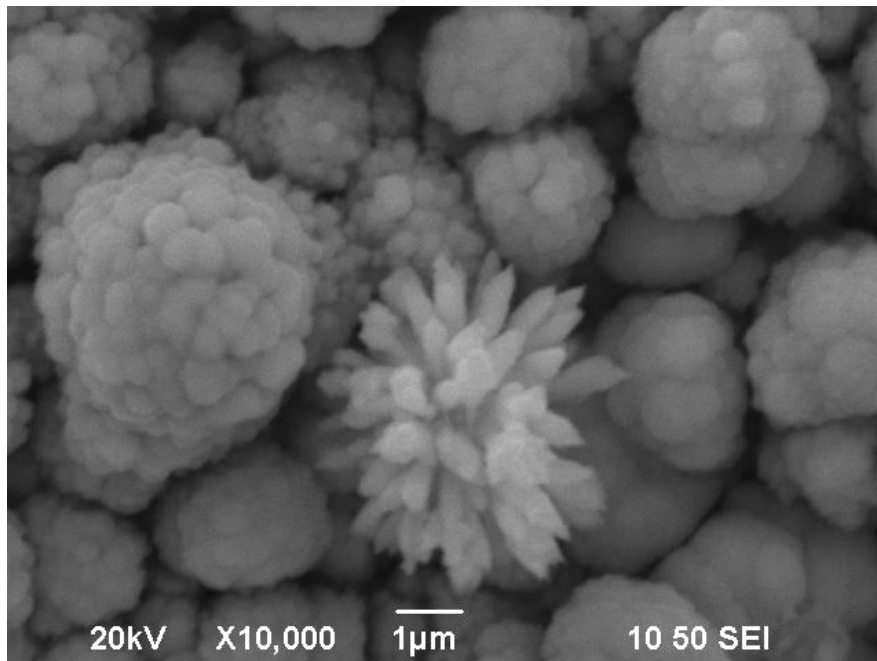




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**

## **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΝΕΦΕΛΗ ΜΟΤΣΗ**

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης των Υλικών Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ**

Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ 2019**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**

# **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΓΕΝΩΝ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΝΕΦΕΛΗ ΜΟΤΣΗ**

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης των Υλικών Πανεπιστημίου Πατρών

## **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

Κ. ΔΕΡΒΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ 2019**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική μεταπτυχιακή εργασία διεξήχθη στα Εργαστήρια Οργανικής και Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, και εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη της κας Κωνσταντίνας Κόλλια, Καθηγήτριας ΕΜΠ, την οποία ευχαριστώ θερμά για για τη στήριξή της και την ιδέα της να μελέτησουμε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα και τους Καθηγητές ΕΜΠ κ.κ. Χρήστο Αργυρούση και Κωνσταντίνο Δέρβο για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της μεταπτυχιακής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στην κ. Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη, Υποψήφια Διδάκτορα στη Σχολή, για την επιμονή, την υπομονή και την πολύτιμη βοήθειά της, αλλά και για τις επικοινωνητικές της παρεμβάσεις σε κάθε στάδιο εκπόνησης της παρούσης εργασίας.

Η ερευνητική αυτή εργασία ολοκληρώθηκε και με τη βοήθεια του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας του Τομέα Θαλασσίων Κατασκευών της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ και κυρίως του αείμνηστου Καθηγητή ΕΜΠ Δημήτρη Παντελή, Διευθυντή του Εργαστηρίου ο οποίος μας διέθεσε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την πραγματοποίηση μεγάλου μέρους των μετρήσεων που αφορούν στην απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμίων. Στη προσπάθεια αυτή ήταν ιδιαίτερα σημαντική η συμβολή της κ. Χαράς Σαράφογλου, ΕΔΙΠ στο Εργαστήριο αυτό και υπεύθυνης της διάταξης.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στους κ.κ. Νίκο Παναγιώτου και Πέτρο Σχοινά, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για τη βοήθειά τους στο χαρακτηρισμό των δοκιμίων με τις τεχνικές XRD και SEM, αντίστοιχα.

Τέλος, εκφράζω τη βαθύτατη αγάπη και εκτίμησή μου στην οικογένειά μου και τους φίλους μου για την ενθάρρυνση και τη στήριξή τους με κάθε δυνατό μέσο κατά τη διεκπεραίωση της εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχο της εργασίας αποτελεί η σταδιακή υποκατάσταση των στοιχείων αυξημένης τοξικότητας (Cd, Se) με εναλλακτικά στοιχεία (Zn, Te) φιλικότερα στον άνθρωπο και το περιβάλλον, καθώς και η συστηματική μελέτη της μεταβολής ιδιοτήτων του συστήματος  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , όπως το ενεργειακό διάκενο, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση κ.ά. σε σχέση με την περιεκτικότητά του σε τελλούριο. Η ηλεκτροαπόθεση του συγκεκριμένου ημιαγωγικού συστήματος δεν έχει μελετηθεί στο παρελθόν και τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι ελάχιστα έως μηδενικά, οπότε η μελέτη του αποτελεί ένα ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο για ενδεχόμενες εφαρμογές, όπως στις μικροηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, τα φωτοβολταϊκά, κ.ά.

Αναλυτικότερα, η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  πραγματοποιείται ηλεκτρολυτικά σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου. Κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 0.2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$  και συγκεντρώσεις  $TeO_2$  που κυμάνθηκαν από 0.1mM έως 0.6mM. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2.2 και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

Για να βρεθεί το κατάλληλο δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η απόθεση του τετραμερούς συστήματος, ελήφθησαν καμπύλες πόλωσης για κάθε μία συγκέντρωση του τελλουρίου. Με αυτόν τον τρόπο επιλέχθηκαν τα δυναμικά -1.1V και -1.2V για κάθε συγκέντρωση Te.

Έπειτα, εισήχθησαν χαμηλού κόστους και εμπορικά διαθέσιμες οργανικές ενώσεις (κιτρικό οξύ και οξαλικό νάτριο) εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού και εξετάστηκε η επίδρασή τους στις ιδιότητες και την ημιαγωγική συμπεριφορά των τελικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, η προσθήκη οξαλικού άλατος οδήγησε στην αύξηση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των αποθεμάτων.

Τέλος, τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (UV-Vis/NIR), της περίθλασης ακτίνων X (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDAX) και μελετήθηκε η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά για τον υπολογισμό της φωτοβολταϊκής τους απόδοσης με τη βοήθεια ηλεκτροχημικού κελιού (PEC).



## **ABSTRACT**

The present master thesis was conducted at the Laboratories of General and Organic Chemistry of the School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens. The scope of this thesis was the development and the characterization of quaternary semiconductor thin films  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , *via* the electrochemical bath deposition technique, in order to substitute the elements of increased toxicity that constitute it (Cd, Se), with alternatives (Zn, Te) belonging to the same group of the Periodic Table, but less toxic to both humans and environment.

More specifically, the development of thin films of  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  was carried out *via* electrodeposition on titanium substrate. Each electrolytic bath used contained 0.2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$  and concentrations of  $TeO_2$  were ranged from 0.1mM to 0.6mM. The *pH* was kept constant at 2.2 and the temperature at 85 °C throughout the whole experimental procedure for all samples.

Polarization curves were obtained for each concentration of tellurium in order to find the appropriate potential at which the deposition of the quaternary system takes place. In this way, the potentials of -1.1V and -1.2V were selected for each Te concentration.

Subsequently, some selected commercially available and low cost organic additives (citric acids and sodium oxalate) were added to the electrolytic bath in order to study the effect of the additives on the thin films properties and semiconductive behaviour.

Finally, all the specimens were characterized and studied using Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis/NIR), X-Ray Diffraction analysis (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray analysis (EDAX) and the efficiency of solar energy conversion was studied using a PhotoElectrochemical Cell (PEC).

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Λεπτά ημιαγώγιμα υμένα.....	1
1.3 Ηλεκτρική συμπεριφορά των ημιαγωγών.....	1
1.4 Θεωρία ατομικών και μοριακών τροχιακών.....	2
1.5 Θεωρία ενεργειακών ζωνών.....	3
1.6 Ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας.....	4
1.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταβολή του ενεργειακού διακένου.....	8
1.8 Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα.....	9
1.9 Ενδογενείς και εξωγενείς ημιαγωγοί.....	13
1.9.1 Νόθευση τύπου- $n$ .....	14
1.9.2 Νόθευση τύπου- $p$ .....	15
1.10 Ειδική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς προσμίξεων.....	16
1.11 Επαφή $p-n$ .....	17
1.11.1 Ανοιχτό κύκλωμα.....	18
1.11.2 Ορθή πόλωση.....	19
1.11.3 Ανάστροφη πόλωση.....	20
1.12 Δίοδος Schottky.....	21
1.13 Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη.....	22
1.14 Υβριδικοί ημιαγωγοί.....	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....</b>	<b>26</b>
2.1 Γενικά.....	26
2.2 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	26
2.3 Απορρόφηση ακτινοβολίας σε φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	27
2.4 Φωτόρευμα.....	29
2.5 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	30
2.6 Αξιολόγηση των ημιαγωγών για χρήση σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές.....	32
2.7 Φωτοηλεκτροχημικά και φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	33
2.8 Κυκλική βολταμετρία σάρωσης (CV).....	34
2.8.1 Αρχή της κυκλοβολταμετρικής μεθόδου.....	35
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ.....</b>	<b>38</b>
3.1 Γενικά.....	38
3.2 Ηλεκτροχημική συναπόθεση.....	40

3.3. Ηλεκτροχημική παρασκευή ημιαγωγών .....	42
3.4 $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ .....	42
3.5 Οργανικά πρόσθετα .....	43
3.5.1. Κιτρικό οξύ.....	44
3.5.2 Οξαλικό νάτριο .....	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....</b>	<b>46</b>
4.1 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy).....	46
4.1.1 Αρχή λειτουργίας διάταξης .....	47
4.2 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD).....	50
4.2.1 Περίθλαση ακτίνων X.....	50
4.2.2 Αρχή λειτουργίας διάταξης .....	51
4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	52
4.4 Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης (PEC).....	55
<b>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>56</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>	<b>56</b>
5.1 Εισαγωγή.....	56
5.2 Προετοιμασία δοκιμίων .....	56
5.3 Πειραματική διάταξη.....	57
5.3.1 Ηλεκτρολυτική κυψελίδα .....	58
5.3.2. Ηλεκτρόδια .....	58
5.3.3 Ποτενσιοστάτης .....	59
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ.....</b>	<b>60</b>
<b><math>Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}</math> .....</b>	<b>60</b>
6.1 Εισαγωγή.....	60
6.2 Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-καθοδικού δυναμικού .....	61
6.3 Ανόργανη Ηλεκτροαπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ .....	64
6.3.1 Δείγμα 1 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.1mM_-1.1V .....	64
6.3.2 Δείγμα 2 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.1mM_-1.2V .....	69
6.3.3 Δείγμα 3 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.2mM_-1.1V .....	72
6.3.4 Δείγμα 4 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.2mM_-1.2V .....	75
6.3.5 Δείγμα 5 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.1V.....	78
6.3.6 Δείγμα 6 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.2V .....	81
6.3.7 Δείγμα 7 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.6mM_-1.1V.....	84
6.3.8 Δείγμα 8 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.6mM_-1.2V .....	87
6.4 Ηλεκτροαπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ παρουσία κιτρικού οξέος .....	91
6.4.1 Δείγμα 1 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.1mM_-1.1V [Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	91

6.4.2 Δείγμα 2 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.1mM_-1.2V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	95
6.4.3 Δείγμα 3 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.2mM_-1.1V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	98
6.4.4 Δείγμα 4 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.2mM_-1.2V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	101
6.4.5 Δείγμα 5 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.1V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	104
6.4.6 Δείγμα 6 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.2V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	107
6.4.7 Δείγμα 7 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.6mM_-1.1V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M.....	110
6.4.8 Δείγμα 8 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.6mM_-1.2V_[Na <sub>3</sub> Cit]=0.25M,_[H <sub>3</sub> _Cit]=0.25M .....	113
<b>6.5 Ηλεκτροαπόθεση <math>Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}</math> [TeO<sub>2</sub>]=0.4mM.....</b>	<b>118</b>
6.5.1 Δείγμα 1 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.00V .....	118
6.5.2 Δείγμα 2 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.05V .....	122
6.5.3 Δείγμα 3 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.10V .....	125
6.5.4 Δείγμα 4 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.15V .....	128
6.5.5 Δείγμα 5 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.20V .....	131
6.5.6 Δείγμα 6 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.25V .....	134
6.5.7 Δείγμα 7 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.30V .....	137
<b>6.6 Ηλεκτροαπόθεση <math>Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}</math> [TeO<sub>2</sub>] παρουσία οξαλικού άλατος.....</b>	<b>141</b>
6.6.1 Δείγμα 1 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.0V_[C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM.....	141
6.6.2 Δείγμα 2 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.05V_[C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM .....	145
6.6.3 Δείγμα 3 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.10V_[C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM .....	148
6.6.4 Δείγμα 4 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.15V_[C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM .....	151
6.6.5 Δείγμα 5 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.2V [C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM .....	154
6.6.6 Δείγμα 6 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.25V_[C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM .....	157
6.6.7 Δείγμα 7 <sup>ο</sup> : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO <sub>2</sub> ]=0.4mM_-1.3V_[C <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]=2mM.....	160
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>164</b>
7.1 Συμπεράσματα.....	170
7.2 Μελλοντική έρευνα .....	171
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>172</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>177</b>

# I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

### 1.1 Εισαγωγή

Οι ημιαγωγοί αποτελούν μία βασική κατηγορία των υλικών, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος εφαρμογών της καθημερινότητας του ανθρώπου στη σύγχρονη κοινωνία, εξαιτίας της αποδοτικότητας ισχύος τους, την αξιοπιστία τους και το χαμηλό τους κόστος. Παραδείγματος χάριν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρονικές συσκευές, οπτικούς αισθητήρες, οπτοηλεκτρονικές συσκευές, λέιζερ, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, διόδους, τρανζίστορ και ενσωματωμένα κυκλώματα<sup>[1-3]</sup>. Γι' αυτό το λόγο, η επιστήμη των υλικών έχει δώσει μεγάλη βαρύτητα στο σχεδιασμό των υλικών αυτών, όπως επίσης και στη μελέτη της ανάπτυξής τους, με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς τους.

### 1.2 Λεπτά ημιαγώγιμα υμένια

Η ανάγκη για προηγμένα υλικά με νέες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας λεπτών υμενίων. Ως **λεπτό υμένιο** ορίζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός συμπαγούς υλικού όταν η μια διάστασή του (το πάχος του) είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Οι ιδιότητές τους είναι ξεχωριστές και διαφέρουν από αυτές των συμπαγών στερεών υλικών και τα πάχη των λεπτών υμενίων μπορεί να κυμαίνονται από λίγα nm μέχρι και μερικά μm<sup>[4-6]</sup>. Τα λεπτά υμένια λαμβάνονται με απόθεση σε κατάλληλο στρώμα διάφορων υλικών, όπως μεταλλικών και αμέταλλων στοιχείων, κραμάτων, μεταλλοξειδίων και οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιούνται για διασκοσμητικούς σκοπούς από τον 7<sup>ο</sup> μ.Χ. αι., αλλά και για πιο σύγχρονες εφαρμογές ως προστατευτικές επικαλύψεις επιφανειών, ενώ βρίσκουν εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή και φωτοηλεκτροχημική τεχνολογία<sup>[7]</sup>. Η φυσική που τα χαρακτηρίζει δεν είναι σε πολλές περιπτώσεις εύκολα κατανοητή. Γι' αυτό το λόγο, η σχεδίαση και η παρασκευή των λεπτών υμενίων είναι σε γενικές γραμμές πολύπλοκη.

Τα λεπτά ημιαγώγιμα υμένια παρουσιάζουν πολύ χρήσιμες και ενδιαφέρουσες ιδιότητες, γεγονός που τα καθιστά πολύ σημαντικά στον τομέα των υλικών. Οι ημιαγωγοί της 12<sup>ης</sup> ομάδας (ομάδα ψευδαργύρου) και της 16<sup>ης</sup> ομάδας (ομάδα οξυγόνου, χαλκογόνα) του Περιοδικού Πίνακα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς λόγω των άμεσων και μεγάλου εύρους ενεργειακών τους διακένων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλατύ φάσμα βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών, όπως στην οπτικοηλεκτρονική, σε διόδους λέιζερ (laser), σε ετεροεπαφές, σε φωτοβολταϊκές και φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, σε αισθητήρες, κ.ά.<sup>[8-12]</sup>

Οι μέθοδοι παρασκευής λεπτών υμενίων είναι:

- ❖ Τεχνική εξαέρωσης υπό κενό (Vacuum Deposition)
- ❖ Τεχνική εξαέρωσης πλάσματος (Sputtering)
- ❖ Τεχνική χημικής απόθεσης από ατμούς (Chemical Vapour Deposition)
- ❖ Ηλεκτρολυτική απόθεση/Ηλεκτροαπόθεση (Electrodeposition)<sup>[7]</sup>.

### 1.3 Ηλεκτρική συμπεριφορά των ημιαγωγών

Οι επικρατέστερες αναφορές στην επιστημονική βιβλιογραφία ορίζουν ως ημιαγωγούς τα στερεά σώματα ιοντικής ή ομοιοπολικής κατασκευής τα οποία έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα υψηλότερη από αυτή των μονωτών, αλλά ταυτόχρονα χαμηλότερη από την αντίστοιχη των αγώγιμων υλικών. Πιο

συγκεκριμένα, η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης των αγωγών παίρνει τιμές από  $10^{-7}$  έως  $10^{-8}$   $\Omega \cdot m$ , ενώ των μονωτών από  $10^{10}$  έως  $10^{14}$   $\Omega \cdot m$ . Η ηλεκτρική αντίσταση των ημιαγωγών κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $10^{-2}$  έως  $10^7$   $\Omega \cdot m$ . Χαρακτηριστική ιδιότητα των ημιαγωγών είναι η ικανότητά τους να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα όταν βρίσκονται σε συγκεκριμένες συνθήκες, καθώς και να αυξάνουν την αγωγιμότητά τους με αύξηση της θερμοκρασίας. Κοντά στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός οι ημιαγωγοί έχουν την ίδια συμπεριφορά με αυτή των μονωτών, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποκτούν αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται είτε στα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του πυριτίου, είτε στη δημιουργία ελεύθερων φορέων λόγω ύπαρξης ατελειών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, όπως το  $ZnO$  που περιέχει περίσσεια  $Zn$  είτε στην παρουσία προσμίξεων<sup>[13-15]</sup>.

Η ευκολία με την οποία ένα υλικό άγει το ηλεκτρικό ρεύμα ονομάζεται ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) και οφείλεται στη μετακίνηση φορτισμένων φορέων προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Ορίζεται ως το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ( $\rho$ ) και μετριέται στο  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Στην περίπτωση εφαρμογής ηλεκτρικού ρεύματος, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια αγωγιμότητας) αρχίζουν να ολισθαίνουν αφήνοντας στην προηγούμενη θέση τους μία **οπή**, η οποία φέρει θετικό φορτίο. Με την πάροδο του χρόνου και ενώ η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου συνεχίζεται, ένα άλλο ηλεκτρόνιο μπορεί να αποκτήσει ενέργεια και να μεταβεί στην κενή θέση που άφησε το προηγούμενο, αφήνοντας πίσω του μία νέα οπή. Τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου συνεχίζουν να επηρεάζονται και να μετακινούνται διαρκώς έτσι ώστε οι οπές να μετακινούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα ηλεκτρόνια προς την αντίθετη. Τόσο η μετακίνηση των οπών όσο και των ηλεκτρονίων συνεισφέρουν στην ολική αγωγιμότητα του ημιαγωγού<sup>[14]</sup>.

Η Επιστήμη των Υλικών έχει κατατάξει τα υλικά στις εξής βασικές κατηγορίες, σύμφωνα με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα:

- **Μονωτές:** Κεραμικά ή πολυμερή, των οποίων η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $10^{-10}$  μέχρι  $10^{-20}$   $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .
- **Ημιαγωγοί:** Υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα από  $10^{-6}$  έως  $10^4$   $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .
- **Αγωγοί:** Μέταλλα ή κράματα αυτών που χαρακτηρίζονται από ειδική αγωγιμότητα της τάξης του  $10^7$   $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .
- **Υπεραγωγοί:** Υλικά που διαθέτουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση, κάτω από μία συγκεκριμένη, κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ . Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_c$ , ο υπεραγωγός συμπεριφέρεται σαν κανονικό μέταλλο. Η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη από  $10^{28}$   $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , και άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες ισχύος<sup>[16,17]</sup>.

#### **1.4 Θεωρία ατομικών και μοριακών τροχιακών**

Παρ'όλο που ο Dalton υποστήριζε πως τα άτομα είναι αδιαίρετα σωματίδια, στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα αποδείχτηκε πειραματικά πως τα άτομα συντίθενται από τον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια. Ο πυρήνας βρίσκεται στο κέντρο του κάθε ατόμου μέσα στον οποίο βρίσκονται τα πρωτόνια και τα νετρόνια και συγκεντρώνει σχεδόν όλη την ατομική μάζα<sup>[18]</sup>. Τα πρωτόνια φέρουν θετικό φορτίο, τα νετρόνια είναι ηλεκτρικά ουδέτερα, ενώ τα ηλεκτρόνια που φέρουν φορτίο ίσο σε μέγεθος και αντίθετο με αυτό των πρωτονίων, βρίσκονται σε τροχιακά γύρω από αυτόν<sup>[16]</sup>. Ο αριθμός των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων του ατόμου καθορίζουν τις χημικές ιδιότητες ενός στοιχείου. Τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν δεσμούς δημιουργώντας μόρια και καθορίζουν τη δομή τους. Λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους, εμφανίζουν τόσο σωματιδιακές ιδιότητες, όσο και κυματικές, με τις τελευταίες να υπερισχύουν στην περίπτωση των ατόμων και των μορίων.

Σύμφωνα με την αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg, δεν μπορούμε να γνωρίζουμε την ακριβή θέση ενός ηλεκτρονίου, ωστόσο μπορούμε να προσδιορίσουμε την πιθανότητα εύρεσης του, σε ένα συγκεκριμένο μέρος του τροχιακού. Συνεπώς, το τροχιακό αποτελεί μία επιτρεπτή ενεργειακή κατάσταση για ένα ηλεκτρόνιο και με βάση τη συνάρτηση πιθανότητας είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο χώρο. Σε ένα μεμονωμένο άτομο, οι ενέργειες των ηλεκτρονίων μπορούν να πάρουν μόνο μία συγκεκριμένη και διακριτή τιμή ενέργειας  $E_n$  ( $n=1,2,3\dots$ ), λέμε δηλαδή ότι οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες<sup>[15, 19]</sup>.

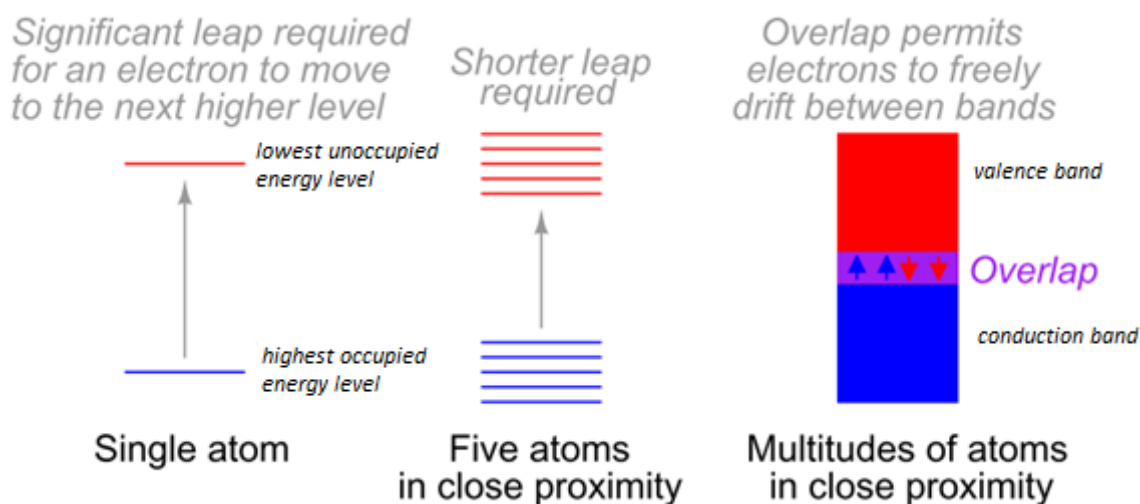
Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory) που διατυπώθηκε από τους Mulliken και Hückel το 1932, κατά το σχηματισμό μίας ένωσης, τα άτομα πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους, ώστε να λάβει χώρα η επικάλυψη των ατομικών-απλών ή υβριδικών τροχιακών τους. Τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα απλά ή υβριδικά ατομικά τροχιακά, κατανέμονται στα μοριακά τροχιακά, ακολουθώντας τις ίδιες αρχές της ελάχιστης ενέργειας, της μέγιστης πολλαπλότητας του Hund και της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Έτσι, κάθε τροχιακό μπορεί να είναι κενό, ή να καταλαμβάνεται από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, ή ένα ζεύγος ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλο spin (η πιο συνηθής περίπτωση). Η έλξη των ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των ατόμων της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών ανάμεσά τους. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός επικάλυψης των ατομικών τροχιακών, τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς των δεσμών που αναπτύσσονται. Ανάλογα με τον τρόπο που επικαλύπτονται τα ατομικά τροχιακά, καθορίζεται και ο τύπος του μοριακού τροχιακού. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που τα άτομα επικαλύπτονται κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων (αξονική επικάλυψη), δημιουργούνται  $\sigma$  δεσμοί και κατ'επέκταση  $\sigma$  μοριακά τροχιακά. Ενώ στην περίπτωση που τα άτομα επικαλύπτονται πλευρικά (πλευρική επικάλυψη), δημιουργούνται  $\pi$  δεσμοί και κατ'επέκταση  $\pi$  μοριακά τροχιακά<sup>[7]</sup>.

### 1.5 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Σύμφωνα με την κβαντική φυσική, τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου μπορούν να βρίσκονται σε συγκεκριμένες ηλεκτρονιακές στάθμες που περιγράφονται από τους τέσσερις κβαντικούς ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ) αριθμούς και κάθε ένα μπορεί να έχει συγκεκριμένη τιμή ενέργειας<sup>[18]</sup>. Στην περίπτωση που τα άτομα ενώνονται για το σχηματισμό μορίων, οι εξωτερικές τροχιές (στοιβάδες) ενώνονται, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μπορούν να καταλάβουν στάθμες μεγαλύτερης ενέργειας<sup>[20,21]</sup>.

Στην περίπτωση που ο αριθμός των ατόμων  $N$  είναι πολύ μεγάλος και τείνει στο άπειρο, γεγονός που συμβαίνει στα στερεά σώματα, οι αποστάσεις μεταξύ τους μειώνονται με αποτέλεσμα να υπερκαλύπτονται οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους και τα ηλεκτρόνια «μοιράζονται» μεταξύ των γειτονικών ατόμων, γεγονός που συμβάλλει στην αλλαγή των ενεργειακών σταθμών<sup>[22]</sup>. Εάν ο αριθμός  $N$  των ατόμων είναι ζυγός, σχηματίζονται  $N/2$  δεσμικά και  $N/2$  μη-δεσμικά μοριακά τροχιακά, ενώ αν είναι περιττός, εισάγεται ένα επιπλέον αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό, έτσι ώστε το πλήθος των μοριακών τροχιακών πριν και μετά τη δημιουργία δεσμού να παραμένει αναλλοίωτο<sup>[14,23]</sup>. Όσον αφορά στα κρυσταλλικά υλικά (μέταλλα), επειδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων είναι αρκετά ισχυρές, αυξάνεται η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μετακινούνται σε τροχιές όχι μόνο των ατόμων που ανήκουν, αλλά και σε αυτές των γειτονικών ατόμων, δημιουργώντας ένα νέφος ηλεκτρονίων<sup>[14,15,23]</sup>. Συνεπώς, εκτός από τους συνδυασμούς ηλεκτρονίων σθένους ανάμεσα στα άτομα, διευρύνονται οι ενεργειακές στάθμες σε **ζώνες**<sup>[7,23]</sup>. Λόγω όμως της απαγορευτικής αρχής του Pauli, σύμφωνα με την οποία κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορεί να καλυφθεί από δύο μόνον ηλεκτρόνια με ίσο και αντίθετο *spin*, η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο διαδοχικών επιτρεπόμενων σταθμών ελαττώνεται διαρκώς κι έτσι ευνοείται η ελεύθερη μετάπτωση στάθμης και η μετακίνηση των ελεύθερων φορέων (ηλεκτρονίων) από το ένα άτομο σε ένα άλλο<sup>[20,22]</sup>.

Ως ενεργειακή ζώνη ορίζουμε την ομάδα που αποτελείται από  $N$  ξεχωριστά ενεργειακά επίπεδα (στάθμες) που απέχουν ελάχιστα μεταξύ τους. Τα  $N$  ηλεκτρόνια μπορούν να καταλάβουν όλα τα επίπεδα μέχρι το επίπεδο  $N/2$ , συμπεριλαμβανομένου και αυτού, με αποτέλεσμα η ζώνη να είναι κατά το ήμισυ κατειλημμένη, έως το σημείο που αντιστοιχεί στη μισή ακριβώς ενέργεια ξεκινώντας από αυτές με την ελάχιστη ενέργεια και ανεβαίνοντας προς τα πάνω<sup>[14]</sup>. Μεταξύ του υψηλότερου κατειλημμένου επιπέδου και του χαμηλότερου μη-κατειλημμένου επιπέδου, με άλλα λόγια μεταξύ της κορυφής της ζώνης σθένους και του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας παρεμβάλλεται το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (band gap), με απαγορευμένες τιμές ενέργειας στο οποίο δεν μπορούν να υπάρχουν ελεύθεροι φορείς ηλεκτρονίων<sup>[24]</sup>. Αν η ανώτερη στάθμη μιας ζώνης, έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την κατώτερη στάθμη μίας άλλης, παρατηρείται το φαινόμενο επικάλυψης των ζωνών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5.1<sup>[22]</sup>.



**Σχήμα 1.5.1:** Επικάλυψη ενεργειακών ζωνών σε μεταλλικά στερεά<sup>[20]</sup>.

### 1.6 Ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας

Η ζώνη που αντιστοιχεί στην εξωτερική στοιβάδα και είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται **ζώνη σθένους**<sup>[25]</sup>. Επειδή δεν υπάρχουν διαθέσιμες θέσεις που μπορούν να καταλάβουν, τα ηλεκτρόνια αυτά δε συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του στερεού. Αξίζει σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός, η θερμική ενέργεια δεν επαρκεί ώστε να προκαλέσει τη διέγερση των ηλεκτρονίων σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Επιπλέον, η ενέργεια του ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην τελευταία κατειλημμένη στάθμη σε θερμοκρασία 0 K, ονομάζεται **ενέργεια Fermi**, και η στάθμη αυτή είναι γνωστή ως **στάθμη Fermi**<sup>[14]</sup>.

Η συγκέντρωση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων  $D(E)$  όπου μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια και από τη συνάρτηση κατανομής της ενέργειας  $F(E,T)$  των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας Fermi-Dirac εκφράζει την πιθανότητα ύπαρξης ενός ηλεκτρονίου σε μία κβαντική κατάσταση ενέργειας  $E$ , όταν το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες θερμοκίνης ισορροπίας και δίνεται από τη σχέση<sup>[26]</sup>:

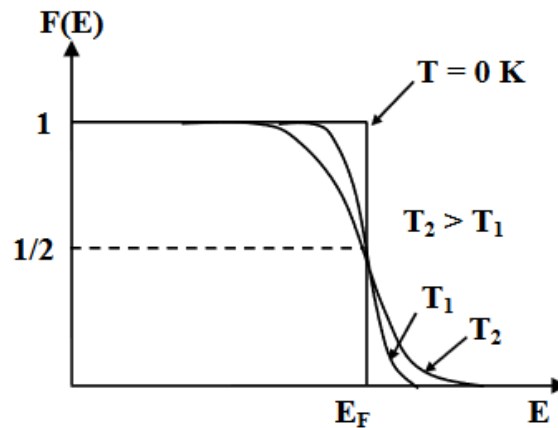
$$F(E) = [1 + \exp\frac{E - E_F}{k_B}]^{-1} \quad (\text{Εξ. 1.6.1})$$

όπου  $k_B$ : η σταθερά Boltzmann

$T$ : η θερμοκρασία (K)



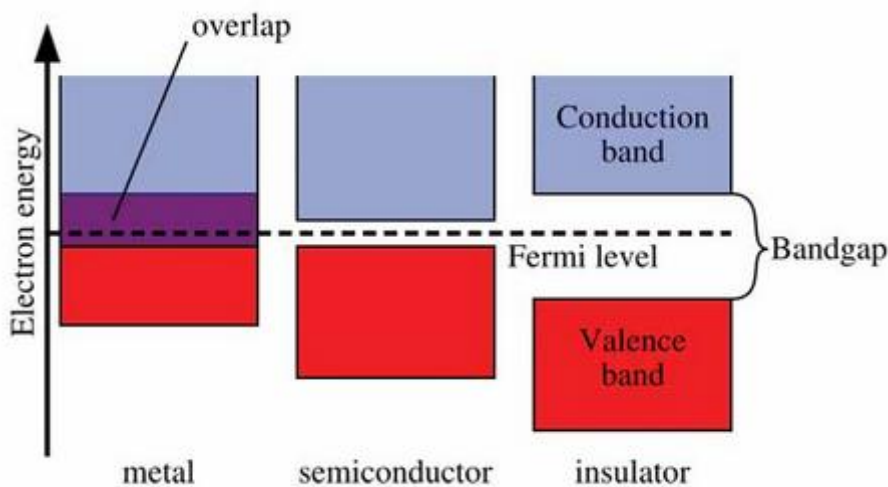
$E_F$ : ενέργεια/στάθμη Fermi.



**Σχήμα 1.6.1:** Συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac και στάθμη Fermi συναρτήσει θερμοκρασίας<sup>[26]</sup>.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 1.6.1 απεικονίζεται η συνάρτηση κατανομής Fermi με τη στάθμη Fermi σε σχέση με τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η κατανομή “απλώνεται” και είναι δυνατό να υπάρξουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και σε ενέργειες υψηλότερες της στάθμης Fermi. Συνεπώς, μπορούν να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν οπές στη ζώνη σθένους. Με άλλα λόγια, με την αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται η δημιουργία **φωτοφορέων** (ενδογενών φορέων). Ωστόσο, όσον αφορά τις οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, το φαινόμενο αυτό εμποδίζει την ομαλή λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς τα ηλεκτρικά πεδία αδυνατούν να ελέγξουν τη συμπεριφορά τους<sup>[26]</sup>.

Η στάθμη Fermi αντιστοιχεί στην τιμή της ενέργειας στην οποία η πιθανότητα να καταληφθεί μία ενεργειακή κατάσταση είναι 1/2. Αποτελεί, δηλαδή, ένα δείκτη συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους. Στους μονωτές, η στάθμη Fermi βρίσκεται στη ζώνη σθένους, ενώ στις αγωγούς βρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Για ένα υλικό που βρίσκεται σε συνθήκες σκοτών και υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπίας ( $\Delta E_F=0$ ), η στάθμη Fermi είναι ομοιόμορφη κατά μήκος του<sup>[7,14,22,27]</sup>. Στο Σχήμα 1.6.2 που ακολουθεί, μπορούμε να δούμε την ενέργεια Fermi στα μέταλλα (αγωγούς), τους ημιαγωγούς και τους μονωτές, αντίστοιχα.



**Σχήμα 1.6.2:** Ενέργεια Fermi στους αγωγούς, τους ημιαγωγούς και τους μονωτές, αντίστοιχα<sup>[28]</sup>.

Η πρώτη ζώνη που συναντάμε πάνω από τη ζώνη σθένους είναι η ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), η οποία είναι κενή, ή μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια<sup>[25]</sup>. Πάνω από αυτή βρίσκονται άπειρες ελεύθερες από ηλεκτρόνια ζώνες, δηλαδή όσες αντιστοιχούν στα τροχιακά του ατόμου<sup>[7,29]</sup>. Ανάλογα με το εύρος του ενεργειακού διακένου και τον τρόπο που κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας, τα υλικά χωρίζονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές με τον ακόλουθο τρόπο:

Στους **αγωγούς**, η ζώνη σθένους είναι μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, ή επικαλύπτεται από τη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια δύνανται είτε να κινηθούν εντός της ζώνης σθένους, είτε να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτήν την περίπτωση, το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών είναι πολύ μικρό<sup>[7]</sup>.

Στους **μονωτές**, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πλήρως τη ζώνη σθένους, εξαιτίας των ομοιοπολικών δεσμών. Δεν είναι εφικτή η μετακίνησή τους, ακόμα και με την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού φορτίου, καθώς είναι εγκλωβισμένα ανάμεσα στα άτομα. Σε αυτήν την περίπτωση, δεν μπορούν να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας, καθώς το ενεργειακό διάκενο είναι μεγάλο, και δεν μπορούν να αποκτήσουν την απαιτούμενη ενέργεια<sup>[7]</sup>.

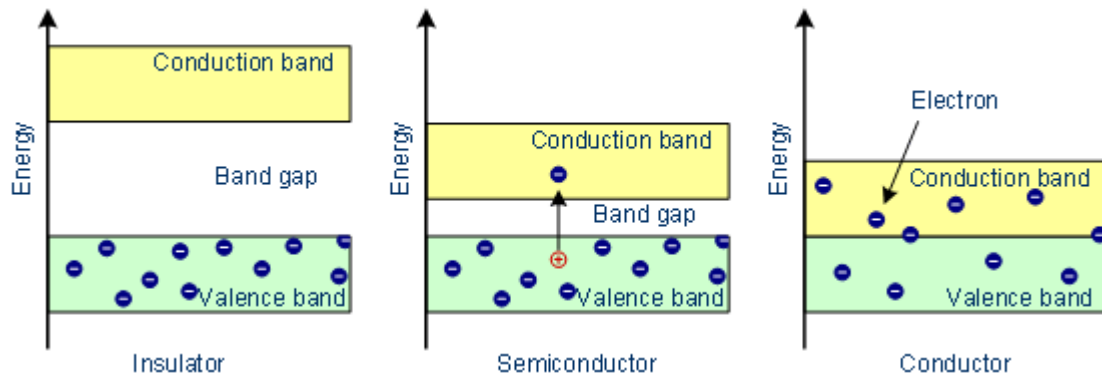
Οι **ημιαγωγοί** διαθέτουν ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο από αυτό των αγωγών και συνάμα μικρότερο από το αντίστοιχο των μονωτών. Όταν επιβάλλεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν ελεύθερα δρώντας ως φορείς ηλεκτρικού φορτίου και να μετακινηθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Η μετάβαση αυτή απαιτεί την προσφορά ενέργειας  $E=h\cdot\nu$ , η οποία θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από, ή ίση, με το εύρος της απαγορευμένης ζώνης<sup>[14]</sup>. Το μέγιστο μήκος κύματος ακτινοβολίας ( $\lambda_{max}$ ) που θα διεγείρει το ηλεκτρόνιο και θα το ωθήσει στη μετάβαση της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης που ακολουθεί:

$$E_g = \Delta E = h \times \nu_{max} = \frac{h \times c}{\lambda_{max}} \Leftrightarrow \lambda_{max} = \frac{h \times c}{E_g} = \frac{1.240}{E_g} \quad (\text{Εξ. 1.6.2})^{[29]}$$

όπου  $c$ : η ταχύτητα του φωτός στο κενό και ( $\approx 3 \cdot 10^8$  m/s)

$h$ : η σταθερά του Planck ( $\approx 4,135 \cdot 10^{-15}$  eV·s)

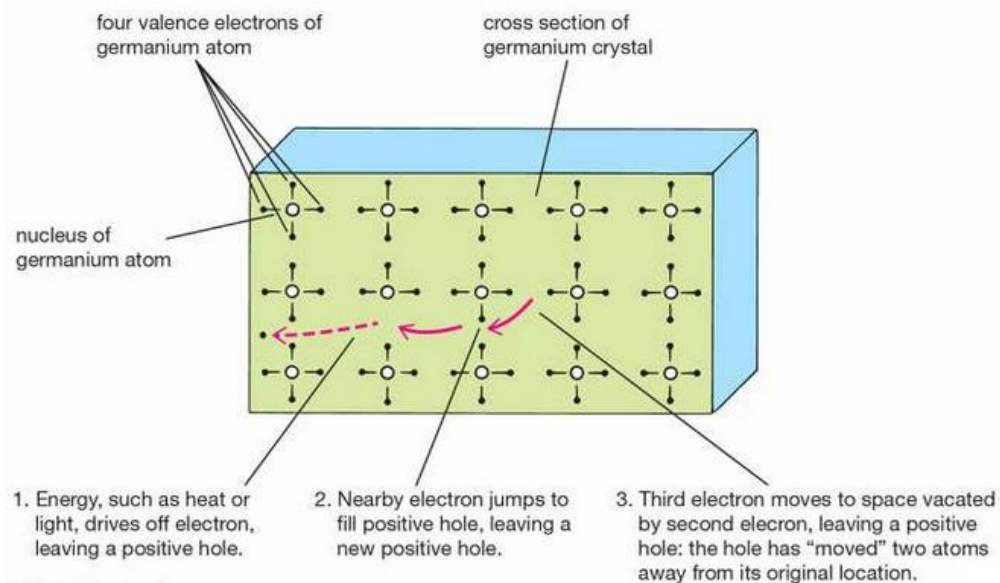
Στο Σχήμα 1.6.3 που ακολουθεί, παρατηρούμε πώς μεταβάλλεται το εύρος του ενεργειακού χάσματος στην περίπτωση των μονωτών, των αγωγών και των ημιαγωγών. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στους μονωτές, των οποίων η αγωγιμότητα είναι μηδενική εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού διακένου. Η τρίτη περίπτωση αντιστοιχεί στους αγωγούς, οι οποίοι εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα καθώς δεν υφίσταται ενεργειακό διάκενο και συνεπώς οι φορείς ρεύματος μπορούν να κινούνται ελεύθερα εντός του υλικού. Τέλος, η μεσαία περίπτωση απαντάται στους ημιαγωγούς, όπου η τιμή του ενεργειακού διακένου είναι μεγαλύτερη από αυτή των αγωγών (υφίσταται ενεργειακό διάκενο), αλλά μικρότερη από αυτή των μονωτών. Έτσι, υπάρχει δυνατότητα μετακίνησης των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή ρεύματος<sup>[27]</sup>.



**Σχήμα 1.6.3.:** Σχηματισμός Ζωνών Σθένους, Ζώνης Αγωγιμότητας και Ενεργειακού Διακένου<sup>[30]</sup>.

Σε ένα κρυσταλλικό στερεό, οι μόνες κενές ηλεκτρονιακές καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου κάθε ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί εντός του κρυστάλλου και να αντιδράσει στην επιβολή ηλεκτρικού πεδίου, εφόσον υπάρχουν πολλά ελεύθερα γειτονικά επίπεδα. Συνεπώς, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να αυξήσει την ενέργειά του και να μεταβεί σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα, εφόσον αυτά δεν είναι κατειλημμένα, δηλαδή να κινείται ανεμπόδιστα εντός του κρυστάλλου<sup>[14]</sup>.

Επιπλέον, κάθε ηλεκτρόνιο που κινείται όταν λάβει ενέργεια, είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας, είτε λόγω ηλεκτρικού πεδίου, αφήνει πίσω του μία κενή θέση, οπή ( $h^+$ ), στη ζώνη σθένους, η οποία τείνει να καλυφθεί από γειτονικά ηλεκτρόνια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.4. Δημιουργείται έτσι, μία διαρκής κίνηση οπών που μπορούν να θεωρηθούν ως φορείς θετικού φορτίου, καθιστώντας την περιοχή γύρω από αυτές θετικά φορτισμένες<sup>[14]</sup>. Ο αριθμός των οπών ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων (καθώς με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών), με αποτέλεσμα το συνολικό φορτίο του ημιαγωγού να είναι μηδέν. Σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχουν  $10^{10}$  ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές ανά κυβικό εκατοστό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα ηλεκτρόνια λαμβάνουν ενέργεια και μπορούν να υπερπηδήσουν το ενεργειακό χάσμα, φτάνοντας στη ζώνη αγωγιμότητας και αυξάνοντας την αγωγιμότητα του ημιαγωγού<sup>[31]</sup>.



**Σχήμα 1.6.4:** Κίνηση ηλεκτρονίου-οπής μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα<sup>[1]</sup>.

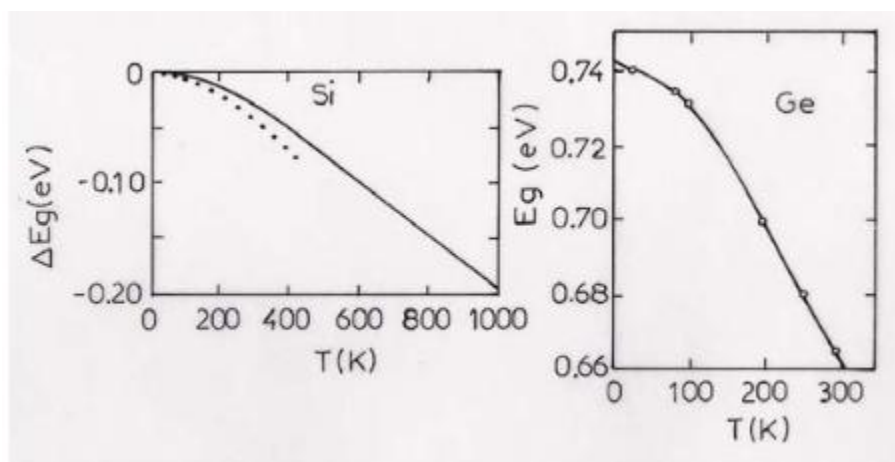
Τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι δυνατόν να επανασυνδεθούν (με τη βοήθεια της επίδρασης ηλεκτρικού φορτίου-διάχυση), ή να διαχωριστούν αποδίδοντας ωφέλιμο έργο (ηλεκτρική ή χημική ενέργεια). Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως **φωτομετατροπή**<sup>[29]</sup>.

Πρέπει να αναφερθεί πως ακόμα και αν δεν υπάρχει καθόλου ακτινοβολία, εξακολουθούν να δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, ως αποτέλεσμα θερμικής διέγερσης. Εξαιτίας αυτής, τα άτομα του κρυστάλλου βρίσκονται υπό διαρκή ταλάντωση. Κατά συνέπεια, προκαλείται παροδική παραμόρφωση των δεσμών μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου. Είναι επίσης δυνατόν τα άτομα μιας περιοχής να κινούνται σε μία χρονική στιγμή με τέτοιον τρόπο έως ότου σπάσει, και να δημιουργηθεί ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, ενώ τα υπόλοιπα παραμένουν δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς<sup>[14]</sup>.

### **1.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταβολή του ενεργειακού διακένου**

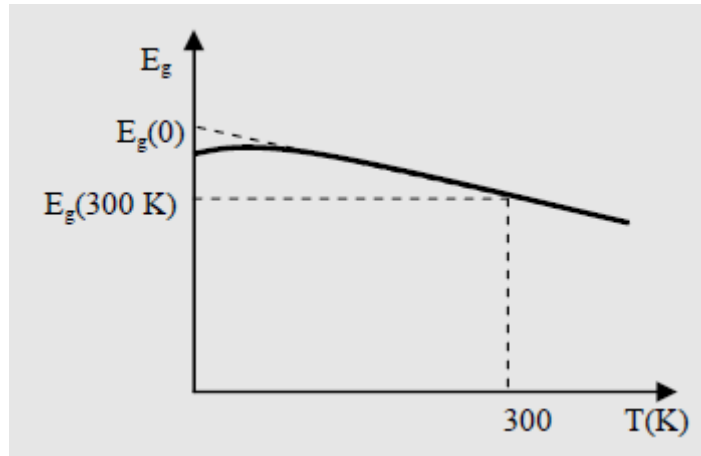
Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά στη μείωση του ενεργειακού διακένου ενός ημιαγωγού. Αυτό εξηγείται αν λάβουμε υπ' όψιν ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, μεγαλώνει το πλάτος των ατομικών ταλαντώσεων και κατ' επέκτασιν οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων, γεγονός που οδηγεί στη μείωση του δυναμικού που «βλέπουν» τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα, πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μικραίνει το ενεργειακό διάκενο<sup>[22,32]</sup>. Η εξάρτηση του ενεργειακού διακένου από τη θερμοκρασία δίνεται μέσω της σχέσης:

$$E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2)/(T + \beta) \quad (\text{Εξ. 1.7.1})$$



**Σχήμα 1.7.1:** Μεταβολή του ενεργειακού χάσματος του Si και του Ge αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας<sup>[26]</sup>.

Στο Σχήμα 1.7.1 παρατηρούμε ότι η τιμή του ενεργειακού διακένου του πυριτίου που αντιστοιχεί στους 0K και στους 300K είναι 1.17 και 1.10 eV, αντίστοιχα. Η συνεχής καμπύλη αντιστοιχεί σε θεωρητικό υπολογισμό, ενώ η στικτή γραμμή αντιστοιχεί σε πειραματικά δεδομένα<sup>[26]</sup>.



**Σχήμα 1.7.2:** Τυπική μεταβολή του ενεργειακού χάσματος ενός ημιαγωγού συναρτήσει της θερμοκρασίας<sup>[24]</sup>.

Στο Σχήμα 1.7.2 παρατηρούμε πως υπάρχουν δύο πηγές της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χάσματος. Εξαιτίας της θερμικής διαστολής του υλικού, το δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται η δομή των ενεργειακών ζωνών και το ενεργειακό χάσμα. Επιπροσθέτως, η επίδραση των ταλαντώσεων του πλέγματος στη δομή των ενεργειακών ζωνών όπως και στο ενεργειακό διάκενο, μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, αντανakλώντας τη θερμοκρασιακή επίδραση της κατανομής των φωνονίων. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως ως **φωνόνιο** ορίζεται το κβάντο (στοιχειώδης ποσότητα) της ενέργειας που σχετίζεται με τις κρυσταλλικές ταλαντώσεις, είναι δηλαδή το κρυσταλλικό ανάλογο του φωτονίου<sup>[14]</sup>. Γενικά, τα δύο αυτά φαινόμενα είναι εξίσου σημαντικά, αφού οδηγούν σε ένα ενεργειακό χάσμα που μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία στην περιοχή της θερμοκρασίας δωματίου και ανάλογα με το τετράγωνο της θερμοκρασίας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες<sup>[24]</sup>.

