια της στάθμης Fermi διεγείρονται ενεργειακά και μεταβαίνουν σε ενεργειακά υψηλότερες στάθμες. Οι 'ελεύθεροι' αυτοί ηλεκτρικοί φορείς, υπό την επίδραση του πεδίου μπορούν να κινούνται πλέον στο σώμα και όταν αυτή η κίνηση είναι προσανατολισμένη μπορεί να εκληφθεί ως εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι, προκύπτει ο χαρακτηρισμός του υλικού ως ημιαγώγιμο. [9]

Η πιθανότητα κατάληψης μίας στάθμης ενέργειας E από ηλεκτρικούς φορείς, για μια δεδομένη θερμοκρασία T_a (0K), ορίζεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac, η οποία είναι

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

Όπου k είναι η σταθερά Boltzmann.

Στην συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac διακρίνονται οι εξής δύο περιπτώσεις:

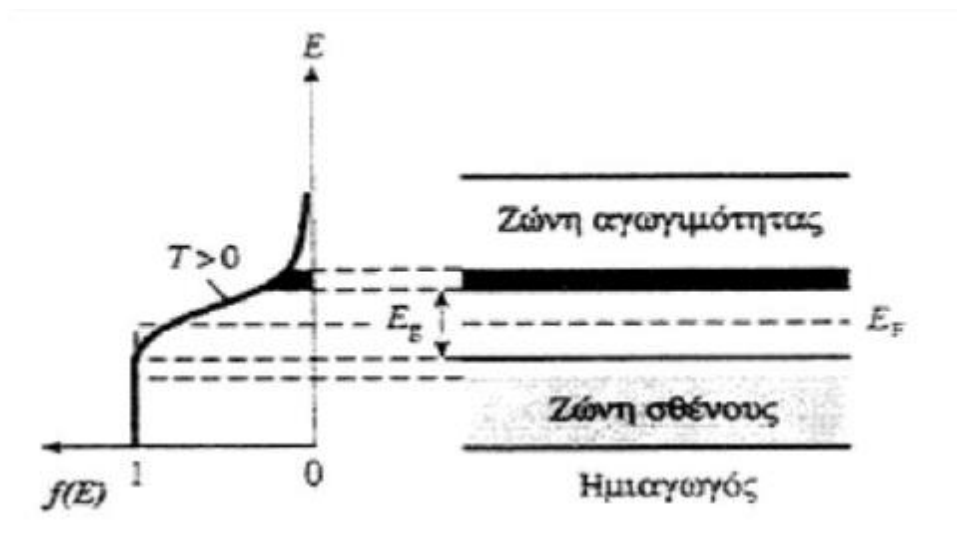
I. Για $E = E_F$, η συνάρτηση δίνει $F(E) = 1/2$, το οποίο δηλώνει ότι για δεδομένη θερμοκρασία T , η στάθμη Fermi αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη η οποία έχει πιθανότητα κατάληψης ίση με $1/2$.

II. Για $T=0\text{K}$ τότε έχουμε $F(E)=1$ για ενέργειες $E < E_F$ ενώ για ενέργειες $E > E_F$, $F(E)=0$.

Για την περίπτωση ημιαγωγικών υλικών, η συνάρτηση Fermi-Dirac απλοποιείται στην εξίσωση:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F) / kT]}$$

Στην ακόλουθη εικόνα 1.6 παρουσιάζεται η στάθμη Fermi για έναν αμιγή και τέλειο κρύσταλλο και όπως φαίνεται βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού διάκενου. [10]



Εικόνα 1.6 : Στάθμη Fermi για θερμοκρασίες T μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός [10]

Όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.6 σε θερμοκρασίες $T_a > 0^\circ \text{K}$, ο πυθμένας της ζώνης της αγωγιμότητας δείχνει τις στάθμες των διεγερμένων ηλεκτρονίων. Αν θεωρηθεί ως E η ενέργεια του κάτω τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και E_g την ενέργεια του διάκενου, τότε

$$E - E_F = E_g / 2$$

1.6 Ενδογενείς ημιαγωγοί

Ως ενδογενείς χαρακτηρίζονται οι κρύσταλλοι 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. [1,7,8,11]

Επίσης, ενδογενή συμπεριφορά μπορούν να επιδεικνύουν και ενώσεις στοιχείων όπως το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) και το αντιμονιούχο ίνδιο (InSb), οι οποίες καλούνται και III-V ενώσεις διότι τα συστατικά τους στοιχεία ανήκουν στη III και VA ομάδες αντίστοιχα. Στοιχεία των ομάδων II και III επίσης κατέχουν ημιαγωγική συμπεριφορά σε μορφή ενώσεων. Τέτοιες ενώσεις αποτελούν το θειούχο κάδμιο (CdS) και ο τελλουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe). [9]

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, για κάθε ηλεκτρόνιο που διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνεται πίσω του μία κενή θέση στην ζώνη σθένους. Αυτή η θέση, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, μπορεί να καταληφθεί από άλλο ηλεκτρόνιο του πλέγματος το οποίο θα αφήσει αντίστοιχα πίσω του μια κενή θέση. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτή η αρχική θέση είναι μετακινούμενη και για λόγους ευκολίας αντιμετωπίζεται ως ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο το οποίο καλείται οπή. Η οπή θεωρούμε ότι έχει φορτίο ίσο με αυτό του ηλεκτρονίου αλλά με θετικό πλέον πρόσημο. Συνεπώς υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα ηλεκτρόνια και οι οπές κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις και επίσης μπορούν να σκεδάζονται από τις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος.

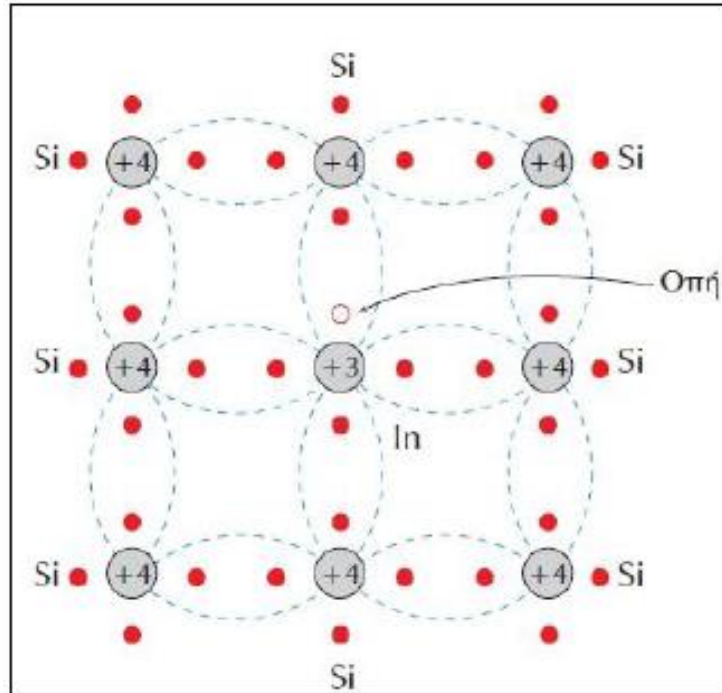
Η ειδική αγωγιμότητα των περισσότερων υλικών μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση: [9]

$$\sigma = n|e|\mu_e$$

όπου n είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, $|e|$ είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου κατά απόλυτη τιμή και μ_e είναι η ευκινησία των ηλεκτρονίων η οποία αποτελεί μία ένδειξη της συχνότητας των σκεδάσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα με μονάδες (m^2/Vs).

1.7 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 ημιαγωγίμες 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 ημιαγωγίμου 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 13ης ή 15ης 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. [1,7,11]



Εικόνα 1.7: Πλέγμα πυριτίου (Si) με προσθήκη ατόμων ινδίου (In), ημιαγωγός τύπου-*p* [12]

Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας θα αυξηθούν εφόσον προστεθούν άτομα ενός στοιχείου δότη στο πλέγμα του ημιαγωγού. Το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη αφήνεται ελεύθερο να κινείται στο πλέγμα του ημιαγωγού καθώς διαθέτει πολύ μικρή θερμική ενέργεια προκειμένου να μεταβεί στην ζώνη αγωγιμότητας. Αυτού του είδους οι δομές αντιπροσωπεύουν τους ημιαγωγούς τύπου-*n* καθώς, στην τελική νοθευμένη κατάσταση, υπάρχει περίσσεια αρνητικών φορέων σε σχέση με τις οπές. [9]

1.8 Ειδική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς προσμίξεων

Όπως έχει προαναφερθεί, η συγκεντρώσεις των οπών (*p*) και ηλεκτρονίων (*n*) στους ενδογενείς ημιαγωγούς είναι πλήρη και απόλυτη ψύχωση αλλά στις περιπτώσεις των εξωγενών ημιαγωγών ένας εκ των δύο φορέων βρίσκεται σε πλειοψηφία. Αποτέλεσμα, η συμβολή των φορέων μειοψηφίας στην τελική αγωγιμότητα να είναι αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η τελική ειδική αγωγιμότητα προσδιορίζεται από το άθροισμα των επιμέρους συστατικών (*i*=ενδογενής, *N*=φορείς πλειονότητας). [9]

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_N$$

Αναλόγως με τον τύπο του ημιαγωγού, n ή p , η ειδική αγωγιμότητα προσδιορίζεται με τις ακόλουθες σχέσεις. Όπου: N_{D+} και N_{A-} οι συγκεντρώσεις των ιονισμένων δοτών και αποδεκτών. μ_e και μ_h οι κινητικότητες των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα. [9]

$$\sigma_{ND} = N_{D+} * |e| * \mu_e$$

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα τύπου- n δίνεται από την σχέση:

$$N_{D+} = N_D \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{kT}\right)$$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συγκέντρωσης των ατόμων δοτών, όπου E_d η ενεργειακή στάθμη των δοτών δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma_{NA} = N_{A-} * |e| * \mu_h$$

Ενώ, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα τύπου- p :

$$N_{A-} = N_A \exp\left(-\frac{E_a - E_g}{kT}\right)$$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συγκέντρωσης των ατόμων αποδεκτών, όπου E_a η ενεργειακή στάθμη των αποδεκτών. [13]

Οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων N_A και N_D επιτυγχάνεται για θερμοκρασίες άνω των 100 K, καθώς ο εκθέτης των παραπάνω εξισώσεων τείνει στην μονάδα και ουσιαστικά η θερμοκρασία είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει το γινόμενο των φορέων σε ένα ημιαγωγό.

Για κάθε λοιπόν αύξηση της θερμοκρασίας, η ακόλουθη αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων πλειονότητας συνοδεύεται και από αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας. Μαθηματικά αυτή η συμπεριφορά εκφράζεται με την ακόλουθη σχέση:

$$n \cdot p = n_i^2$$

1.9 Διάχυση

Όταν σε έναν ημιαγωγό δεν έχουμε κατάσταση ισορροπίας, αλλά υπάρχει έγχυση φορέων με περίσσειμα, τότε αυτοί διαχέονται προς τις άλλες περιοχές του ημιαγωγού, όπου η συγκέντρωση των αντίστοιχων φορέων είναι μικρότερη. Η διάχυση ακολουθεί τον νόμο του Fick:

$$\Phi_n(X) = - D_n \frac{dn(x)}{dx}$$

ενώ για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι

$$\Phi_p(X) = - D_p \frac{dp(x)}{dx}$$

Όπου $\Phi_n(X)$ και $\Phi_p(X)$ είναι η ροή των φορέων στην κατεύθυνση x , ανα μονάδα επιφάνειας και D_n και D_p οι σταθερές διάχυσης για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα και εκφράζονται σε μονάδες $m^2 * s^{-1}$.

Οι σχέσεις Einstein δίνουν τις κινητικότητες των αντίστοιχων φορέων που συνδέονται με τις σταθερές διάχυσης και είναι:

$$D_n = \frac{kT}{e} \mu_n \quad \text{και} \quad D_p = \frac{kT}{e} \mu_p$$

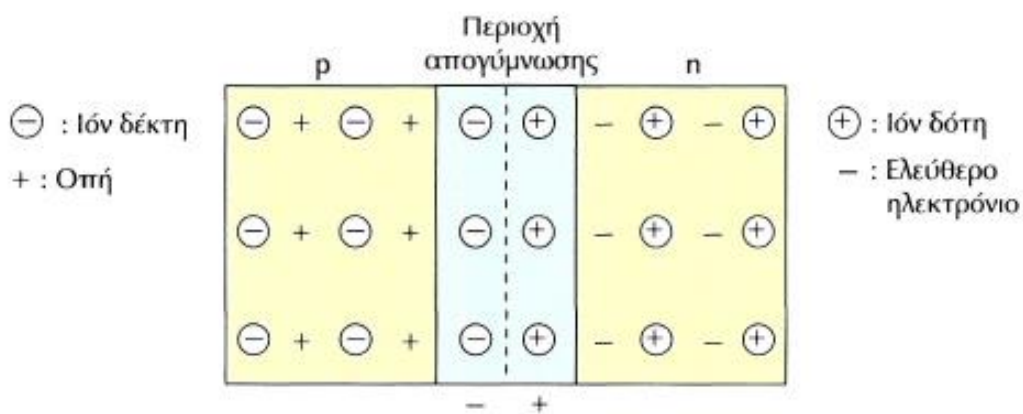
Το μέγεθος $L = \sqrt{D\tau}$ όπου τ , ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας, έχει διαστάσεις μήκους και ονομάζεται μήκος διάχυσης για το κάθε είδος φορέων. Η αναλυτική έκφραση για το ρεύμα διάχυσης είναι [7]:

$$J_{n(diff)} = qD_n \frac{dn}{dx}$$

Όπου q είναι το στοιχειώδες θετικό φορτίο. Η ύπαρξη κλίσης στην τιμή της συγκέντρωσης των φορέων είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την εμφάνιση του ρεύματος διάχυσης. [7]

1.10 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 στην εικόνα 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 $0.5\mu\text{m}$. [10,11,5]



Εικόνα 1.8: Διάγραμμα $p - n$ επαφής [2]

1.10.1 Ορθή και Αντίστροφη πόλωση διόδου $p-n$

Όταν η εξωτερική πηγή για την εφαρμογή της εξωτερικής τάσης είναι συνδεδεμένη στο κύκλωμα με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η περιοχή p της διόδου να συνδέεται με τον θετικό πόλο της εξωτερικής πηγής, έχουμε ορθή πόλωση.

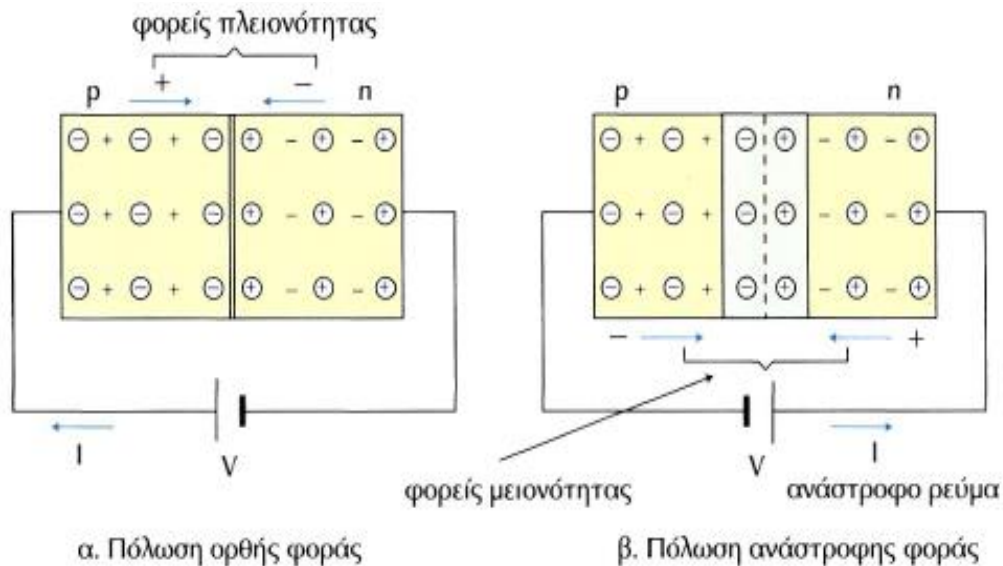
Γενικά ισχύει ότι σε μία πηγή απαντάται μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων ή θετικών φορτίων στον αρνητικό και το θετικό πόλο της, αντίστοιχα. Έτσι, όταν συνδέεται η διόδος στην πηγή κατά την ορθή φορά τα θετικά φορτία από τον έναν πόλο της πηγής κατευθύνονται προς το p μέρος της διόδου, ενώ, αντίστροφα, τα 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. [2]

Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με τις οπές του τμήματος p που καταφέρνουν να εισέλθουν στο τμήμα n .

Με αύξηση της τάσης, 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. [7,10]

Στην αντίστροφη πόλωση η περιοχή n της διόδου είναι συνδεδεμένη με τον θετικό πόλο της εξωτερικής πηγής και αντίστοιχα η περιοχή p με τον αρνητικό, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.9.

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 ρεύμα αυτό ονομάζεται ανάστροφο ρεύμα κόρου I_0 και είναι της τάξης των μA .



Εικόνα 1.9: Ορθή και αντίστροφη πόλωση της διόδου $p-n$ [2]

Ένα παράδειγμα της χρησιμότητας των παραπάνω είναι το εξής: Όταν η διάδος είναι πολωμένη ορθά, έχει αντίσταση 50-100 Ω . Όταν είναι πολωμένη ανάστροφα, η τιμή αυτή εκτοξεύεται στα 10 K Ω . Πρακτικά δηλαδή στην περίπτωση της ορθής πόλωσης, λειτουργεί ως κλειστός διακόπτης και στην περίπτωση της ανάστροφης ως ανοικτός. [2]

1.11 Επαφή μετάλλου ημιαγωγών σε ισορροπία

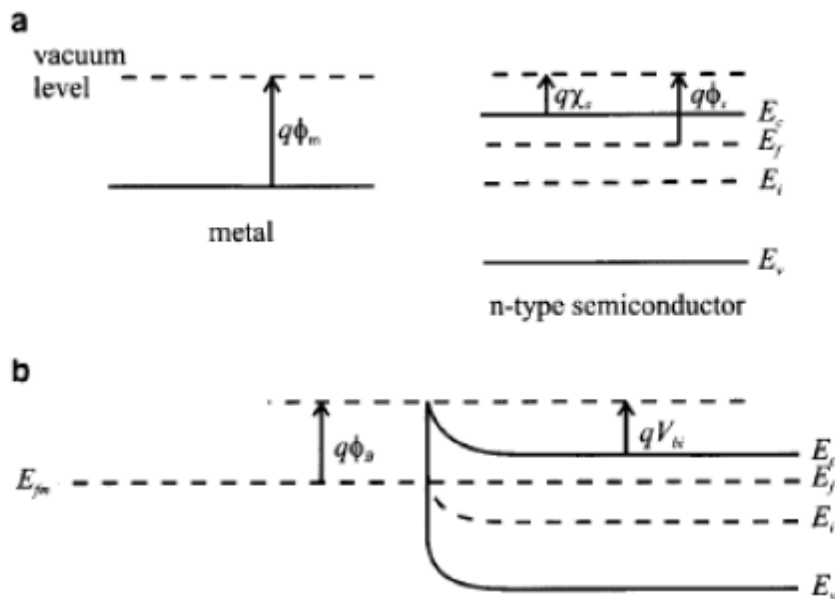
Οι επαφές μετάλλου-ημιαγωγού μπορεί να είναι είτε ωμικές είτε ανορθωτικές ανάλογα με την φύση του μετάλλου και τον ημιαγωγό που συμμετέχει στην ένωση, δηλαδή εάν είναι τύπος ημιαγωγού p ή n .

Οι ανορθωτικές ενώσεις μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζονται διάοδοι Schottky και η διάδος Schottky είναι μια ετεροένωση και για να μελετηθεί θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη οι κανόνες που αφορούν το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών. Με άλλα λόγια, η στάθμη Fermi θα πρέπει να είναι επίπεδη και μακριά από την ένωση ενώ τα δυο υλικά θα πρέπει να ακολουθούν τις μεμονωμένες ενεργειακές τους ιδιότητες. [7]

Εάν θεωρηθεί πως το μέταλλο είναι τέλειος αγωγός, αυτό σημαίνει πως το διάγραμμα είναι σταθερό στην επιφάνεια της ένωσης και μακριά από αυτήν. Η στάθμη Fermi του μετάλλου θα

πρέπει να είναι χαμηλότερη από την στάθμη του ημιαγωγού τύπου n , και αυτή είναι μια απαραίτητη συνθήκη προκειμένου να λειτουργήσει μια δίοδος Schottky. Στην ένωση μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n , γίνεται μετάβαση ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό δημιουργώντας μια ζώνη εξάντλησης στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. Στην ακόλουθη εικόνα 1.10 παρουσιάζεται η περιοχή εκείνη του μετάλλου που έχει μόνο θετικούς δότες και στερείται φορέων καθώς τα ηλεκτρόνια προσκολλώνται στην επιφάνεια του μετάλλου και προσδίδουν ένα στρώμα αρνητικού φορτίου. [7]

Για την ένωση μετάλλου με ημιαγωγό τύπου p , το έργο εξόδου του μετάλλου πρέπει να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί η επαφή ως ανορθωτική δίοδος – Schottky.



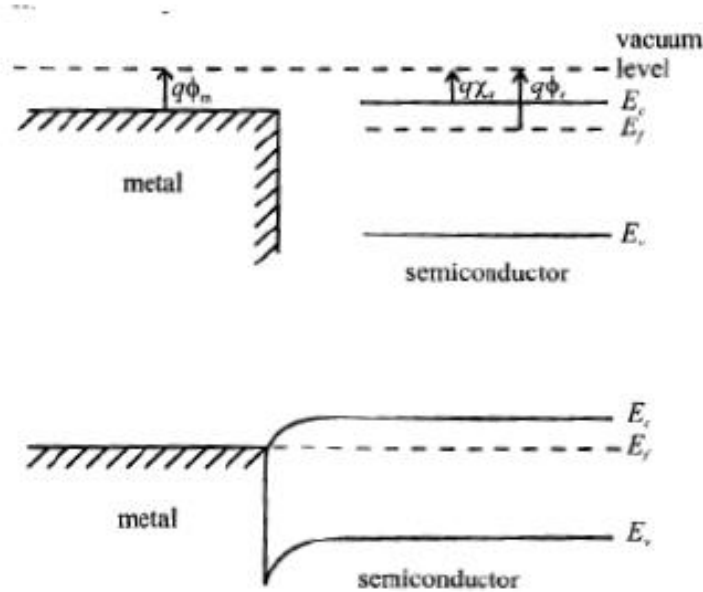
Εικόνα 1.10: Ενεργειακά διάγραμματα μετάλλου και ημιαγωγού τύπου n , πριν την ένωση και ενεργειακό διάγραμμα της δίοδος Schottky σε ισορροπία.

Το φράγμα δυναμικού για την δίοδο Schottky έχει την τιμή:

$$\Phi_B = \Phi_m - X_s$$

Όπου Φ_m είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και X_s η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ημιαγωγού αντίστοιχα. Το φράγμα αυτό κατανέμεται στην περιοχή της επαφής και καταλαμβάνει συνολικό εύρος w , αφού το αρνητικό φορτίο στο μέταλλο κατανέμεται σε μήκος Debye το οποίο είναι

τουλάχιστον κατά τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο από το βάθος κατανομής στον ημιαγωγό. Στις ωμικές επαφές, το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του ημιαγωγού τύπου n , ενώ για τον ημιαγωγό τύπου p πρέπει να είναι μεγαλύτερο. Οι στάθμες Fermi και στις ωμικές επαφές θα πρέπει να ευθυγραμμιστούν και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ημιαγωγό παράγοντας έτσι αρνητικό φορτίο στον ημιαγωγό. Στην ακόλουθη εικόνα 1.11 παρουσιάζεται η αύξηση της ενέργειας των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό και η κάμψη των ενεργειών στην επιφανειακή περιοχή του ημιαγωγού. [14,15]



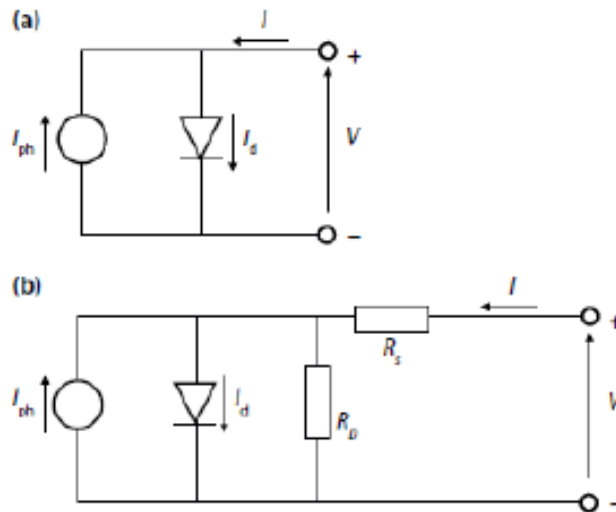
Εικόνα 1.11: Ενεργειακά διαγράμματα μετάλλου – ημιαγωγού πριν την επαφή και ενεργειακό διάγραμμα ωμικής επαφής σε ισορροπία

Κεφάλαιο 2ο - Φωτοβολταϊκά στοιχεία

2.1. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκού στοιχείου

Στο ισοδύναμο κύκλωμα της εικόνας 2.1 περιγράφεται το φωτοβολταϊκό στοιχείο το οποίο αποτελείται από μια πηγή σταθερού ρεύματος I_L , μια ιδανική δίοδος και το μη ιδανικό τμήμα του που αποτελείται από μια αντίσταση απωλειών διαρροής του ρεύματος R_L μεταξύ των άκρων του στοιχείου και παράλληλα συνδεδεμένη στα άκρα της δίοδου.

Η πηγή σταθερού ρεύματος, που ονομάζεται φωτόρρευμα I_{ph} οφείλεται στην ηλιακή ακτινοβολία και η ιδανική δίοδος $p-n$ αποτελούν το κύκλωμα. Οι αντιστάσεις R_{sh} και R_s οι οποίες είναι συνδεδεμένες στην δίοδο, η πρώτη παράλληλα και η δεύτερη σε σειρά με την δίοδο, απεικονίζουν τις απώλειες και η κάθε μια αντίσταση απεικονίζει διαφορετικού είδους απώλειες, καθώς η R_s μηδενίζεται ώστε να περνάει το ρεύμα χωρίς αντίσταση και η R_{sh} γίνεται άπειρη ώστε να μη διαρρέεται ο συγκεκριμένος κόμβος από ρεύμα. [16]

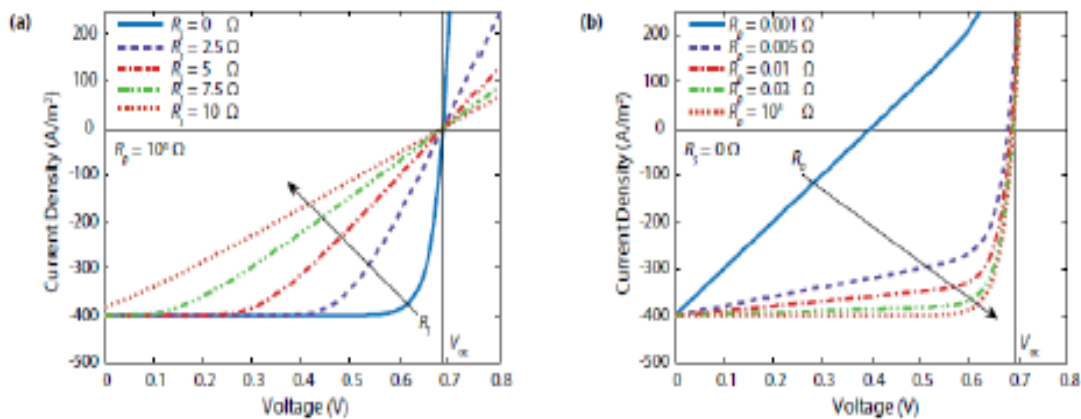


Εικόνα 2.12: Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού στοιχείου (a) Ιδανικό (b) Πραγματικό [9]

Στα γραφήματα της επόμενης εικόνας 2.2 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο επιδρούν στο ρεύμα οι αντιστάσεις R . Στην αντίσταση σε σειρά R_{sh} μεταξύ των ορίων 6-3 Ω υπάρχει γραμμική

πτώση του ρεύματος καθώς κινούμαστε προς την τάση του ανοιχτού κυκλώματος. Η αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στις αντιστάσεις που είναι συνδεδεμένες παράλληλα.

Οι αντιστάσεις R , επιδρούν στο ρεύμα της διάταξης με τρόπο που απεικονίζεται στα επόμενα γραφήματα. Παρατηρούμε ότι για σειριακή αντίσταση R_{sh} μεταξύ του ορίου 6 έως 3 Ω , έχουμε σχεδόν γραμμική πτώση του ρεύματος καθώς κινούμαστε προς την τάση ανοιχτού κυκλώματος, ενώ μικρότερες τιμές αντίστασης δεν επηρεάζουν την τιμή του ρεύματος μέχρι δυναμικά της τάξης του 80% της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε και για παράλληλες αντιστάσεις. [12]



Εικόνα 2.13: Επίδραση σειριακής (αριστερά) και παράλληλης (δεξιά) αντίστασης στο ρεύμα φωτοβολταϊκού στοιχείου [12]

Στο κύκλωμα της εικόνας 2.1 εφαρμόζουμε τον νόμο του Kirchhoff και έχουμε:

$$I_{\varphi} = I_L + I_D$$

Όπου: I_{φ} είναι το φωτόρρευμα

I_L είναι το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση, και

I_D το ρεύμα που διαρρέει την διόδο.

Με γνωστό το ρεύμα της διόδου, η παραπάνω σχέση μετατρέπεται σε:

$$I_L = I_{\varphi} - I_0 [\exp(eV_L/kT) - 1]$$

Όπου: I_0 είναι το ανάστροφο ρεύμα κόρου της διόδου

V_L είναι η τάση που δημιουργείται στα άκρα της διόδου από την ηλιακή ακτινοβολία

T η απόλυτη θερμοκρασία

k η σταθερά του Boltzmann

e το φορτίο του ηλεκτρονίου.

Από το ισοδύναμο κύκλωμα της εικόνας 2.1 μπορούν να υπολογιστούν οι χαρακτηριστικές ποσότητες των φωτοβολταϊκών στοιχείων, οι οποίες περιγράφουν τις συνθήκες λειτουργίας αυτού.

- 1) Για τις συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, η τάση ανοικτού κυκλώματος για την άπειρη αντίσταση R_L είναι:

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_{\phi}}{I_0} + 1\right)$$

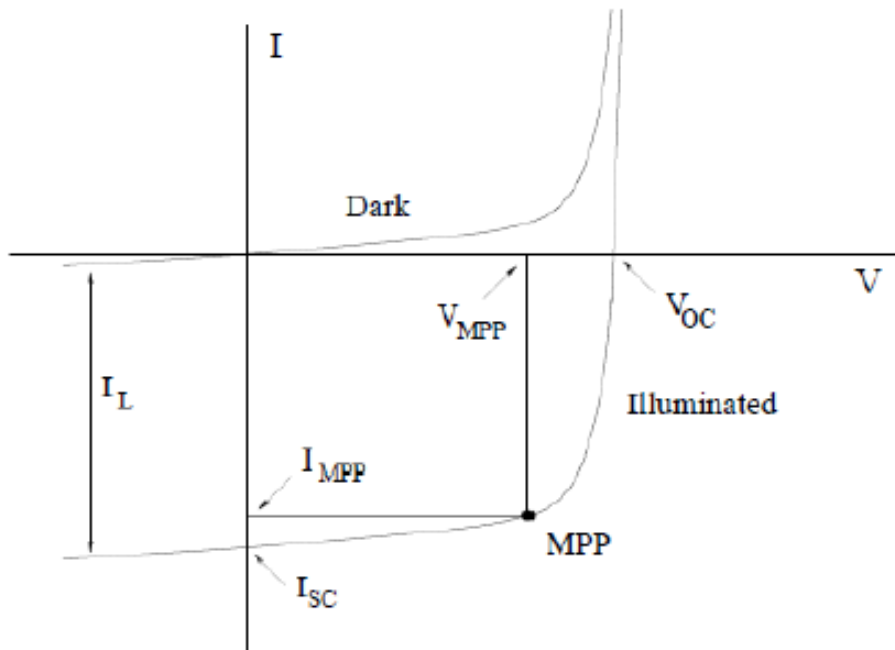
- 2) Το ρεύμα που διαρρέει το στοιχείο σε συνθήκες βραχυκύκλωσης είναι ίσο με το φωτόρρευμα, δηλαδή $I_{sc} = I_{\phi}$.
- 3) Ο συνδυασμός του γινομένου τάσης-ρεύμα όπου η ισχύς του στοιχείου είναι η μέγιστη δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$P_m = I_m V_m$$

- 4) Όλες οι παραπάνω ποσότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του συντελεστή πλήρωσης FF , η οποία αποτελεί μια σημαντικότερη παράμετρο και ορίζεται σαν το γινόμενο της μέγιστης ισχύος προς το γινόμενο της τάσης του ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκύκλωσης:

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

Στην ακόλουθη εικόνα 2.3 παρουσιάζονται οι τέσσερις σημαντικότερες παράμετροι των φωτοβολταϊκών στοιχείων . Το ρεύμα σε μηδενική τάση καλείται ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{SC} , ενώ η τάση σε μηδενικό ρεύμα καλείται τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} . Το σημείο όπου η παραγωγή ισχύος βρίσκεται στο μέγιστο, είναι γνωστό ως το γόνατο της I-V χαρακτηριστικής καμπύλης, MPP (Maximum Power Point). Οι αντίστοιχες τιμές του ρεύματος και της τάσης φαίνονται στην εικόνα 2.3 και είναι οι ποσότητες I_{MPP} και V_{MPP} . [2]



Εικόνα 2.14: Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου στο σκοτάδι και στο φως

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:

$$I_L = I_o \exp \frac{eV_L}{AkT} - 1$$

Η τάση αυτή ονομάζεται τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$V_{oc} = \frac{AKBT}{q} \ln\left(\frac{Il}{I_0} + 1\right)$$

Η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην ακόλουθη εξίσωση επειδή το φωτόρρευμα Il , κατά την λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι πολύ μεγαλύτερο από το ρεύμα I_0

$$V_{oc} = \frac{AKBT}{q} \ln \frac{Il}{I_0}$$

Όταν το κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο το ρεύμα που καλείται ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} ισούται με το φωτόρρευμα. [9]

2.2. Φωτοηλεκτροχημικά φωτοβολταϊκά στοιχεία

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. [2]

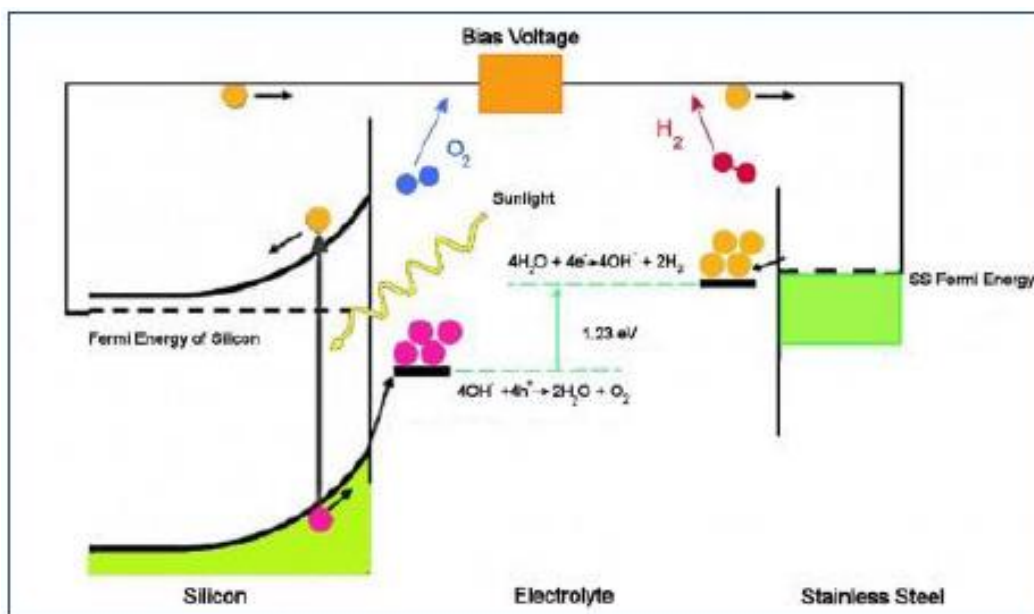
Τα φωτοηλεκτροχημικά φωτοβολταϊκά στοιχεία μειονεκτούν όμως σε σχέση με τις αντίστοιχες των ημιαγωγικών σε αποδόσεις αλλά είναι καλύτερα σε θέματα ευκολίας κατασκευής, κόστους και χρήσης τους σε ειδικές εφαρμογές. [17]

Χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικά συστήματα, τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική. [9]

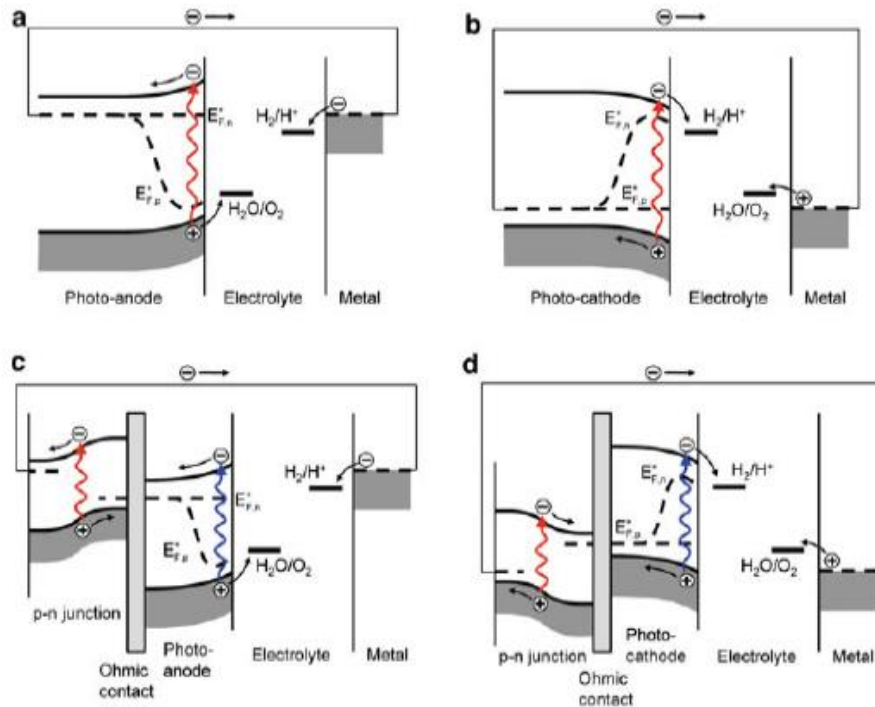
Οι βασικές κατηγορίες των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, είναι οι εξής:

- Φωτοηλεκτροσυνθετικά
- Φωτοκαταλυτικά στοιχεία
- Φωτοηλεκτρικά στοιχεία
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία υγρής επαφής ή φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, PEC (Photo-Electrochemical Cells).

Στα PEC, η φωτοηλεκτρική μετατροπή λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη, η οποία και εκτίθεται σε φωτεινή ακτινοβολία. Όταν η επιφάνεια του ημιαγωγού του στοιχείου, «φωτιστεί», απορροφώνται φωτόνια κατάλληλης ενέργειας και δημιουργούν ζεύγη φορέων. Οι φορείς αλληλοεπιδρούν με τα χημικά είδη του διαλύματος, είτε οξειδωτικής είτε αναγωγικής φύσεως, με αποτέλεσμα την εμφάνιση τάσης και ρεύματος. [9]



Εικόνα 2.15: Λειτουργία φωτοηλεκτροχημικού κελιού για παραγωγή νερού [9]



Εικόνα 2.16: Παραδείγματα πιθανής διάταξης PEC υπό φωτισμό [8]

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των PEC έναντι των απλών φωτοβολταϊκών είναι τα εξής [7]:

- Η αυτόματη δημιουργία επαφής με απλή εμβάπτιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη χωρίς απαίτηση κάποιας ακριβούς τεχνολογίας όπως είναι στις διόδους *p-n*.
- Καλύτερη επαφή η οποία προσαρμόζεται στις ατέλειες της στερεής επιφάνειας με αποτέλεσμα τον καλύτερο διαχωρισμό των φορέων άρα και μεγαλύτερη απόδοση χωρίς την απαίτηση υψηλής καθαρότητας του υλικού.
- Δυνατότητες βελτιστοποίησης και τροποποίησης της επαφής με χρήση χημικών ουσιών ή αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών.
- Δυνατότητα αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας με προσθήκη ειδικού ηλεκτροδίου.

Παράλληλα όμως τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία είναι:

- Διάβρωση των ηλεκτροδίων κατά την επαφή τους με το διάλυμα με συνέπεια την καταστροφή τους.
- Ευαισθησία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στις αλλαγές θερμοκρασίας και pH.
- Αλλοίωση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος κατά την λειτουργία εξαιτίας της δράσης του φωτός.
- Απαιτήση για πολύ αυστηρή δοσολογία κατά την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. [7]

Η καμπύλη πυκνότητας ρεύματος-τάσης για τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία είναι όμοια με αυτή των φωτοβολταϊκών στοιχείων και η μορφή της εξαρτάται από παράγοντες όπως:

- Η ενεργειακή κατανομή των φωτονίων που φθάνουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού.
- Ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό.
- Τα μήκη διάχυσης ηλεκτρονίων και οπών πριν την επανασύνδεση.
- Ο ρυθμός επανασυνδέσεων.

Η αξιολόγηση των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ακολουθεί την ίδια πορεία με τα φωτοβολταϊκά και ισχύουν οι ίδιες σχέσεις όσο αφορά τον συντελεστή πλήρωσης και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης [7]:

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc}V_{oc}}$$

$$n = \frac{P_m}{HA} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{HA}$$

Όπου H η ένταση (πυκνότητα ισχύος της ακτινοβολίας που δέχεται όλη η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου

A το εμβαδό της επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου

I_{sc} , J_{sc} ένταση και πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης

V_{oc} η τάση ανοιχτού κυκλώματος

I_m, V_m οι τιμές έντασης και τάσης όπου έχουμε μέγιστη ισχύ $P_m = I_m V_m$

Απο όλα τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι για την πραγματοποίηση αυξημένων αποδόσεων πρέπει να μεγιστοποιηθούν οι τιμές των FF, I_{sc}, V_{oc} . [7,18]

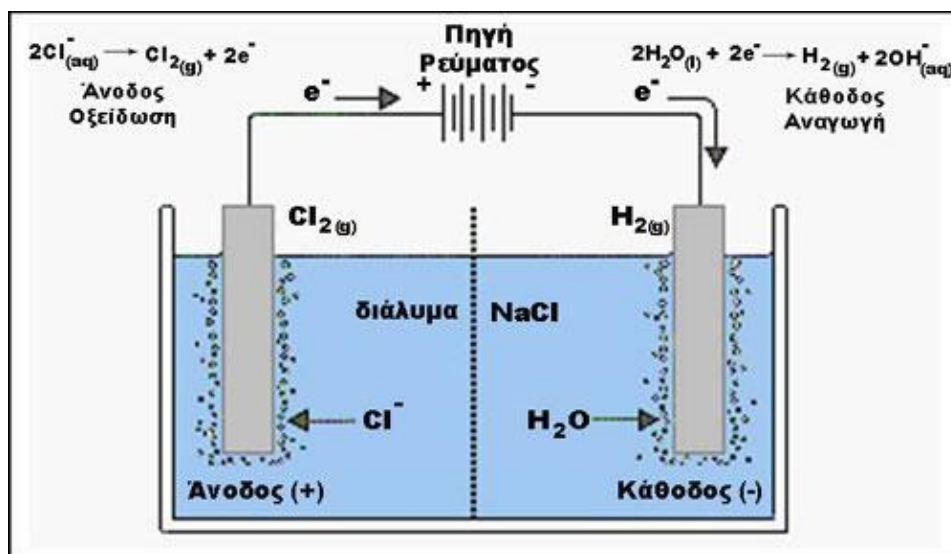
Κεφάλαιο 3ο – Ηλεκτρολυτική απόθεση – Υβριδικοί ημιαγωγών

3.1. Γενικά περί ηλεκτρόλυσης

Ηλεκτρόλυση καλείται η διάσπαση ενός ηλεκτρολύτη υπό τη μορφή διαλύματος ή τήγματος όταν αυτό διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι το χημικό φαινόμενο, το οποίο εμφανίζεται κατά την ροή του ηλεκτρικού ρεύματος στον ηλεκτρολύτη. [9]

Αυτό πραγματοποιείται όταν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί το οποίο περιέχει ηλεκτρολύτη, βυθίσουμε δυο ηλεκτρόδια που συνδέονται με μια σταθερή πηγή ρεύματος και εφαρμόσουμε μια διαφορά δυναμικού στα άκρα των 2 ηλεκτροδίων τότε τα θετικά φορτισμένα ιόντα κινούνται προς το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής και τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα κινούνται προς το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με τον θετικό πόλο της πηγής. [2]

Όταν τα ιόντα κινούνται προς τα ηλεκτρόδια τότε αυτά αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και οξειδώνονται ή ανάγονται 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.



Εικόνα 3.17: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού σε λειτουργία

Θα πρέπει να σημειωθεί πως οι αντιδράσεις που περιγράφηκαν προηγούμενως πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή κοντά σε αυτά.

Η ηλεκτρολυτική απόθεση χρησιμοποιείται για την κατασκευή ημιαγωγών ή λεπτών υμενίων αυτών πολύ οικονομικά ενώ σε σχέση με τις άλλες τεχνικές κατασκευής ημιαγωγών, η ηλεκτρόλυση υπερτερεί για τους εξής λόγους: [19]

- Οι ιδιότητες των αποθεμάτων μπορούν να ελεγχθούν πλήρως μέσω του καθορισμού των βασικών παραμέτρων της απόθεσης (τάση, χρόνος, σύσταση λουτρού κλπ.).
- Δεν υπάρχει απαίτηση για υπερκαθαρές πρώτες ύλες (όπως στην CVD).
- Δεν υπάρχει απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς έχουμε καλύτερη επαφή αποθέματος-ηλεκτροδίου εργασίας και ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα διάχυσης και ανακατανομής των προσμίξεων.
- Με την τεχνική είναι δυνατόν να παρασκευαστούν στοιχειακοί ημιαγωγοί, δυαδικές ή τριαδικές ημιαγωγίμες ενώσεις, ημιαγώγιμα κράματα και ηλιακά στοιχεία ετεροενώσεων με απλή αλλαγή του ηλεκτρολύτη ή τροποποίηση του δυναμικού.

3.2. Οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης έχουν περιγραφεί από τον Faraday το 1832 και το 1833 και είναι οι ακόλουθοι:

1ος 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.

2ος 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 [20]

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

Όπου m είναι 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 Faraday που είναι ίση με 96500 C^{-1} . [20]

3.3. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το φαινόμενο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης

Βασική προϋπόθεση για να συμβεί η ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου ή στοιχείων, είναι η ύπαρξη τάσης στα άκρα (πόλους) της διάταξης. Υπάρχει ένα κατώτατο όριο στις τιμές τάσης που πρέπει να εφαρμοστεί για να εκκινήσει η ηλεκτρόλυση, το οποίο ονομάζεται τάση απόθεσης

ή τάση διάσπασης. Πρακτικά, είναι η τάση που πρέπει να δοθεί στο κύκλωμα, έτσι ώστε να μεταβληθεί η κατάσταση ισορροπίας του (κλειστού) κυκλώματος. Η τιμή της διαφέρει για την κάθε διαφορετική ηλεκτρολυτική απόθεση. [21]

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ηλεκτρολυτική απόθεση είναι ο τύπος του ηλεκτρολυτικού λουτρού καθώς τα όξινα λουτρά πλεονεκτούν στο ότι μπορούν να εφαρμοστούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και έχουν καλύτερες αποδόσεις ρεύματος σε σχέση με τα αλκαλικά λουτρά.