### **1.8 Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα**

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, η κίνηση ενός σωματιδίου εκφράζεται μέσω μίας σειράς επίπεδων κυμάτων που έχουν τη μορφή:  $e^{j(\omega \cdot t - k \cdot x)}$ , όπου  $k$  είναι το **κυματόνισμα**, που ορίζεται ως η κατεύθυνση κατά την οποία κινείται το σωματίδιο, είναι ένας κβαντικός αριθμός που καθορίζεται από τον τύπο:

$$k_n = \frac{n \cdot \pi}{L} \quad (\text{Εξ. 1.8.1})$$

όπου  $n$ : 1, 2, 3, ... ακέραιος αριθμός, και

$L$ : η διάσταση του πηγαδιού δυναμικού εντός του οποίου βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο<sup>[14]</sup>.

Η συχνότητα  $\omega$ , συνδέεται άμεσα με την ενέργεια  $E$ , μέσω της σχέσης:

$$E = \hbar \cdot \omega \quad (\text{Εξ. 1.8.2})$$

όπου  $\hbar$ : η ανηγμένη σταθερά του Planck και ισούται με  $h/2\pi$ .

Γνωρίζοντας πως  $\omega = 2\pi \cdot \nu$ , όπου  $\nu$  ορίζεται η συχνότητα, η εξίσωση 1.8.2, γίνεται:

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Εξ. 1.8.3})$$

Το κυματόνισμα και η ορμή  $p$  συνδέονται μέσω της σχέσης:

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k} \quad (\text{Εξ. 1.8.4})$$

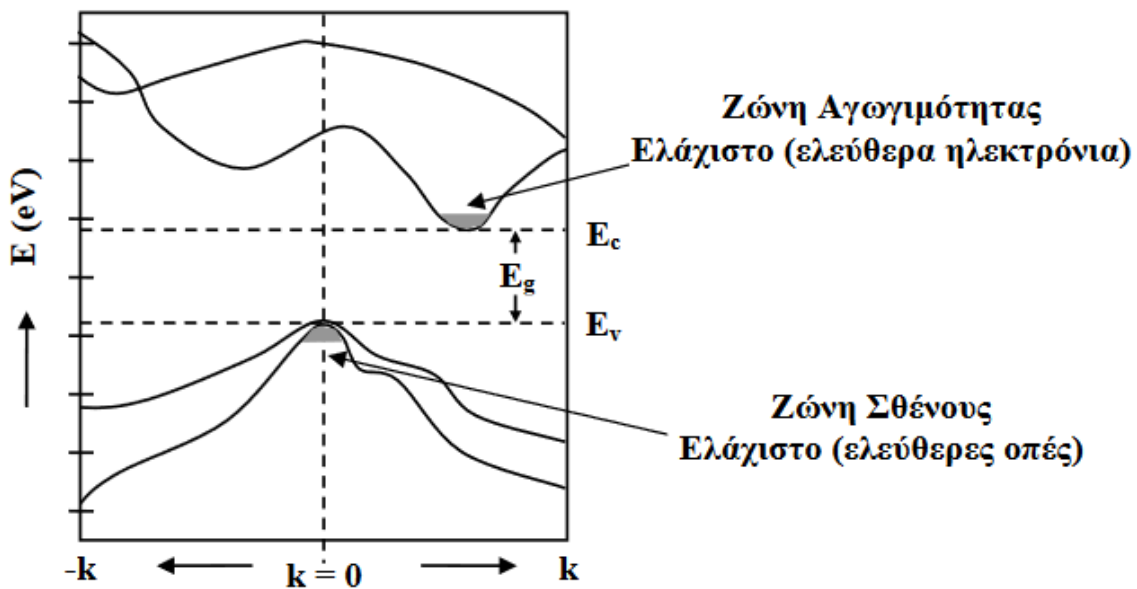
Στην περίπτωση που ένα κλασικό σωματίδιο μάζας  $m$  κινείται σε ελεύθερο χώρο, η ενέργεια σχετίζεται με την ορμή μέσω της σχέσης:

$$E = p^2/2m \quad (\text{Εξ. 1.8.5})$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση που συνδέει την ορμή με το κυματόνισμα, η εξίσωση 1.8.5, γίνεται:

$$E = (\hbar \cdot k)^2/2m \quad (\text{Εξ. 1.8.6})$$

Όταν αναφερόμαστε στους ημιαγωγούς, θεωρούμε τη σχέση μεταξύ της ενέργειας και της ορμής σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο (ή οπή) που κινείται εντός του ημιαγωγού και όχι σε ελεύθερο χώρο. Η εξίσωση 1.8.6 είναι μία παραβολή. Η εξάρτηση των ημιαγωγών από το κυματόνισμα είναι αρκετά πολύπλοκη, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το δυναμικό του κρυστάλλου, με τέτοιο τρόπο ώστε η εξίσωση 1.8.6 να ισχύει για μικρές τιμές του  $k$ . Γενικά, η εξάρτηση της ενέργειας από το κυματόνισμα σχετίζεται με τη διεύθυνση διάδοσης και εμφανίζει δύο ελάχιστα. Το πρώτο είναι κεντρικό στη θέση  $k=0$  και το δεύτερο βρίσκεται κοντά στο κεντρικό, επίσης παραβολικό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8.1 που ακολουθεί. Αυτό το διάγραμμα παρουσιάζει ένα απλό παράδειγμα της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο επίπεδο ενέργειας-ορμής (γνωστό και ως διάγραμμα  $E-k$ ). Είναι εμφανές ότι στη ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζει μία ελάχιστη τιμή ενέργειας  $E_c$  και υπό συνθήκες ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε αυτήν την ελαχιστη ενεργειακή κατάσταση. Στη ζώνη σθένους, η σχέση ενέργειας-κυματανύσματος ( $E-k$ ) αντιστοιχεί στη σχέση ενέργειας-ορμής για τις οπές. Σε αυτήν την περίπτωση, όσο απομακρυνόμαστε από την κορυφή αυτής της ζώνης οι τιμές της ενέργειας αυξάνονται και το ελάχιστο ενεργειακό επίπεδο  $E_v$ , βρίσκεται στο μέγιστο σημείο της<sup>[27]</sup>.

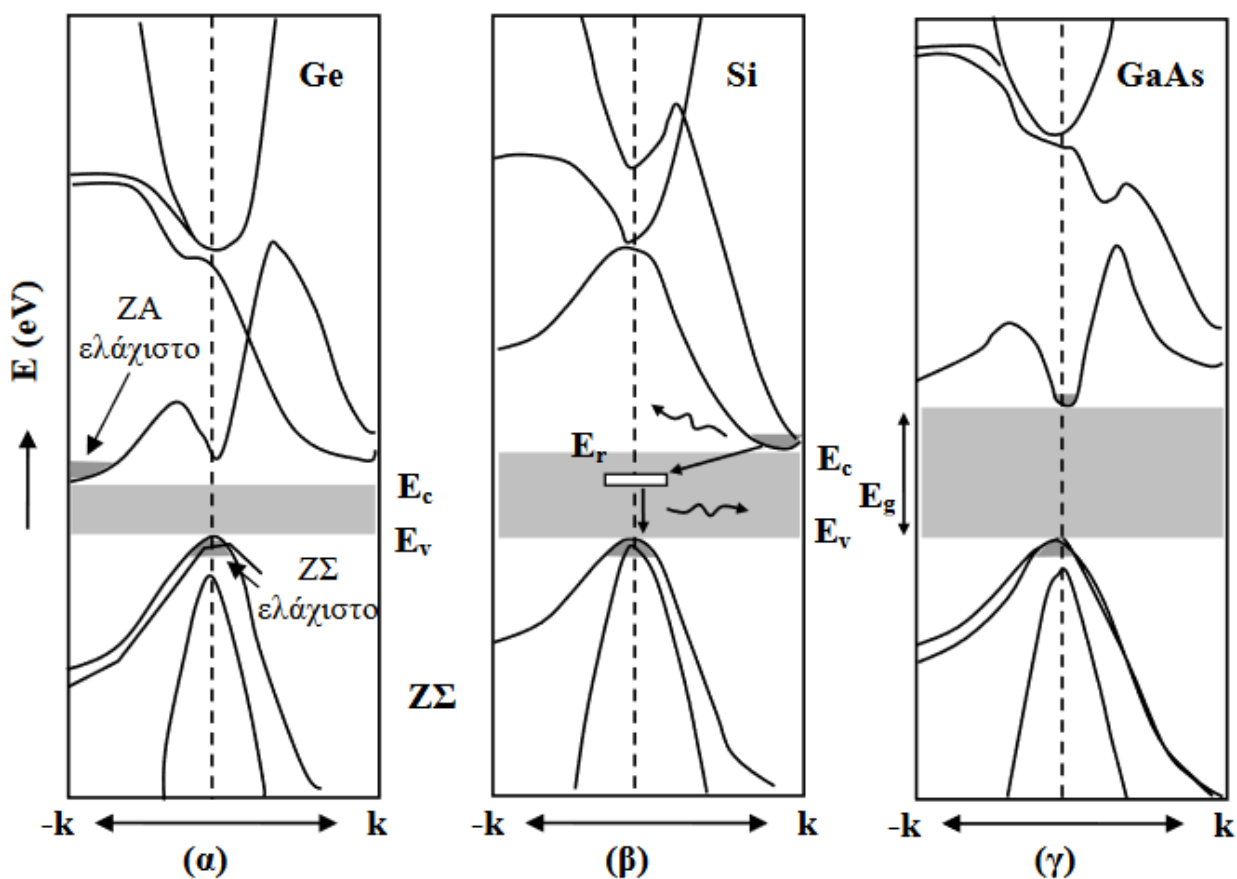


**Σχήμα 1.8.1:** Διάγραμμα ενέργειας-κυματανύσματος ( $E-k$ )<sup>[27]</sup>.

Όταν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους έχουν τον ίδιο κυματριθμό  $k$ , τότε το ενεργειακό χάσμα ονομάζεται **άμεσο**. Σε αντίθετη περίπτωση, το ενεργειακό χάσμα θεωρείται **έμμεσο**<sup>[23,24,26,27]</sup>.

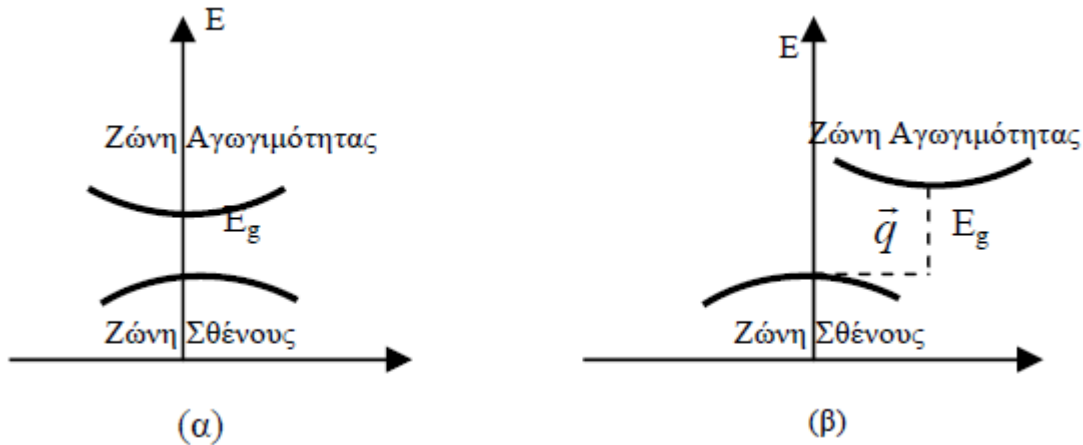
Στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί εύκολα να επανασυνδεθεί με μία οπή που βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης σθένους και να εκπέμψει ένα φωτόνιο. Τέτοιους ημιαγωγούς χρησιμοποιούν οι διατάξεις φωτοεκπομπής (LED, δίοδοι laser)<sup>[27]</sup>.

Στους ημιαγωγούς εμμέσου ενεργειακού χάσματος, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, δε δύναται επανασύνδεσης με μία οπή στη ζώνη σθένους, καθώς για να συμβεί αυτό απαιτείται η μεταβολή της ορμής του, γεγονός που δεν είναι εφικτό σύμφωνα με το νόμο διατήρησης της ορμής. Η επανασύνδεση στους ημιαγωγούς εμμέσου ενεργειακού χάσματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός κέντρου επανασύνδεσης σε μία ενεργειακή στάθμη  $E_r$ , εντός της ζώνης απογύμνωσης. Οι ατέλειες στο πλέγμα ενός κρυστάλλου μπορούν να δημιουργήσουν τέτοια κέντρα επανασύνδεσης. Αρχικά, το ηλεκτρόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειάς του και δεσμεύεται από το κέντρο επανασύνδεσης, ενώ ταυτόχρονα, μεταβάλλεται η ορμή του. Έπειτα, μεταπίπτει στη ζώνη σθένους και επανασυνδέεται με μία οπή. Η μεταβολή της ενέργειας και της ορμής του κατά τη δέσμευσή του από το κέντρο επανασύνδεσης, μεταβιβάζεται σε πλεγματικές ταλαντώσεις. Συνεπώς, η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων (ακτινοβολούσες επανασυνδέσεις) στους ημιαγωγούς εμμέσου ενεργειακού διακένου είναι μικρή. Υπάρχουν όμως και ημιαγωγοί, όπως ο GaP, στους οποίους η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής οδηγεί στην εκπομπή ενός φωτονίου<sup>[27]</sup>.



**Σχήμα 1.8.2:** Απορρόφηση φωτονίου σε έναν ημιαγωγό έμμεσου ενεργειακού διακένου (α,β) και άμεσου ενεργειακού διακένου (γ)<sup>[27]</sup>.





**Σχήμα 1.8.3:** Απορρόφηση φωτονίου σε έναν ημιαγωγό άμεσου ενεργειακού διακένου (α) και έμμεσου ενεργειακού διακένου (β)<sup>[24]</sup>.

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση (α) το οπτικό κατώφλι βρίσκεται στο  $\omega = E_g/\hbar$ , ενώ στη δεύτερη (β), βρίσκεται στο  $\omega = E_g/\hbar - \omega(q)$ , αφού το μήκος κύματος του φωτονίου  $q$  που πρέπει να απορροφηθεί συνεισφέρει ενέργεια  $\hbar\omega(q)$ , για να δώσει την κρυσταλλική ορμή που χάνεται<sup>[24]</sup>.

Το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών μετράται μέσω της φασματοσκοπίας απορρόφησης φωτονίων. Όταν τα φωτόνια έχουν ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού διακένου ( $\hbar\omega < E_g$ ), δεν απορροφώνται. Στην περίπτωση όμως που αυξηθεί η συχνότητα ( $\hbar\omega > E$ ), τα φωτόνια έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρουν φορείς από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μπορούν να απορροφηθούν από τον ημιαγωγό. Αν το χάσμα είναι έμμεσο, στην απορρόφηση συμμετέχει ένα φωνόνιο και συνεπώς  $E_g = \hbar\omega - \hbar\omega_{vib}$ , όπου  $\omega_{vib}$  είναι η συχνότητα του φωνονίου. Η ενέργεια του φωνονίου είναι της τάξης των εκατοστών του eV και επομένως η συμμετοχή των φωνονίων στη μέτρηση του χάσματος είναι σημαντική μόνο όταν το χάσμα είναι πολύ μικρό<sup>[26]</sup>.

Ο λόγος που μας ενδιαφέρει το είδος του ενεργειακού χάσματος και η διάκρισή τους σε άμεσο και έμμεσο, είναι γιατί παίζουν κυρίαρχο ρόλο στον τομέα των φωτοβολταϊκών και των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Αν ο ημιαγωγός διαθέτει άμεσο ενεργειακό χάσμα έχει πολύ περισσότερες πιθανότητες να απορροφήσει ένα φωτόνιο και να ελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο, καθώς οι μεταβάσεις είναι πάρα πολύ γρήγορες, σε σχέση με τον ημιαγωγό που διαθέτει έμμεσο ενεργειακό χάσμα<sup>[7]</sup>. Γι' αυτό το λόγο, οι ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού διακένου όπως είναι το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), η διέγερση λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια της ακτινοβολίας μέσω φωτονίων κατάλληλης ενέργειας, εν αντιθέσει με τους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακένου, είναι απαραίτητη και η συμμετοχή ενός άλλου σωματιδίου, του φωνονίου, προκειμένου να διατηρηθεί η ορμή του συστήματος, αφού κατά τη διέγερση του ηλεκτρονίου μεταβάλλεται τόσο η τιμή του κυματαριθμού, όσο και η ενεργός μάζα του φορέα<sup>[26,33]</sup>.

Επιπρόσθετα, στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου, η επανασύνδεση των φορέων μειωρηφίας γίνονται ταχύτατα, αφού περιβάλλονται από ένα μεγάλο ποσοστό φορέων πλειοψηφίας. Παραδείγματος χάριν, ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων μειονότητας του αρσενικούχου γαλλίου (με ενεργειακό χάσμα  $E_g = 1.43\text{eV}$ ) είναι της τάξης των νανοδευτερολέπτων. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακένου, ο μέσος χρόνος ζωής είναι της τάξης των 100μs για το πυρίτιο, και της τάξης των χιλιοστοδευτερολέπτου για το γερμάνιο<sup>[22, 34]</sup>.



## 1.9 Ενδογενείς και εξωγενείς ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους *ενδογενείς* και τους *εξωγενείς* ημιαγωγούς, ανάλογα με το αν οι φορείς πλειονότητας του κρυστάλλου είναι οι οπές ή τα ηλεκτρόνια. Η βασική διαφορά ανάμεσά τους είναι ότι οι πρώτοι έχουν την ίδια στοιχειακή σύνθεση (όπως το Si) σε όλη την έκταση του κρυστάλλου, ενώ οι δεύτεροι προκύπτουν στην περίπτωση που σε έναν ενδογενή ημιαγωγό εισαχθούν μικρές ποσότητες προσμίξεων<sup>[14]</sup>.

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί είναι καθαροί ημιαγωγάμοι κρύσταλλοι, δηλαδή δεν περιέχουν καθόλου προσμίξεις ούτε κρυσταλλικές ατέλειες και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων τους ισούται με τη συγκέντρωση των οπών<sup>[14,25,35]</sup>. Η θερμική διέγερση είναι ικανή να δώσει την απαραίτητη ενέργεια σε ένα ηλεκτρόνιο για να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι να αυξάνεται ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και να μειώνεται ο πληθυσμός αυτών στη ζώνη σθένους, δημιουργώντας *ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών*. Εξαιτίας αυτών των οπών, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στο ανώτερο επίπεδο της ζώνης σθένους συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυστάλλου, καθώς οι μη-κατειλημμένες στάθμες σε αυτήν την ενέργεια επιτρέπουν την αλλαγή της ταχύτητας κατανομής των ηλεκτρονίων που απαιτούνται για τη ροή ρεύματος<sup>[36]</sup>. Το ρεύμα σε έναν ενδογενή ημιαγωγό μεταφέρεται τόσο από τα ηλεκτρόνια όσο και από τις οπές, γι' αυτό και συχνά αναφέρονται ως φορείς ρεύματος<sup>[25]</sup>. Συνεπώς, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_{sc} = \sigma_e + \sigma_h = n_e \cdot |e| \cdot \mu_e + n_h \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (\text{Εξ. 1.9.1})$$

όπου  $\sigma_e$  και  $\sigma_h$  : οι συμβολές των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα στην αγωγιμότητα

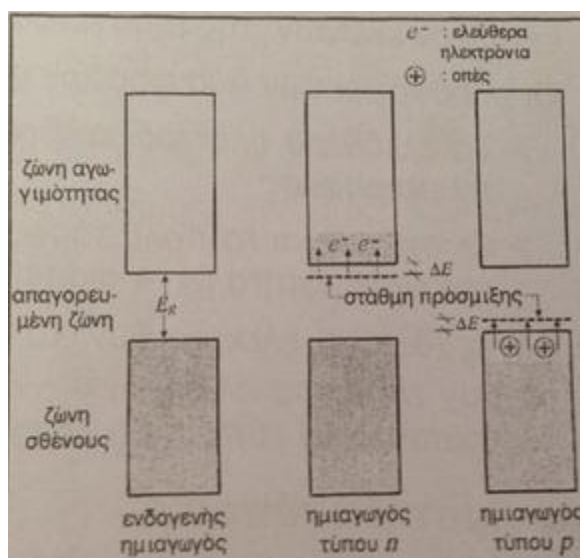
$n_e$  και  $n_h$ : οι συγκεντρώσεις ανά μονάδα όγκου των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα, και

$\mu_e$  και  $\mu_h$  : οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα.

Για ένα δεδομένο ημιαγωγό σε καθορισμένη θερμοκρασία, οι ευκινησίες των φορέων παραμένουν σταθερές, ενώ οι πληθυσμοί των φορέων μπορεί να μεταβάλλονται σημαντικά με τη θερμοκρασία και άλλους παράγοντες<sup>[7]</sup>.

Οι συγκεντρώσεις των φορέων στους ενδογενείς ημιαγωγούς είναι πολύ μικρές για να δώσουν ικανοποιητική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα μπορεί να επέλθει με την σκόπιμη εισαγωγή μικρών ποσοτήτων ατελειών<sup>[37]</sup>. Η διαδικασία αυτή καλείται νόθευση (doping). Τα εισερχόμενα άτομα μπορούν να αλλάξουν την αγωγιμότητα του ημιαγωγού λειτουργώντας είτε ως δέκτες (acceptors) είτε ως δότες (donors) ηλεκτρονίων, ανάλογα με το αν δίνουν ή αν λαμβάνουν ηλεκτρόνια, αντίστοιχα<sup>[25,37]</sup>. Όταν ένας κρύσταλλος ντοπάρεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών να διαφέρει από τον αριθμό των ηλεκτρονίων ενός ενδογενή ημιαγωγού, τότε αναφερόμαστε σε εξωγενή ημιαγωγό<sup>[38]</sup>. Αν τα άτομα που προστίθενται προέρχονται από στοιχεία μικρότερου σθένους (στοιχείων που ανήκουν σε ομάδα τοποθετημένη αριστερότερα στον Περιοδικό Πίνακα), τότε ο ημιαγωγός που θα προκύψει θα είναι τύπου *p*, αφού θα έχει περίσσεια οπών. Στην αντίθετη περίπτωση, θα είναι τύπου *n*, αφού θα έχει περίσσεια ηλεκτρονίων<sup>[14,21]</sup>. Ενδογενή ημιαγωγιμότητα εμφανίζουν στερεές ομοιοπολικές ενώσεις στοιχείων μεταξύ της 13<sup>ης</sup> και 15<sup>ης</sup> ομάδας (π.χ. GaAs) ή μεταξύ της 12<sup>ης</sup> και της 16<sup>ης</sup> ομάδας (π.χ. CdSe, CdTe) του Περιοδικού Πίνακα<sup>[23]</sup>.

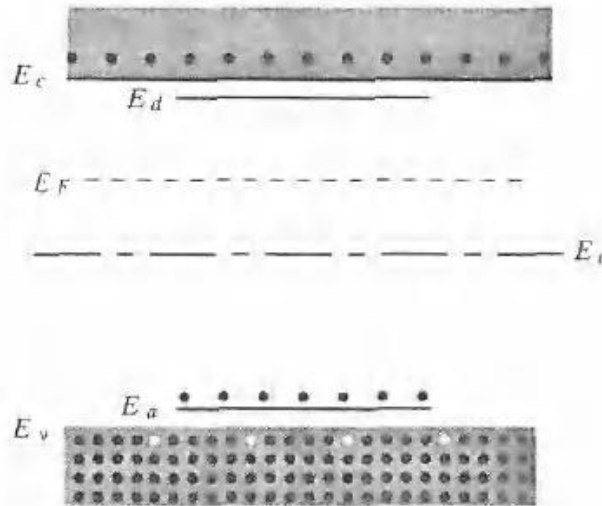
Όταν εισάγονται προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός τέλει κρυστάλλου, εισάγεται πρόσθετη επιτρεπόμενη ενεργειακή στάθμη, η **στάθμη πρόσμιξης**, συνήθως εντός της απαγορευμένης ζώνης και πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 1.9.1)<sup>[38]</sup>. Με αυτόν τον τρόπο, τα ηλεκτρόνια από τη στάθμη πρόσμιξης μπορούν πολύ εύκολα απορροφώντας μικρά ποσά ενέργειας ( $\Delta E$ ) να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας<sup>[7]</sup>.



**Σχήμα 1.9.1:** Διαγράμματα ζωνών ενδογενών ημιαγωγών και ημιαγωγών πρόσμιξης<sup>[7]</sup>.

### 1.9.1 Νόθευση τύπου-n

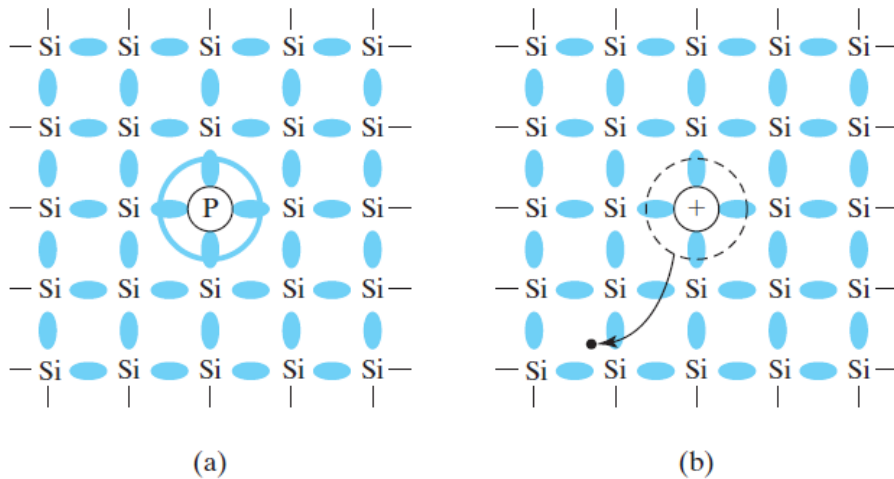
Οι **ημιαγωγοί τύπου n** (Σχήμα 1.9.1.1) ονομάζονται οι ημιαγωγοί προσμίξεων στους οποίους υπάρχει περίσσεια πλήθους ηλεκτρονίων ως φορείς αγωγιμότητας, ενώ οι φορείς μειονότητας είναι οι οπές<sup>[20,32,37,39,40]</sup>. Έτσι, η συγκέντρωση δοτών ( $N_d$ ) είναι μεγαλύτερη από αυτή των δεκτών ( $N_a$ )<sup>[38]</sup>. Υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και μεγάλη συγκέντρωση οπών στη ζώνη σθένους<sup>[38]</sup>. Η ροή των ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό τύπου n, είναι παρόμοια με αυτή που έχουν τα ηλεκτρόνια σε ένα μεταλλικό-αγώγιμο σύρμα<sup>[20]</sup>. Αν σε έναν ενδογενή ημιαγωγό (π.χ. πυριτίου), ο οποίος έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική στοιβάδα εισαχθούν άτομα μεγαλύτερου σθένους (π.χ. φωσφόρου), οποίος έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους στο πλέγμα του, το ηλεκτρόνιο που περισσεύει μπορεί να απομακρυνθεί από το άτομο πρόσμιξης και να καταστεί ελεύθερο ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας<sup>[40]</sup>. Στους ημιαγωγούς τύπου n, η στάθμη Fermi βρίσκεται κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και όχι στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης<sup>[7]</sup>.



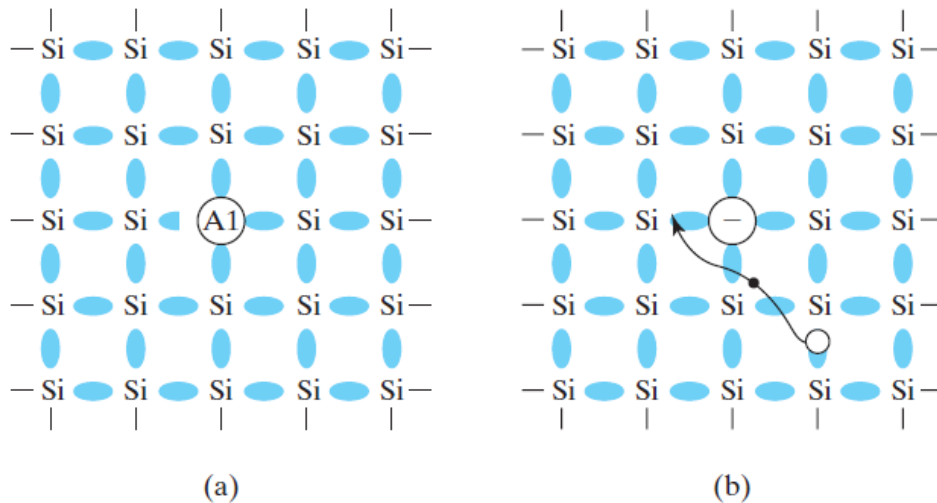
**Σχήμα 1.9.1.1:** Διαγράμματα ζωνών σε ημιαγωγό  $n$ -τύπου<sup>[38]</sup>.

### 1.9.2 Νόθευση τύπου- $p$

Οι **ημιαγωγοί τύπου  $p$**  ονομάζονται οι ημιαγωγοί προσμίξεων στους οποίους υπάρχει περίσσεια πλήθους οπών ως φορείς αγωγιμότητας, ενώ οι φορείς μειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια<sup>[38-40]</sup>. Έτσι, η συγκέντρωση δοτών ( $N_d$ ) είναι μικρότερη από αυτή των δεκτών ( $N_a$ )<sup>[38,39]</sup>. Σε αυτήν την περίπτωση, το επίπεδο της ενέργειας Fermi βρίσκεται κοντά στη ζώνη σθένους. Αν σε έναν κρύσταλλο πυριτίου εισαχθούν άτομα πρόσμιξης μικρότερου σθένους (π.χ. Al, Ga, In), με 3 ηλεκτρόνια σθένους, η έλλειψη του ενός ηλεκτρονίου οδηγεί στη δημιουργία μία οπής, η οποία δρα ως φορέας θετικού φορτίου, συμβάλλοντας έτσι στην ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού<sup>[40]</sup>. Στους ημιαγωγούς τύπου  $p$ , η στάθμη Fermi βρίσκεται κοντά στην κορυφή της ζώνης<sup>[7]</sup>.



**Σχήμα 1.9.2.1.:** Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτρονίου αγωγιμότητας σε έναν ημιαγωγό  $n$ -τύπου χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το πυρίτιο με πρόσμιξη φωσφόρου. (a) Το άτομο φωσφόρου έχει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο σθένους το οποίο (b) μπορεί να δώσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να λειτουργήσει ως φορέας ρεύματος, αφήνοντας πίσω του ένα ιονισμένο άτομο φωσφόρου<sup>[41]</sup>.



**Σχήμα 1.9.2.2:** Σχηματική αναπαράσταση μίας οπής αγωγιμότητας σε έναν ημιαγωγό *p*-τύπου χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το πυρίτιο με πρόσμιξη αλουμινίου. (α) Το άτομο αλουμινίου έχει μόνο τρία ηλεκτρόνια σθένους, με αποτέλεσμα να μπορεί να δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο σθένους από το άτομο του πυριτίου, δημιουργώντας μία οπή, μετατοπίζοντας έτσι το αρνητικό φορτίο προς τα δεξιά. Η κίνηση των οπών προκαλείται από την αντίστοιχη κίνηση των ηλεκτρονίων<sup>[41]</sup>.

### 1.10 Ειδική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς προσμίξεων

Στους ημιαγωγούς προσμίξεων, η αγωγιμότητα καθορίζεται από το πλήθος των φορέων πλειονότητας, καθώς η συμβολή των φορέων μειονότητας στην ειδική αγωγιμότητά τους, θεωρείται αμελητέα, και εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_N \quad (\text{Εξ. 1.10.1})$$

όπου  $\sigma_i$ : η αγωγιμότητα του ενδογενούς ημιαγωγού, και

$\sigma_N$ : η αγωγιμότητα λόγω προσμίξεων<sup>[7]</sup>.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο πρώτος όρος του αθροίσματος μπορεί να αγνοηθεί, αφού δεν υπάρχει αρκετή ενέργεια πλέγματος για να λάβει χώρα η ενδογενής αγωγιμότητα, εν αντιθέσει με τις υψηλές θερμοκρασίες, όπου ευνοείται η άμεση μεταφορά των φορέων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και κατ'επέκταση καταργείται ο χαρακτήρας (*n* ή *p*) του ημιαγωγού<sup>[23]</sup>.

Στους ημιαγωγούς τύπου *n*, η ειδική αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_{ND} = N_D^+ \cdot |e| \cdot \mu_e \quad (\text{Εξ. 1.10.2})$$

όπου  $N_D^+$ : η συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών, και

$\mu_e$ : η κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Αν υποθέσουμε πως η συγκέντρωση των ατόμων-δοτών ανά μονάδα όγκου είναι  $N_D$ , τότε για μία θερμοκρασία  $T$ , θα ισχύει η σχέση:

$$N_D^+ = N_D \cdot \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{kT}\right) \quad (\text{Εξ. 1.10.3})$$

όπου  $E_d$ : η ενεργειακή στάθμη των δοτών.

Αντίστοιχα, για τους ημιαγωγούς τύπου  $p$ , ηειδική αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_{NA} = N_A^- \cdot |e| \cdot \mu_h \quad (\text{Εξ. 1.10.4})$$

όπου  $N_A^-$ : η συγκέντρωση των ιοντισμένων δεκτών, και

$\mu_h$ : η κινητικότητα των οπών

Αν υποθέσουμε πως η συγκέντρωση των ατόμων-δεκτών ανά μονάδα όγκου είναι  $N_A$ , τότε για μία θερμοκρασία  $T$ , η συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών θα είναι:

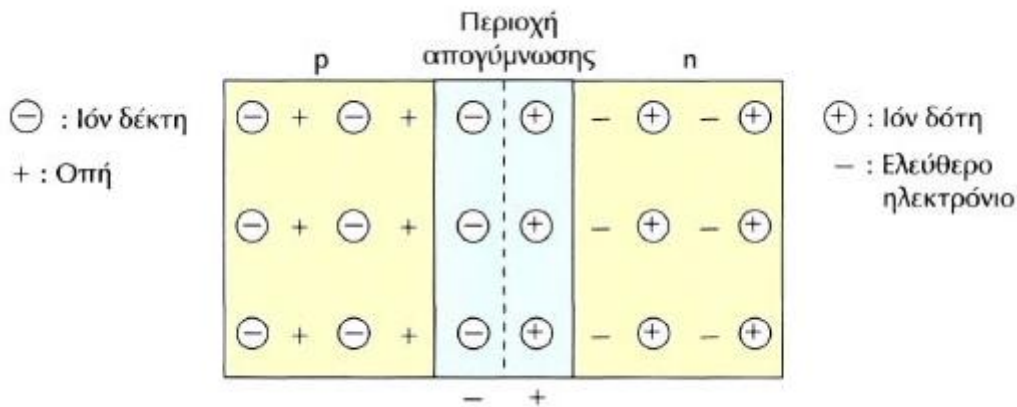
$$N_A^- = N_A \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_g}{kT}\right) \quad (\text{Εξ. 1.10.5})$$

όπου  $E_A$ : η ενεργειακή στάθμη των δεκτών.

Όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 100K, οι εκθετικοί αριθμοί των παραπάνω εξισώσεων τείνουν προς τη μονάδα και οι συγκεντρώσεις παίρνουν τη μέγιστη δυνατή τιμή τους, δηλαδή  $N_D$  και  $N_A$ . Σε αυτήν την περίπτωση, οι δότες είναι πλήρως ιοντισμένοι (ειδική αγωγιμότητα κόρου)<sup>[23]</sup>.

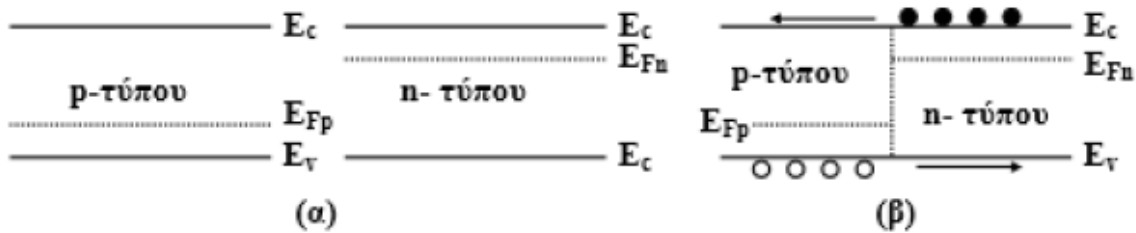
### 1.11 Επαφή $p-n$

Η **επαφή  $p-n$**  αποτελεί μία δίοδο, καθώς επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος προς τη μια κατεύθυνση, αλλά μπλοκάρει την κίνηση από την αντίθετη. Αποτελείται από δυο περιοχές ενός ημιαγωγού με αντίθετες προσμίξεις, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.11.1. Η περιοχή αριστερά είναι  $p$ -τύπου με συγκεντρώσεις αποδεκτών  $N_A$  και η περιοχή δεξιά είναι  $n$ -τύπου με συγκεντρώσεις δοτών  $N_D$ . Θεωρούμε ότι οι προσμίξεις είναι ελαφρές, έτσι ώστε η πυκνότητα των ηλεκτρονίων/οπών στην περιοχή  $n$ -τύπου/ $p$ -τύπου να είναι περίπου ίση με την πυκνότητα των δοτών/αποδεκτών. Μία επαφή  $p-n$  μπορεί να προκύψει είτε από ομοένωση, δηλαδή από εισαγωγή στον ίδιο κρύσταλλο ενδογενούς ημιαγωγού (π.χ. Si) διαφορετικών προσμίξεων (δοτών και δεκτών) σε δύο γειτονικές περιοχές του είτε από ετεροένωση, όπου το  $n$  τμήμα της διάταξης είναι από διαφορετικό ημιαγωγό σε σχέση με το  $p$  (π.χ.  $p\text{-Cu}_2\text{S}/n\text{-CdS}$ )<sup>[7,27,42]</sup>.



**Εικόνα 1.11.1:** Σχηματική απεικόνιση επαφής  $p-n$ .<sup>[43]</sup>

Έστω ότι φέρνουμε σε επαφή τις δυο περιοχές του ημιαγωγού και ευθυγραμμίζουμε τις ενεργειακές τους ζώνες. Τότε προκύπτει ένα ενεργειακό διάγραμμα, γνωστό ως επίπεδο ενεργειακό διάγραμμα (Σχήμα 1.11.2)<sup>[27,42]</sup>.



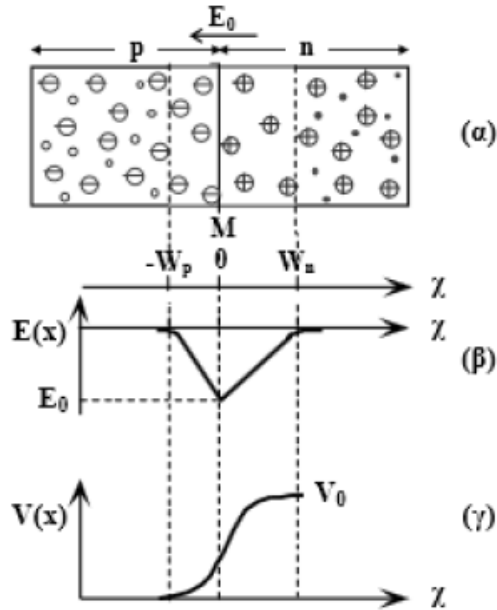
**Σχήμα 1.11.2:** Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p-n πριν και μετά την ένωση των περιοχών p και n τύπου<sup>[42]</sup>.

Παρατηρούμε ότι οι ενέργειες Fermi  $E_{Fp}$  και  $E_{Fn}$  δεν ευθυγραμμίζονται και ότι το διάγραμμα δεν είναι ισορροπημένο αφού και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να χάσουν ενέργεια, περνώντας την επαφή. Συνεπώς, για να φτάσουμε σε θερμική ισορροπία θα πρέπει να προηγηθεί μετακίνηση των φορέων. Υποδηλώνει επίσης την απουσία ηλεκτρικού πεδίου<sup>[27]</sup>.

### 1.11.1 Ανοιχτό κύκλωμα

Όταν δεν υπάρχει εξωτερική πόλωση (περίπτωση ανοιχτού κυκλώματος) οι οπές διαχέονται από την περιοχή p προς την περιοχή n και επανασυνδέονται με τους φορείς πλειοψηφίας, τα ηλεκτρόνια. Έτσι, η περιοχή n, κοντά στην επαφή απογυμνώνεται από τους φορείς πλειοψηφίας και δημιουργείται πλεόνασμα θετικού φορτίου (θετικά ιόντα δότη). Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από την περιοχή n προς την περιοχή p και επανασυνδέονται με τις οπές, που είναι φορείς πλειοψηφίας. Η περιοχή p κοντά στην επαφή απογυμνώνεται από φορείς πλειοψηφίας και δημιουργείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου (αρνητικά ιόντα αποδέκτη)<sup>[27, 42]</sup>.

Συνεπώς, εκατέρωθεν της επαφής, δημιουργείται μια περιοχή απογυμνωμένη από ελεύθερους φορείς και έχει εύρος  $W_0=W_p+W_n$  που καλείται **ζώνη αποκοπής**. Εξαιτίας αυτού του διαχωρισμού των φορέων, αναπτύσσεται στη ζώνη ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$ , που τείνει να ωθήσει τις οπές και τα ηλεκτρόνια προς κατευθύνσεις αντίθετες από τις κατευθύνσεις διάχυσής τους. Είναι λοιπόν προφανές το γεγονός ότι όσο περισσότερες οπές και ηλεκτρόνια διαχέονται, τόσο το εσωτερικό πεδίο  $E_0$  θα αυξάνει μέχρι να ισορροπήσει το σύστημα. Μέχρι δηλαδή οι οπές και τα ηλεκτρόνια, που διαχέονται να ισορροπήσουν με τις αντίστοιχες οπές και τα ηλεκτρόνια, που επηρεάζονται από το πεδίο (Εικόνα 1.11.1). Η περιοχή εκατέρωθεν της επαφής ονομάζεται **ζώνη εξάντλησης**<sup>[23,27,42]</sup>.



**Εικόνα 1.11.1:** Χαρακτηριστικές ιδιότητες επαφής  $p-n$ <sup>[27]</sup>.

Στην παραπάνω εικόνα (β) παρατηρούμε τη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου, κατά μήκος της επαφής  $p-n$ . Το  $E(x)$  φτάνει τη μέγιστη τιμή του  $E_0$  στο  $M$ . Αν θεωρήσουμε ότι το δυναμικό  $V(x)$  στην περιοχή  $p$  είναι μηδέν, τότε βλέπουμε ότι στη ζώνη αποκοπής αυξάνει για να φτάσει μια μέγιστη τιμή  $V_0$  στην περιοχή  $n$ . Το  $V_0$  καλείται και ενσωματωμένο δυναμικό<sup>[27,42]</sup>.

Αν η  $EF_n$  και η  $EF_p$  είναι οι στάθμες Fermi στις περιοχές  $n$  και  $p$  αντίστοιχα, τότε σε κατάσταση ισορροπίας η στάθμη Fermi πρέπει να είναι ομοιόμορφη κατά μήκος των δυο περιοχών. Στην περιοχή  $n$ , μακριά από την επαφή  $M$ , οι στάθμες  $E_c - EF_n$  είναι ίδιες όπως θα ήταν στην περίπτωση, που το  $n$ -τύπου υλικό θα ήταν απομονωμένο. Οι ίδιες συνθήκες ισχύουν και στην περιοχή  $p$ , δηλαδή  $EF_p - E_v$  είναι ίδιες. Είναι φανερό ότι για να έχουμε, τις στάθμες  $EF_n - EF_p$  και  $E_c - E_v$  ίδιες, κατά μήκος του συστήματος, θα πρέπει να κάμψουμε τις  $E_c - E_v$  κοντά στην επαφή  $M$ <sup>[27,40,42]</sup>.

Τη στιγμή που οι δυο ημιαγωγοί ενώνονται για να σχηματίσουν την επαφή, τα ηλεκτρόνια διαχέονται από την περιοχή  $n$  προς την περιοχή  $p$ , απογυμνώνοντας την  $n$  κοντά στην επαφή. Έτσι, όσο πλησιάζουμε προς το  $M$  η  $E_c$  θα πρέπει να απομακρύνεται από την  $EF_n$ , πράγμα που φαίνεται καθαρά στην παραπάνω εικόνα. Αντίστοιχα, στην περιοχή  $p$  η  $E_v$  απομακρύνεται από την  $EF_p$ <sup>[27,42]</sup>. Η ηλεκτροστατική δυναμική ενέργεια (ΗΔΕ) των ηλεκτρονίων, μεταβάλλεται από μηδέν (στην περιοχή  $p$ ) σε  $-eV_0$  (στην περιοχή  $n$ ), δηλαδή η συνολική του ενέργεια ελαττώνεται κατά  $eV_0$ . Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρόνια της περιοχής  $n$  στην  $E_c$  θα πρέπει να ξεπεράσουν ένα φράγμα δυναμικού  $eV_0$  για να μετακινηθούν προς την  $E_c$  της περιοχής  $p$ . Το ίδιο φράγμα δυναμικού εμποδίζει και τη διάχυση των οπών από την  $p$  στη  $n$  περιοχή<sup>[27,40,42]</sup>.

### **1.11.2 Ορθή πόλωση**

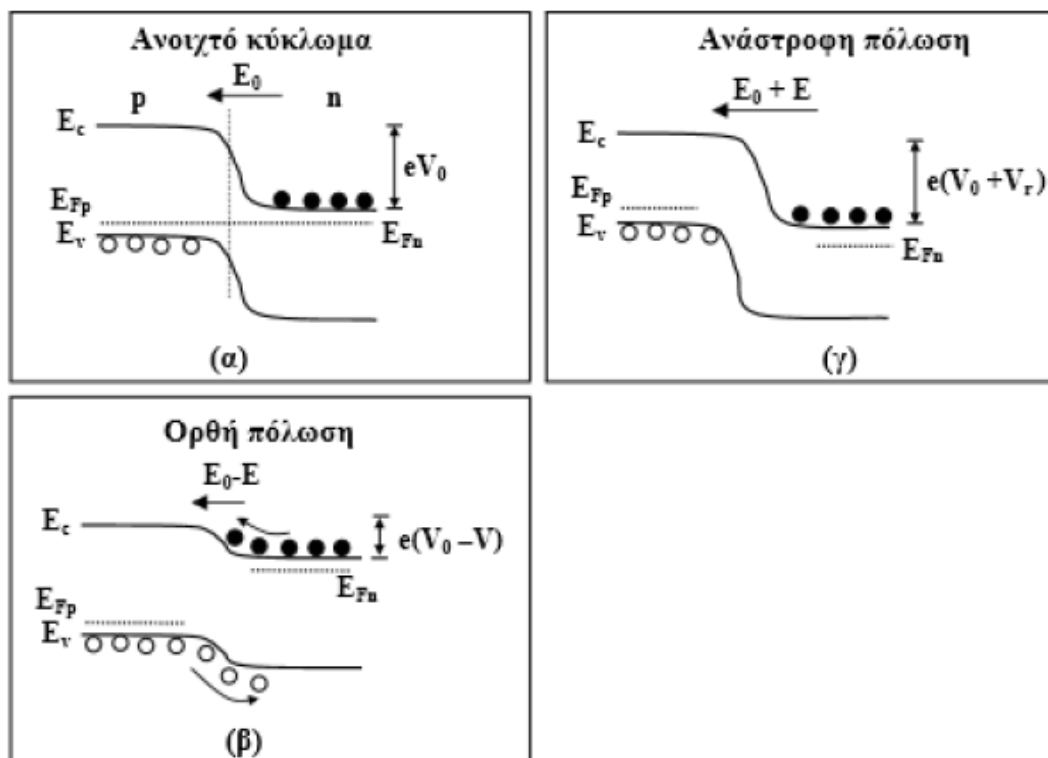
Αν στα άκρα της επαφής  $p-n$ , εφαρμοστεί τάση  $V$  (ορθής φοράς), τότε κατά μήκος της ζώνης εξάντησης θα δημιουργηθεί πτώση τάσης και το ενσωματωμένο δυναμικό θα μειωθεί κατά  $V_0 - V$  με συνέπεια τη μείωση του πεδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του εύρους της ζώνης εξάντλησης, πράγμα που σημαίνει ότι ο αριθμός των φορέων που διαχέονται αυξάνει. Το αντίθετο συμβαίνει κατά την ανάστροφη πόλωση, όπου το δυναμικό αυξάνει κατά  $V_0 + V$ <sup>[27,40,42]</sup>.

Αν η επαφή  $p-n$  πολωθεί ορθά με μια τάση  $V$ , δημιουργείται μια πτώση τάσης κατά μήκος της περιοχής εξάντλησης, ελαττώνοντας το φράγμα δυναμικού από  $eV_0$  σε  $e(V_0 - V)$ , έτσι που τα ηλεκτρόνια της πλευράς  $n$  να μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα και να διαχυθούν προς την πλευρά  $p$ . Σε αντικατάσταση των ηλεκτρονίων που διαχέονται προς την περιοχή  $p$ , η περιοχή  $n$  τροφοδοτείται με ηλεκτρόνια από τον αρνητικό πόλο της πηγής. Κατά τον ίδιο τρόπο, οι οπές μπορούν να διαχυθούν από την  $p$  στην  $n$  περιοχή, που διατηρεί τα φορτία της από το θετικό πόλο της πηγής. Αυτή η διαδικασία διάχυσης αντικατάστασης φορέων, δημιουργεί ροή ρεύματος στο κύκλωμα ημιαγωγού εξωτερικής πόλωσης<sup>[7,27,42]</sup>.

### 1.11.3 Ανάστροφη πόλωση

Στην ανάστροφη πόλωση η περιοχή  $p$  συνδέεται με τον αρνητικό και η περιοχή  $n$  με το θετικό πόλο. Οι οπές της περιοχής  $p$  έλκονται από τον αρνητικό πόλο, ενώ τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας της περιοχής  $n$  από το θετικό πόλο. Και οι δύο φορείς αγωγιμότητας απομακρύνονται από την περιοχή επαφής. Έτσι, η ζώνη εξάντλησης διευρύνεται σημαντικά και η επαφή συμπεριφέρεται ως μονωτής, μη επιτρέποντας τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτό συμβαίνει γιατί η περιοχή εξάντλησης δέχεται μια πτώση τάσης, που προστίθεται στο ενσωματωμένο δυναμικό  $V_0$  με αποτέλεσμα την αύξηση του φράγματος δυναμικού σε  $e(V_0 + V_r)$ . Εδώ, εν αντιθέσει με την περίπτωση της ορθής πόλωσης, η διάταξη παρουσιάζει ηλεκτρική αντίσταση κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη<sup>[7,27,40]</sup>.

Στην Εικόνα 1.11.2.1 που ακολουθεί, βλέπουμε τα ενεργειακά διαγράμματα μίας επαφής  $p-n$  σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, ορθής και ανάστροφης πόλωσης.



**Εικόνα 1.11.2.1 :** Ενεργειακά διαγράμματα μίας επαφής  $p-n$  σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, ορθής και ανάστροφης πόλωσης<sup>[27]</sup>.



## 1.12 Δίοδος Schottky

Η *δίοδος Schottky* χρησιμοποιεί στη μια πλευρά της επαφής ένα μέταλλο όπως ο χρυσός, ο άργυρος ή ο λευκόχρυσος. Στην άλλη πλευρά της επαφής υπάρχει εμπλουτισμένο πυρίτιο (συνήθως  $n$  τύπου). Όταν η δίοδος Schottky δεν είναι πολωμένη, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της  $n$  περιοχής βρίσκονται σε μικρότερες τροχιές (σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα) από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του μεταλλικού τμήματος. Η διαφορά στη στάθμη των ενεργειακών επιπέδων ονομάζεται *φράγμα Schottky*<sup>[42,44,45]</sup>.

Όταν η δίοδος Schottky είναι ορθά πολωμένη, ελεύθερα ηλεκτρόνια της περιοχής  $n$  μπορούν να αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να κινηθούν σε ανώτερες τροχιές. Έτσι, ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να φθάσουν στην επαφή και να εισέλθουν στο μέταλλο προκαλώντας μεγάλο ορθό ρεύμα. Το μέταλλο δεν έχει φορείς μειονότητας, συνεπώς, προκαλείται συσσώρευση φορτίων και κατ'επέκταση, ο ανάστροφος χρόνος αποκατάστασης είναι σχεδόν μηδέν<sup>[42,44,45]</sup>.

Σε μία δίοδο Schottky, η ενέργεια Fermi του μετάλλου πρέπει να βρίσκεται χαμηλότερα σε σχέση με τη στάθμη του ημιαγωγού τύπου- $n$ , ώστε το έργο εξόδου των ηλεκτρονίων να είναι υψηλότερο στην περιοχή του μετάλλου. Γι'αυτό, τα ηλεκτρόνια προσκολλώνται στην πλευρά του, δίνοντας μία περιοχή με περίσσεια αρνητικού φορτίου στην πλευρά του μετάλλου και μία ζώνη εξάντλησης στην πλευρά του ημιαγωγού. Σε αυτή τη ζώνη, έχουμε σχεδόν μηδενική συγκέντρωση φορέων και μόνο δότες, συνεπώς έχουμε μια περιοχή απόθησης φορέων ( $w$ ).

Στην περίπτωση επαφής μετάλλου-ημιαγωγού  $p$ -τύπου, το έργο εξόδου στο μέταλλο πρέπει να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο στην περιοχή του ημιαγωγού ώστε να μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την επαφή ως ανορθωτική δίοδο Schottky.

Από την Εικόνα 1.12.1 βλέπουμε ότι το έργο εξόδου της διόδου υπολογίζεται από την σχέση:

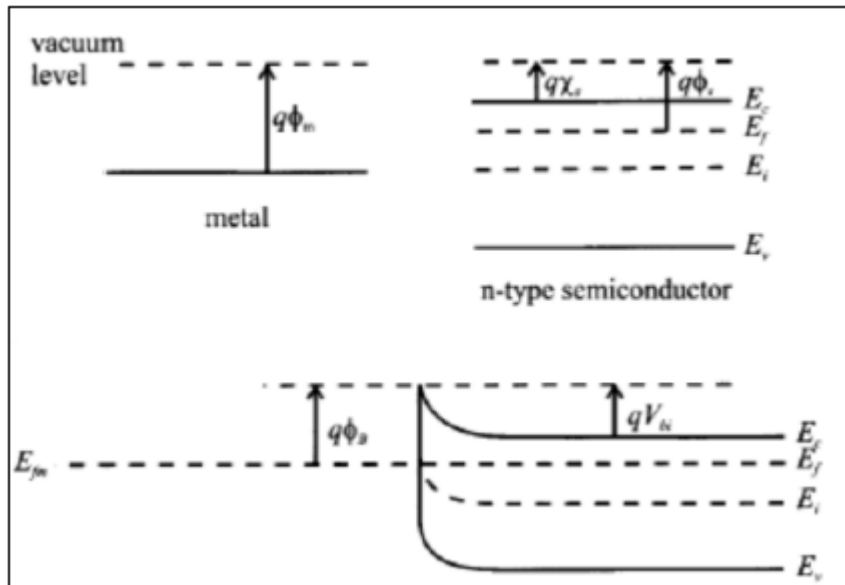
$$\Phi_B = \Phi_m - \chi_s \quad (\text{Εξ. 1.12.1})$$

όπου  $\Phi_m$  : το έργο εξόδου του μετάλλου και

$\chi_s$  : η ηλεκτρόνιο-συγγένεια του ημιαγωγού.

Το μεγαλύτερο μέρος του εύρους του φράγματος κατανέμεται στην περιοχή του ημιαγωγού ενώ στην περιοχή του μετάλλου έχουμε μήκη της τάξης των μερικών Debye. Η διαφορά στην κατανομή των φορτίων οφείλεται στην διαφορά της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και ιονισμένων δοτών στο μέταλλο και ημιαγωγό αντίστοιχα<sup>[14,40]</sup>.

Η δίοδος Schottky βρίσκει σημαντική εφαρμογή στους ψηφιακούς υπολογιστές. Η ταχύτητα των υπολογιστών εξαρτάται από το πόσο γρήγορα μεταβαίνουν οι δίοδοι τους και αλλά στοιχεία τους από την κατάσταση αγωγιμότητας στην κατάσταση αποκοπής<sup>[42,44,45]</sup>.



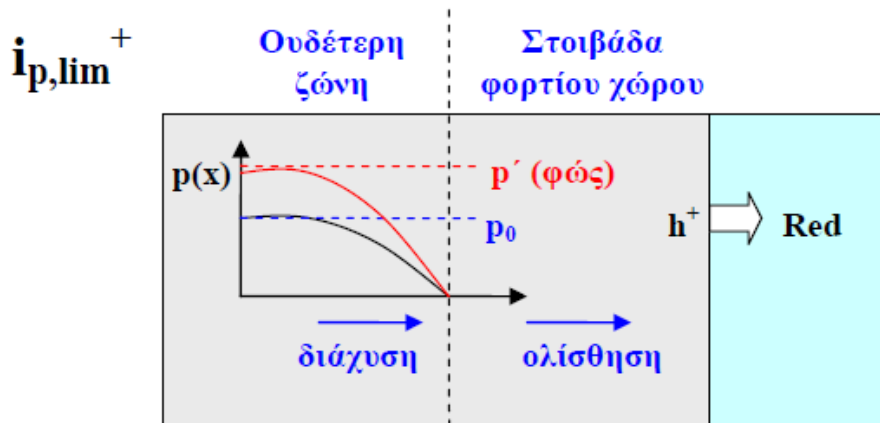
**Εικόνα 1.12.1:** Ενεργειακό διάγραμμα μετάλλου και ημιαγωγού τύπου n πριν την ένωση (πάνω) και ενεργειακό διάγραμμα Shottky σε ισορροπία<sup>[32]</sup>.

### 1.13 Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

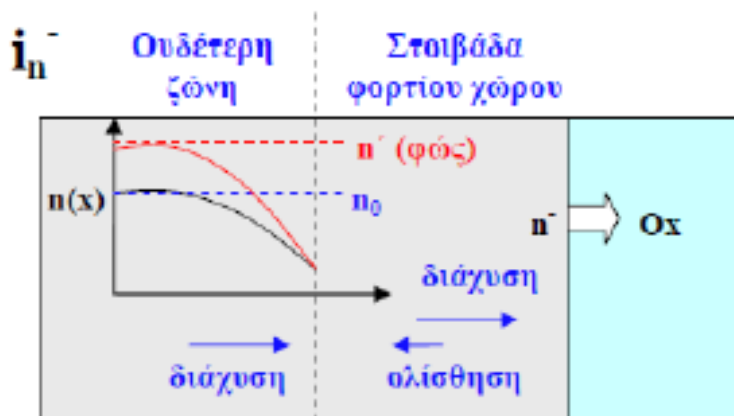
Αν τα δύο υλικά, που αποτελούν μία επαφή  $p-n$ , ή **επαφή ημιαγωγού-μετάλλου** έχουν διαφορετικές στάθμες Fermi, οι φορείς μεταφέρονται μεταξύ τους μέχρις ότου το σύστημα να ισορροπήσει. Όταν ένας ημιαγωγός δε βρίσκεται σε επαφή με κάποιο στερεό μέσο, κοντά στην επιφάνειά του υπάρχουν επιφανειακές στάθμες εξαιτίας των ατελειών δομής και των προσροφημένων μορίων του αέρα όπως το οξυγόνο, χαμηλώνοντας τη στάθμη Fermi του ημιαγωγού  $n$ -τύπου και μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα είδος επαφής<sup>[22]</sup>. Αν ένας ημιαγωγός έρθει σε επαφή με έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, τότε αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ των σταθμών του ημιαγωγού και  $E_{R0}$  του διαλύματος<sup>[46]</sup>.

$$E_{R0} = \frac{E_{Ox} + E_{Red}}{2} + kT \cdot \ln \frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \quad (\text{Εξ. 1.13.1})$$

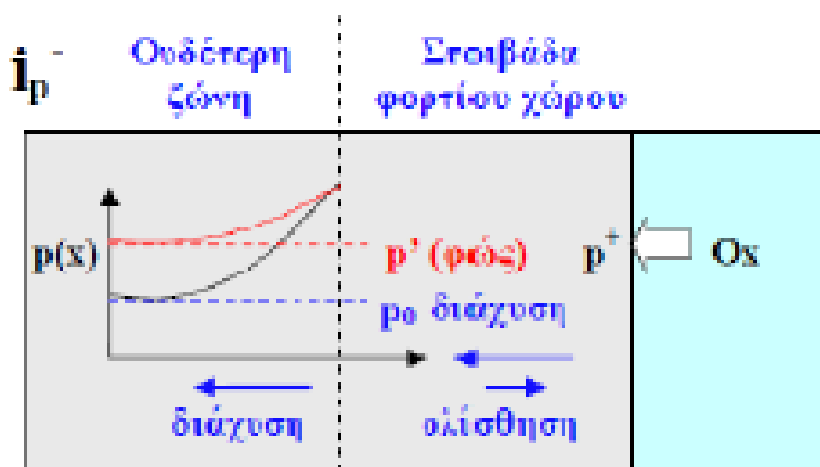
Για έναν ημιαγωγό  $n$ -τύπου όταν η στάθμη  $E_{R0}$  είναι χαμηλότερη από την  $E_F$  (υψηλότερη για έναν ημιαγωγό  $p$ -τύπου αντίστοιχα), λαμβάνει χώρα η διάχυση των φορέων πλειονότητας και παράλληλα η ολίσθηση των φορέων μειονότητας προς το διάλυμα (φαινόμενο κάμψης ζωνών)<sup>[22, 47]</sup>. Δημιουργείται έτσι καθοδικό ρεύμα  $i_n^-$  που εξαρτάται από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{ox}$  με τη ζώνη αγωγιμότητας (ανοδικό  $i_p^+$  από την επικάλυψη των ενεργειακών σταθμών  $D_{red}$ ). Επιπλέον, με τη δημιουργία των ρευμάτων  $i_n^+$  και  $i_p^-$  παρατηρείται μηχανισμός έγχυσης (injection) των φορέων από το διάλυμα στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, έτσι ώστε να ισχύουν οι σχέσεις  $i_n = i_n^+ + i_n^-$  και  $i_p = i_p^+ + i_p^-$  και το ρεύμα που διαρρέει τον ημιαγωγό να είναι  $i = i_n + i_p = i_0 \cdot \exp\left[\frac{q \cdot V}{kT}\right] - 1$ .



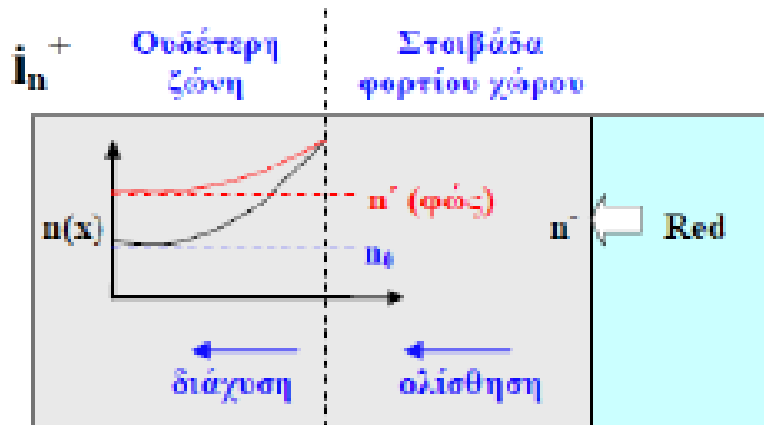
**Σχήμα 1.13.1:** Μετακίνηση οπών στην περιοχή δυναμικών που υπερिशύει το ρεύμα  $i_p^+$ . Μέγιστη τιμή του ρεύματος  $i_{p,lim}^+$ . Η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας (οπές) μηδενίζεται στο όριο ουδέτερης ζώνης και στοιβάδας φορτίου χώρου και η βαθμίδα συγκέντρωσης, άρα και το ρεύμα διάχυσης εκεί μεγιστοποιούνται φωτισμός ευνοεί το ρεύμα  $i_p^{+[47]}$ .



**Σχήμα 1.13.2:** Μετακίνηση ηλεκτρονίων στην περιοχή δυναμικών που υπερिशύει το ρεύμα  $i_n^-$ . Δεν υπάρχει οριακό ρεύμα, καθώς η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων (φορείς πλειονότητας) είναι πολύ υψηλή και δεν μηδενίζεται. Ο φωτισμός ευνοεί το ρεύμα  $i_n^{-[47]}$ .



**Σχήμα 1.13.3:** Μετακίνηση ηλεκτρονίων στην περιοχή δυναμικών που υπερिशύει το ρεύμα  $i_p^-$ . Ο φωτισμός δεν ευνοεί το ρεύμα  $i_p^-$ , καθώς μειώνει την βαθμίδα συγκέντρωσης των οπών στην ουδέτερη ζώνη<sup>[47]</sup>.



**Σχήμα 1.13.4:** Μετακίνηση ηλεκτρονίων στην περιοχή δυναμικών που υπερಿಸχύει το ρεύμα  $i_n^+$ . Ο φωτισμός δεν ευνοεί το ρεύμα  $i_n^+$ , καθώς μειώνει την βαθμίδα συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην ουδέτερη ζώνη<sup>[47]</sup>.

### 1.14 Υβριδικοί ημιαγωγοί

Μία πολύ σημαντική κατηγορία υλικών αποτελούν οι υβριδικοί ημιαγωγοί. Πρόκειται για το συνδυασμό ανόργανων και οργανικών ενώσεων σε μια ενιαία δομή, όπου χάρις στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους (το εύρος του ενεργειακού διακένου, το χαρακτήρα τους ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και την ικανότητά τους να μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε άλλες μορφές, όπως η ηλεκτρική ή η χημική) βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά επιστημονικά και τεχνολογικά πεδία, όπως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, οι φωτοαγωγοί και η οπτοηλεκτρονική (OLED, FET, αισθητήρες και φωτοανιχνευτές). Επίσης, στην πλειονότητά τους, οι οργανικές ενώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων ανάλογα με τις λειτουργικές ομάδες που κάθε μία διαθέτει στο μόριό της. Κατά συνέπεια, αν επιλεγούν οι κατάλληλες οργανικές ενώσεις, μπορεί να καταστεί εφικτή η τροποποίηση των χαρακτηριστικών των ανόργανων ημιαγωγών<sup>[29]</sup>.

Με άλλα λόγια, η ενσωμάτωση μίας οργανικής ένωσης σε έναν ανόργανο ημιαγωγό, μπορεί να οδηγήσει σε διαφοροποίηση, ενίσχυση ή συνδυασμό χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των μεμονωμένων ενώσεων, και κατά συνέπεια, σε εντελώς τροποποιημένες φυσικοχημικές ιδιότητες και λειτουργικότητα στο τελικό σύστημα. Έχει παρατηρηθεί πως μερικές φορές τα υβριδικά υλικά παρουσιάζουν μία εξαιρετική συμπεριφορά και λειτουργικότητα, χαρακτηριστικά τα οποία δεν εμφανίζονταν στις αρχικές ξεχωριστές ενώσεις. Η ενσωμάτωση οργανικών ενώσεων με διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως η αιθυλενοδιαμίνη, η μεθυλαμίνη, η υδραζίνη, τα αμινοξέα και τα φουλερένια, βοηθάει στον έλεγχο των ιδιοτήτων των υβριδικών ημιαγωγών<sup>[10,29,48]</sup>.

Η ηλεκτροχημική απόθεση υβριδικών συστημάτων με βάση τους ανόργανους ημιαγωγούς μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

**I. Εναπόθεση Πολλαπλών Στρωμάτων.** Σε αυτήν την τεχνική λαμβάνει χώρα η απόθεση ενός λεπτού στρώματος κατάλληλης οργανικής ένωσης πάνω στην επιφάνεια λεπτού υμενίου ανόργανου ημιαγωγού, που έχει αποτεθεί προηγουμένως ηλεκτροχημικά, με την τεχνική spin coating. Το spin coating είναι μία συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς βιομηχανικούς και τεχνολογικούς τομείς. Είναι μία διαδικασία που ξεχωρίζει για την ευκολία με την οποία παρασκευάζονται ομοιόμορφα υμένα πάχους μεταξύ μερικών nm έως μερικών  $\mu\text{m}$ , ενώ η επιφανειακή έκταση μπορεί να κυμανθεί από τετραγωνικά χιλιοστά έως τετραγωνικά μέτρα. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει συνήθως την ομοιογενή απόθεση του

υμενίου μέσω ενστάλλαξης διαλύματος της επιθυμητής ουσίας σε πτητικό διαλύτη, κατά τη διάρκεια περιστροφής του υποστρώματος. Η ταχύτητα περιστροφής που ενσταλλάζεται το διάλυμα είναι χαμηλή (ή μηδενική) και στην πορεία αυξάνεται. Το διάλυμα βοηθάται να ανακατανεμηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος από τη φυγόκεντρο δύναμη που αναπτύσσεται και από την επιφανειακή τάση. Κατά τη διάρκεια περιστροφής με υψηλή ταχύτητα, ο διαλύτης εξατμίζεται πλήρως, αφήνοντας τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η δημιουργία μιας δομής δύο στρωμάτων (double-layer). Έπειτα, μπορεί να λάβει χώρα μία δεύτερη ηλεκτροχημική απόθεση ανόργανου ημιαγωγού και το τελικό προϊόν που θα προκύψει θα είναι μία δομή τριών στρωμάτων (three-layer, “sandwich”)<sup>[29]</sup>.

**II. Ηλεκτροχημική Συναπόθεση (Electrochemical Electrodeposition).** Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην ανάπτυξη του υβριδικού συστήματος μέσω ηλεκτροχημικής διαδικασίας ταυτόχρονης απόθεσης από ηλεκτρολυτικό λουτρό στο οποίο περιέχονται τα χημικά είδη που είναι απαραίτητα για την απόθεση του ανόργανου ημιαγωγού και μία ευδιάλυτη ή ελαφρώς ευδιάλυτη οργανική ένωση η οποία δύναται να αποτεθεί ηλεκτροχημικά. Η τεχνική αυτή χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη ευελιξία, καθώς μπορούν να επηρεαστούν άμεσα οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος, μεταβάλλοντας κατάλληλα είτε τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους, είτε τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος<sup>[29,49]</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

### 2.1 Γενικά

Ο Ήλιος είναι το μεγαλύτερο αστέρι του ηλιακού μας συστήματος ηλικίας πέντε δισεκατομμυρίων ετών και αποτελεί πηγή ζωής για τον πλανήτη μας. Η ισχύς που ακτινοβολεί προς όλες τις κατευθύνσεις ισούται με  $4 \cdot 10^{26}$  W. Ωστόσο, στη Γη φτάνουν μόνο τα  $2 \cdot 10^{18}$  W το δευτερόλεπτο. Παρά το γεγονός ότι η τελική ισχύς που φθάνει στη Γη είναι πολύ μικρότερη από την αρχική, η ενέργεια που δέχεται η Γη σε όλη την επιφάνειά της είναι 20.000 φορές μεγαλύτερη από αυτή που ξοδεύει ολόκληρη η ανθρωπότητα για να καλύψει τις ανάγκες της. Η ηλιακή ενέργεια είναι καθαρή, ανεξάντλητη, ήπια και ανανεώσιμη. Συνεπώς, μπορούμε να την αξιοποιήσουμε τόσο για την παραγωγή θερμότητας, παραδείγματος χάριν για τη θέρμανση νερού μέσω του ηλιακού θερμοσίφωνα, όσο και για τη μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω φωτοβολταϊκών διατάξεων<sup>[23,50]</sup>.

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι:

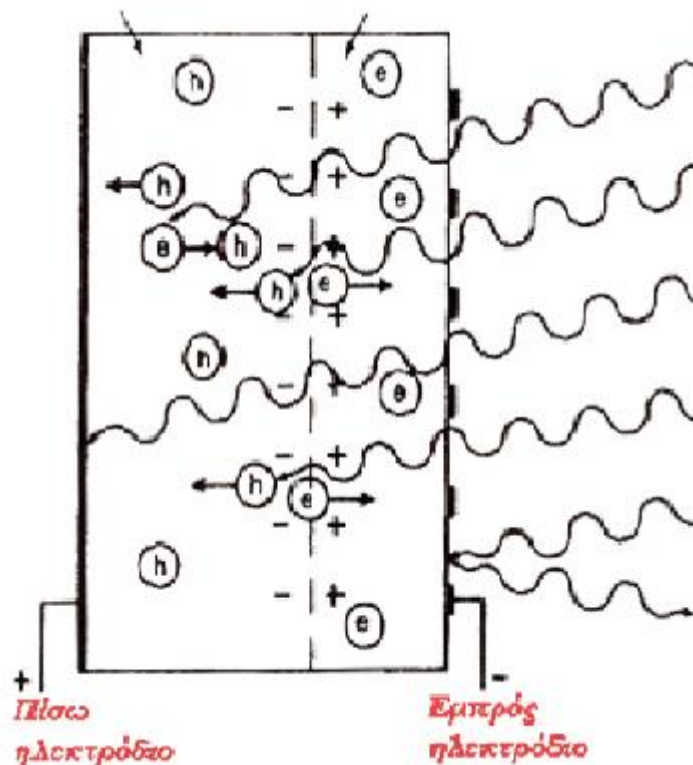
- ✓ Η αξιοπιστία και η μεγάλη διάρκεια ζωής (πάνω από 20 έτη).
- ✓ Η πηγή καυσίμου είναι μεγάλη και πρακτικά άπειρη.
- ✓ Το μηδενικό κόστος λειτουργίας.
- ✓ Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι χαμηλή.
- ✓ Η μοναδική πρώτη ύλη που χρησιμοποιούν είναι το ηλιακό φως.
- ✓ Δεν χρήζουν συντήρησης.
- ✓ Δεν προκαλούν μόλυνση του περιβάλλοντος, καθώς δεν υπάρχουν εκπομπές, καύσεις ή διάθεση ραδιενεργών στοιχείων.
- ✓ Η λειτουργία τους είναι εντελώς αθόρυβη.
- ✓ Μπορούν να κατασκευαστούν από ανακυκλώσιμα υλικά, όπως το γυαλί, ή το πυρίτιο.
- ✓ Παρέχουν ενεργειακή αυτονομία, γεγονός που τα καθιστούν κατάλληλα για την τοποθέτησή τους δε δύσβατες περιοχές, όπου το δίκτυο της ΔΕΗ δεν είναι εφικτό να φτάσει<sup>[23,50,51]</sup>.

### 2.2 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Η λειτουργία των ηλιακών στοιχείων βασίζεται στη δημιουργία ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού το οποίο εκτείνεται σε όλο το πλάτος του στοιχείου που δέχεται την ηλεκτρική ακτινοβολία, βρίσκεται σε μικρό βάθος από την επιφάνεια και τοποθετείται στην πλευρά όπου προσπίπτει το φως. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό, δημιουργώντας ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων. Δηλαδή, ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας και μία οπή στη ζώνη σθένους. Ο λόγος που καθιστά την ύπαρξη του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού αναγκαία, βρίσκεται στο γεγονός ότι είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των θετικών και αρνητικών φορέων πάνω στις δύο όψεις του ηλιακού στοιχείου, δηλαδή, τη φωτιζόμενη και την πίσω πλευρά τους<sup>[40]</sup>.

Σε μια δίοδο  $p$ - $n$ , που είναι αρκετά συνήθης σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές, τα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα  $n$  (την εμπροσθεν πλευρά του στοιχείου) και οι οπές προς το τμήμα  $p$  (την όπισθεν πλευρά του στοιχείου). Οι υπόλοιποι φορείς επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Αποτέλεσμα του διαχωρισμού των φορέων φορτίου είναι η δημιουργία μιας διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους δύο ακροδέκτες των δύο τμημάτων του ηλιακού στοιχείου για όσο διάστημα υπάρχει η οπτική διέγερση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2.1. Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο όψεις του φωτιζόμενου ηλιακού στοιχείου, η οποία αντιστοιχεί στην ορθή πόλωση της διόδου, ονομάζεται

**φωτοβολταϊκό φαινόμενο.** Η αποδοτική λειτουργία των ηλιακών φωτοβολταϊκών στοιχείων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, στηρίζεται στην πρακτική εκμετάλλευση του φαινομένου αυτού. Πρέπει να σημειωθεί, πως εκτός από τις προσμίξεις των τμημάτων  $p$  και  $n$  μίας ομοένωσης, δηλαδή υλικού από τον ίδιο ημιαγωγό, το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο, που απαιτείται σε όλα τα ηλιακά στοιχεία, και στις φωτοβολταϊκές διατάξεις μπορεί να προέρχεται και από άλλες διόδους, όπως αυτή που δημιουργείται στην περίπτωση επαφής ημιαγωγού και μετάλλου (δίοδος Schottky)<sup>[40,51]</sup>.



**Σχήμα 2.2.1:** Μηχανισμός εκδήλωσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο<sup>[51]</sup>.

### 2.3 Απορρόφηση ακτινοβολίας σε φωτοβολταϊκά στοιχεία

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία δεν δύνανται να μετατρέψουν σε ηλεκτρική ενέργεια όλο το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που πορσπίπτει στην επιφάνειά τους. Αυτό συμβαίνει διότι ένα μέρος αυτής ανακλάται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται στο περιβάλλον. Τα φωτόνια που έχουν μικρότερη ενέργεια από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού δε μπορούν να απορροφηθούν και ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν διαφανές σώμα. Η ακτινοβολία που αντιστοιχεί στα φωτόνια αυτά διαπερνά άθικτη τον ημιαγωγό και απορροφάται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο, που καλύπτει την πίσω όψη του, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται. Άλλωστε, όπως αναφέρθηκε, μόνο το ποσοστό των φωτονίων των οποίων η ενέργεια ισοδυναμεί με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού μπορεί να συμβάλλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού διακένου. Το υπόλοιπο ποσοστό μεταφέρεται με τη μορφή της κινητικής ενέργειας στο ηλεκτρόνιο που ελευθερώθηκε από το δεσμό και τελικά μετατρέπεται και αυτό σε θερμότητα, παράμετρος που επηρεάζει αρνητικά την απόδοση των ημιαγωγών<sup>[50,51]</sup>.

Η ενέργεια ενός φωτονίου  $E$  σχετίζεται με τη συχνότητα ακτινοβολίας  $\nu$  και το μήκος κύματος  $\lambda$ , μέσω των σχέσεων:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Εξ. 2.3.1})$$

όπου  $h$ : η σταθερά του Planck, ίση με  $6,26 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$

$c$ : η ταχύτητα του φωτός, ίση με  $3 \cdot 10^8 \text{m/s}$ .

Συνεπώς, αν το ενεργειακό διάκενο μετράται σε eV, και το μήκος κύματος σε  $\mu\text{m}$ , τότε το μέγιστο μήκος κύματος ακτινοβολίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έναν ημιαγωγό με ενεργειακό διάκενο  $E_g$ , θα είναι:

$$\lambda_g = \frac{1.283}{E_g} \quad (\text{Εξ. 2.3.2})$$

Στην περίπτωση που στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού διεισδύει μία μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας ομοίων φωτονίων ενέργειας  $h\nu$  που έχει ένταση ίση με  $H$  μονάδες ισχύος ανά μονάδα επιφάνεια, η ροή των φωτονίων ( $\Phi$ ), δηλαδή το πλήθος των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας δίνεται από την εξίσωση<sup>[51]</sup>:

$$\Phi = \frac{H}{h \cdot \nu} = \frac{H \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (\text{Εξ. 2.3.3})$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για σταθερή ένταση  $H$ , η ροή  $\Phi$  είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ενέργεια των φωτονίων και αυξάνεται γραμμικά με το μήκος κύματος.

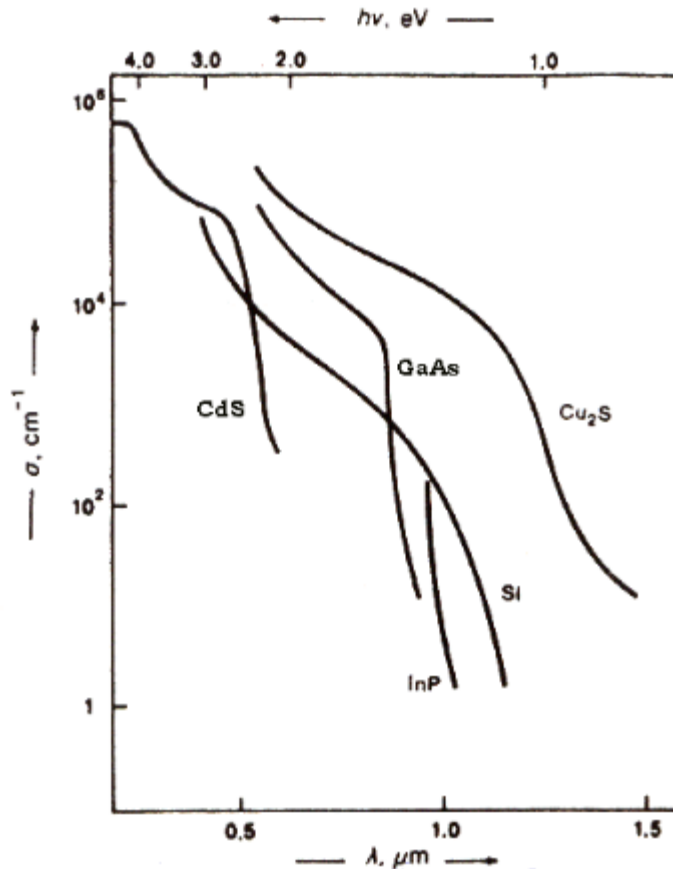
Ο νόμος του Beer, που φαίνεται παρακάτω, αποδεικνύει ότι ο ρυθμός απορρόφησης των φωτονίων και κατά συνέπεια ο ρυθμός δημιουργίας φορέων που προκαλείται από την ακτινοβολία που δέχεται ο ημιαγωγός είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού και εξασθενεί όσο αυξάνεται η απόσταση από αυτή<sup>[51]</sup>.

$$-\frac{d\Phi}{dx} = \alpha \cdot \Phi_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot x)} \quad (\text{Εξ. 2.3.4})$$

όπου  $\alpha$ : ο συντελεστής απορρόφησης.

Στο Σχήμα 2.3.1 παρατηρούμε ότι η τιμή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ) μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, μηδενίζεται όταν το  $\lambda$  της ακτινοβολίας υπερβαίνει το  $\lambda_g$  του ημιαγωγού, καθώς σε αυτά τα μήκη κύματος δεν μπορούν να απορροφηθούν τα φωτόνια. Αντιθέτως, η τιμή του αυξάνεται προς την πλευρά των μικρών κυμάτων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η απορρόφηση των φωτονίων γίνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού<sup>[23,51]</sup>.





**Σχήμα 2.3.1:** Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης ( $\alpha$ ), συναρτήσει του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) και την ενέργεια φωτονίων ( $h\nu$ ) της ακτινοβολίας βασικών ημιαγωγών φωτοβολταϊκών διατάξεων<sup>[23]</sup>.

## 2.4 Φωτόρευμα

Ως **φωτόρευμα** ( $I_\phi$ ) ονομάζουμε το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο όταν αυτό διαρρέεται από μία κατάλληλη ακτινοβολία και διεγείρεται από αυτήν. Η τιμή του είναι ανάλογη των φωτονίων που απορροφώνται από το στοιχείο<sup>[32]</sup>. Η **πυκνότητα του φωτορεύματος** δίνεται από τη σχέση:

$$J_\phi = e \cdot g(L_p + L_n) \quad (\text{Εξ. 2.4.1})$$

όπου  $e$ : το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

$g$ : ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας. Δηλαδή το πλήθος ζευγών ηλεκτρονίων και οπών ανά μονάδα χρόνου και μονάδα όγκου του ημιαγωγού

$L_p$ : το μέσο μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων και

$L_n$ : το μέσο μήκος διάχυσης των οπών<sup>[23]</sup>.

Η φασματική απόκριση  $S$  είναι ένα χρήσιμο μέγεθος υπολογισμού του φωτορεύματος. Ορίζεται ως το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου σε σχέση με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου και για μία ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda$ , η τιμή της βρίσκεται μέσω της σχέσης:

$$S(\lambda) = \frac{I_{\phi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \quad (\text{Εξ. 2.4.2})$$

όπου  $\Phi(\lambda)$ : το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από  $\lambda$  μέχρι  $\lambda+d\lambda$ .

Συνεπώς, το συνολικό φωτόρευμα του στοιχείου στην περίπτωση πολυχρωματικής ακτινοβολίας είναι:

$$I_{\phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (\text{Εξ. 2.4.3})$$

Αν ληφθεί υπ'όψιν η ακτινοβολία που ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου τότε ισχύει η σχέση:

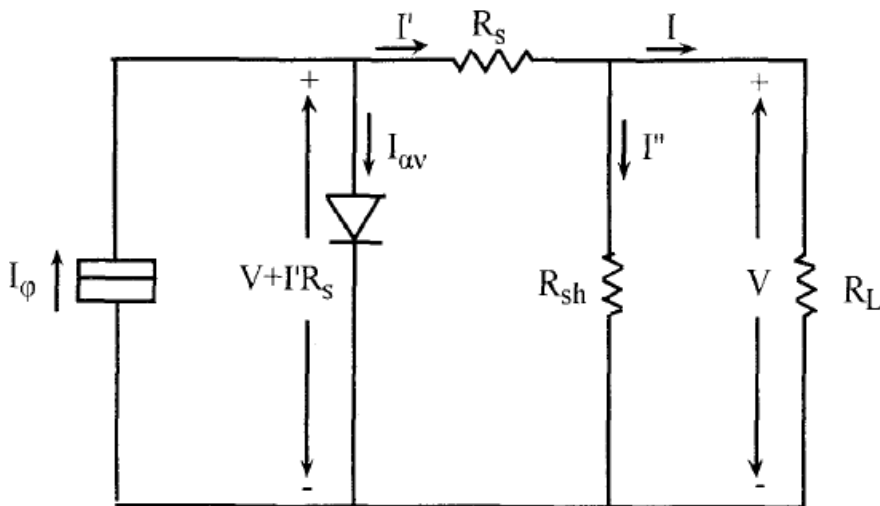
$$I_{\phi} = e \int_0^{\lambda_g} S(\lambda) [1 - R(\lambda)] \Phi(\lambda) d\lambda \quad (\text{Εξ. 2.4.4})$$

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

## 2.5 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών στοιχείων

Μπορούμε να θεωρήσουμε πως ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι ισοδύναμο με το ηλεκτρικό κύκλωμα του Σχήματος 2.5.1. Ο λόγος που μελετάμε τις επαφές που δημιουργούνται μεταξύ κρυσταλλικών υλικών σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, ή μη, είναι γιατί βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στη μικροηλεκτρονική και στην οπτική, και αποτελούν τη βάση όλων των ημιαγωγικών διατάξεων. Τα φαινόμενα που δημιουργούνται μπορούν να εξηγηθούν μέσω της κρυσταλλογραφίας, τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών και την ηλεκτροχημεία<sup>[23]</sup>. Οι πιο συνηθισμένες ηλεκτρικές επαφές μπορούν να αναπτυχθούν ανάμεσα σε:

- δύο διαφορετικά μέταλλα
- ένα μέταλλο και έναν ημιαγωγό (δίοδος Schottky)
- δύο διαφορετικού τύπου ημιαγωγούς (επαφή  $p-n$ )
- ένα μέταλλο ή έναν ημιαγωγό με ένα μονωτή με υψηλή επιφανειακή συγκέντρωση φορτίου, και
- έναν ημιαγωγό και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα<sup>[15]</sup>.

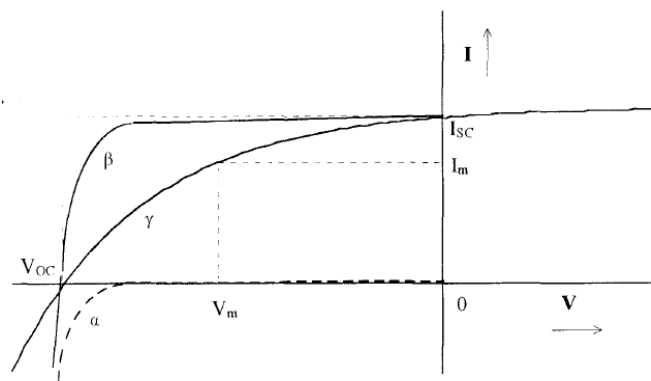


**Σχήμα 2.5.1:** Ισοδύναμο Κύκλωμα Φωτοβολταϊκού Στοιχείου<sup>[15]</sup>.

Όπως βλέπουμε, η ενεργός επαφή απεικονίζεται με μία πηγή ρεύματος και μία δίοδο ελέγχου πεπερασμένης αγωγιμότητας. Το κύκλωμα αυτό περιλαμβάνει μία παρασιτική αντίσταση σε σειρά ( $R_s$ ), που παρουσιάζει η επαφή είτε κατά τη δίοδο του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το σώμα της διόδου, είτε

στις ωμικές αντιστάσεις του σημείου πρόσφυσης των ηλεκτροδίων της επαφής καθώς και κατά μήκος των μεταλλικών κλάδων τους. Οφείλεται στην ηλεκτρική αντίσταση της επαφής και του εσωτερικού και των συστατικών μερών της διόδου, καθώς και μία παράλληλη αντίσταση διαρροής της διόδου  $R_{sh}$  (shunt resistance) που παρεμβάλλει η απώλεια ρεύματος στην επιφάνεια, ή σε άλλες ηλεκτρικές διαύλους. Η  $R_{sh}$  αφορά στις διαδρομές ρεύματος διαρροής στο εσωτερικό της επαφής  $p-n$  μεταξύ των σημείων που βρίσκονται σε διαφορά δυναμικού ίση με την τάση στα άκρα της διόδου. Αναλυτικότερα, οι διαδρομές αυτές αφορούν ρεύματα διαμέσου του σώματος διάταξης της επαφής, δια των εξωτερικών επιφανειών της επαφής, παράλληλα προς το ηλεκτρικό πεδίο της επαφής και διαμέσου της ηλεκτρικής διάβασης που δημιουργούν οι προσμίξεις της επαφής. Η διαφορά δυναμικού στα άκρα της διόδου είναι  $V+IR_s$ , όπου  $V$  είναι η ωφέλιμη τάση στα άκρα της κατανάλωσης  $R_L$ <sup>[15,21]</sup>.

Στην περίπτωση που και οι δύο αντιστάσεις ( $R_{sh}$  και  $R_s$ ) είναι μηδενικές, η επίδραση του φωτισμού είναι μία κάθετη μετατόπιση του «σκοτεινού» ανάστροφου ρεύματος ( $I_{av}$ ), σύμφωνα με τη σχέση  $I=I_\phi-I_{av}$ . Όταν η αντίσταση  $R_L$  μηδενίζεται, δηλαδή όταν το εξωτερικό κύκλωμα βραχυκυκλώνεται, το φωτόρευμα παίρνει τη μέγιστη τιμή  $I_{sc}$  (**ρεύμα βραχυκύκλωσης**) που αντιστοιχεί στην αποτέμνουσα της καμπύλης  $I-V$  στον κάθετο άξονα του διαγράμματος, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5.2 που ακολουθεί. Όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό, μεταξύ των δύο όψεων του στοιχείου αναπτύσσεται μία τάση προκαλώντας αντίθετο ρεύμα που αντισταθμίζει το φωτόρευμα. Μόλις αποκατασταθεί η ισορροπία, η τάση λαμβάνει την τιμή  $V_{oc}$  (**τάση ανοιχτού κυκλώματος**), η οποία αντιστοιχεί στην αποτέμνουσα της καμπύλης  $I-V$  στον οριζόντιο άξονα.



**Σχήμα 2.5.2:** Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης φωτοβολταϊκού στοιχείου, υπό συνθήκες φωτισμού και σκότους στην ιδανική [ $R_s=R_{sh}=0$ ] (α, β) και στην πραγματική περίπτωση (γ)<sup>[15]</sup>.

Τα υπόλοιπα στοιχεία της καμπύλης περιγράφουν τις ενδιαμέσες καταστάσεις, όπου το κύκλωμα κλείνει διαμέσου μιας εξωτερικής αντίστασης, η οποία ρυθμίζει την πτώση της τάσης και το μέγεθος του φωτορεύματος. Η ηλεκτρική ισχύς του στοιχείου σε κάθε σημείο, προκύπτει από το γινόμενο της τάσης και του ρεύματος ( $P = I \cdot V$ ) και είναι το εμβαδόν κάθε ορθογωνίου παραλληλογράμμου που περικλείεται από την καμπύλη και τους άξονες του διαγράμματος. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν αυτό, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ισχύς που παρέχεται από το συγκεκριμένο φωτοβολταϊκό στοιχείο. Αν σε αυτές τις συνθήκες αντιστοιχεί η μέγιστη τάση και το μέγιστο φωτόρευμα ( $V_m$  και  $I_m$ , αντίστοιχα), τότε ο **συντελεστής πλήρωσης** (Fill Factor,  $FF$ ) καθορίζεται από το λόγο της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος ( $P_m$ ) προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (\text{Εξ. 2.5.1})$$

Πρακτικά, ο συντελεστής πλήρωσης  $FF$  προκύπτει από το λόγο των εμβαδών των ορθογωνίων στο Σχήμα 2.5.2. Οι παράμετροι  $FF$ ,  $I_{sc}$  και  $V_{oc}$  είναι πάρα πολύ μεγάλης θεωρητικής και πρακτικής σημασίας,

καθώς από τις τιμές τους αξιολογείται η συμπεριφορά ενός ηλιακού στοιχείου. Όσο υψηλότερες είναι οι τιμές τους, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοσή του, όπως αποδεικνύεται άλλωστε και από τη σχέση<sup>[15,23,51]</sup>:

$$\eta = \frac{P_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \quad (\text{Εξ. 2.5.2})$$

όπου  $\eta$ : ο συντελεστής φωτοβολταϊκής απόδοσης

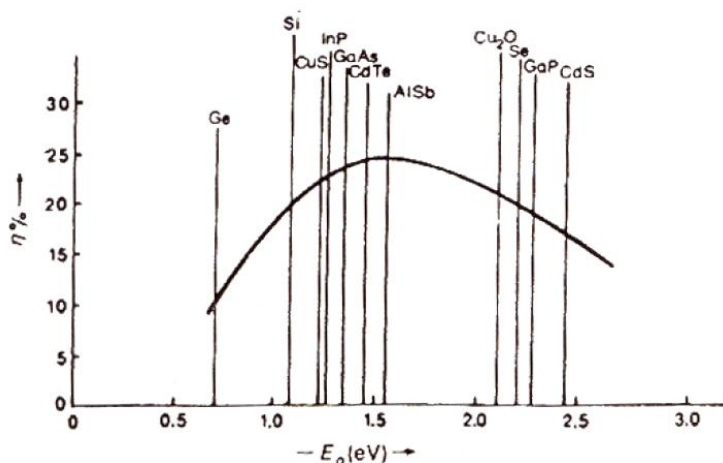
$H$ : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε όλη την επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, και

$A$ : το εμβαδόν της επιφάνειας του φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Πρέπει να σημειωθεί πως γενικά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παράγουν συνεχές ρεύμα. Η ένταση του ρεύματος είναι ανάλογη με την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας, ενώ η τάση δεν επηρεάζεται σημαντικά. Όσον αφορά στο **συντελεστή απόδοσης  $\eta$** , επηρεάζεται σημαντικά από τη σύσταση της ακτινοβολίας, το φορτίο του κυκλώματος και από τη θερμοκρασία του στοιχείου. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την ισχύ του φωτοβολταϊκού στοιχείου<sup>[15,23]</sup>.

## 2.6 Αξιολόγηση των ημιαγωγών για χρήση σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, ένας ημιαγωγός μπορεί να απορροφήσει μόνο τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό τους διάκενο. Από αυτά, αξιοποιήσιμα είναι μόνο αυτά που η ενέργειά τους είναι ίση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, ενώ η περίσσεια ενέργεια μετατρέπεται συνήθως σε θερμότητα. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως η τιμή του ενεργειακού διακένου αποτελεί ένα από τα βασικότερα κριτήρια που καθορίζει το κατά πόσο είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως βασικά υλικά κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Στο Σχήμα 2.5.3 παρατηρούμε ότι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που αποτελούνται από ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο περίπου ίσο με 1.5 eV παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες θεωρητικές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 25%)<sup>[23,51]</sup>.



**Σχήμα 2.5.3:** Θεωρητική απόδοση ( $\eta$ ) των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναρτήσει του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού από τον οποίο είναι κατασκευασμένα<sup>[23]</sup>.

Εκτός από την τιμή του ενεργειακού διακένου, πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν και το είδος αυτού, δηλαδή αν είναι άμεσο ή έμμεσο. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού διακένου έχουν μεγαλύτερη δυνατότητα απορρόφησης φωτονίων σε σχέση με τους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακένου. Έτσι, το φωτοβολταϊκό στοιχείο δεν χρειάζεται να έχει μεγάλο πάχος, γεγονός που ευνοεί τη μεγάλη εξοικονόμηση υλικού<sup>[51]</sup>.

Τέλος, άλλα χαρακτηριστικά που είναι κρίσιμα για την αξιολόγηση των ημιαγωγών είναι το κόστος παραγωγής τους, η σταθερότητά τους στην επίδραση εξωτερικών συνθηκών, όπως της θερμοκρασίας και της υγρασίας, η τοξικότητα των επιμέρους συστατικών που τον αποτελούν κ.ά.<sup>[51]</sup>

## **2.7 Φωτοηλεκτροχημικά και φωτοβολταϊκά στοιχεία**

Παρόμοιο τρόπο με αυτόν που παρουσιάζουν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία όσον αφορά στην απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας και τη μετατροπή της σε ηλεκτρική, χρησιμοποιούν και τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, καθώς και τα δύο αξιοποιούν την ενέργεια των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που δημιουργούνται από την απορρόφηση του φωτός. Εν συνεχεία, τα ζεύγη χωρίζονται για να επανενωθούν σε μία πιο παραγωγική διαδρομή<sup>[21,52]</sup>. Ωστόσο, τα δύο αυτά στοιχεία εμφανίζουν και μερικές διαφορές.

Το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελεί μία συνήθη ηλεκτροχημική διάταξη, με ημιαγωγό υλικά στη θέση ενός (ενεργό ηλεκτρόδιο), ή δυο ηλεκτροδίων. Όταν προσπίπτει ακτινοβολία στην επιφάνεια του ημιαγωγού, ο τελευταίος απορροφά φωτόνια με αποτέλεσμα να διεγείρονται ηλεκτρικοί φορείς και να λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τον ηλεκτρολύτη. Έτσι, δημιουργείται μία ηλεκτρεγερτική δύναμη (**φωτοδυναμικό**) και φωτόρευμα (σε κλειστό κύκλωμα). Η εμφάνιση του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη δημιουργεί μία διφασική περιοχή στα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Στην περίπτωση επαφής στερεού ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη, το υγρό προσαρμόζεται στην τοπογραφία της στερεής επιφάνειας, παρέχοντας τη δυνατότητα χρήσης μη υπερκαθαρών πολυκρυσταλλικών ημιαγωγών χαμηλού κόστους, οι οποίοι παρουσιάζουν συχνά υψηλές φωτοβολταϊκές αποδόσεις<sup>[15]</sup>.

Στα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, περιλαμβάνεται η φάση του ηλεκτρολύτη ο οποίος περιέχει τα ιόντα που μεταφέρουν το κινούμενο φορτίο και η διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη όπου συμβαίνουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ένωση δημιουργείται απλά με τη σωστή και απλή κατασκευή του ημιαγωγού και εισάγεται στο διάλυμα, ενώ δε χρειάζεται να έχει μεγάλη καθαρότητα καθώς η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί χάρις στην καλύτερη προσαρμογή του ηλεκτρολύτη στις ατέλειες της επιφάνειας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να υπάρχει καλύτερος διαχωρισμός μεταξύ των φορέων αγωγιμότητας. Υπάρχουν πολλές φυσικές και χημικές παράμετροι που μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν για να υπάρξει βελτίωση της επαφής. Τέλος, με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτροδίου είναι δυνατόν να αποθηκευτεί η παραγόμενη ενέργεια. Όμως, οι συνταγές των ηλεκτρολυτικών στοιχείων απαιτούν μεγάλη ακρίβεια και παρουσιάζουν ευαισθησία στη διάβρωση. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορεί να εξατμιστεί, ή να επηρεαστεί από την έκθεσή του στον ήλιο, γεγονός που θα οδηγήσει στη μεταβολή του pH. Όσον αφορά στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, βρίσκονται στη στερεή κατάσταση όπου οι οπές ή τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν το κινούμενο φορτίο χωρίς να συμβαίνει κάποια αλλαγή. Η κατασκευή μιας διόδου *p-n* που απαιτείται στα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι χρονοβόρα και ακριβή<sup>[21]</sup>.

Στη φωτοδιάβρωση των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων, χρησιμοποιούνται υλικά με μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο ( $>3\text{eV}$ ), όπως είναι το  $\text{TiO}_2$ , το οποίο έχει πιο ισχυρούς δεσμούς και είναι πιο ανθεκτικό. Η επιφανειακή του τροποποίηση που αποσκοπεί στην επέκταση του ορίου φάσματος απορρόφησής του σε χαμηλότερες ενέργειες φωτονίων (διαδικασία φωτοευαισθητοποίησης) οδηγεί στην καλύτερη απόδοση ρεύματος έχοντας τις ίδιες ιδιότητες απορρόφησης. Γι'αυτό το λόγο, συχνά το ηλεκτρόδιο  $\text{TiO}_2$  επικαλύπτεται με ένα επίστρωμα ημιαγωγού μικρότερου ενεργειακού διακένου, έτσι ώστε να αυξηθεί η απόδοσή του.