Παραδείγματα αποθέσεων σε όξινα λουτρά είναι η επινικέλωση, η επιχάλκωση και η επιψευδαργύρωση ενώ παραδείγματα αποθέσεων σε αλκαλικά λουτρά είναι η επικαδμίσωση και η επιχρύσωση. Σημαντικός παράγοντας επίσης αποτελεί η σωστή συντήρηση και ο έλεγχος των λουτρών. [22]

3.4. Τα στάδια της ηλεκτροκρυστάλλωσης

Ηλεκτροκρυστάλλωση καλείται ο σχηματισμός μιας νέας στέρεας φάσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και περιγράφει την συμπεριφορά του ηλεκτροδίου κατά των σχηματισμό της νέας φάσης, η οποία οφείλεται είτε στην οξείδωση του ηλεκτροδίου μέσω της αντίδρασης με τα ανιόντα του λουτρού είτε στην αναγωγή των ιόντων του διαλύματος όπως συμβαίνει στις αποθέσεις των μετάλλων. [23]

Τα διάφορα στάδια στις οποίες περιλαμβάνονται οι διαδικασίες αυτές είναι οι ακόλουθες:

- Ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα μεταναστεύουν υπό την επίδραση του δυναμικού προς την κάθοδο μέσω διάχυσης ή εξαναγκασμένης ροής.
- Μεταφορά φορτίου στην περιοχή της επιφάνειας της καθόδου.
- Τα ιόντα εισάγονται στην διπλοστοιβάδα διάχυσης όπου τα μόρια νερού των ιόντων ευθυγραμμίζονται.
- Μερική ή πλήρης απώλεια της στοιβάδας ενυδάτωσης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των προσροφημένων ατόμων.
- Διάχυση των προσροφημένων ατόμων από την επιφάνεια έως τις τελικές τους θέσεις.

- Συγκέντρωση προσροφημένων ατόμων για την δημιουργία κρίσιμων πυρήνων (πυρηνογένεση).
- Ενσωμάτωση των προσροφημένων πυρήνων στο μητρικό κρυσταλλικό πλέγμα του υποστρώματος (ανάπτυξη).
- Σχηματισμό διαδοχικών στρωμάτων μέχρι την τελική ανάπτυξη του αποθέματος.

3.5. Ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείου

Η ηλεκτρολυτική απόθεση των ημιαγωγών είναι μια οικονομική και απλή μέθοδος κατασκευής ηλιακών στοιχείων μεγάλης επιφάνειας, επιπροσθέτως η ηλεκτρολυτική απόθεση στοιχείων αποτελεί μια πολύ καλή εναλλακτική μέθοδο για την παραγωγή παρασκευής λεπτών υμενίων ημιαγωγικών ηλεκτρονικών και οπτικοηλεκτρονικών διατάξεων. [2]

Για την θερμοδυναμική περιγραφή της ηλεκτρολυτικής απόθεσης των ημιαγωγών από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nerst ως αφετηρία. Σε ένα υδατικό διάλυμα ιόντων M_m^+ στο οποία εμβαπτίζεται μεταλλικό ηλεκτρόδιο M, ισχύει ότι:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M}$$

όπου το 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, 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. [7]

Οι παραπάνω συνθήκες είναι εξαιρετικά σπάνιο να δημιουργηθούν στην πράξη και για αυτό τον λόγο έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα όπως η μελέτη κατά Brenner και η μελέτη κατά Kröger που προβλέπουν αποτελεσματικότερα την κατάσταση μηδενικού ρεύματος για τις διεργασίες αυτές.

Στην απόθεση των στοιχειακών ημιαγωγών σημαντικό ρόλο παίζουν οι παράμετροι οι οποίοι σχετίζονται με την κινητική της ηλεκτρόλυσης. Για αυτό τον λόγο, 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. [19]

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής παρασκευής των ημιαγωγών είναι ότι οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των ημιαγωγών μπορούν να καθοριστούν με εξαιρετική ακρίβεια.

Οι ιδιότητες αυτές μπορεί να είναι η σύσταση και το ποσοστό των προσμίξεων, η τελική αγωγιμότητα του προϊόντος καθώς και το ενεργειακό διάκενο και η ακρίβεια αυτή στον καθορισμό αυτών των ιδιοτήτων εξαρτάται από την θερμοκρασία, το εφαρμοζόμενο δυναμικό, το ηλεκτρικό φορτίο και τον χρόνο απόθεσης. [7]

Στοιχειακοί ημιαγωγοί όπως είναι το σεληνίο, το τελλούριο, το πυριτίο (Se, Te, Si), ημιαγώγιμες διμερείς ενώσεις όπως σεληνιούχο κάδμιο, αρσενικούχο γάλλιο (CdSe, GaAs), ημιαγώγιμες τριμερείς ενώσεις (HgCdTe, CdGeAs₂) καθώς και ημιαγώγιμα κράματα (CdSe_xTe_(1-x), Hg_(1-x)Cd_xTe) μπορούν να παρασκευαστούν με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης.

Οι συνθήκες της τεχνικής ορίζονται από την θέση στην οποία βρίσκονται τα στοιχεία που αποτελούν τον τελικό ημιαγωγο, στον περιοδικό πίνακα.

Οι διμερείς ημιαγωγίμες ενώσεις με στοιχεία των ομάδων 12-16, γίνεται από υδατικά διαλύματα είτε με ανοδική οξείδωση είτε με καθοδική απόθεση ενώ στοιχεία των ομάδων 13-15, γίνεται από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες[22].

3.6 Υβριδικοί ημιαγωγοί

Οι υβριδικοί ημιαγωγοί προκύπτουν από τον συνδυασμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε μια δομή, έχοντας ευρεία εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Ουσιαστικά οι οργανικές ενώσεις, στην πλειονότητά τους, λειτουργούν σαν δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων όπως αντίστοιχα και οι ανόργανες ενώσεις, δημιουργώντας ένα συνδυασμό που σαν στόχο έχει την τροποποίηση των χαρακτηριστικών των ανόργανων ημιαγωγών.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στο σχεδιασμό, την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Η τροποποιημένη συμπεριφορά και η λειτουργικότητα των νέων αυτών υλικών, όπως για παράδειγμα η αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής τους απόδοσης, οφείλεται στον αμοιβαίο συνδυασμό των ιδιοτήτων του οργανικού και του ανόργανου μέρους, που δεν παρατηρείται απαραίτητα στα αρχικά υλικά.

Συγκεκριμένα, η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή του ανόργανου μέρους των υβριδικών ημιαγωγίμων υμενίων είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων. Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε συνίσταται στη ταυτόχρονη καθοδική απόθεση καδμίου/σεληνίου από όξινο υδατικό διάλυμα, το οποίο περιέχει κατάλληλα αναγώγιμες μορφές των ιόντων των στοιχείων αυτών. Για την προσαρμογή του οργανικού μέρους στο σύστημα έχουν αναπτυχθεί δύο τεχνικές: η τεχνική της ηλεκτρο-συναπόθεσης, όπου το οργανικό μέρος εμπεριέχεται στο αρχικό λουτρό ηλεκτραπόθεσης, με αποτέλεσμα το οργανικό και ανόργανο μέρος να συναποτίθενται ταυτόχρονα πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα (π.χ. Ti) και αυτή της απόθεσης πολλαπλών στρωμάτων, όπου το οργανικό μέρος αποτίθεται με τη τεχνική του spin coating πάνω στο ανόργανο μέρος. Οι λειτουργίες των υβριδικών ημιαγωγών μπορούν να ρυθμιστούν με ενσωμάτωση διαφόρων λειτουργικών ομάδων στο οργανικό μέρος. Στην επόμενη παράγραφο αναγράφονται αναλυτικά οι ανόργανες ουσίες που αξιοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική.

3.7 Ανόργανο τμήμα υβριδικού ημιαγωγού

3.7.1 Το κάδμιο

Το κάδμιο έχει ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112,41 και ανήκει στην 12^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η συγκέντρωση του στην Γη είναι αρκετά χαμηλή. Η κύρια οξειδωτική του κατάσταση είναι στο (+2) και βρίσκεται σε 8 φυσικά ισότοπα: ¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹⁶Cd, ¹¹⁴Cd, ¹¹²Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹³Cd.

Η διαλυτότητα του κάδμιου είναι σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στο δυναμικό της οξειδοαναγωγής εξαιτίας ότι έχει μια και μόνο σταθερή κατάσταση οξείδωσης. [24,25,26]

Οι ενώσεις του καδμίου με το σελήνιο και το τελλούριο είναι διμεταλλικές και σε αυτές τις ενώσεις η αναλογία των ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους. Επίσης, η χημική ανάλυση δεν μπορεί να πιστοποιήσει εάν μεταξύ των δυο μετάλλων υπάρχει στερεό διάλυμα ή ομοιογενές μίγμα ή χημική ένωση ενώ θα πρέπει να σημειωθεί πως το κάδμιο είναι τοξικό για τον άνθρωπο. [19]

3.7.2 Το σελήνιο

Το σελήνιο έχει ατομικό αριθμό 34 και ατομικό βάρος 78,963 και ανήκει στην 16^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Στην φύση, το σελήνιο βρίσκεται σε μεταλλεύματα ορυκτών αντικαθιστώντας μερικώς το θείο και βρίσκεται σε έξι φυσικά ισότοπα (⁷⁴Se, ⁷⁶Se, ⁷⁷Se, ⁷⁸Se, ⁸⁰Se) με τρεις καταστάσεις οξείδωσης (-2, +4, +6) ενώ σε αντίθεση με το κάδμιο, το σελήνιο δεν είναι τοξικό.

Το σελήνιο υπάρχει σε διάφορες μοριακές μορφές με ποικίλες φυσικές ιδιότητες εκ των οποίων 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, κατά την διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης του δημιουργεί μια στερεή φάση η οποία συμπεριφέρεται σαν μονωτής με αποτέλεσμα το ρεύμα της απόθεσης να μηδενίζεται τελείως. [19] Παρόλο το μειονέκτημα, το σελήνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως ημιαγωγίμο υλικό. [27]

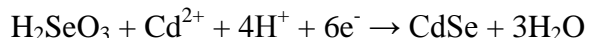
3.7.3 Το σεληνιούχο κάδμιο σήμερα

Το σεληνιούχο κάδμιο έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας εξαιτίας του μεγάλου εύρους των εφαρμογών του όπως είναι σε φωτοβολταϊκά συστήματα [28], αισθητήρες οργανικών ουσιών [29], συσκευές για την παραγωγή υδρογόνου [30], κλπ.

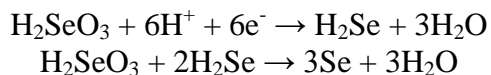
Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο είναι ελκυστικός ημιαγωγός το σεληνιούχο κάδμιο είναι το εύρος μεθόδων παραγωγής, ευκολία αυτών να εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα καθώς και η ευκολία προσαρμογής των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. [31]

Η σταθερότερη μορφή που κρυσταλλώνεται το CdSe σε αντίθεση με το CdTe είναι η εξαγωνική δομή του βουρτσίτη. Η στοιχειώδης κυψελίδα έχει τέσσερα άτομα Cd και τέσσερα Se. Το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγίου CdSe είναι μεγαλύτερο από αυτό του CdTe και ίσο με 1,7eV. Εκτός από τη δομή του βουρτσίτη μπορεί να υπάρξει και μια αλλοτροπική μετασταθής κυβική δομή σφαλερίτη η οποία με ανόπτηση του υλικού γίνεται σταθερή εξαγωνική. Στη δομή του βουρτσίτη τα χαρακτηριστικά του πλέγματος είναι $a=4,29\pm 0,01\text{\AA}$ και $c=7,00\pm 0,02\text{\AA}$ και στο 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.

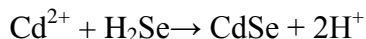
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι: [19]



Πιο αναλυτικά, στην κάθοδο και παρουσία των ιόντων του καδμίου πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις: [19]



με τελικό σχηματισμό της ένωσης CdSe, με βάση την αντίδραση: [19]



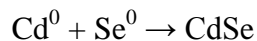
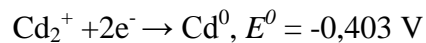
3.7.4 Ηλεκτρολυτική παρασκευή του σεληνιούχου κάδμιου CdSe

Η ηλεκτραπόθεση του σεληνιούχου κάδμιου είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική σήμερα καθώς είναι μια οικονομική και γρήγορη μέθοδος παραγωγής η οποία εφαρμόζεται με μεγάλη ευκολία στην βιομηχανική κλίμακα. [27]

Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι πως αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους και συνθήκες απόθεσης όπως είναι ο τύπος του λουτρού από υδατικό σε μη υδατικό [30,32], το pH του λουτρού [33] ή τον τύπο του εφαρμοσμένου δυναμικού σε παλμικό από συνεχές [34,35] μπορούν να παραχθούν προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Τα υλικά και αντικείμενα που χρησιμοποιούνται σε μια διάταξη ηλεκτρολυτικής απόθεσης είναι το υπόστρωμα ή ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το αντίθετο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτροχημικό λουτρό και η παροχή ρεύματος και τάσης. Ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από τιτάνιο [36], αγωγίμους ύαλους οξειδίων του κασσιτέρου. [37]

Η ηλεκτραπόθεση του CdSe συνίσταται στην αναγωγή του Cd και του Se από τα ιόντα Cd^{2+} και $HSeO_2^+$ μέσα σε όξινο υδατικό ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Για να διατηρηθεί η στοιχειομετρία της απόθεσης θα πρέπει να μειωθεί η συγκέντρωση των θετικών στοιχείων στο διάλυμα εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στο δυναμικό αναγωγής.

Η χαμηλή συγκέντρωση του Se ($10^{-4}M$) περιορίζει το ρυθμό ανάπτυξης CdSe στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω ελάττωσης του Se στο διάλυμα και τα αντίστοιχα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Για να υπερκεραστεί αυτό το πρόβλημα ο ηλεκτρολύτης αναδεύεται συνεχώς και προστίθεται ποσότητα Se σε ορισμένες περιπτώσεις συνεχών διεργασιών. Το πάχος και η περιοχή απόθεσης περιορίζονται από τη δυνατότητα να διατηρείται ένα σταθερό δυναμικό απόθεσης συνολικά στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμένιου. Τα υμένια μπορούν να παρασκευαστούν είτε με στοιχειομετρική αναλογία CdSe είτε ως πιο πλούσια σε ένα από τα δύο συστατικά. [2]

3.8 Οργανικό τμήμα υβριδικού ημιαγωγού

Στην παρούσα διπλωματική έγινε προσπάθεια βελτίωσης των χαρακτηριστικών ανόργανων ημιαγωγών CdSe με τη χρήση διάφορων οργανικών ουσιών με τη μέθοδο πολλαπλών στρωμάτων- ανάπτυξη δομής σάντουιτς).

Οι οργανικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί, είτε ως οργανικά πρόσθετα είτε ως ενδιάμεσο οργανικό στρώμα, και σε άλλες εργασίες με καλά ή υποσχόμενα αποτελέσματα και έτσι επιλέχθηκαν προς χρήση στην παρούσα εργασία. [8,38,2,9]

3.8.1 Φεροκένιο (ferrocene)

Το φεροκένιο είναι μία οργανομεταλλική ένωση με χημικό τύπο $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Στο φεροκένιο το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι 1,40 Å και μεταξύ του άνθρακα και του σιδήρου 2,04 Å. [2] Η αξιοποίησή του ως ενδιάμεσου οργανικού στρώματος στην παρασκευή ημιαγωγικών υμενίων έχει προϋπάρξει [8] και η χρήση του στην παρούσα διπλωματική οδήγησε σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

3.8.2 Όξινο *L*-γλουταμινικό νάτριο (monosodium *L* – glutamate)

Το όξινο *L*-γλουταμινικό νάτριο ή αλλιώς MSG χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία φαρμάκων και τροφίμων και είναι ένα από τα 20 πρωτεϊνογονικά αμινοξέα.

Έχει μοριακό βάρος 169,111 g/mol, ενώ ο χημικός του τύπος είναι $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$, λιώνει στους 232 °C και έχει διαλυτότητα στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 740g/L. [2]

3.8.3 Οξαλικό νάτριο (disodium oxalate)

Το οξαλικό νάτριο έχει μοριακό βάρος 133,999 g/mol και έχει χημικό τύπο $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Λιώνει στους 260 °C και έχει διαλυτότητα στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 3,7g/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. [2].

3.9 Περιγραφή προηγούμενης ερευνητικής δουλειάς

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν στη διπλωματική εργασία αποτελούν συνέχεια συστηματικής έρευνας που πραγματοποιείται στα Εργαστήρια Γενικής και Οργανικής 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 ημιαγωγά λεπτά υμένια CdSe με την προσθήκη παραγωγού φουλερενικού άλατος με χημικό τύπο $C_{69}H_{22}C_{12}N_2O_2$ 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 ημιαγωγά 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. [40]

Έτσι το 2014 οι Hamilakis *et al.* παρασκεύασαν υμένια CdSe παρουσία οργανικών πρόσθετων. 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 υμενίων αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα. [41]

Το 2015 οι *Hamilakis et al.* ανέπτυξαν ημιαγώγιμα υμένια πολλαπλών στρωμάτων και συγκεκριμένα τύπου «sandwich» ($\text{CdSe} - \text{Fc} - \text{CdSe}$, $\text{CdSe} - \text{FcCHO} - \text{CdSe}$). Το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα προστέθηκε με την τεχνική του spin coating και οι αποδόσεις των τελικών ημιαγώγιμων προϊόντων ήταν αξιοσημείωτα βελτιωμένες σε σχέση με τα αντίστοιχα ανόργανα, με το CdSe να κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή. [42]

Με βάση όλα τα παραπάνω, στην παρούσα διπλωματική έγινε προσπάθεια να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά και η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά των ημιαγώγιμων λεπτών υμενίων CdSe με τη χρήση κατάλληλων οργανικών ουσιών με την τεχνική της καθοδικής ηλεκτροσυναπόθεσης και της τεχνικής των τριών στρωμάτων σε δομή τύπου σάντουιτς, όπου το πρώτο και το τρίτο στρώμα ήταν ένα λεπτό υμένιο CdSe παρουσία των οργανικών αλάτων (συναπόθεση) και το ενδιάμεσο οργανικό ήταν στρώμα Fc το οποίο εναποτέθηκε με την τεχνική spin coating. Αρχικά, αξιοποιώντας τα θετικά αποτελέσματα της παρουσίας του ενδιάμεσου στρώματος του φεροκενίου στα ημιαγώγιμα υβριδικά συστήματα τριών στρωμάτων, παρασκευάστηκαν ημιαγώγιμα υμένια CdSe με προσθήκη φεροκενίου στο αρχικό λουτρό ηλεκτροπόθεσης (one-step codeposition). Τέλος, παρασκευάστηκαν υβριδικά συστήματα με βάση το CdSe 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. [43]

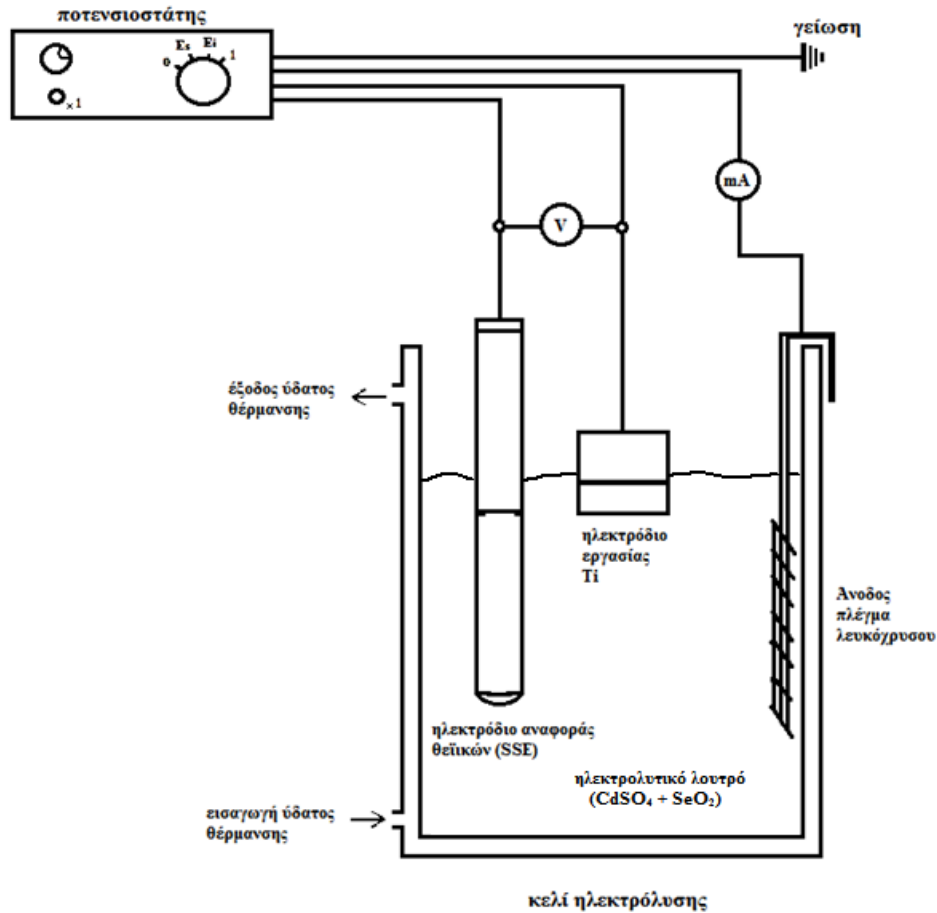
Κεφάλαιο 4ο – Πειραματική διαδικασία

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

4.1 Οργανολογία και πειραματική διάταξη

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευές που αναφέρονται παρακάτω και πιο συγκεκριμένα για την κατασκευή της διάταξης και την προετοιμασία του ηλεκτροχημικού κελιού χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

- Ηλεκτρολυτική κυψελίδα
- Ποτενσιοστάτης Wenking PGS 81R
- Παλμική γεννήτρια (για PC) Wenking DPC 72
- Συσκευή θέρμανσης
- pH-μετρο ηλεκτρονικό
- Θερμόμετρο
- Ηλεκτρόδια εργασίας (τιτανίου), αντίθετο ηλεκτρόδιο (πλέγματος λευκόχρυσου στο μεταλλικό πλέγμα) και αναφοράς SSE (Saturated Sulphate Electrode Hg/HgSO₄)
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Συσκευή περιστροφής ηλεκτροδίου εργασίας
- Ποτήρια ζέσεως
- Δύο ογκομετρικές φιάλες (1000mL και 25mL)
- Ογκομετρικός κύλινδρος 100mL
- Πιπέττες 5mL και πουάρ τριων βαλβίδων



Εικόνα 4.1 Σχεδιάγραμμα διάταξης

Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συσκευές:

- Τροχός λείανσης
- Ζυγός ακριβείας
- Συσκευή υπερήχων
- Θερμαντική συσκευή
- Τσιμπίδα
- Θερμοπλαστικό.

4.2 Προετοιμασία δειγμάτων και ηλεκτροδίων εργασίας

Αρχικά, για τον καθαρισμό των ηλεκτροδίων εργασίας χρησιμοποιείται ο τροχός λείανσης. Η περιστρεφόμενη βάση του είναι επικαλυμμένη με σκόνη αλουμίνας Al_2O_3 για να εξασφαλιστεί η λήψη καθαρών ηλεκτροδίων λείας επιφάνειας.

Τα δείγματα αφού λειανθούν ξεπλένονται με νερό και καθαρίζεται η επιφάνειά τους με βαμβάκι εμποτισμένο σε καθαρή ακετόνη.

Εφόσον χρειαζόμαστε για το πείραμα μόνο την επίπεδη επιφάνεια του δείγματος, γίνεται επικάλυψη της παράπλευρης επιφάνειας με θερμοπλαστικό. Αυτό επιτυγχάνεται θερμαίνοντας το ηλεκτρόδιο για να εφαρμόσει πάνω το θερμοπλαστικό και αμέσως μετά επιπλέον θέρμανση για να κολλήσει. Για την επαναφορά του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το τοποθετούμε κάτω από τρεχούμενο νερό και κόβουμε ατέλειες ή περισσεύματα θερμοπλαστικού χάριν ομοιομορφίας. Επαναλαμβάνεται ο καθαρισμός με ακετόνη και τελικά το δείγμα λούζεται με υπερκαθαρό νερό.

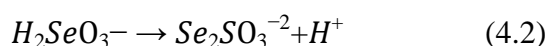
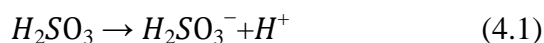
Τα βήματα που ακολουθούν είναι καθοριστικά της προετοιμασίας του δείγματος και απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή καθώς πρέπει να αποφευχθεί κάθε επαφή της προς επεξεργασία επιφάνειας με κάποια άλλη. Το ηλεκτρόδιο περνάει από τη συσκευή υπερήχων τρεις φορές των πέντε λεπτών η κάθε μια. Την πρώτη μέσα σε ποτήρι ζέσεως καλυμμένο με καθαρή αιθανόλη, ενώ τις υπόλοιπες δύο καλυμμένο με υπερκαθαρό νερό.

Το τελευταίο βήμα περιλαμβάνει την εμβάπτιση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου σε διάλυμα HF υδροφθορίου 10% για δέκα δευτερόλεπτα για την αφαίρεση των προϊόντων οξείδωσης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και πρέπει να εκτελεστεί ακριβώς πριν την τοποθέτηση του στο ηλεκτροχημικό κελί. Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο λόγω της παθητικότητας του τιτανίου (Ti), υλικού των δοκιμίων. Είναι γνωστό πως παρουσία αέρα ή ύδατος δημιουργείται γύρω από το υλικό μια λεπτή αλλά σκληρή προστατευτική επιφάνεια οξειδίων TiO_2 που ακόμα και αν φθαρεί αποκαθίσταται αμέσως. Έτσι, το τελικό αυτό στάδιο εκτελείται ακριβώς πριν την έναρξη του πειράματος με την εμβάπτιση του δοκιμίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

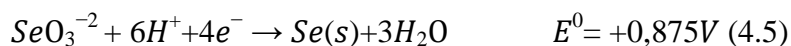
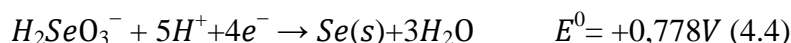
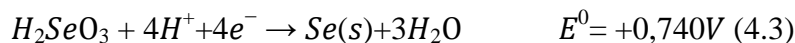
4.3 Προετοιμασία ηλεκτρολυτικού λουτρού

Για την παρασκευή του σεληνιούχου καδμίου CdSe χρησιμοποιούνται διαλύματα CdSO₄ και SeO₂ και λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις που περιγράφονται παρακάτω στα ακόλουθα στάδια:

Το οξειδίο του σεληνίου παίρνει τη μορφή σεληνιώδους οξέος στο διάλυμα και δίσταται κατά τα ακόλουθα στάδια :



Λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



Η δράση αναγωγής του H⁺ δεν ευνοείται κινητικά και συνεπώς αγνοείται. Επίσης σχηματίζεται αυθόρμητα σεληνιούχο κάδμιο:



Η ενέργεια που απελευθερώνεται από την παραπάνω δράση καταναλώνεται για τις δυο μη αυθόρμητες δράσεις αναγωγής του Cd και του Se. Έτσι το κάδμιο και το σελήνιο συναποτίθονται σε θετικότερα δυναμικά από τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας.

Για την παρασκευή του διαλύματος που θα εμπεριέχεται στην κυψελίδα λαμβάνονται 300 mL διαλύματος CdSO₄ 0,2 M και 6 mL διαλύματος SeO₂ 0,1 M, έτσι ώστε η συγκέντρωσή του στο τελικό διάλυμα της κυψελίδας να είναι 2mM. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν εντός του εργαστηρίου διαλύοντας 51,5 g σκόνης CdSO₄ σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL με

υπερκαθαρό νερό και ομοίως 0,32 g σκόνης SeO_2 σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL για την παρασκευή διαλύματος SeO_2 0,1 M.

Η διαδικασία αυτή ακολουθείται για τις πέντε σειρές πειραμάτων (1,2,3,4,5), όμως διαφοροποιείται για τις σειρές 2 και 3 με την προσθήκη 6 mL υδατικού διαλύματος νιτρικού άλατος οξαλικού οξέος (sodium oxalate 99% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,1 M και αντίστοιχα για τις σειρές 4 και 5 με την προσθήκη 6 ml υδατικού διαλύματος νιτρικού άλατος γλουταμινικού οξέος (*L*-glutamic acid, sodium salt $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$, MSG) 0,1 M, ώστε οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων αλάτων στο τελικό διάλυμα να είναι 2mM. Τα προαναφερθέντα παρασκευάστηκαν με τη διάλυση των αντίστοιχων σκονών σε 25 mL υπερκαθαρό νερό (0.335 g και 0.478 g αντίστοιχα).

Το διάλυμα λοιπόν μεταβιβάζεται στην κυψελίδα διπλού τοιχωμάτος που σκοπό έχει να διατηρεί τη θερμοκρασία στο εσωτερικό σταθερή στους 85 °C εξαιτίας της ροής θερμού νερού από υδατόλουτρο που φέρει θερμοστάτη.

Τη ρύθμιση της θερμοκρασίας ακολουθεί η ρύθμιση του pH. Μετά τη βαθμονόμηση του πεχάμετρου, επιτυγχάνεται η μείωση του pH του διαλύματος με την προσθήκη στάγδην διαλύματος H_2SO_4 μέχρι να φτάσει στην τιμή των 2.2 και να σταθεροποιηθεί. Απαραίτητη προϋπόθεση για όλα τα παραπάνω είναι κατά τη διάρκεια των ρυθμίσεων αυτών να αναδεύεται το περιεχόμενο της κυψελίδας με τη βοήθεια μαγνητικής συσκευής ανάδευσης.

Τώρα που η διάταξη είναι έτοιμη προς χρήση, το ηλεκτρόδιο συνδέεται στην περιστροφική συσκευή και περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα 500 rpm ενώ ταυτόχρονα σταματά η ανάδευση του διαλύματος. Το περιστρεφόμενο δείγμα βυθίζεται στο περιεχόμενο της κυψελίδας, μόνο μέχρι να καλυφθεί η προς επεξεργασία επιφάνεια του και όχι ολόκληρο, ενώ ταυτόχρονα λειτουργεί σαν αντλία έλκοντας τα ζητούμενα στοιχεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Για τη σειρά δοκιμών 1 (a, b, c) γίνεται απόθεση με διάλυμα CdSe χωρίς οργανικό πρόσθετο για 45 m στα -0,9 V και 30 m στα -1 V και -1,1 V αντίστοιχα.

Για τις σειρές δοκιμών 2 και 3 χρησιμοποιήθηκε ως οργανικό πρόσθετο κατά την απόθεση το οξαλικό νάτριο ενώ για τις σειρές 4 και 5 το γλουταμινικό νάτριο (MSG).

Έτσι δημιουργείται το εσωτερικό στρώμα για να ξεκινήσει να διαμορφώνεται η δομή «σάντουιτς» που θέλουμε να πετύχουμε.

Οι χρόνοι απόθεσης (σε m) και οι τιμές των δυναμικών (σε V) στις οποίες περνά το συνεχές ρεύμα που εφαρμόζουμε για το εσωτερικό στρώμα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1: Χρόνοι απόθεσης και τιμές δυναμικού που εφαρμόστηκαν για την απόθεση του εσωτερικού στρώματος

Σειρά	Δείγμα	Δυναμικό (V)	Χρόνος απόθεσης (m)
2	a	-0.9	45
	b	-1	30
	c	-1.1	30
3	a	-1	45
	b	-1	30
	c	-1	30
4	a	-0.9	45
	b	-1	30
	c	-1.1	30
5	a	-1	45
	b	-1	30
	c	-1	30

4.4 Οργανική απόθεση

Μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση και αφού στεγνώσουν καλά τα δείγματα, ξεκινάει η διαδικασία δημιουργίας του μεσαίου οργανικού στρώματος με την περιστροφική τεχνική spin coating. Το δοκίμιο τοποθετείται σε περιστροφική συσκευή. Το φεροκένιο Fc (παρασκευασμένο σε διαλύτη τολουολίου) προστίθεται με σταγονόμετρο με αργό ρυθμό (περίπου 20 σταγόνες) έτσι ώστε να στρωθεί όσο γίνεται πιο ομοιόμορφα, καθώς εξατμίζεται ο διαλύτης με τη βοήθεια της περιστροφής.

Μετά από αυτή την απόθεση τα δοκίμια μεταφέρονται σε φούρνο θερμοκρασίας περίπου 80°C για περίπου 24 ώρες προς ξήρανση.

Τα δοκίμια τιτανίου είναι έτοιμα να δεχτούν το τρίτο στρώμα απόθεσης, διαδικασία ίδια με την απόθεση του πρώτου εσωτερικού στρώματος που διαφέρει στους χρόνους και το δυναμικό που εφαρμόζεται. Οι χρόνοι απόθεσης (σε m) και οι τιμές των δυναμικών (σε V) στις οποίες περνά το συνεχές ρεύμα που εφαρμόζουμε για το εξωτερικό στρώμα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2: Χρόνοι απόθεσης και τιμές Volt που εφαρμόστηκαν για την απόθεση του εξωτερικού στρώματος

Σειρά	Δείγμα	Δυναμικό (V)	Χρόνος απόθεσης (m)
2	a	-0,9	15
	b	-1	
	c	-1,1	
3	a	-0,9	
	b	-1	
	c	-1,1	
4	a	-0,9	
	b	-1	
	c	-1,1	
5	a	-0,9	
	b	-1	
	c	-1,1	

4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των δοκιμίων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων είναι οι ακόλουθοι:

1. SEM-EDAX
2. XRD
3. UV-Vis με σφαίρα ολοκλήρωσης
4. PEC

4.5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

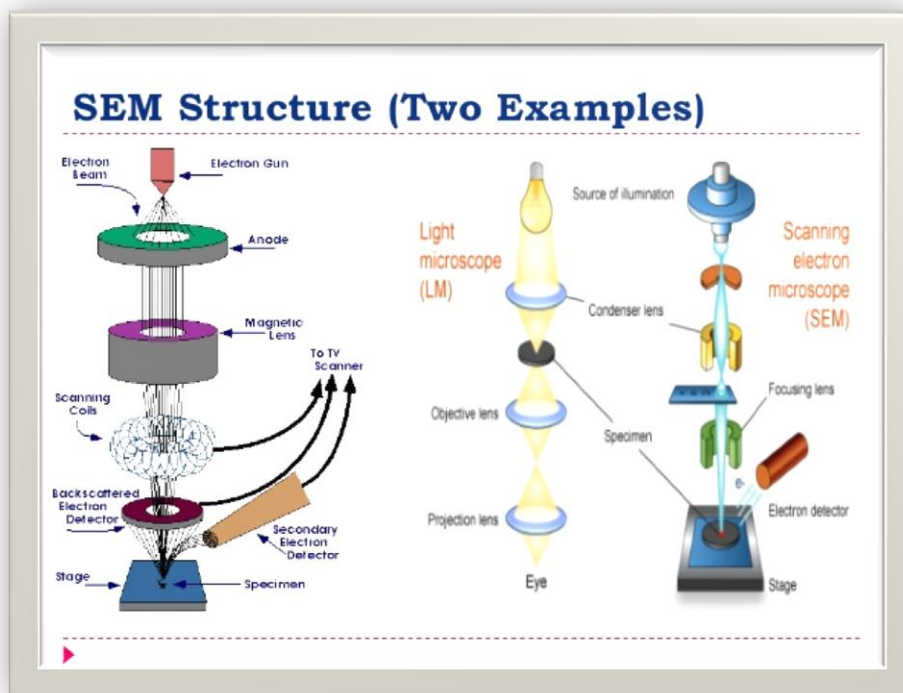
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

Τα ηλεκτρόνια λόγω της διττής τους φύσης (σωματίδιο και ταυτόχρονα κύμα) μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά

οπότε προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο δοκίμιο. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-X και άλλα σήματα. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

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 παρακάτω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Περιλαμβάνουν τον σχηματισμό μιας δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού, η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος από μια λεπτή μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων που δημιουργείται με τη χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης και τέλος η καταγραφή των αλληλεπιδράσεων δέσμης-δείγματος από τους ανιχνευτές και η μετατροπή σε εικόνα.



Εικόνα 4.2: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου. Συγκρίνεται η μέθοδος με τη λειτουργία του απλού μικροσκοπίου

Η σημασία των αλληλεπιδράσεων μιας δέσμης ηλεκτρονίων με ένα στερεό δείγμα είναι αρκετά σημαντική, καθώς κατά την αλληλεπίδραση αυτή παράγονται πολλά είδη σημάτων, γιαυτό και το SEM έχει πολλαπλή χρησιμότητα. Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας μας απασχολούν ιδιαίτερος τα οπισκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X.

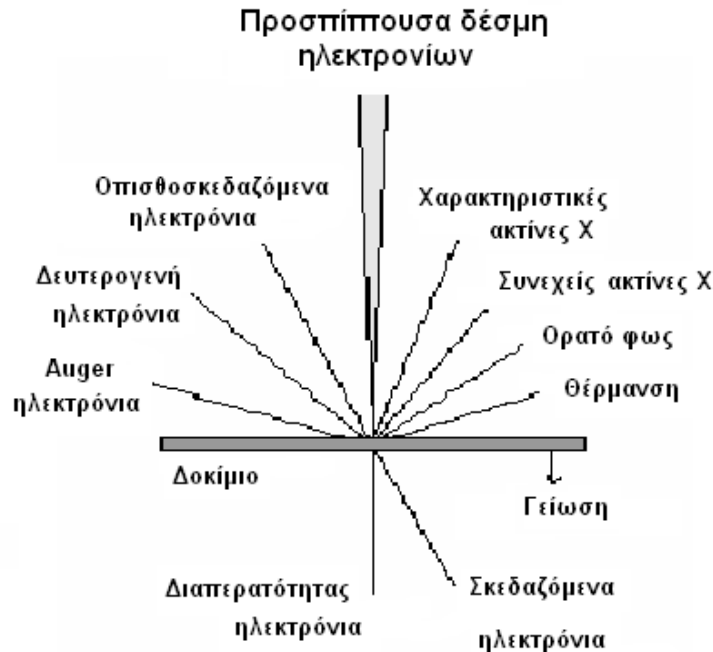
Στον παρακάτω πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των οπισκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Πίνακας 4.3: Διαχωρισμός εννοιών και κύρια χαρακτηριστικά οπισκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων

Οπισκεδαζόμενα ηλεκτρόνια	Δευτερογενή ηλεκτρόνια
<ul style="list-style-type: none"> • Ανήκουν στην κατηγορία των ελαστικά σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τη διείσδυση στο δείγμα της δέσμης ακτινοβολίας. • Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος και ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου άρα σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). • Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (μεγαλύτερη ενέργεια, εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα). • Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. • Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή έναν ημιαγωγό στερεάς κατάστασης. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ανήκουν στην κατηγορία των μη ελαστικά σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. • Τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου και ορισμένα χαμηλής ενέργειας μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. • Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. • Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή

Το βασικό μοτίβο λειτουργίας είναι η πρόσπτωση μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα. Ο όγκος αλληλεπίδρασης και η διείσδυση εξαρτώνται από τον όγκο των ηλεκτρονίων

στη δέσμη και τη διάμετρό της, την ταχύτητα και το ενεργειακό φορτίο των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος (π.χ. αριθμός Z).

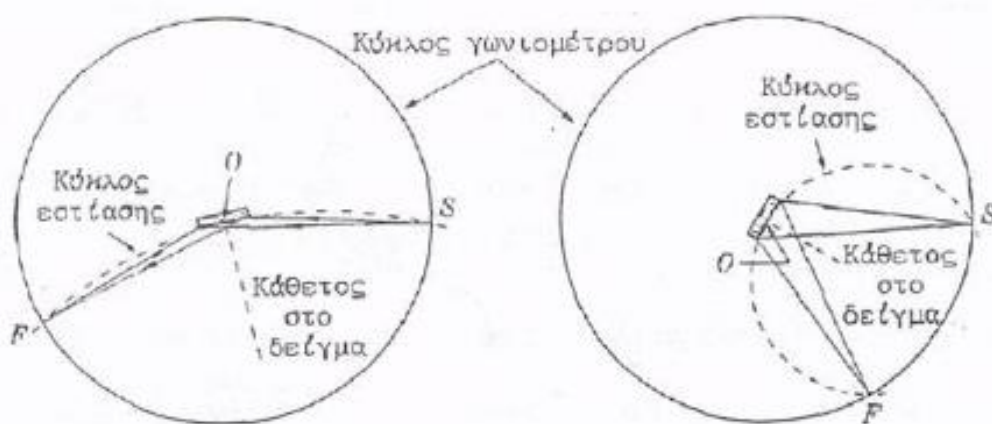


Εικόνα 4.3: Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας-δείγματος

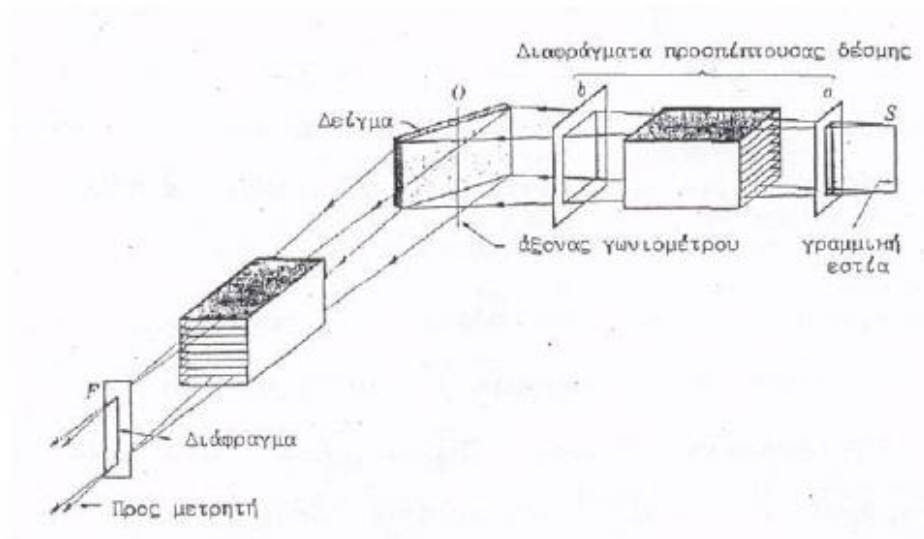
4.5.2 Περίθλαση ακτίνων X – XRD

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 και στην εικόνα 4.4, χτυπά το δείγμα, αφού περάσει από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης (Soller Slits), όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 4.5. 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 απεριθμητής σπινθηρισμού ή ανιχνευτής στερεάς κατάστασης. Η σάρωση γίνεται με βηματισμό που μπορεί να επιλεγεί από το χειριστή.



Εικόνα 4.4: Γεωμετρία Bragg – Brentano



Εικόνα 18 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. [44]

4.5.3 UV-VIS

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

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (\text{Εξ 4.8}) \qquad R = \frac{I_2}{I_0} \quad (\text{Εξ 4.9})$$

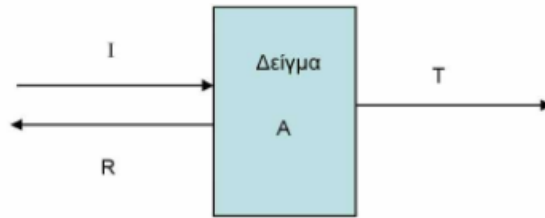
όπου I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I_1 η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα

I_2 η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα.

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

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (\text{Εξ 4.10})$$



Εικόνα 4.6: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου

Το οπτικό σύστημα του φασματοφωτόμετρου αποτελείται από τρία κυρίως μέρη:

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

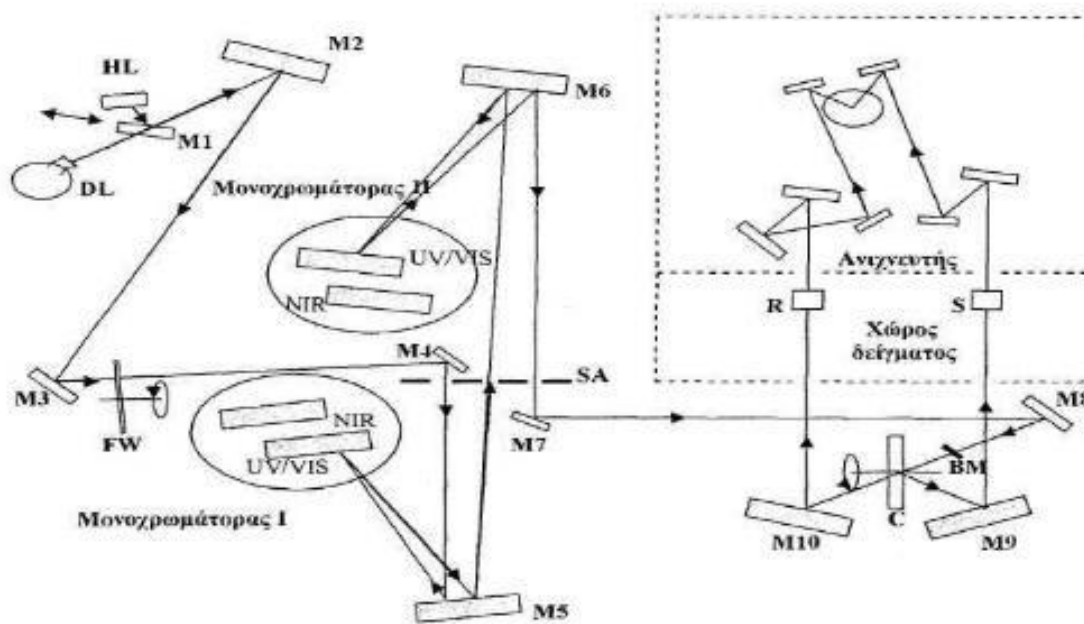
Με την εγκατάσταση ενός ειδικού εξαρτήματος στο χώρο του δείγματος, είναι δυνατόν να μετρηθεί η ανακλαστικότητα της επιφάνειας του υμενίου. Στην Εικόνα 4.7 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος. Για να καλυφθεί όλο το φάσμα των μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV), χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας μια λάμπα δευτερίου και μια αλογόνου. [38]

Αρχή λειτουργίας

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

Πιο αναλυτικά, το κάτοπτρο M1 κινείται έτσι ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της χρησιμοποιούμενης πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες οι οποίοι αποτελούνται από δύο

ανακλαστικά φράγματα περιθάλλης, ένα για την περιοχή ορατού – υπεριώδους και ένα για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Η περιστροφική θέση του ανακλαστικού φράγματος του πρώτου μονοχρωμάτορα, ανακλά μια συγκεκριμένη περιοχή του αναλυμένου φάσματος πίσω στο κάτοπτρο M5, η οποία και οδηγείται στο μονοχρωμάτορα II δια μέσω της σχισμής εξόδου – εισόδου. Η περιστροφική θέση του δεύτερου φράγματος είναι συγχρονισμένη με εκείνη του πρώτου. Η τελικά εξερχόμενη δέσμη από την σχισμή εξόδου οδηγείται μέσω των M7 και M8 σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα του οποίου το ένα τρίτο είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στον M9 η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος οδηγεί κομμάτι της δέσμης, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στον M10 και στη συνέχεια στο σύστημα ανίχνευσης. Η σκοτεινή περιοχή δεν στέλνει σήμα και επιτρέπει στον ανιχνευτή να καθορίσει το μηδέν της μέτρησης. Οι δέσμες αναφοράς και δείγματος μέσω ανακλάσεων στα οπτικά του συστήματος ανίχνευσης, οδηγούνται σε φωτοπολλαπλασιαστή για την περιοχή UV-VIS ή σε κατάλληλο ανιχνευτή για την περιοχή NIR και στη συνέχεια αναλύονται στο λογισμικό του συνδεδεμένου με το σύστημα υπολογιστή. [38]



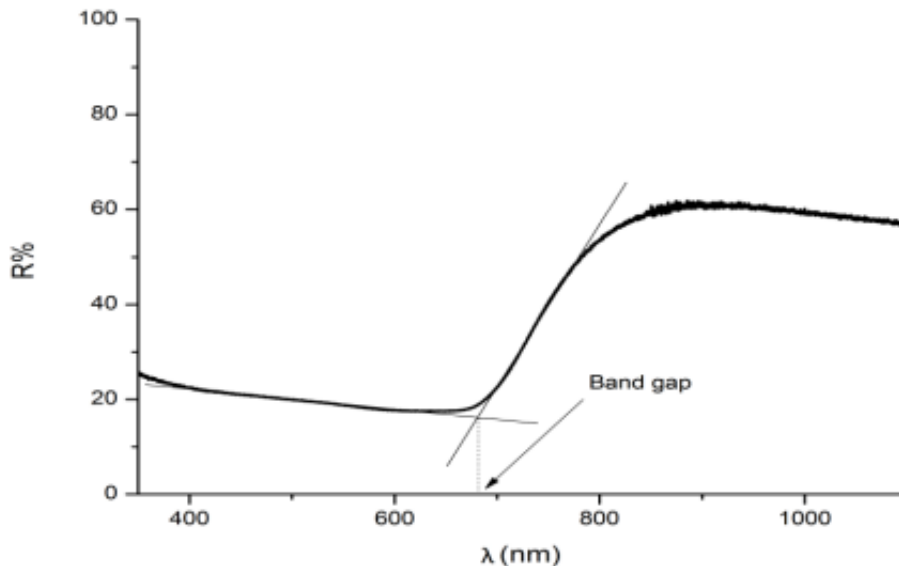
Εικόνα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτόμετρου.

Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερίου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος S και του υποστρώματος R

Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης

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

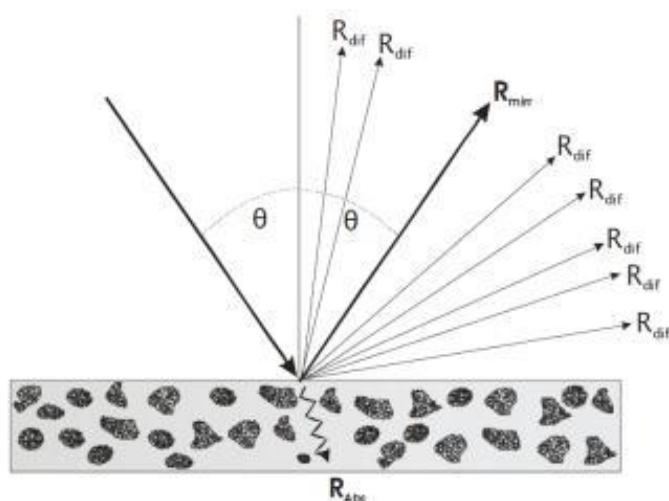
Οι πιο απλές οπτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου εκμεταλλεύονται την απότομη αύξηση της απορρόφησης όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια πλησίον εκείνης του ενεργειακού διακένου, η οποία εκδηλώνεται με ακμή της απορρόφησης (*Abs %*) ή ελαχιστοποίηση της ανακλαστικότητας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



Εικόνα 4.8 Υπολογισμός ενεργειακού διακένου με γραφική επεξεργασία φάσματος ανάκλασης

$$E_g = 1240 / \lambda_{\max} \quad (\text{Εξ 4.11})$$

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



Εικόνα 4.9: Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας κατά την πρόσπτωση σε αδιαφανές στερεό δείγμα (R_{mir} κατοπτρικά ανακλώμενη ακτινοβολία, R_{dif} διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία, R_{abs} ακτινοβολία που απορροφάται από το δείγμα)

Η λύση στο πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας δίνεται από την προσθήκη στο φασματόμετρο μίας σφαιρικής πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας, της σφαίρας ολοκλήρωσης (integrating sphere). Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι μια οπτική διάταξη που αποτελείται από μια κοιλότητα της οποίας το εσωτερικό είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένο με ένα υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (π.χ. $BaSO_4$), εξαιρετικής σημασίας για στερεά δείγματα, κονιορτοποιημένα, αδιαφανή υλικά και υμένα. Διαθέτει μικρές οπές που λειτουργούν ως θύρες εισόδου και εξόδου ούτως ώστε η ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό της, να προσπίπτει στο εξεταζόμενο δείγμα και εν συνεχεία να συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Πιο αναλυτικά, οι ακτίνες φωτός προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού τοιχώματος και ύστερα από πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις διαχέονται ομοιόμορφα στα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας. Η διάχυση

της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική, εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το εσωτερικό της, οπότε στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα.

Αντί δείγματος αναφοράς, που να φέρει τα χαρακτηριστικά του πλήρως ανακλαστικού δείγματος, χρησιμοποιείται το υπόστρωμα Τι, πάνω στο οποίο αναπτύσσεται το υμένιο. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται η απορρόφηση ακτινοβολίας που οφείλεται σε αυτό, η οποία μπορεί να παρεμποδίζει ή να επικαλύπτει απορροφήσεις που οφείλονται στον ημιαγωγό. Αναφορά και δείγμα τοποθετούνται αντιδιαμετρικά από το “παράθυρο” που εισέρχεται η ακτινοβολία μέσα στη σφαίρα ολοκλήρωσης. Καταγράφεται έτσι ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας του ημιαγωγού ως προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το υπόστρωμα, ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ . Ο λόγος των δύο εντάσεων ακτινοβολίας συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος, R . Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISV-922/ISN-901i 60 mm. [38]



Εικόνα 4.10 Η σφαίρα ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα [38]

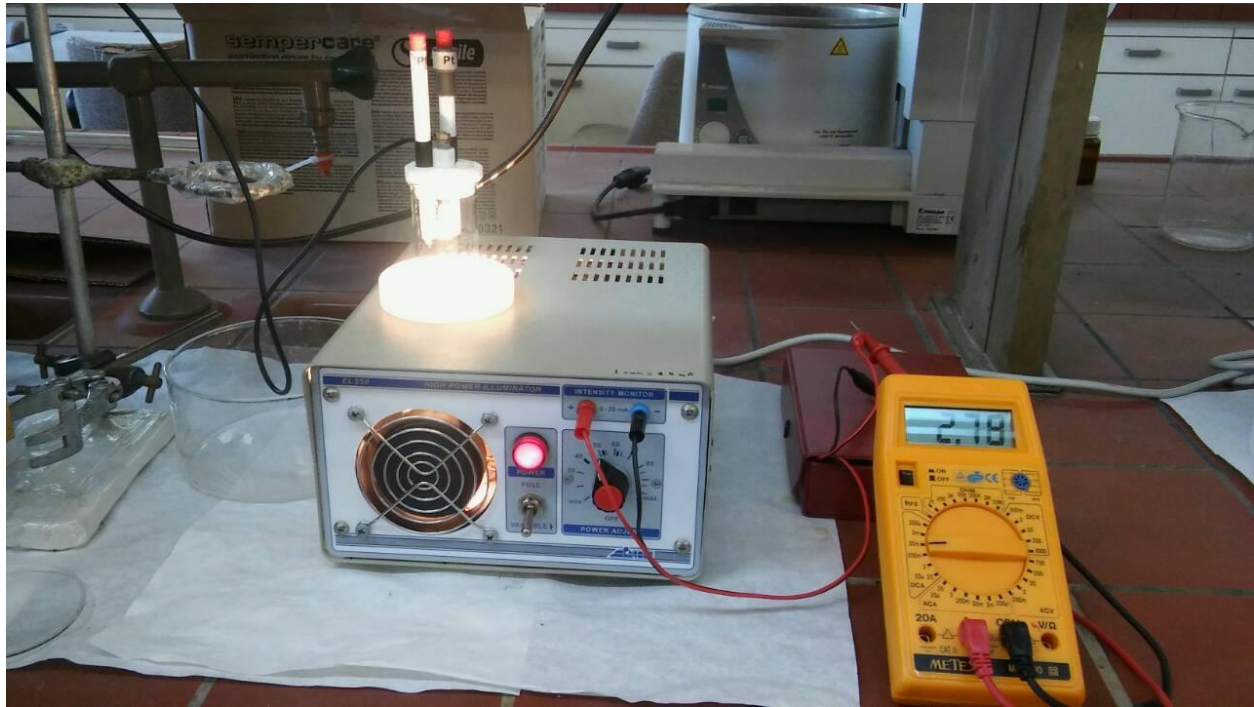
4.5.4 PEC

Με τη μέθοδο αυτή μετράται η φωτοηλεκτροχημική απόδοση των υμενίων που δημιουργήσαμε με τις αποθέσεις υπό συνεχές ρεύμα. Πραγματοποιείται με τη χρήση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC) απαραίτητως με τοιχώματα διαπερατά στο φως, μια πηγή εκπομπής ακτινοβολίας (εδώ χρησιμοποιείται λάμπα βολφραμίου) και ο ποτενσιοστάτης που είναι συνδεδεμένος με το καταγραφικό λογισμικό του H/Y.

Μέσα στο κελί, δηλαδή ένα γυάλινο διάφανο ποτήρι ζέσεως των 50 mL, τοποθετείται ο ηλεκτρολύτης και ο συνδυασμός τριών ηλεκτροδίων: το ηλεκτρόδιο αναφοράς (λευκόχρυσος Pt), το αντίθετο ηλεκτρόδιο (επίσης από λευκόχρυσο Pt) και τέλος, το ηλεκτρόδιο εργασίας που αντικαθίσταται από το δοκίμιο.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε εργαστηριακά και είναι υδατικό διάλυμα πολυθειανόντων, εν συντομία SPS. Σε ογκομετρική φιάλη 100 mL ζυγίζονται και τοποθετούνται 4g NaOH 1M, 3,207g S 1M, 7,807g Na₂S, προστίθεται υπερκαθαρό νερό και αναδεύεται με θέρμανση στους 80 °C. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να καλύπτει πλήρως την επιφάνεια του δοκιμίου που έχουμε βυθίσει στο κελί για να εξασφαλίσουμε ακρίβεια στις μετρήσεις. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή είναι καταστρεπτική λόγω των διαφόρων φαινομένων διάβρωσης και φωτοδιάβρωσης που λαμβάνουν χώρα, και γι' αυτό πραγματοποιείται τελευταία.

Πραγματοποιούνται κυκλικές βολταμετρίες από τα -450 mV έως τα +100 mV: μία υπό φωτισμό 1000W/m² για προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας και μία σε απόλυτο σκοτάδι. Η λάμπα βολφραμίου που χρησιμοποιείται συνδυάζεται με φίλτρο αλλά και με ένα κάτοπτρο που οδηγεί την ακτινοβολία στην επιφάνεια του δοκιμίου για την καλύτερη λειτουργία της διάταξης. Για να επιτευχθούν οι συνθήκες σκότους χρησιμοποιείται μαύρο ύφασμα για την κάλυψη του κελιού.



Εικόνα 4.11: Διάταξη [38]

Κεφάλαιο 5ο – Αποτελέσματα και Σχολιασμός

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. Επιπρόσθετα, έγιναν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου (UV-VIS-NIR). 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} (σε mV), I_{sc} (σε μA), n (%), FF .

5.1 Παρασκευή ημιαγωγών CdSe

Για τη σειρά δοκιμών 1 (a, b, c) γίνεται απόθεση με διάλυμα CdSe χωρίς οργανικό πρόσθετο για 45 m στα -0,9 V και 30 m στα -1 V και -1,1 V αντίστοιχα.

Για τις σειρές δοκιμών 2 και 3 χρησιμοποιήθηκε ως οργανικό πρόσθετο κατά την απόθεση το οξαλικό νάτριο ενώ για τις σειρές 4 και 5 το γλουταμινικό νάτριο (MSG).

Έτσι δημιουργείται το εσωτερικό στρώμα για να ξεκινήσει να διαμορφώνεται η δομή «σάντουιτς» που θέλουμε να πετύχουμε.

Οι χρόνοι απόθεσης (σε m) και οι τιμές των δυναμικών (σε V) στις οποίες περνά το συνεχές ρεύμα που εφαρμόζουμε για το εσωτερικό στρώμα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 0.1: Οι χρόνοι απόθεσης (σε m) και οι τιμές των δυναμικών (σε V) που εφαρμόστηκαν για την απόθεση του εσωτερικού στρώματος

Σειρά	Δείγμα	Δυναμικό (V)	Χρόνος απόθεσης (m)
1	a	-0,9	45
	b	-1	30
	c	-1.1	30
2	a	-0.9	45
	b	-1	30
	c	-1.1	30
3	a	-1	45
	b	-1	30
	c	-1	30
4	a	-0.9	45
	b	-1	30
	c	-1.1	30
5	a	-1	45
	b	-1	30
	c	-1	30

Μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση και αφού στεγνώσουν καλά τα δείγματα, ξεκινάει η διαδικασία δημιουργίας του μεσαίου οργανικού στρώματος με την περιστροφική τεχνική spin coating. Το δοκίμιο τοποθετείται σε περιστροφική συσκευή. Το φεροκένιο Fc (παρασκευασμένο σε διαλύτη τολουολίου) προστίθεται με σταγονόμετρο με αργό ρυθμό (περίπου 20 σταγόνες) έτσι ώστε να στρωθεί όσο γίνεται πιο ομοιόμορφα.

Μετά από αυτή την απόθεση τα δοκίμια μεταφέρονται σε φούρνο θερμοκρασίας περίπου 80°C για περίπου 24 ώρες προς ξήρανση.

Τα δοκίμια είναι έτοιμα να δεχτούν το τρίτο στρώμα απόθεσης, διαδικασία ίδια με την απόθεση του πρώτου εσωτερικού στρώματος που διαφέρει στους χρόνους και το δυναμικό που εφαρμόζεται. Οι χρόνοι απόθεσης (σε m) και οι τιμές των δυναμικών (σε V) στις οποίες περνά το συνεχές ρεύμα που εφαρμόζουμε για το εξωτερικό στρώμα φαίνονται στον

Πίνακας 0.2.

Πίνακας 0.2: Οι χρόνοι απόθεσης (σε m) και οι τιμές των δυναμικών (σε V) που εφαρμόστηκαν για την απόθεση του εξωτερικού στρώματος

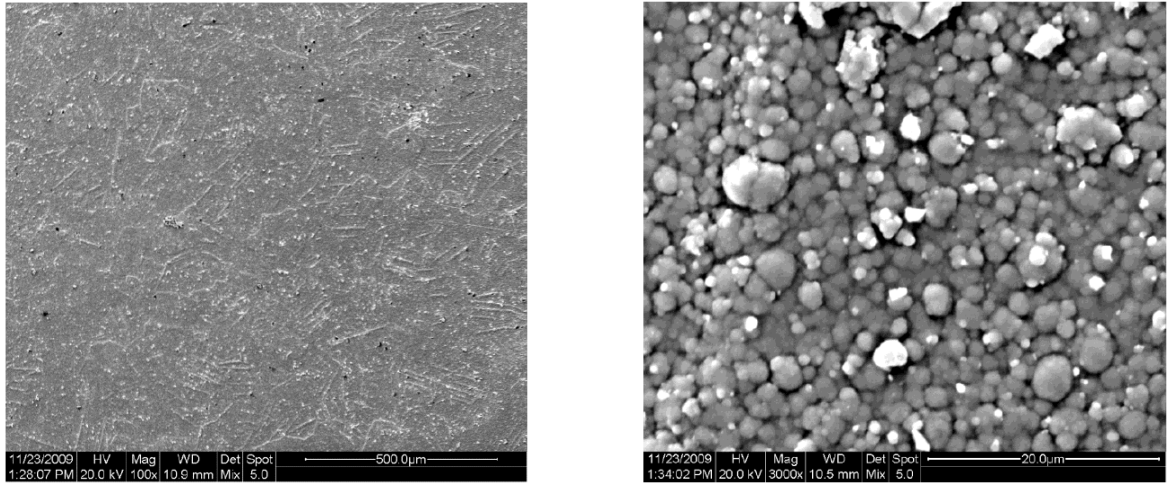
Σειρά	Δείγμα	Δυναμικό (V)	Χρόνος απόθεσης (m)
2	a	-0,9	15
	b	-1	
	c	-1,1	
3	a	-0,9	
	b	-1	
	c	-1,1	
4	a	-0,9	
	b	-1	
	c	-1,1	
5	a	-0,9	
	b	-1	
	c	-1,1	

5.2 1η 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 διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 45m$.

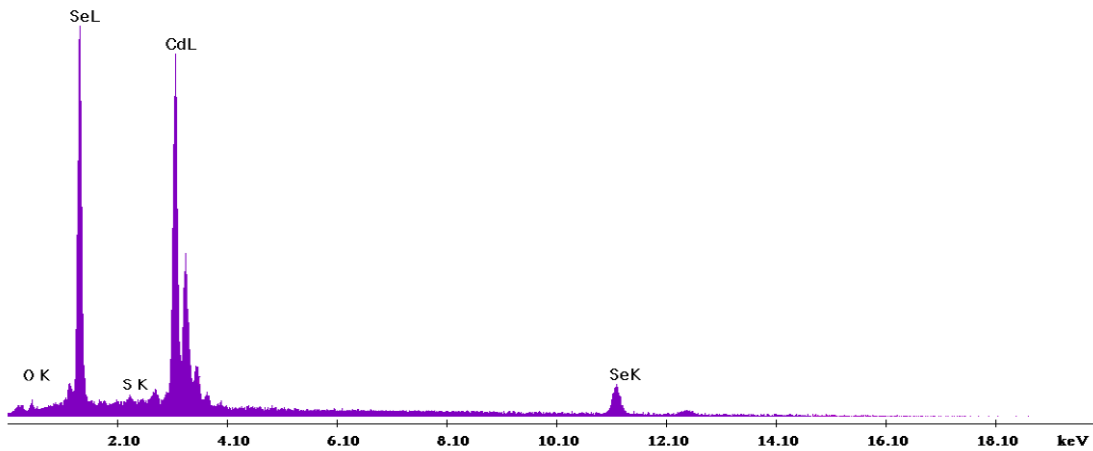
Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.1: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 1a.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.1 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος.

Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.2.



Εικόνα 0.2: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1a (CdSe, DC, $V=-0.9$ V, $t_{an}=45$ m)

Πιο αναλυτικά ο Πίνακας 0.3 δείχνει την στοιχειακή αναλογία Cd και Se η οποία είναι σχεδόν 1:1 (ατομική αναλογία). Επομένως το απόθεμα CdSe που παρασκευάστηκε στις συγκεκριμένες συνθήκες, προσεγγίζει την επιθυμητή στοιχειακή αναλογία. Η παρουσία μικρών ποσοστών τόσο

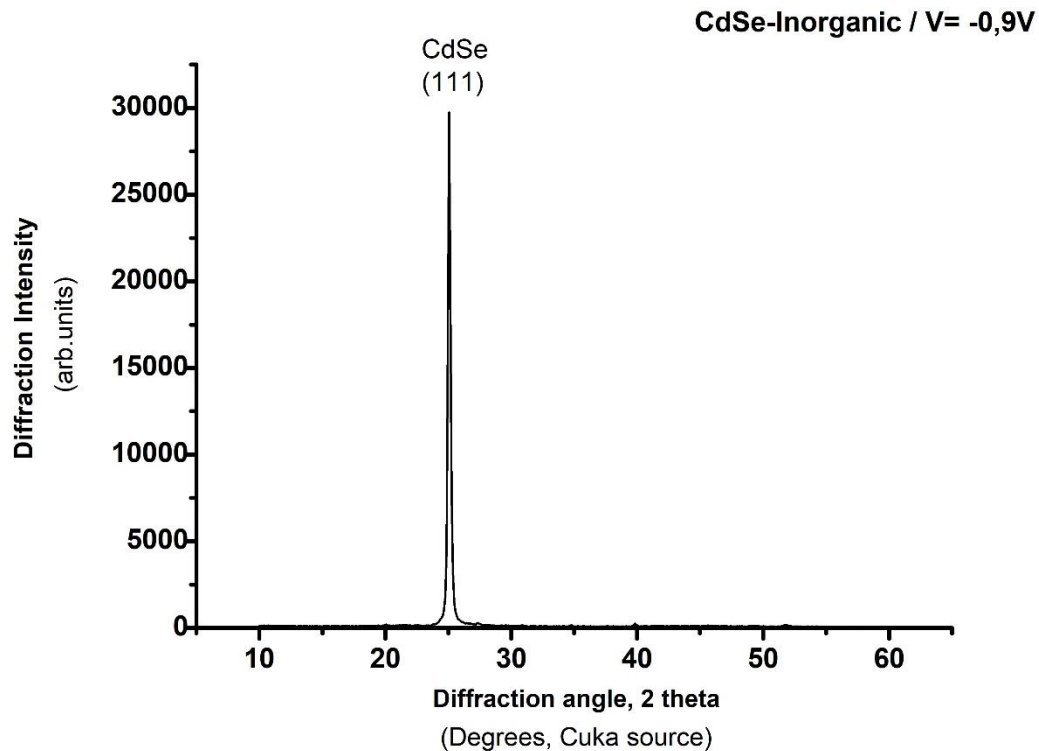
σε S όσο και σε O οφείλεται στην χρήση του άλατος Cd στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για την σύνθεση των ημιαγωγών.

Πίνακας 0.3: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

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

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Όσον αφορά την δομή, τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων X φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.3. Ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται σε μοίρες 2θ και ο κατακόρυφος σε ένταση κορυφών (απαριθμήσεις του οργάνου). Η σάρωση έγινε σε γωνίες 10° έως 60° .

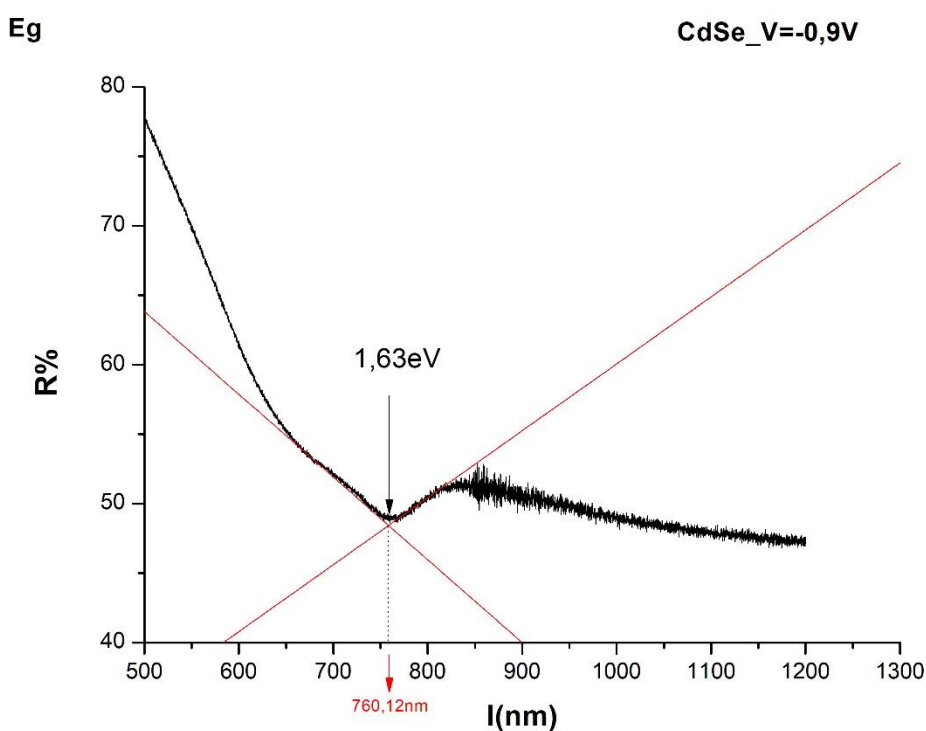


Εικόνα 0.3: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1a

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η κύρια κορυφή εμφανίζεται περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, με $[111]$ προτιμώμενο προσανατολισμό. Αποθέματα CdSe που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης αναμένεται να παρουσιάζουν επικρατούσα δομή κρυστάλλωσης στο κυβικό σύστημα (σφαλερίτη) την κινητικά ελεγχόμενη μετασταθή φάση.

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

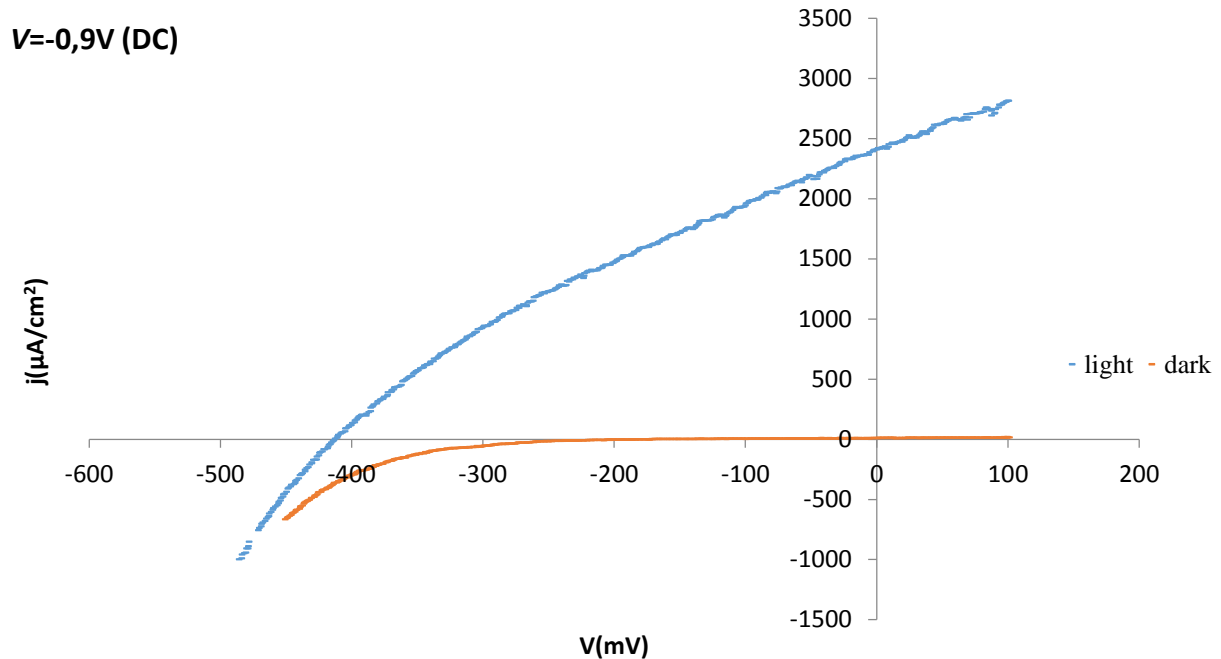
Η τιμή του ενεργειακού διακένου για τον ανόργανο ημιαγωγό που παρασκευάστηκε στα $V = -0,9V$ είναι $1,63 eV$ στα $760,12 nm$.



Εικόνα 0.4: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 1a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Η καμπύλη πόλωσης (Εικόνα 0.5) ελήφθη υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος με φωτισμό ενός ήλιου και σε συνθήκες σκότους. Η σάρωση του δυναμικού έγινε σε πεδίο τιμών από $-450mV$ έως $+100mV$ προς ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) με ταχύτητα σάρωσης $10mV/s$.



Εικόνα 0.5: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1a

Στον Πίνακα 0.4 αναγράφονται οι υπολογιζόμενες τιμές των φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων, ώστε να αξιολογηθεί η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά του ημιαγωγικού αποθέματος. Συγκεκριμένα υπολογίζονται: η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης J_{sc} , η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , ο συντελεστής πλήρωσης FF (fill factor) και η επί τοις εκατό φωτοηλεκτροχημική απόδοση η (%).

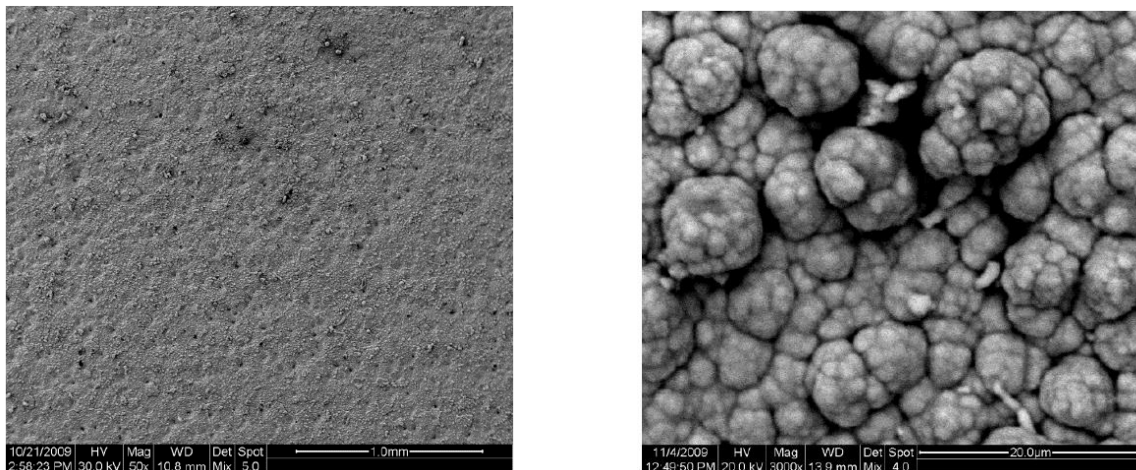
Πίνακας 0.4: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
1a	-412,470	2406,660	254,973	1215,760	309985,975	0,312	0,274

Δείγμα 1b

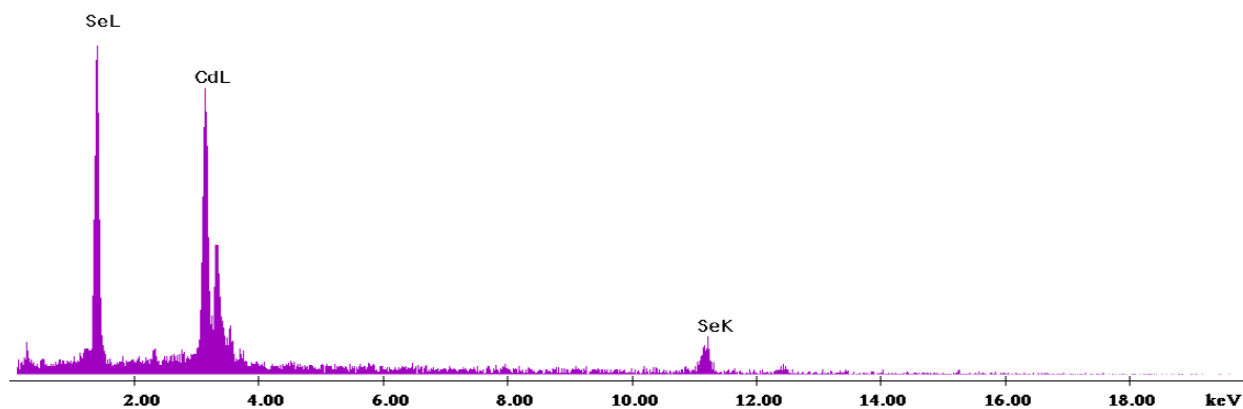
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30m$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.6: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 1b.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.6 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός συμπλεγμάτων κόκκων σφαιρικού σχήματος. Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.7.



Εικόνα 0.7: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1b (CdSe, DC, $V = -1V$, $t_{ar} = 30m$)

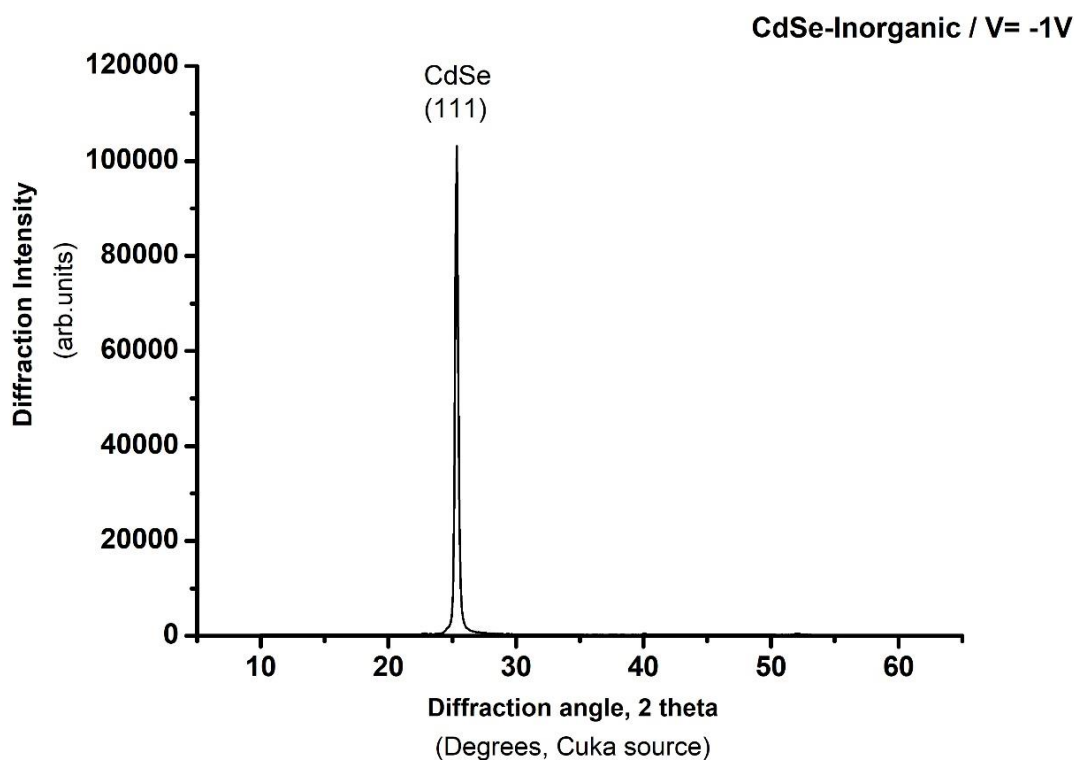
Από τη ανάλυση EDAX, προκύπτει πως η ατομική αναλογία Cd και Se σχεδόν 1:1. Από τη στοιχειακή ανάλυση και τις μικρογραφίες SEM του 1a και 1b δείγματος, φαίνεται ότι με τη μεταβολή του δυναμικού δεν υπάρχουν σημαντικές μορφολογικές διαφοροποιήσεις στα αποθέματα.

Πίνακας 0.5: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

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

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

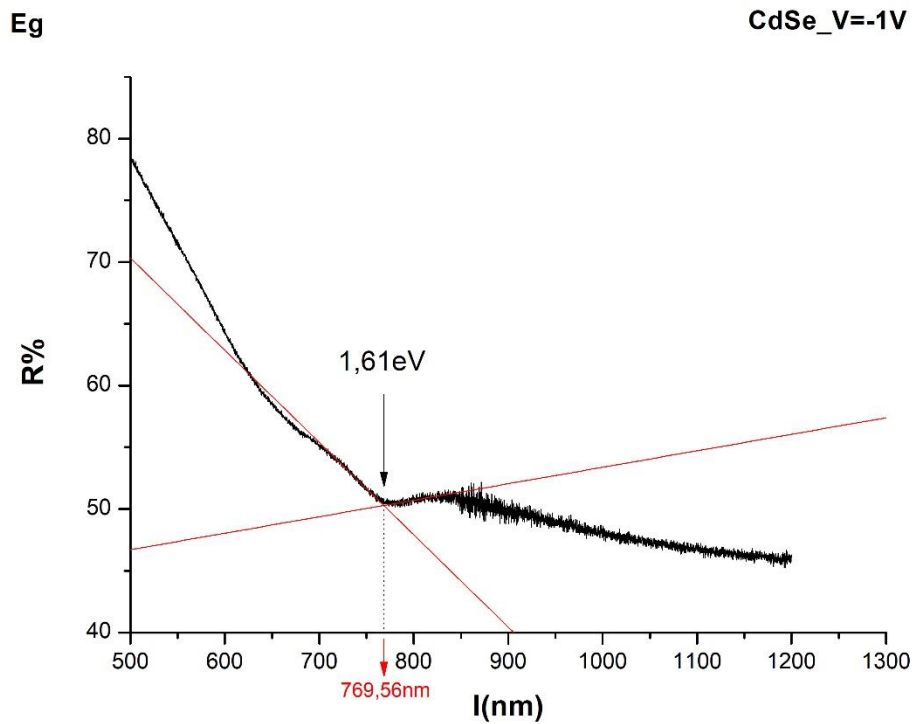
Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται η κύρια κορυφή περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δηλώνουν την καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.



Εικόνα 0.8: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1b

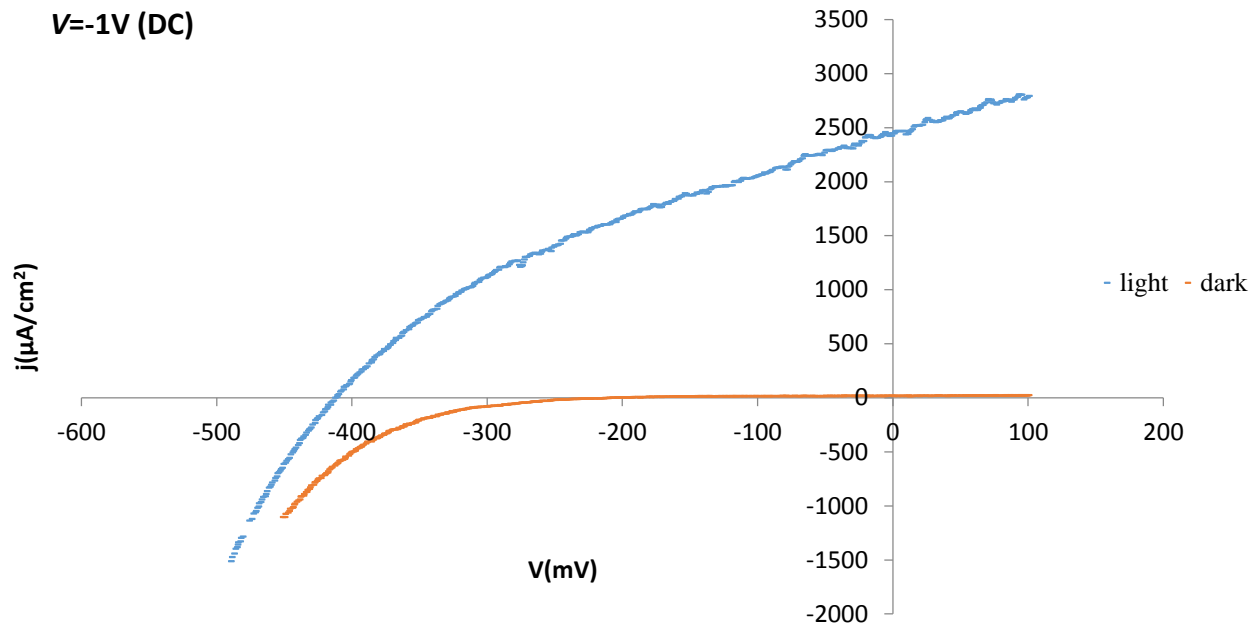
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου για τον ανόργανο ημιαγωγό που παρασκευάστηκε στα $V = -1V$ είναι $1,61 eV$ στα $769,56 nm$, παρόμοια όπως και για το ημιαγωγό 1a.



Εικόνα 0.9: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 1b

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.10: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 1b

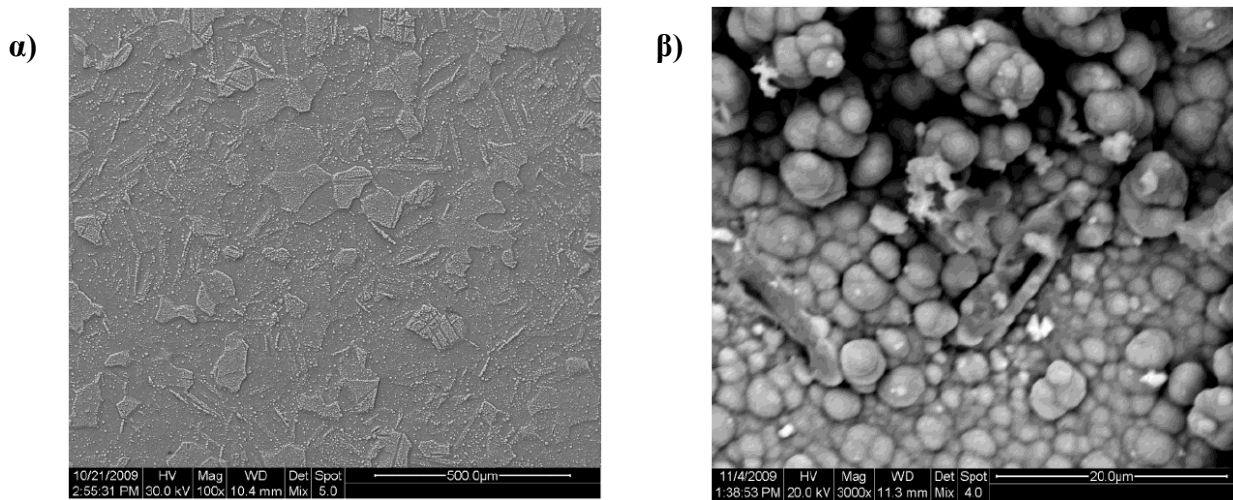
Πίνακας 0.6: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
1b	-412,319	2443,160	-240,732	1487,66	358127,367	0,355	0,317

Δείγμα 1c

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

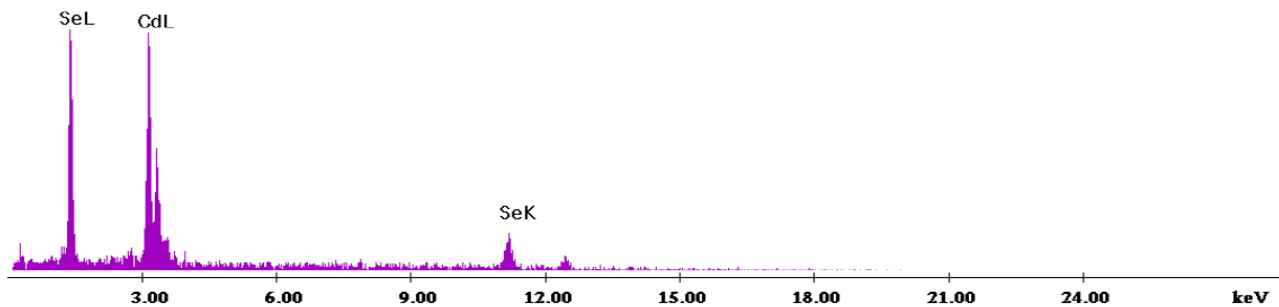
Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.11: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 1c.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.11 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος.

Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.12.



Εικόνα 0.12: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 1c (CdSe, DC, $V=-1,1V$, $t_{an}=30m$)

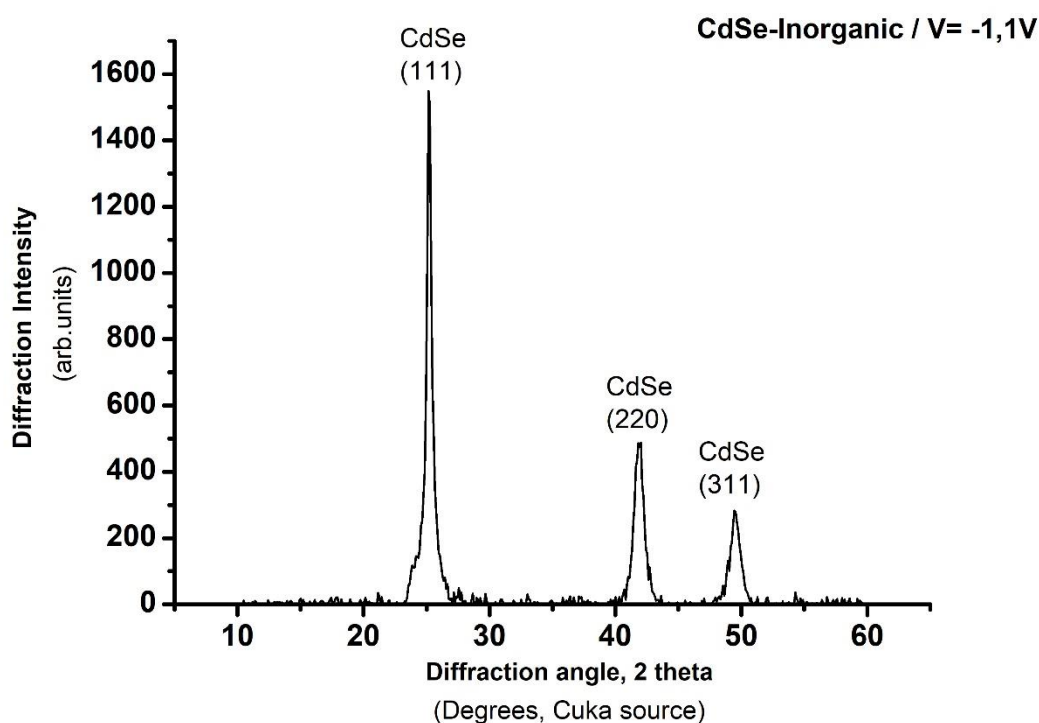
Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι μεγαλύτερη και η ατομική αναλογία Cd και Se είναι σχεδόν 1:2 αντίστοιχα.

Πίνακας 0.7: Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	44,44	35,98
Se(K)	55.56	64.02

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

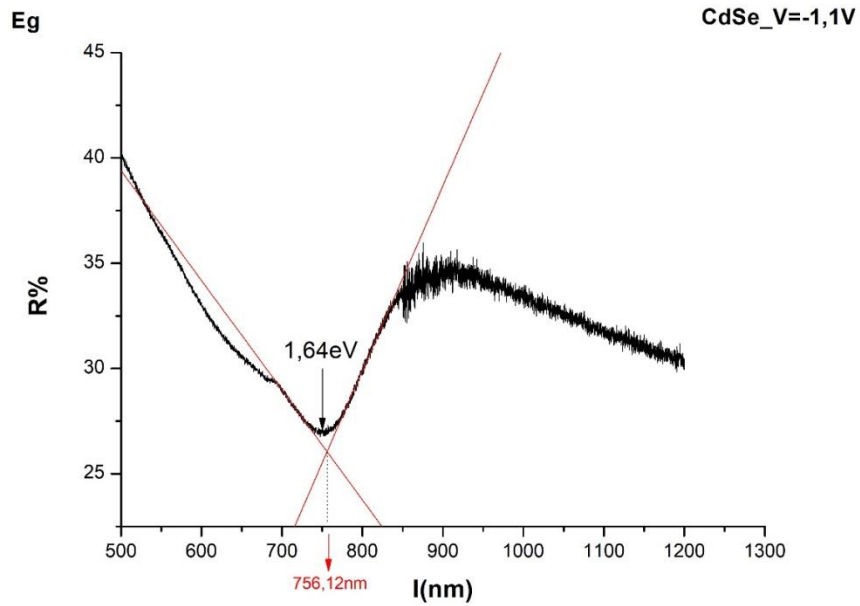
Από την ανάλυση XRD προκύπτει ότι στις $25^\circ(2\theta)$ εμφανίζεται η κύρια κορυφή με προσανατολισμό [111] κυβικής δομής του CdSe. Συγκριτικά με τα προηγούμενα αποθέματα της ίδιας σειράς, η ένταση της κύριας κορυφής είναι πολύ μικρότερη, γεγονός που υποδηλώνει χαμηλότερο επίπεδο κρυστάλλωσης του αποθέματος. Η μικρότερη ένταση της κορυφής, οδηγεί στην εμφάνιση και των [220] και [311] κορυφών της κυβικής δομής στις 42° και $49,7^\circ$ αντίστοιχα.



Εικόνα 0.13: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 1c

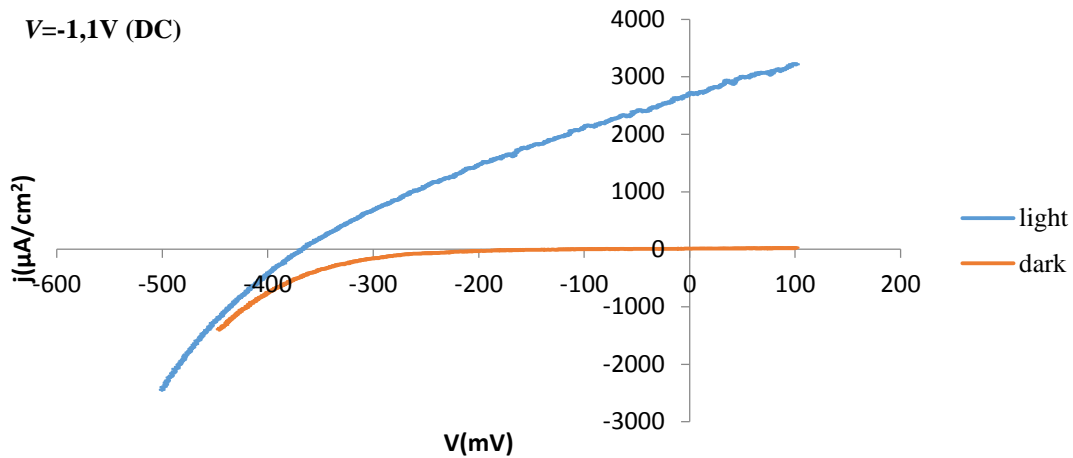
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου για τον ανόργανο ημιαγωγό που παρασκευάστηκε στα $V = -1V$ είναι $1,64 eV$ στα $756,12 nm$, παρόμοια όπως και για τα δείγματα 1a και 1b.