Οι πιο συνήθεις μέθοδοι παρασκευής μιας τροποποιημένης επιφάνειας PEC είναι η χημική απόθεση, η πυρόλυση, οι διαδικασίες διάβρωσης, ο πολυμερισμός, η εμφύτευση ιόντων, κ.ά.<sup>[53]</sup>

## 2.8 Κυκλική βολταμετρία σάρωσης (CV)

Η διαφορά του ηλεκτρικού δυναμικού είναι η αιτία της εξαναγκασμένης κατευθυνόμενης κίνησης (ροής) των ηλεκτρικών φορτίων μέσα σε αγωγούς, ημιαγωγούς και ρευστά με ελεύθερα κινούμενα ιόντα (π.χ. ηλεκτρολυτικό διάλυμα, φωτεινές επιγραφές νέον). Με άλλα λόγια, η διαφορά δυναμικού είναι η αιτία παρουσίας ηλεκτρικού ρεύματος. Η βολταμετρία ανήκει στις ποτενσιοστατικές τεχνικές σάρωσης δυναμικού. Στη βολταμετρία, επιβάλλεται ένα σήμα διέγερσης μεταβλητού δυναμικού στο ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο προκαλεί μια χαρακτηριστική απόκριση ηλεκτρικού ρεύματος, στην οποία βασίζεται η τεχνική<sup>[54]</sup>.

Η **κυκλική βολταμετρία** είναι μία συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ηλεκτροδιακών δράσεων σε σταθερά ηλεκτρόδια. Εν αντιθέσει των δύο μεταβατικών τεχνικών, τη γαλβανοστατική και την ποτενσιοστατική, στις οποίες το ρεύμα ή το δυναμικό, αντίστοιχα, διατηρούνται σταθερά κατά τη μεταβολή του άλλου, στην κυκλική βολτομετρία, τόσο το ρεύμα όσο και το δυναμικό μεταβάλλονται ταυτόχρονα. Συνήθως, μεταβάλλεται το δυναμικό γραμμικά με το χρόνο, με ταχύτητα  $v = dE/dt$ , το οποίο κυμαίνεται από μερικά mV/s, μέχρι μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες V/s, ενώ το ρεύμα καταγράφεται συναρτήσει του δυναμικού. Η βασική τεχνική ονομάζεται βολτομετρία γραμμικής σάρωσης δυναμικού, ή γραμμική βολτομετρία.

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται σε συστήματα τριών ηλεκτροδίων (την άνοδο, την κάθοδο, και το ηλεκτρόδιο αναφοράς). Μέσω αυτής, στο σύστημα περιορίζεται στο ελάχιστο η πτώση της τάσης που οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (κάθοδος) και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και το αντίθετο ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται μία ισοταχώς αυξανόμενη τάση, η οποία πάλι ισοταχώς αρχίζει να μειώνεται, μέχρις ότου να επιστρέψει στην αρχική της τιμή. Αυτή η αυξομείωση της τάσης, ονομάζεται κυκλική μεταβολή τάσης. Από αυτόν τον όρο, η μέθοδος πήρε το όνομά της (κυκλική βολτομετρία).

Η έκταση της κυκλικής μεταβολής της τάσης και η ταχύτητα μεταβολής της, μπορούν να καθοριστούν από μία κατάλληλη ποτενσιοστατική διάταξη, ανάλογα με την οξειδοαναγωγική αντίδραση που τίθεται υπό μελέτη<sup>[55]</sup>.

Ανάμεσα στις ποτενσιodynamικές τεχνικές, η κυκλική βολταμετρία κατέχει εξέχουσα θέση στην μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο σε σταθερά ηλεκτρόδια, π.χ υγρό μέταλλο (κρεμασμένη σταγόνα Hg), έλασμα ή σύρμα μετάλλου, όσο και σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια. Η κυκλική βολταμετρία με γραμμική σάρωση (cyclic linear sweep voltammetry), εκτός του ότι λαμβάνεται γρήγορα, προσφέρεται για μια πρώτη μελέτη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρέχοντας τόσο ποιοτικά όσο και ημι-ποσοτικά χαρακτηριστικά. Παρ'όλο που η κυκλική βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων<sup>[56]</sup>.

Με την μέθοδο αυτή μπορούμε να μελετήσουμε:

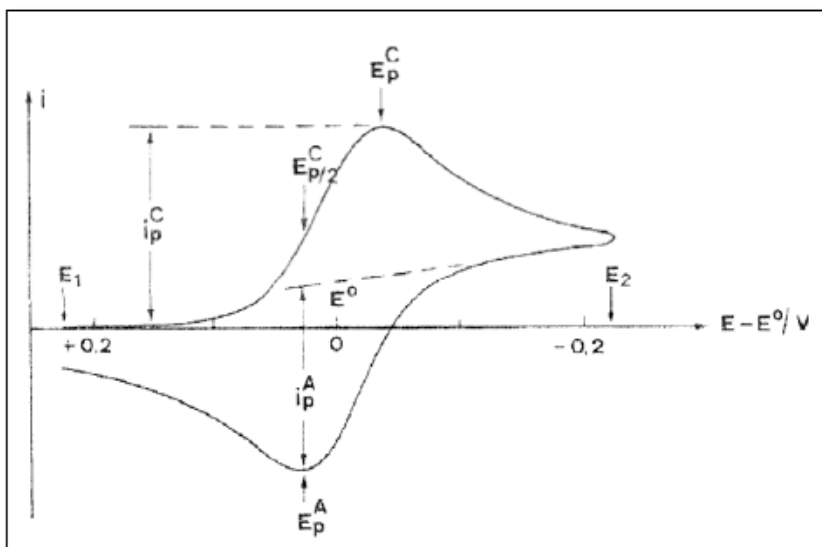
- ❖ Την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού.
- ❖ Την αντιστρεπτότητα ή μη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης.
- ❖ Τη διεξαγωγή της σε ένα ή περισσότερα στάδια.
- ❖ Την πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων.
- ❖ Τα φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο.
- ❖ Αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης.
- ❖ Αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις κ.λ.π.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω, η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για την μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης<sup>[56]</sup>.

### 2.8.1 Αρχή της κυκλοβολταμετρικής μεθόδου

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται μια ηλεκτροχημική κυψελίδα (σύστημα δύο ή τριών ηλεκτροδίων) για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μετά το πέρας της μέτρησης, προκύπτει μία γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης τιμής του ρεύματος με αποτέλεσμα τη λήψη διαγραμμάτων τάσης-έντασης (καμπύλες  $E-I$ )<sup>[56,57]</sup>.

Όλο το ρεύμα από τη πηγή μεταφέρεται από το αντίθετο ηλεκτρόδιο στο ηλεκτρόδιο εργασίας, καθώς το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει τόσο μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση ώστε να μη διαρρέεται από ρεύμα. Το κύκλωμα ελέγχου ρυθμίζει το ρεύμα έτσι ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς να είναι ίση με το δυναμικό εξόδου από τη γεννήτρια. Το ρεύμα που προκύπτει μετατρέπεται σε διαφορά δυναμικού και καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, που είναι ανάλογος με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς<sup>[56,57]</sup>. Επίσης, απαιτείται πολύ καλός καθαρισμός πριν τη χρήση της κυψελίδας στις μετρήσεις<sup>[56]</sup>.



**ΣΧΗΜΑ 2.8.1.1:** Κυκλικό βολταμογράφημα για μια αντιστρεπτή δράση<sup>[56]</sup>.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8.1.1, η σάρωση του δυναμικού αρχίζει από το  $E_1$ , όπου δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση και τελειώνει στο  $E_2$ , όπου η αναγωγή του συστατικού  $Ox$  προς το συστατικό  $Red$  ρυθμίζεται από τη διάχυση. Καθώς το δυναμικό πλησιάζει το κανονικό δυναμικό  $E_0$  της αντίδρασης, αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αναγωγική αντίδραση. Το ρεύμα αυξάνεται διότι ελαττώνεται η επιφανειακή συγκέντρωση του  $Ox$ , με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ροή ( $dC_{Ox}/dx(x=0)$ ) του  $Ox$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου<sup>[56]</sup>.

Έπειτα, το δυναμικό  $E_0$ , η επιφανειακή συγκέντρωση του  $Ox$ , προοδευτικά τείνει στο μηδέν, ενώ η ροή πλησιάζει σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια αρχίζει να ελαττώνεται καθώς η περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο κενώνεται από το συστατικό  $Ox$  και εξελίσσεται η στιβάδα διάχυσης. Η όλη συμπεριφορά

οδηγεί στη δημιουργία καμπυλών τάσης – έντασης ( $I-E$ ), οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος λίγο μετά το κανονικό δυναμικό  $E_0$ . Είναι προφανές ότι, όσο ταχύτερη είναι η σάρωση του δυναμικού, τόσο πιο απότομη θα είναι η άνοδος και η πτώση του ρεύματος. Επιπροσθέτως, όσο λιγότερο διαρκεί η σάρωση του δυναμικού ανάμεσα στις ακραίες τιμές του, τόσο η τιμή του μέγιστου ρεύματος αυξάνεται<sup>[56]</sup>.

Στην περίπτωση που η ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού γίνει πολύ μικρή, η καμπύλη τάσης – έντασης εμφανίζει την κανονική σιγμοειδή μορφή μιας στατικής καμπύλης. Σε κατάσταση ισορροπίας, θεωρούνται οι καμπύλες, όπως προαναφέραμε, για ταχύτητες  $u=dE/dt < 0.1 \text{ mV/s}$ . Αν μετά από χρόνο  $\lambda$ , δηλαδή στο δυναμικό  $E_2$ , αντιστραφεί η φορά σάρωσης του δυναμικού προς την αρχική τιμή του δυναμικού  $E_1$ , η σάρωση θα είναι πάλι γραμμική με την ίδια ταχύτητα όπως και πριν. Τη στιγμή που αντιστρέφεται η φορά σάρωσης του δυναμικού, στο δυναμικό  $E_2$ , υπάρχει σημαντική συγκέντρωση του προϊόντος της αναγωγής κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Κατά την αντίθετη σάρωση του δυναμικού, το συστατικό Red συνεχίζει να δημιουργείται. Καθώς πλησιάζουμε πάλι το κανονικό δυναμικό  $E_0$ , η ταχύτητα σχηματισμού του Red ελαττώνεται, ενώ αρχίζει να οξειδώνεται το ίδιο προς το αρχικό συστατικό Ox<sup>[56]</sup>.

Ακολούθως, το ρεύμα από καθοδικό σταδιακά μετατρέπεται σε ανοδικό και φθάνει σε μια μέγιστη τιμή αμέσως μετά το δυναμικό  $E_0$ . Εν συνεχεία μειώνεται κανονικά μέχρι το αρχικό δυναμικό  $E_1$ . Σε αυτό το δυναμικό, το ανοδικό ρεύμα είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο καθοδικό στο δυναμικό  $E_2$ , καθώς το συστατικό Red δεν υπάρχει στο διάλυμα και ένα μέρος από αυτό που δημιουργήθηκε κατά την αναγωγή του Ox δεν επιστρέφει στο ηλεκτρόδιο, αλλά διαχέεται στον κυρίως όγκο του διαλύματος. Καθώς επιστρέφει το δυναμικό στην αρχική τιμή συμπληρώνεται ένας κύκλος<sup>[56]</sup>.

Τα  $i_p^C$  και  $i_p^A$  που διακρίνονται στο παραπάνω διάγραμμα αντιστοιχούν στο μέγιστο καθοδικό και μέγιστο ανοδικό ρεύμα αντίστοιχα, ενώ με  $E_p^C$  και  $E_p^A$  συμβολίζονται τα δυναμικά που αντιστοιχούν στα δυο αυτά μέγιστα και επιτρέπουν το χαρακτηρισμό, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων ουσιών, που οξειδώνονται ή ανάγονται στα διάφορα ηλεκτρόδια<sup>[56]</sup>.

Η μέγιστη τιμή του ρεύματος (το ρεύμα στην κορυφή) βρίσκεται μέσω της εξίσωσης Randles – Seevcik:

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot u^{1/2} \cdot C_0^* \quad (\text{Εξ. 2.8.1})$$

όπου  $I_p$  : η κορυφή του ανοδικού ρεύματος [A]

$n$ : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται

$A$ : η γεωμετρική επιφάνεια [ $\text{cm}^2$ ]

$D_0$ : ο συντελεστής διάχυσης [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$C_0^*$ : η συγκέντρωση [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ], και

$u$ : ο ρυθμός σάρωσης [ $\text{V}/\text{s}$ ].

Τα χαρακτηριστικά διαγνωστικά κριτήρια μιας αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής αντίδρασης στους  $25^\circ \text{C}$  είναι:

- Το  $i_p$  είναι ανάλογο του  $u^{1/2}$
- Το  $E_p$  είναι ανεξάρτητο από το  $u$
- $i_p^A / i_p^C = 1$
- $\Delta E_p = n E_p^A - E_p^C = 56.5 / \text{mV}$
- $|E_p - E_p/2| = 56.5 / n \text{ mV}$ .



Συνοψίζοντας, συμπεραίνουμε ότι στην περίπτωση της αντιστρεπτής πορείας, το διάγραμμα κυκλοβολταμετρίας θα έχει τη μορφή καμπύλης η οποία αποτελείται από δύο περίπου συμμετρικά κύματα, από τα οποία το ένα αντιστοιχεί στην **ανοδική** και το άλλο στην **καθοδική** σάρωση<sup>[56]</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

### 3.1 Γενικά

Η διάσπαση ενός ηλεκτρολύτη υπό τη μορφή διαλύματος ή τήγματος όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Πιο συγκεκριμένα, αν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί το οποίο περιέχει ηλεκτρολύτη, βυθιστούν δύο ηλεκτρόδια που συνδέονται με μία σταθερή πηγή ρεύματος, τότε εφαρμόζεται μία σταθερή τάση (διαφορά δυναμικού) στα άκρα των δύο ηλεκτροδίων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα (τα κατιόντα) κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής (αρνητικό ηλεκτρόδιο-κάθοδος) και τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (τα ανιόντα) κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με το θετικό πόλο της πηγής (θετικό ηλεκτρόδιο-άνοδος). Τα ιόντα που κινούνται προς τα δύο αυτά ηλεκτρόδια, προσλαμβάνουν ή αποβάλλουν ηλεκτρόνια και ανάγονται ή οξειδώνονται αντίστοιχα. Υπάρχουν τρεις περιπτώσεις συμπεριφοράς των ουδέτερων ατόμων που προκύπτουν μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας. Δηλαδή, μπορούν είτε να ενωθούν μεταξύ τους, είτε να αντιδράσουν με το νερό του διαλύματος, είτε να αντιδράσουν με τα ίδια τα ηλεκτρόδια<sup>[21]</sup>.

Την περίοδο του 1832-1833, ο Faraday διατύπωσε δύο νόμους που περιγράφουν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης.

**1<sup>ος</sup> 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, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ισούται με το πηλίκο του ηλεκτρικού φορτίου προς το χρόνο που το ρεύμα περνάει μέσα από το κύκλωμα. Έτσι, μεγάλη ένταση ρεύματος ή μεγάλος χρόνος ηλεκτρόλυσης συνεπάγεται μεγαλύτερη ποσότητα σωμάτων που αποτίθενται στην άνοδο ή την κάθοδο.

**2<sup>ος</sup> Νόμος Ηλεκτρόλυσης.** Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα. Βάσει αυτού του νόμου, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες των στοιχείων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια σύμφωνα με την εξίσωση:

$$m = \frac{A}{n} \frac{(I \cdot t)}{F} \quad (\text{Εξ. 3.1.1})$$

όπου  $m$ : η μάζα του στοιχείου που αποτίθεται

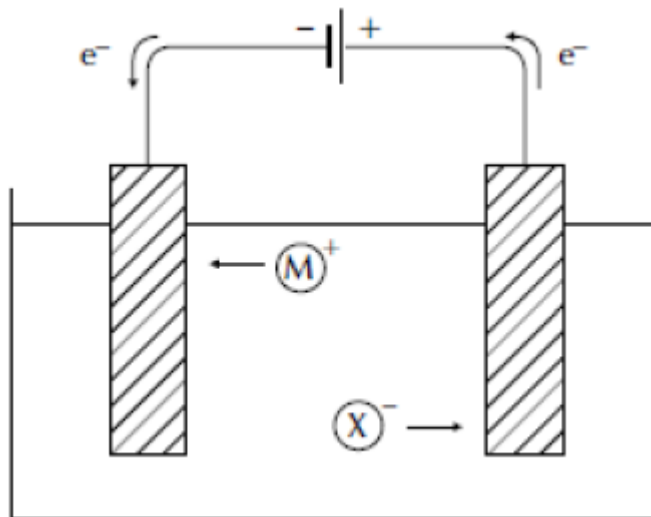
$A$ : το ατομικό του βάρος

$n$ : το φορτίο του ιόντος του στοιχείου

$I$ : η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος

$t$ : ο χρόνος που διαρκεί η ηλεκτρόλυση, και

$F$ : η σταθερά του Faraday ίση με 96500 C<sup>[21,58]</sup>.



**Σχήμα 3.1:** Σχηματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού<sup>[21]</sup>.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παρασκευή λεπτών ημιαγωγικών υμενίων, όπως η CVD, ή η PVD. Σε αντίθεση όμως με αυτές, η ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσιάζει μία πληθώρα πλεονεκτημάτων, τα οποία είναι:

- ✓ Είναι οικονομική μέθοδος.
- ✓ Δεν απαιτούνται υπερκαθαρές πρώτες ύλες.
- ✓ Παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου των ιδιοτήτων των αποθεμάτων, αφού μπορούν να καθοριστούν οι βασικές παράμετροι της απόθεσης (η τάση, ο χρόνος απόθεσης, η σύσταση του λουτρού).
- ✓ Δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, άρα υπάρχει καλύτερη επαφή αποθέματος-ηλεκτροδίου εργασίας και ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα διάχυσης και ανακατανομής των προσμίξεων<sup>[15,32]</sup>.

Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται συχνά στις εξής εφαρμογές:

- Παρασκευή μετάλλων, καθώς τα πιο δραστικά μέταλλα (αλκάλια, αλκαλικές γαίες και αργίλιο) παράγονται αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση τήγματος των αλογονιδίων ή των υδροξειδίων τους. Αρκετά μάλιστα από αυτά απομονώθηκαν για πρώτη φορά σε καθαρή κατάσταση με την ίδια μέθοδο από τον άγγλο χημικό Sir Humphrey Davy, στις αρχές του 18<sup>ου</sup> αιώνα.
- Παρασκευή αμετάλλων και χημικών ουσιών (π.χ. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> - NaOH, KOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, AsH<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>OH, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>).
- Παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών, δυαδικών ή τριαδικών ημιαγωγικών ενώσεων, ημιαγωγικών κραμάτων και ηλιακών στοιχείων ετεροενώσεων.
- Μεταλλουργικές διεργασίες, παραδείγματος χάριν ο καθαρισμός (φινίρισμα) μετάλλων, η επιμετάλλωση, η αντιδιαβρωτική προστασία (ανοδική και καθοδική προστασία, θυσιαζόμενες άνοδοι).
- Αντιστροφή των χημικών δράσεων που γίνονται κατά την εκφόρτιση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, ώστε να επανασηματιστούν οι αρχικές ουσίες να μπορέσουν να ξαναχρησιμοποιηθούν.
- Σύνθεση, καθαρισμός και διαχωρισμός οργανικών ουσιών από τους ηλεκτρολύτες.
- Κατεργασία νερού και υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από το έδαφος, κλπ<sup>[32,42,59]</sup>.

### 3.2 Ηλεκτροχημική συναπόθεση

Για τη μελέτη της συναπόθεσης, έχουν αναπτυχθεί δύο μοντέλα, το μοντέλο κατά Brenner και το μοντέλο κατά Kröger που θα αναπτυχθούν σε αυτήν την παράγραφο.

#### I. Μοντέλο κατά Brenner

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

$$E' = E_M + \eta_M = E_N + \eta_N \quad (\text{Εξ. 3.2.1})$$

όπου,  $E'$ : το δυναμικό στην κάθοδο-επίστρωμα.

Με τη εξίσωση Nernst, η εξίσωση 3.2.1, γίνεται:

$$E_M^0 + \frac{RT}{mF} \cdot \ln \frac{a_M^{m+}}{a_M} + n_M = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_N^{n+}}{a_N} + n_N \quad (\text{Εξ. 3.2.2})$$

όπου  $E_M^0, E_N^0$ : τα αντίστοιχα κανονικά δυναμικά των M, N

$\eta_M, \eta_N$ : οι υπερτάσεις των M, N, αντίστοιχα, και

$a_M, a_N$ : οι ενεργότητες των στοιχείων M και N στη στερεά φάση του μίγματος πάνω στο υπόστρωμα.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως προκειμένου να γίνει η συναπόθεση των δύο στοιχείων, θα πρέπει το δυναμικό που εφαρμόζουμε στην κάθοδο-ηλεκτρολύτη να είναι αρνητικότερο από το κανονικό δυναμικό του στοιχείου που ανάγεται περισσότερο. Έτσι, όσο πιο απομακρυσμένο είναι το δυναμικό  $E$  στην κάθοδο τόσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός απόθεσης του κάθε στοιχείου και κατά συνέπεια πιο μεγάλη η πυκνότητα ρεύματος<sup>[42]</sup>.

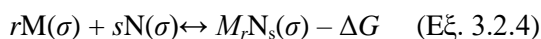
Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, η διαδικασία συναπόθεσης εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Τα κανονικά δυναμικά των επιμέρους στοιχείων.
- Την τιμή της υπέρτασης.
- Τις τιμές ενεργότητας των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη.
- Το ρυθμό διάχυσης των ιόντων στο λουτρό.
- Τη σταθερότητα του υποστρώματος.
- Την υπέρταση του στοιχείου του υδρογόνου στην κάθοδο<sup>[21,23]</sup>.

#### II. Μοντέλο κατά Kröger

Το 1978, ο F.A. Kröger, πρότεινε το ομώνυμο μοντέλο για να περιγράψει την μεταβολή των δυναμικών των στοιχείων που συμμετέχουν στην συναπόθεση. Σύμφωνα με αυτό, οι ρυθμοί απόθεσης των στοιχείων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη θεωρούνται ίσοι, ενώ δε λαμβάνεται υπ'όψιν η αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων. Η συναπόθεση των επιμέρους στοιχείων, έστω M και N, θα λάβει χώρα στην κάθοδο της διάταξης όταν εφαρμόσουμε στην κάθοδο δυναμικό ίσο με το άθροισμα του δυναμικού πόλωσης και ενός παραμένουστος δυναμικού. Το παραμένον δυναμικό ονομάζεται οιοει-παραμένον δυναμικό QPR και ορίζεται ως το δυναμικό απόθεσης κατά το οποίο οι ενεργότητες των

ιόντων στον ηλεκτρολύτη είναι ίσες με αυτές που παρουσιάζονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη. Εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τα δυναμικά ισορροπίας των επιμέρους στοιχείων ( $E_M, E_N$ ), την αλληλεπίδρασή τους στην κάθοδο κατά τη συναπόθεση, τις ενεργότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη, καθώς και τη σχετική ισχύ των ρευμάτων ανταλλαγής των στοιχείων στο απόθεμα. Στη διεπιφάνεια αποθέματος/ηλεκτρολύτη σε συνθήκες ισορροπίας  $\delta$ , η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο εκφράζεται μέσω της εξίσωσης 3.2.4<sup>[42]</sup>.



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

Η σταθερά ισορροπίας αντίδρασης είναι:

$$K = \frac{\alpha_{M^r} \alpha_{N^s}}{\alpha_{M^r} \alpha_{N^s}} \quad (\text{Εξ. 3.2.5})$$

Αν θεωρήσουμε πως ο παρανομαστής ισούται με τη μονάδα, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\alpha_{M^r} \alpha_{N^s} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{Εξ. 3.2.6})$$

Έπειτα, εξετάζοντας τις δύο ακραίες περιπτώσεις που μπορούν να υπάρξουν κατά τη συναπόθεση, καταλήγουμε σε δύο περιπτώσεις, όπως αναλύονται παρακάτω.

### 1<sup>η</sup> περίπτωση (απόθεμα σύστασης MrNs/M)

$$\begin{aligned} \alpha_{M^r} \alpha_{N^s} &= 1 \\ \alpha_M &= 1 \\ \alpha_N &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{sRT}\right) \quad (\text{Εξ. 3.2.7}) \end{aligned}$$

### 2<sup>η</sup> περίπτωση (απόθεμα σύστασης MrNs/N)

$$\begin{aligned} \alpha_{M^r} \alpha_{N^s} &= 1 \\ \alpha_N &= 1 \\ \alpha_M &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{rRT}\right) \quad (\text{Εξ. 3.2.8}) \end{aligned}$$

Από την εξίσωση Nernst μπορούν να υπολογιστούν τα δυναμικά ισορροπίας των στοιχείων M, N, σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{\alpha_M^{m+}}{\alpha_M} \quad (\text{Εξ. 3.2.9})$$

$$E_N = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_N^{n+}}{\alpha_N} \quad (\text{Εξ. 3.2.10})$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, μπορούμε να υπολογίσουμε τις μέγιστες μεταβολές QPR για κάθε στοιχείο αντίστοιχα, μέσω των σχέσεων:

$$\Delta E_M = -\frac{\Delta G}{rmF} \quad (\text{Εξ. 3.2.11})$$

$$\Delta E_N = -\frac{\Delta G}{snF} \quad (\text{Εξ. 3.2.12})$$

Επειδή  $\Delta G < 0$ , τα δυναμικά ισορροπίας του κάθε στοιχείου μετατοπίζονται προς τα θετικότερα δυναμικά. Η μετατόπιση αυτή ευνοεί το λιγότερο ευγενές στοιχείο (θεωρούμε ότι το στοιχείο N είναι πιο ευγενές σε σχέση με το στοιχείο M, διότι έτσι διευκολύνεται η αναγωγή του).

Με βάση το μοντέλο Kröger, για την ένωση που αποτίθεται στην κάθοδο και η οποία έχει κάποια συγκεκριμένη σύσταση, θα πρέπει να ισχύει η εξίσωση 3.2.13. Συνεπώς, οι ενεργότητες  $a_M^{m+}$  και  $a_N^{n+}$  στη διεπιφάνεια υποστρώματος/ηλεκτρολύτη σχετίζονται με τέτοιον τρόπο, ώστε να μπορούμε να γνωρίζουμε τόσο το βαθμό συνεισφοράς τους στο ρεύμα ανταλλαγής, όσο και το είδος των ιόντων που καθορίζει το δυναμικό της απόθεσης<sup>[21,23,42]</sup>.

$$E_M = E_N = E_{MrNs} = QPR \quad (\text{Εξ. 3.2.13})$$

### **3.3. Ηλεκτροχημική παρασκευή ημιαγωγών**

Η ηλεκτροχημική απόθεση αποτελεί μία πολύ σημαντική μέθοδο παρασκευής ημιαγωγών. Η τεχνική αυτή εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα. Πιο συγκεκριμένα, μέσω αυτής, επιτρέπεται η παρασκευή ημιαγωγών μεγάλης επιφάνειας που είναι αναγκαία για τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Επίσης, είναι δυνατόν να εφαρμοστεί και σε βιομηχανικό επίπεδο, χάρις στην ευκολία της και στο χαμηλό της κόστος. Πρόκειται για μία μέθοδο παρασκευής ημιαγωγού ενεργειακά ήπια, με ελάχιστη απώλεια υλικού και με απόλυτη ακρίβεια κατά την παρασκευή ετεροενώσεων διαφόρων τύπου. Παραδείγματος χάριν, είναι εφικτή η δημιουργία ενός στρώματος *n*-τύπου πάνω σε ένα υπόστρωμα *p*-τύπου, ή αντίστροφα.

Επιπροσθέτως, με τη μέθοδο αυτή μπορούν να καθοριστούν οι παράμετροι ηλεκτρόλυσης (η τάση, ή ο χρόνος απόθεσης, η θερμοκρασία και το ηλεκτρικό φορτίο), και κατ'επέκταση, να καθοριστούν οι ημιαγωγίμες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως είναι το ενεργειακό διάκενο, η αγωγιμότητα, η σύσταση και το ποσοστό προσμίξεων.

Η ηλεκτροχημική απόθεση χρησιμοποιείται για την παρασκευή μονοστοιχειακών ημιαγωγών (Se, Te, Si, Ge), ημιαγωγίων διμερών ενώσεων (CdS, CdSe, CdTe, ZnTe, InSe, InSb, InP, CuTe, HgTe, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaP), ημιαγωγίων τριμερών ενώσεων (CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub>, HgCdTe, AgInSe<sub>2</sub>) και ημιαγωγίων κραμάτων (CdSe<sub>x</sub>Te<sub>(1-x)</sub>, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>(1-x)</sub>Te, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>(1-x)</sub>Se)<sup>[23,60-70]</sup>.

Για την παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών και ημιαγωγών που ανήκουν στην 13<sup>η</sup> και 15<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα γίνεται ηλεκτρολυτικά από τήγματα και απρωτικούς διαλύτες. Οι ημιαγωγοί που ανήκουν στη 15<sup>η</sup> και 16<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα αποτίθενται ηλεκτροχημικά από υδατικά διαλύματα, είτε με ανοδική οξειδωση, είτε με καθοδική απόθεση.

### **3.4 Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>**

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για βελτίωση των ήδη υπάρχοντων υλικών οδήγησε μεγάλο πλήθος ερευνών στη μελέτη σύνθεσης και ανάπτυξης ημιαγωγών μεταβλητής σύνθεσης. Η κραματική φύση αυτών των ημιαγωγών δίνει τη δυνατότητα καθορισμού των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών τους. Τα τετραμερή ημιαγωγιμα κράματα επιτρέπουν τη ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος, αυξάνοντας την κβαντική απόδοση της ακτινοβολίας σε ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος. Συνεπώς, η σύνθεση τετραμερών ημιαγωγών είναι εξίσου σημαντική με αυτή των διμερών και των τριμερών συστημάτων, καθώς με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατός ο συνδυασμός φυσικών ιδιοτήτων και ως εκ τούτου διερευνούνται οι εφαρμογές των ημιαγωγίων συστημάτων, όπως στις μικροηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, τα φωτοβολταϊκά, τα τρανζίστορς, τα ηλιακά κελιά, κ.ά. Τα τελευταία χρόνια

έχει διαπιστωθεί πως η επιλογή των κατάλληλων στοιχείων ή ενώσεων ημιαγωγών για κάθε μία από τις παραπάνω εφαρμογές παίζει καθοριστικό ρόλο<sup>[71-73]</sup>.

Οι ημιαγωγοί της 12<sup>ης</sup> (ομάδα ψευδαργύρου) και της 16<sup>ης</sup> (ομάδα οξυγόνου, χαλκογόνα) του Περιοδικού Πίνακα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς λόγω των άμεσων και μεγάλου εύρους ενεργειακών τους διακένων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλατύ φάσμα βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών, όπως στην εκπομπή φωτός, την οπτικοηλεκτρονική, σε διόδους λέιζερ (laser), σε ετεροεπαφές (ενώσεις ημιαγωγών με διαφορετικό ενεργειακό διάκενο), σε φωτοβολταϊκές και φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις σε ηλιακά κελιά, σε ιατρικά εργαλεία, σε αισθητήρες κ.ά.<sup>[8-12]</sup>.

Ο βασικότερος λόγος που χρησιμοποιούμε τα συστήματα ημιαγωγών μεταβλητής σύστασης, και ειδικά τα χαλκογενίδια (Se,Te) του ψευδαργύρου και του καδμίου, έγκειται στο γεγονός ότι δίνεται η δυνατότητα ελέγχου των δομικών, οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος<sup>[9,74]</sup>. Πιο συγκεκριμένα, οι διμερείς και οι τριμερείς ημιαγωγοί χαλκογενιδίων όπως το CdTe, το CdSe και το Cd(Se,Te) έχουν μελετηθεί και έχουν εμφανίσει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όσον αφορά στη φωτοκατάλυση και τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική<sup>[74]</sup>. Λεπτά υμενία των ημιαγωγών αυτών δύνανται να παρασκευαστούν ηλεκτροχημικά, οπότε η μεταβολή των συνθηκών παρασκευής τους, όπως η τιμή της επιβαλλόμενης τάσης ή ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης, καθώς επίσης και η προσθήκη, ή μη, αλάτων ως πρόσθετα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, μπορούν να επιδράσουν στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων. Επιπλέον, υπάρχει δυνατότητα ελέγχου της σύστασης (γραμμομοριακό κλάσμα x, y), γεγονός που οδηγεί στη μεταβολή του ενεργειακού διακένου, και κατ'επέκταση στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης της ακτινοβολίας από το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μπλε-πράσινη ακτινοβολία, έως αυτό της υπεριώδους<sup>[8]</sup>. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται η βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων, όπως η αντίστασή τους στη φωτοδιάβρωση<sup>[75]</sup>.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε μία προσπάθεια παρασκευής του τετραμερούς συστήματος  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , μεταβλητής σύστασης με στόχο τη σταδιακή υποκατάσταση των στοιχείων αυξημένης τοξικότητας που τον αποτελούν (Cd, Se) με εναλλακτικά στοιχεία (Zn, Te) που ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, αλλά είναι λιγότερο τοξικά τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για το περιβάλλον<sup>[76,77]</sup>. Η προσπάθεια αυτή έρχεται σαν συνέχεια της συστηματικής μελέτης του τριμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se$  που έχει ήδη πραγματοποιηθεί στα Εργαστήρια Γενικής και Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ και θεωρούμε ότι ολοκληρώνει μία πορεία αρκετών ετών ενασχόλησης με την σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των ιδιοτήτων της συγκεκριμένης κατηγορίας ημιαγωγών (CdSe, ZnSe, CdTe, ZnTe,  $Zn_xCd_{1-x}Se$ ,  $CdSe_xTe_{1-x}$ ). Πιο συγκεκριμένα, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων ημιαγωγών της γενικής μορφής  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) επί μεταλλικών υποστρωμάτων τιτανίου από όξινα υδατικά λουτρά.

### **3.5 Οργανικά πρόσθετα**

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η επίδραση οργανικών ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με σκοπό να επιδράσουν θετικά στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Συνοψίζοντας, η εισαγωγή των αλάτων κατά τη διάρκεια της απόθεσης μπορεί να καθορίσει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων, όπως είναι η κρυσταλλικότητα, η στοιχειομετρία, η μικροδομή, η φωτοαγωγιμότητα κλπ, οδηγώντας σε προϊόντα με διαφοροποιημένη ή/και βελτιωμένη συμπεριφορά<sup>[48]</sup>. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήσαμε το κιτρικό οξύ και το οξαλικό νάτριο, τα οποία είναι χαμηλού κόστους και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα, με σκοπό να βελτιωθεί είτε η κρυστάλλικότητα, είτε η φωτοβολταϊκή απόδοση των τελικών ημιαγωγικών προϊόντων αντίστοιχα. Τα

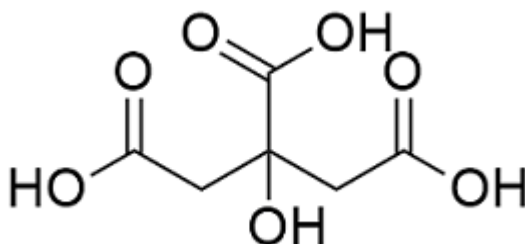
άλατα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί σε άλλες μελέτες στην ηλεκτρολυτική απόθεση των διμερών ενώσεων, όπως το CdSe ή το CdTe<sup>[49]</sup>.

### **3.5.1. Κιτρικό οξύ**

Το κιτρικό οξύ απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1784 από το χημικό Carl Wilhelm Scheele<sup>[78]</sup>. Είναι ασθενές οργανικό τρικαρβοξυλικό οξύ, ανήκει στην οικογένεια των καρβοκυλικών οξέων και έχει τις χημικές ιδιότητες αυτών και των υδροξυενώσεων. Τήκεται στους 153 °C, αλλά όταν θερμαίνεται πάνω από τους 175 °C αποσυντίθεται δίνοντας ως προϊόντα διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Είναι πολύ διαδεδομένο στο φυτικό βασίλειο, κυρίως στα λεμόνια, το ακτινίδιο, τις φράουλες και άλλα φρούτα. Χρησιμοποιείται ως ρυθιστής οξύτητας και αρωματικό συστατικό.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος βρίσκεται σε μορφή άχρωμης κρυσταλλικής σκόνης. Απαντάται είτε σε άνυδρη μορφή, είτε σε ένυδρη, η οποία περιέχει ένα μόριο νερού για κάθε μόριο κιτρικού οξέος. Το άνυδρο κιτρικό οξύ κρυσταλλώνεται από διάλυμα με ζεστό νερό, ενώ η ένυδρη μορφή από διάλυμα με κρύο νερό, η οποία μετατρέπεται σε άνυδρη μορφή όταν τεθεί υπό θέρμανση στους 78 °C<sup>[78]</sup>.

Όσον αφορά στη χημική ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγών, έχει αποδειχθεί πειραματικά από προηγούμενες έρευνες πως το κιτρικό οξύ λειτουργεί ως συμπλεκτικό μέσο για τα μεταλλικά ιόντα, τόσο στην απόθεση του διμερούς συστήματος CdSe, ZnTe<sup>[79]</sup>, CdTe<sup>[80]</sup> όσο και άλλων ημιαγωγικών συστημάτων. Έτσι, το τελικό προϊόν-απόθεμα χαρακτηρίζεται από περισσότερη ομοιομορφία και από καλύτερη κρυστάλλωση, γεγονός που οδηγεί στη βελτίωση της ημιαγωγικής συμπεριφοράς και κατ'επέκταση, σε καλύτερες οπτικές ιδιότητες<sup>[80,81]</sup>.



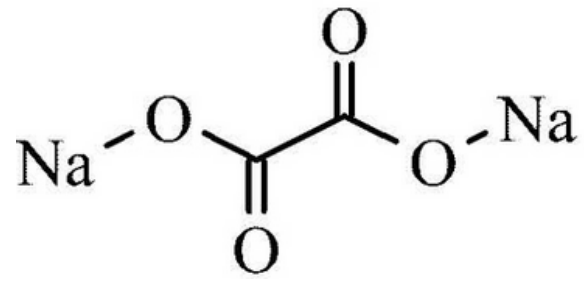
**Εικόνα 3.1:** Μοριακή δομή κιτρικού οξέος<sup>[82]</sup>.

### **3.5.2 Οξαλικό νάτριο**

Ο χημικός τύπος του οξαλικού νατρίου είναι C<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και έχει μοριακό βάρος 133,999 g/mol. Πρόκειται για ένα λευκό, κρυσταλλικό, άοσμο και υψηλής τοξικότητας στερεό άλας, το οποίο τήκεται στους 260 °C και έχει διαλυτότητα στο νερό 3.7 g/100mL σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρασκευάζεται από μία αντίδραση εξουδετέρωσης οξικού οξέος και υδροξειδίου του νατρίου σε αναλογία mol 1 προς 2. Η εξάτμιση παράγει άνυδρο οξαλικό νάτριο, το οποίο ξηραίνεται όταν θερμανθεί στους 200-250 °C<sup>[21, 83]</sup>.

Προηγούμενες έρευνες στον τομέα παρασκευής ημιαγωγών μέσω της τεχνικής ηλεκτροαπόθεσης με χρήση οξαλικού νατρίου ως πρόσθετο εντός του λουτρού, έδειξαν πως η παρουσία του οξαλικού νατρίου δρα συνεργατικά στο σύστημα βελτιώνοντας τη φωτοαγωγιμότητα και αυξάνοντας τη φωτοβολταϊκή απόδοση του τελικού προϊόντος, σε σχέση με τον καθαρό ημιαγωγό. Αυτό συμβαίνει διότι το πρόσθετο οξαλικό νάτριο μεταβάλλει την κρυσταλλική δομή του καθαρού ημιαγωγού δημιουργώντας ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη αποτελεσματικότητα στη φωτομετατροπή<sup>[77,84]</sup>.





**Εικόνα 3.2:** Μοριακή δομή οξαλικού νατρίου<sup>[85]</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### 4.1 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy)

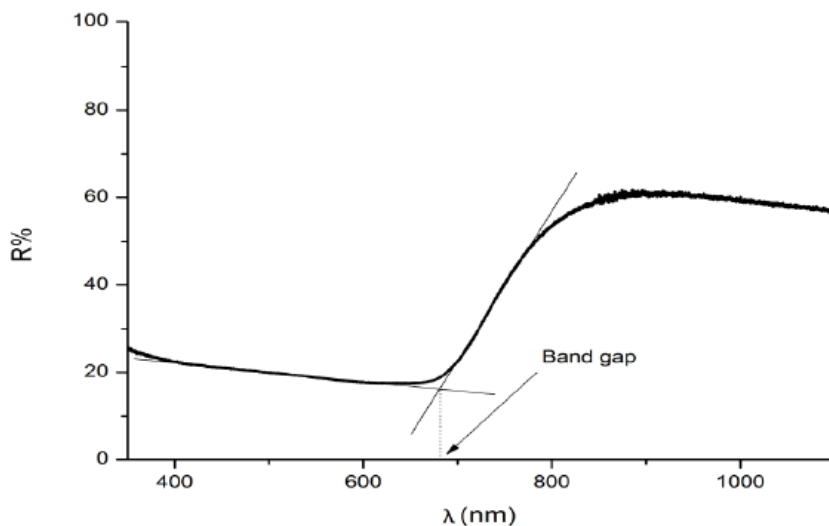
Ο υπολογισμός του ενεργειακού διακένου είναι απαραίτητος για τους ημιαγωγούς και τα νανοϋλικά, όσον αφορά στον καθορισμό των ιδιοτήτων τους<sup>[86]</sup>. Η φασματομετρία υπεριώδους-ορατού φωτός βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (100-800 nm) από τα μόρια του κάθε υλικού. Οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή των 400-800 nm (ορατό φάσμα) και στην περιοχή των 190-400 νανομέτρων (φάσμα εγγούς υπεριώδους), αφού στην περιοχή 100-190 nm (φάσμα άπω υπεριώδους) απορροφάει ο αέρας ακτινοβολία και οι μετρήσεις θα έπρεπε να γίνουν υπό κενό<sup>[42]</sup>. Οι μετρήσεις μέσω της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης στα παρόντα πειράματα έλαβαν χώρα στο φάσμα της εγγούς υπερύθρου ακτινοβολίας (NIR)<sup>[87]</sup>.

Συνήθως, οι πιο διαδομένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ενεργειακού διακένου είναι η φασματοσκοπία απορρόφησης, φωτοφωταύγειας και ανάκλασης. Άλλες τεχνικές είναι η ελλειψομετρία, η φωτοακουστική φασματοσκοπία και η μελέτη της φωτοαγωγιμότητας. Οι μέθοδοι που αναφέρονται στη φασματοσκοπία ανάκλασης είναι ιδιαίτερες χρήσιμες στην περίπτωση που τα ημιαγώγιμα υμένα και το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα εμφανίζουν έντονη απορρόφηση<sup>[88]</sup>. Αυτό συμβαίνει διότι αυτές οι μέθοδοι εκμεταλλεύονται την απότομη αύξηση της απορρόφησης, όταν στον ημιαγωγό προσπίπτει ακτινοβολία με ενέργεια σχεδόν ίση με αυτή του ενεργειακού διακένου, η οποία εκδηλώνεται είτε με ακμή της απορρόφησης (Abs%) είτε με ελαχιστοποίηση της ανάκλασης (Ref%) εντός της περιοχής UV-Vis κατά τη διάρκεια λήψης του αντίστοιχου φάσματος. Έτσι, καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του ενεργειακού διακένου με απλή γραφική επεξεργασία του φάσματος ανάκλασης.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως όταν η δέσμη ακτινοβολίας προσπέσει στον ημιαγωγό, ανακλάται όχι μόνο από την επιφάνειά του, αλλά και από τα εσωτερικά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται στο εσωτερικό αυτού μέχρι το υπόστρωμα τιτανίου. Συνεπώς, πρόκειται για διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflectance), η οποία οφείλεται σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχιές και θαμπές επιφάνειες και όχι για κατοπτρική ανάκλαση που πραγματοποιείται σε εντελώς λείες και επίπεδες επιφάνειες<sup>[89]</sup>.

Σύμφωνα με αυτή την αρχή, ο καθορισμός των ιδιοτήτων απορρόφησης και ο υπολογισμός της τιμής του ενεργειακού διακένου με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης ορατού-εγγούς υπερύθρου Vis-NIR, είναι εφικτός με απλή επεξεργασία του διαγράμματος φάσματος ανάκλασης που προκύπτει όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.1<sup>[29,90,91]</sup>. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό διάκενο ενός ημιαγώγιμου υλικού μπορεί να προσδιοριστεί, εάν λάβουμε υπ' όψιν πως κάθε γραμμή απορρόφησης που παρατηρείται, αντιστοιχεί σε ένα σημείο, στο οποίο η ανάκλαση μειώνεται απότομα και καθορίζεται από την τομή δύο ευθειών. Η πρώτη ευθεία είναι η εφαπτομένη στη γραμμική περιοχή της καμπύλης όπου μεγιστοποιείται η κλίση, ενώ η δεύτερη, είναι η εφαπτομένη της γραμμής βάσης (baseline) στα μήκη κύματος κοντά στην περιοχή μετάβασης. Το καθορισμένο μήκος κύματος (nm) που μετατρέπεται σε ενέργεια διακένου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$E = \Delta E = h \cdot \nu_{max} = \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{1.240}{E_g} \quad (\text{Εξ. 4.1.1})$$



**Σχήμα 4.1.1:** Φάσμα ανάκλασης από UV-Vis<sup>[92]</sup>.

Τα κύρια μέρη ενός φασματοφωτόμετρου είναι:

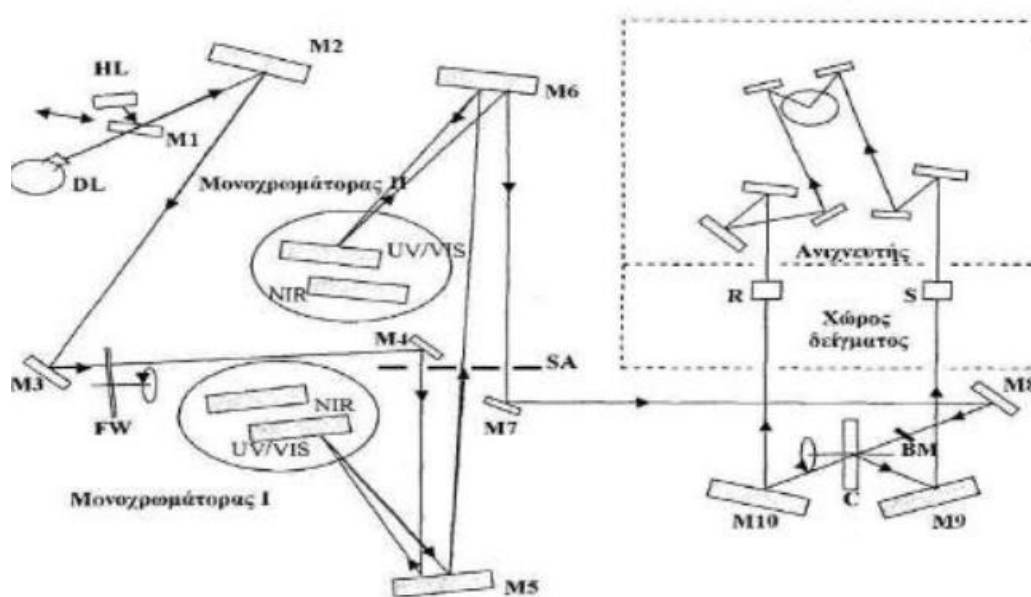
- Το σύστημα επιλογής του μήκους κύματος της ακτινοβολίας
- Ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος
- Το σύστημα ανίχνευσης<sup>[42]</sup>.

Προκειμένου 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<sup>[42]</sup>.

#### **4.1.1 Αρχή λειτουργίας διάταξης**

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.1 που ακολουθεί, για να τεθεί σε εφαρμογή η λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, η ακτινοβολία που προέρχεται από τη λάμπα αλογόνου ανακλάται από τον καθρέφτη  $M_1$  στον καθρέφτη  $M_2$  και εμποδίζεται η διέλευση της ακτινοβολίας από τη λάμπα δευτερίου. Στο υπεριώδες φάσμα, ο καθρέφτης  $M_1$  μετατοπίζεται κατάλληλα και ο  $M_2$  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 συγκεκριμένα, ο καθρέφτης  $M_1$  κινείται επιτρέποντας τη διέλευση της ακτινοβολίας της πηγής προς τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία. Τα υπόλοιπα κάτοπτρα οδηγούν διαδοχικά την δέσμη στους δύο μονοχρωμάτορες, οι οποίοι αποτελούνται από δύο ανακλαστικά φράγματα περίθλησης, 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  $M_5$ , 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  $M_7$  και  $M_8$  σε ένα περιστρεφόμενο διάφραγμα το ένα μέρος του οποίου είναι ένα κάτοπτρο, το δεύτερο ένα άνοιγμα εξόδου και το τρίτο μέρος είναι καλυμμένο. Η περιοχή του κατόπτρου στέλνει ένα κομμάτι της δέσμης στον  $M_9$  η οποία προσπίπτει στη συνέχεια στο δείγμα, ενώ η περιοχή του ανοίγματος οδηγεί κομμάτι της δέσμης, η οποία αποτελεί πλέον την δέσμη αναφοράς, στον  $M_{10}$  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<sup>[42]</sup>.

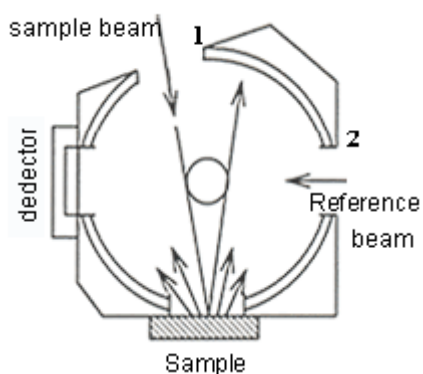


**Σχήμα 4.2.1:** Σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος του φασματοφωτόμετρου. Είναι εμφανείς οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερίου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα Μ, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος S και του υποστρώματος R<sup>[42]</sup>.

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι η δέσμη ακτινοβολίας που προσπίπτει σε έναν ημιαγωγό δεν ανακλάται μόνο από την επιφάνειά του, αλλά και από τα εσωτερικά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται. Συνεπώς, πρόκειται για διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflection, reflectance), γεγονός που οφείλεται σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχειές και θαμπές επιφάνειες, και όχι για κατοπτρική ανάκλαση (specular reflection) η οποία λαμβάνει χώρα σε λείες και επίπεδες επιφάνειες. Για να το αποφύγουμε αυτό, χρησιμοποιούμε τη σφαίρα ολοκλήρωσης (integrating sphere), η οποία είναι μία πλήρως ανακλαστική επιφάνεια και είθισται να έχει επίστρωση από θειικό βάριο ( $\text{BaSO}_4$ ). Η διάμετρος της σφαίρας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική έχει διάμετρο 60mm. Διαθέτει μικρές οπές ως θύρες εισόδου και εξόδου, έτσι ώστε η ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό της, να προσπίπτει στο εκάστοτε δείγμα και να συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Με άλλα λόγια, οι ακτίνες προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού της τοιχώματος και διαχέονται ομοιόμορφα σε όλη τη σφαίρα εξαιτίας των πολλαπλών σκεδαζόμενων ανακλάσεων που υφίσταται η εισερχόμενη δέσμη. Η διάχυση είναι πλήρης και συμμετρική χάρις στο γεωμετρικό σχήμα της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το εσωτερικό της, με αποτέλεσμα να φτάνει στον ανιχνευτή ολοκληρωμένο σήμα.