Εικόνα 0.14: Φάσμα ανάκλασης δείγματος

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.15: Καμπύλη πόλωσης δείγματος Ic

Πίνακας 0.8: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)	V_m (mV)	I_m (μA)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
Ic	-367,276	3055,260	-194,621	1721,660	358127,367	0,299	0,296

5.3 2η-3η Σειρά πειραμάτων – ανόργανα αποθέματα CdSe με οξαλικό νάτριο

Το λουτρό απόθεσης της 2ης σειράς δειγμάτων περιείχε διάλυμα CdSO_4 0,2 M και H_2SeO_3 2mM και ως οργανικό πρόσθετο κατά την απόθεση το οξαλικό νάτριο σε συγκέντρωση 2 mM. Μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση και αφού στεγνώσουν καλά τα δείγματα, ξεκινάει η διαδικασία δημιουργίας του μεσαίου οργανικού στρώματος με την περιστροφική τεχνική spin coating. Το δοκίμιο τοποθετείται σε περιστροφική συσκευή. Το φεροκένιο Fc (30 mg Fc σε 5 mL τολουόλιο) προστίθεται με σταγονόμετρο με αργό ρυθμό (περίπου 20 σταγόνες), και η περιστροφή του συμβάλλει στην γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη και στην ομοιόμορφη κατανομή του Fc στην επιφάνεια του ανόργανου ημιαγωγού.

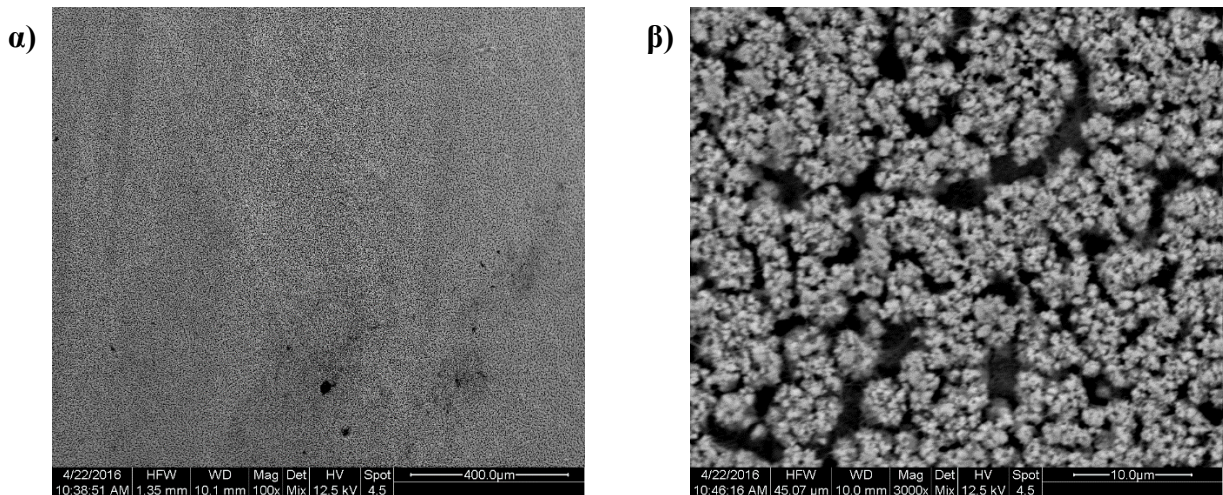
Μετά από αυτή την απόθεση τα δοκίμια μεταφέρονται σε φούρνο θερμοκρασίας περίπου 80°C για περίπου 24 ώρες προς ξήρανση.

Τα δοκίμια είναι έτοιμα να δεχτούν το τρίτο στρώμα απόθεσης, διαδικασία ίδια με την απόθεση του πρώτου εσωτερικού στρώματος που διαφέρει στους χρόνους και το δυναμικό που εφαρμόζεται.

Δείγμα 2a

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 $t = 45\text{m}$. Έγινε απόθεση Fc και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9\text{V}$ για χρόνο $t = 15\text{m}$.

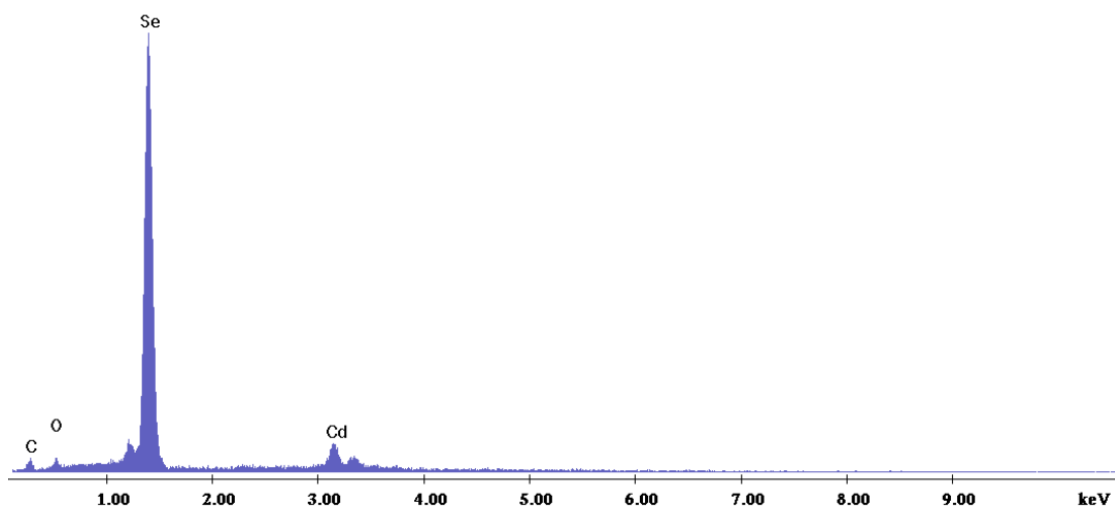
Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.16: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 2a.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.16 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος. Παρατηρούνται διαφορές συγκριτικά με τις μικρογραφίες των ανόργανων δειγμάτων, κυρίως στο ότι το δείγμα είναι πιο λεπτόκοκο από τα ανόργανα ενώ παρατηρείται σχετική ομοιομορφία των κόκκων στην επιφάνεια του δείγματος.

Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.17.



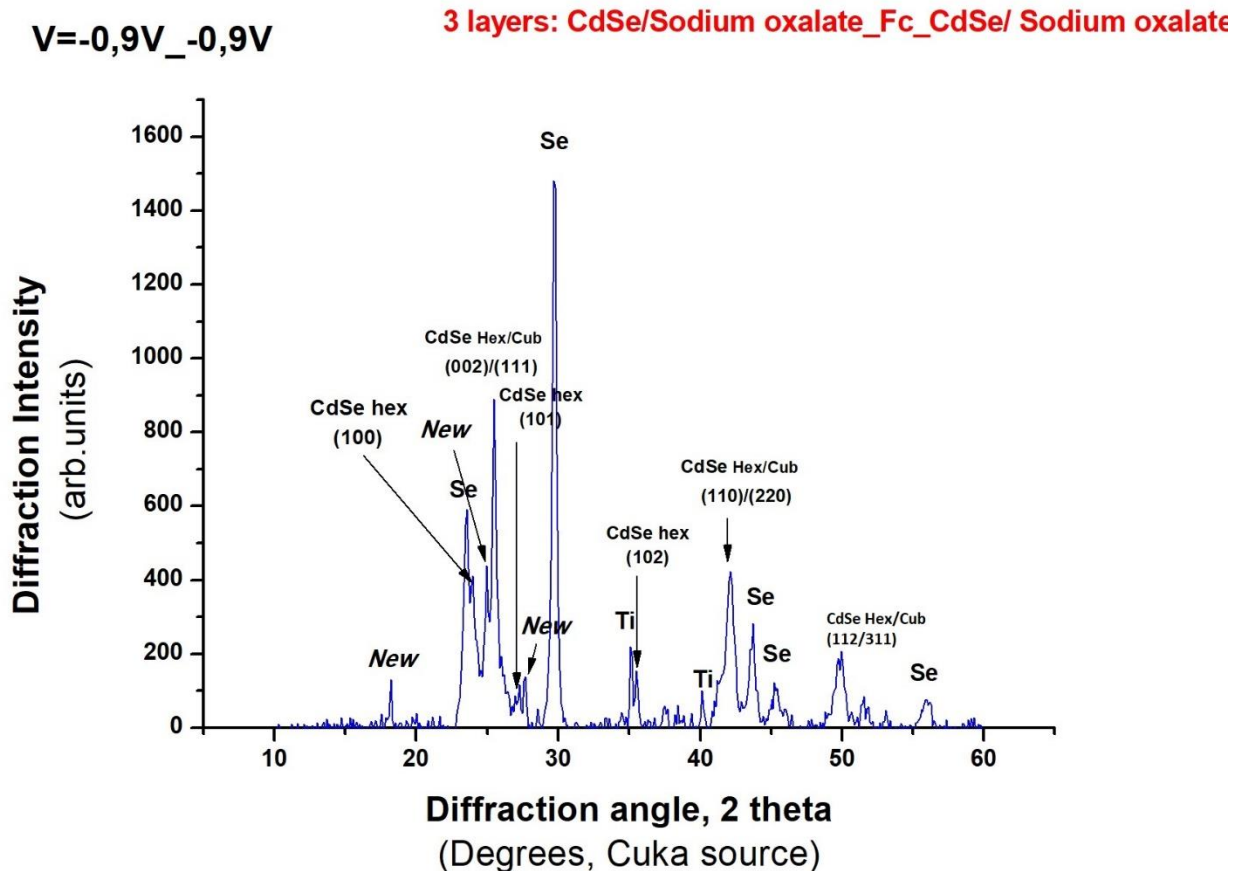
Εικόνα 0.17: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2a

Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι πολύ μεγαλύτερη από του Cd, κάτι το οποίο δείχνει την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Επίσης, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο οξαλικό άλας που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης, όπως επίσης και στην ύπαρξη του ενδιάμεσου οργανικού στρώματος Fc.

Πίνακας 0.9: Ατομική και κατά βάρους αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	14,61	8,01
Se(K)	79,02	61,71
C(K)	4,45	22,86
O(K)	1,92	7,41

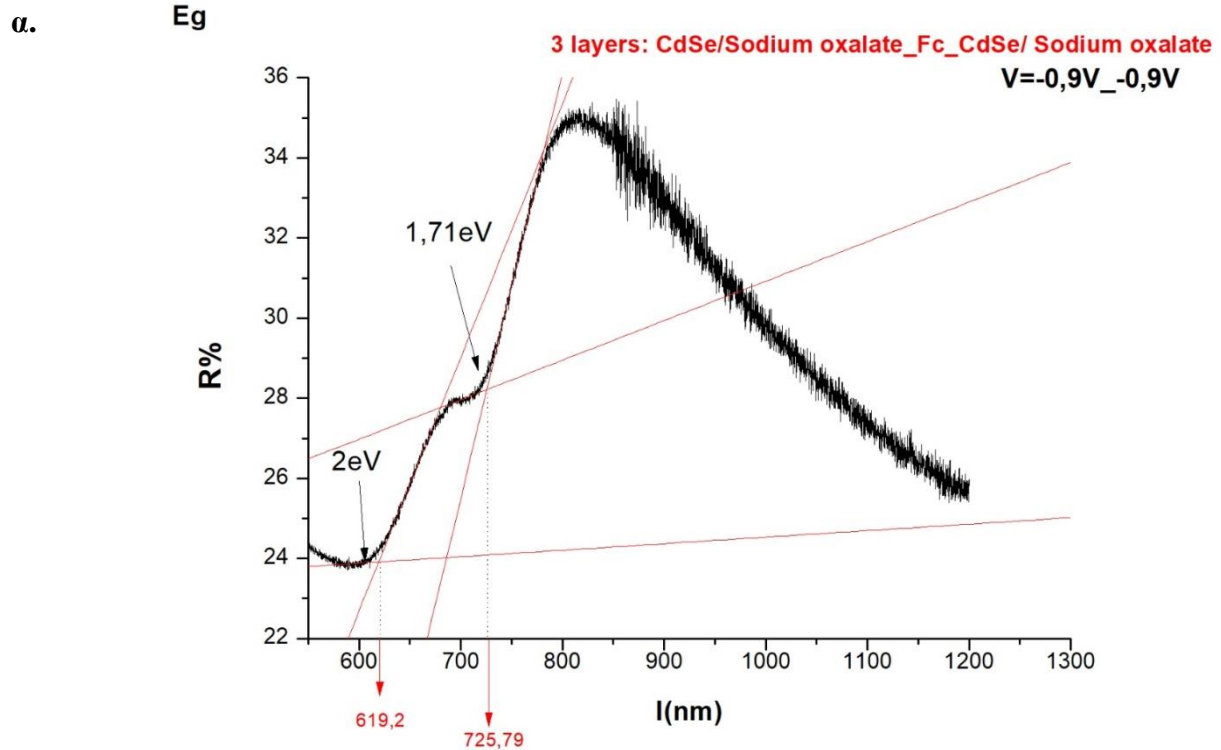
Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)



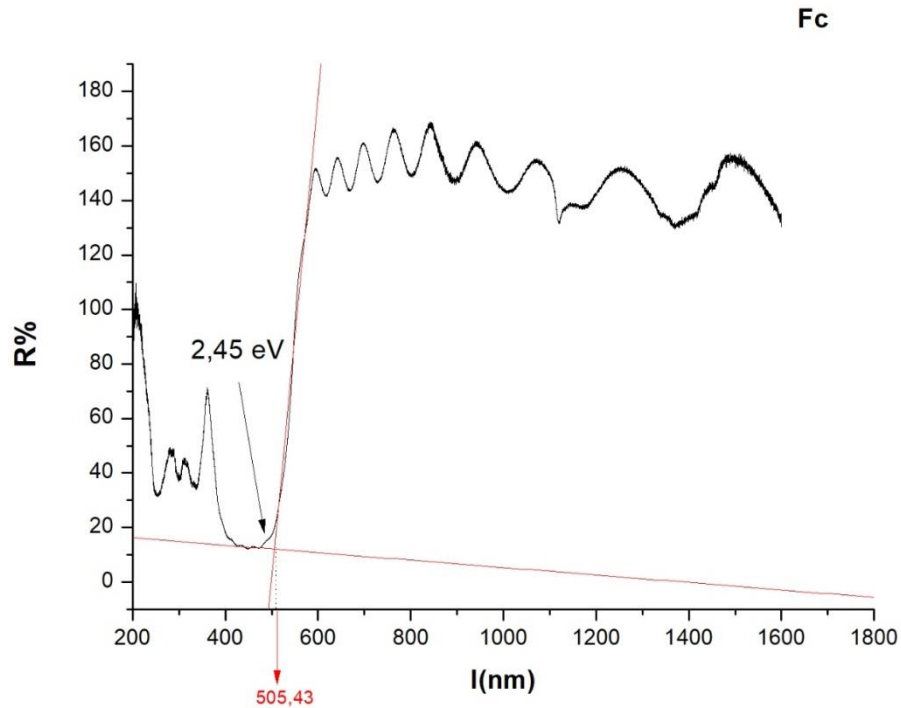
Εικόνα 0.18: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2a

Παρατηρείται η εμφάνιση νέων γραμμών στο διάγραμμα του δείγματος 2a, γεγονός που υποδηλώνει τη δημιουργία μιας νέας φάσης μεταξύ του CdSe και του Fc κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης του εξωτερικού στρώματος.

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)



β.



Εικόνα 0.19:α. Φάσμα ανάκλασης δείγματος 2a β. Φάσμα ανάκλασης καθαρού φεροκενίου

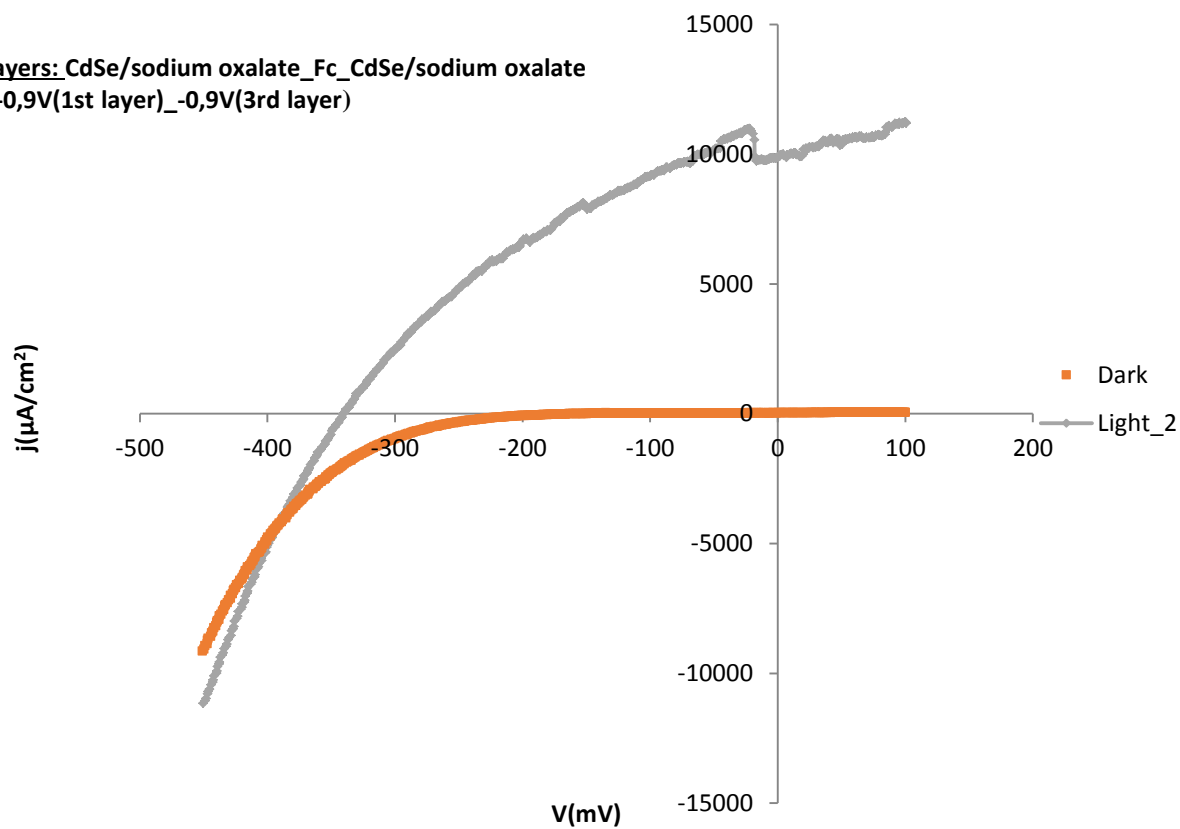
Όπως παρατηρείται από την εικόνα 5.19α, η ανάπτυξη ημιαγωγικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων τύπου «σάντουιτς» οδηγεί στην εμφάνιση ενός δεύτερου ενεργειακού διάκενου ίσο με 2eV που διαφέρει από αυτό του καθαρού Fc (εικόνα 5.19β), ίσο με 2,45 eV, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό μιας νέας φάσης μεταξύ του οργανικού στρώματος φεροκενίου και του CdSe.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

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

2a

3 layers: CdSe/sodium oxalate_Fc_CdSe/sodium oxalate
V=-0,9V(1st layer)_-0,9V(3rd layer)



Εικόνα 0.20: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2a

Από τον Πίνακα 0.10 φαίνεται σαφώς καλύτερη απόδοση- μια τάξη μεγέθους επάνω- συγκριτικά με τους ανόργανους ημιαγωγούς.

Πίνακας 0.10: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

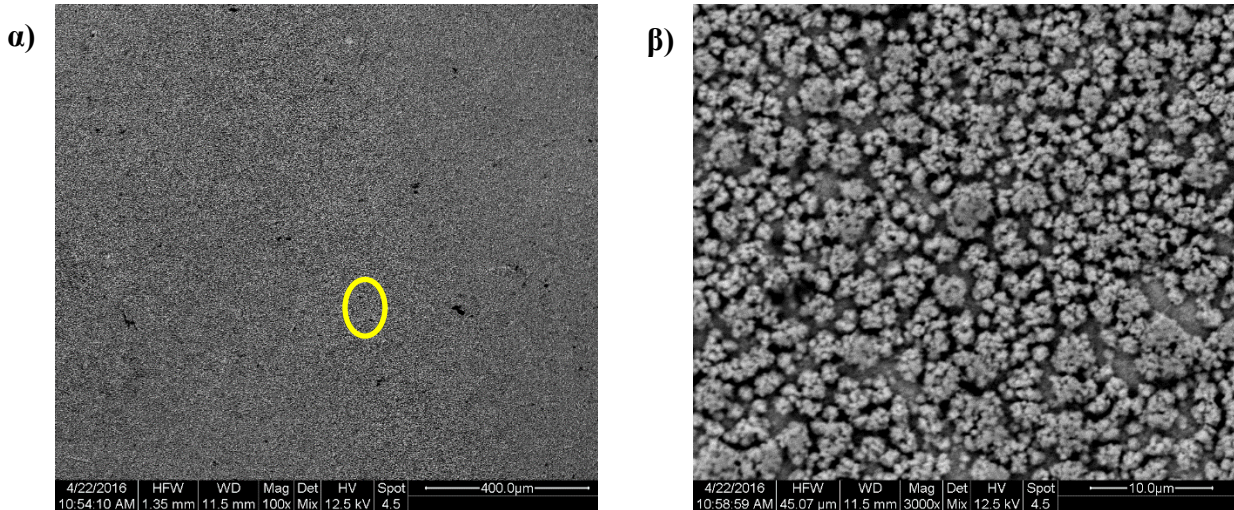
Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)	V_m (mV)	I_m (μA)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
2a	-358,078	12442,76	-192,009	7515,060	1442959,160	0,324	1,276

Δείγμα 2b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30\text{m}$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος Fc και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα

παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$ για χρόνο $t = 15m$.

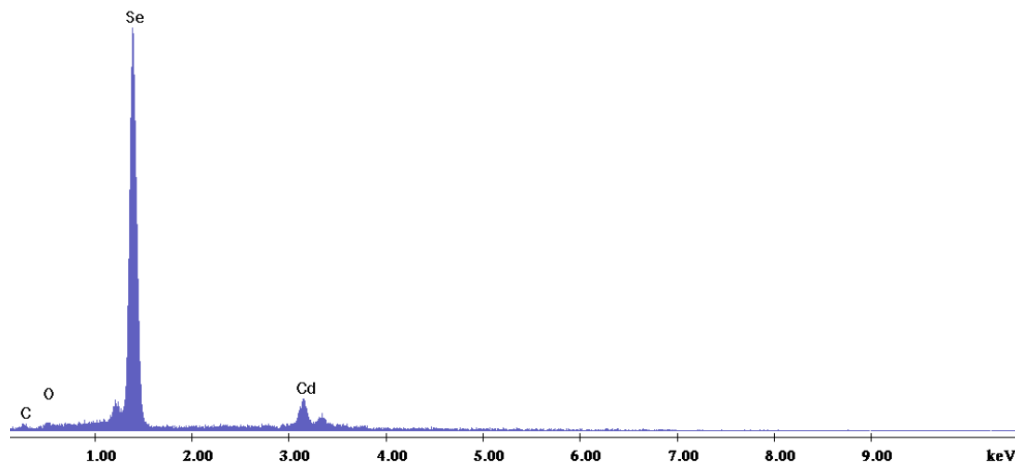
Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.21: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 2b.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.21 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος. Δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές συγκριτικά με τις μικρογραφίες του δείγματος 2a, ωστόσο από τη μικρογραφία ($\times 3000$) φαίνεται καλύτερη ομοιομορφία των κόκκων στην επιφάνεια του δείγματος.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.22.



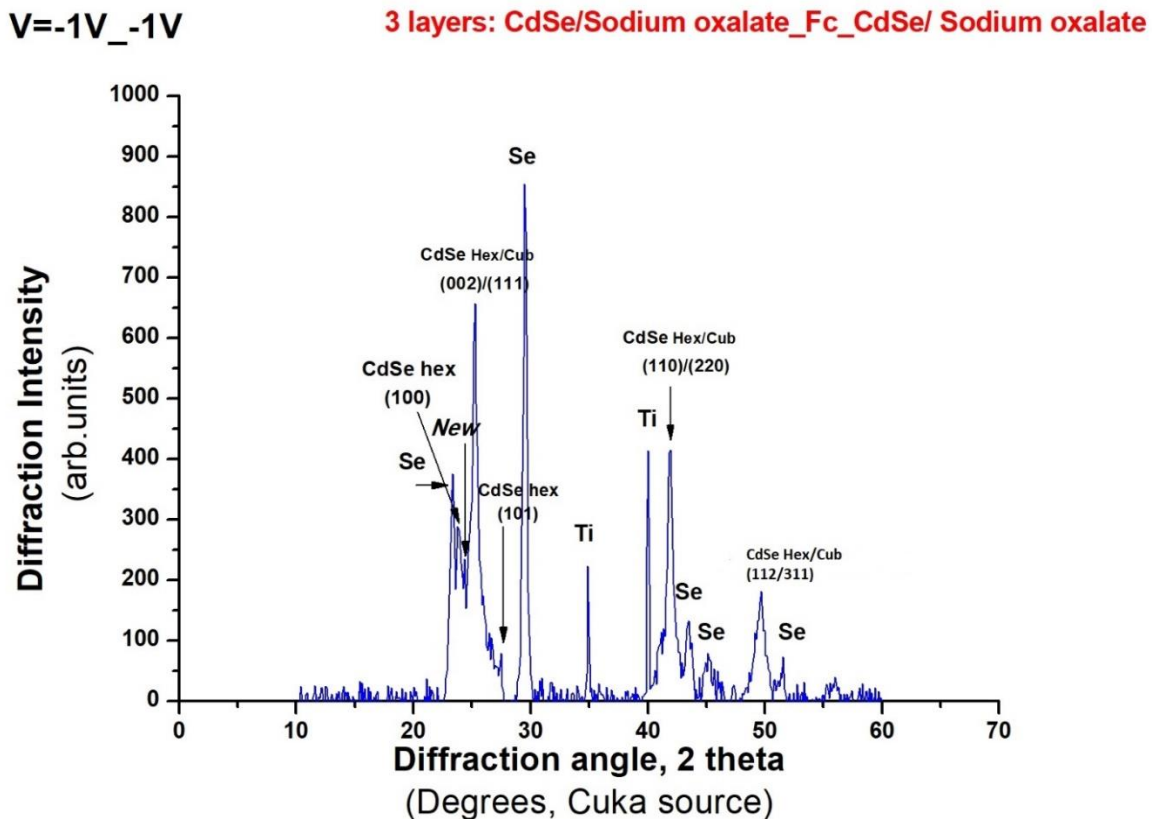
Εικόνα 0.22: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2b

Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι πολύ μεγαλύτερη από του Cd, κάτι το οποίο δείχνει την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Παρόλα αυτά η περιεκτικότητα του Cd είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το δείγμα 2α. Επίσης, επί μέρους στοιχειακή ανάλυση στο μαύρο σημείο (κίτρινο κύκλο) στην Εικόνα 0.21 έδειξε αυξημένο ποσοστό οξυγόνου. Τέλος, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο οξαλικό άλας που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης.

Πίνακας 0.11: Ατομική και κατά βάρους αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	18,07	11,63
Se(K)	78,98	72,33
C(K)	1,8	10,84
O(K)	1,15	5,21

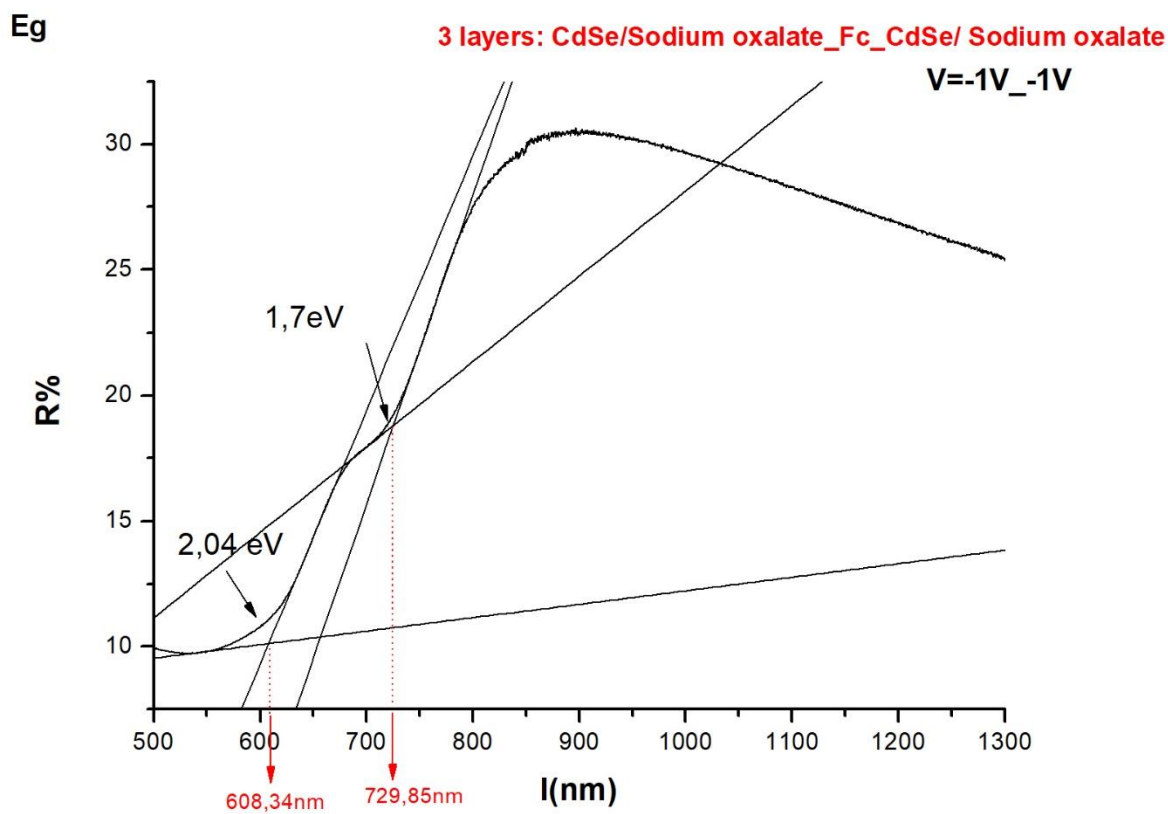
Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)



Εικόνα 0.23: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2b

Παρατηρείται η εμφάνιση νέων γραμμών στο διάγραμμα του δείγματος 2b, όπως και στο απόθεμα 2a, γεγονός που επιβεβαιώνει τη δημιουργία μιας νέας φάσης μεταξύ του CdSe και του Fc κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης του εξωτερικού στρώματος. Αξίζει να σημειωθεί πως νέες γραμμές παρουσιάζονται επίσης στα αντίστοιχα διαγράμματα της σειράς 3 (ίδια σύσταση οργανικού άλατος).

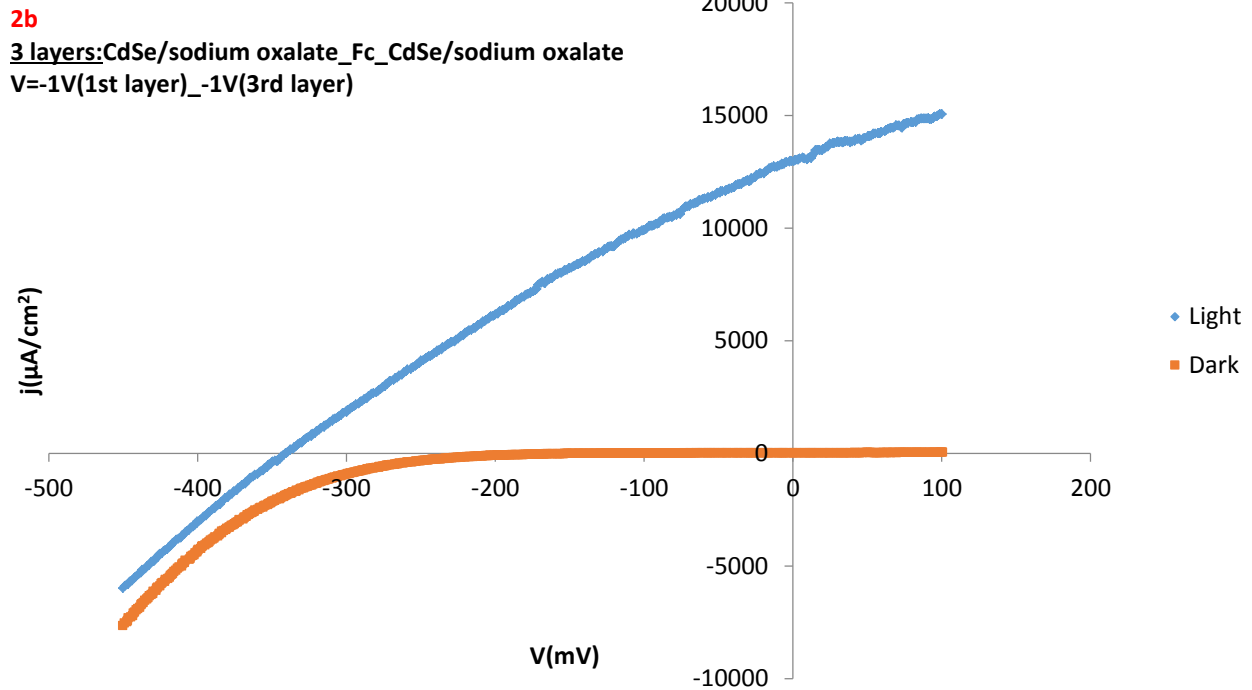
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)



Εικόνα 0.24: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 2b

Παρατηρείται η εμφάνιση ενός δεύτερου ενεργειακού διακένου ίσο με 2eV που διαφέρει από αυτό του καθαρού Fc, ίσο με 2,45 eV, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό μιας νέας ημιαγώγιμης φάσης, όπως συνέβη και στην περίπτωση του δείγματος 2a.

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.25: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2b

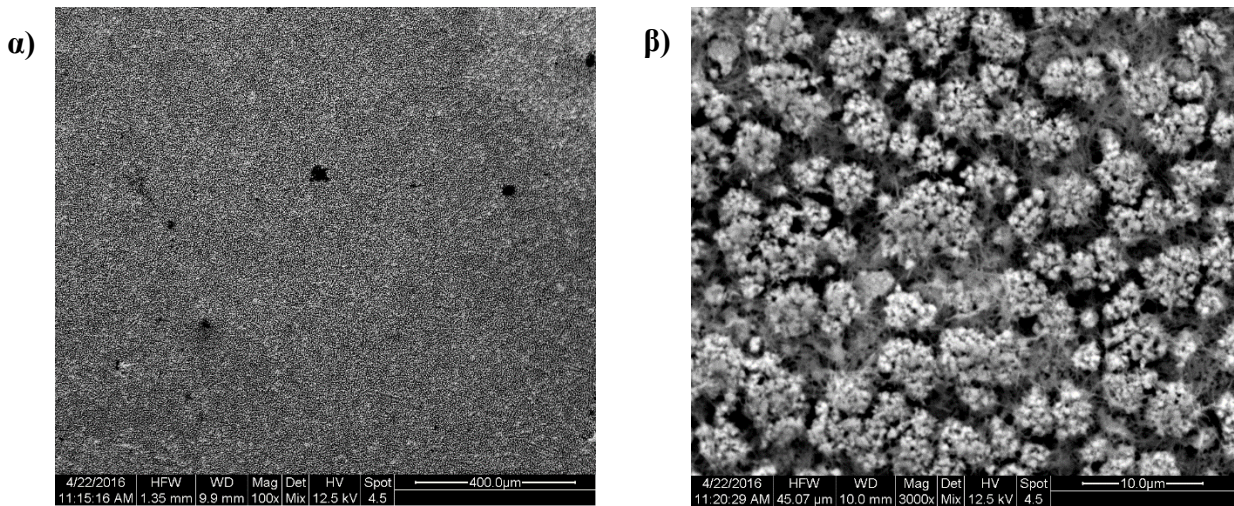
Πίνακας 0.12: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
2b	-340,307	14669,560	-170,254	8526,760	1451714,997	0,291	1,284

Δείγμα 2c

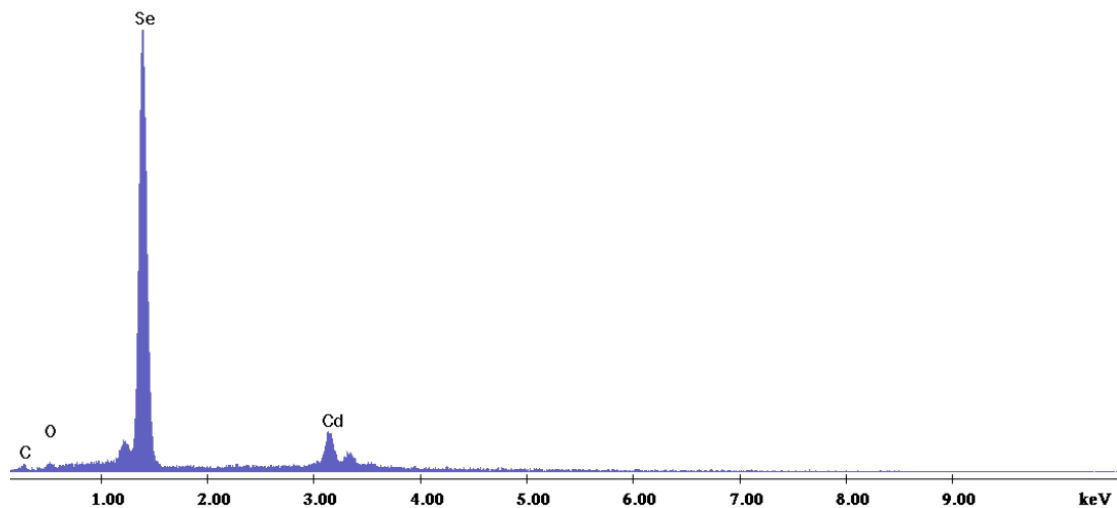
Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1.1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος Fc και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1.1V$ για χρόνο $t = 15m$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας(SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.26: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 2c. α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.26 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος. Δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα της σειράς αυτής. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.27.



Εικόνα 0.27: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 2b

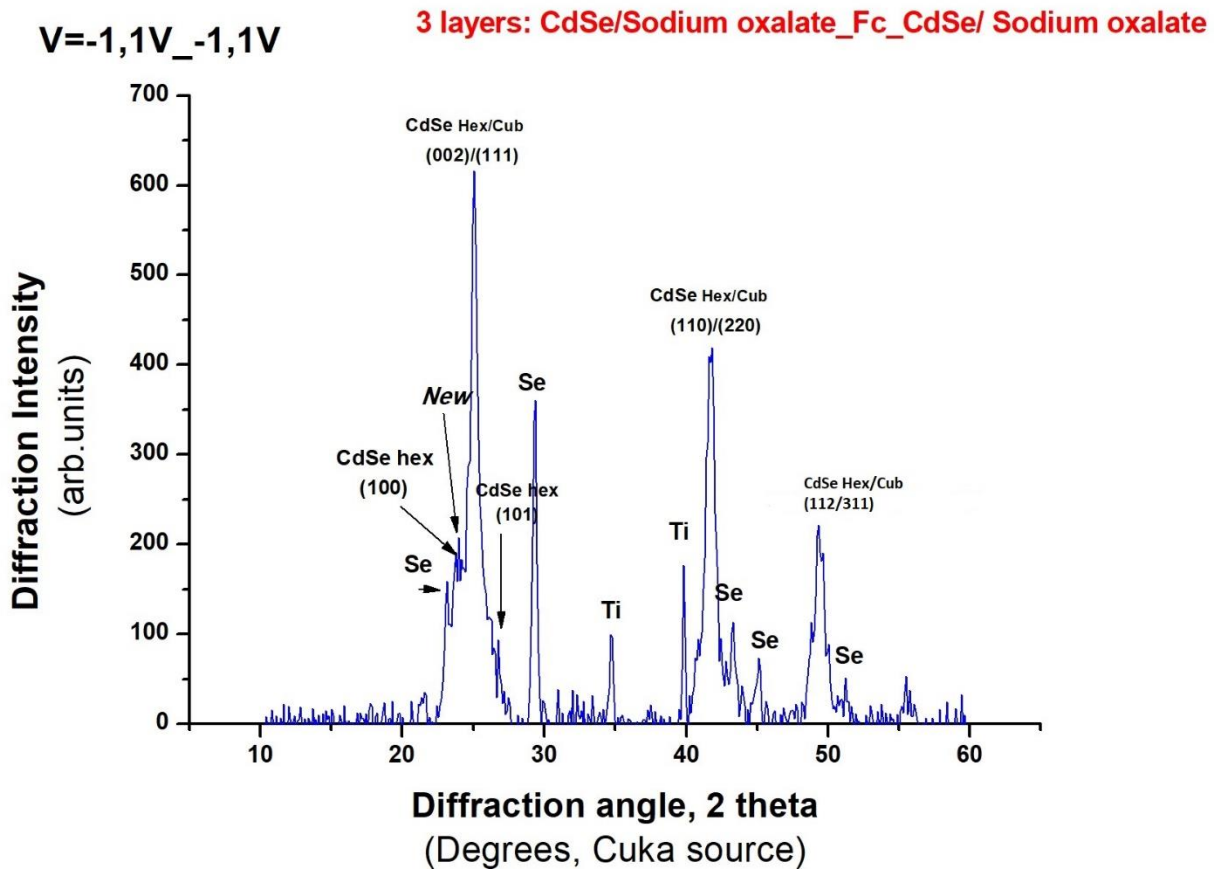
Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι πολύ μεγαλύτερη από του Cd, κάτι το οποίο δείχνει την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Τα

ποσοστά C και O οφείλονται στο οξαλικό άλας που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης και στο ενδιάμεσο στρώμα φεροκενίου.

Πίνακας 0.13: Ατομική και κατά βάρους αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	19,90	12,75
Se(K)	76,99	70,22
C(K)	2,04	12,21
O(K)	1,07	4,82

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

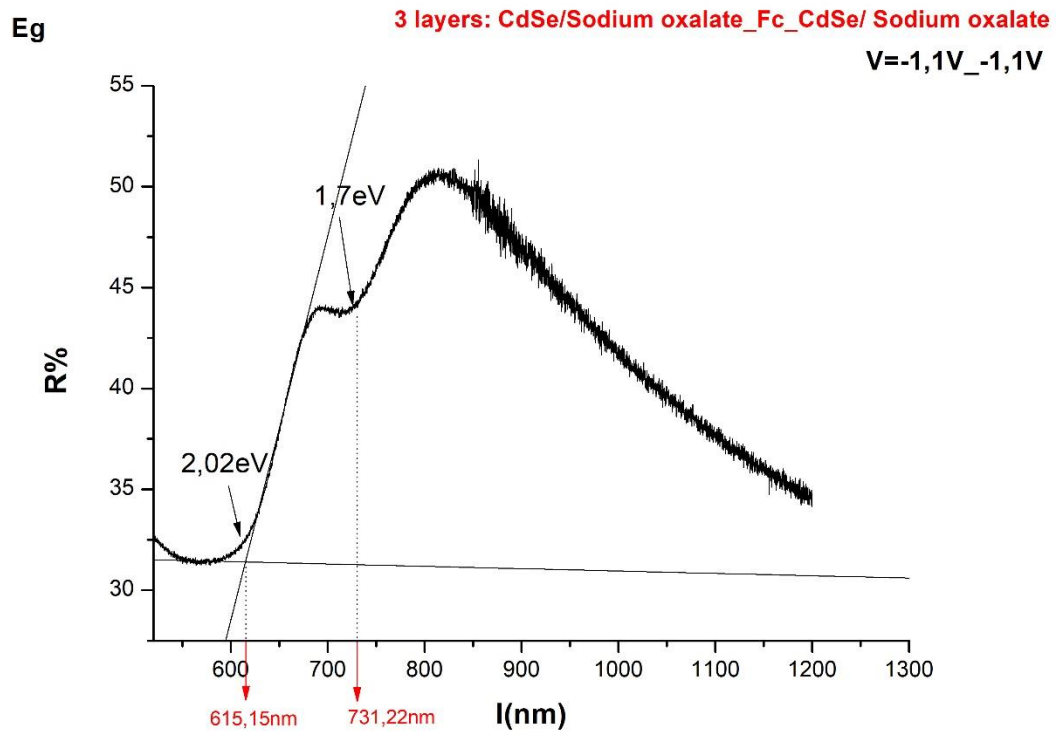


Εικόνα 0.28: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 2c

Παρατηρείται η εμφάνιση νέας γραμμής, αντίστοιχη με αυτές που εμφανίζονται και στα υπόλοιπα δείγματα της σειράς 2, επιβεβαιώνοντας τη δημιουργία της νέας φάσης μεταξύ του CdSe και του Fc κατά τη διάρκεια της ηλεκτροπόθεσης του εξωτερικού στρώματος.

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι $1,7eV$ στα $731,22nm$ ενώ εμφανίζεται και ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο στα $615,15nm$ με τιμή $2,02eV$. Καθώς το ενεργειακό διάκενο του φεροκενίου είναι στα $50543nm$ με τιμή $2,45eV$, η δεύτερη τιμή που ανιχνεύτηκε αποδίδεται στη «νέα» φάση που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης αντικαθιστώντας το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα.

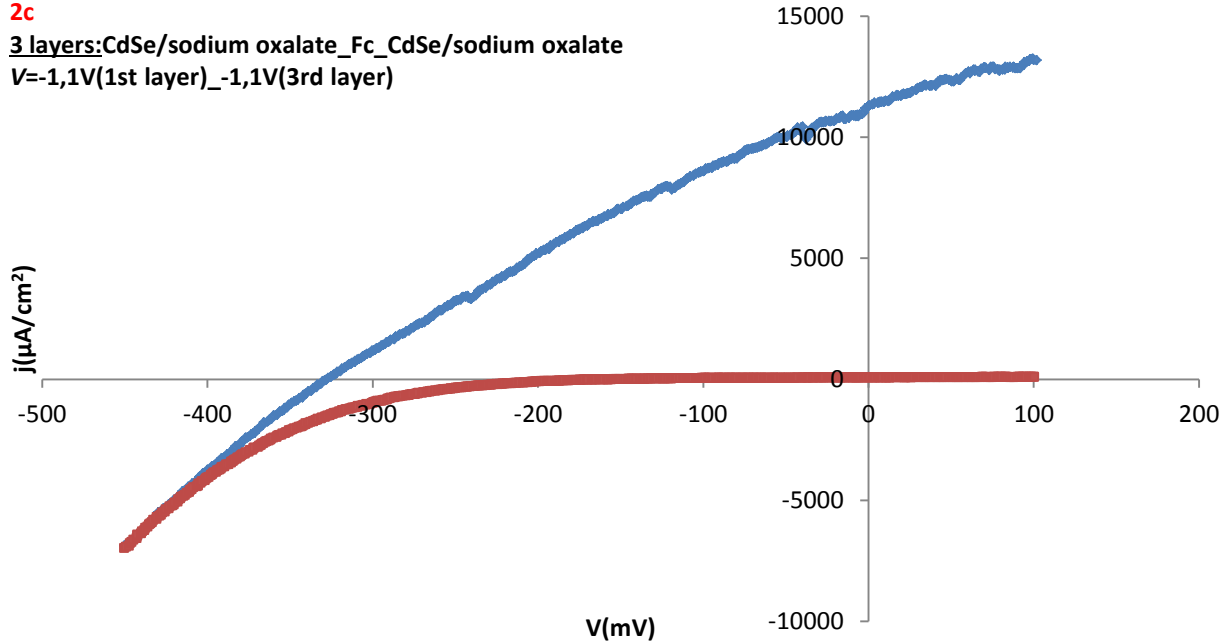


Εικόνα 0.29: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 2c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

2c

3 layers: CdSe/sodium oxalate_Fc_CdSe/sodium oxalate
V=-1,1V(1st layer)_-1,1V(3rd layer)



Εικόνα 0.30: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 2c

Σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα της σειράς προκύπτει λίγο χαμηλότερη απόδοση 1,088%, παρόλα αυτά σε σχέση με τα ανόργανα αποθέματα η βελτίωση της απόδοσης είναι προφανής.