Για την λήψη γραμμής βάσης (baseline) στην συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε σαν ανακλαστικό πρότυπο (reflectance standard) καθαρό υπόστρωμα τιτανίου, προκειμένου να ληφθεί υπόψη στις μετρήσεις η απορρόφηση που οφείλεται σε αυτό. Το πρότυπο και το δείγμα τοποθετούνται αντιδιαμετρικά από το «παράθυρο» που εισέρχεται η ακτινοβολία εντός της σφαίρας ολοκλήρωσης. Με αυτόν τον τρόπο, καταγράφεται ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας του ημιαγωγού ως προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το υπόστρωμα συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$ . Από το λόγο των δύο εντάσεων προκύπτει το φάσμα ανάκλασης του δείγματος ( $\%R$  vs  $\lambda$ ).

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV/Vis/NIR V-770 της εταιρείας Jasco με σφαίρα ολοκλήρωσης ISN-922/ISN-901i 60mm, το οποίο διατίθεται από το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ<sup>[29, 93]</sup>.



**Εικόνα 4.1.1.1:** Σφαίρα ολοκλήρωσης για φασματογράφο UV-Vis<sup>[93]</sup>.



**Εικόνα 4.1.1.2:** Η σφαίρα ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

## 4.2 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD)

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από το Γερμανό φυσικό W. Röntgen το 1895. Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκος κύματος μεταξύ 10 nm και 0.01 nm, δηλαδή  $10^4$  φορές μικρότερο από το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας και παράγονται όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας πέσουν στην ύλη. Χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως στην Ιατρική και τη Βιολογία στην ακτινοδιαγνωστική και την ακτινοθεραπεία, αλλά και στη βιομηχανία και την κρυσταλλογραφία με στόχο την έρευνα της κρυσταλλικής δομής των στερεών και την εξέταση της τραχύτητας και ανομοιογένειας σωμάτων (π.χ. ανίχνευση κοιλοτήτων στο εσωτερικό στερεών)<sup>[94]</sup>.

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μία εξαιρετικά σημαντική τεχνική για το χαρακτηρισμό των υλικών και τη λήψη πληροφοριών σε ατομική κλίμακα τόσο για κρυσταλλικά όσο και για μη κρυσταλλικά (άμορφα) υλικά. Η ανακάλυψη της περίθλασης ακτίνων X από τους κρυστάλλους το 1912 από τον Max von Laue καθώς και η άμεση εφαρμογή τους για τον καθορισμό της δομής το 1913 από τους W.L. και W.H. Bragg οδήγησαν στη χρήση της τεχνικής για τον καθορισμό της κρυσταλλικής δομής των μετάλλων, των κραμάτων, των πολυμερών, των οργανικών και άλλων υλικών. Έπειτα, η τεχνική περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε για την περαιτέρω άντληση πληροφοριών όσον αφορά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών, τη χημική σύσταση του υλικού, κ.ά.<sup>[95]</sup>.

Οι ακτίνες X παράγονται κατά βάση μέσα σε ειδικές λυχνίες, όπου τα ταχεία ηλεκτρόνια επιβραδύνονται απότομα κατά την πρόσπτωσή τους σε μεταλλικό στόχο, με αποτέλεσμα την παραγωγή φωτονίων-ακτίνων X. Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα (λευκή ακτινοβολία) που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Είναι γνωστή και ως ακτινοβολία πέδησης, καθώς προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων. Πάνω σε αυτή τη συνιστώσα βρίσκονται γραμμές που προέρχονται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε διακριτές στάθμες και σχηματίζουν σειρές που χαρακτηρίζονται με τα γράμματα *K, L, M, N, O, P*<sup>[42, 96]</sup>.

Στην κρυσταλλογραφία οι λυχνίες ακτίνων X λειτουργούν υπό κενό με υψηλή τάση στην περιοχή 30 – 60 keV. Οι ακτίνες X εξέρχονται από τη λυχνία από παράθυρο βηρυλλίου στα τοιχώματά της. Ο λόγος για το οποίο χρησιμοποιείται το βηρύλλιο, και μάλιστα με προσθήκη 0.2% Ti, είναι γιατί αποτελεί το καλύτερο υλικό για την κατασκευή παραθύρων. Δεδομένου ότι η ακτινοβολία X απορροφάται από την ύλη και η απορρόφηση είναι πολύ μεγάλη στα βαρύτερα στοιχεία, τα παράθυρα ακτινοβολίας ακτίνων X κατασκευάζονται από ελαφρά στοιχεία. Συχνά χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα, όπως λεπτό φύλλο μετάλλου ανάλογα με τη λυχνία του μηχανήματος (π.χ. Ni για λυχνία Cu, Fe για λυχνία Co, ή Zr για λυχνία Mo), η ακτινοβολία X που εκπέμπεται μπορεί να γίνει μονοχρωματική<sup>[96]</sup>.

### 4.2.1 Περίθλαση ακτίνων X

Το περιθλασίμετρο ακτίνων X παρέχει τη δυνατότητα συλλογής πληροφοριών όσον αφορά στη διάταξη των ατόμων ή των μορίων ενός υλικού στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επίσης, είναι δυνατή η ταυτοποίηση τόσο των στοιχείων που αποτελούν το υλικό, όσο και της ακριβούς δομής του κρυστάλλου<sup>[21]</sup>.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων γνωστού μήκους κύματος ( $\lambda$ ) 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 (Εξ. 4.2.1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{Εξ. 4.2.1})$$

όπου  $n = 1, 2, 3, \dots$  ακέραιος αριθμός,

$\lambda$ : το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου

$\theta$ : η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, και την ορίζουμε εμείς μια εμείς ελέγχουμε τον ρυθμό περιστροφής της πηγής, και

$d$ : οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου.

Ένας κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από περισσότερες της μιας πλεγματικές αποστάσεις που περιγράφουν την εσωτερική δομή του<sup>[21]</sup>.

#### **4.2.2 Αρχή λειτουργίας διάταξης**

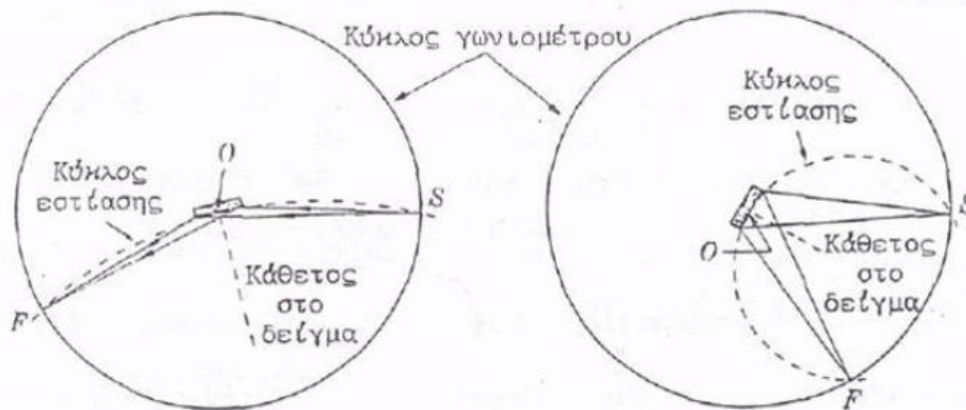
Η αρχή λειτουργίας της διάταξης στηρίζεται στην ανάκλαση μιας δέσμης ακτίνων X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα, τα οποία συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης,  $\theta$ . Ένα τυπικό περιθλασίμετρο αποτελείται από τα παρακάτω:

- ✓ Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων-X
- ✓ Λυχνία ακτίνων-X, λεπτής γραμμικής εστίασης
- ✓ Γωνιόμετρο δύο κύκλων  $\theta, 2\theta$
- ✓ Μετρητική διάταξη
- ✓ Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface)
- ✓ Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή<sup>[42,97]</sup>.

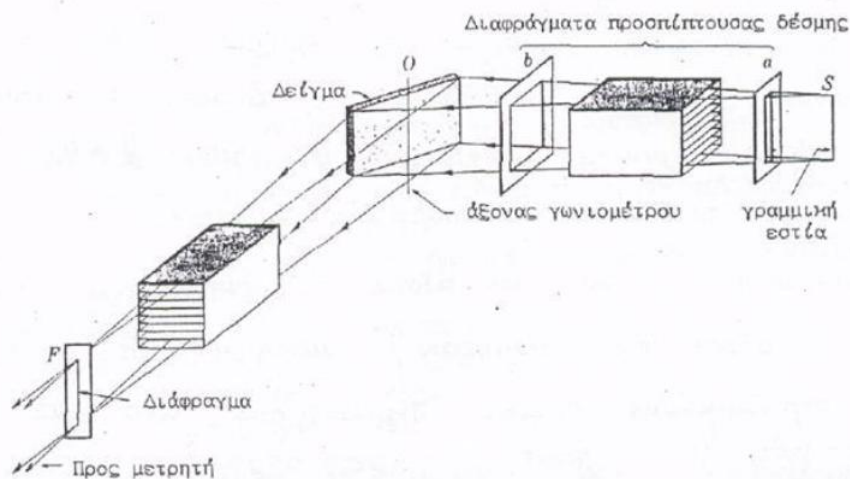
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν λυχνία χαλκού Cu, εφοδιασμένη με μονοχρωμάτορα, ώστε να παρέχει μονοχρωματική ακτινοβολία S ( $\text{CuK}\alpha$ ). Η τελευταία, αφού περάσει από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης (Soller Slits), χτυπά το δείγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα.4.2.2.1. Έπειτα, περνά ξανά από τη διάταξη ευθυγράμμισης και φτάνει στον ανιχνευτή ο οποίος περιστρέφεται με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα  $2\theta$  σε σχέση με το δείγμα  $\theta$ . Ως ανιχνευτής χρησιμοποιείται ένας απαριθμητής σπινθηρισμού ή ανιχνευτής στερεάς κατάστασης. Ο χειριστής μπορεί να ορίσει το βηματισμό σάρωσης του δείγματος, όπως αυτός επιθυμεί.

Τέλος, ο ανιχνευτής δίνει τα αποτελέσματά του στον ηλεκτρονικό υπολογιστή στη μορφή ακτινογραφήματος. Οι βάσεις δεδομένων που υπάρχουν στο πρόγραμμα επεξεργασίας των δεδομένων του XRD στον υπολογιστή χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κορυφών. Σε περίπτωση που είναι γνωστή η κυψελίδα της κρυσταλλικής ουσίας που μελετάται, δίνονται και οι δείκτες Miller των ανακλάσεων. Επιπλέον δίνονται διάφορα άλλα κρυσταλλογραφικά, φυσικά και χημικά, δεδομένα της ουσίας<sup>[98]</sup>.

Για τις μετρήσεις της παρούσης εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance, το οποίο διατίθεται από στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.



**ΣΧΗΜΑ 4.2.2.1:** Γεωμετρία Bragg-Brentano.



**ΣΧΗΜΑ 4.2.2.2:** Διάταξη των διαφραγμάτων στο περιθλασίμετρο<sup>[21]</sup>.

### 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

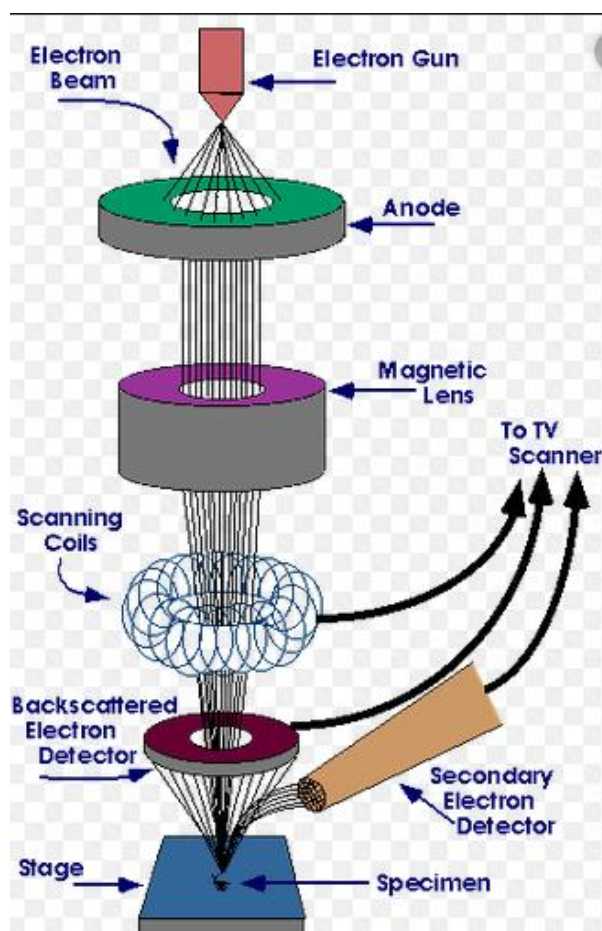
Το SEM ανακαλύφθηκε από τον καθηγητή Dr. Charles Oatley με τη βοήθεια αποφοίτων στη δεκαετία του 1950. Είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών και αποτελεί έναν από τους τρεις τύπους ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, TEM, REM)<sup>[99]</sup>. Έκτοτε, χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανικές, εμπορικές εφαρμογές, αλλά και στην επιστημονική έρευνα<sup>[100]</sup>. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) είναι ένα όργανο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με το οποίο μπορούμε να εξετάσουμε την επιφάνεια στερεών υλικών με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων. Η σαφήνεια των εικόνων που εμφανίζονται στην οθόνη του υπολογιστή με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, δηλαδή η δυνατότητα αποτύπωσης λεπτομερειών του δοκιμίου, αποτελεί πολύ σημαντικό κομμάτι, ειδικά όσον αφορά σε εφαρμογές στη μικρο- και νανο- κλίμακα. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, είναι δυνατή η στοιχειακή ανάλυση του υλικού (μέσω του EDAX - Energy Dispersive X-Ray Analysis). Συνεπώς, το SEM μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Η μελέτη επιφάνειας δειγμάτων μέσω SEM θεωρείται μη καταστροφική μέθοδος, γεγονός που



σημαίνει ότι οι ακτίνες X δεν οδηγούν σε απώλειες όγκου του δείγματος και μας δίνεται η δυνατότητα να μελετήσουμε το ίδιο δείγμα παραπάνω από μία φορές<sup>[101,102]</sup>.

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται το SEM είναι:

- Η πηγή ηλεκτρονίων
- Η στήλη κενού
- Ο ανιχνευτής ηλεκτρονίων
- Ο θάλαμος δείγματος
- Ο Η/Υ και η οθόνη όπου παρουσιάζονται οι εικόνες της μικροδομής του δείγματος<sup>[101]</sup>.



**Σχήμα 4.5:** Σχηματική αναπαράσταση SEM<sup>[103]</sup>.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σκανάρει το δείγμα χρησιμοποιώντας μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και δίνει τη δυνατότητα παραγωγής εικόνων της μικροδομής του κάθε δείγματος. Για την παραγωγή των ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται συνήθως ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Το νήμα αυτό διαρρέεται από ρεύμα (filament current). Η ροή του ρεύματος οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Δημιουργείται έτσι ένα κύκλωμα που ασκεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Η άνοδος, ούσα θετική, έλκει τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να τα κατευθύνει και να ελέγχει την ενέργειά τους<sup>[104]</sup>.

Μετά την παραγωγή τους από το νήμα βολφραμίου που βρίσκεται στην κορυφή της στήλης, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς τα κάτω, κατά μήκος αυτής υπό συνθήκες κενού το οποίο επιτυγχάνεται με το συνδυασμό αντλιών, έτσι ώστε να αποφεύγεται η παρουσία ατόμων και μορίων και να εξαλείφεται η πιθανότητα σύγκρουσής τους με τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια, διασφαλίζοντας καλή ποιότητα εικόνας. Ακολούθως, περνούν από ένα συνδυασμό φακών παράγοντας μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων η οποία χτυπάει την επιφάνεια του δείγματος, το οποίο βρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο. Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί τοποθετούνται για να ελέγχουν τη διαδρομή των ηλεκτρονίων. Ο συγκεντρωτικός φακός καθορίζει το μέγεθος της δέσμης ηλεκτρονίων (που με τη σειρά της καθορίζει την ανάλυση), ενώ ο ρόλος του αντικειμενικού φακού είναι να συγκεντρώνει τη δέσμη στο δείγμα. Σε μερικές περιπτώσεις υπάρχουν ανοίγματα, έτσι ώστε σε συνδυασμό με τους φακούς, να καθορίζουν το μέγεθος της δέσμης<sup>[100]</sup>. Έπειτα, αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγουν δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X.

Πιο συγκεκριμένα, ένας ανιχνευτής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει τοποθετηθεί πάνω στο δείγμα και βοηθά στην ανίχνευση των τελευταίων. Ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι τοποθετημένος υπό γωνία δίπλα στο θάλαμο ηλεκτρονίων για να βελτιώνει την αποτελεσματικότητα ανίχνευσης δευτερογενών ηλεκτρονίων με σκοπό την παροχή όσο το δυνατόν περισσότερων λεπτομερειών και πληροφοριών που σχετίζονται με την επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος, δίνουν πληροφορίες σχετικά με το δείγμα συμπεριλαμβανομένης της μορφολογίας (δομής), της χημικής σύστασης, της κρυσταλλικής δομής και του προσανατολισμού του υλικού που τίθεται υπό μελέτη. Στις εικόνες που σχηματίζονται από τους ανιχνευτές σημάτων και εμφανίζονται στην οθόνη του υπολογιστή παρουσιάζονται περιοχές με σημεία πιο σκοτεινά, ή φωτεινά, ανάλογα με τη χημική σύσταση του δείγματος, καθώς περιοχές με στοιχεία μεγαλύτερου ατομικού αριθμού (Z) θα είναι φωτεινότερες σε σχέση με τις περιοχές όπου τα στοιχεία θα έχουν μικρότερο ατομικό αριθμό. Μέσω του SEM μπορούμε να εξετάσουμε μεγάλο εύρος υλικών σε υψηλή και χαμηλή μεγέθυνση χωρίς να χάνεται η εστίαση. Στις περισσότερες εφαρμογές, τα δεδομένα συλλέγονται από μία συγκεκριμένη-επιλεγμένη περιοχή της επιφάνειας του δείγματος, και εμφανίζονται σε μία διδιάστατη εικόνα. Οι περιοχές των οποίων το πλάτος που θέλουμε να μελετήσουμε κυμαίνεται μεταξύ 1-5  $\mu\text{m}$  μπορούν να υποστούν επιπλέον μεγέθυνση από 20 έως 30.000 φορές (spatial resolution of 50 to 100nm). Η μέγιστη ανάλυση που επιτυγχάνεται με το SEM εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η ένταση (το μέγεθος) της αλληλεπίδρασης της δέσμης με το δείγμα<sup>[51,100]</sup>. Αξίζει να σημειωθεί πως όταν η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει την επιφάνεια του δείγματος, το διεισδύει σε βάθος μερικών μικρομέτρων, το οποίο εξαρτάται από:

- 1) Το πλήθος των ηλεκτρονίων που έχει στην δέσμη (emission current)
- 2) Τη διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3) Την ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage), και
- 4) Το είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)<sup>[104]</sup>.

Πρέπει να επισημάνουμε πως όσο περισσότερο αυξάνουμε το ρεύμα, κάποια στιγμή θα πάψουν να παράγονται κι άλλα ηλεκτρόνια, θα επέλθει δηλαδή ο **κορεσμός του νήματος** (filament saturation). Σε αυτήν την περίπτωση, το βολφράμιο θα εξαχνώνεται με αποτέλεσμα να λεπταίνει με την πάροδο του χρόνου<sup>[104]</sup>.

Μέσω του SEM μπορούμε να κάνουμε ανάλυση σε ένα συγκεκριμένο σημείο του δείγματος. Έτσι, μπορούμε να κάνουμε τόσο ποσοτική, όσο και ημιποσοτική ανάλυση ταυτοποιώντας τη χημική σύσταση μέσω του EDAX. Μερικά SEM διαθέτουν EBSD όπου είναι εφικτή η μελέτη της κρυσταλλικής δομής και του κρυσταλλικού προσανατολισμού<sup>[102]</sup>.

Για τη μελέτη των δειγμάτων της παρούσης εργασίας χρησιμοποιήθηκε τόσο το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM Jeol JSM-6390 της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, όσο και το FEI-Quanta 200 της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

#### **4.4 Μέτρηση φωτοβολταϊκής απόδοσης (PEC)**

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων του φωτορεύματος είναι η εξής:

- ✓ Σύστημα τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο εργασίας, ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt, αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt)
- ✓ Ποτενσιοστάτης
- ✓ Γυάλινο δοχείο κυλινδρικού σχήματος (50mL)
- ✓ Σύστημα εκπομπής φωτεινής ενέργειας
- ✓ Η/Υ
- ✓ Πολύμετρο

Ως φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) χρησιμοποιείται ένα γυάλινο δοχείου κυλινδρικού σχήματος, του οποίου το καπάκι διαθέτει τρεις οπές με διαστάσεις κατάλληλες για τα τρία ηλεκτρόδια που θα εισχωρήσουν σε αυτό. Στο ηλεκτρόδιο εργασίας τοποθετείται το εκάστοτε δείγμα που υποβάλλεται σε μέτρηση, ενώ τα άλλα δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνδεδεμένος με τον Η/Υ. Ο λόγος που προτιμάται η πλατίνα στα ηλεκτρόδια, είναι για να αποφεύγεται η πόλωση του αντίθετου ηλεκτροδίου. Από τον υπολογιστή λαμβάνουμε την καμπύλη ρεύματος-τάσης ( $I-V$ ), την οποία μπορούμε να επεξεργαστούμε.

Εντός του φωτοηλεκτροχημικού κελιού, τοποθετούνται περίπου 15mL ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια τοποθετούνται τα τρία ηλεκτρόδια (το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το αντίθετο ηλεκτρόδιο) για να κλείσει το κύκλωμα. Οι μετρήσεις φωτορεύματος έλαβαν χώρα υπό λευκό φωτισμό που εκπέμπεται από αλογόνου η οποία βρίσκεται κάτω από τη βάση του κελιού. Η ένταση φωτισμού που αντιστοιχεί σε έναν Ήλιο ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) ρυθμίζεται με τη βοήθεια του πολυμέτρου.

Στην παρούσα εργασία, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα 50mL πολθειανιόντων (1M S, 1M Na<sub>2</sub>S και 1M NaOH). Επειδή το διάλυμα είναι πολύ διαβρωτικό για το απόθεμα, η μέτρηση του φωτορεύματος λαμβάνει χώρα κατόπιν μετρήσεων UV, SEM και XRD του δείγματος. Για τον ίδιο λόγο, η μέτρηση του φωτορεύματος είναι καταστρεπτική και κατά συνέπεια, μη επαναλήψιμη. Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε πως χρησιμοποιείται ανεμιστήρας που αποσκοπεί στη μείωση της θερμοκρασίας εντός του κελιού. Ωστόσο, το καπάκι του κελιού και τα κενά ανάμεσα στις οπές και τα ηλεκτρόδια πρέπει να μονωθούν με Teflon, καθώς λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργείται, απελευθερώνονται επικίνδυνα θειούχα αέρια<sup>[42]</sup>.

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει λεπτομερής περιγραφή στις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πειραματικό μέρος της παρούσης διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα, θα παρουσιαστούν και θα περιγραφούν η διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμίων και των λουτρών, τα όργανα και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή λεπτών ημιαγωγίμων υμενίων με την τεχνική ηλεκτροχημικής απόθεσης.

#### 5.2 Προετοιμασία δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας είναι δίσκοι τιτανίου (Ti). Το τιτάνιο παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, λόγω της ύπαρξης ενός συμπαγούς επιφανειακού στρώματος οξειδίου που οδηγεί στην παθητικοποίηση της επιφάνειάς του κατά την έκθεσή του στον αέρα. Στην καθαρή του μορφή παρουσιάζει άμεση χημική συγγένεια με αέρια όπως το άζωτο, το οξυγόνο και το υδρογόνο. Όταν τα αέρια αυτά προσροφώνται στην επιφάνειά του, σχηματίζονται ενώσεις στις οποίες το τιτάνιο συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξείδωσης, όπως  $Ti_2O_3$ ,  $TiN$ , ή διάφορα υβρίδια. Εάν το μέταλλο μείνει παρατεταμένα εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρικό αέρα, εμφανίζεται περίσσεια οξυγόνου, με αποτέλεσμα να προκληθεί περαιτέρω οξείδωση και να δημιουργηθούν οξείδια όπως το  $TiO_3$  και το  $TiO_2$ .

Όταν ένα ηλεκτρόδιο τιτανίου εμβαπτίζεται σε οξύ αποκτά ένα συνεχώς αυξανόμενο δυναμικό το οποίο διαλύει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου. Το υδροφθορικό οξύ (HF) προσβάλλει δραστικά το επιφανειακό στρώμα οξειδίου και αποτελεί τον καταλληλότερο διαλύτη γι' αυτό. Στα παρόντα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HF 10% κ.ό.

Για τον καθαρισμό των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα:

- γυαλόχαρτα
- τροχός λείανσης
- συσκευή υπερήχων
- ποτήρια ζέσεως
- ένα πιστόλι θερμού αέρα.

Ο καθαρισμός της επιφάνειας και η προετοιμασία των δοκιμίων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Λείανση με γυαλόχαρτα φθίνουσας σειράς μεγέθους κόκου.
- Στίλβωση σε περιστρεφόμενο βελούδινο τροχό με σκόνη αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) έως ότου αποκτήσει όψη «καθρέφτη».
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με νερό βρύσης και εμβάπτιση αυτών σε συσκευή υπερήχων για 2 λεπτά.
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με ακετόνη και εμβάπτιση αυτών σε συσκευή υπερήχων για 2 λεπτά.
- Τοποθέτηση του θερμοσυστελλόμενου πλαστικού περιμετρικά του δοκιμίου με τη βοήθεια του πιστολιού, αφήνοντας ελεύθερη μόνο την επιφάνεια πάνω στην οποία θα λάβει χώρα η απόθεση των ημιαγωγίμων υμενίων.

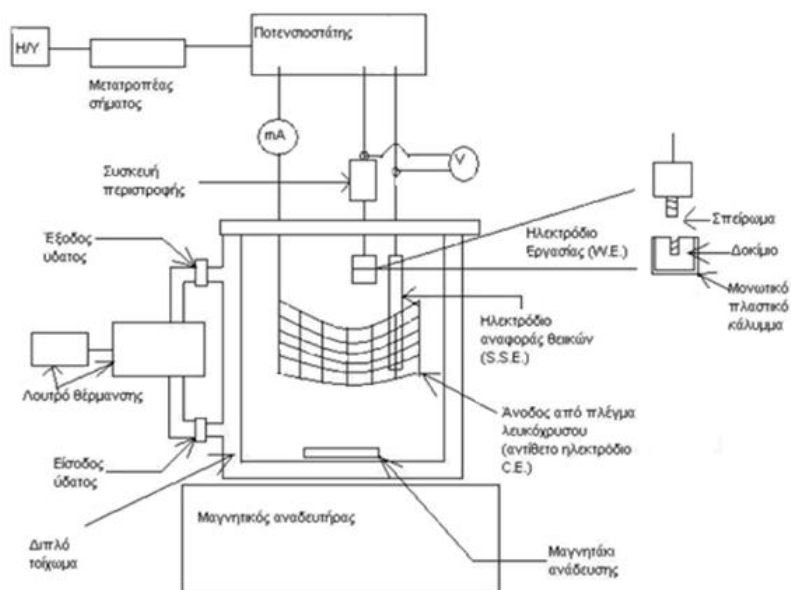
- Καθαρισμός της επιφάνειας με βαμβάκι εμβαπτισμένο σε ακετόνη.
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με αιθανόλη και εμβάπτιση αυτών σε συσκευή υπερήχων για 5 λεπτά.
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό και εμβάπτιση αυτών σε συσκευή υπερήχων για 5 λεπτά (2 επαναλήψεις).
- Εμβάπτιση των δοκιμίων σε διάλυμα HF συγκέντρωσης 10% κ.ό. για 10 s, έτσι ώστε να διαλυθεί το παθητικό επιφανειακό στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά τους.
- Καθαρισμός σε ποτήρι ζέσεως με υπερκαθαρό νερό και εμβάπτιση αυτών σε συσκευή υπερήχων για 1 λεπτό.

### 5.3 Πειραματική διάταξη

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ημιαγώγιμων υμενίων μέσω της τεχνικής ηλεκτροαπόθεσης στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι οι ακόλουθες:

- Ηλεκτρολυτική κυψελίδα
- Ποτενσιοστάτης Metrohm Autolab PGSTAT302N
- Σύστημα τριών ηλεκτροδίων
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Συσκευή περιστροφής ηλεκτροδίου εργασίας
- Υδατόλουτρο-συσκευή θέρμανσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Μαγνητάκι ανάδευσης
- Ψηφιακό πολύμετρο
- Η/Υ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στο Σχήμα 5.3.1 που ακολουθεί.



**ΣΧΗΜΑ 5.3.1** Πειραματική Διάταξη<sup>[21]</sup>.

### 5.3.1 Ηλεκτρολυτική κυψελίδα

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε, είναι ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο όγκου 250mL με διπλό τοίχωμα. Εντός του διπλού τοιχώματος κυκλοφορεί νερό που προέρχεται από το λουτρό θέρμανσης, διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή σε όλα τα πειράματα στους 85 °C.

Στο στάδιο προετοιμασίας του λουτρού, χρησιμοποιήσαμε μαγνητικό αναδευτήρα στον πυθμένα της κυψελίδας για καλύτερη ανάδευση του λουτρού. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, ο μαγνητικός αναδευτήρας παύει να λειτουργεί, καθώς η ανάδευση επιτυγχάνεται με την περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας.

Για να αποφευχθούν απώλειες λόγω εξάτμισης του διαλύματος, η κυψελίδα κλείνει με καπάκι σιλικόνης, το οποίο διαθέτει οπές ώστε να εφαρμόζονται τα ηλεκτρόδια που είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή του πειράματος.

### 5.3.2. Ηλεκτρόδια

Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε αποτελείται από ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων:

- Το ηλεκτρόδιο εργασίας (W.E.)
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R.E.)
- Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (C.E.)

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode) αποτελεί την κάθοδο της διάταξης. Πρόκειται για έναν κάθετο άξονα ο οποίος στο ένα του άκρο έχει ένα σπείρωμα, στο οποίο εφαρμόζεται το δοκίμιο πάνω στο οποίο θα λάβει η χώρα η απόθεση. Το άλλο άκρο συνδέεται με ένα μηχανήμα περιστροφής το οποίο έχει σταθερή ταχύτητα για όλα τα πειράματα 500 rpm. Με την ταχύτητα περιστροφής ελέγχεται η μεταφορά μάζας στο διάλυμα και κατά συνέπεια η κινητική του ηλεκτροχημικού συστήματος.

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

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode) είναι εκείνο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Στη συγκεκριμένη διάταξη, το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε είναι Pt/Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub> (κορεσμένο ηλεκτρόδιο θεικών- Saturated Sulphate Electrode, SSE). Στη θερμοκρασία εργασίας (85 °C) έχει δυναμικό 0.59V και σε θερμοκρασία δωματίου (25° C) 0.64V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode) αποτελεί την άνοδο της διάταξης. Πρόκειται για ένα πλέγμα λευκόχρυσου Pt, κατά τη χρήση του οποίου παρατηρείται μετατόπιση των δυναμικών ισορροπίας των στοιχείων σε αρνητικότερα δυναμικά.

Η ηλεκτρολυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται για την ποτενσιοστατική μέτρηση του ηλεκτροδίου εργασίας.

### 5.3.3 Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης χρησιμοποιείται για την εφαρμογή του επιθυμητού δυναμικού στην κάθοδο της διάταξης. Πρόκειται για μία ηλεκτρονική συσκευή με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε μία σταθερή τιμή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ή να σαρώσουμε μία περιοχή δυναμικού. Είναι ένας τελεστής ενισχυτής-ακολουθητής τάσης του οποίου η μία είσοδος συνδέεται με μία πηγή δυναμικού και η άλλη με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η έξοδος του τροφοδοτεί με ρεύμα το ηλεκτρολυτικό κελί διατηρώντας την τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς σταθερή.

Στην παρούσα διάταξη, ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ο “PGSTAT302N MBA” της εταιρείας Metrohm Autolab, ο χειρισμός του οποίου γίνεται από κατάλληλο λογισμικό.



**Εικόνα 4.1.1.2:** Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Η σύσταση των στοιχείων που αποτελούν κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε και οι συνθήκες στις οποίες έλαβαν χώρα οι ηλεκτροαποθέσεις της παρούσης μελέτης, περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

### Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>

#### 6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων από τις τεχνικές χαρακτηρισμού των αποθεμάτων που παρήχθησαν σε διαφορετικές συνθήκες μέσω της τεχνικής ηλεκτροαπόθεσης, παρουσία, ή μη, οργανικών αλάτων.

Όλες οι αποθέσεις έγιναν σε υπόστρωμα τιτανίου (Ti). Βάσει προηγούμενων ερευνών που αφορούν στην παραγωγή λεπτών ημιαγωγίμων υμενίων, παρουσία, ή μη αλάτων, μέσω της τεχνικής ηλεκτροαπόθεσης διμερών και τριμερών συστημάτων (ZnTe, CdSe, CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>), διατηρήσαμε σταθερές τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, του καδμίου και του σεληνίου, ενώ μεταβάλλαμε σταδιακά τη σύσταση του τελλουρίου<sup>[81,105-107]</sup>. Συνεπώς, το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιείχε 0.2M ZnSO<sub>4</sub>, 0.2mM CdSO<sub>4</sub>, 0.2mM H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> και TeO<sub>2</sub> σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0.1mM έως 0.6mM. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2.2 με τη βοήθεια του οξέος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ'όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

Για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων, προστέθηκαν στο λουτρό του αρχικού συστήματος κιτρικά άλατα συγκέντρωσης 0.25M Na<sub>3</sub>Cit και 0.25M H<sub>3</sub>Cit<sup>[81]</sup>.

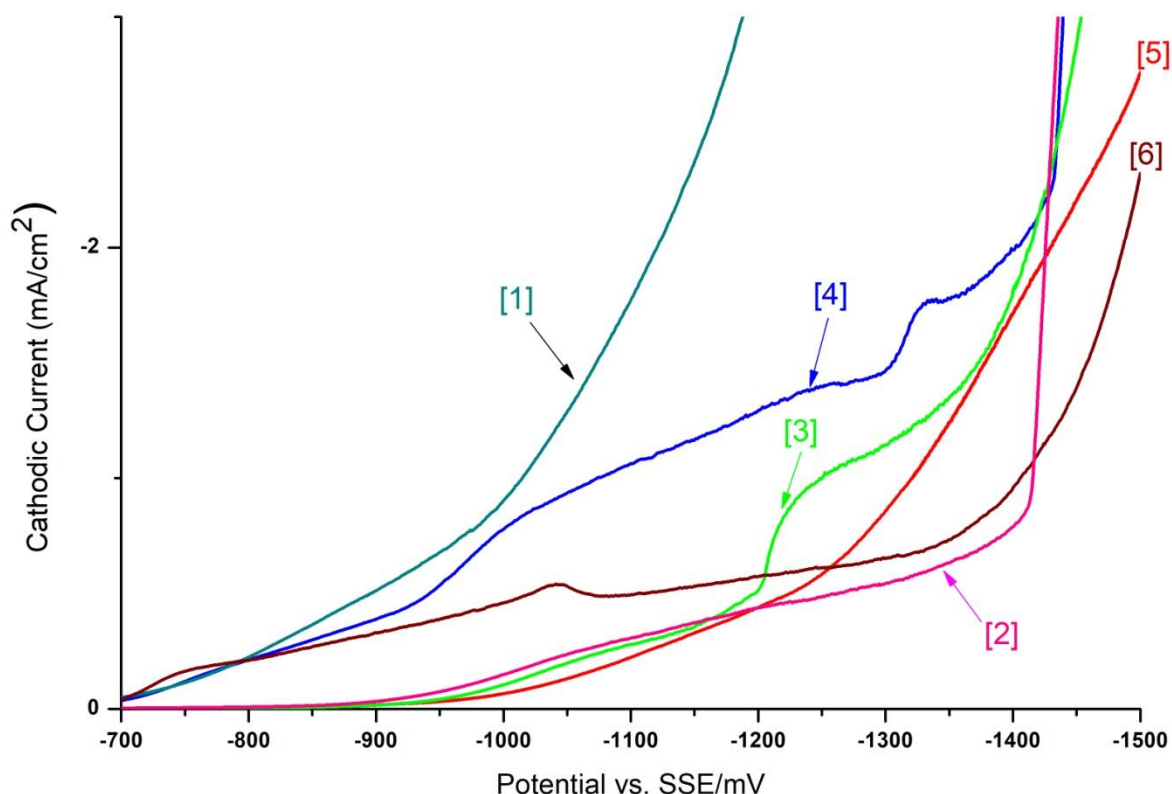
Για την τρίτη σειρά πειραμάτων, προστέθηκαν στο λουτρό του αρχικού συστήματος οξαλικά άλατα συγκέντρωσης 2mM C<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[84]</sup>.

Για το λουτρό ηλεκτροαπόθεσης κάθε σειράς πειραμάτων διαφορετικής σύστασης τελλουρίου, ελήφθησαν καμπύλες πόλωσης, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η περιοχή δυναμικών όπου πραγματοποιείται ανάπτυξη του ημιαγωγού, το λεγόμενο “πλατώ”. Σε αυτά τα διαγράμματα καταγράφεται η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το κελί συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης, η οποία μεταβάλλεται με ταχύτητα 5 mV/s. Ο ρυθμός αυτός θεωρείται επαρκής για την αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος στις δυναμικές συνθήκες μεταβολής.

Μετά την παρασκευή των αποθεμάτων, σε κάθε δοκίμιο έγινε προσδιορισμός του ενεργειακού διακένου με τη χρήση φασματοφωτομέτρου UV-Vis/NIR, μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της μορφολογίας της επιφάνειας με τη βοήθεια μικρογραφιών σε διάφορες περιοχές του δείγματος, ενώ ελήφθησαν πληροφορίες για τη στοιχειακή ανάλυση κάθε δείγματος από το SEM (EDAX). Για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων ελήφθησαν διαγράμματα XRD από το περιθλασίμετρο ακτίνων X. Τέλος, για κάθε απόθεμα ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε συνθήκες σκότους και φωτισμού 1000 W/m<sup>2</sup>, οπότε προσδιορίστηκαν η φωτοβολταϊκή απόδοση ( $\eta$ ), ο συντελεστής πλήρωσης ( $FF$ ), η πυκνότητα ρεύματος ( $J_{sc}$ ) και η τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ).

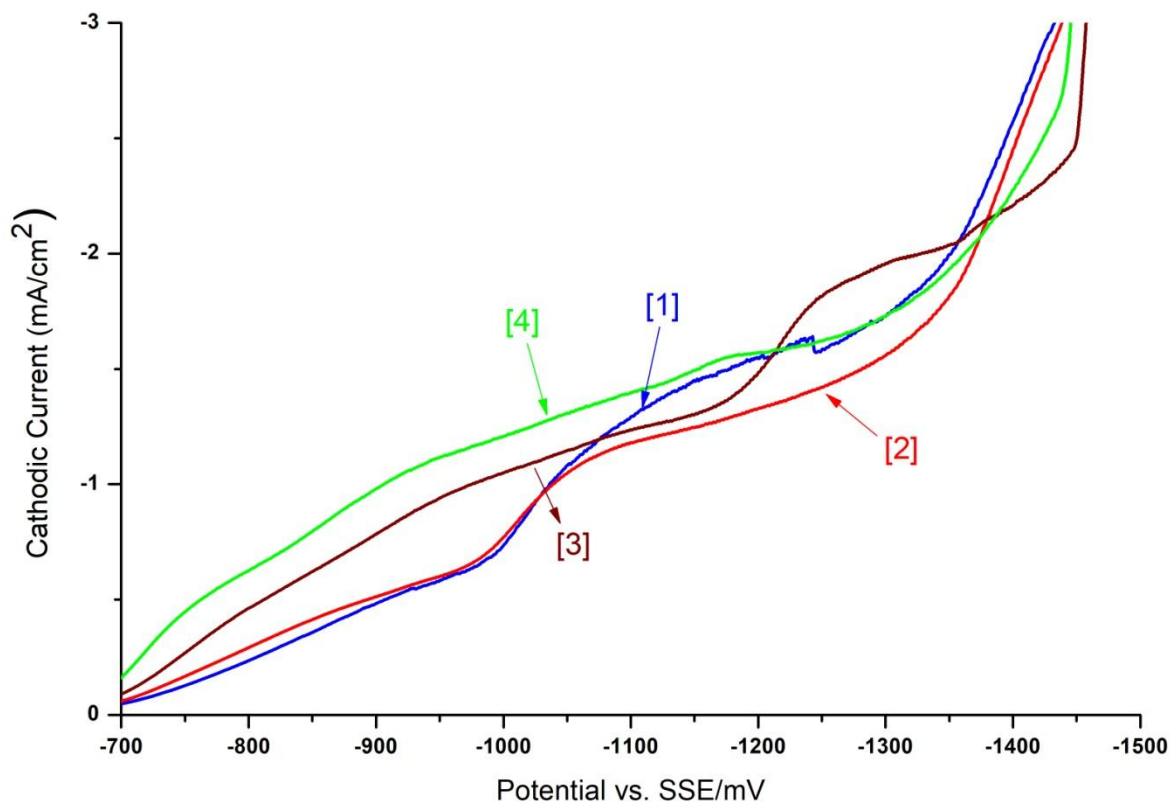


## 6.2 Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-καθοδικού δυναμικού



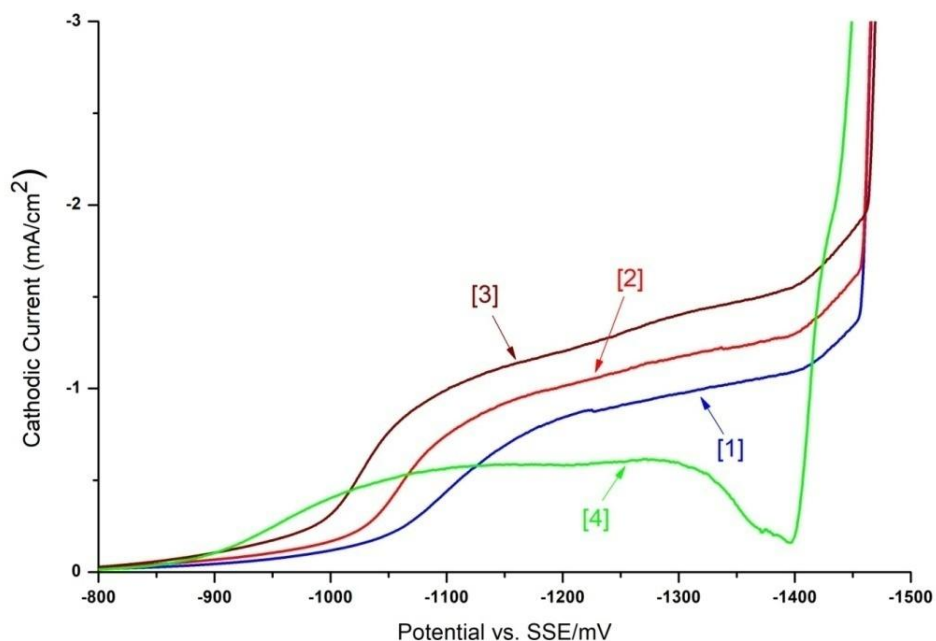
**Διάγραμμα 6.2.1:** Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – καθοδικού δυναμικού σε ηλεκτρόδιο τιτανίου με  $pH=2.2$  στους  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τα λουτρά: [1]  $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.2\text{mM H}_2\text{SeO}_3$ , [2]  $0.2\text{M ZnSO}_4$ , [3]  $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.2\text{mM CdSO}_4$ , [4]  $0.2\text{M ZnSO}_4$ ,  $0.2\text{ mM CdSO}_4$ ,  $0.2\text{mM H}_2\text{SeO}_3$ ,  $0.4\text{ mM TeO}_2$ , [5]  $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$ , [6]  $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$ ,  $0.4\text{mM TeO}_2$ .

Στο Διάγραμμα 6.2.1 εμφανίζονται οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος - καθοδικού δυναμικού σε ηλεκτρόδιο τιτανίου καθενός στοιχείου από το οποίο αποτελείται το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας. Για να βρεθεί το εύρος δυναμικού, το οποίο απαντάται στο “πλατώ” της κάθε καμπύλης, και στο οποίο αποτίθεται το κάδμιο, το σελήνιο και το τελλούριο, αντικαταστάθηκε ο θεϊκός ψευδάργυρος από το θεϊκό κάλιο (το οποίο δεν αποτίθεται), έτσι ώστε να υφίστανται οι ίδες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης.



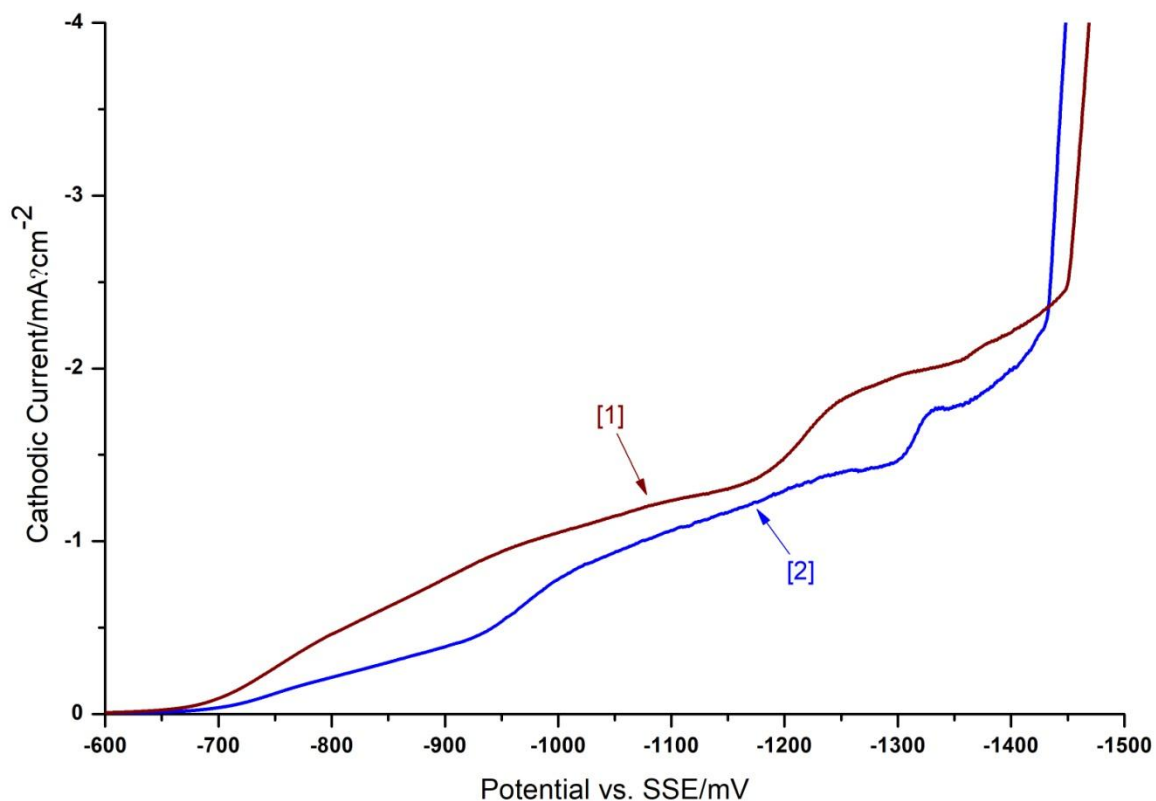
**Διάγραμμα 6.2.2:** Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – καθοδικού δυναμικού σε ηλεκτρόδιο τιτανίου με  $pH=2.2$  στους  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τα λουτρά  $0.2\text{M ZnSO}_4$ ,  $0.2\text{mM CdSO}_4$ ,  $0.2\text{mM H}_2\text{SeO}_3$ : [1]  $0.1\text{mM TeO}_2$  [2]  $0.2\text{mM TeO}_2$ , [3]  $0.4\text{mM TeO}_2$ , [4]  $0.6\text{mM TeO}_2$  απουσία αλάτων.

Στο Διάγραμμα 6.2.2 παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το “πλατώ” της καμπύλης πυκνότητας ρεύματος - καθοδικού δυναμικού διερνύεται προς τα λιγότερο καθοδικά δυναμικά. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται και παρουσία κιτρικού οξέος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.2.3 που ακολουθεί.



**Διάγραμμα 6.2.3:** Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – καθοδικού δυναμικού σε ηλεκτρόδιο τιτανίου με  $pH=2.2$  στους  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τα λουτρά  $0.2\text{M ZnSO}_4$ ,  $0.2\text{mM CdSO}_4$ ,  $0.2\text{mM H}_2\text{SeO}_3$  παρουσία κιτρικού οξέος συγκέντρωσης  $0.25\text{M Na}_3\text{Cit}$  και  $0.25\text{M H}_3\text{Cit}$ : [1]  $0.1\text{mM TeO}_2$ , [2]  $0.2\text{mM TeO}_2$ , [3]  $0.4\text{mM TeO}_2$ , [4]  $0.6\text{mM TeO}_2$ .

Στην παρούσα εργασία, δεδομένου ότι δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στη συγκέντωση  $0.4\text{mM}$  τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς σε αυτήν τη τιμή εμφανίζεται καλή ενσωμάτωση (15-20%) του τελλουρίου στο τελικό προϊόν σε συνδυασμό με μία ικανοποιητική τιμή της φωτοβολταϊκής απόδοσης, όπως αποδεικνύεται παρακάτω, παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης που το αφορά παρουσία και μη οξαλικού άλατος, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.2.4 που ακολουθεί.



**Διάγραμμα 6.2.4:** Καμπύλη πυκνότητας ρεύματος – καθοδικού δυναμικού σε ηλεκτρόδιο τιτανίου με  $pH=2.2$  στους  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τα λουτρά σύστασης  $0.2\text{M ZnSO}_4$ ,  $0.2\text{mM H}_2\text{SeO}_3$ ,  $0.2\text{mM CdSO}_4$ ,  $0.4\text{mM TeO}_2$ : [1] απουσία και [2] παρουσία οξαλικού άλατος συγκέντρωσης  $2\text{mM}$ .

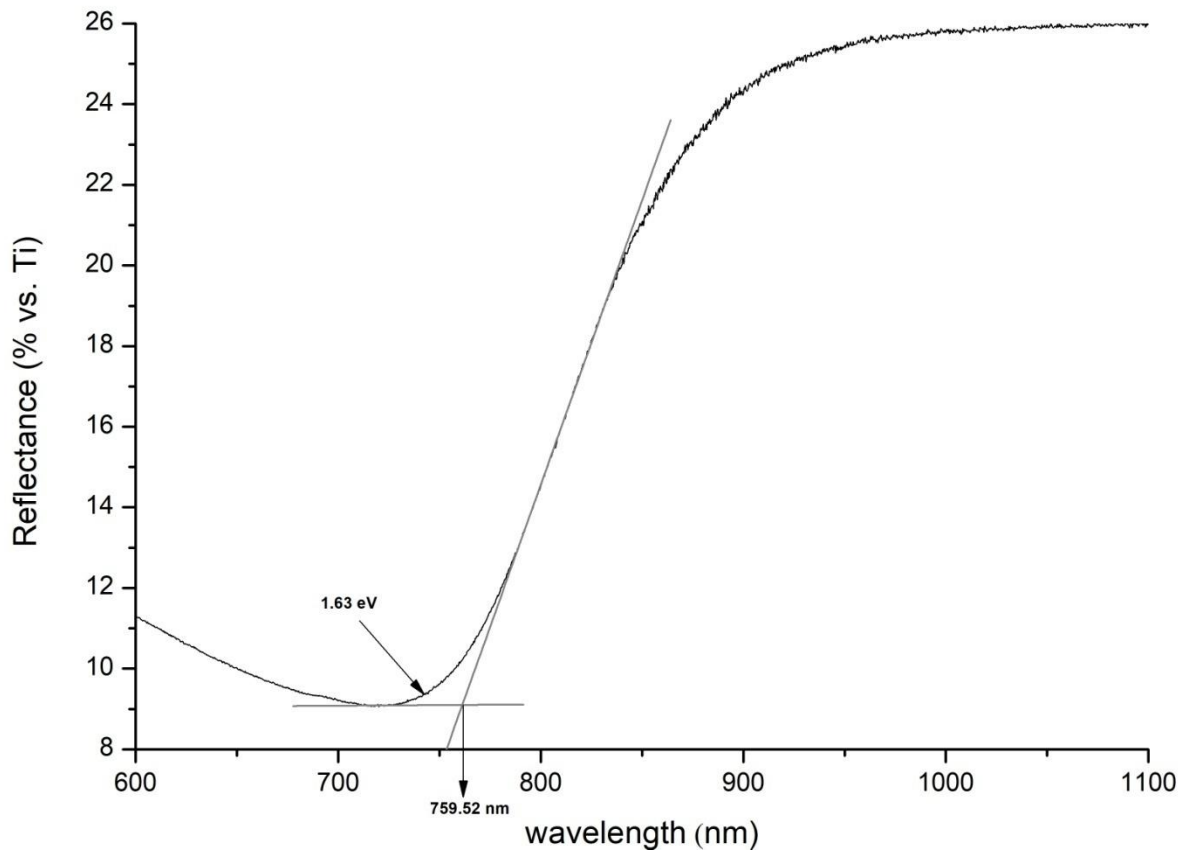
### 6.3 Ανόργανη Ηλεκτροαπόθεση $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$

Η πρώτη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει την ηλεκτροαπόθεση ανόργανων ημιαγωγικών λεπτών υμενίων  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ , σε δυναμικά  $-1.1\text{V}$  και  $-1.2\text{V}$ . Η συγκέντρωση των επιμέρους στοιχείων που περιέχονται στο κάθε λουτρό είναι:  $2\text{M ZnSO}_4$ ,  $0.2\text{mM CdSO}_4$ ,  $0.2\text{mM H}_2\text{SeO}_3$ , ενώ η συγκέντρωση του  $\text{TeO}_2$  κυμαίνεται από  $0.1\text{mM}$  έως  $0.6\text{mM}$ . Το  $pH$  διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή  $2.2$  και η θερμοκρασία στους  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  καθ'όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

#### 6.3.1 Δείγμα 1<sup>ο</sup>: $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ [ $\text{TeO}_2$ ]= $0.1\text{mM}$ $-1.1\text{V}$

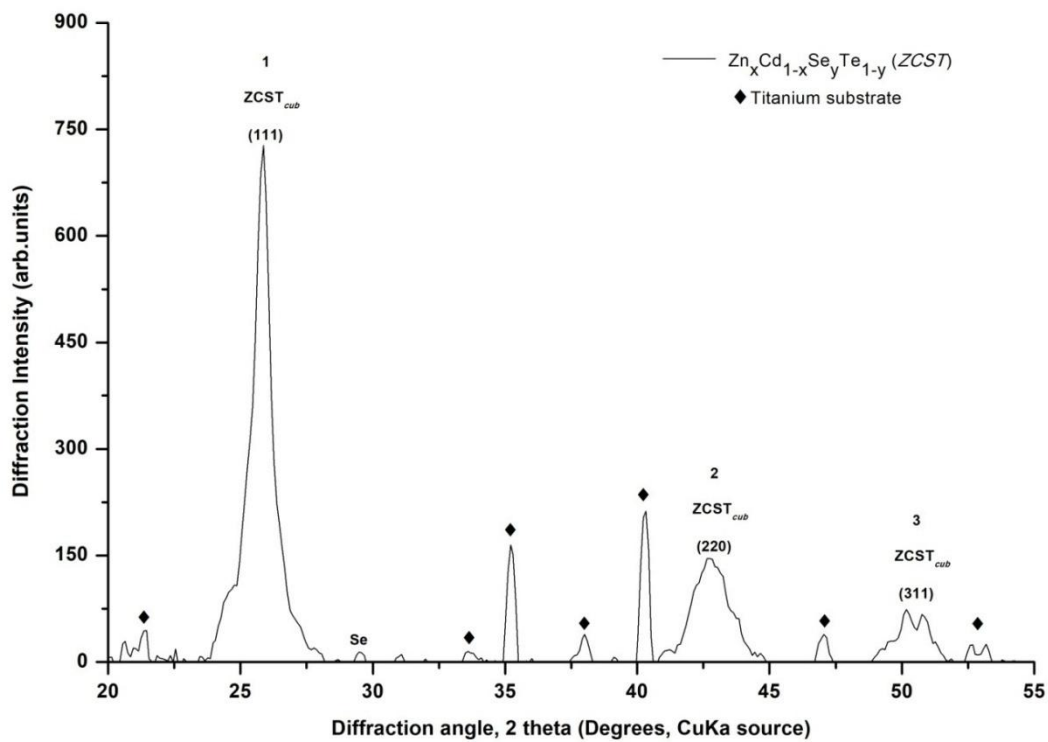
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης  $-1.1\text{V}$ . Ο χρόνος απόθεσης είναι  $2$  ώρες.

- Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου



**Διάγραμμα 6.3.1.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

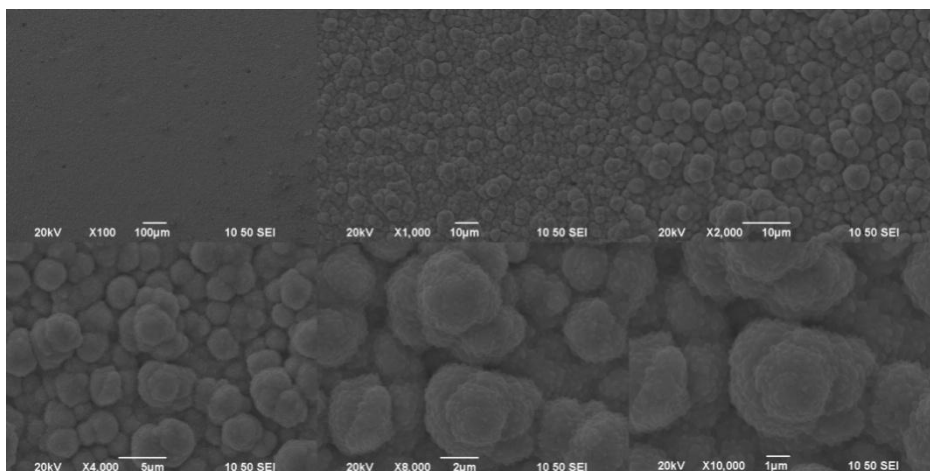


**Διάγραμμα 6.3.1.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.1.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

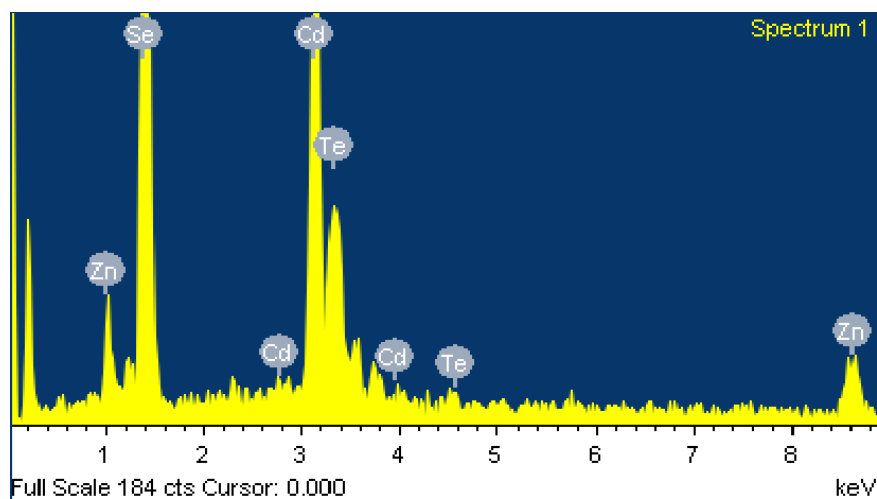
Αριθμός Κορυφής	$2\theta$
1	25.794
2	42.766
3	50.439

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.1.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.1.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

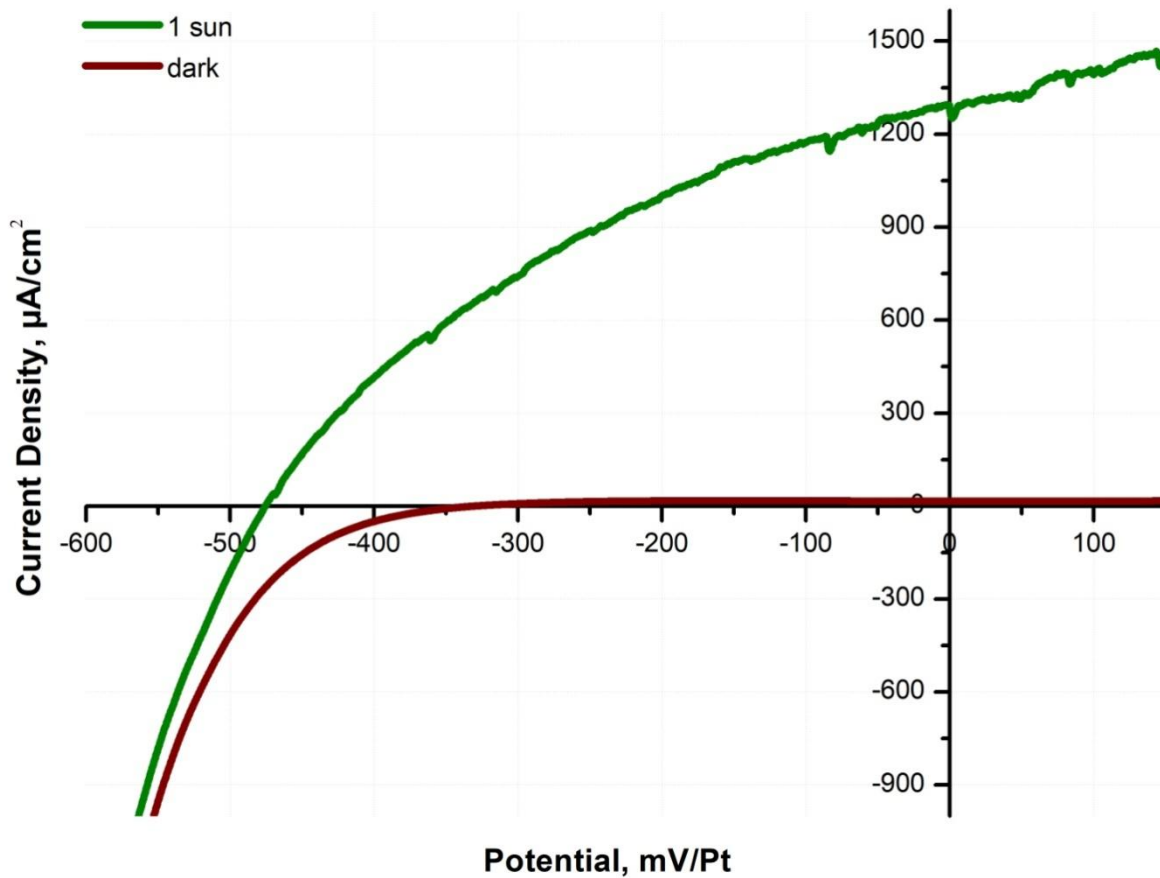
**Πίνακας 6.3.1.2:** Περιεκτικότητα του δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	10.36	14.15
Cd	42.41	33.68
Se	44.36	50.16
Te	2.87	2.01

**Πίνακας 6.3.1.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_x Cd_{1-x} Se_y Te_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.30
1-x	0.70
y	0.96
1-y	0.04

- Διάγραμμα PEC



Διάγραμμα 6.3.1.3: Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

Πίνακας 6.3.1.4: Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

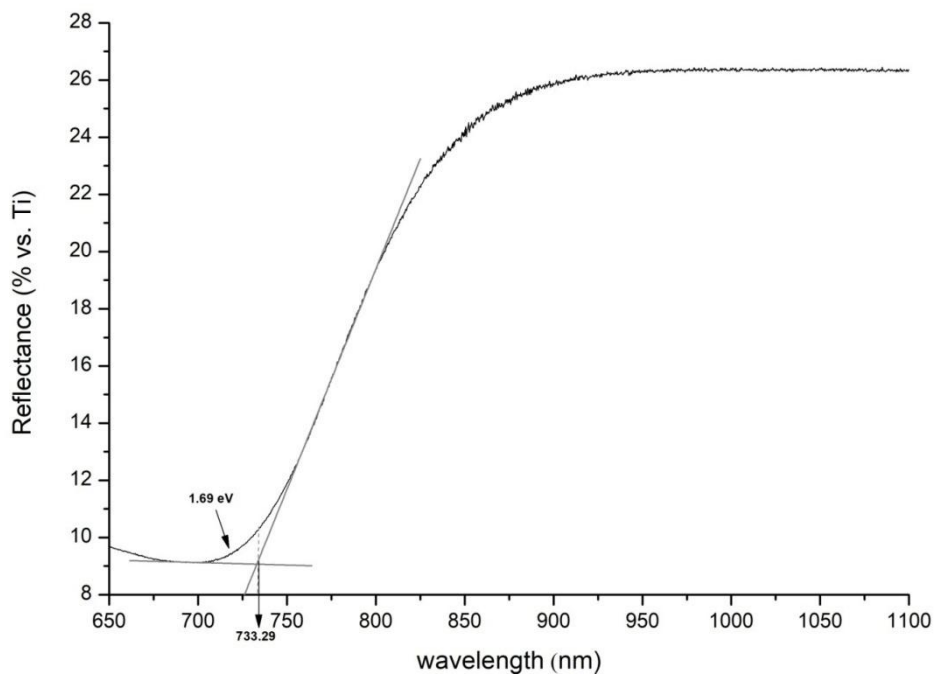
$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-475.62	1276.07	0.23	0.38



### 6.3.2 Δείγμα 2°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y} [TeO_2]=0.1mM$ -1.2V

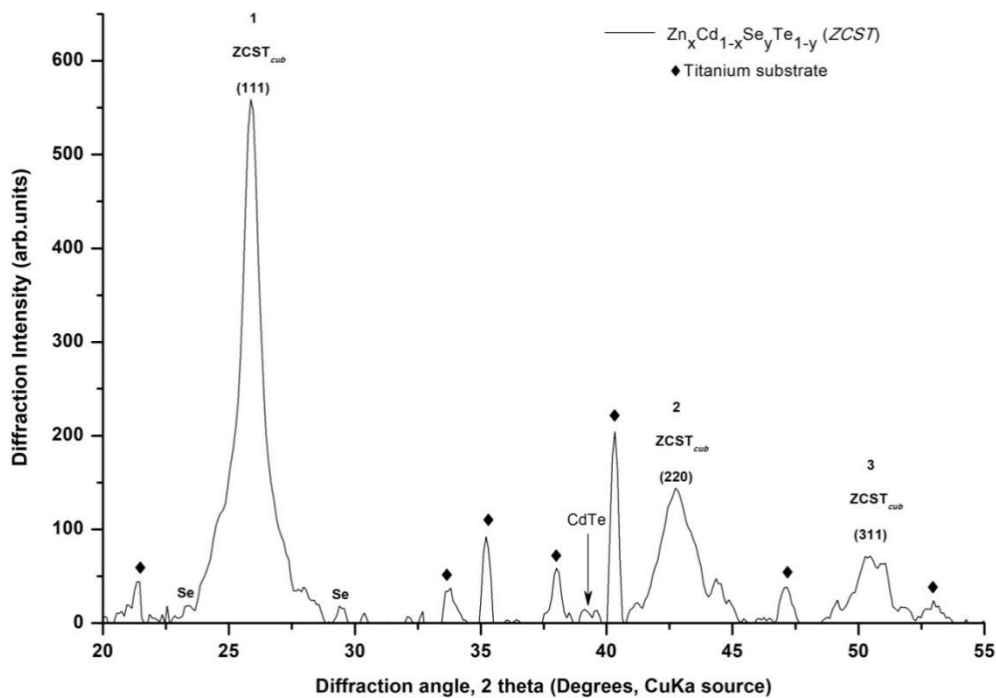
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.2.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

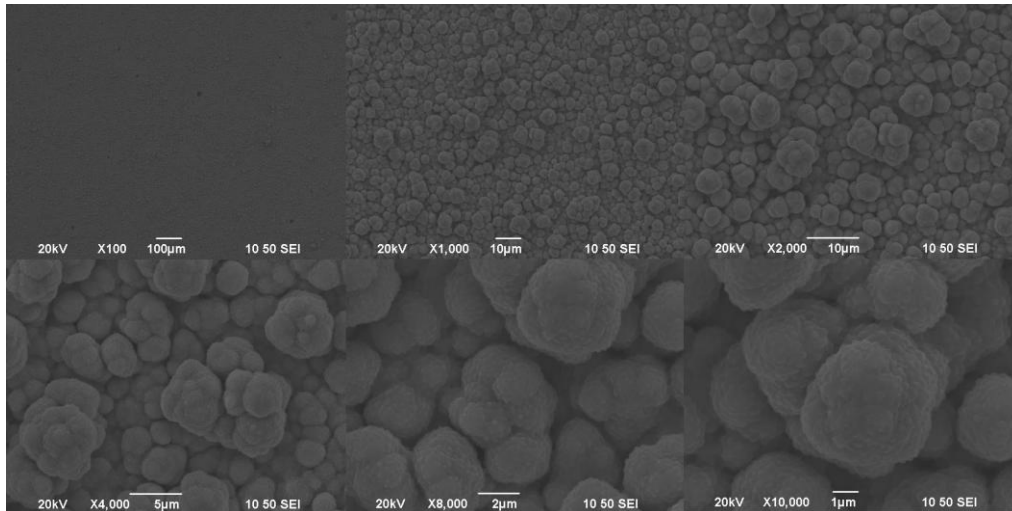


**Διάγραμμα 6.3.2.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.2.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

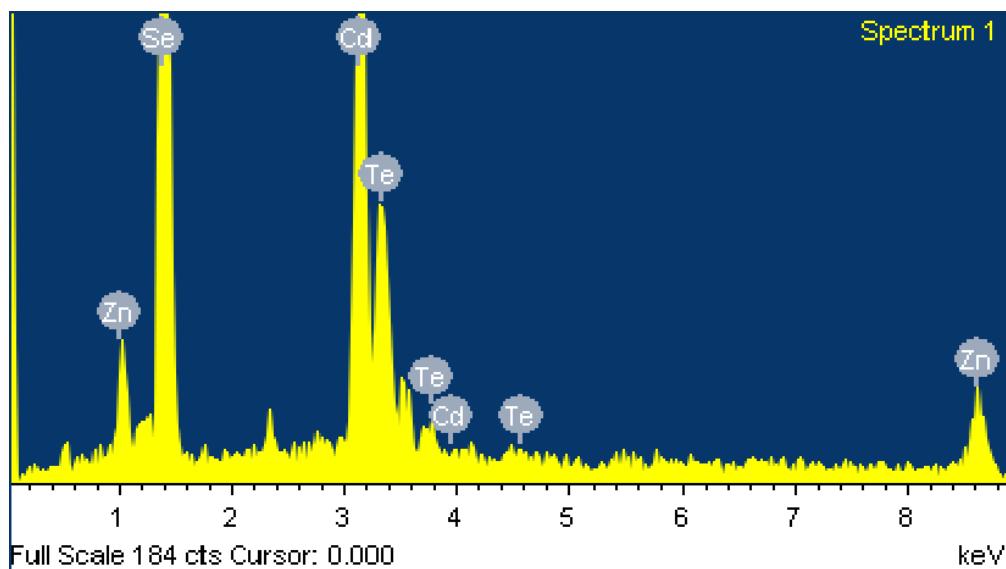
.Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.877
2	42.772
3	50.535

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.2.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.2.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

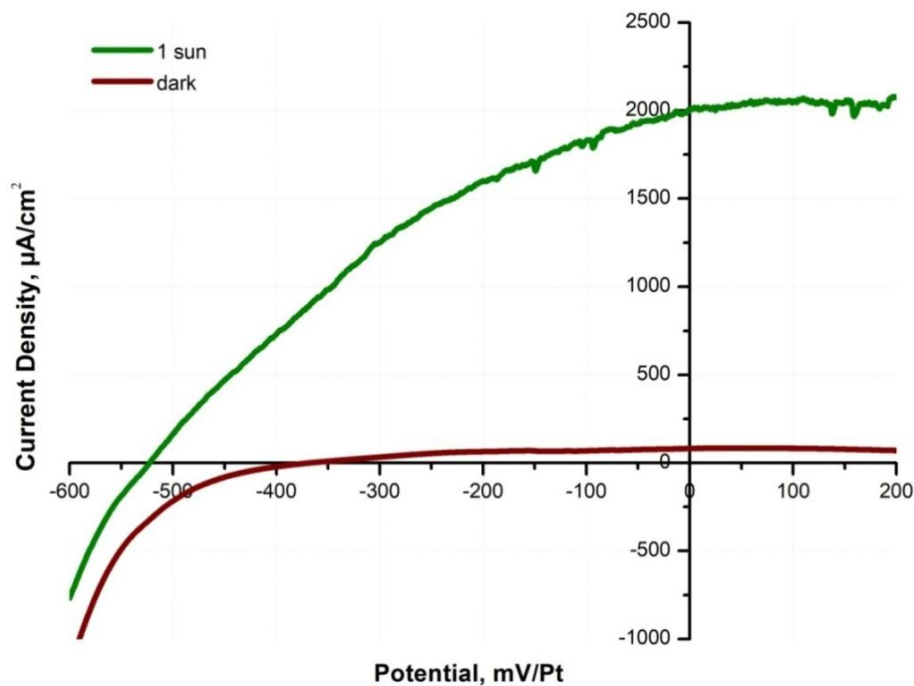
**Πίνακας 6.3.2.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	10.54	14.37
Cd	42.97	34.06
Se	44.41	50.11
Te	2.08	1.46

**Πίνακας 6.3.2.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.30
1-x	0.70
y	0.97
1-y	0.03

- **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.2.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000W/m^2$  και σκότους.

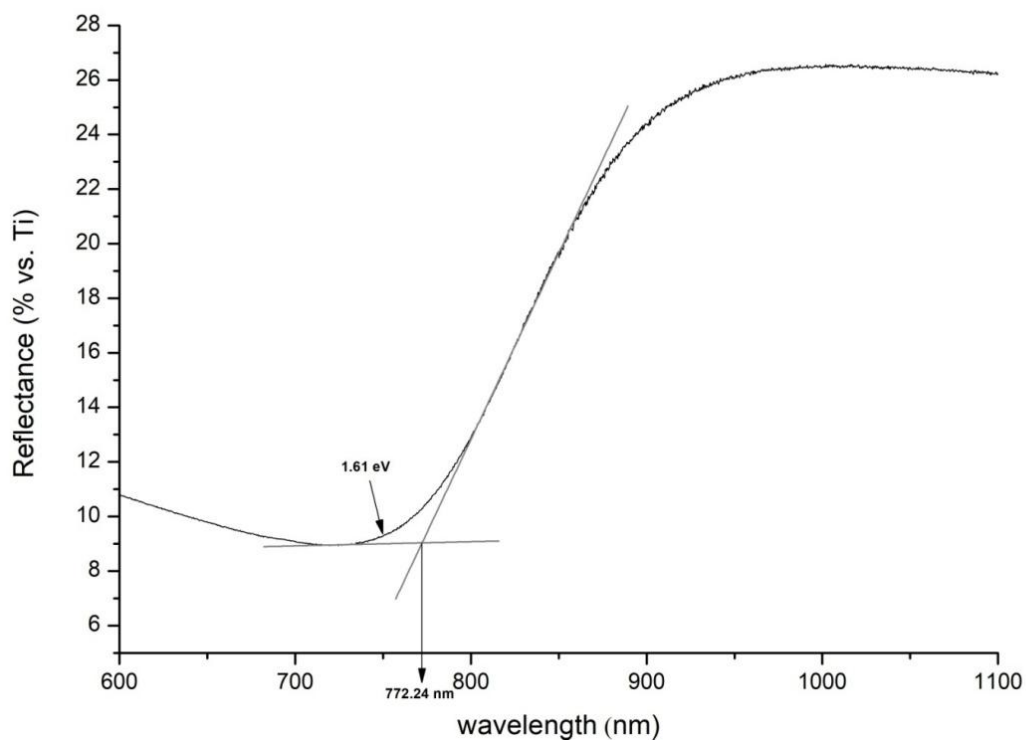
**Πίνακας 6.3.2.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-522.77	2002.28	0.38	0.36

### 6.3.3 Δείγμα 3°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [TeO<sub>2</sub>]=0.2mM -1.1V

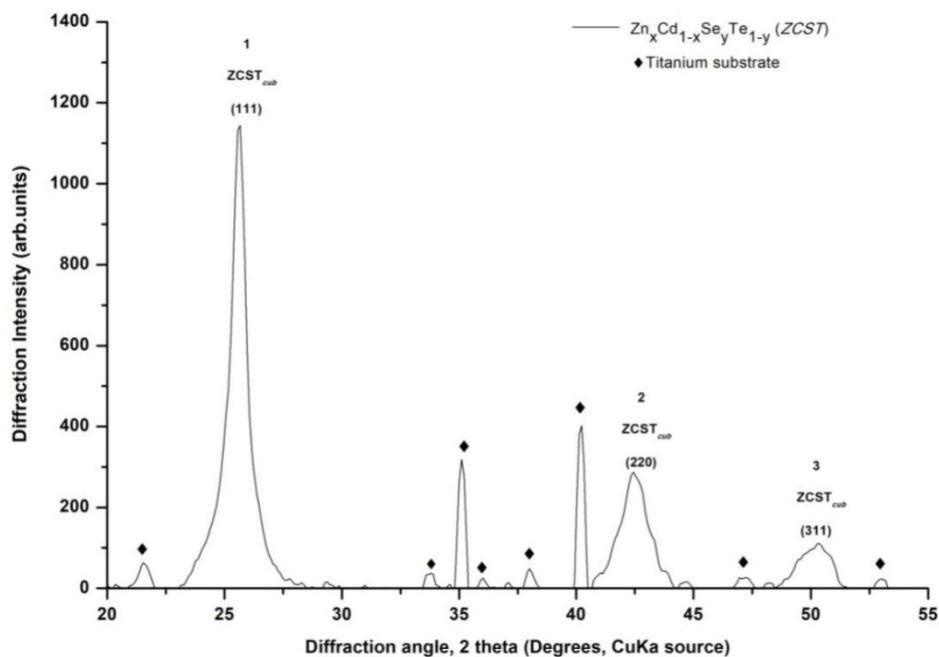
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.3.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

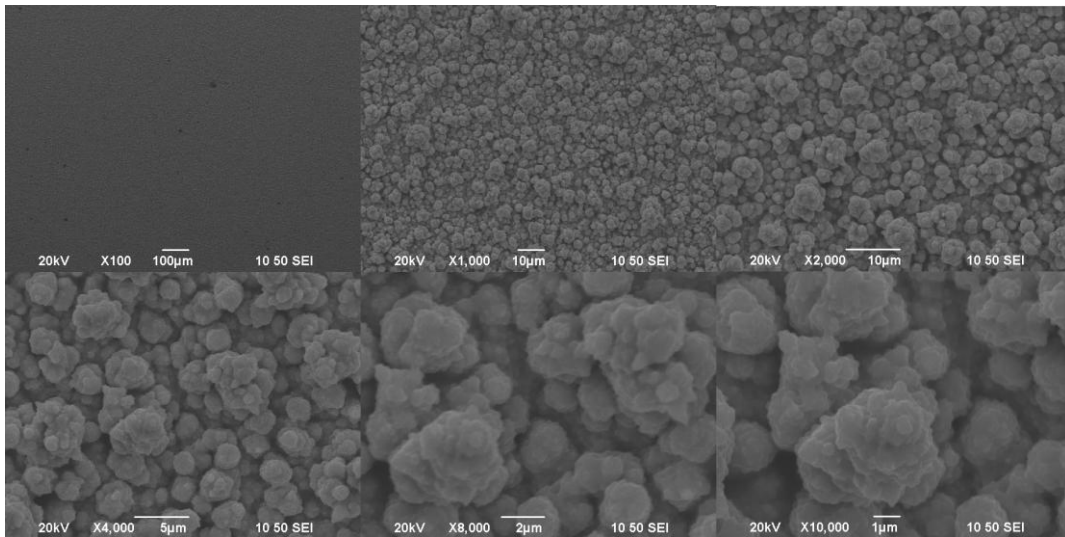


**Διάγραμμα 6.3.3.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.3.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

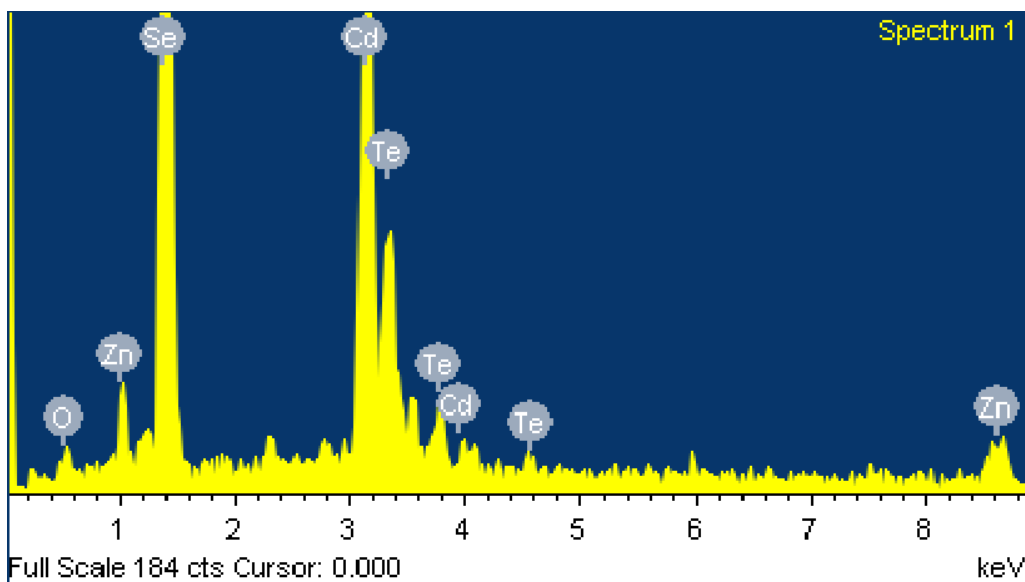
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.625
2	42.481
3	50.268

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.3.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.3.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

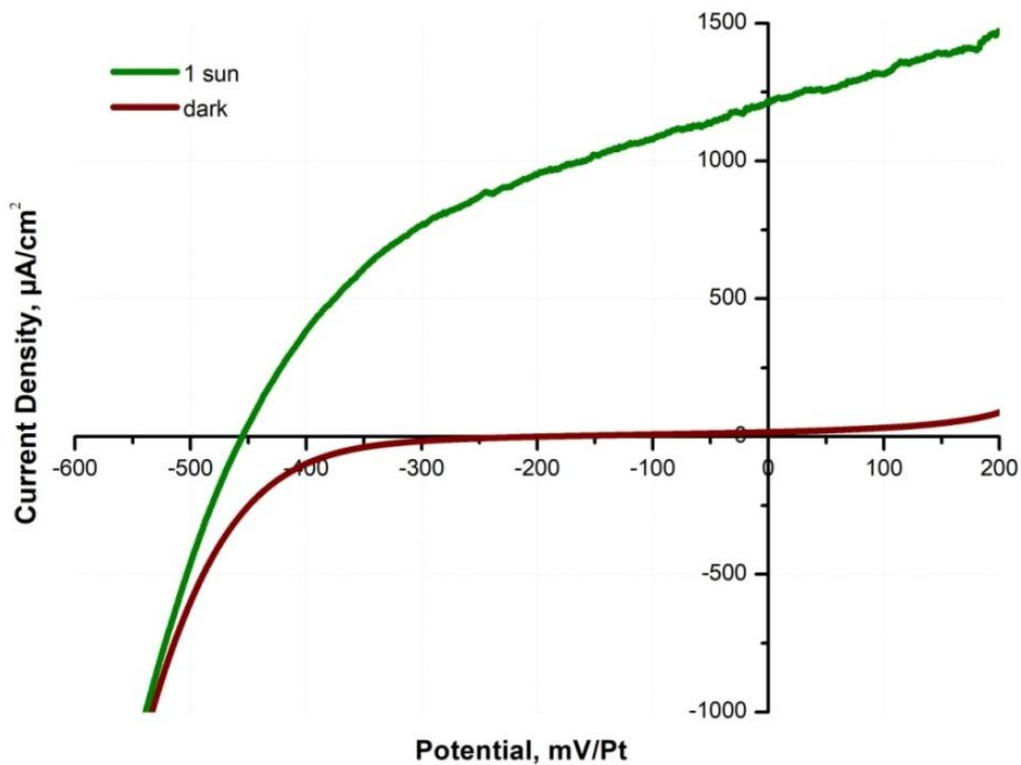
**Πίνακας 6.3.3.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	9.20	12.87
Cd	43.55	35.39
Se	40.63	47.00
Te	6.62	4.73
O	4.38	20.75

**Πίνακας 6.3.3.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.27
1-x	0.73
y	0.91
1-y	0.09

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.3.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

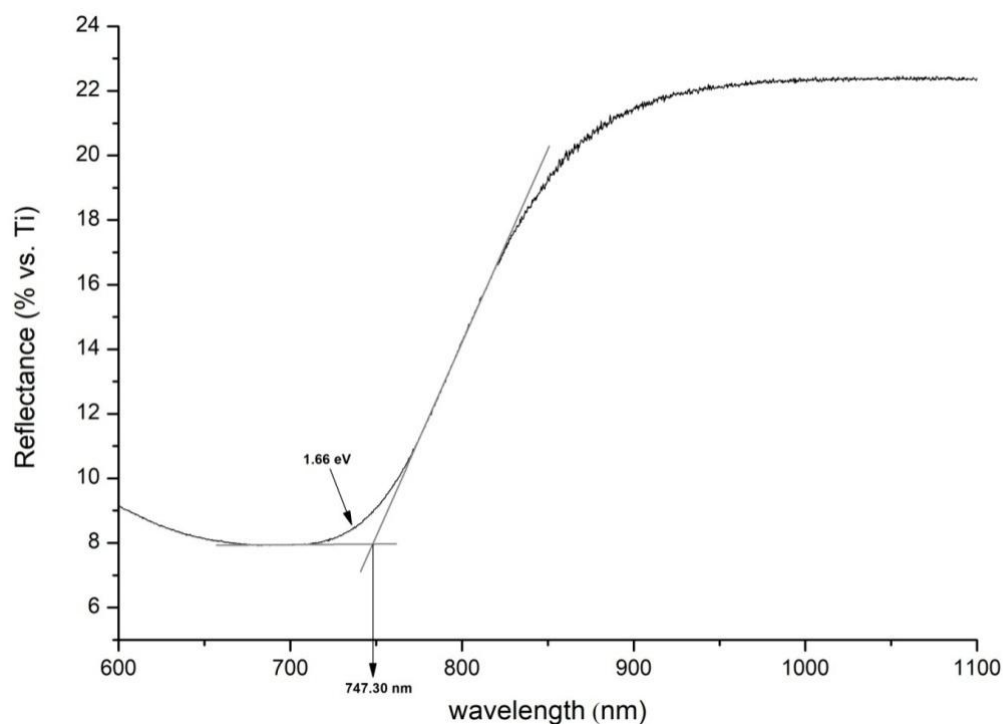
**Πίνακας 6.3.1.4** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-455.02	1216.38	0.23	0.42

### 6.3.4 Δείγμα 4°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}[TeO_2]=0.2mM$ -1.2V

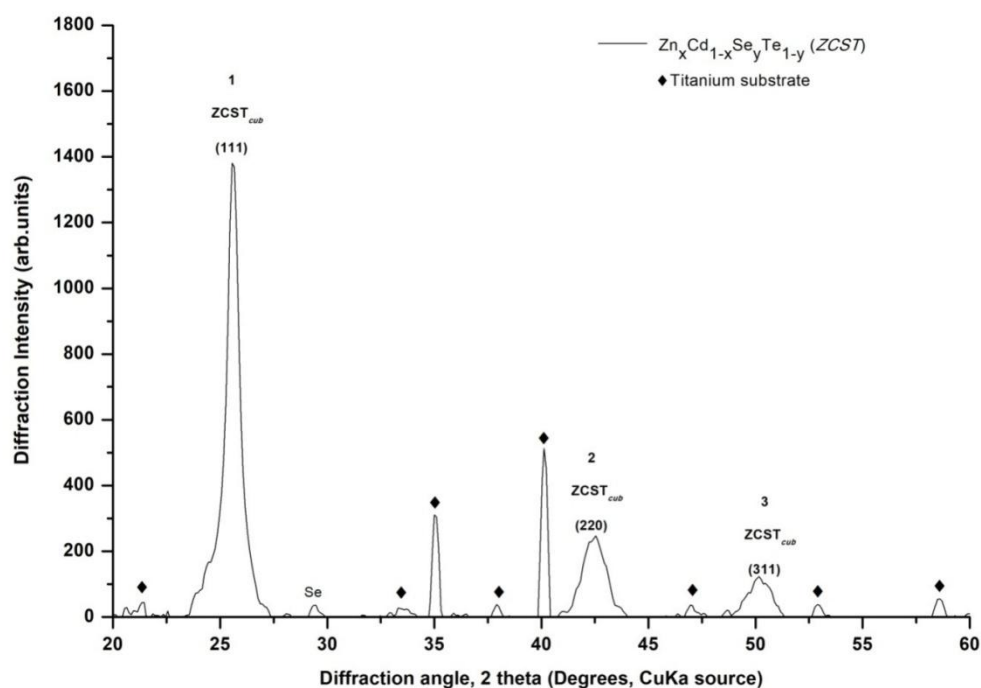
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.4.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

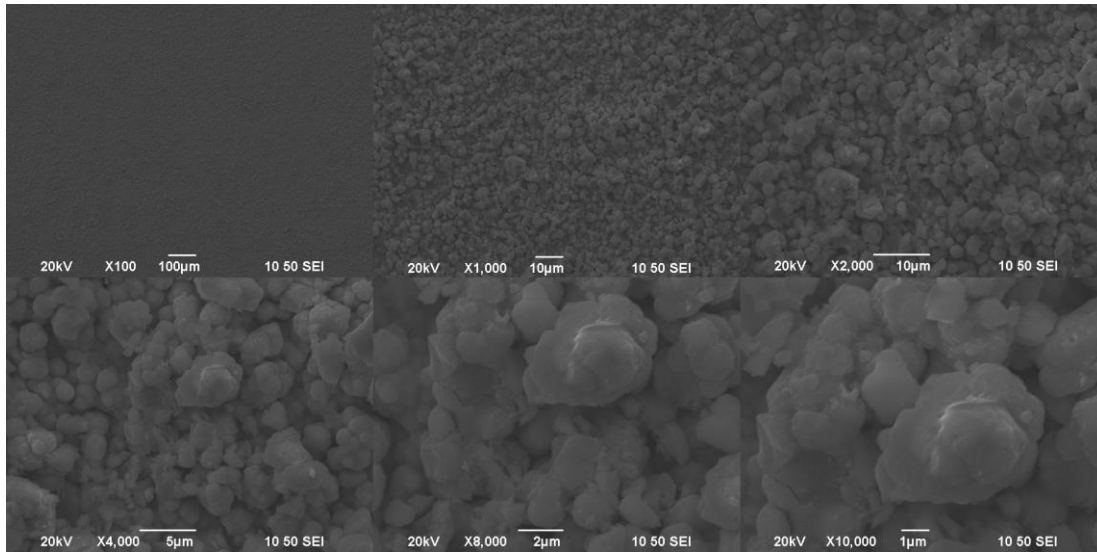


**Διάγραμμα 6.3.4.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.4.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

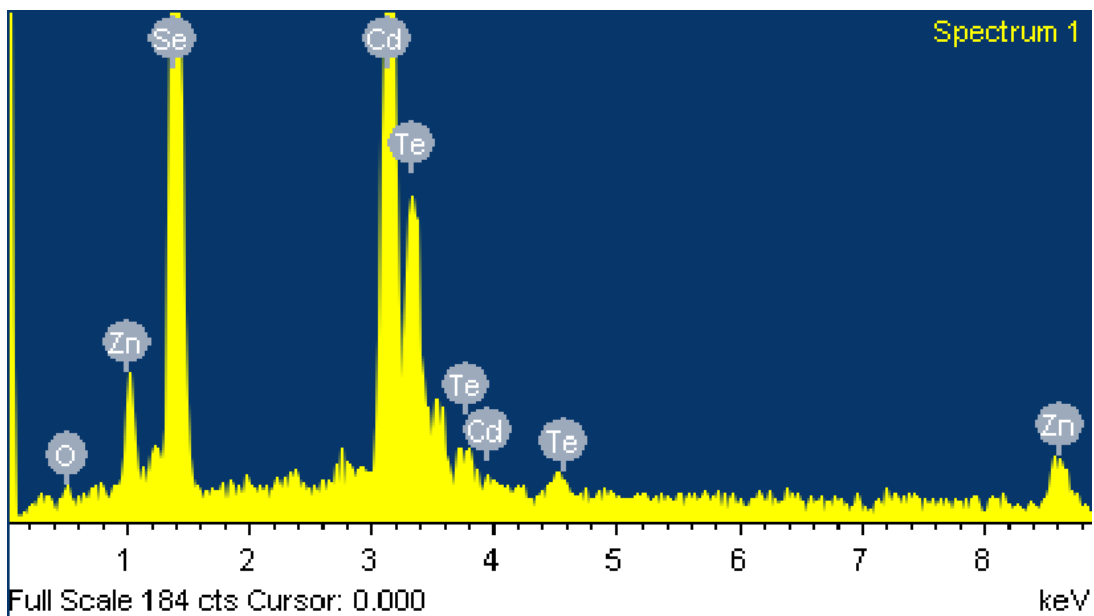
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.596
2	42.463
3	50.199

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.4.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.4.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.



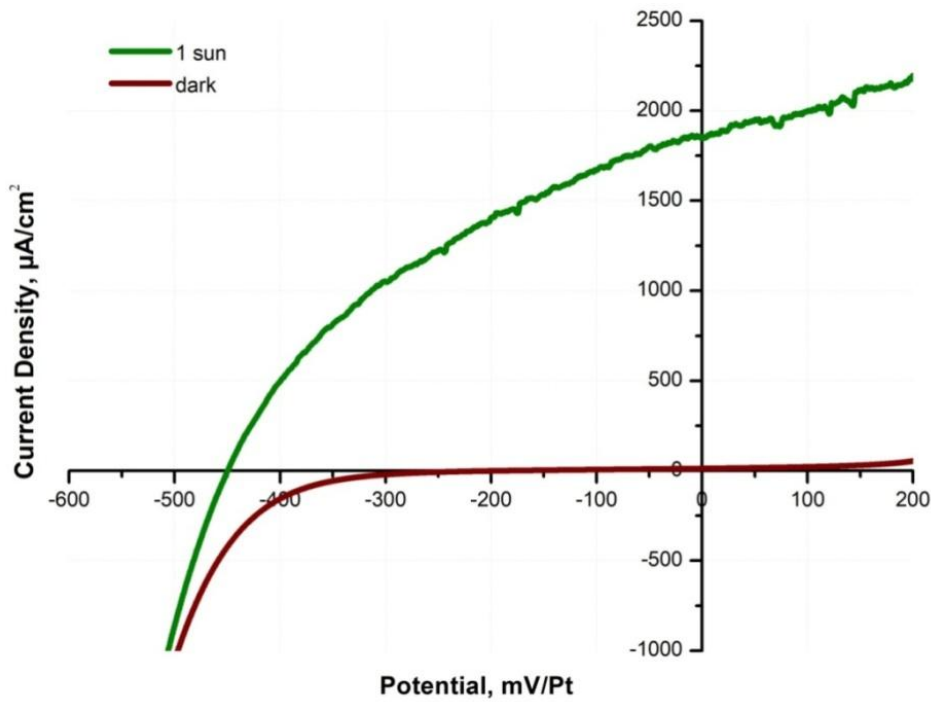
**Πίνακας 6.3.4.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	9.06	12.62
Cd	48.05	38.95
Se	40.44	46.67
Te	2.46	1.76
O	3.71	17.99

**Πίνακας 6.3.4.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.24
1-x	0.76
y	0.96
1-y	0.04

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.4.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W/m}^2$  και σκότους.