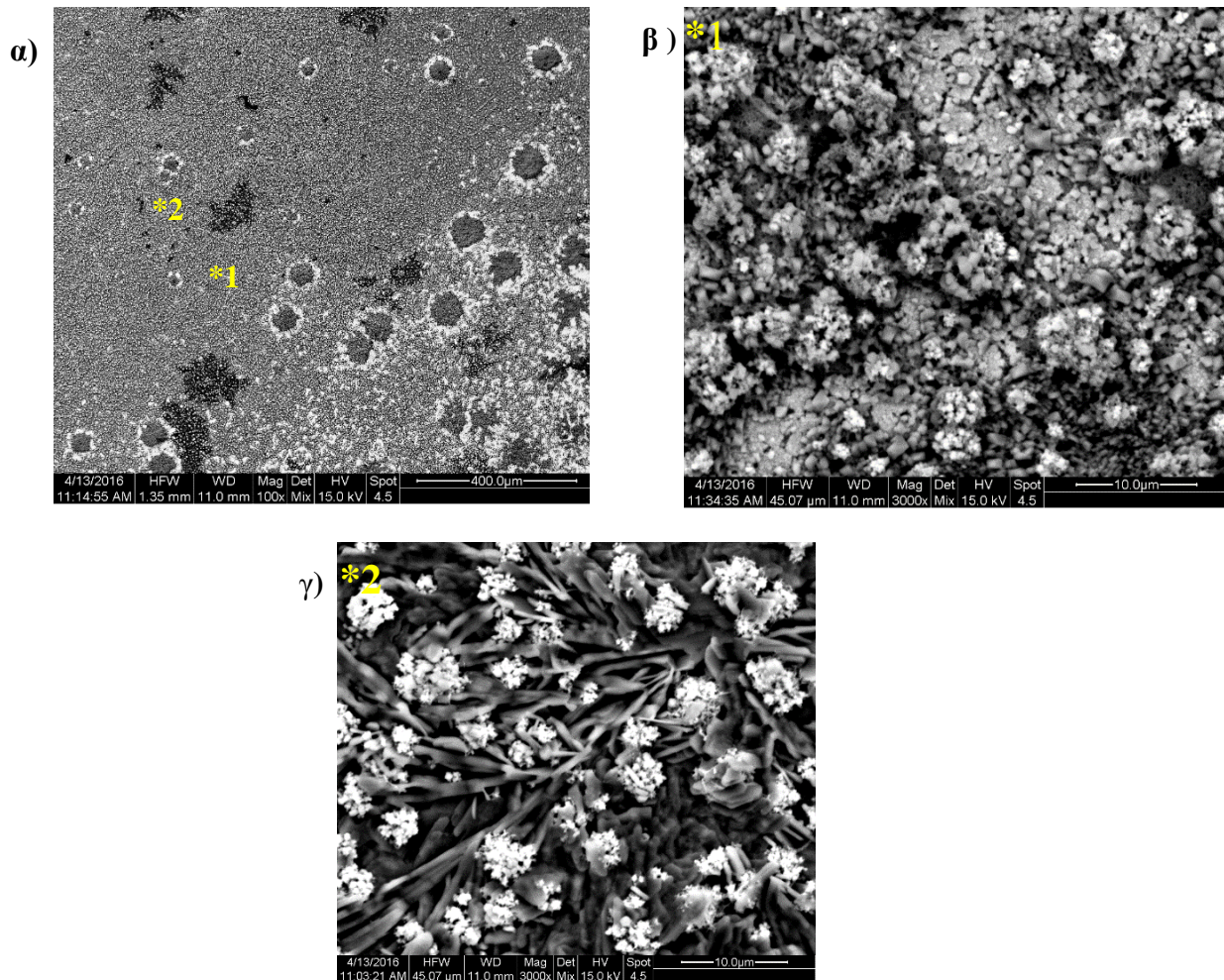
Πίνακας 0.14: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
2c	-327,902	12772,360	-166,583	7389,060	1230891,782	0,294	1,088

Δείγμα 3a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος Fc και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0.9V$ για χρόνο $t = 15m$.

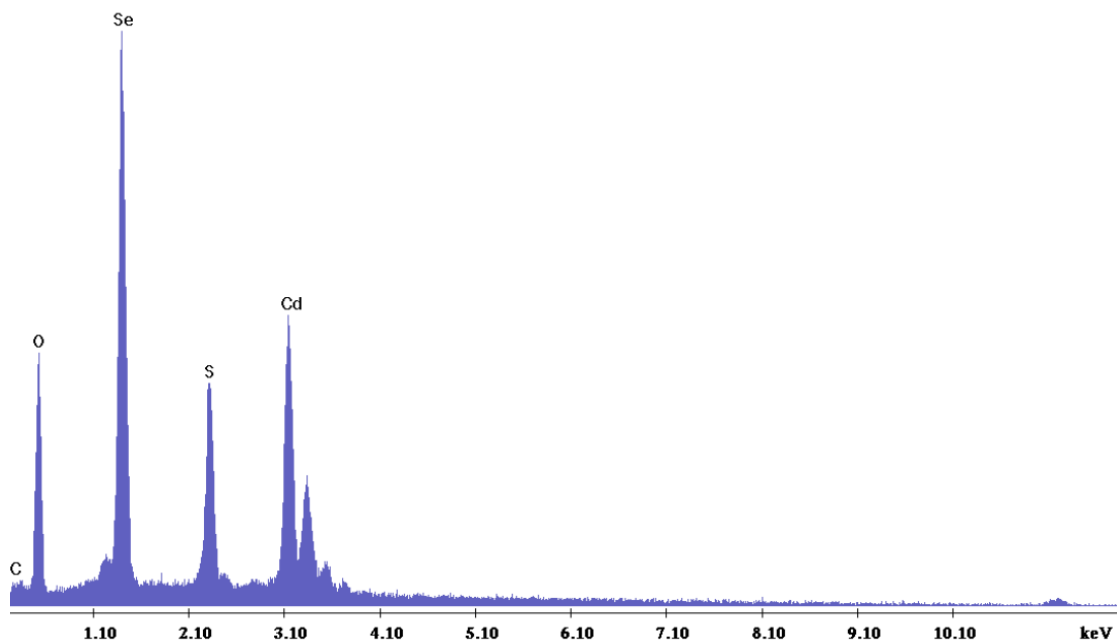
Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας(SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.31: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 3a.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων σημείο *1 (μεγέθυνση $\times 3000$),
β) Συμπλέγματα κόκκων σημείο *2 (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.31 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος. Στην μικρογραφία της Εικόνα 0.31α σε μεγέθυνση ($\times 100$) φαίνονται ανομοιόμορφες περιοχές στην επιφάνεια του δείγματος που δηλώνονται με διαφορετικό χρώμα. Οι σκουρόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν σε μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα. Η μεγαλύτερη μεγέθυνση ($\times 3000$) αποκαλύπτει τις έντονες μορφολογικές διαφοροποιήσεις.

Τα αποτελέσματα από την στοιχειακή ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.32. Φαίνεται ότι τα χημικά είδη που προέρχονται από το οργανικό πρόσθετο ενσωματώνονται όχι μόνο επιφανειακά αλλά συνολικά στη μάζα του λεπτού υμενίου.



Εικόνα 0.32: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3α

Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se και του Cd, προσεγγίζει την ατομική αναλογία 1:1. Τα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου επιβεβαιώνουν την συναπόθεση των οργανικών ιόντων του άλατος με τον ανόργανο ημιαγωγό, πιθανόν δημιουργώντας ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του CdSe. Επιπλέον, η ύπαρξη του άνθρακα οφείλεται στο ενδιάμεσο οργανικό στρώμα του συστήματος.

Πίνακας 0.15: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	36,10	13,26
Se(K)	33,58	17,56
C(K)	1,42	4,89
O(K)	20,94	54,04
S(K)	7,96	10,25

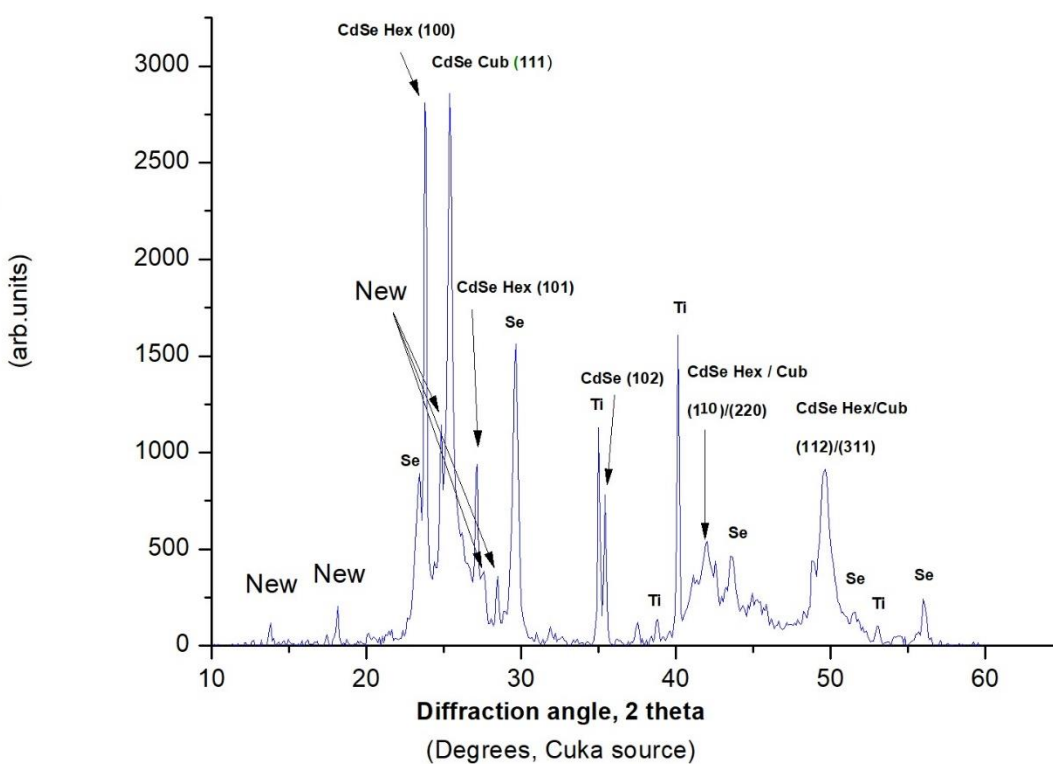
Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.33. Με βάση τα αποτελέσματα, και όπως έχει παρατηρηθεί από προγενέστερη έρευνα,

συμπεραίνεται ότι η κρυστάλλωση του εξωτερικού στρώματος CdSe γίνεται στο εξαγωνικό σύστημα (δομή βουρτσίτη). Οι κορυφές του CdSe με μικρότερη ένταση που αποδίδονται σε κυβικό ή σε μεικτό (εξαγωνικό/κυβικό) σύστημα προκύπτουν από το εσωτερικό στρώμα CdSe. Επιπρόσθετα, παρατηρείται και η εμφάνιση «νέων» κορυφών που αποδίδονται στη δημιουργία της προαναφερθείσας φάσης, αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης μεταξύ CdSe και φεροκενίου, κατά τη διάρκεια ηλεκτροαπόθεσης του εξωτερικού στρώματος.

3a: -1_FC_-0,9

3 layers: CdSe/Sodium oxalate_Fc_CdSe/ Sodium oxalate

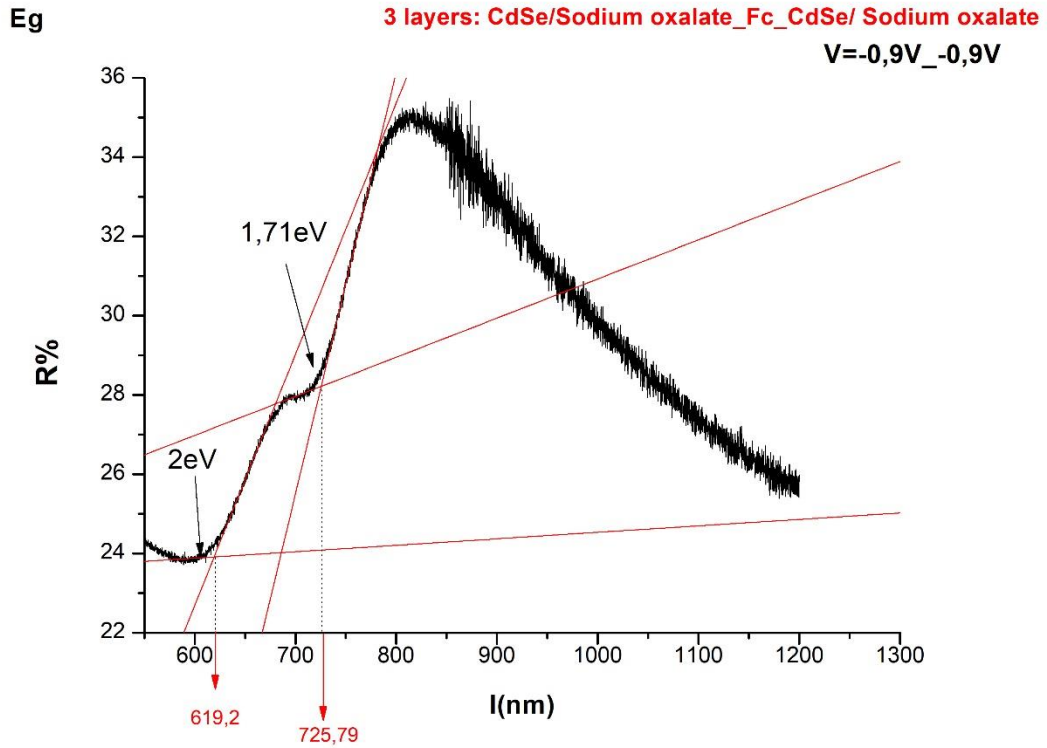


Εικόνα 0.33: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3a

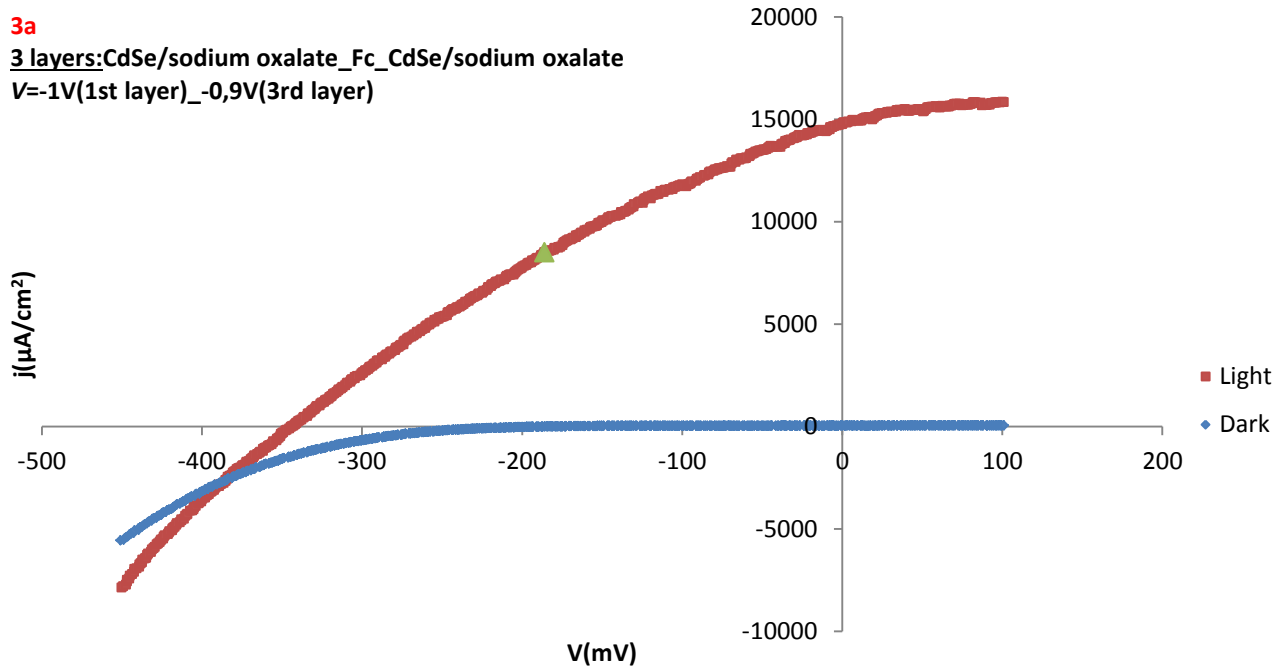
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι **1,7eV στα 725,79nm** ενώ εμφανίζεται και ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο στα **619,2nm με τιμή 2eV**. Καθώς το ενεργειακό διάκενο του φεροκενίου είναι στα **505,43nm με τιμή 2,45eV**, η δεύτερη τιμή που ανιχνεύτηκε αποδίδεται στη «νέα»

φάση που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης αντικαθιστώντας το ενδιάμεσο οργανικό στρώμα.



Εικόνα 0.34: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 3a



Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

Εικόνα 0.35: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3a

Το δείγμα 3a βελτίωση της απόδοσης τόσο σε σχέση με τα ανόργανα αποθέματα όσο και σε σχέση με τα αποθέματα της σειράς 2. Η τιμή της απόδοσης φτάνει το 1,582%. Η βελτίωση της απόδοσης οφείλεται στην εξαγωνική δομή σε συνδυασμό με την χρήση των οργανικών πρόσθετων και τη δημιουργία της νέας φάσης, όπως φάνηκε και από την περίθλαση ακτίνων X.

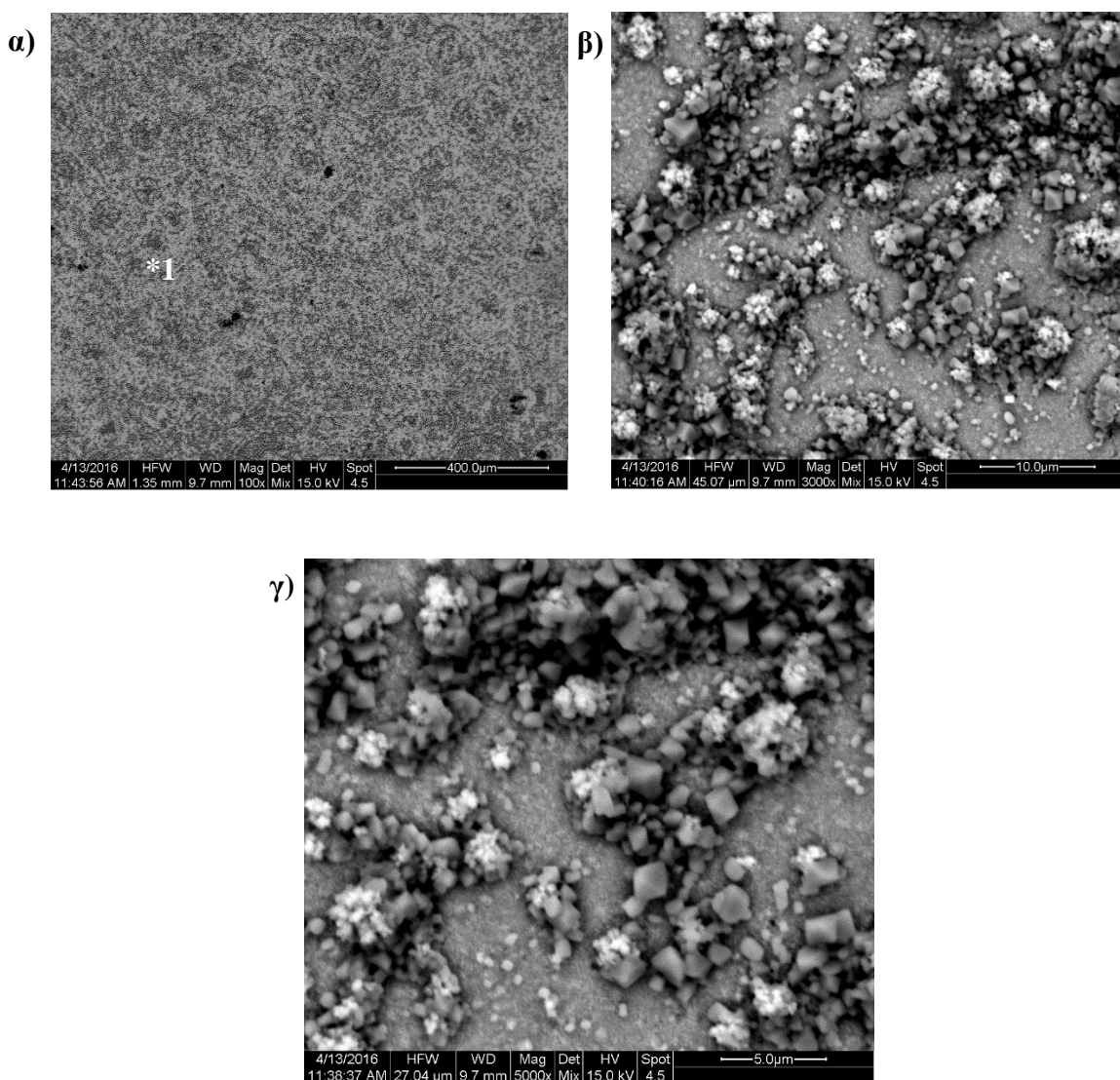
Πίνακας 0.16: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
3a	-343,837	16697,460	-186,038	9618,860	1789473,477	0,312	1,582

Δείγμα 3b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$ για χρόνο $t = 15m$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

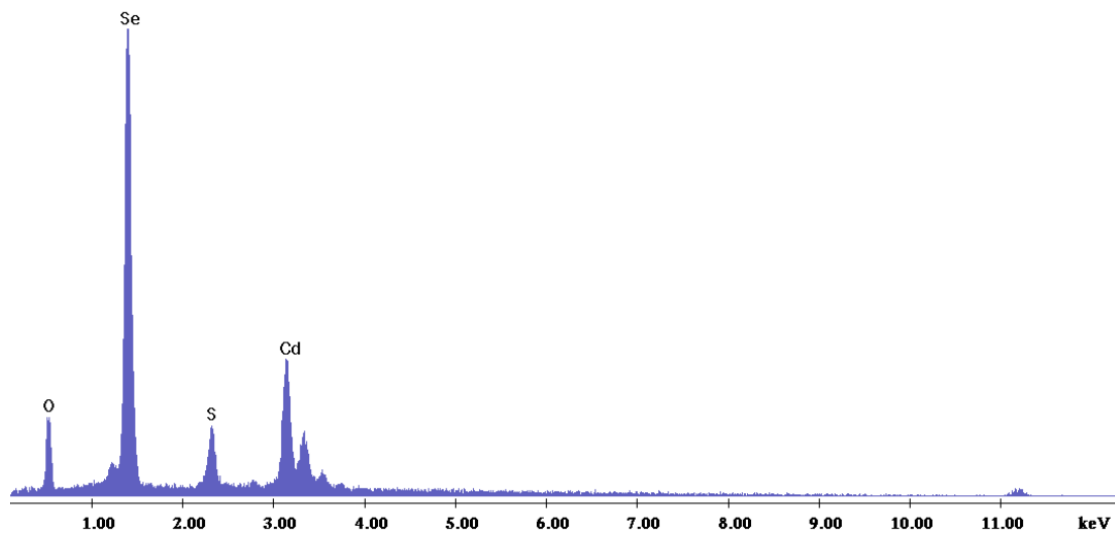


Εικόνα 0.36: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 3b.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 5000$)

Στην

Εικόνα 0.36 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος, η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση και ο σχηματισμός κόκκων σφαιρικού σχήματος. Η επιφάνεια δείχνει πιο ομοιόμορφη σε σχέση με το δείγμα 3a. Η μεγαλύτερη μεγέθυνση ($\times 3000$ και $\times 5000$) αποκαλύπτει τις μορφολογικές διαφοροποιήσεις.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.37.



Εικόνα 0.37: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3b

Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se και του Cd, προσεγγίζει την ατομική αναλογία 2:1. Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε για το μαύρο σημείο με αριθμηση *1 (

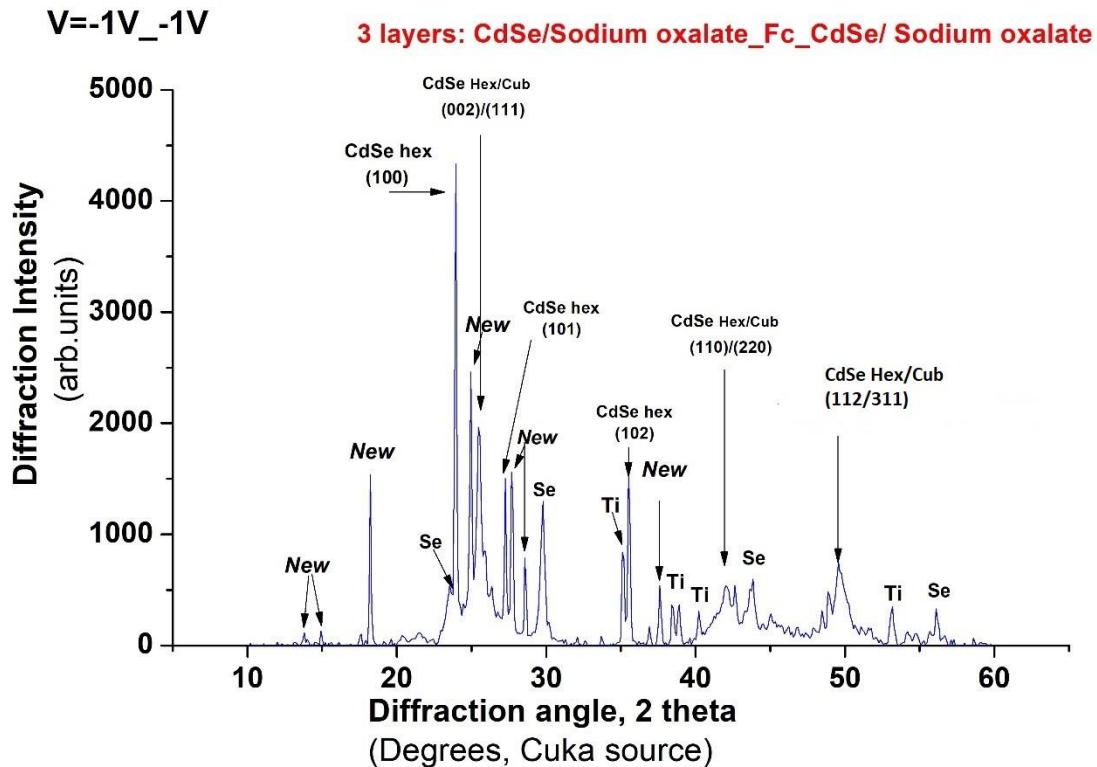
Εικόνα 0.36α), επιβεβαιώνει την ύπαρξη των οργανικών στοιχείων.

Πίνακας 0.17: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	32,77	15,54
Se(K)	49,69	33,54
C(K)	-	-
O(K)	13,05	43,48
S(K)	4,48	7,44

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD, φαίνεται πάλι η τάση κρυστάλλωσης στο εξαγωνικό σύστημα, όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο απόθεμα. Παρατηρείται αύξηση της έντασης της [100] κορυφής του εξαγωνικού συστήματος, που δείχνει καλύτερη κρυστάλλωση συγκριτικά με το προηγούμενο δείγμα του οποίου το εξωτερικό στρώμα παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0,9V (δείγμα 3a). Επιπλέον, η μορφή αλλά και η μεγαλύτερη ένταση των κορυφών της νέας φάσης δείχνουν καλύτερη κρυστάλλωση της. Ταυτόχρονα επιβεβαιώνεται η ύπαρξη κορυφών στοιχειακού Se και του υποστρώματος (Ti).

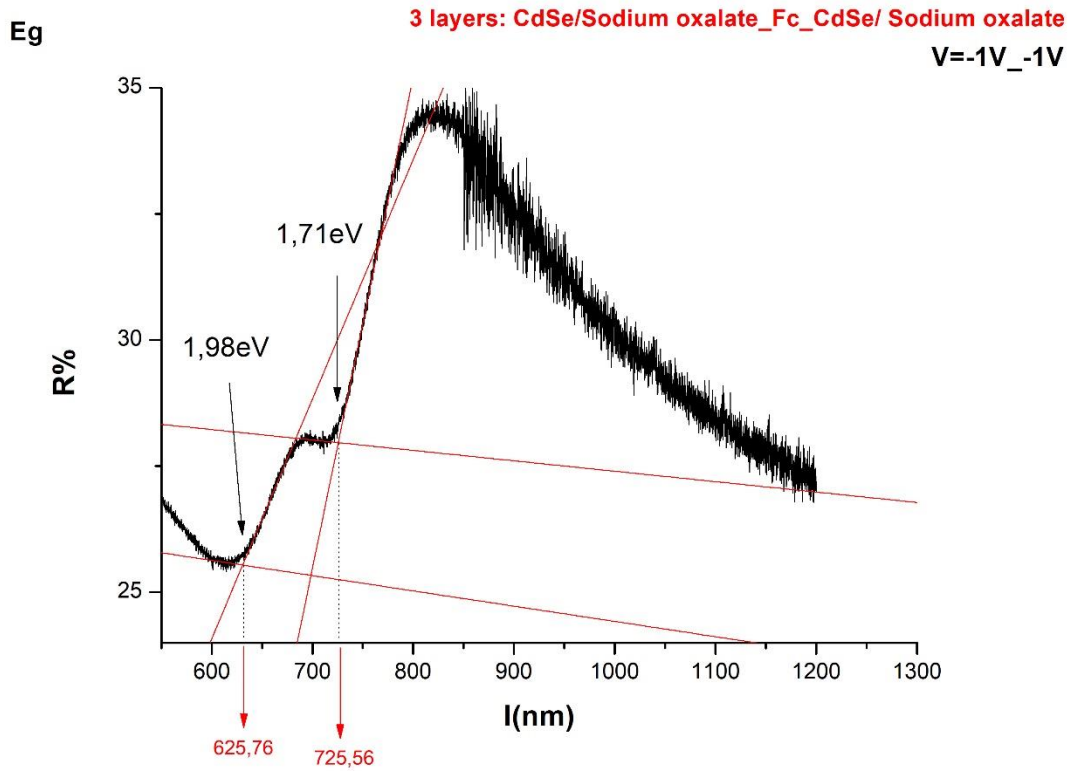


Εικόνα 0.38: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3b

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι $1,71eV$ στα $725,56nm$ ενώ εμφανίζεται και ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο στα $625,76nm$ με τιμή $1,98eV$. Καθώς το ενεργειακό διάκενο του

φεροκενίου είναι στα $505,43\text{nm}$ με τιμή $2,45\text{eV}$, η δεύτερη τιμή που ανιχνεύτηκε αποδίδεται στη «νέα» φάση.

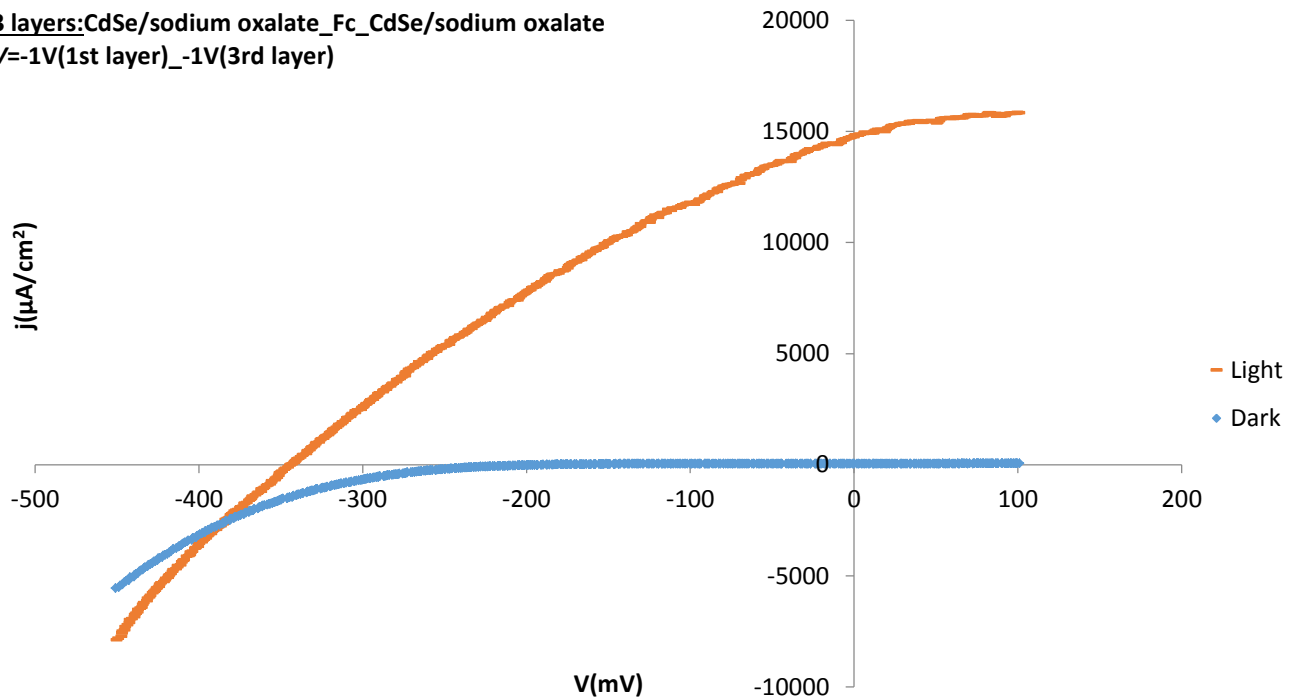


Εικόνα 0.39: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 3b

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

3b

3 layers: CdSe/sodium oxalate_Fc_CdSe/sodium oxalate
 $V=-1V(1st\ layer)_ -1V(3rd\ layer)$



Εικόνα 0.40: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3b

Όπως και για το προηγούμενο δείγμα της ίδιας σειράς, η βελτίωση της απόδοσης τόσο σε σχέση με τα ανόργανα αποθέματα όσο και σε σχέση με τα αποθέματα της σειράς 2 είναι προφανής.

Πίνακας 0.18: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

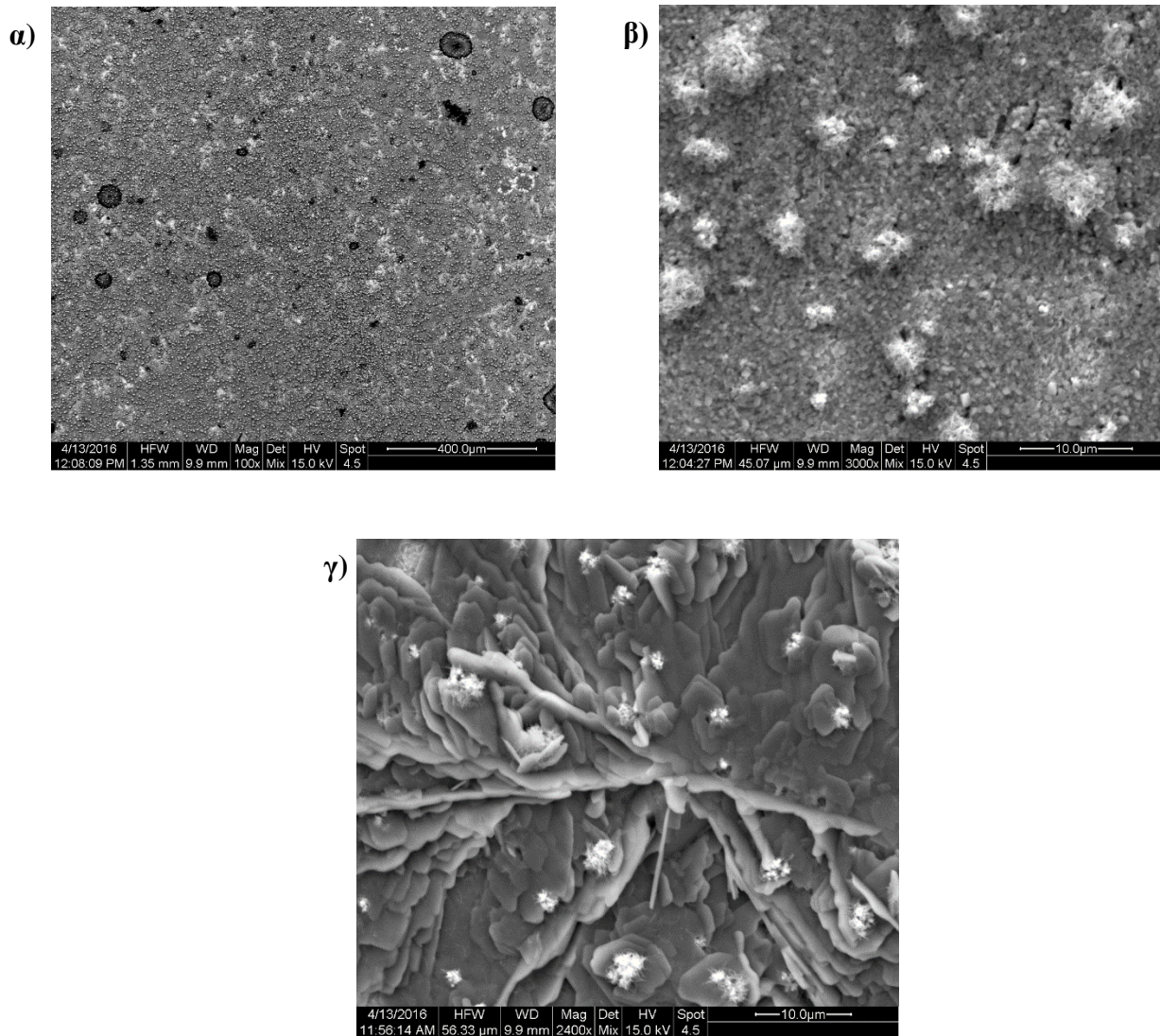
Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)	V_m (mV)	I_m (μA)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
3b	-344,291	16532,740	-162,297	10585,910	-1718062	0,302	1,519

Δείγμα 3c

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

και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος Fe και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1.1\text{ V}$ για χρόνο $t = 15\text{ m}$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

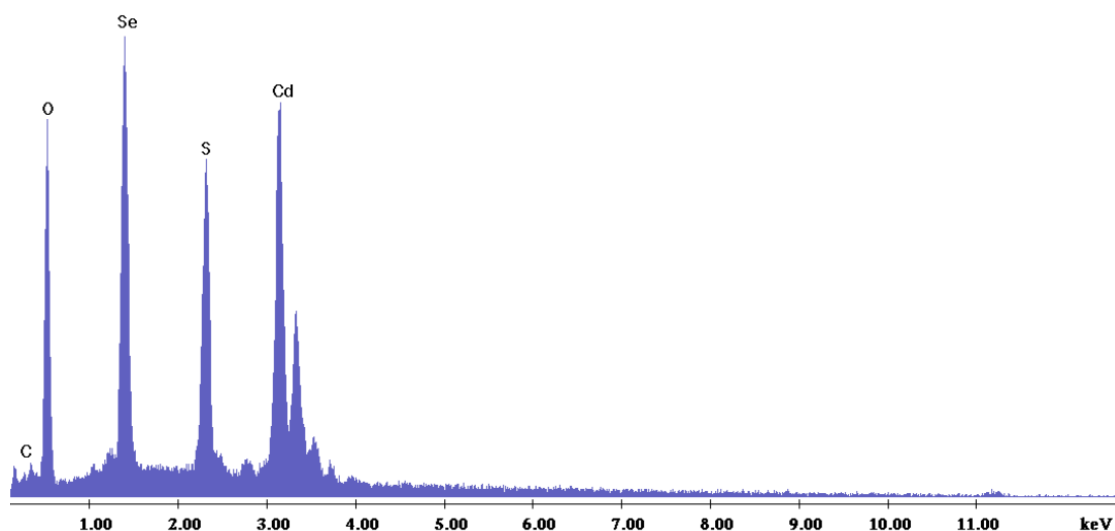


Εικόνα 0.41: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 3c.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 2400$)

Στην Εικόνα 0.41 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση. Το δείγμα 3c μοιάζει μορφολογικά περισσότερο με το δείγμα 3a.

Στη μικρογραφία της σε μεγέθυνση ($\times 100$) ξεχωρίζουν περιοχές με πιο ανοιχτό και σκούρο χρώμα όπως και στα προηγούμενα δείγματα της ίδιας σειράς που οφείλονται στις διαφορές σύστασης.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.42.



Εικόνα 0.42: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 3c

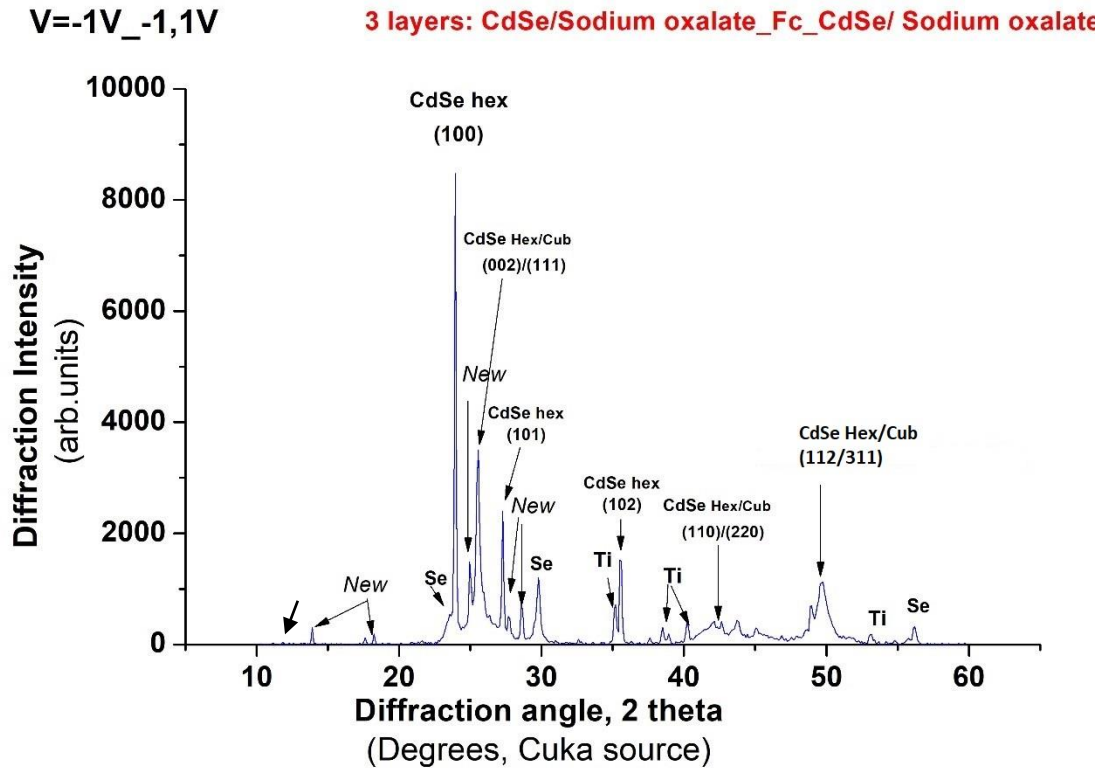
Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se και του Cd, προσεγγίζει την ατομική αναλογία 1:1 όπως και για το δείγμα 3a. Τα ποσοστά οξυγόνου είναι αρκετά αυξημένα, γεγονός που υποδεικνύει την μεγαλύτερη ενσωμάτωση του άλατος στον κρύσταλλο του ημιαγωγού.

Πίνακας 0.19: Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	40,02	13,07
Se(K)	22,52	10,47
C(K)	1,40	4,29
O(K)	26,89	61,68
S(K)	9,17	10,49

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

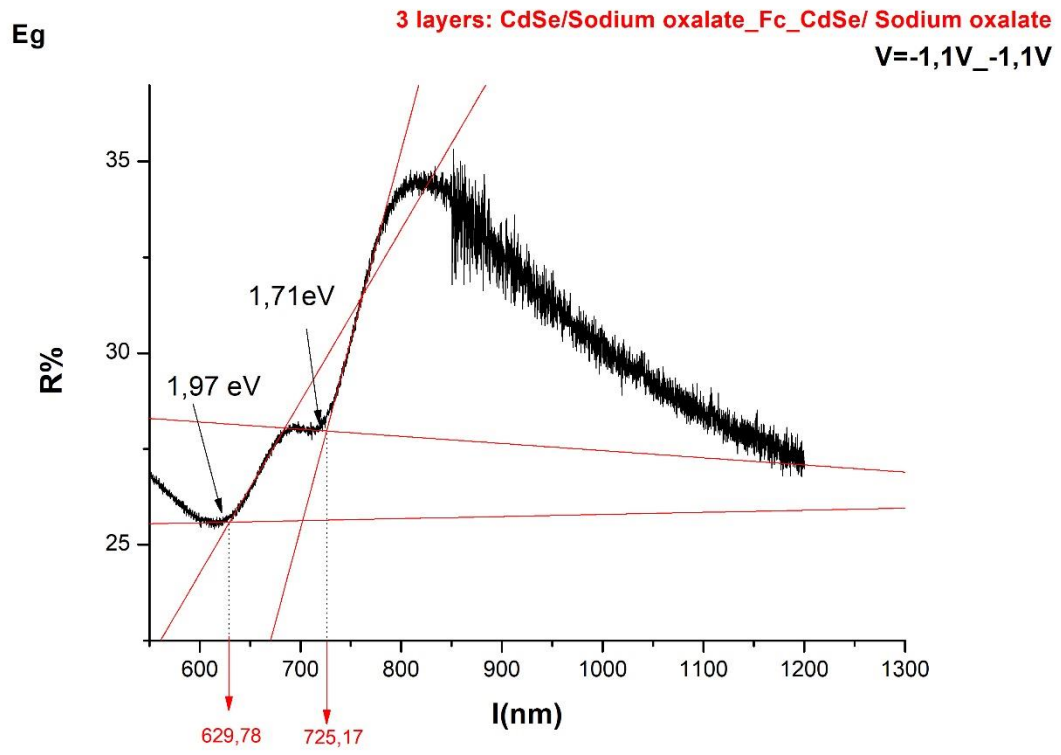
Το διάγραμμα των ακτίνων X επιβεβαιώνει τη δημιουργία της νέας φάσης με την εμφάνιση νέων γραμμών στις ίδιες γωνίες με το δείγμα 3α.



Εικόνα 0.43: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 3c

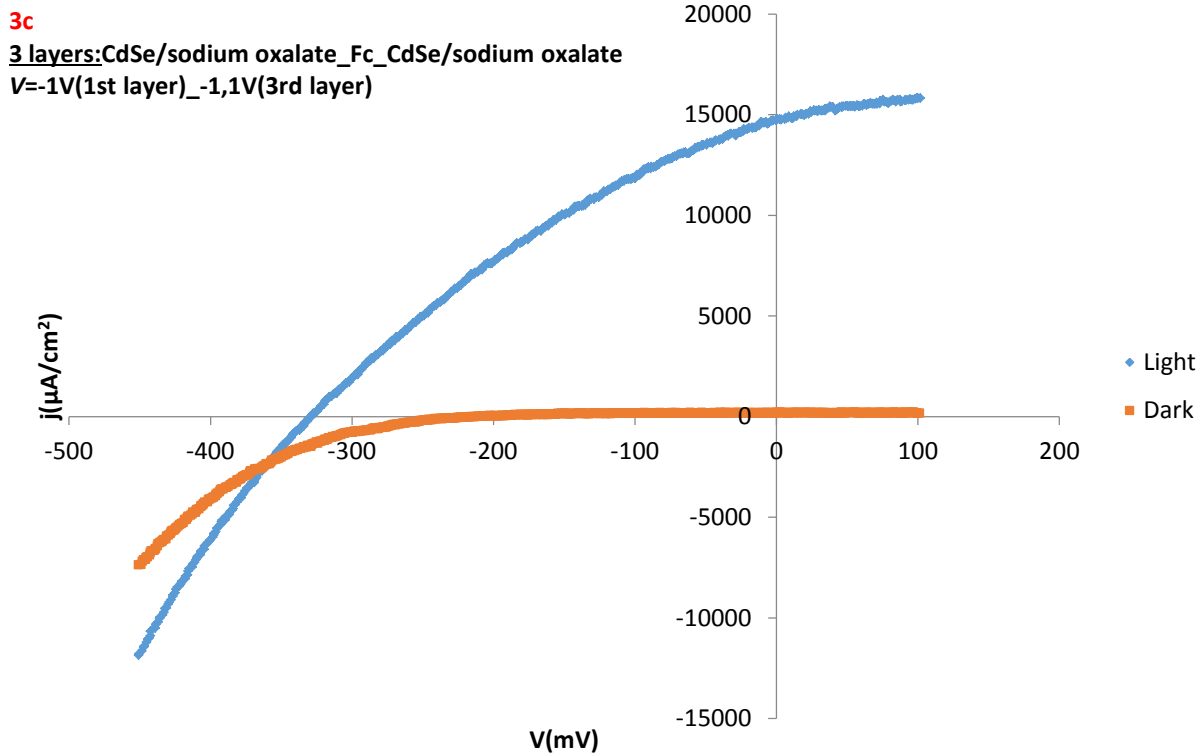
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι $1,71eV$ στα $725,17nm$ ενώ εμφανίζεται και ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο στα $629,78nm$ με τιμή $1,97eV$, που αντιστοιχεί στη νέα φάση.