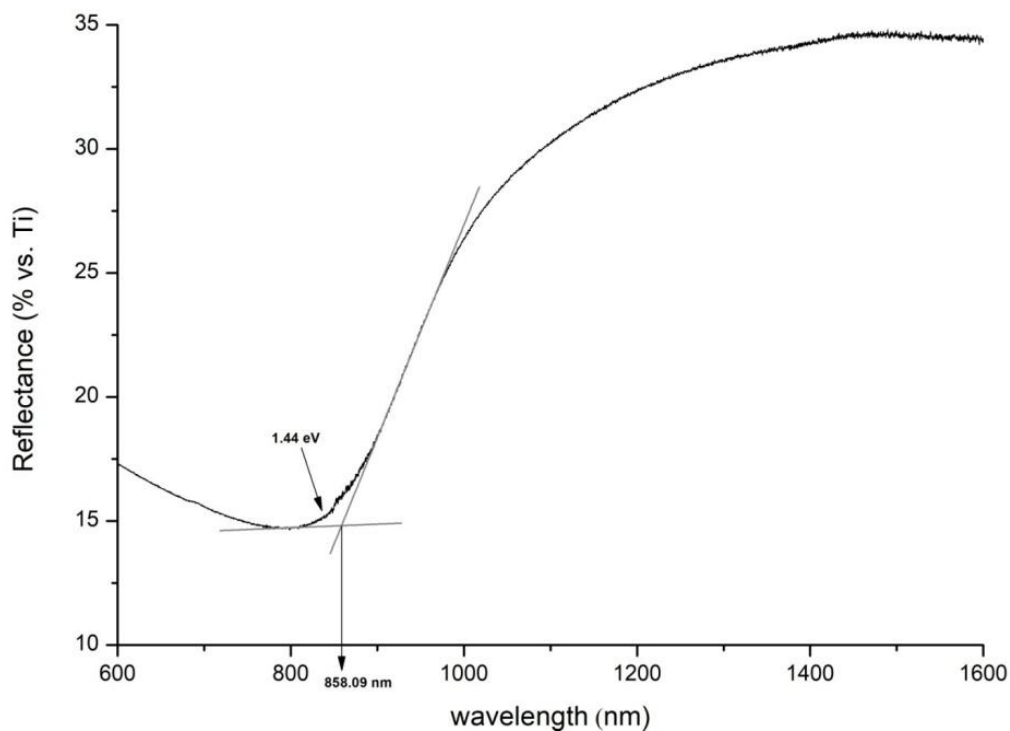
**Πίνακας 6.3.4.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	FF
-449.52	1851.58	0.32	0.38

### 6.3.5 Δείγμα 5°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.1V

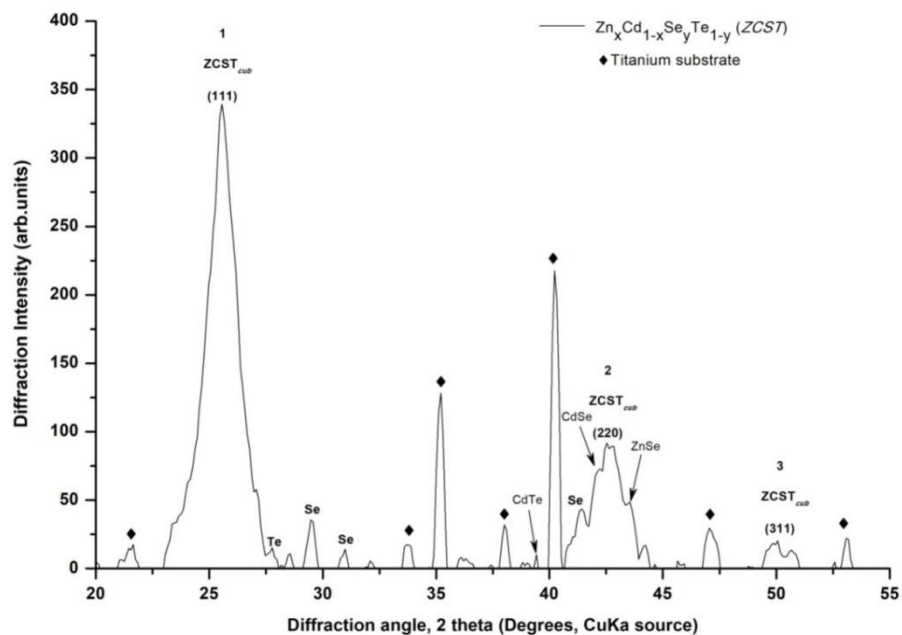
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.5.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

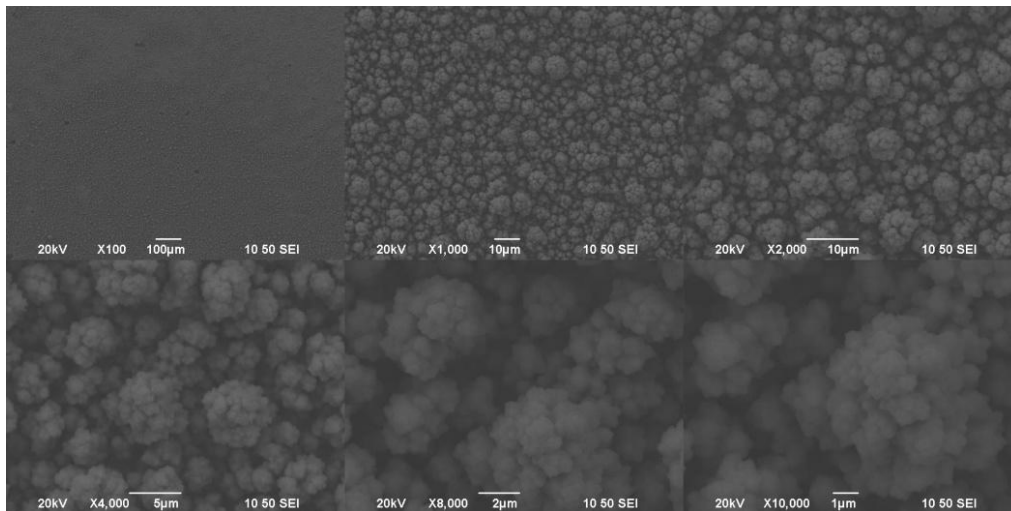


**Διάγραμμα 6.3.5.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.5.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

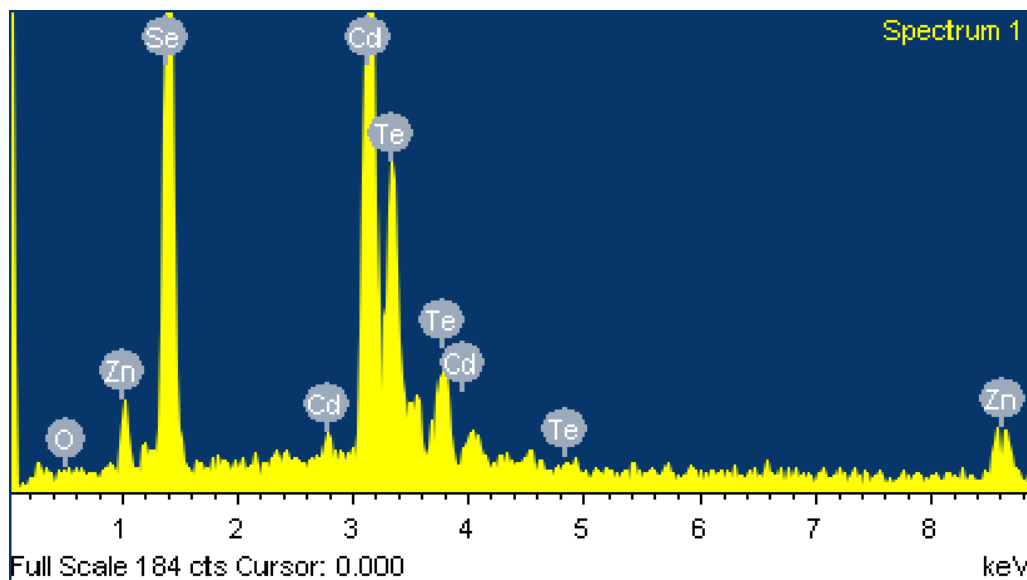
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.577
2	42.667
3	50.077

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.5.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.5.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

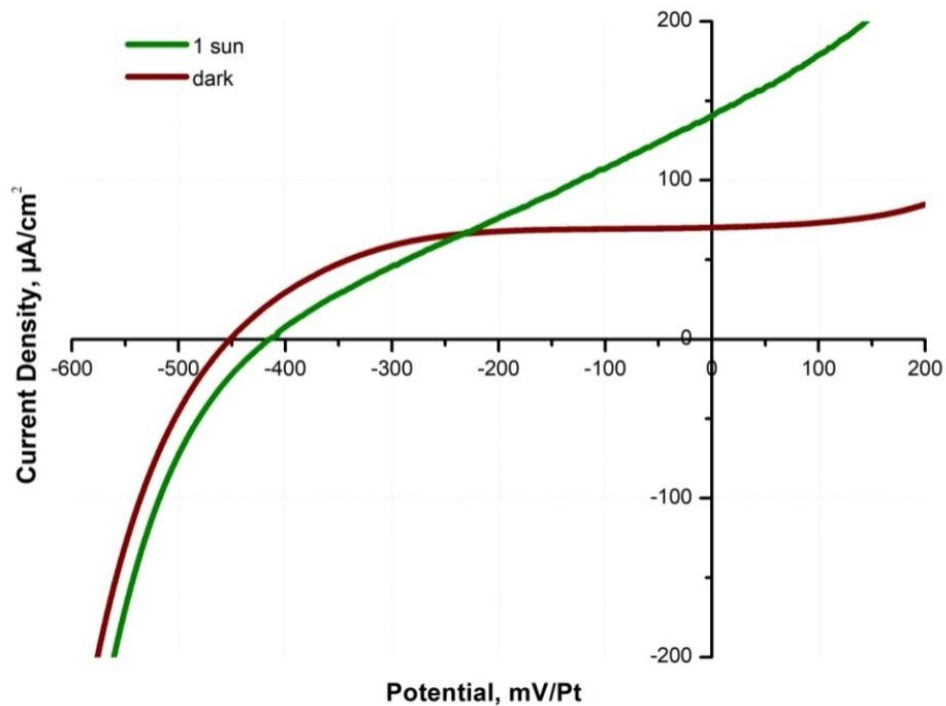
**Πίνακας 6.3.5.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8.42	12.24
Cd	48.19	40.77
Se	31.92	38.44
Te	11.46	8.55
O	0.99	5.60

**Πίνακας 6.3.5.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.23
1-x	0.77
y	0.82
1-y	0.18

- **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.5.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W/m}^2$  και σκότους.

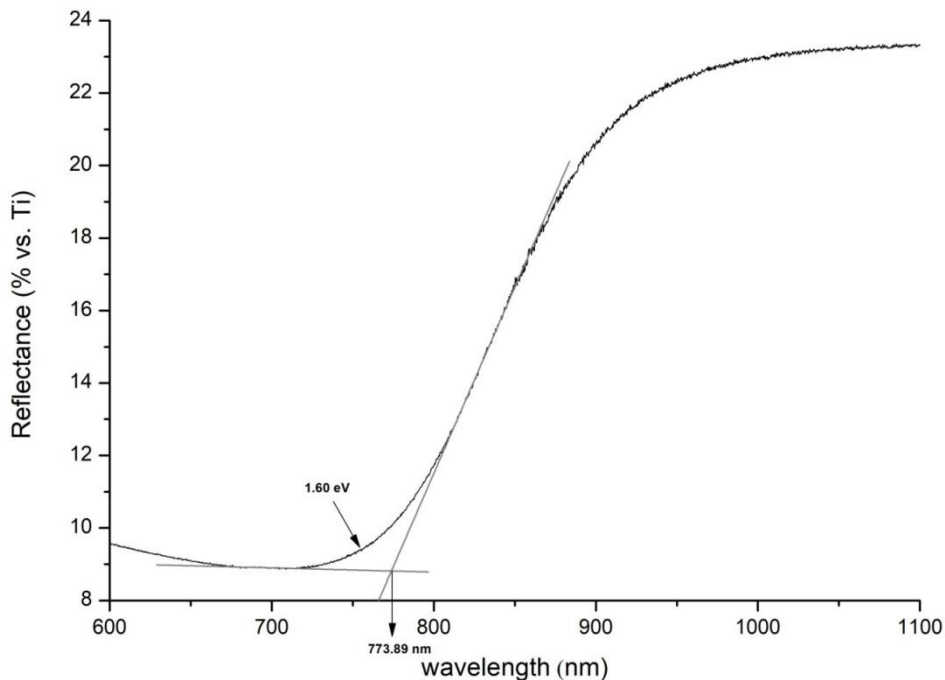
**Πίνακας 6.3.5.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-415.19	158.97	0.02	0.27

### 6.3.6 Δείγμα 6°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y} [TeO_2]=0.4mM$ -1.2V

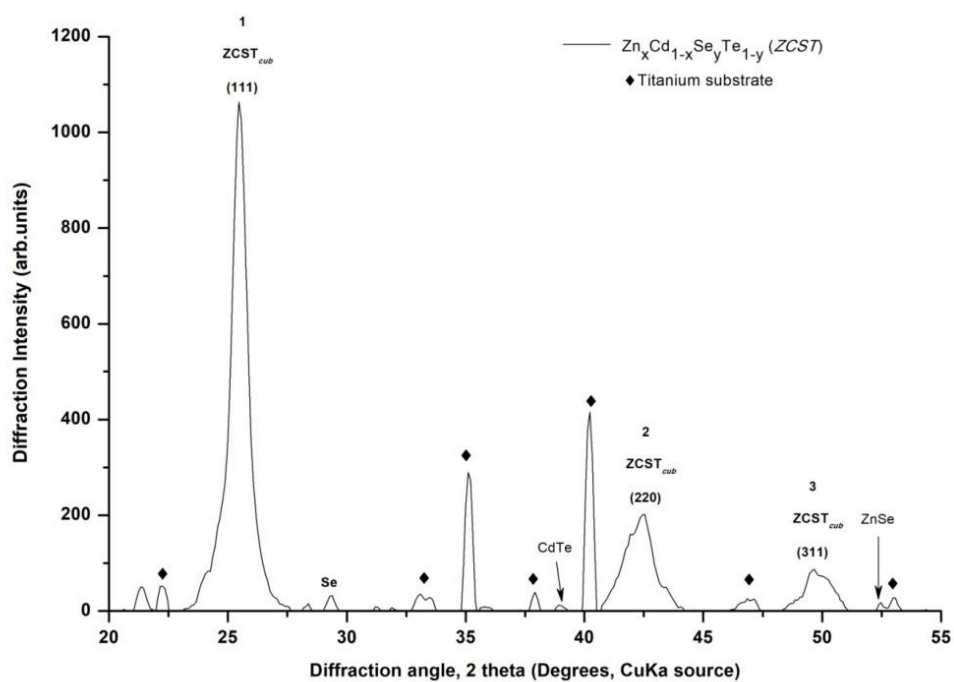
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.6.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

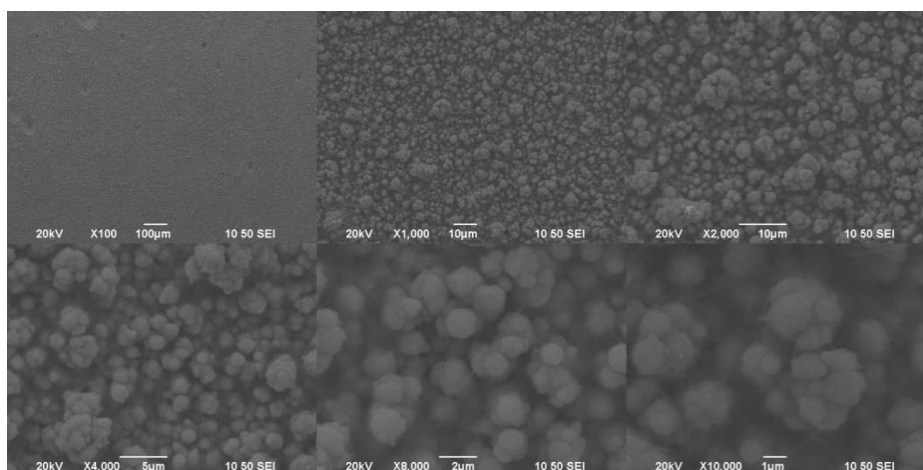


**Διάγραμμα 6.3.6.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.6.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

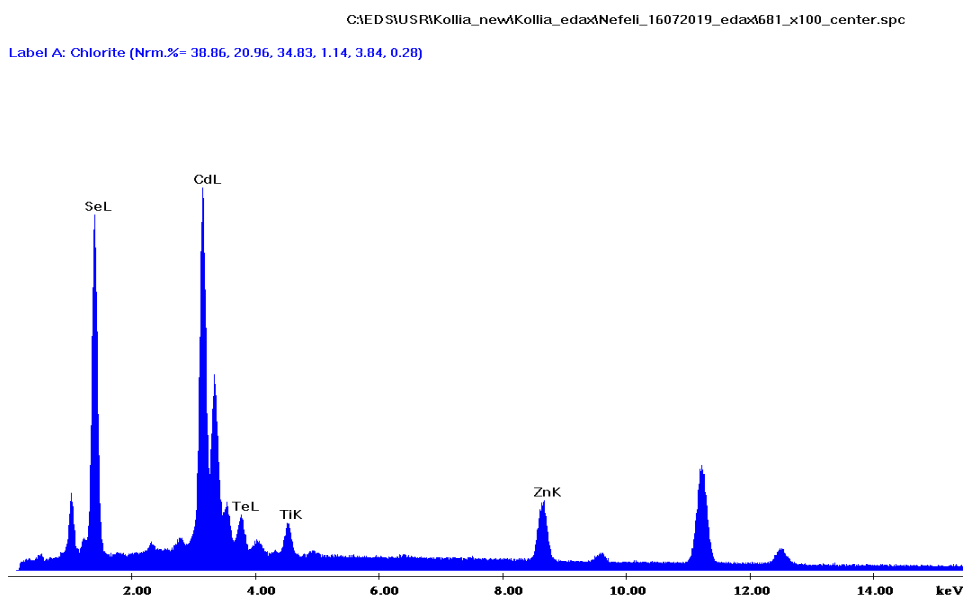
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.485
2	42.431
3	49.677

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.6.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.6.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

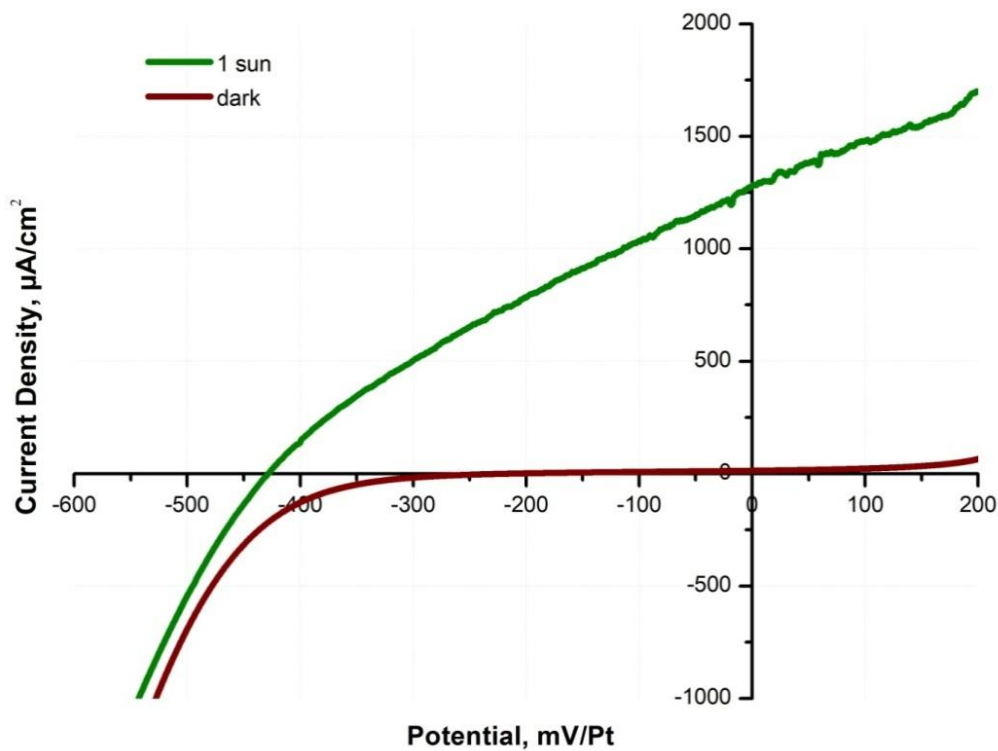
**Πίνακας 6.3.6.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6.57	9.49
Cd	48.58	40.79
Se	36.34	43.43
Te	8.51	6.30

**Πίνακας 6.3.6.3:** Σύσταση (%) του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.19
1-x	0.81
y	0.87
1-y	0.13

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.6.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

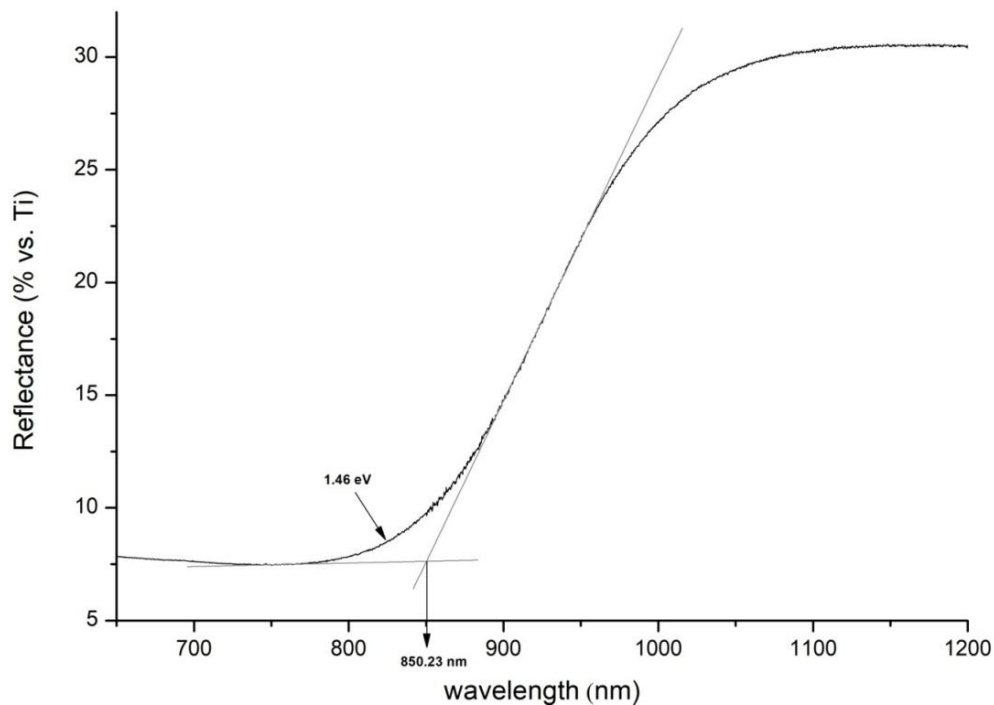
**Πίνακας 6.3.6.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-428.47	1280.66	0.16	0.30

### 6.3.7 Δείγμα 7°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.6mM -1.1V

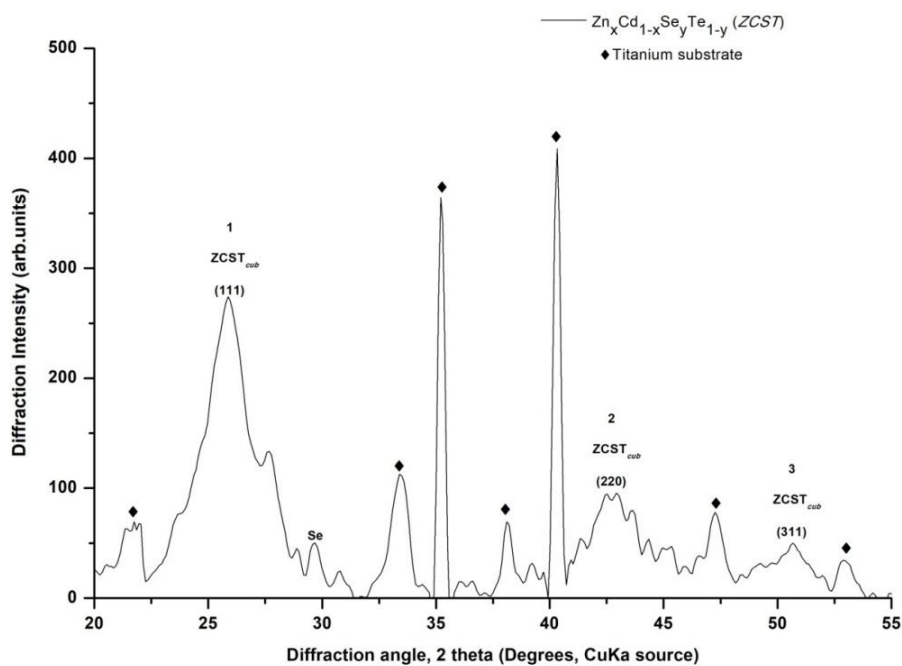
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.7.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**



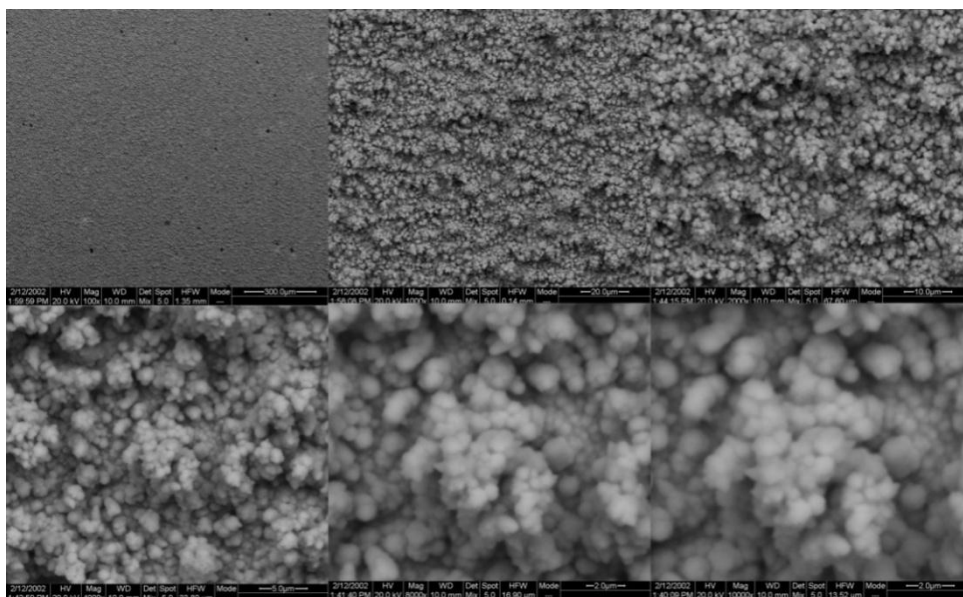
**Διάγραμμα 6.3.7.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.



**Πίνακας 6.3.7.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

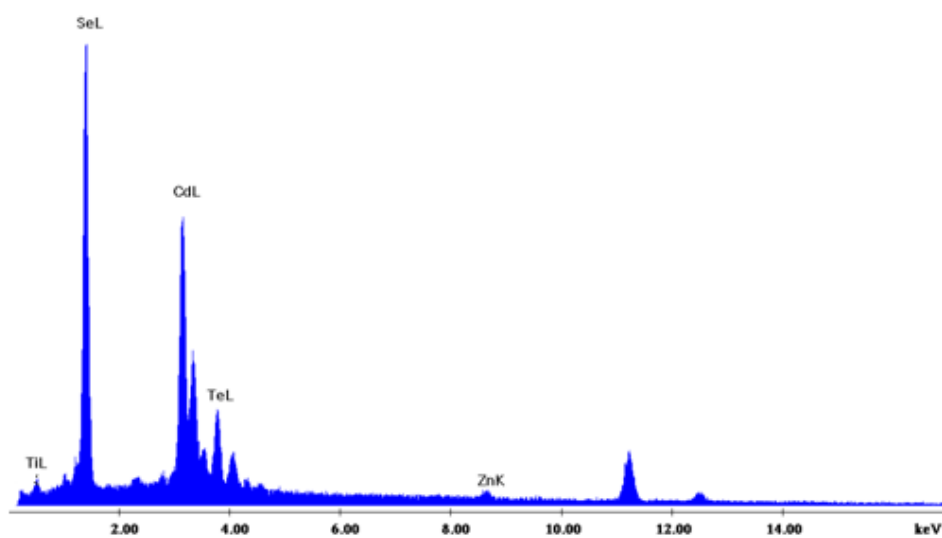
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.880
2	42.740
3	50.640

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.3.7.1:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.3.7.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

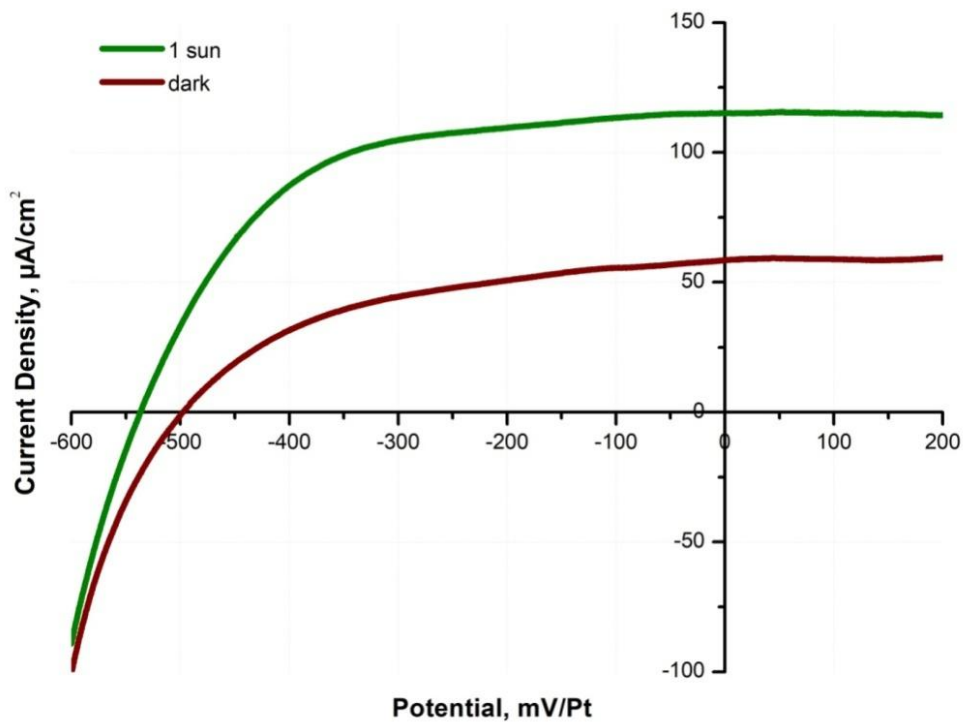
**Πίνακας 6.3.7.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Zn	2.61	3.36
Cd	45.93	26.96
Se	44.67	47.68
Te	14.49	9.51
Ti	14.81	20.13

**Πίνακας 6.3.7.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.11
1-x	0.89
y	0.83
1-y	0.17

- **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.7.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000W/m^2$  και σκότους.

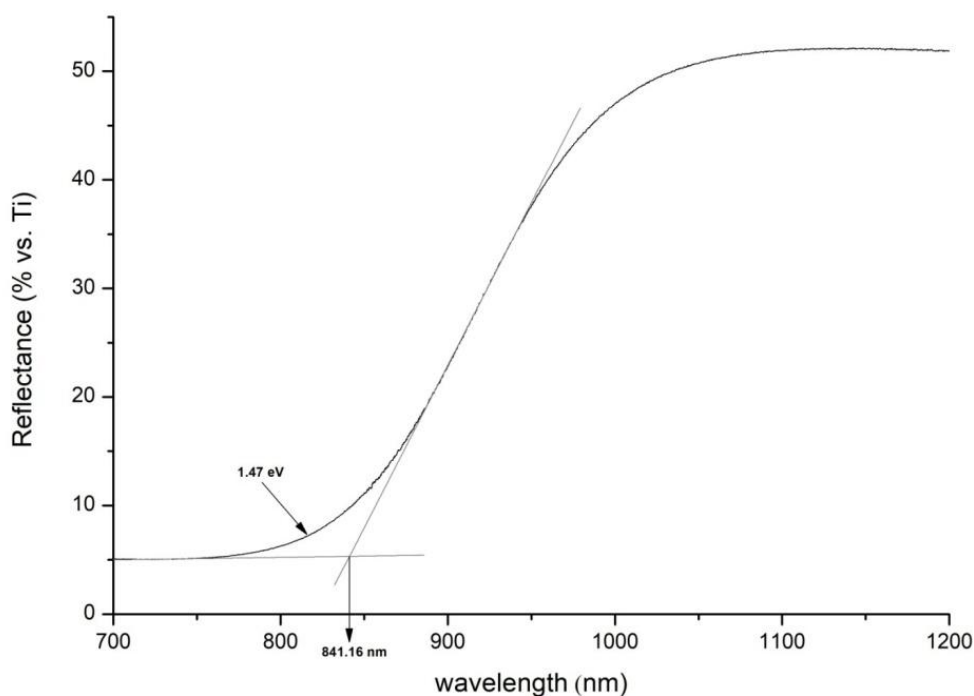
**Πίνακας 6.3.7.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-463.26	85.75	0.04	0.57

### 6.3.8 Δείγμα 8°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y} [TeO_2]=0.6mM -1.2V$

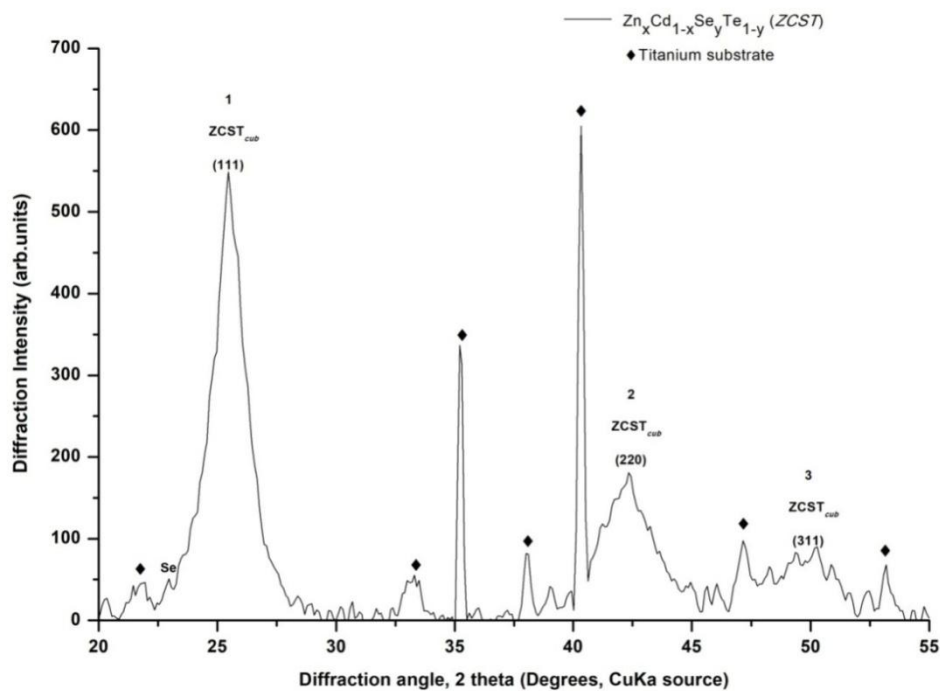
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.3.8.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

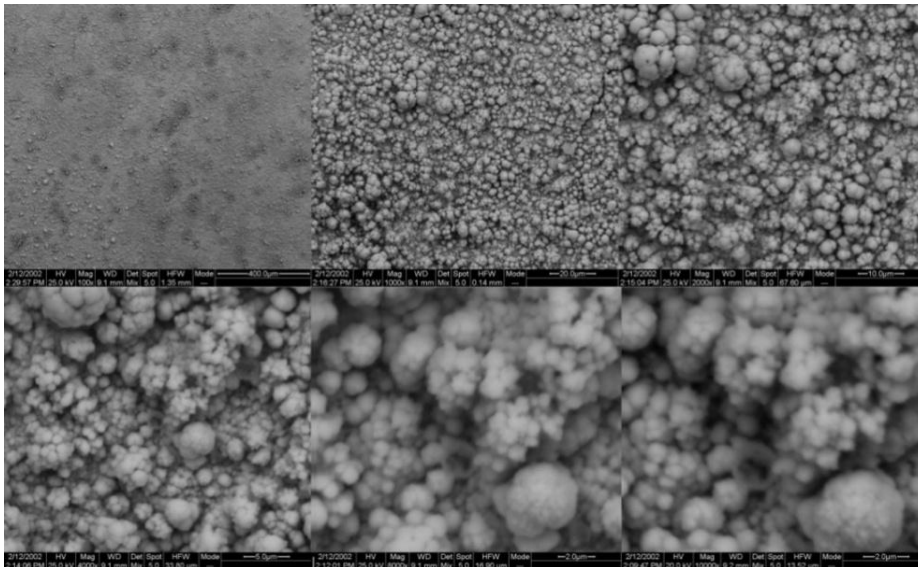


**Διάγραμμα 6.3.8.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.3.8.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.493
2	42.234
3	49.763

- **Μικρογραφίες από το SEM**

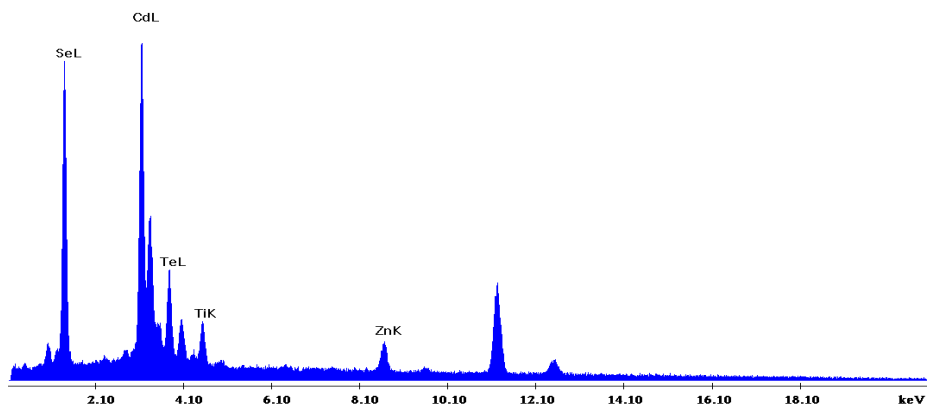


**Εικόνα 6.3.8.1:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**

C:\EDS\USRIKollia\_new\Kollia\_edax\Nefeli\_16072019\_edax4685\_x100\_center.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.3.8.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

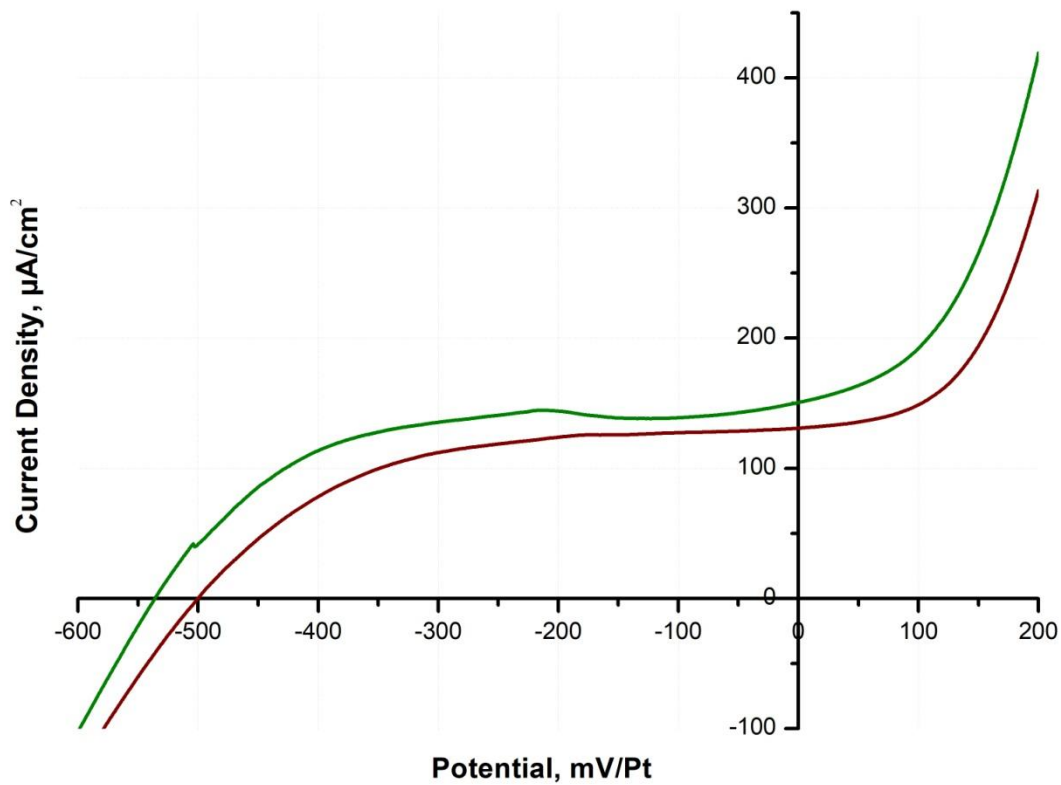
**Πίνακας 6.3.8.1:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	5.96	8.65
Cd	40.48	34.16
Se	38.01	45.65
Te	15.55	11.55
Ti	2.23	4.32

**Πίνακας 6.3.8.2:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.20
1-x	0.80
y	0.80
1-y	0.20

- **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.3.8.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000W/m^2$  και σκότους.

**Πίνακας 6.3.8.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-535.58	150.51	0.05	0.50

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συνοπτικά ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης  $t$  και το φορτίο  $Q$ , τα επιμέρους γραμμομοριακά κλάσματα του ημιαγωγού, το πάχος υμενίου  $h$  καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  (από λουτρό σύστασης: 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$  και  $TeO_2$  σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0.1mM έως 0.6mM) απουσία αλάτων, σε δυναμικά -1.1V και -1.2V.

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.3.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , απουσία αλάτων, σε δυναμικό -1.1V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	$t$ (s)	$Q$ (C)	$E_g$ (eV)	x	1-x	y	1-y	$h$ ( $\mu$ m)	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF
0.1	120	7.43	1.63	0.30	0.70	0.96	0.04	3.65	25.794	-475.62	1276.07	0.23	0.38
0.2	120	5.48	1.61	0.27	0.73	0.91	0.09	2.74	25.625	-455.02	1216.38	0.23	0.42
0.4	120	6.43	1.44	0.23	0.77	0.82	0.18	3.30	25.577	-415.19	140.68	0.02	0.27
0.6	120	6.02	1.46	0.11	0.89	0.83	0.17	3.16	25.880	-536.96	115.13	0.04	0.57

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.3.2:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , απουσία αλάτων, σε δυναμικό -1.2V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	$t$ (s)	$Q$ (C)	$E_g$ (eV)	x	1-x	y	1-y	$h$ ( $\mu$ m)	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF
0.1	120	7.79	1.69	0.30	0.70	0.97	0.03	3.82	25.877	-522.77	2002.28	0.38	0.36
0.2	120	5.70	1.66	0.24	0.76	0.96	0.04	2.84	25.596	-449.52	1851.58	0.32	0.38
0.4	120	5.59	1.60	0.19	0.81	0.87	0.13	2.86	25.485	-428.47	1280.66	0.16	0.30
0.6	120	5.63	1.47	0.20	0.80	0.80	0.20	2.92	25.493	-535.58	150.51	0.05	0.50

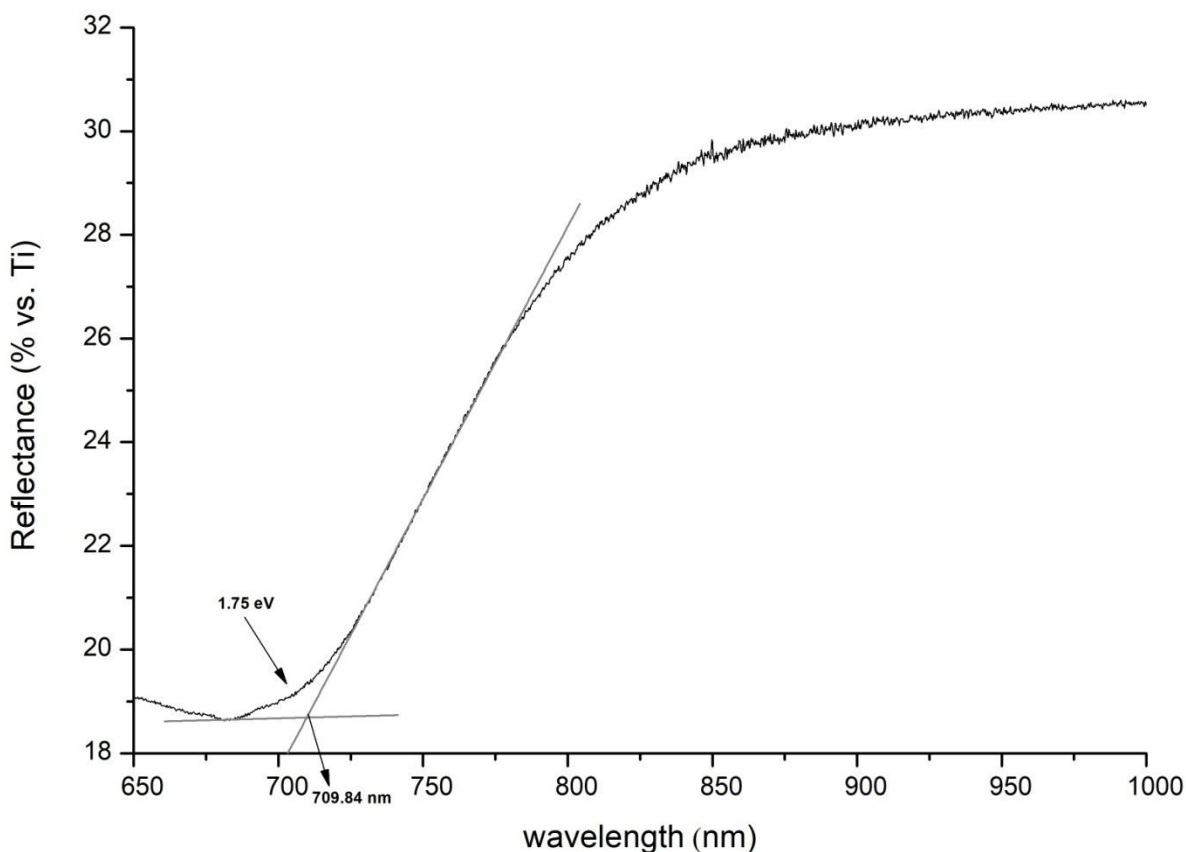
#### 6.4 Ηλεκτροαπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ παρουσία κιτρικού οξέος

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει την ηλεκτροαπόθεση ανόργανων ημιαγωγικών λεπτών υμενίων  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , σε δυναμικά -1.1V και -1.2V, παρουσία κιτρικού οξέος. Η συγκέντρωση των επιμέρους στοιχείων που περιέχονται στο κάθε λουτρό είναι: 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ . Οι συγκεντρώσεις των κιτρικών προθέτων ( $Na_3Cit$ ,  $H_3Cit$ ) στο λουτρό είναι 0.25M, ενώ η συγκέντρωση του  $TeO_2$  κυμαίνεται από 0.1mM έως 0.4mM. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2.2 και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ'όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

##### 6.4.1 Δείγμα 1<sup>ο</sup>: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.1mM -1.1V [ $Na_3Cit$ ]=0.25M, [ $H_3Cit$ ]=0.25M

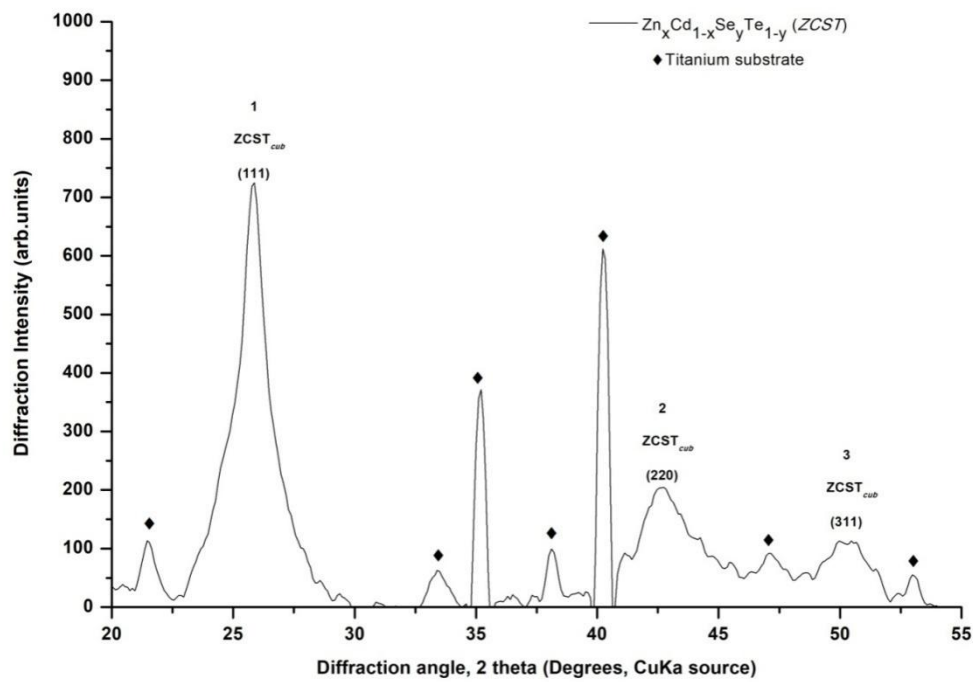
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου



Διάγραμμα 6.4.1.1: Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

**Διάγραμμα XRD**

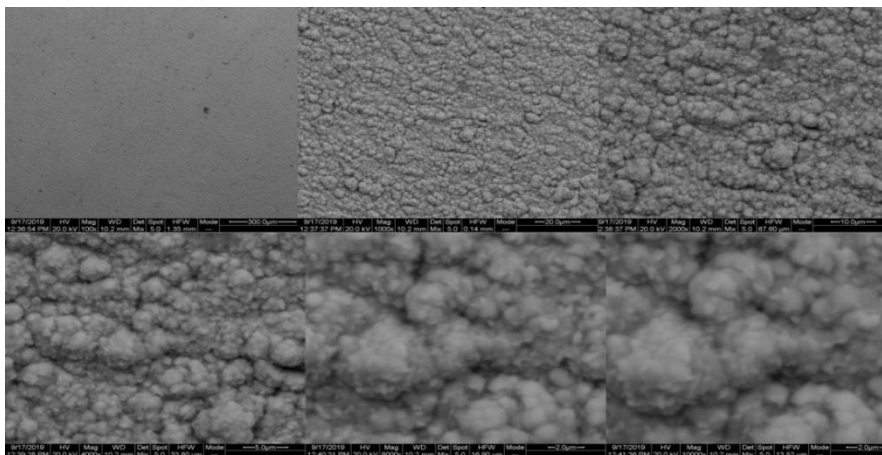


**Διάγραμμα 6.4.1.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.1.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.837
2	42.699
3	50.257

**Μικρογραφίες από το SEM**



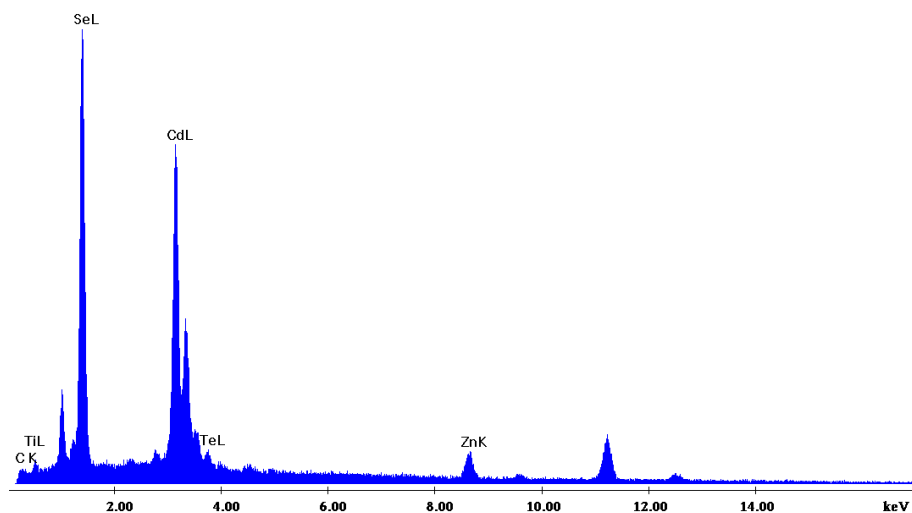
**Εικόνα 6.4.1.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.