Εικόνα 0.44: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 3c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.45: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 3c

Τα δείγματα της 3^{ης} Σειράς εμφανίζουν παρόμοιες τιμές στην απόδοσης τους. Τα αποθέματα της σειράς αυτή, ανεξάρτητα από τα διαφορετικά δυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση τους, παρουσιάζουν εξαιρετικά βελτιωμένες ιδιότητες με 5 φορές μεγαλύτερη απόδοση από τον ανόργανο ημιαγωγό CdSe.

Πίνακας 0.20: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
3c	-328,517	16654,600	-183,285	9742,600	1785672,441	0,326	1,579

5.4 4η-5η Σειρά πειραμάτων – ανόργανα αποθέματα CdSe με όξινο L-γλουταμινικό νάτριο

Το λουτρό απόθεσης της 4ης σειράς δειγμάτων περιείχε διάλυμα CdSO_4 0,2 M και H_2SeO_3 2 mM και ως οργανικό πρόσθετο κατά την απόθεση το γλουταμινικό νάτριο 2 mM. Μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση και αφού στεγνώσουν καλά τα δείγματα, ξεκινάει η διαδικασία δημιουργίας του μεσαίου οργανικού στρώματος με την περιστροφική τεχνική spin coating. Το δοκίμιο τοποθετείται σε περιστροφική συσκευή. Το φεροκένιο Fc (30 mg Fc σε 5 mL τολουόλιο) προστίθεται με σταγονόμετρο με αργό ρυθμό (περίπου 20 σταγόνες), και η περιστροφή συμβάλλει στην γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη και στην ομοιόμορφη κατανομή του Fc στην επιφάνεια του ανόργανου ημιαγωγού.

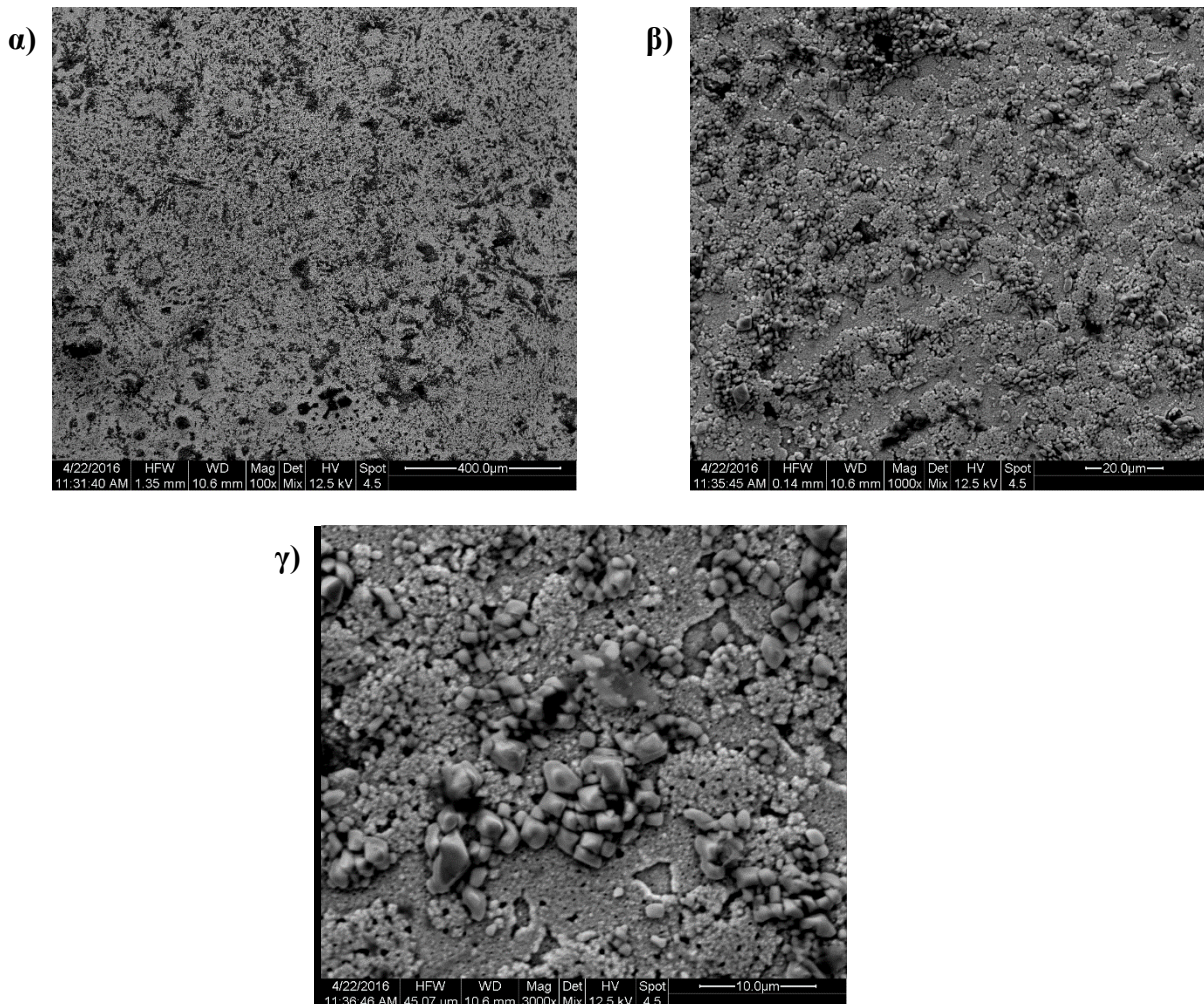
Μετά από αυτή την απόθεση τα δοκίμια μεταφέρονται σε φούρνο θερμοκρασίας περίπου 80 °C για περίπου 24 ώρες προς ξήρανση.

Τα δοκίμια είναι έτοιμα να δεχτούν το τρίτο στρώμα απόθεσης, διαδικασία ίδια με την απόθεση του πρώτου εσωτερικού στρώματος που διαφέρει στους χρόνους και το δυναμικό που εφαρμόζεται.

Δείγμα 4a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0.9\text{V}$. Ο χρόνος που διήρκτησε η απόθεση ήταν $t = 45\text{m}$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9\text{V}$ για χρόνο $t = 15\text{m}$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

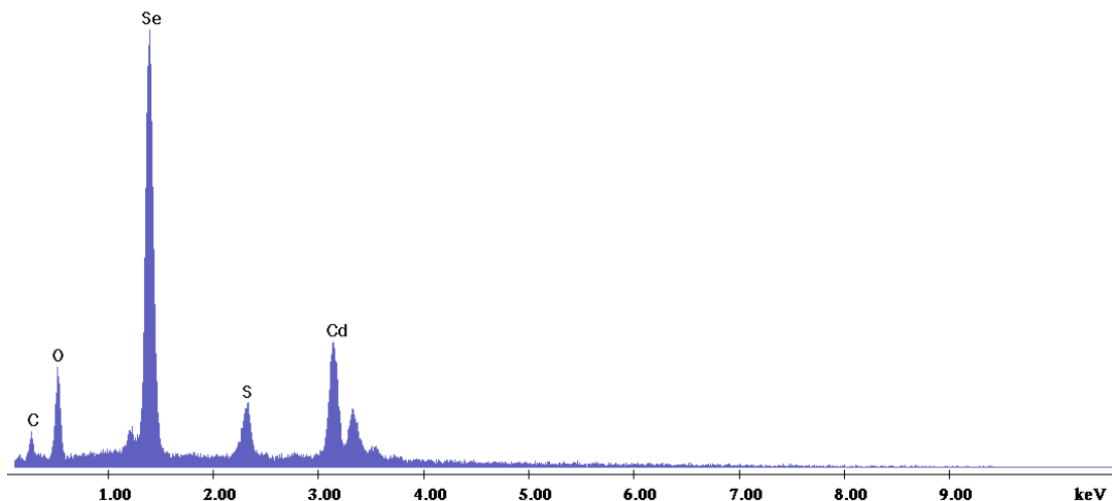


Εικόνα 0.46: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 4a.
α) Γενική κάτοψη δοκμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 1000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.46 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση.

Όσο αυξάνεται η μεγέθυνση ($\times 1000$ και $\times 3000$) διακρίνονται περιοχές με μεγαλύτερους και μικρότερους κόκκους, ενώ γενικά το δείγμα δείχνει σχετική ανομοιογένεια στο σύνολο της επιφάνειας.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.47.



Εικόνα 0.47: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4a

Από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι μεγαλύτερη, υποδεικνύοντας την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Τέλος, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο γλουταμινικό νάτριο που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης και στο ενδιάμεσο στρώμα Fc. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε για το μαύρο σημείο επιβεβαιώνει την ύπαρξη των οργανικών στοιχείων. Στις ανοιχτόχρωμες περιοχές η σημειακή ανάλυση EDAX δείχνει αυξημένο ποσοστό Se και Cd.

Πίνακας 0.21: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

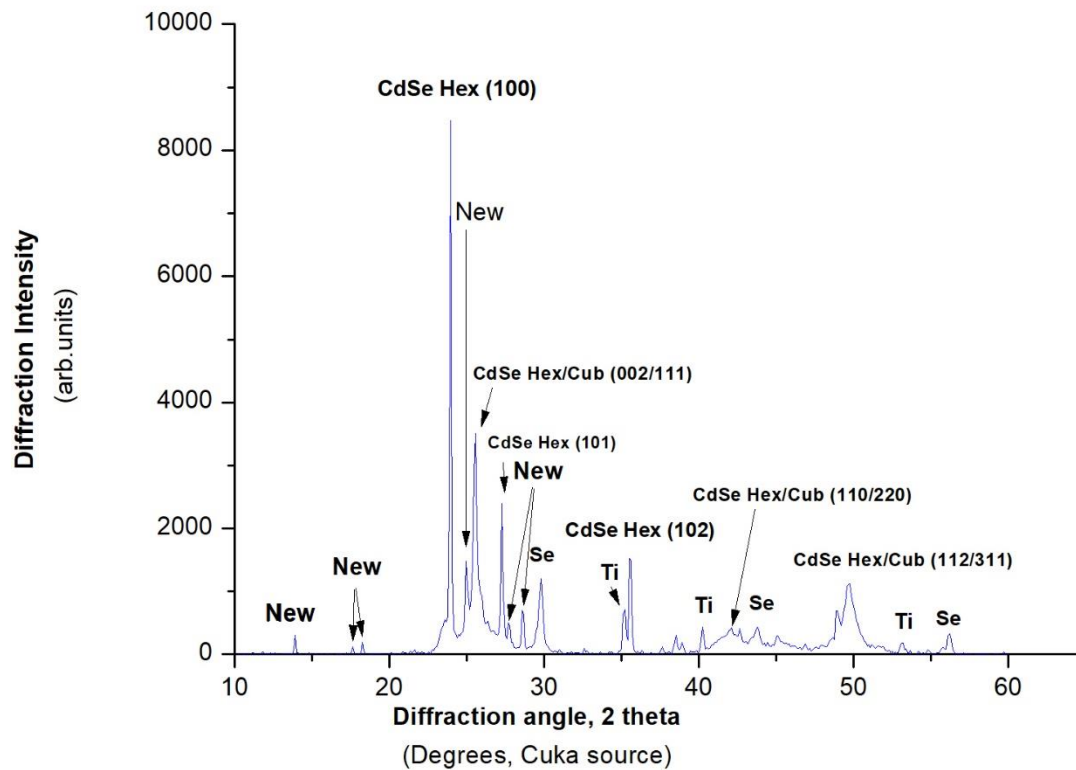
Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	34,93	14,68
Se(K)	44,65	26,71
C(K)	4,59	18,07
O(K)	11,64	34,37
S(K)	4,19	6,18

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD, φαίνεται ότι κρυστάλλωση του δείγματος γίνεται σε μεικτό κυβικό/εξαγωνικό σύστημα, ενώ η μορφή και η ένταση της [100] κορυφής του εξαγωνικού συστήματος δηλώνουν καλό επίπεδο κρυστάλλωσης. Στο διάγραμμα του δείγματος εμφανίζονται νέες γραμμές, όπως συνέβη στην περίπτωση των σειρών που ως οργανικό πρόσθετο χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό νάτριο (2^η και 3^η).

4a:-0,9_FC_-0,9

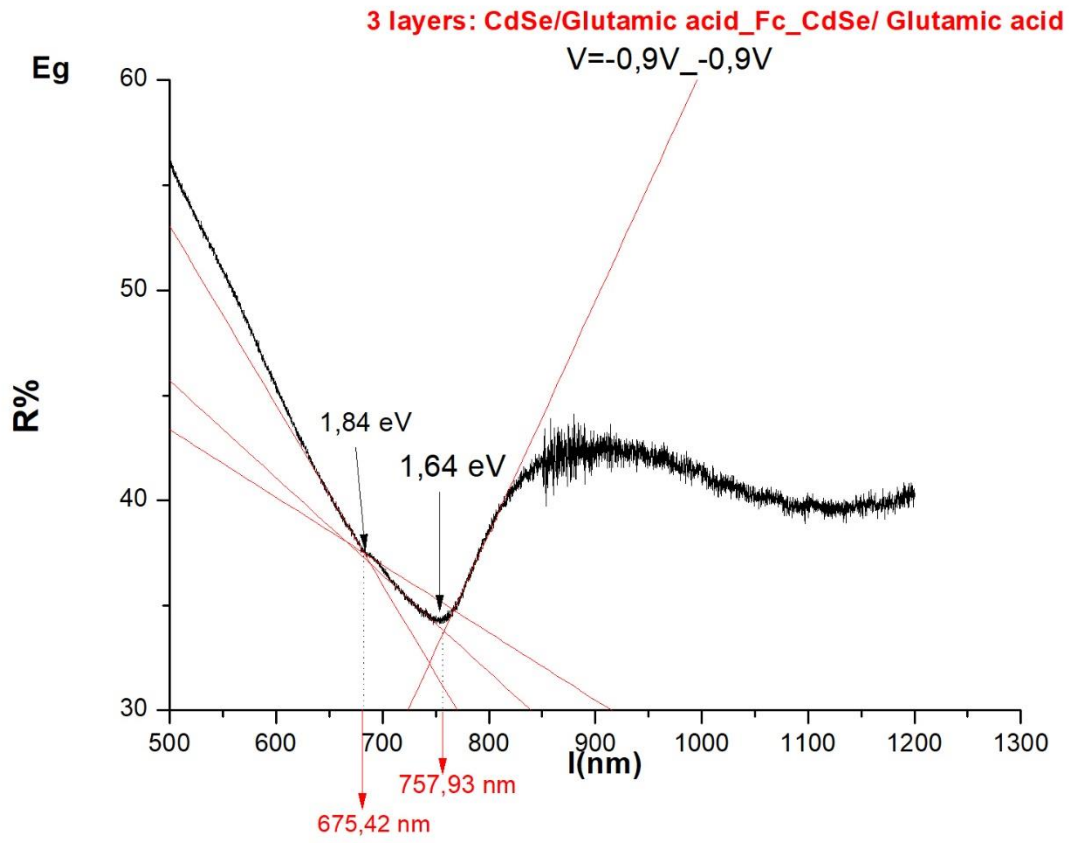
3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/Glutamic acid



Εικόνα 0.48: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4a

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι $1,64eV$ στα $757,93 nm$ ενώ εμφανίζεται και ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο στα $675,42 nm$ με τιμή $1,84eV$. Καθώς το ενεργειακό διάκενο του φεροκενίου είναι στα $505,43nm$ με τιμή $2,45eV$, η δεύτερη τιμή που ανιχνεύτηκε αποδίδεται στη «νέα» φάση που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης μεταξύ του οργανικού και ανόργανου μέρους του υβριδικού ημιαγωγού.

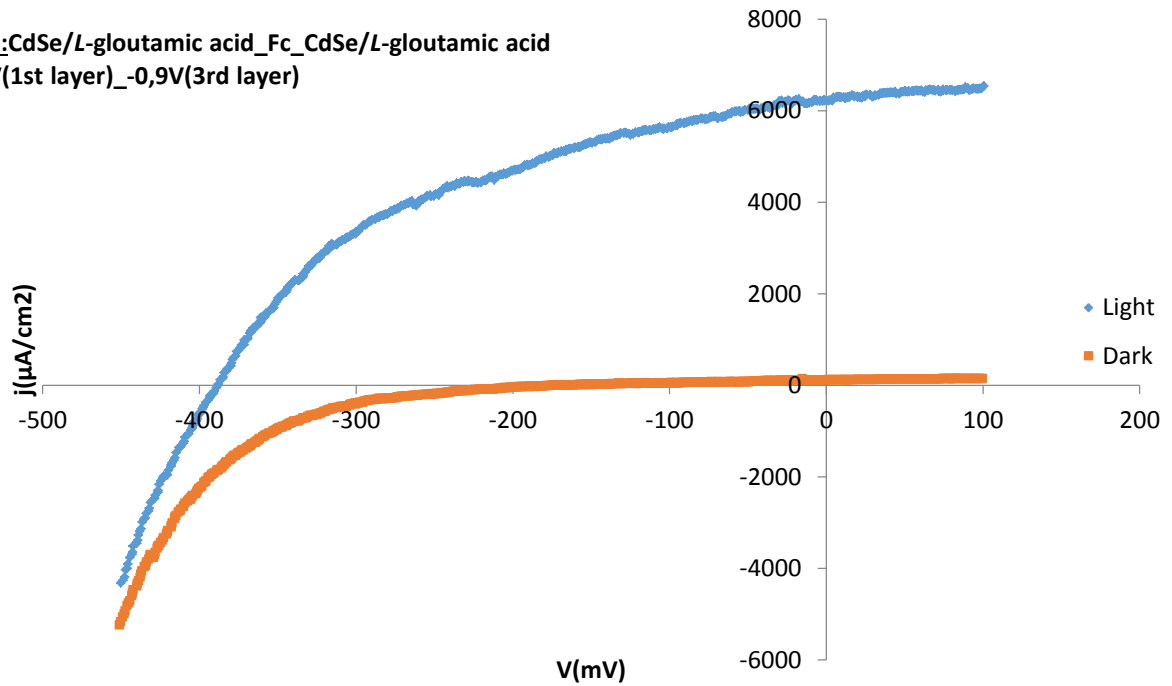


Εικόνα 0.49: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 4a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)

4a

3 layers: CdSe/L-glutamic acid_Fc_CdSe/L-glutamic acid
 $V = -0,9V(1st\ layer)_{-0,9V(3rd\ layer)}$



Εικόνα 0.50: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4a

Η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του αποθέματος ξεπερνάει το 1% και υπάρχει σαφής βελτίωση σε σχέση με την ανόργανη σειρά.

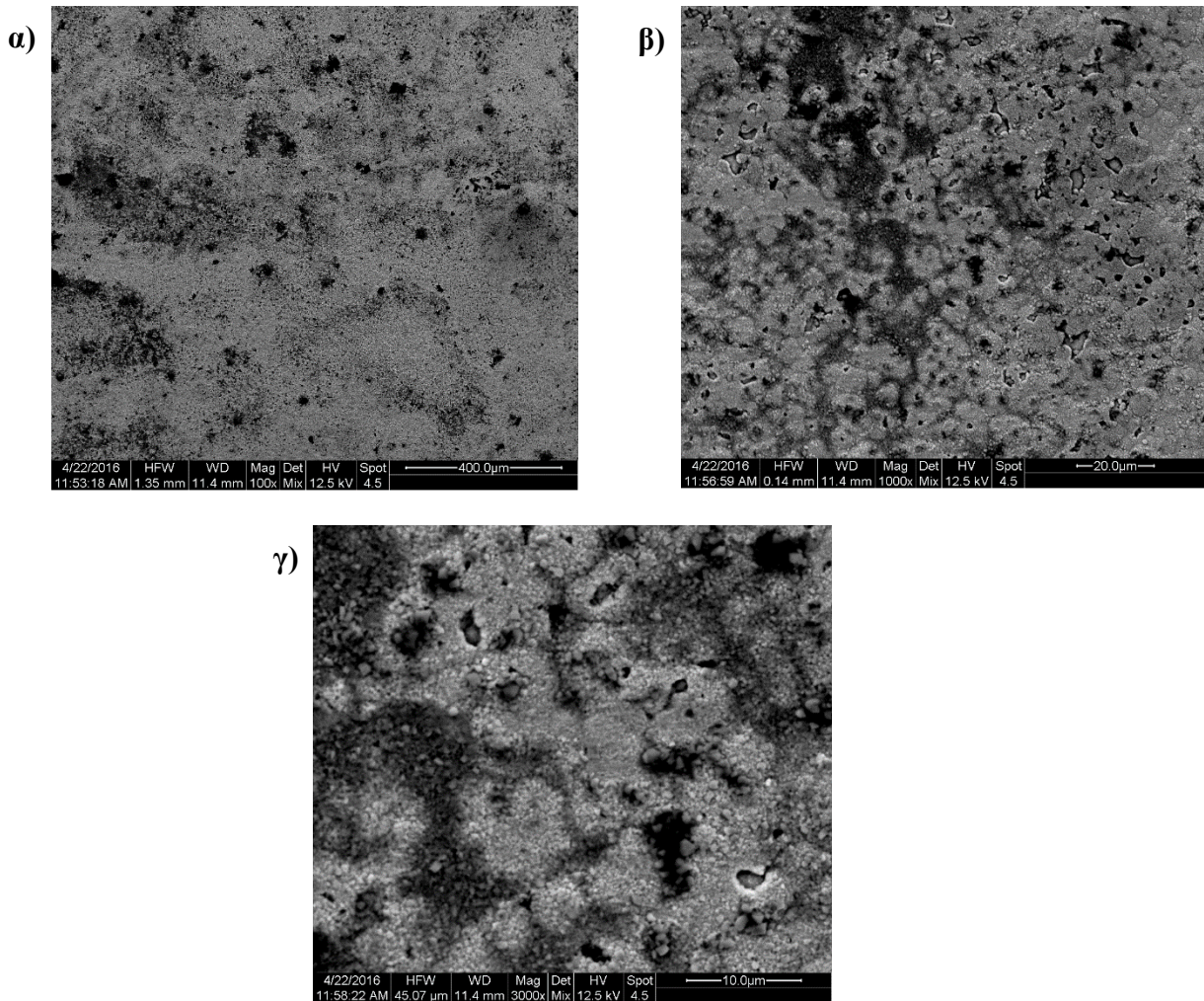
Πίνακας 0.22: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)	V_m (mV)	I_m (μA)	$P_m = I_m * V_m$	FF	η (%)
4a	-388,567	7037,88	-271,372	4440,18	-1204941	0,441	1,065

Δείγμα 4b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$ για χρόνο $t = 15m$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας(SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

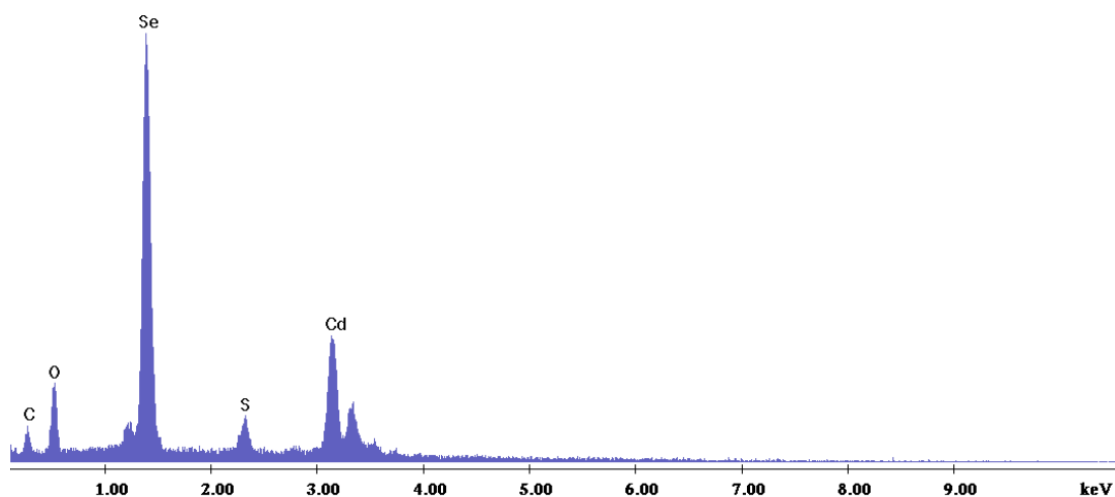


Εικόνα 0.51: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 4b.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 1000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.51 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος.

Η μορφολογία του δείγματος είναι παρόμοια με το δείγμα 4a, παρατηρούνται δηλαδή περιοχές με πιο ανοιχτό και πιο σκούρο χρώμα λόγω των διαφορετικών φάσεων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια σύνθεσης του αποθέματος.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.52.



Εικόνα 0.52: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4b

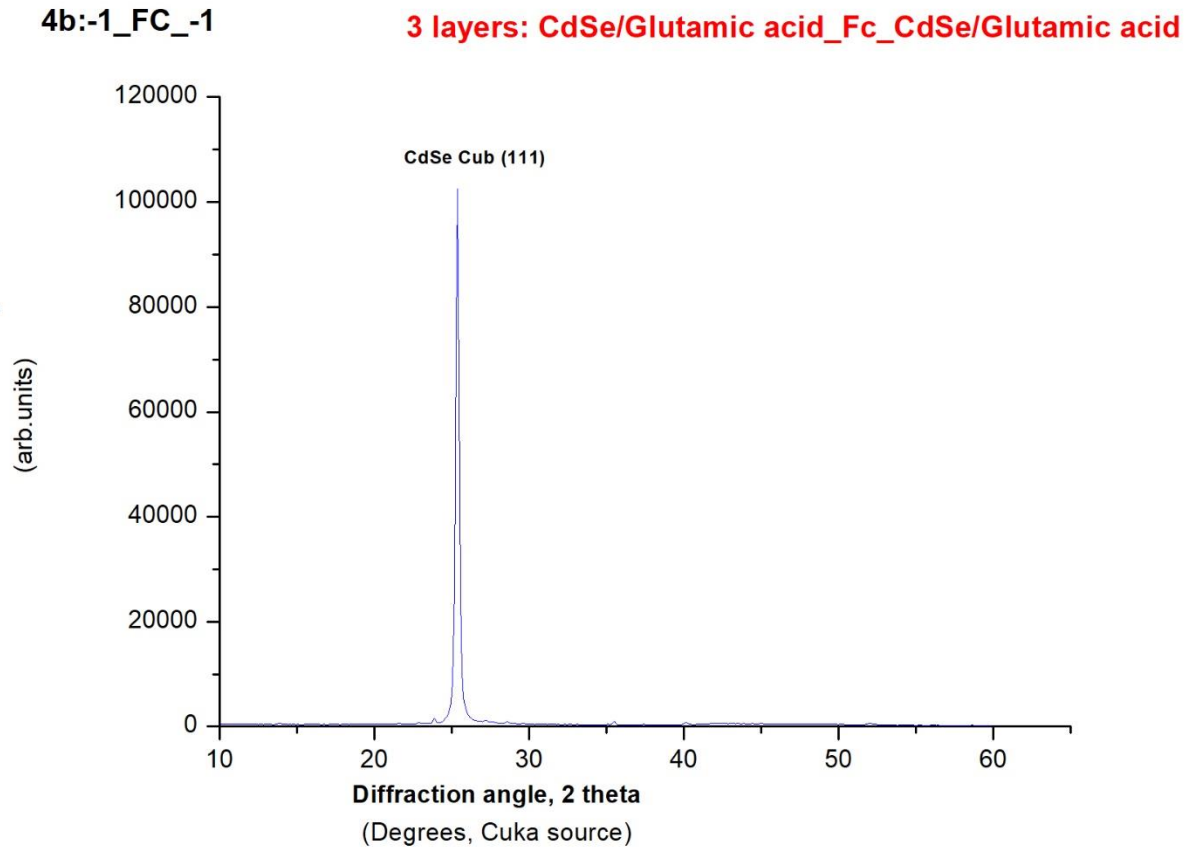
Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι μεγαλύτερη, υποδεικνύοντας την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Τέλος, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο γλουταμινικό νάτριο που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης και στο ενδιάμεσο στρώμα φεροκενίου.

Πίνακας 0.23: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	37,29	16,67
Se(K)	45,55	28,99
C(K)	4,44	18,58
O(K)	10,05	31,57
S(K)	2,67	4,19

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD, φαίνεται ότι η κρυστάλλωση του δείγματος γίνεται στο κυβικό σύστημα με κύρια κορυφή την [111] σε αντίθεση με το δείγμα 4a. Παρόλα αυτά η αυξημένη ένταση της κύριας κορυφής δείχνει πολύ καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

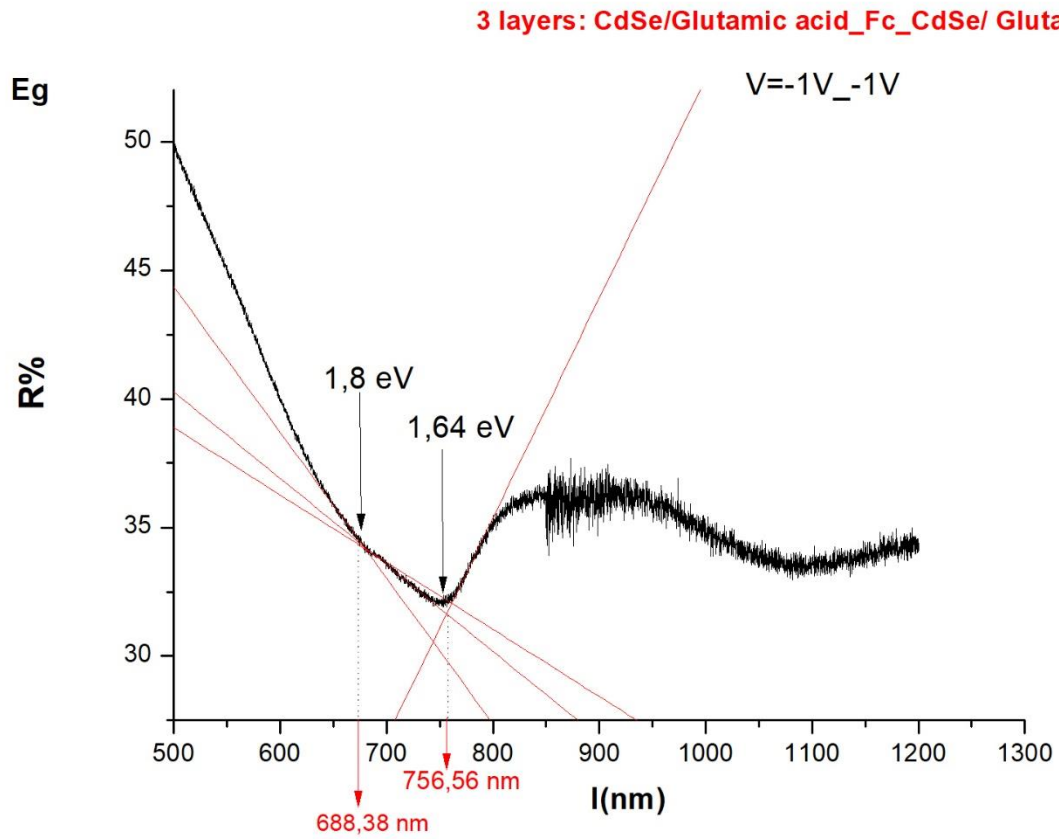


Εικόνα 0.53: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4b

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

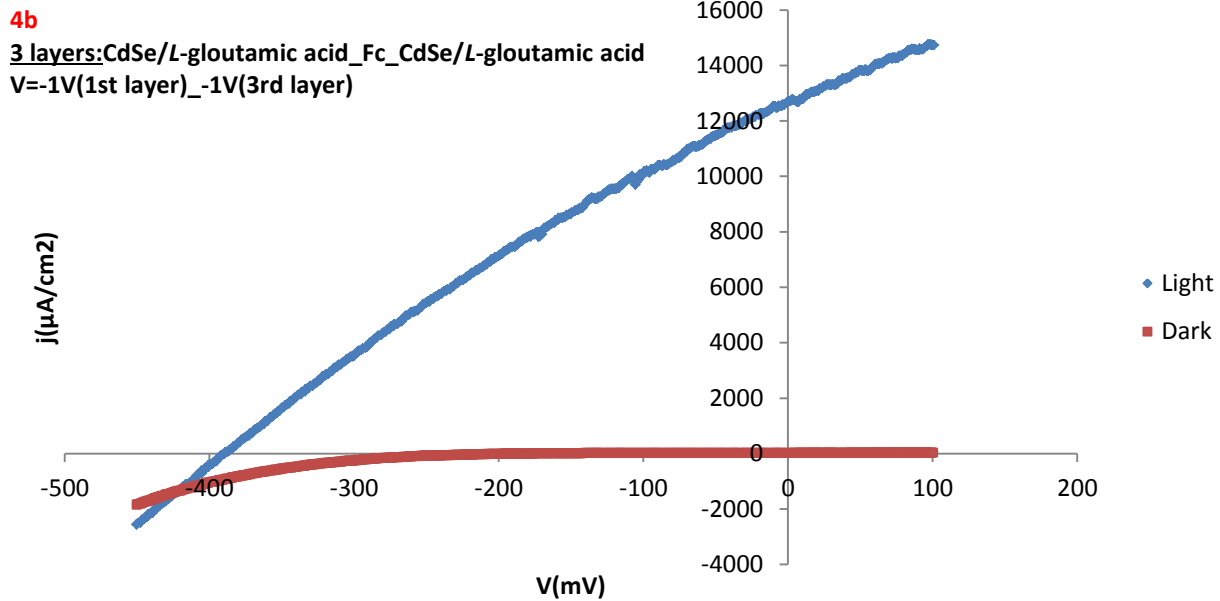
Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι **1,64eV στα 756,56nm**. Εμφανίζεται ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο **1,8 eV στα 688,38 nm**. Το δεύτερο ενεργειακό διάκενο είναι λιγότερο καλά σχεδιασμένο σε σχέση με εκείνο του δείγματος 4a. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το

διάγραμμα των ακτίνων X όπου δε βλέπουμε την εμφάνιση των γραμμών της νέας φάσης, πιθανόν λόγω αυξημένου πάχους του εξωτερικού στρώματος CdSe.



Εικόνα 0.54: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 4b

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.55: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4b

Η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του αποθέματος 4b φτάνει την τιμή 1,435 που προσεγγίζει τις βέλτιστες αποδόσεις της Σειράς 3. Παρόλο που το απόθεμα δεν είναι κρυσταλλωμένο στο εξαγωνικό σύστημα, το υψηλό επίπεδο κρυστάλλωσης της κύριας κορυφής του οδηγεί σε αυξημένη φωτοηλεκτροχημική απόδοση.

Πίνακας 0.24: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
4b	-389,636	14373,360	-205,191	7908,560	1622765,300	0,290	1,435

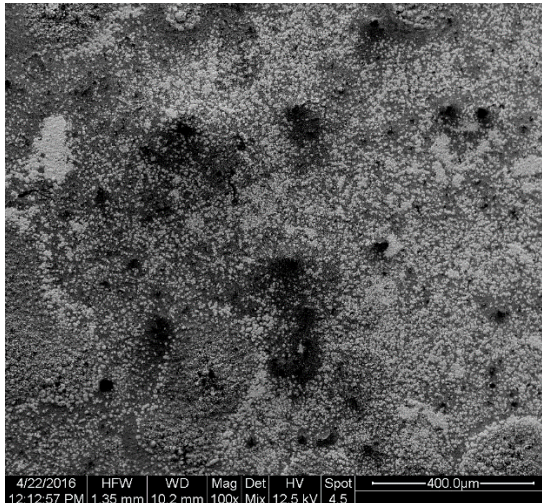
Δείγμα 4c

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1.1V$. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση ήταν $t = 30m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα

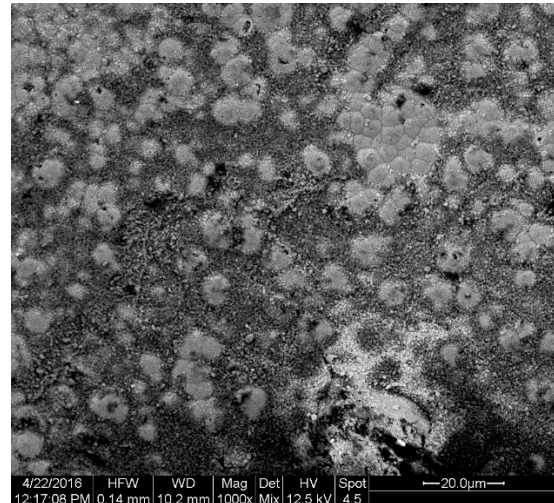
παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1.1\text{V}$ για χρόνο $t = 15\text{m}$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

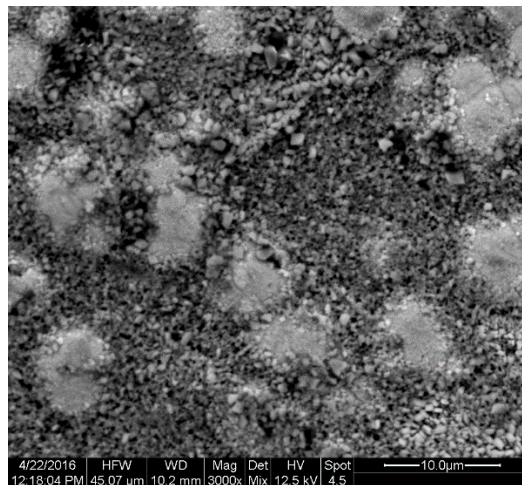
α)



β)



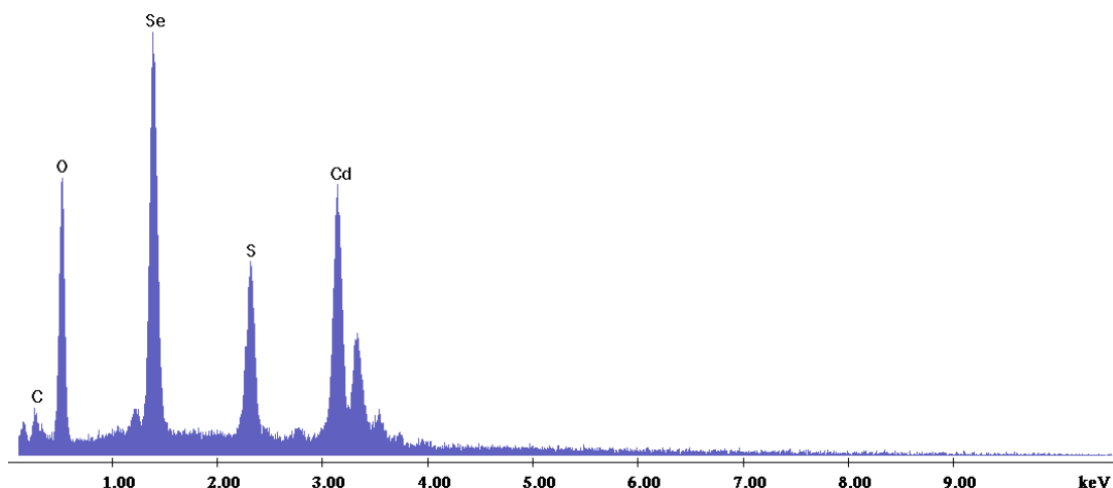
γ)



Εικόνα 0.56: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 4c.
α) Γενική κάτοψη δοκμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 1000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.56 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.57.



Εικόνα 0.57: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 4c

Τα υψηλά ποσοστά οξυγόνου επιβεβαιώνουν την ύπαρξη του γλουταμινικού νατρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του δείγματος. Τα ποσοστά άνθρακα οφείλονται τόσο στο ενδιάμεσο οργανικό στρώμα φεροκενίου όσο και στην ύπαρξη του οργανικού πρόσθετου.

Πίνακας 0.25: Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

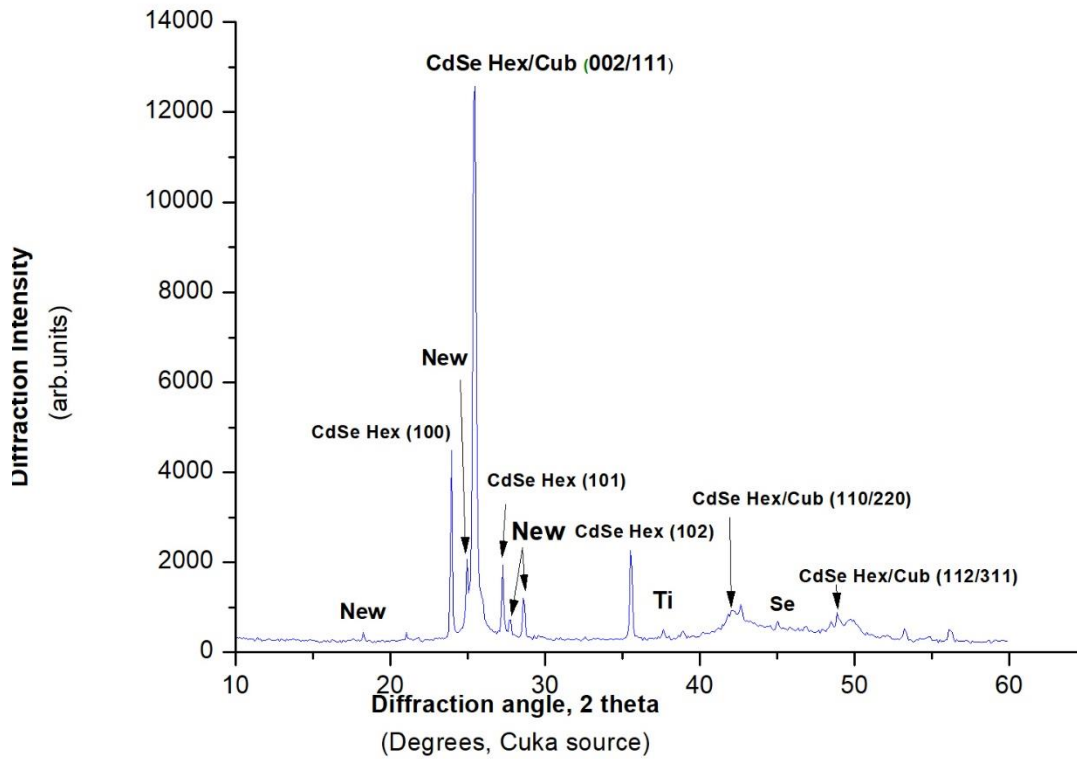
Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	42,71	15,21
Se(K)	25,88	13,12
C(K)	2,82	9,42
O(K)	21,17	52,99
S(K)	7,42	9,26

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD φαίνεται ότι κρυστάλλωση του δείγματος γίνεται σε μεικτό κυβικό/εξαγωνικό σύστημα. Επιβεβαιώνεται η ύπαρξη νέων κορυφών αντίστοιχες με αυτές που εμφανίζονται στο δείγμα 4a.

4c:-1,1_FC_-1,1

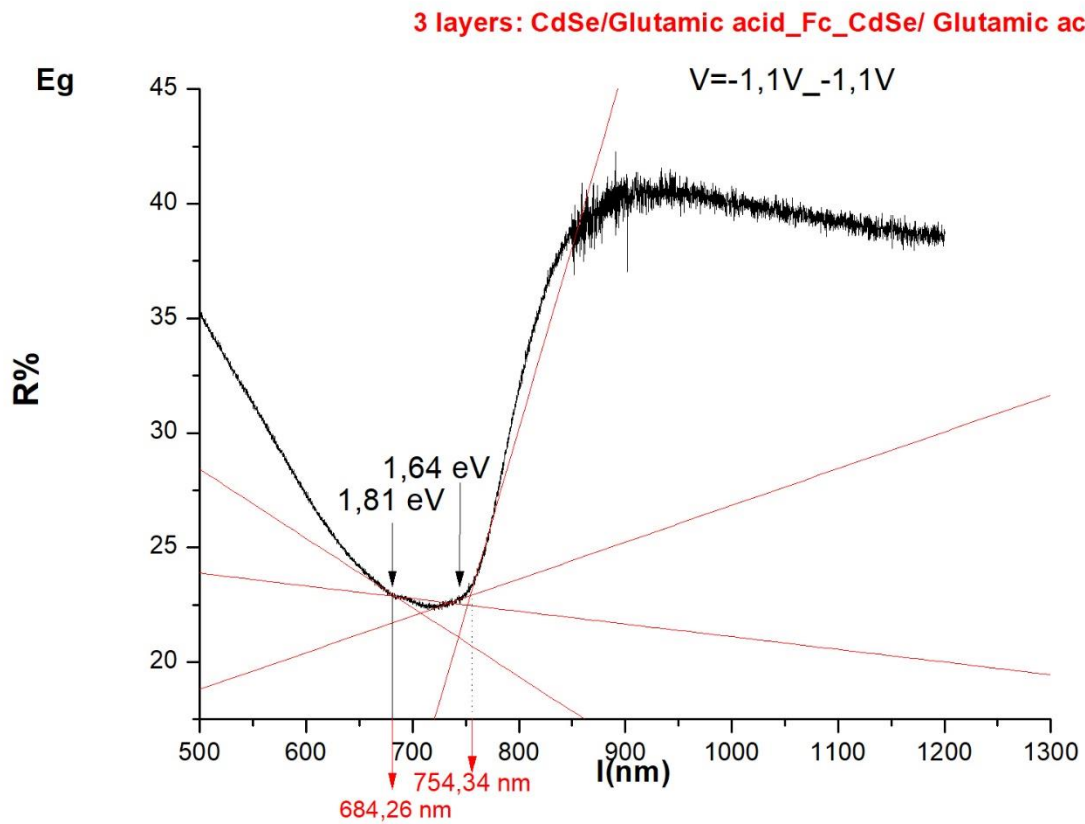
3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/Glutamic acid



Εικόνα 0.58: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 4c

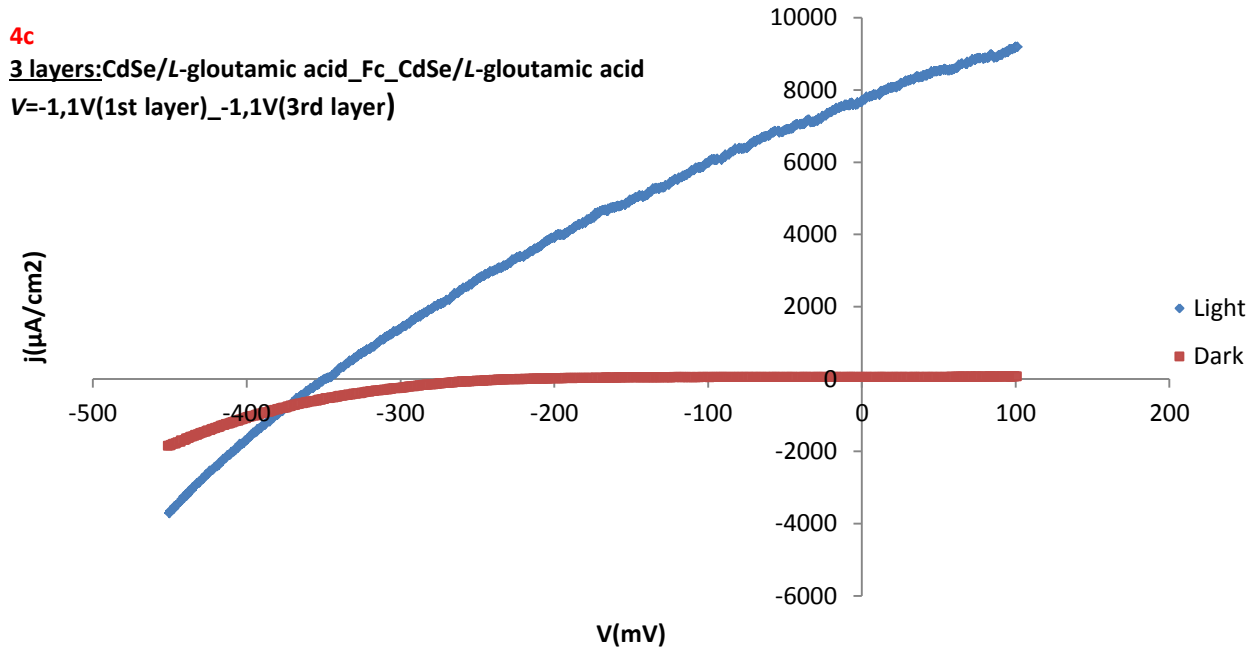
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι $1,64eV$ στα $754,34 nm$ ενώ εμφανίζεται και ένα δεύτερο ενεργειακό διάκενο στα $684,26 nm$ με τιμή $1,81eV$.



Εικόνα 0.59: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 4c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.60: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 4c

Στο δείγμα 4c το οποίο κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό/κυβικό σύστημα εμφανίζεται βελτιωμένη απόδοση $\eta=0.794\%$ σε σχέση με τα ανόργανα αποθέματα. Η μικρότερη τιμή της απόδοσης σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς πιθανόν να οφείλεται στον λιγότερο καλό σχηματισμό της νέας φάσης, δεδομένου ότι τόσο η ένταση των νέων γραμμών όσο και η ένταση των κορυφών του εξαγωνικού συστήματος στο διάγραμμα XRD είναι μικρότερες συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

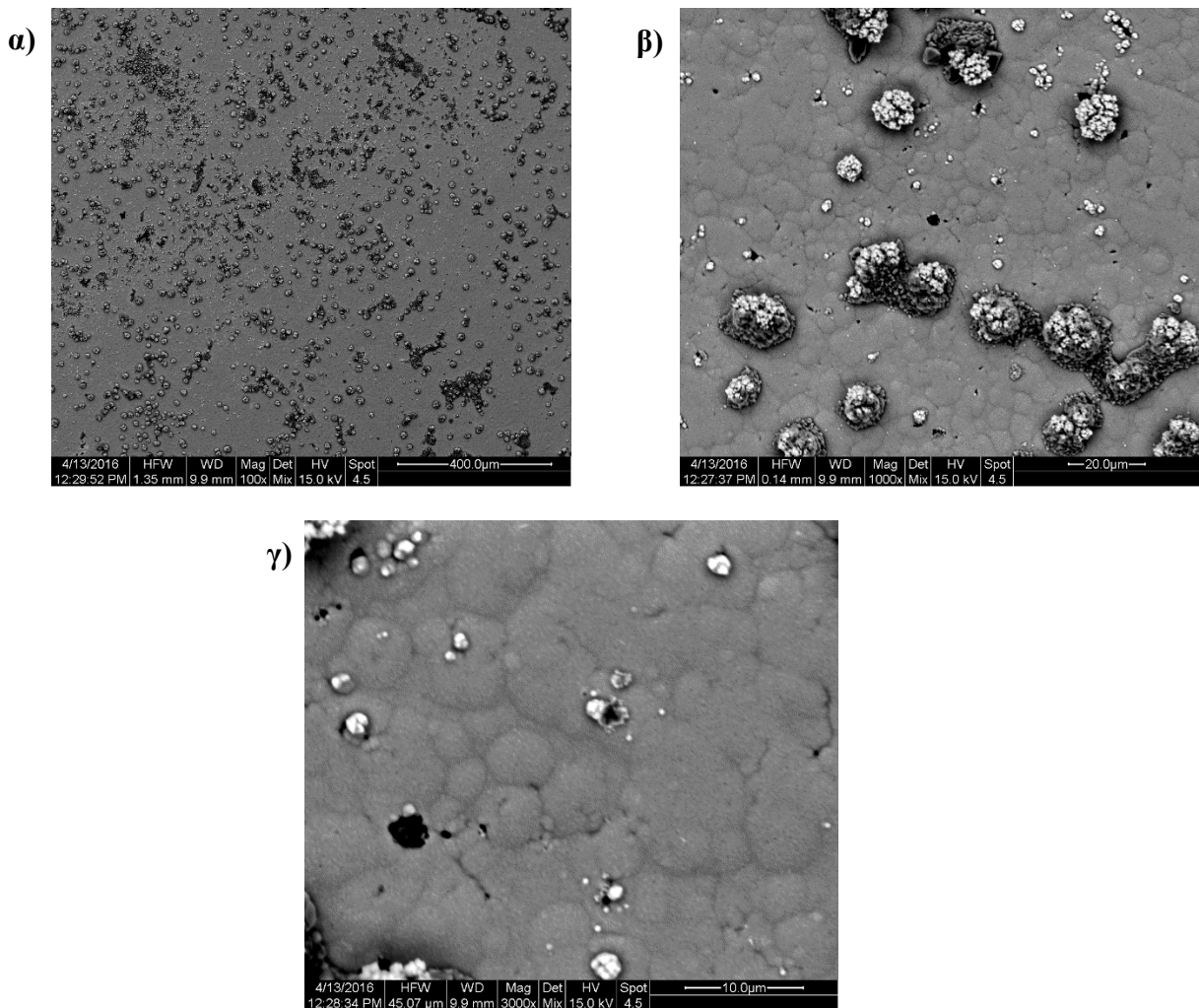
Πίνακας 0.26: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
4c	-349,344	8678,660	-173,320	5183,460	898397,290	0,296	0,794

Δείγμα 5a

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 45m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -0,9V$ για χρόνο $t = 15m$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

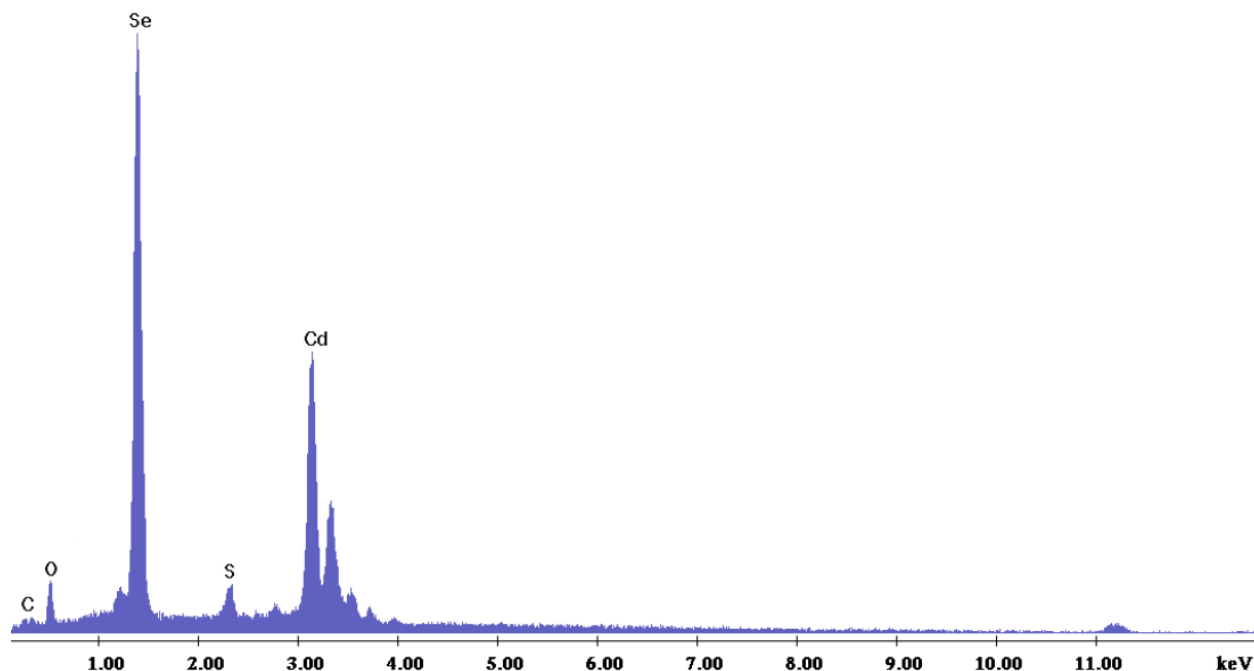


Εικόνα 0.61: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 5a.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 1000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.61 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση.

Η μορφολογία του πρώτου δείγματος της σειράς αυτής διαφοροποιείται αρκετά από τα προηγούμενα δείγματα. Από τη μεγαλύτερη ανάλυση (μεγέθυνση $\times 1000$ και $\times 3000$).

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.62.



Εικόνα 0.62: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5a

Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Se είναι μεγαλύτερη, υποδεικνύοντας την ύπαρξη στοιχειακού Se στο απόθεμα. Τέλος, τα ποσοστά C και O οφείλονται στο γλουταμινικό νάτριο που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης.

Πίνακας 0.27: Ατομική και κατά βάρους αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

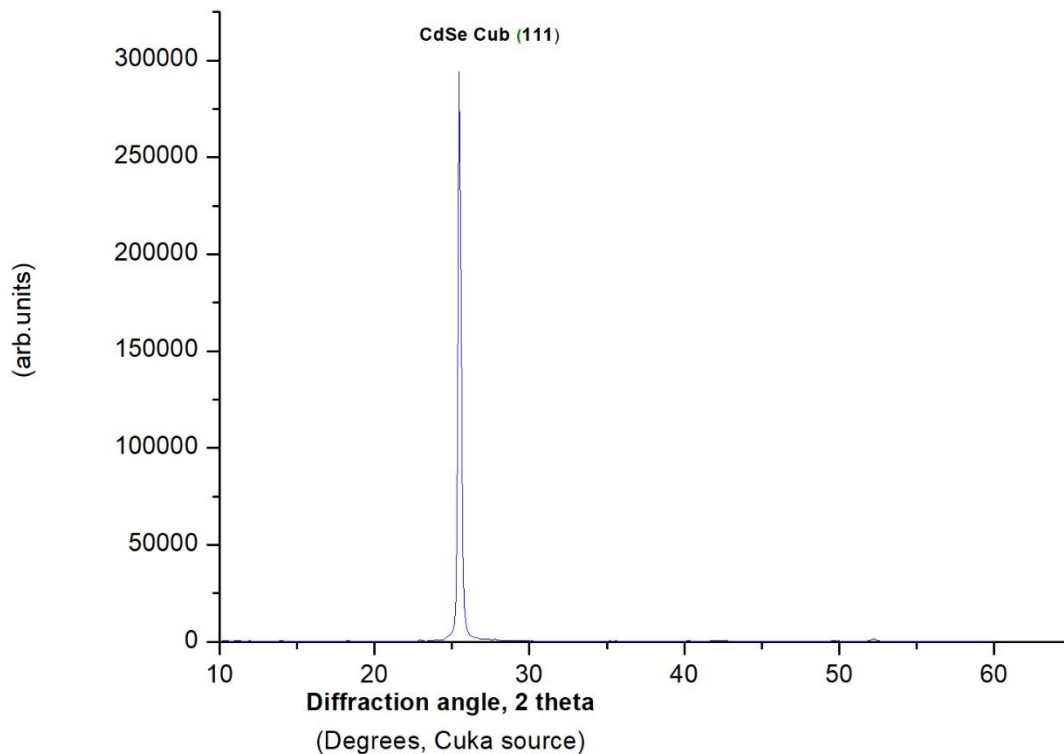
Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	46,92	28,49
Se(K)	44,90	38,81
C(K)	1,07	6,07
O(K)	5,37	22,92
S(K)	1,75	3,72

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται η κύρια κορυφή περίπου στις $25^\circ(2\theta)$, με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Δεν παρατηρείται η εμφάνιση των χαρακτηριστικών γραμμών της εξαγωνικής δομής του CdSe ούτε η εμφάνιση νέων γραμμών που να αντιστοιχούν σε κάποια νέα φάση, όπως συνέβη στις περιπτώσεις των αποθεμάτων των προηγούμενων σειρών. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την ανάλυση SEM-EDAX φαίνεται ότι δεν επιτεύχθηκε ο σχηματισμός συμπαγούς τρίτου εξωτερικού στρώματος και η κύρια κυβική κορυφή οφείλεται στο εσωτερικό στρώμα CdSe. Η μορφή και η ένταση της κύριας κορυφής δηλώνουν την καλή κρυστάλλωση του αποθέματος.

5a:-1_FC_-0,9

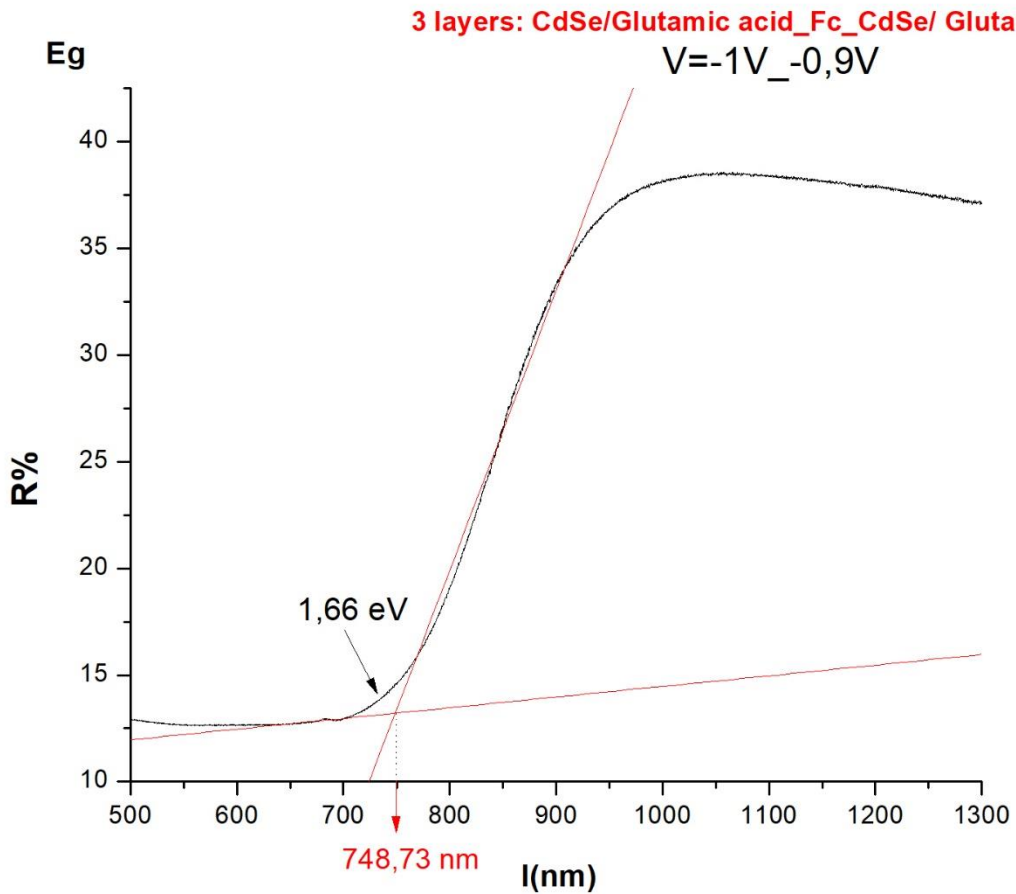
3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/Glutamic acid



Εικόνα 0.63: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5a

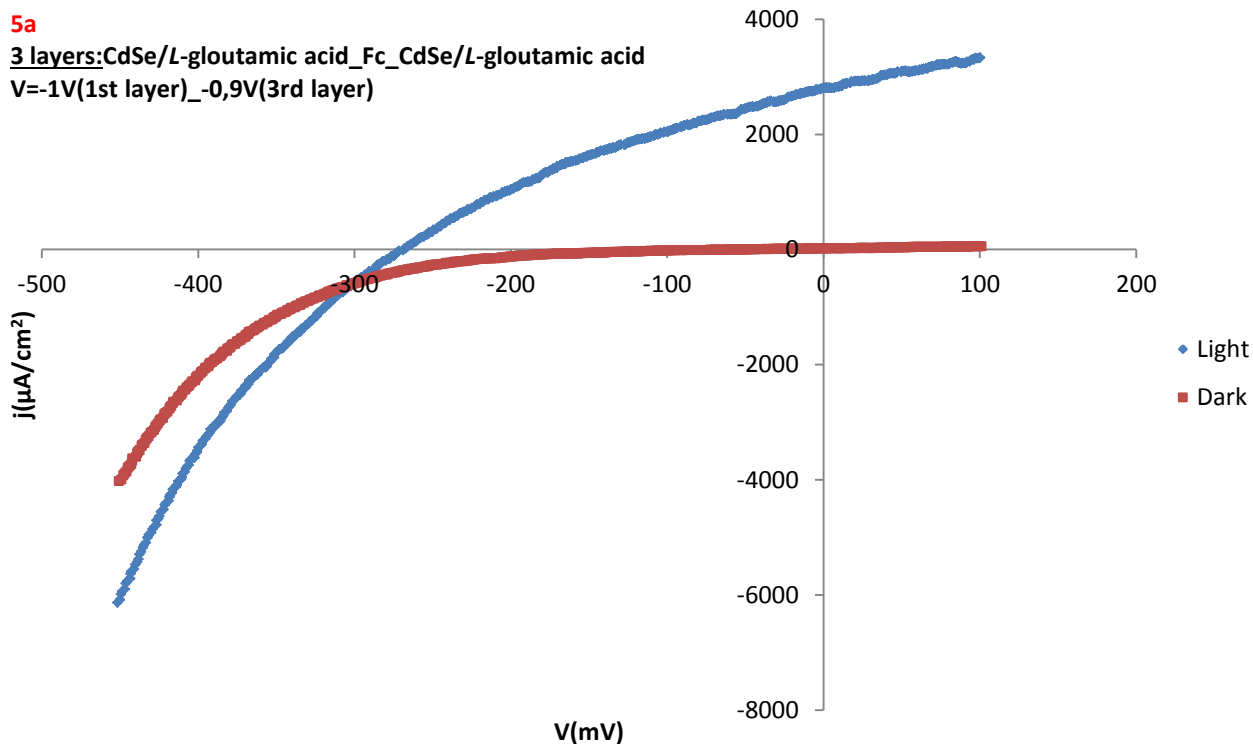
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Όπως είναι αναμενόμενο εμφανίζεται ένα ενεργειακό διάκενο ίσο με $1,66\text{eV}$ στα $748,73\text{nm}$. Δεν υπάρχει ιδιαίτερη μεταβολή σε σχέση με τους ανόργανους ημιαγωγούς.



Εικόνα 0.64: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 5a

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.65: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5a

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 0.28 η φωτοηλεκτροχημική απόδοση του αποθέματος 5a δεν παρουσιάζει βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων του σε σχέση με έναν απλό ανόργανο ημιαγωγό CdSe, δεδομένου ότι δεν έχουμε την εμφάνιση εξαγωνικής δομής στο εξωτερικό στρώμα CdSe ούτε την εμφάνιση νέας φάσης μεταξύ CdSe και Fc.

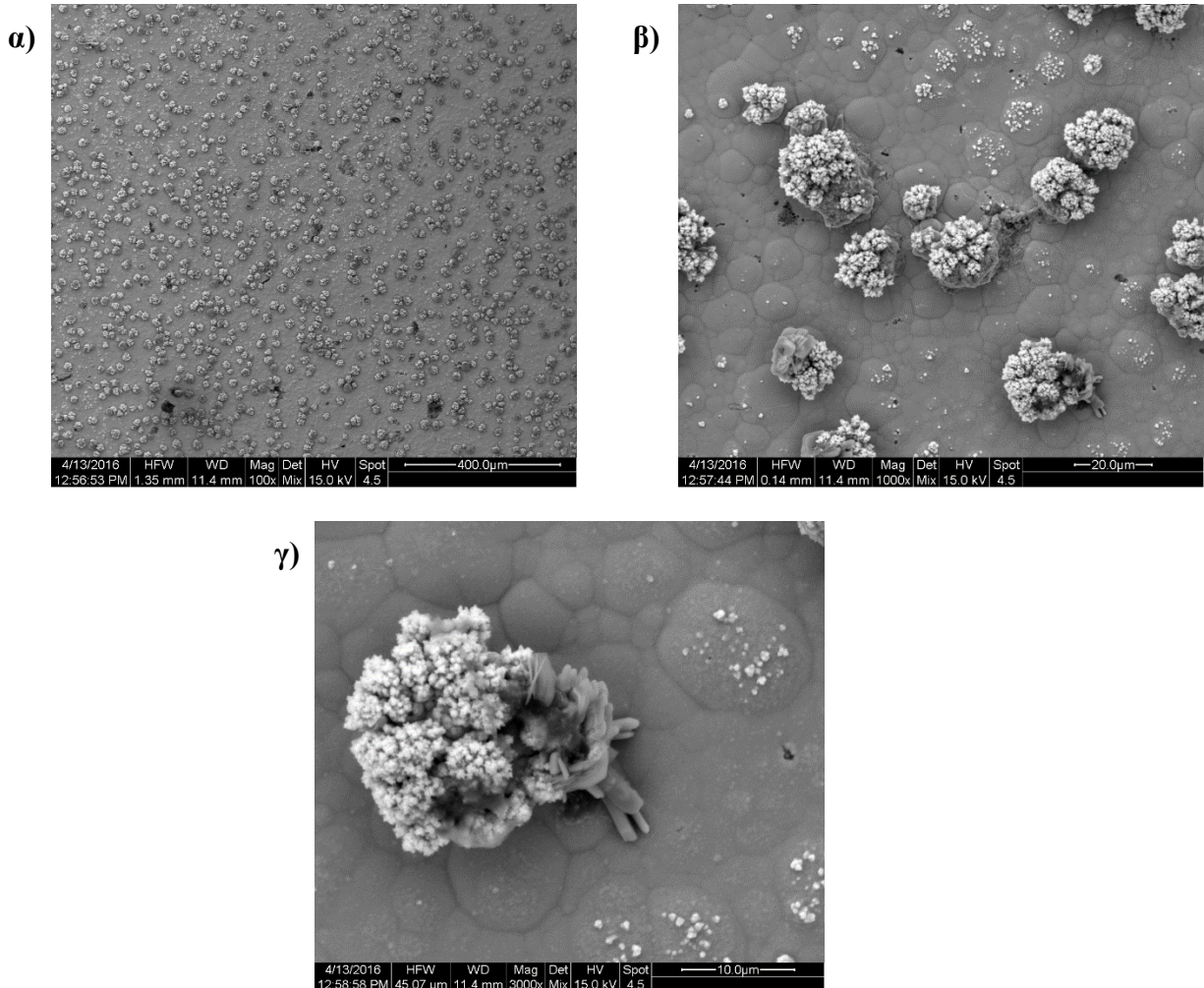
Πίνακας 0.28: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)	V_m (mV)	I_m (μA)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
5a	-268922	3176,860	-164,748	1715,560	282635,079	0,331	0,250

Δείγμα 5b

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30m$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$ για χρόνο $t = 15m$.

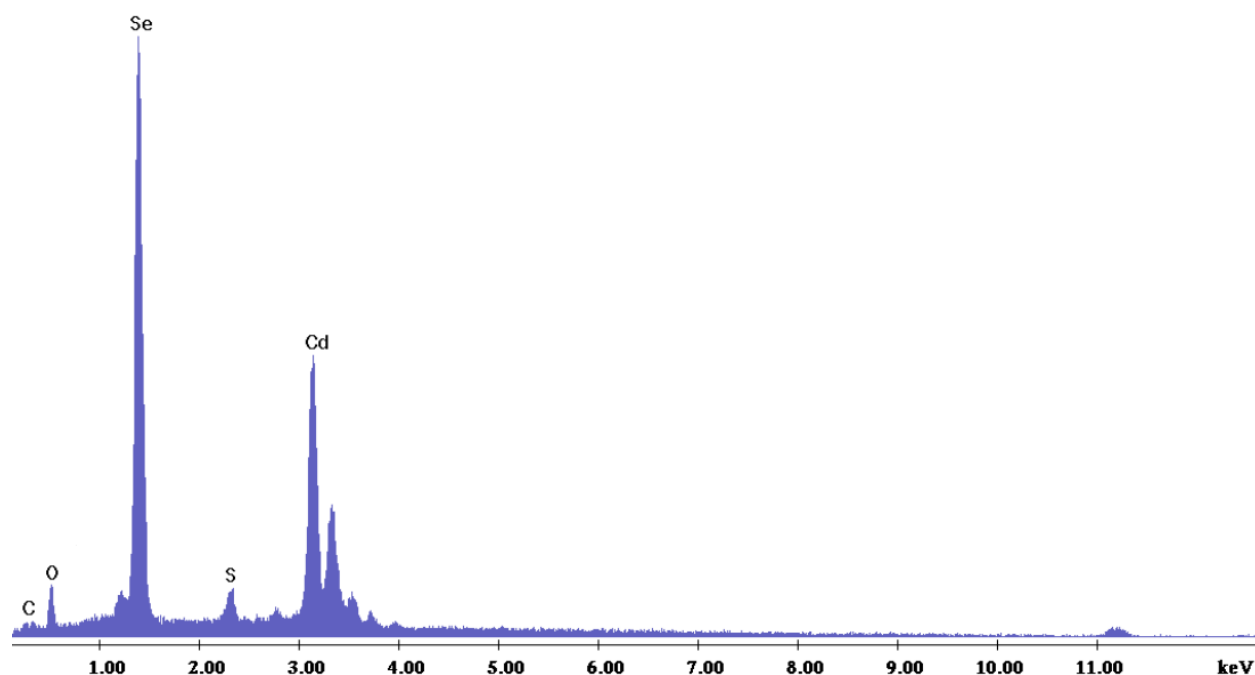
Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)



Εικόνα 0.66: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 5b.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 1000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$)

Στην Εικόνα 0.66 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας και η κάτοψη του δείγματος. Όπως και στην περίπτωση του δείγματος 5α, η μορφολογία διαφοροποιείται αρκετά από τα προηγούμενα δείγματα. Από τη μεγαλύτερη ανάλυση (μεγέθυνση $\times 1000$ και $\times 3000$) παρατηρούνται στην επιφάνειά του πολύ αραιά συμπλέγματα κόκκων γεγονός που υποδεικνύει ότι και στην περίπτωση αυτή δεν έχει επιτευχθεί ο σχηματισμός του τρίτου εξωτερικού στρώματος.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.67.



Εικόνα 0.67: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5b

Πίνακας 0.29: Ατομική και κατά βάρος αναλογία . των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

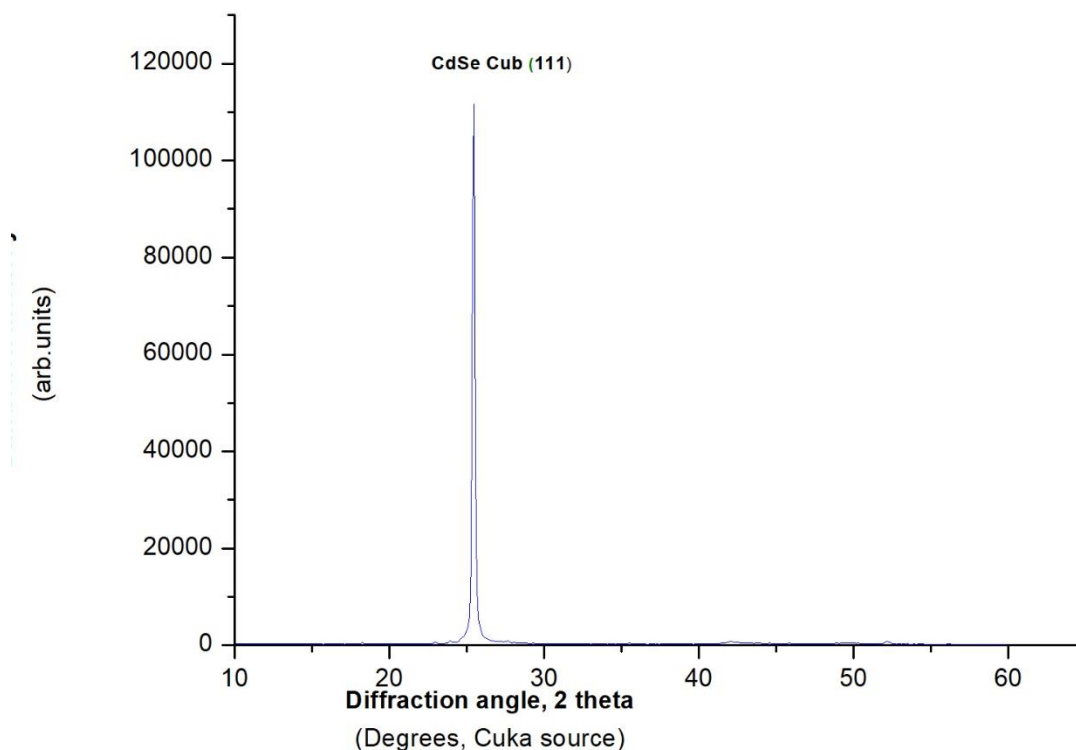
Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	43,48	27,52
Se(K)	49,53	44,63
C(K)	1,30	7,67
O(K)	3,72	16,52
S(K)	1,20	2,66

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD δεν παρατηρείται η εμφάνιση των χαρακτηριστικών γραμμών της εξαγωνικής δομής του CdSe ούτε η εμφάνιση νέων γραμμών που να αντιστοιχούν σε κάποια νέα φάση όπως συνέβη στις περιπτώσεις των αποθεμάτων των προηγούμενων σειρών. Εμφανίζεται η κύρια κορυφή περίπου στις 25° (2θ), με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe.

5b:-1_FC_-1

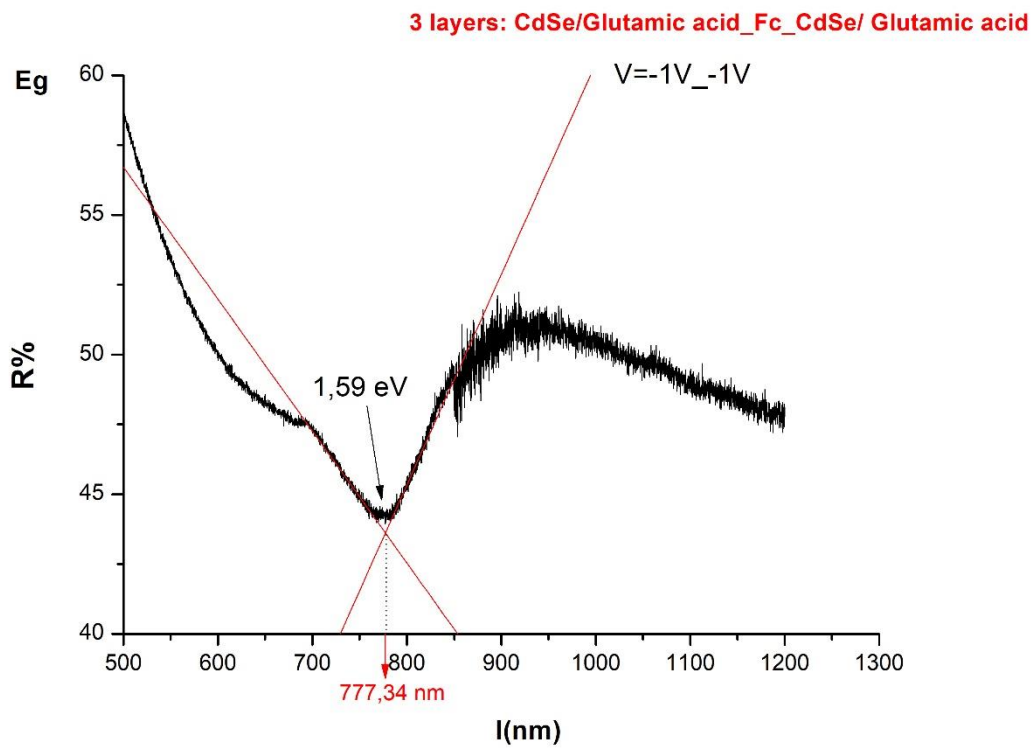
3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/Glutamic acid



Εικόνα 0.68: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5b

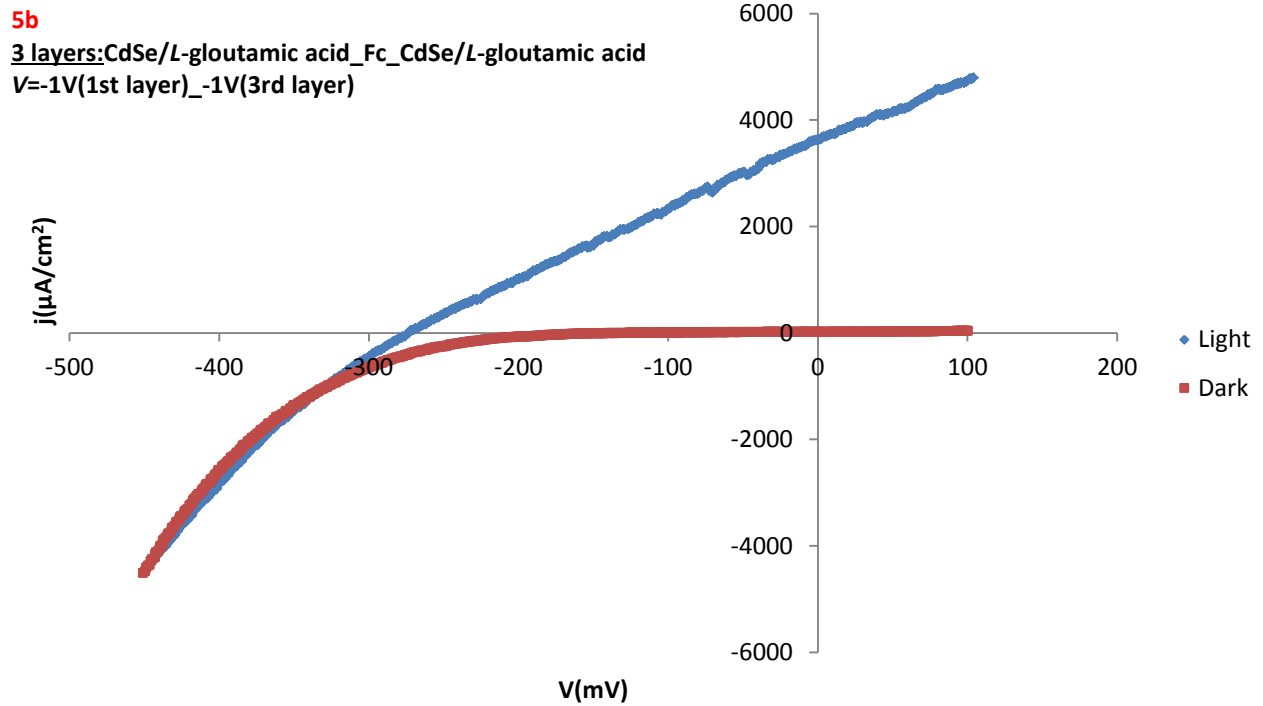
Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

Η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι $1,59eV$ στα $777,34nm$.



Εικόνα 0.69: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 5b

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.70: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5b

Τα αποτελέσματα δείχνουν την ίδια συμπεριφορά όπως και για το δείγμα 5a, δηλαδή απόδοση αντίστοιχη ενός απλού ανόργανου ημιαγωγού CdSe.

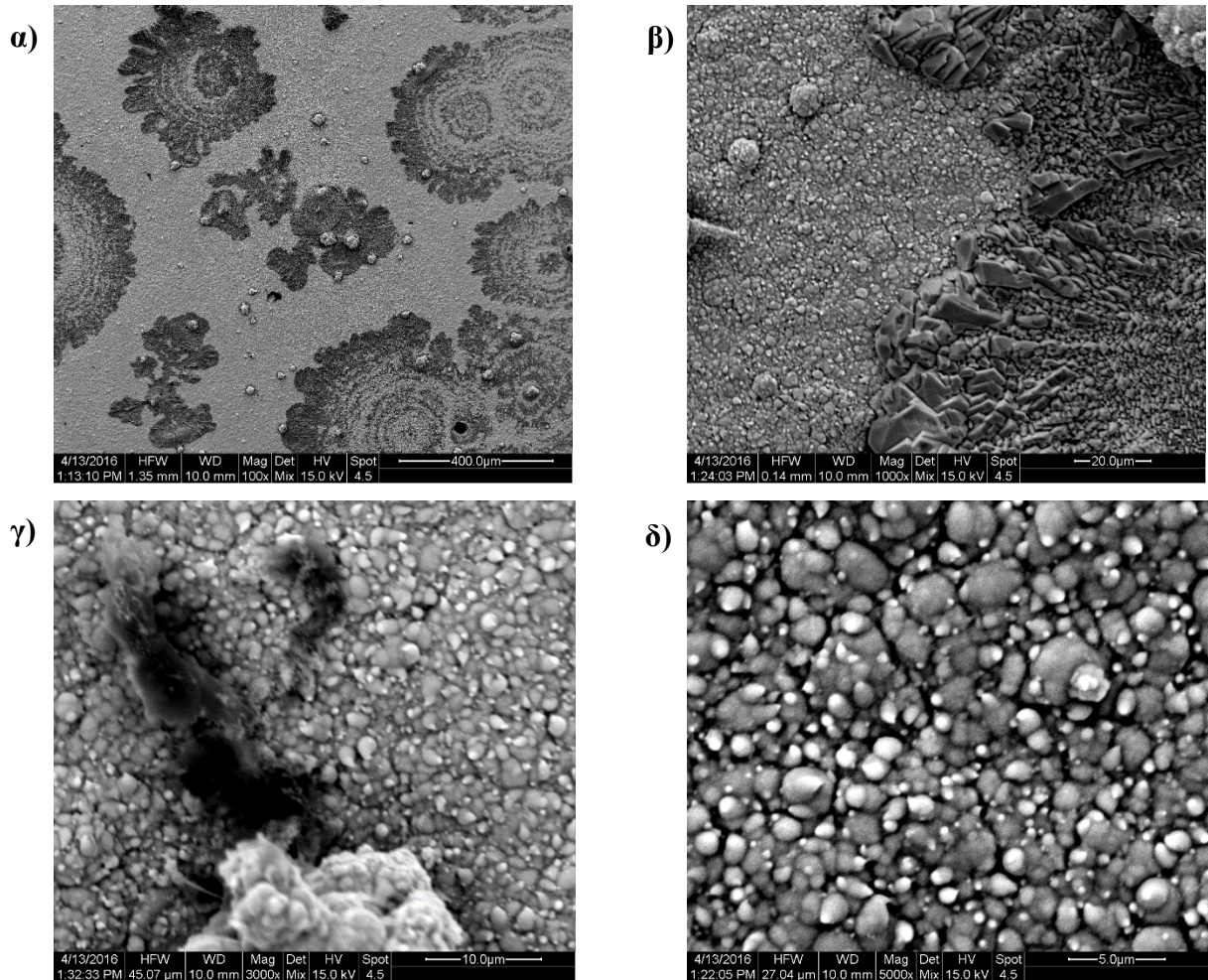
Πίνακας 0.30: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

Δοκίμιο	Voc (mV)	Isc (μA)	Vm(mV)	Im(μA)	Pm=Im*Vm	FF	n(%)
5b	-273,208	4100,360	-143,911	2034,560	292795,564	0,261	0,259

Δείγμα 5c

Το δείγμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1V$. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση ήταν $t = 30\text{min}$. Έγινε απόθεση και ξήρανση του μεσαίου οργανικού στρώματος και στη συνέχεια το 3^ο στρώμα παρασκευάστηκε ποτενσιοστατικά με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), με τιμή επιβαλλόμενης τάσης $V = -1,1V$ για χρόνο $t = 15\text{m}$.

Μικρογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας(SEM)-Στοιχειακή Ανάλυση (EDAX)

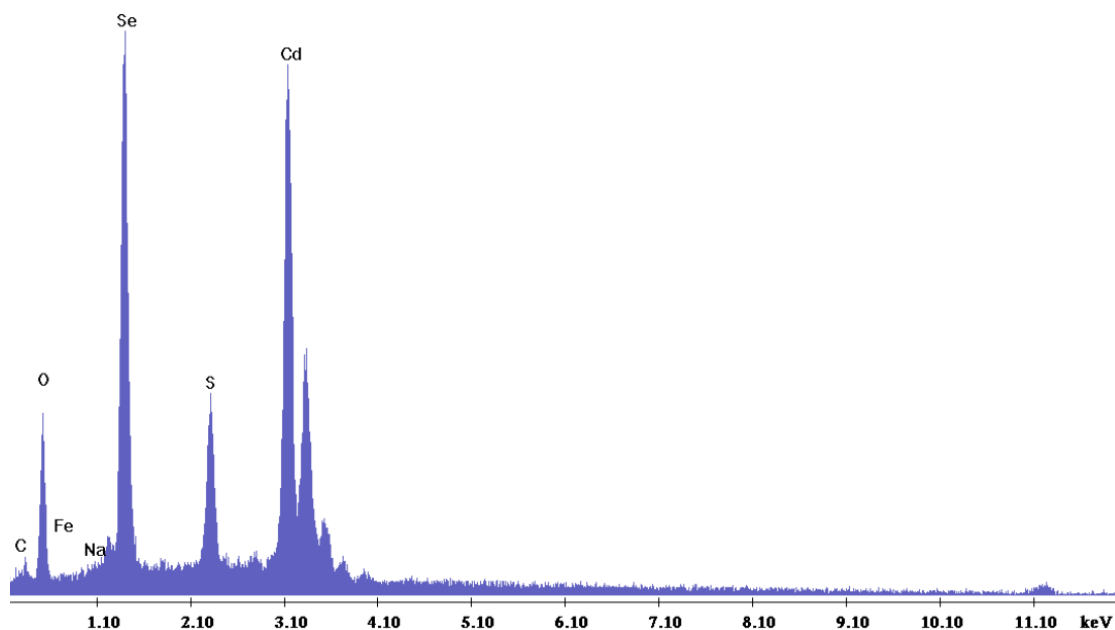


Εικόνα 0.71: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το Δείγμα 5c.
α) Γενική κάτοψη δοκιμίου (μεγέθυνση $\times 100$), β) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 1000$),
γ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 3000$), δ) Συμπλέγματα κόκκων (μεγέθυνση $\times 5000$)

Στην Εικόνα 0.71 φαίνεται η γενική κάτοψη της μορφολογίας του δείγματος και η κάτοψη του δείγματος σε μεγαλύτερη ανάλυση.

Ξεχωρίζουν έντονα δυο διαφορετικές φάσεις στην επιφάνεια του αποθέματος, άλλο ένα στοιχείο επιβεβαίωσης του ανολοκλήρωτου σχηματισμού του τρίτου στρώματος.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDAX, φαίνονται στο διάγραμμα της Εικόνα 0.72.



Εικόνα 0.72: Ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δείγματος 5c

Τα ποσοστά C και O οφείλονται στο γλουταμινικό νάτριο που προστέθηκε στο λουτρό απόθεσης.

Πίνακας 0.31: Ατομική και κατά βάρος αναλογία των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν από την EDAX

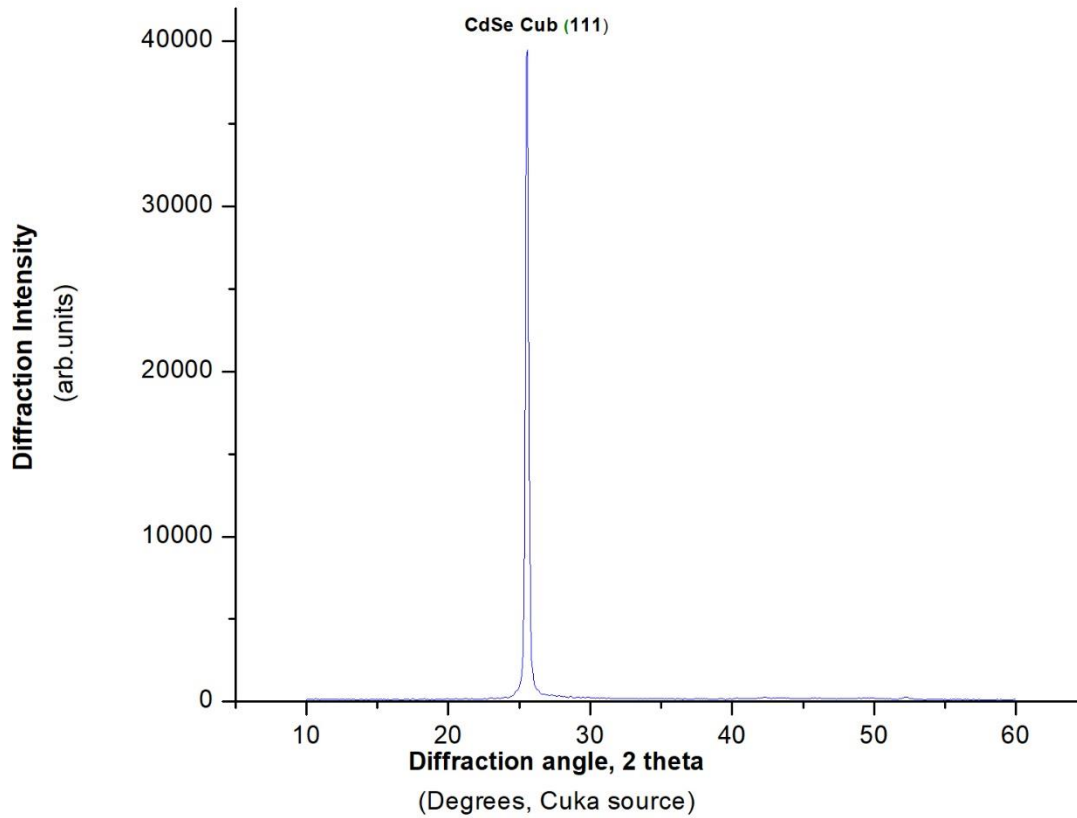
Στοιχείο	Wt%	At%
Cd(L)	51,44	23,39
Se(K)	27,14	17,57
C(K)	1,21	5,14
O(K)	13,9	44,42
S(K)	4,92	7,84
Fe(L)	1,09	1,00

Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στο διάγραμμα XRD, εμφανίζεται η κύρια κορυφή περίπου στις 25° (2θ), με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό και είναι χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe, όπως συνέβη και στις περιπτώσεις των δειγμάτων 5a και 5b.

5c:-1_FC_-1,1

3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/Glutamic acid

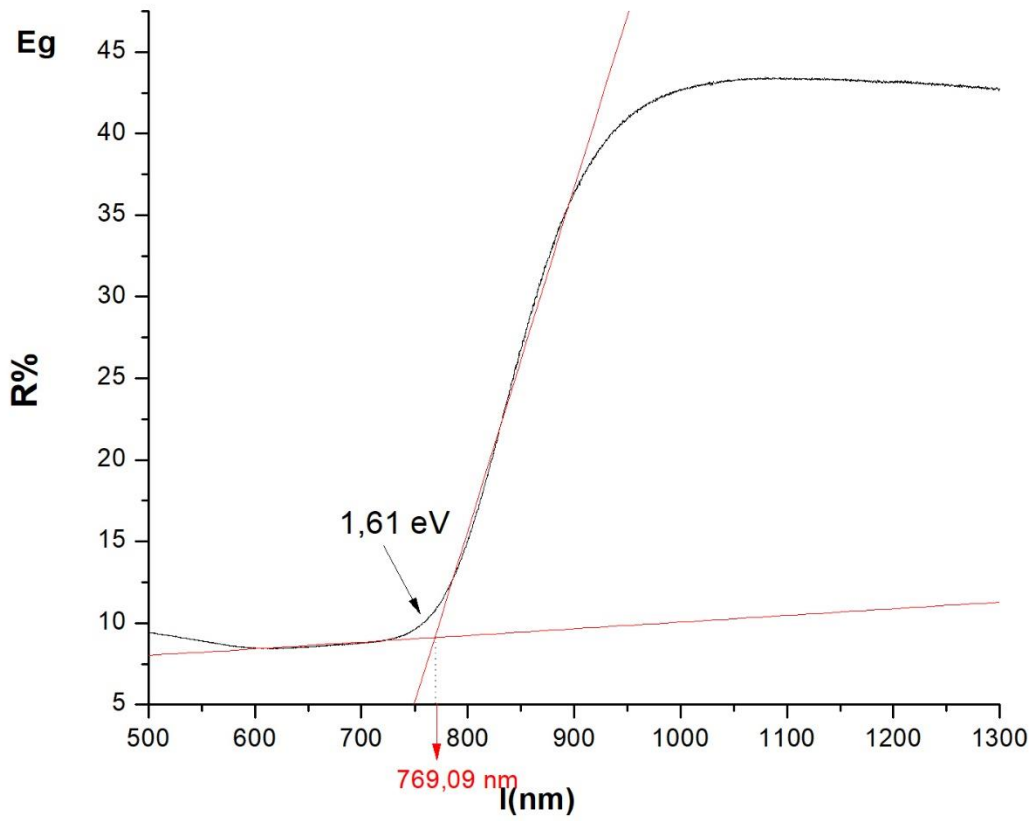


Εικόνα 0.73: Διάγραμμα XRD για το δοκίμιο 5c

Προσδιορισμός Ενεργειακού Διακένου E_g (UV-VIS-NIR)

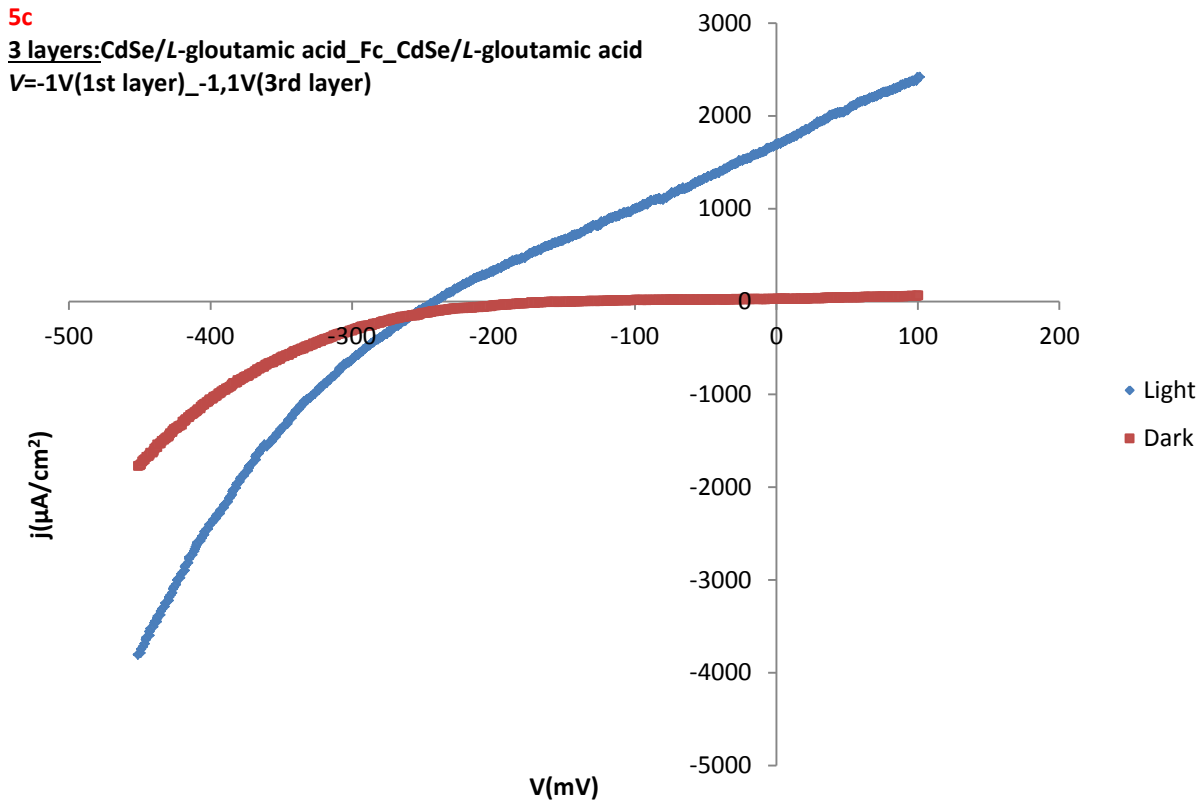
Η τιμή του ενεργειακού διάκενου είναι $1,61eV$ στα $769,09nm$.

3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/ Glutamic acid
V=-1V_-1,1V



Εικόνα 0.74: Φάσμα ανάκλασης δείγματος 5c

Καμπύλη πόλωσης υπό φωτισμό (PEC)



Εικόνα 0.75: Καμπύλη πόλωσης δείγματος 5c

Τα αποτελέσματα δείχνουν την ίδια συμπεριφορά όπως και για τα αποθέματα 5a και 5b, δηλαδή απόδοση αντίστοιχη με έναν απλό ανόργανο ημιαγωγό CdSe.

Πίνακας 0.32: Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι

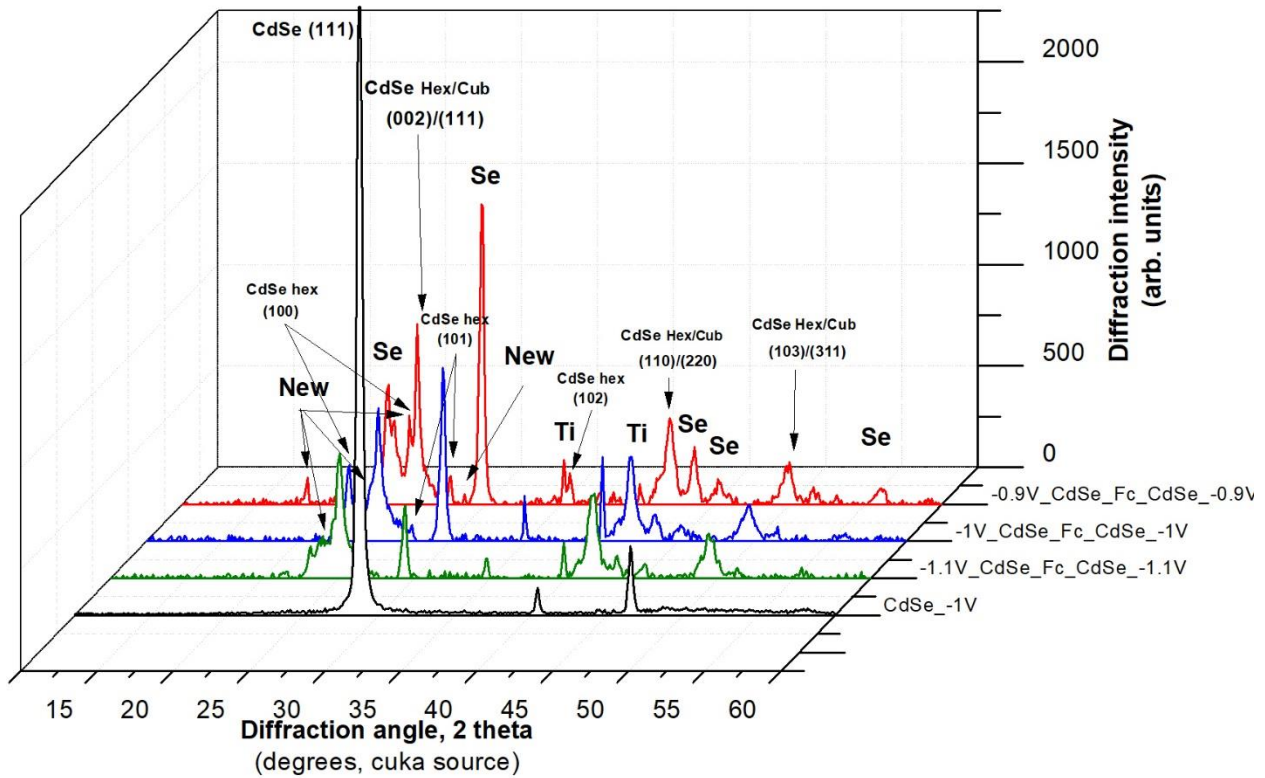
Δοκίμιο	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_m (mV)	I_m (μ A)	$P_m=I_m*V_m$	FF	η (%)
5c	-241,186	1909,960	-129,357	930,260	120335,643	0,261	0,106

5.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

5.5.1 XRD

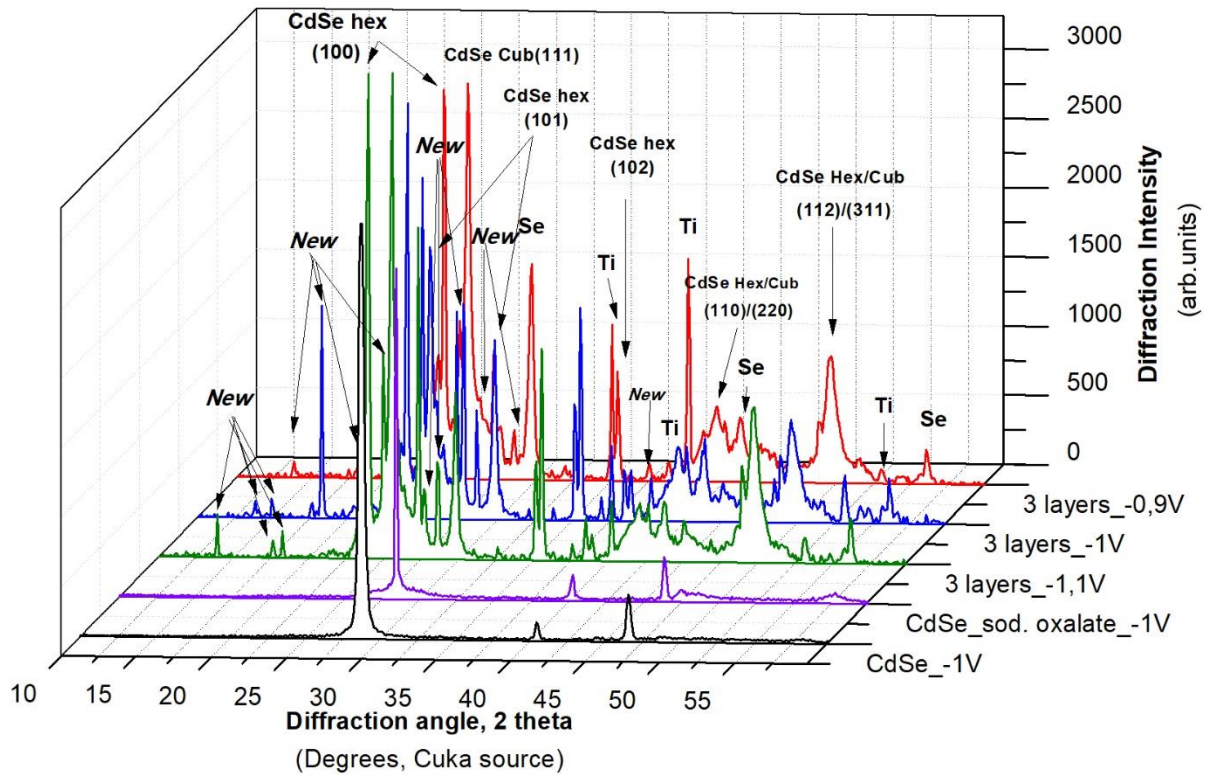
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκριτικά για κάθε σειρά τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Στα διαγράμματα των εικόνων 5.76 και 5.77, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές γραμμές του εξαγωνικού συστήματος του CdSe, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται και νέες γραμμές, που αποδίδονται στο σχηματισμό μιας νέας φάσης μεταξύ CdSe και Fc.

3 layers: CdSe/Sodium oxalate_Fc_CdSe/ Sodium oxalate



Εικόνα 5.76: Διαγράμματα XRD 2^η σειράς

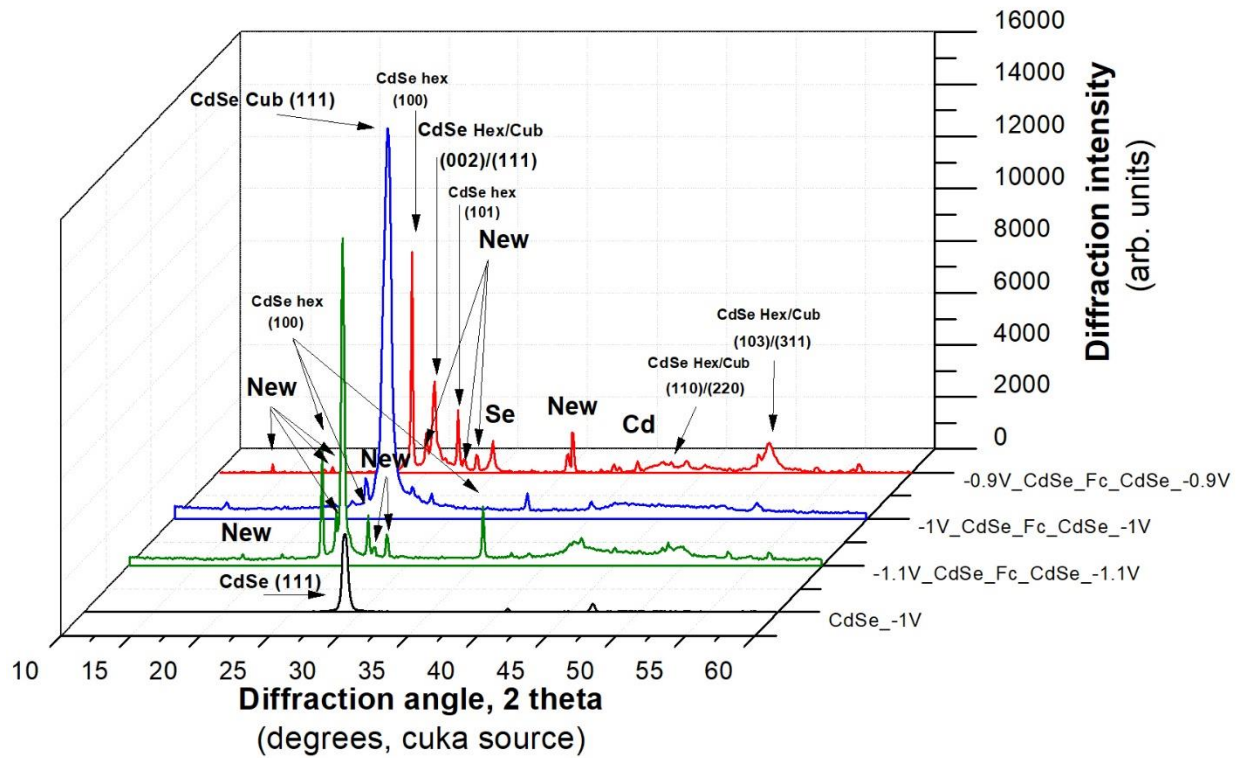
3 layers: CdSe/Sodium oxalate_Fc_CdSe/ Sodium oxalate



Εικόνα 5.77: Διαγράμματα XRD 3^{ης} σειράς

Στο διάγραμμα της εικόνας 5.78 της 4^{ης} σειράς, εμφανίζεται μια μικρή τάση κρυστάλλωσης των αποθεμάτων στο εξαγωνικό σύστημα, καθώς και κάποιες νέες γραμμές αντίστοιχες με αυτές των σειρών 2 και 3.

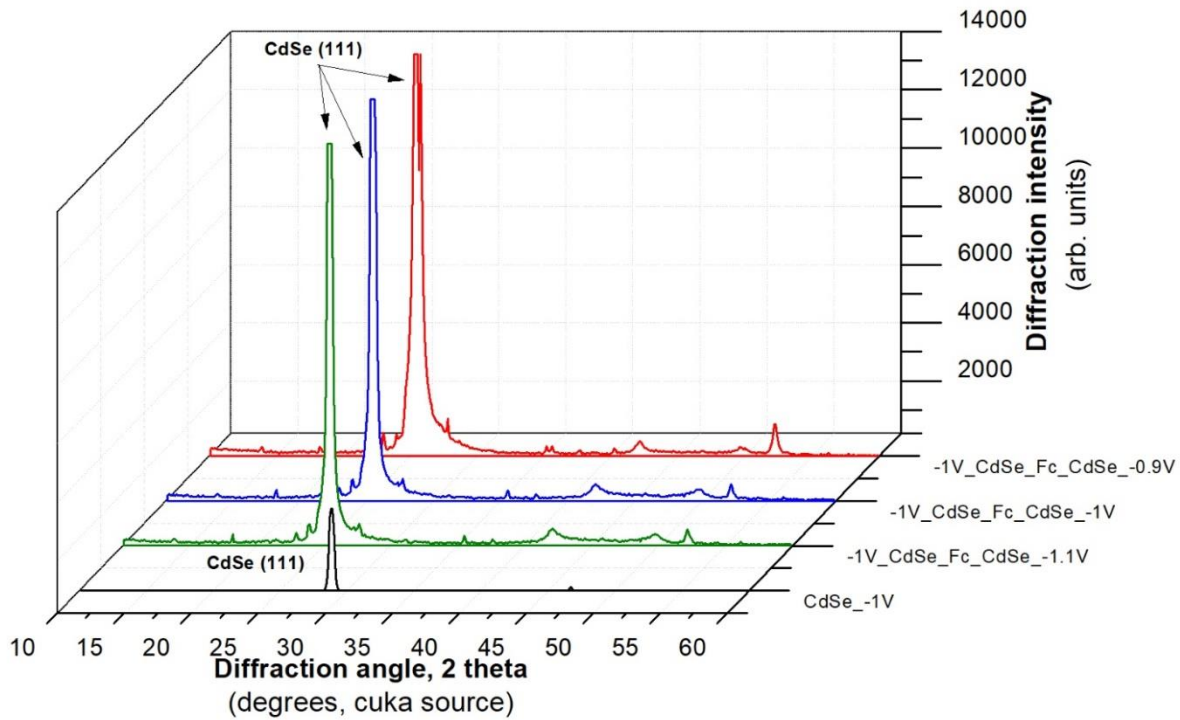
3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/Glutamic acid



Εικόνα 5.78: Διαγράμματα XRD 4^{ης} σειράς

Τέλος, στο διάγραμμα της εικόνας 5.79, παρατηρείται ότι η παρουσία του όξινου *L*-γλουταμινικού νατρίου, συμβάλλει στην ανάπτυξη κυβικών δομών CdSe.

3 layers: CdSe/Glutamic acid_Fc_CdSe/ Glutamic acid



Εικόνα 5.79: Διαγράμματα XRD 5^{ης} σειράς

Στον πίνακα που ακολουθεί υπολογίζονται οι γωνίες των νέων κορυφών που αντιστοιχούν στο σχηματισμό της νέας φάσης (χημικής ένωσης) μεταξύ CdSe και Fc για όλες τις σειρές δειγμάτων. Επιβεβαιώνεται ότι για κάθε δείγμα οι νέες γραμμές συμπίπτουν.

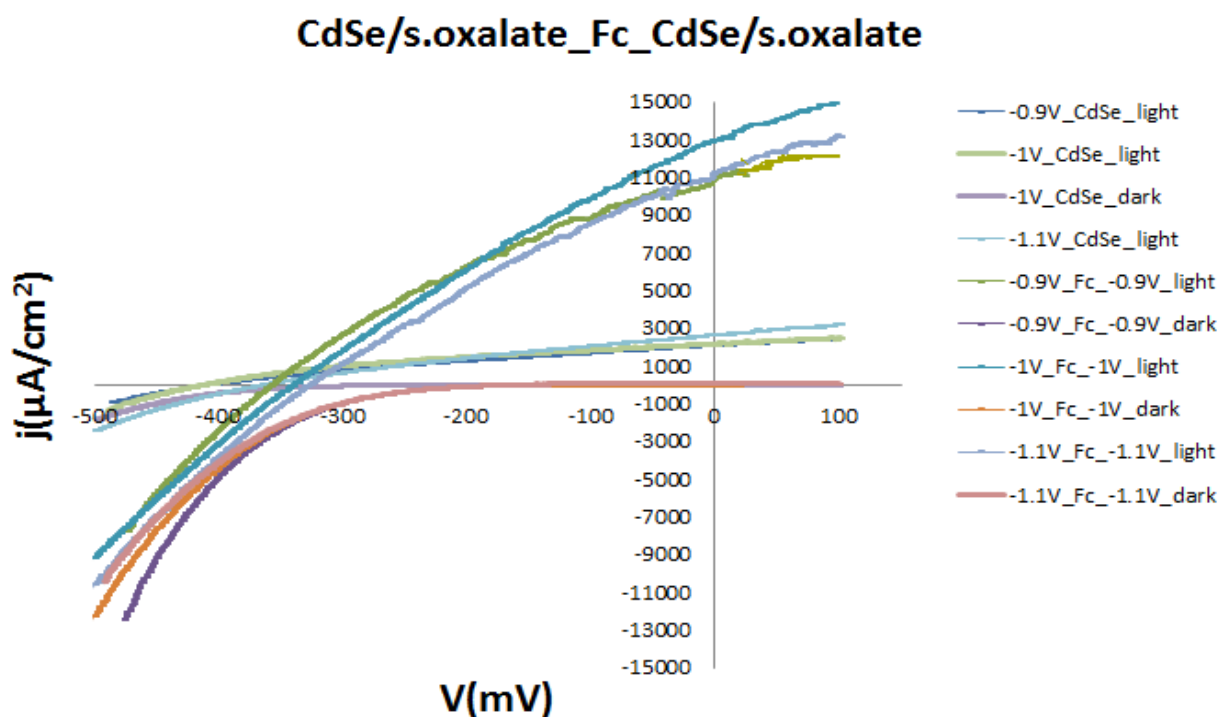
Πίνακας 5.33: Νέες γραμμές XRD [όπου d (nm), 2θ (deg), I (diffraction intensity %, arb. Units)]

2 ^η σειρά δειγμάτων (CdSe/S.Oxalate-Fc-CdSe/S.Oxalate)									3 ^η σειρά δειγμάτων (CdSe/S.Oxalate-Fc-CdSe/S.Oxalate)								
2a			2b			2c			3a			3b			3c		
d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.641	13.803	4.1	0.645	13.715	1.3	0.642	13.786	4.1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.494	17.956	1.9	0.593	14.928	3.2	0.503	17.633	1.5
0.487	18.21	7.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.487	18.214	32.2	0.486	18.229	2.3
0.356	24.986	27.2	0.355	25.047	22.70	0.370	24.022	29.0	0.358	24.849	39.3	0.356	24.967	61.8	0.356	25.053	13.9
0.322	27.646	9.2	-	-	-	-	-	-	0.326	27.347	13.4	0.321	27.775	36.0	0.322	27.638	5.1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.313	28.458	12.1	0.312	28.662	18.2	0.312	28.595	8.6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.239	37.637	12.5	-	-	-

4 ^η σειρά δειγμάτων (CdSe/NaGlu-Fc-CdSe/NaGlu)									5 ^η σειρά δειγμάτων (CdSe/NaGlu-Fc-CdSe/NaGlu)								
4a			4b			4c			5a			5b			5c		
d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I	d	2θ	I
0.642	13.786	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.503	17.626	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.486	18.237	2.3	-	-	-	0.486	18.237	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.355	25.058	13.5	-	-	-	0.355	25.048	8.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.321	27.733	5.9	-	-	-	0.214	27.737	2.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.311	28.645	8.0	-	-	-	0.311	28.640	6.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

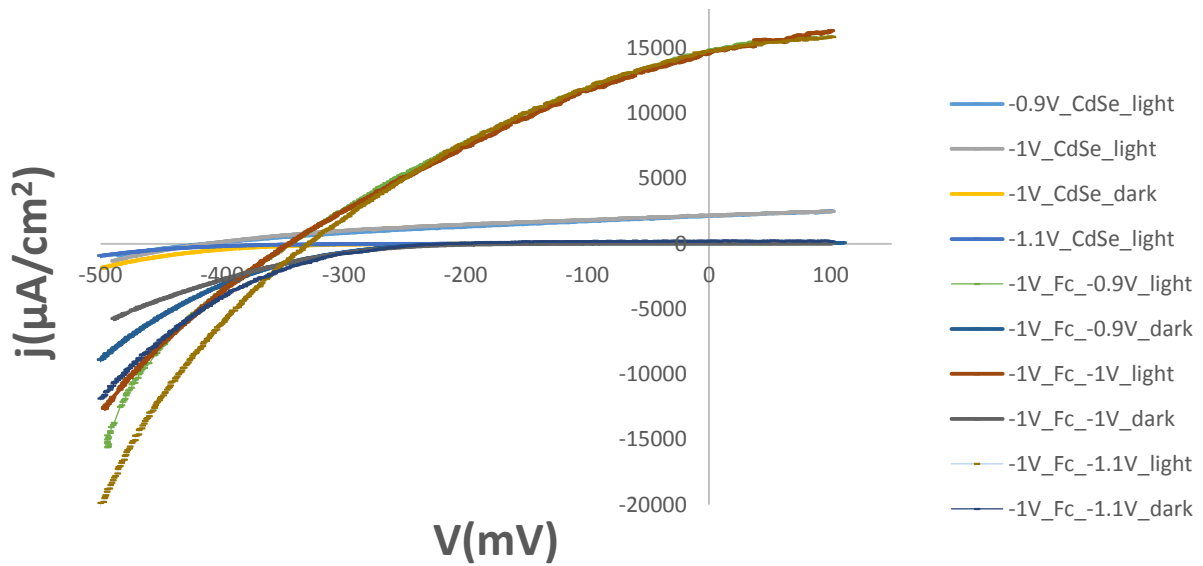
5.5.2 PEC

Στα διαγράμματα που ακολουθούν εμφανίζονται συγκριτικά οι καμπύλες πόλωσης για κάθε σειρά δειγμάτων σε σχέση με αυτές του απλού ανόργανου ημιαγωγού. Στα διαγράμματα της 2^{ης} και 3^{ης} σειράς (εικ. 5.80 και 5.81) παρατηρείται η έντονη αύξηση του φωτορεύματος συγκριτικά με τα ανόργανα δοκίμια. Αντίθετα, ιδιαίτερα στην περίπτωση της 5^{ης} σειράς (εικ. 5.83) παρατηρείται η διατήρηση των τιμών του φωτορεύματος σε τιμές αντίστοιχες με τα ανόργανα αποθέματα, γεγονός που αναμένεται λόγω των κυβικών δομών που εμφάνισαν στα διαγράμματα XRD. Ταυτόχρονα παρατηρείται η μετατόπιση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος σε θετικότερα δυναμικά.



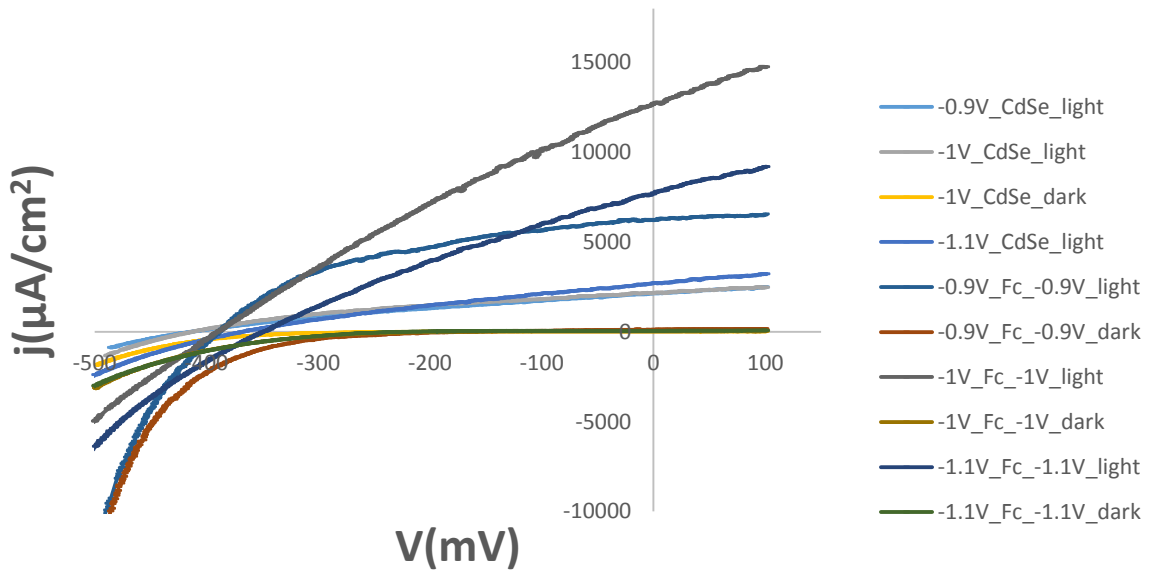
Εικόνα 0.76: Καμπύλες πόλωσης 2^{ης} σειράς δειγμάτων

CdSe/s.oxalate_Fc_CdSe/s.oxalate



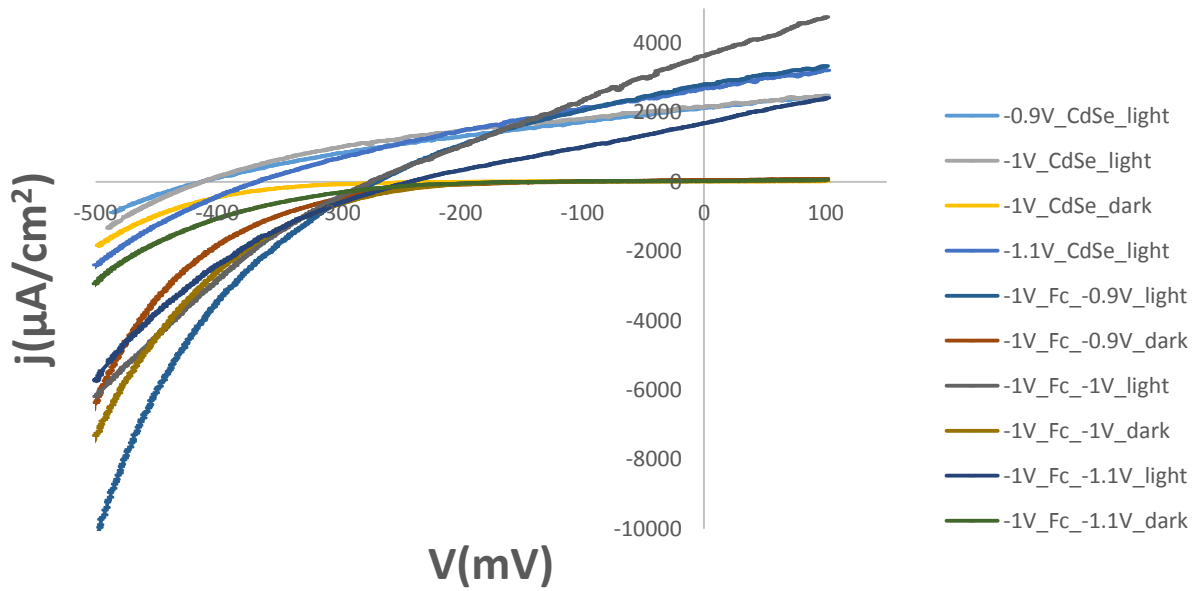
Εικόνα 0.77: Καμπύλες πόλωσης 3^{ης} σειράς δειγμάτων

CdSe/L-glutamic acid_Fc_CdSe/L-glutamic acid



Εικόνα 0.78: Καμπύλες πόλωσης 4^{ης} σειράς δειγμάτων

CdSe/L-glutamic acid_Fc_CdSe/L-glutamic acid



Εικόνα 0.83: Καμπύλες πόλωσης 5^{ης} σειράς δειγμάτων

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρώμενα όλες οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα.

Πίνακας 5.34: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων

Δείγμα	V (V) 1 st layer (m)	Οργανικό Πρόσθετο	Οργανικό 2 nd layer (m)	V(V) 3 rd layer (m)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (μA)	FF	η (%)	E _g (eV)		Δομή
1a	-0,9(45)	-	-	-	-412,470	2406,660	0,312	0,274	1,63		cub
1b	-1(30)	-	-	-	-412,319	2443,160	0,355	0,317	1,61		cub
1c	-1,1(30)	-	-	-	-367,276	3055,260	0,299	0,296	1,64		cub
2a	-0,9(45)	sodium oxalate	Fc	-0,9(15)	-358,078	12442,76	0,324	1,276	2	1,71	hex/cub
2b	-1(30)	sodium oxalate	Fc	-1(15)	-340,307	14669,560	0,291	1,284	2,04	1,7	hex/cub
2c	-1,1(30)	sodium oxalate	Fc	-1,1(15)	-327,902	12772,360	0,294	1,088	2,02	1,7	hex/cub
3a	-1(45)	sodium oxalate	Fc	-0,9(15)	-343,837	16697,460	0,312	1,582	2	1,7	hex/cub
3b	-1(30)	sodium oxalate	Fc	-1(15)	-344,291	16532,740	0,302	1,519	1,98	1,71	hex/cub
3c	-1(30)	sodium oxalate	Fc	-1.1(15)	-328,517	16654,600	0,326	1,579	1,97	1,71	hex/cub
4a	-0,9(45)	L-glut.acid	Fc	-0,9(15)	-388,567	7037,88	0,441	1,065	1,84	1,64	hex/cub
4b	-1(30)	L-glut.acid	Fc	-1(15)	-389,636	14373,360	0,290	1,435	1,8	1,64	hex/cub
4c	-1,1(30)	L-glut.acid	Fc	-1,1(15)	-349,344	8678,660	0,296	0,794	1,81	1,64	hex/cub
5a	-1(45)	L-glut.acid	Fc	-0,9(15)	-268,922	3176,860	0,331	0,250	1,66		cub
5b	-1(30)	L-glut.acid	Fc	-1(15)	-273,208	4100,360	0,261	0,259	1,59		cub
5c	-1(30)	L-glut.acid	Fc	-1,1(15)	-241,186	1909,960	0,261	0,106	1,61		cub

5.5.3 Γενικά Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη νέων υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγωγίμων συστημάτων τριών στρωμάτων με βάση το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), παρουσία εμπορικά διαθέσιμων οργανικών πρόσθετων.

Συγκεκριμένα, η δημιουργία των υβριδικών προϊόντων επιτεύχθηκε με την απόθεση ενός λεπτού στρώματος της οργανομεταλλικής ένωσης φεροκενίου (Fc) πάνω σε ένα λεπτό υμένιο CdSe (τεχνική spin coating) και ακολούθησε η εφαρμογή ενός δεύτερου εξωτερικού υμενίου CdSe πάνω στο οργανικό, ώστε να δοθεί μια δομή τύπου «σάντουιτς» (CdSe-Fc-CdSe). Τα λεπτά υμένια CdSe παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσία είτε πρόσθετου οξαλικού νατρίου (disodium oxalate, Σειρές 2 και 3) είτε παρουσία όξινου *L*-γλουταμινικού νατρίου (monosodium *L*-glutamate, Σειρές 4 και 5). Επιπλέον, παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν αποθέματα ανόργανου CdSe (Σειρά 1), που αποτέλεσαν το σύστημα αναφοράς.

Για την παρασκευή ανόργανων μονοστρωματικών υμενίων CdSe πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροαποθέσεις συνεχούς ρεύματος (DC) σε δυναμικά -0.9 V, -1V, -1,1V (Σειρά 1). Όλα τα υμένια, όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), είναι λεπτόκοκκα με κόκκους σφαιρικού σχήματος. Η παρασκευή του CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση γενικά οδηγεί σε αποθέματα με μια καλά αναπτυγμένη κυβική δομή, με ισχυρό (111) προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις της περίθλασης ακτίνων X (XRD) για όλα τα δείγματα της σειράς. Το ενεργειακό διάκενο των ανόργανων αποθεμάτων είναι ίσο με 1,61-1,64 eV, ενώ δεν εμφανίζουν μεταξύ τους ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις στην φωτοηλεκτροχημική τους απόκριση (μετρήσεις PEC).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι σειρές δοκιμών τριών στρωμάτων με οργανικό πρόσθετο το οξαλικό νάτριο και ενδιάμεσο στρώμα το φεροκενίου, που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων (Σειρές 2 και 3). Τα αυξημένα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου που εμφανίζονται στην ανάλυση EDX, οφείλονται τόσο στο οξαλικό άλας που προστέθηκε στο λουτρό ηλεκτροαπόθεσης όσο και στο ενδιάμεσο στρώμα Fc. Από τα διαγράμματα XRD φαίνεται πως όλα τα δείγματα των τριών στρωμάτων παρουσιάζουν μια καθαρή εξαγωνική δομή βουρτσίτη του εξωτερικού στρώματος CdSe με κύρια την (100) κορυφή, που αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη κρυσταλλική

δομή. Οι λιγότερο έντονες κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν σε κυβική ή μικτή κυβική/εξαγωνική δομή, προφανώς προέρχονται από το εσωτερικό στρώμα CdSe. Οι 'νέες' κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα δηλώνουν τη δημιουργία μιας νέας φάσης μεταξύ του CdSe και του Fc (CdSe · Fc) που σχηματίζεται κατά την ηλεκτροαπόθεση του εξωτερικού στρώματος, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση ενός δεύτερου ενεργειακού διάκενου κοντά στα 2 eV, διαφορετικό από εκείνο του καθαρού φεροκενίου (2,45 eV).

Ο συνδυασμός του οργανικού πρόσθετου, των κρυστάλλων εξαγωνικής δομής και της δημιουργίας της νέας φάσης ενίσχυσε την φωτοηλεκτροχημική απόδοση των αποθεμάτων, καθώς είναι η πενταπλάσια από την αντίστοιχη των ανόργανων ημιαγωγών. Ειδικά στην περίπτωση της 3^{ης} σειράς, όπου το εσωτερικό στρώμα CdSe αποτίθεται στο ενδιάμεσο δυναμικό -1V, και όχι στις ακραίες τιμές του πλατώ συναπόθεσης του Cd και του Se (δηλ. -0,9 και -1,1 V), παρατηρούνται οι μεγαλύτερες φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις, καθώς επίσης και οι μεγαλύτερης έντασης κορυφές της νέας φάσης και της εξαγωνικής δομής του CdSe, πιθανόν λόγω της σταθερότητας του πρώτου στρώματος.

Για τις πειραματικές Σειρές 4 και 5 χρησιμοποιήθηκε ως οργανικό πρόσθετο το όξινο L-γλουταμινικό νάτριο και παρασκευάστηκαν συστήματα τριών στρωμάτων, με ενδιάμεσο στρώμα το φεροκένιο. Τα δοκίμια της 4^{ης} σειράς (κυρίως τα 4a και 4c που αντιστοιχούν στις ακραίες τιμές δυναμικού, -0,9 και -1,1V αντίστοιχα) εμφανίζουν τάση κρυστάλλωσης στο εξαγωνικό σύστημα και νέες γραμμές στο διάγραμμα XRD, αν και οι εντάσεις των κορυφών τους είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τα δοκίμια των σειρών 2 και 3. Από τις μετρήσεις των ενεργειακών διάκενων παρατηρείται η εμφάνιση ενός δεύτερου, λιγότερο ευδιάκριτου, ενεργειακού διάκενου – δείγμα της νέας φάσης- μετατοπισμένου όμως, σε σχέση με αυτό που προέκυψε στις σειρές 2 και 3 (περίπου 1,8 eV). Η διαφορά της τιμής του δεύτερου ενεργειακού διάκενου πιθανόν να οφείλεται στη χρήση διαφορετικού πρόσθετου (γλουταμινικό νάτριο), που φαίνεται να επηρεάζει τις ιδιότητες της νέας φάσης.

Στις μικρογραφίες SEM των δοκιμίων της 5^{ης} Σειράς, παρατηρείται ότι δεν έχει επιτευχθεί ο σχηματισμός ενός ενιαίου τρίτου εξωτερικού στρώματος, καθώς παρατηρούνται στην επιφάνειά του πολύ αραιά συμπλέγματα κόκκων. Επιπρόσθετα, στο διάγραμμα XRD εμφανίζεται μόνο μια κύρια κορυφή με [111] προτιμώμενο προσανατολισμό, χαρακτηριστική της ανάπτυξης της κυβικής δομής του CdSe. Δεν παρατηρείται η εμφάνιση νέων γραμμών που να αντιστοιχούν σε

κάποια νέα φάση, όπως συνέβη στις περιπτώσεις των αποθεμάτων της 2^{ης} και 3^{ης} σειράς. Όπως αναμένεται τα δείγματα εμφανίζουν ένα ενεργειακό διάκενο που αντιστοιχεί στο καθαρό CdSe (1,61-1,66 eV) και οι φωτοηλεκτροχημικές αποδόσεις που μετρούνται είναι αντίστοιχες με αυτές του συστήματος αναφοράς (ανόργανο CdSe). Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την ανάλυση SEM-EDAX, φαίνεται ότι δεν επιτεύχθηκε ο σχηματισμός συμπαγούς τρίτου εξωτερικού στρώματος, το οποίο κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και όχι στο εξαγωνικό, ενώ η μεγάλης έντασης κύρια κυβική κορυφή οφείλεται και στο εσωτερικό στρώμα CdSe.

Συμπερασματικά, επιβεβαιώνεται ότι η επιλογή του οργανικού πρόσθετου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τις ιδιότητες του τελικού υβριδικού συστήματος. Όπως έχει μελετηθεί σε προηγούμενες ερευνητικές εργασίες, η παρουσία του οξαλικού νατρίου οδηγεί στην ελάττωση της έντασης της κύριας κορυφής κατά τον άξονα [111] του κυβικού συστήματος και συνοδεύεται με την εμφάνιση της [100] κύριας κορυφής του εξαγωνικού, εμφανίζοντας έτσι μια μικτή κυβική-εξαγωνική δομή [2], σε αντίθεση με το όξινο *L*-γλουταμινικό νάτριο που οδηγεί σε κυβικά αποθέματα [41]. Η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe, ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης δεν είναι η αναμενόμενη, παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων του υλικού, θέτοντας έτσι σε αμφισβήτηση τη σχέση κρυσταλλικότητας και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης. Αυτές οι βελτιωμένες ιδιότητες μπορούν να αποδοθούν στο μικρότερο μέγεθος των οξαλικών ειδών, τα οποία είναι σε θέση να δημιουργούν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες όταν ενσωματώνονται στο πλέγμα του CdSe.

Συνοψίζοντας, τα νέα υβριδικά ημιαγωγά συστήματα τύπου «σάντουιτς» παρουσιάζουν μια εξαιρετικά βελτιωμένη φωτοαπόκριση που αποδίδεται στη συνεργική δράση τριών παραγόντων: στην καθαρή εξαγωνική δομή του εξωτερικού ανόργανου στρώματος που δέχεται τα φωτόνια, στην ενσωμάτωση του πρόσθετου στο πλέγμα CdSe διευκολύνοντας την ανάπτυξη κρυσταλλικών ατελειών και στο σχηματισμό της νέας ημιαγωγικής ένωσης (CdSe · Fc), επιτρέποντας την καλύτερη φωτομετατροπή των φωτονίων.

5.5.4 Προοπτική έρευνας

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και τα συμπεράσματα στα οποία οδήγησαν, τα οποία ήδη έχουν δημοσιευτεί [43], μπορούν να αξιοποιηθούν στην επέκταση της έρευνας των υβριδικών ημιαγωγών.

Ως συνέχεια τη συγκεκριμένης έρευνας, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, διατηρώντας τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτροπόθεσης και τις πειραματικές συνθήκες, διαφορετικές οργανικές ουσίες και πρόσθετα είτε για απλά είτε για πολλαπλά στρώματα με βάση το CdSe, το CdTe καθώς και το τριμερές σύστημα $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$. 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.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Shackelford F. James «*Introduction to Materials Science for Engineers*», Prentice Hall, 2014, Chapter 19
- [2] Πρόκοπος-Χουλιάρας Φ. «*Σύνθεση και χαρακτηρισμός ημιαγωγικών υβριδικών συστημάτων με βάση χαλκογενή του Cd, παρουσία οργανικών ενώσεων*», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2018
- [3] William Callister «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*», Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα, 2004
- [4] Βαρώτσος Π. «*Φυσική Στερεάς Κατάστασης*», Εκδόσεις Σαββάλας, Αθήνα, 1995
- [5] Kuphaldt R. Tony «*Lessons in electric circuits, Volume III-Semiconductors*», Fifth edition March 2009, σελ. 35-38, 47-57, 55-58, 238-255, 268-295
- [6] Eisberg Robert and Resnick Robert «*Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*», John Wiley & Sons, USA 1985, σελ. 56, 150-155, 240-242, 445-450.
- [7] 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
- [8] Γαλλίας Ν. «*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
- [9] Μπαλτζής Δ. «*Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων*», Μεταπτυχιακή εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, 2014
- [10] Μπουρουσιάν Μ. «*Χημεία Στερεάς Κατάστασης*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2005
- [11] Rockett Angus «*The Materials Science of Semiconductors*», Springer Science and Business Media, New York 2008, σελ. 40-44, 75-81
- [12] Ibach Harald, Luth Hans, Επιμέλεια - μετάφραση: Βεσ Σωτήριος, Μετάφραση: Παλούρα Ελένη, Αναγνωστόπουλος Αντώνης, Πολάτογλου Χαρίτων «*Φυσική Στερεάς Κατάστασης*», Εκδόσεις Ζήτη, 2013
- [13] Kasap S. O. «*Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων*», 2nd Εκδ. Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2004
- [14] C. Kittel «*Εισαγωγή στην Φυσική Στερεάς Κατάστασης*», Εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα, 1979

- [15] Καγκαράκης Κ. «*Ημιαγωγοί*», ΕΜΠ, Αθήνα, 1985
- [16] 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, σελ. 83-112
- [17] Γκίβαλου Λ., Κοντός Α., Στεργιόπουλος Θ., Καραγιάννη Χ-Σ και Φαλάρας Π.: «*Φωτοηλεκτρόδια με βάση συστήματα κβαντικών τελειών θειούχου καδμίου και σεληνιούχου καδμίου*», 2013
- [18] Καγκαράκης Κ. «*Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία*», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1987
- [19] Μπουρουσιάν Μ., «*Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών του Καδμίου-Σεληνίου-Τελλουρίου*», ΕΜΠ, 1998
- [20] Σπυρέλλης Σ. Ν. «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997, σελ. 20-24
- [21] Atkins, P. W. «*Φυσικοχημεία*» Τόμος 1, ed. Π.Ε. Κρήτης. Vol. 1, 2002
- [22] Κανιάρης Β., «*Ανάπτυξη Υβριδικών Ημιαγωγών λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου – Παράγωγων Φουλερενίου*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [23] Odom S.A. et al. «*Autonomic restoration of electrical conductivity using polymer-stabilized carbon nanotube and graphene microcapsules*». Applied Physics Letters, 2012 **101**(4): p. 043106.
- [24] EuroGeoSurveys, FOREGS, GTK: «*Geochemical Atlas of Europe, Part 1 and Part 2*», Electronic Version, σελ. 102-110, 363-365
- [25] Fergusson J.E. «*The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*», Pergamon Press, Oxford, U.K., 1990, σελ. 614
- [26] Brookins D.G.: «*Eh-pH Diagrams for Geochemistry*», Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1988, σελ. 176
- [27] Perone D. «*The Chemistry of Selenium*», 2015, Chapter 1, σελ 1-16
- [28] Jarkov A. et al. «*Photo-assisted electrodeposition of polypyrrole back contact to CdS/CdTe solar cell structures*», Thin Solid Films, 2013. **535**: p. 198-201
- [29] Vassiltsova O.V. et al., «*Surface-functionalized CdSe quantum dots for the detection of hydrocarbons*». Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **123**(1): p. 522-529
- [30] Pop L.-C. et al. «*One-step electrodeposition of CdSe on nanoparticulate titania films and their use as sensitized photoanodes for photoelectrochemical hydrogen production*». Catalysis Today, 2014
- [31] Orton John «*The story of semiconductors*», Oxford University Press, New York 2004, σελ. 5-7, 12-15

- [32] Kokate A.V., Suryavanshi U.B., Bhosale C.H., «*Structural, compositional, and optical properties of electrochemically deposited stoichiometric CdSe thin films from non-aqueous bath*». Solar Energy, 2006 **80**(2): p. 156-160
- [33] Hankare P.P. et al. «*Synthesis of Cadmium Selenide thin films at low-temperature by simple Chemical route and their Characterization*». Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006 **67**(12): p. 2506-2511
- [34] Mitzithra C. et al., «*CdSe semiconducting layers produced by pulse electrolysis*», Semiconductors, 2012. **46**(5): p. 615-618.
- [35] Shen C.M., Zhang X.G., Li H.L. «*Influence of different deposition potentials on morphology and structure of CdSe films*». Applied Surface Science 2005 **240**(1-4): p. 34-41.
- [36] Singh K., Srivastava M.L., Mishra S.S.D. «*Electrochemical deposition and photoelectrochemical characterization of colloidal HgS containing CdSe composites*». Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(7-8): p. 923-932
- [37] Yu, L. et al. «*Synthesis of hierarchical TiO₂ flower-rod and application in CdSe/CdS co-sensitized solar cell*». Journal of Power Sources, 2014. **270**: p. 42-52
- [38] Λύρος Τ. «*Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγώγιμων υμενίων με βάση τριμερή συστήματα της μορφής ZnxCdx-1Se*», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2017
- [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, 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
- [41] 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
- [42] 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

- [43] 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.