## • Στοιχειακή Ανάλυση EDAX

C:\EDS\USR\Kollia\_new\Kollia\_edax\nefeli\_20092019\_edax4586\_c.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.4.1.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

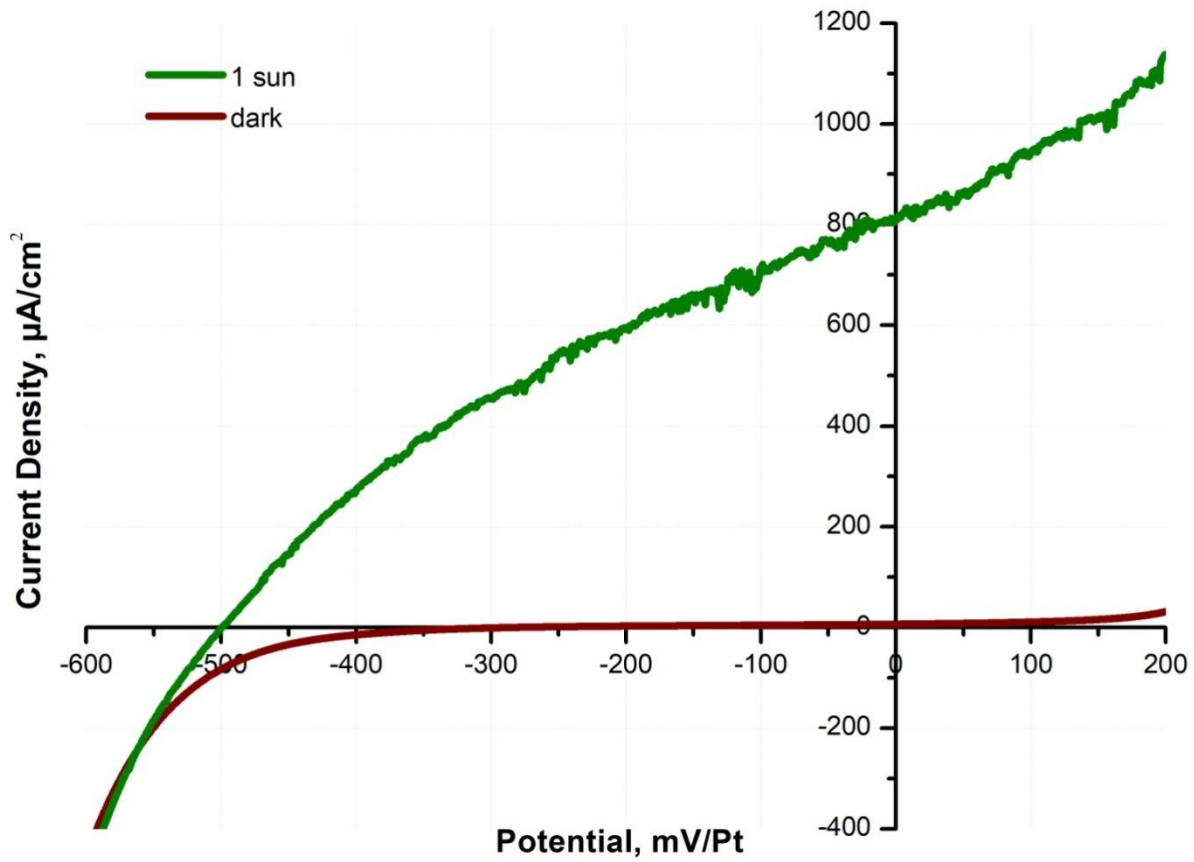
**Πίνακας 6.4.1.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8.02	11.04
Cd	43.71	34.98
Se	53.87	61.23
Te	2.27	1.60
Ti	10.17	15.28
C	2.47	14.79

**Πίνακας 6.4.1.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.24
1-x	0.76
y	0.97
1-y	0.03

- Διάγραμμα PEC



Διάγραμμα 6.4.1.3: Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

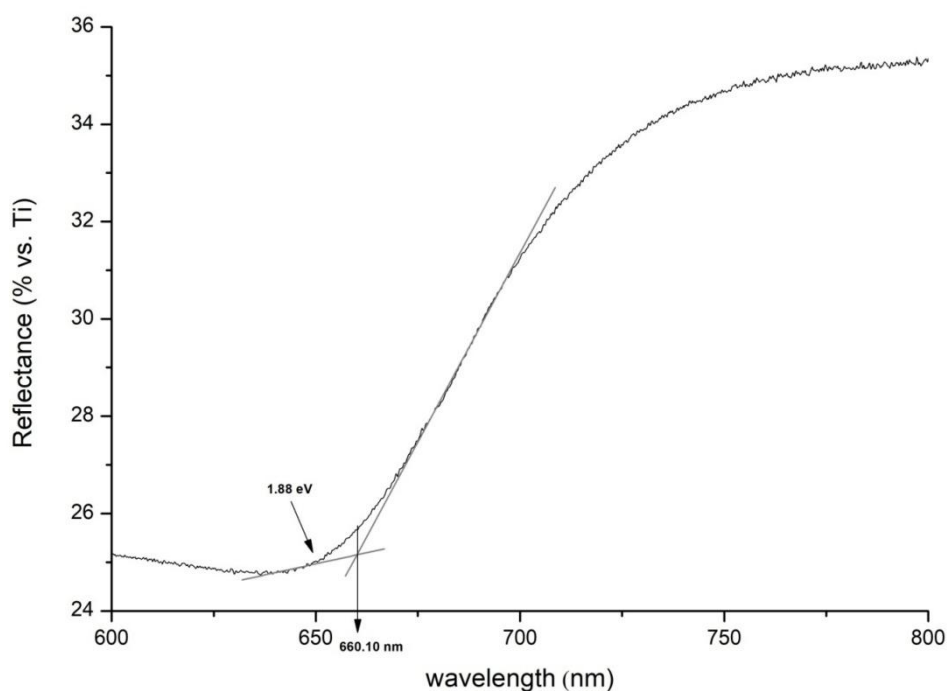
Πίνακας 6.3.4.4: Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-499.42	812.9	0.14	0.34

**6.4.2 Δείγμα 2°:  $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}[TeO_2]=0.1mM$  -1.2V  $[Na_3Cit]=0.25M$ ,  $[H_3 Cit]=0.25M$**

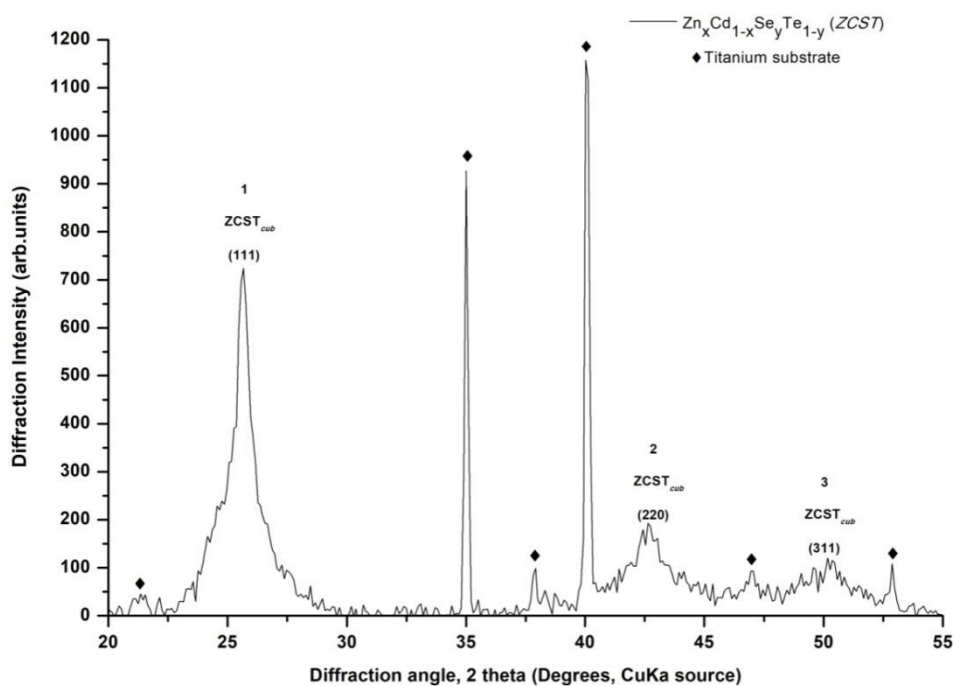
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

• **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.2.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

• **Διάγραμμα XRD**

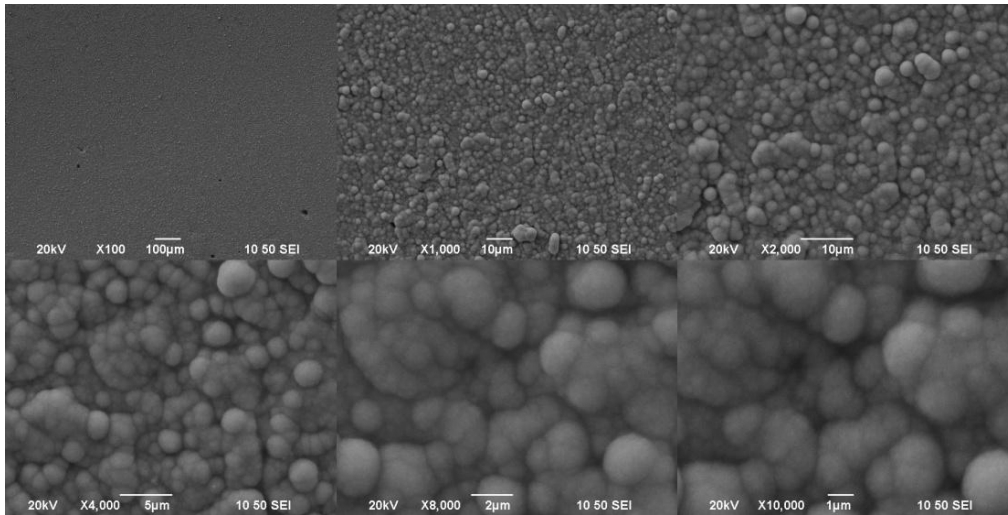


**Διάγραμμα 6.4.2.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.2.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

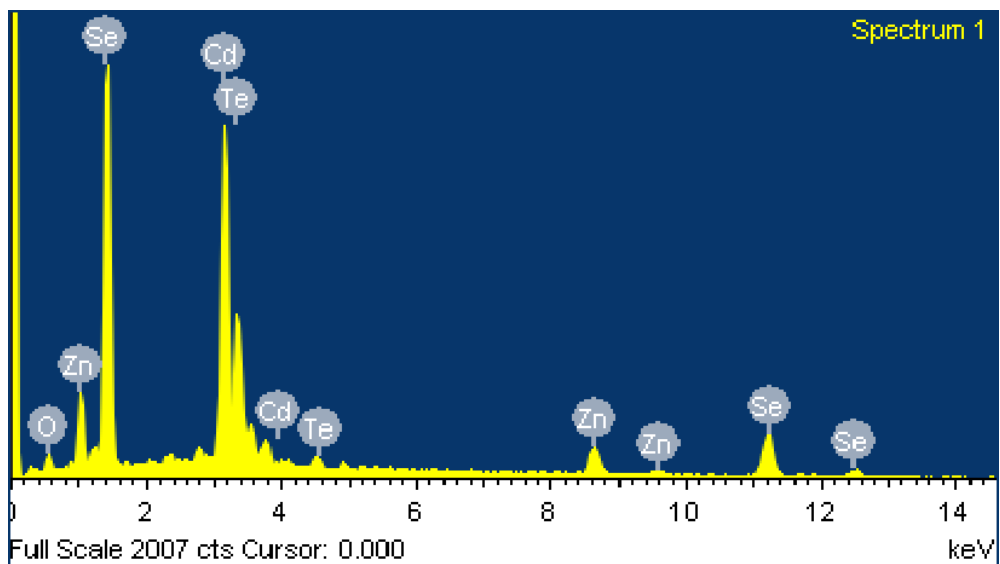
Αριθμός Κορυφής	$2\theta$
1	25.645
2	42.651
3	50.197

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.4.2.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.4.2.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

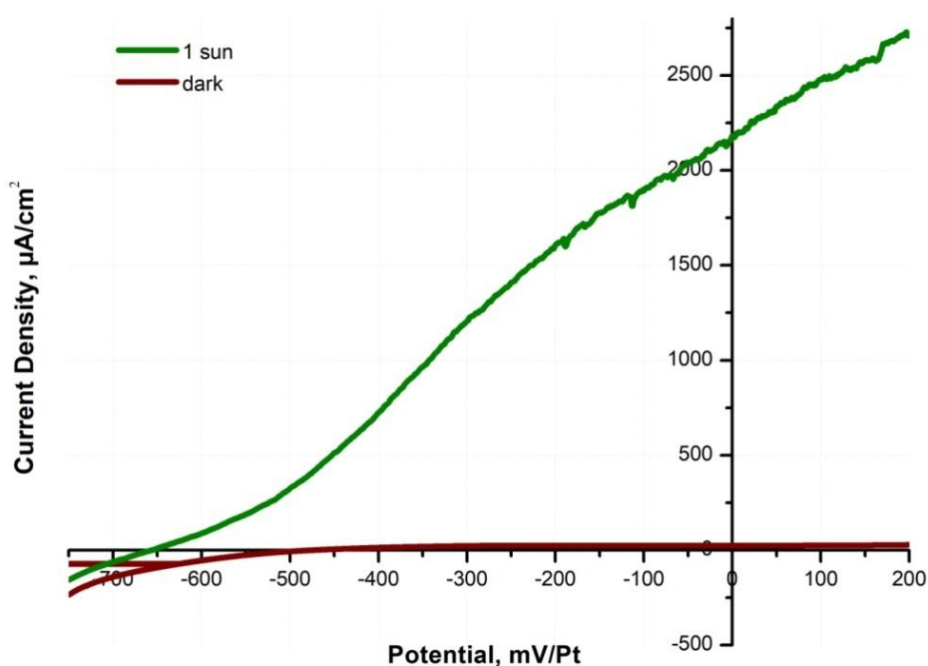
**Πίνακας 6.4.2.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	9.47	13.25
Cd	48.68	39.63
Se	38.76	44.91
Te	3.09	2.21
O	5.35	24.42

**Πίνακας 6.4.2.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.25
1-x	0.75
y	0.95
1-y	0.05

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.4.2.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

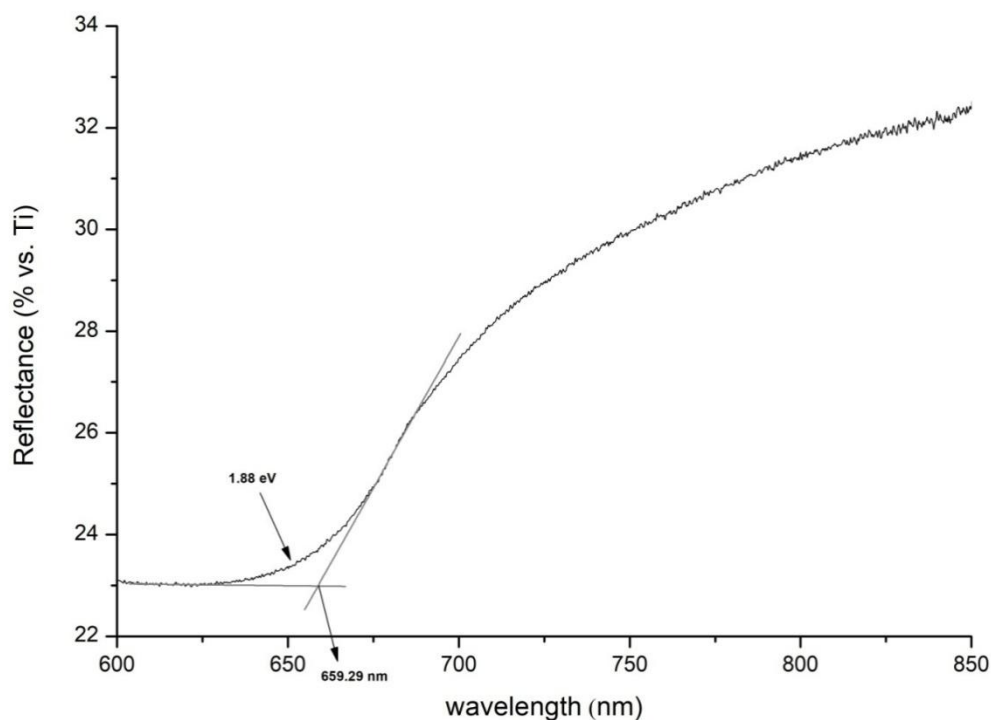
**Πίνακας 6.4.2.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (μA cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	$FF$
-656.13	2181.33	0.25	0.36

### 6.4.3 Δείγμα 3°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.2mM -1.1V [ $Na_3Cit$ ]=0.25M, [ $H_3 Cit$ ]=0.25M

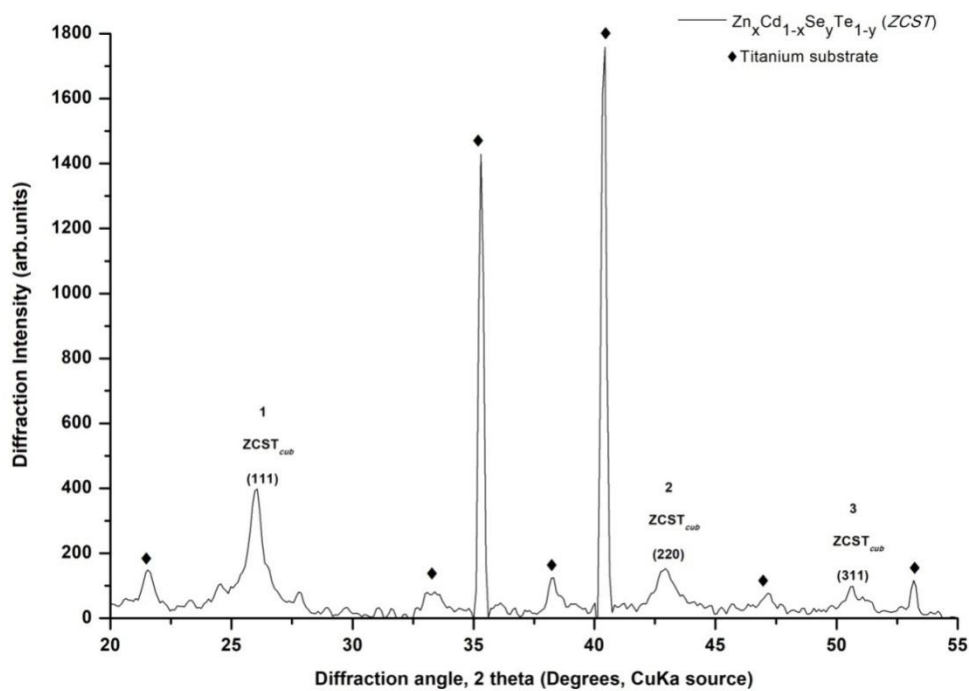
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.3.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

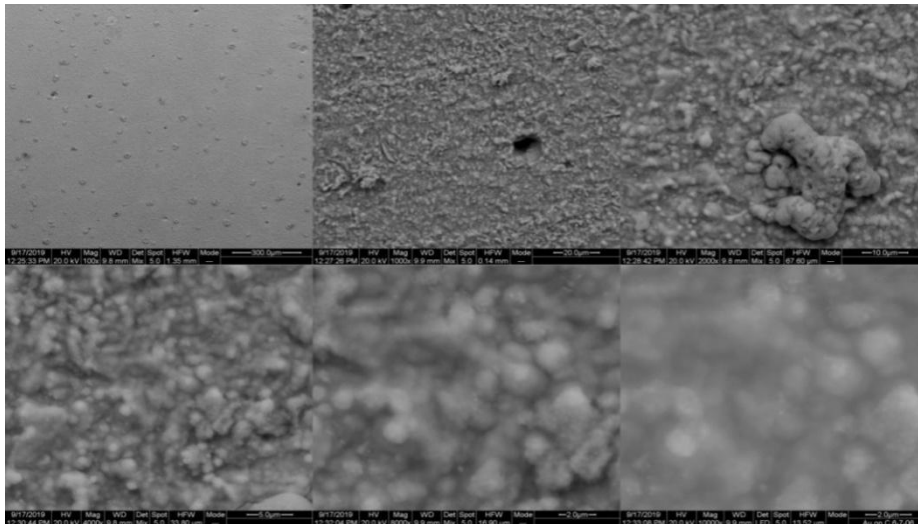


**Διάγραμμα 6.4.3.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.3.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

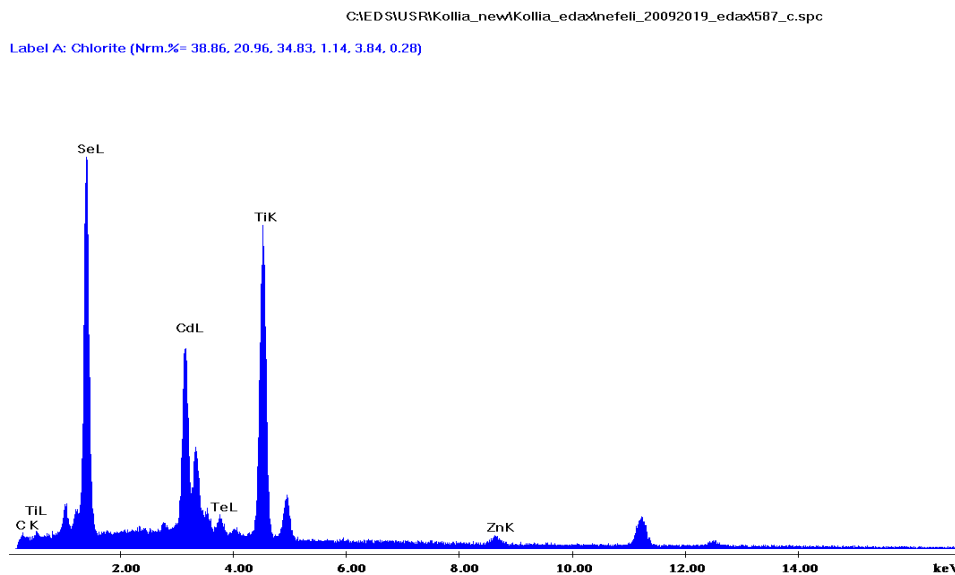
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.986
2	42.94
3	50.772

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.4.3.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.4.3.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

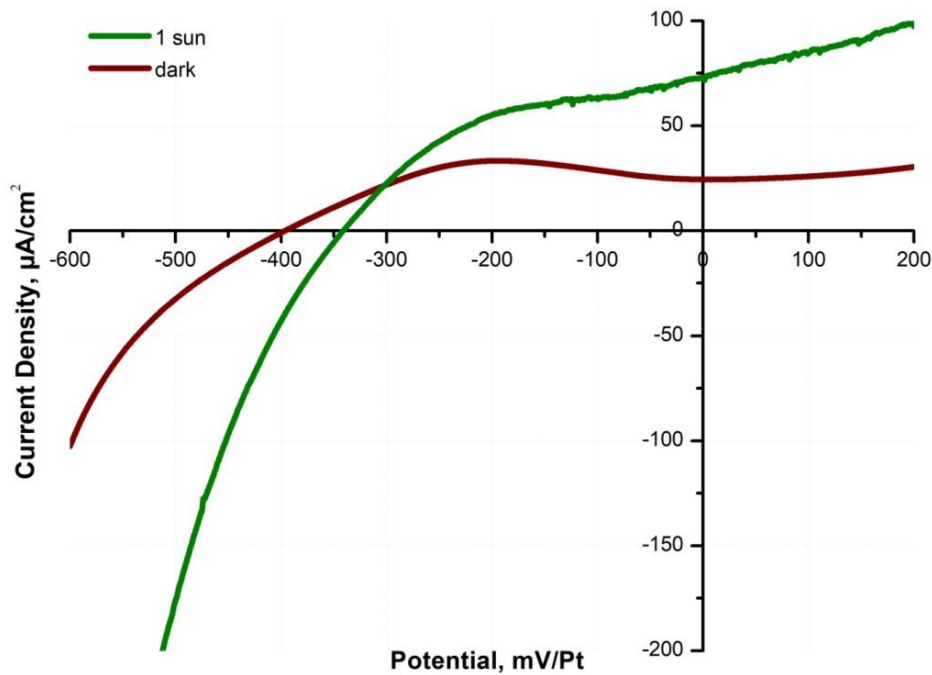
**Πίνακας 6.4.3.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8.94	13.44
Cd	42.50	37.14
Se	25.38	31.57
Te	23.19	17.85
Ti	25.59	33.36
C	3.33	17.29

**Πίνακας 6.4.3.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.19
1-x	0.91
y	0.95
1-y	0.05

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.4.3.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

**Πίνακας 6.4.3.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

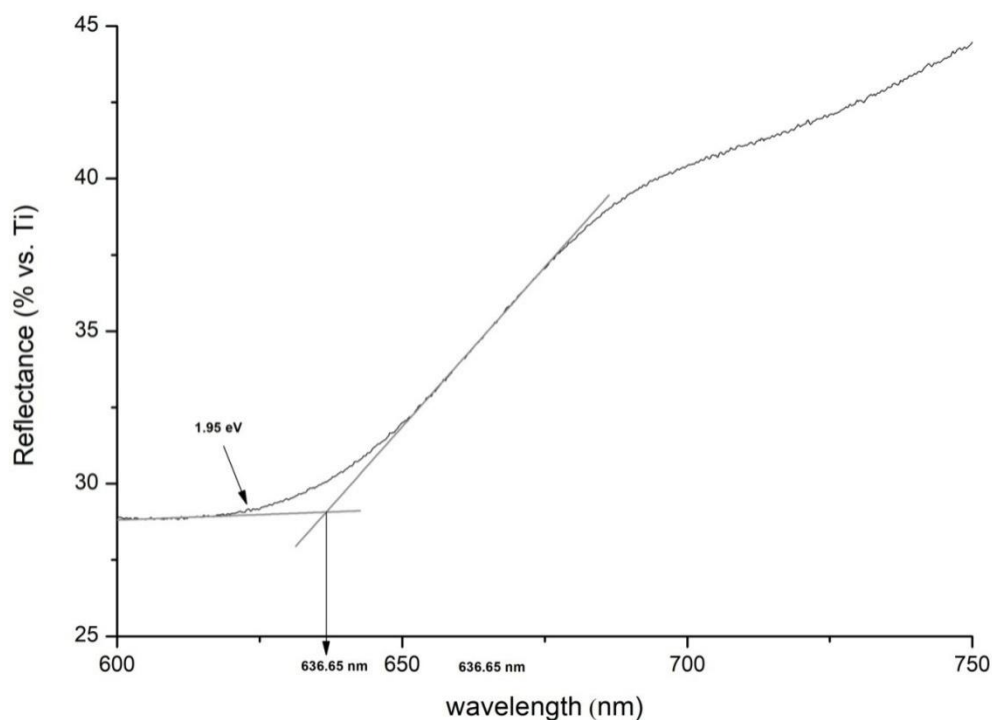
$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-341.03	72.89	0.01	0.45



#### 6.4.4 Δείγμα 4°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.2mM -1.2V [ $Na_3Cit$ ]=0.25M, [ $H_3 Cit$ ]=0.25M

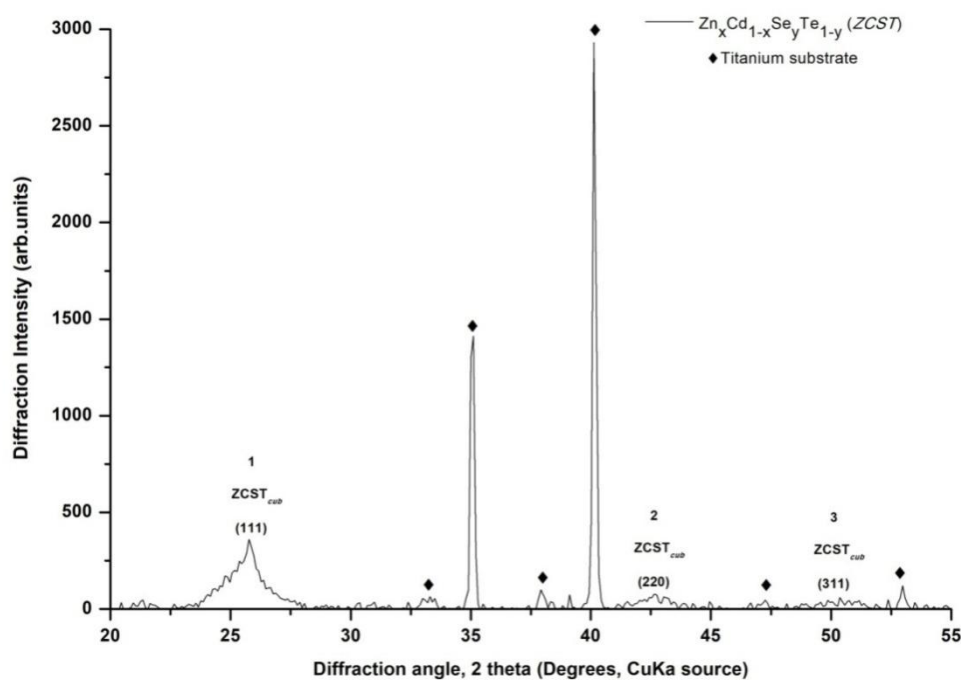
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.4.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

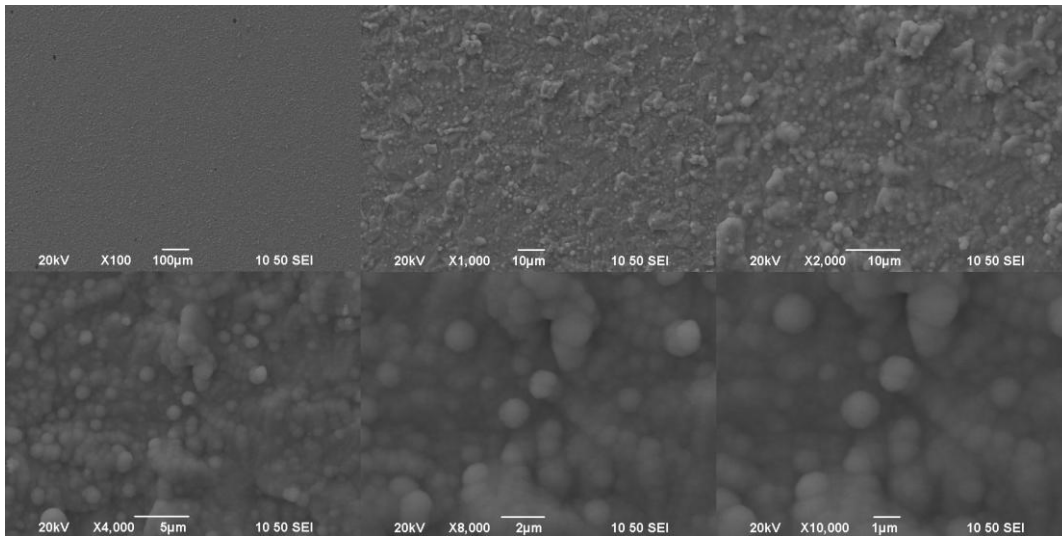


**Διάγραμμα 6.4.4.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.4.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

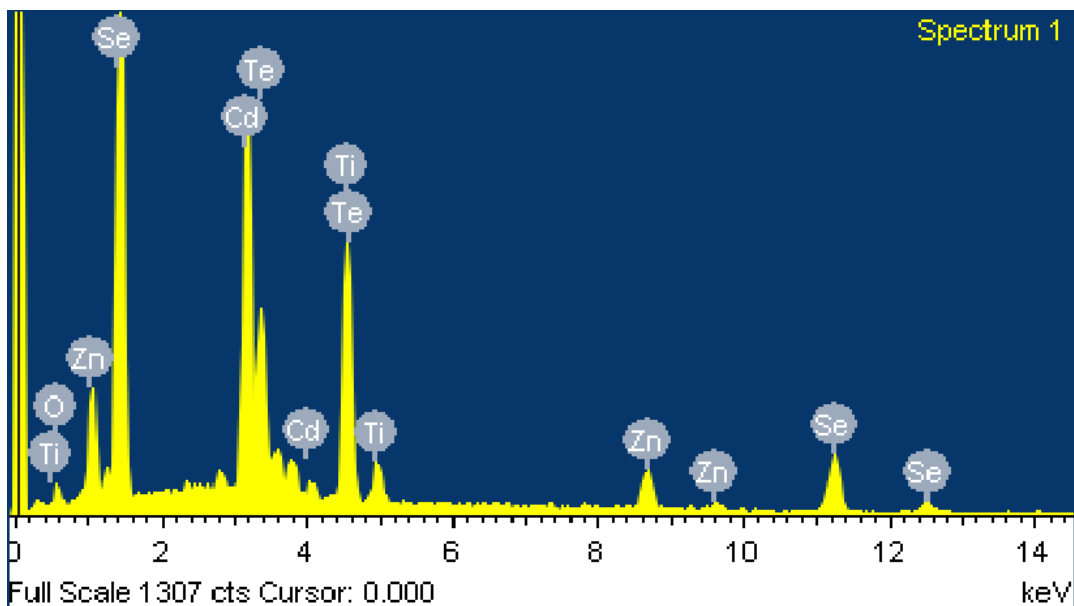
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.675
2	42.72

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.4.4.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.4.4.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

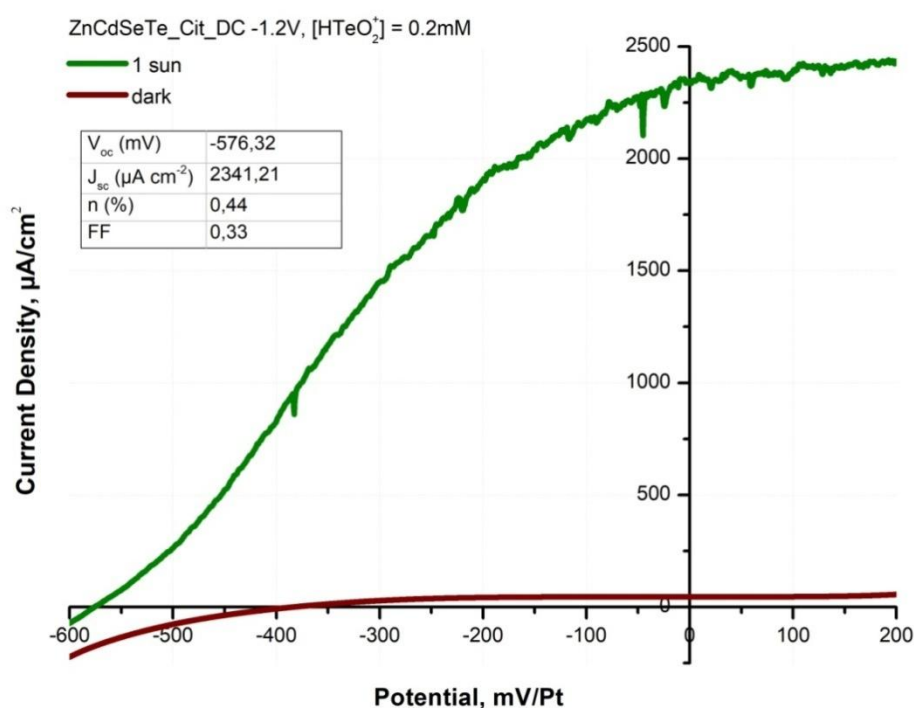
**Πίνακας 6.4.4.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	10.87	15.00
Cd	46.65	35.03
Se	40.94	46.77
Te	4.53	3.20
Ti	15.72	22.37
O	3.98	16.96

**Πίνακας 6.4.4.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.30
1-x	0.70
y	0.94
1-y	0.06

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.4.4.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

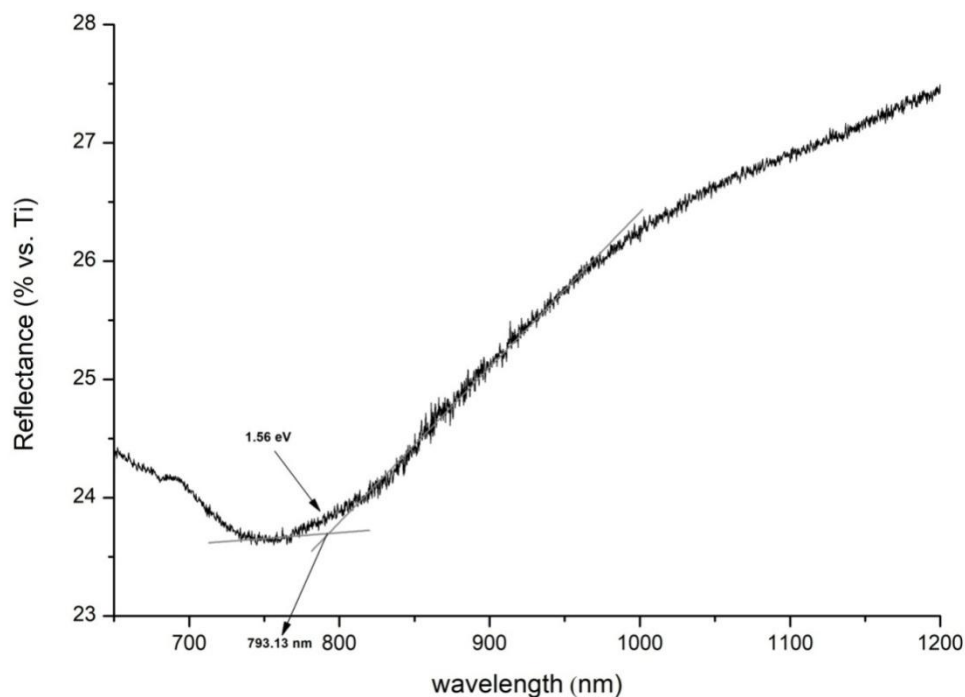
**Πίνακας 6.4.4.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	η (%)	FF
-576.32	2341.21	0.44	0.33

### 6.4.5 Δείγμα 5°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.1V [ $Na_3Cit$ ]=0.25M [ $H_3 Cit$ ]=0.25M

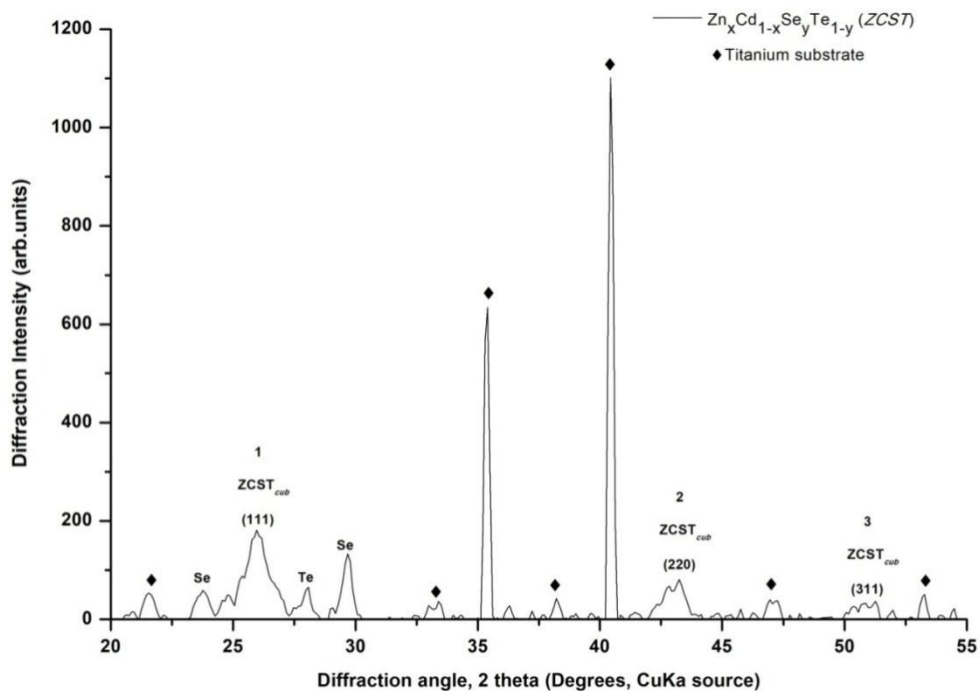
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.5.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

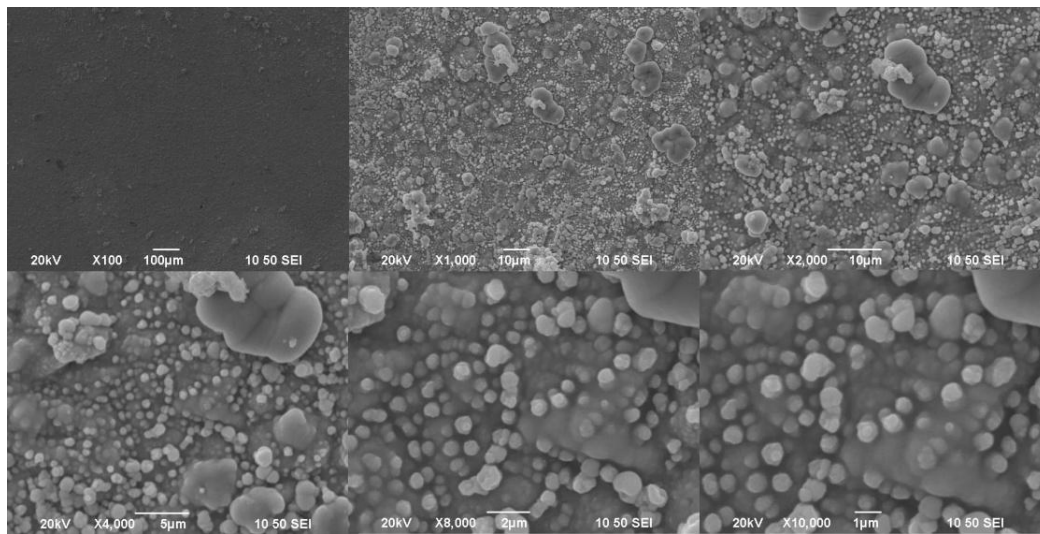


**Διάγραμμα 6.4.5.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.5.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

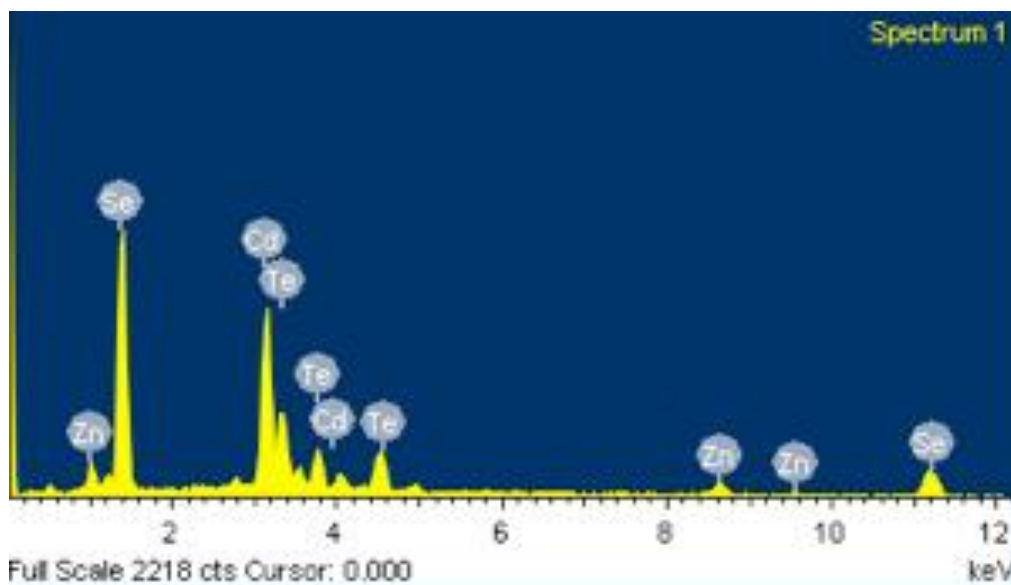
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.980
2	43.227
3	51.221

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.4.5.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.4.5.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

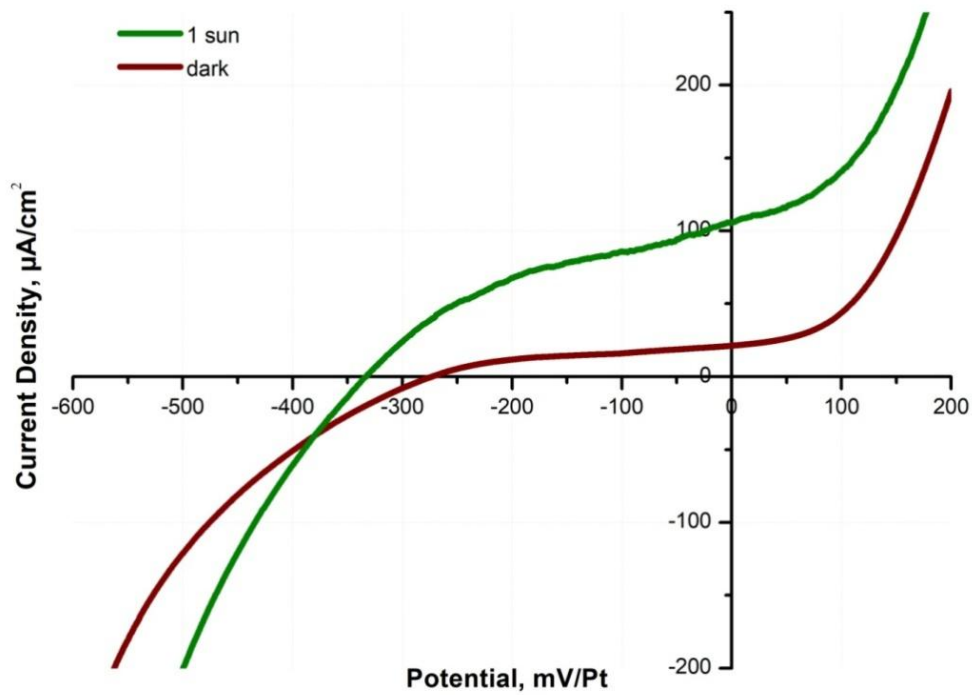
**Πίνακας 6.4.5.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6.10	8.75
Cd	41.18	34.32
Se	40.29	47.81
Te	12.42	9.12

**Πίνακας 6.4.5.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.20
1-x	0.80
y	0.84
1-y	0.16

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.4.5.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

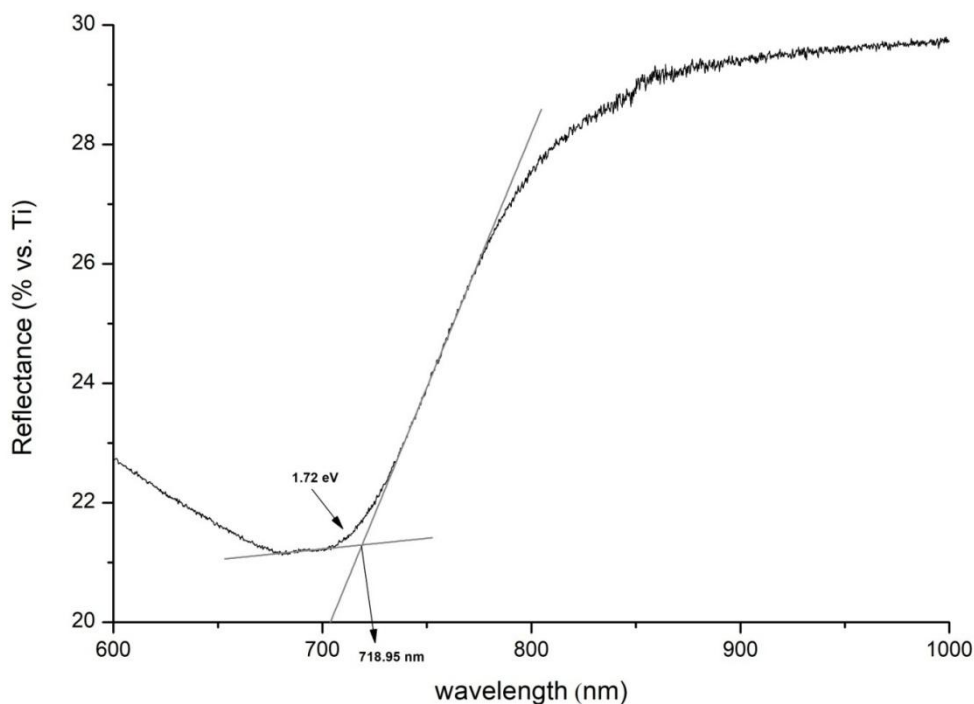
**Πίνακας 6.4.5.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-333.25	105.73	0.01	0.38

**6.4.6 Δείγμα 6°:  $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$  [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.2V [ $Na_3Cit$ ]=0.25M, [ $H_3Cit$ ]=0.25M**

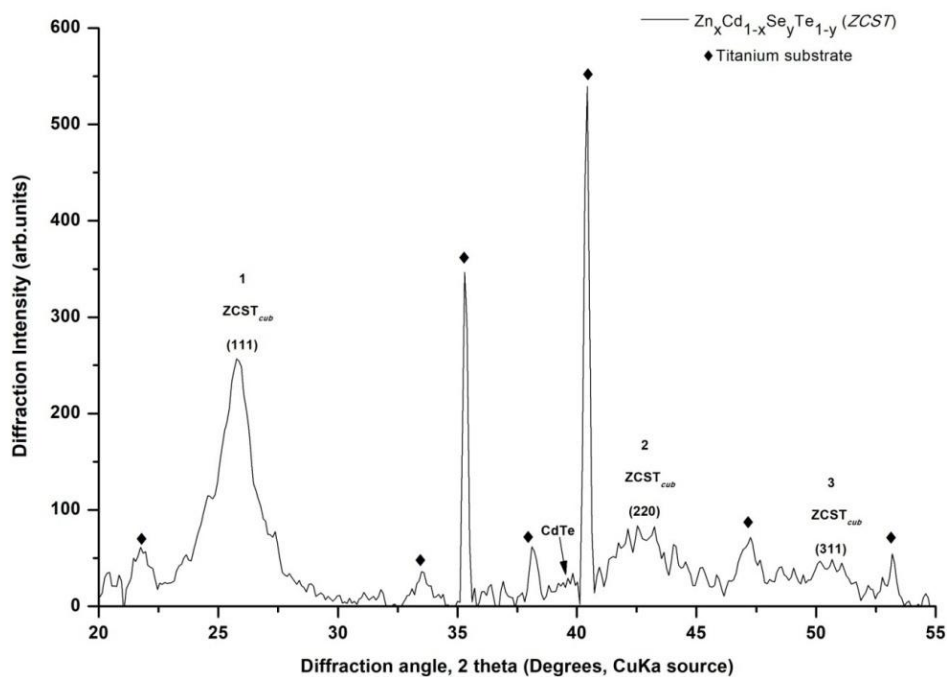
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

• **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.6.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

• **Διάγραμμα XRD**

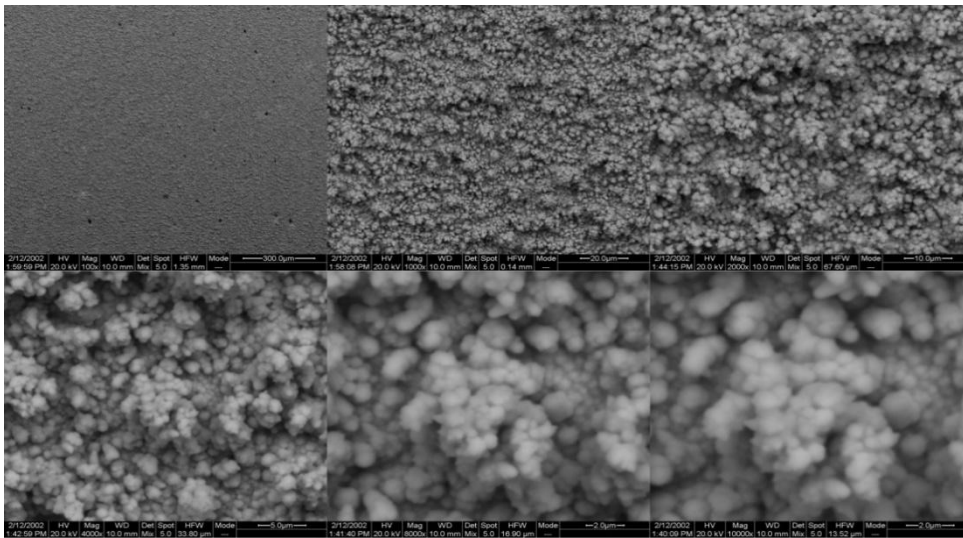


**Διάγραμμα 6.4.6.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.6.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

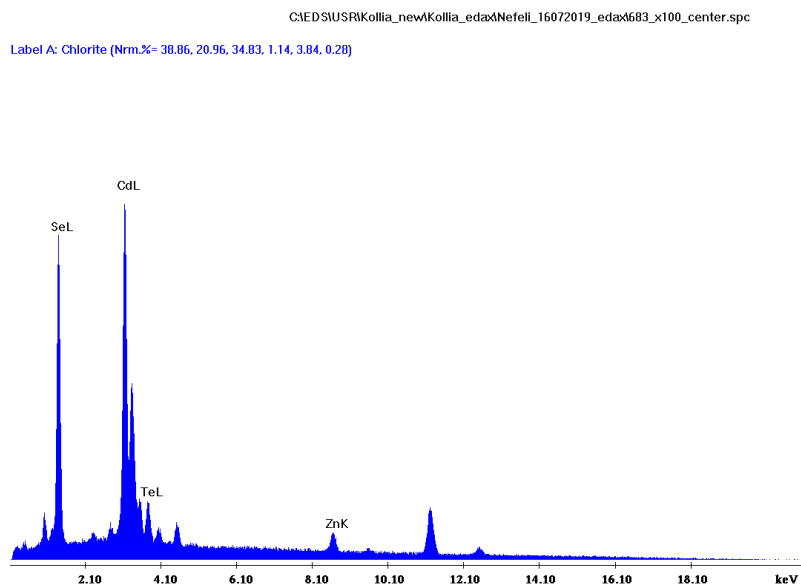
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.760
2	42.761
3	50.505

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.4.6.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.4.6.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.



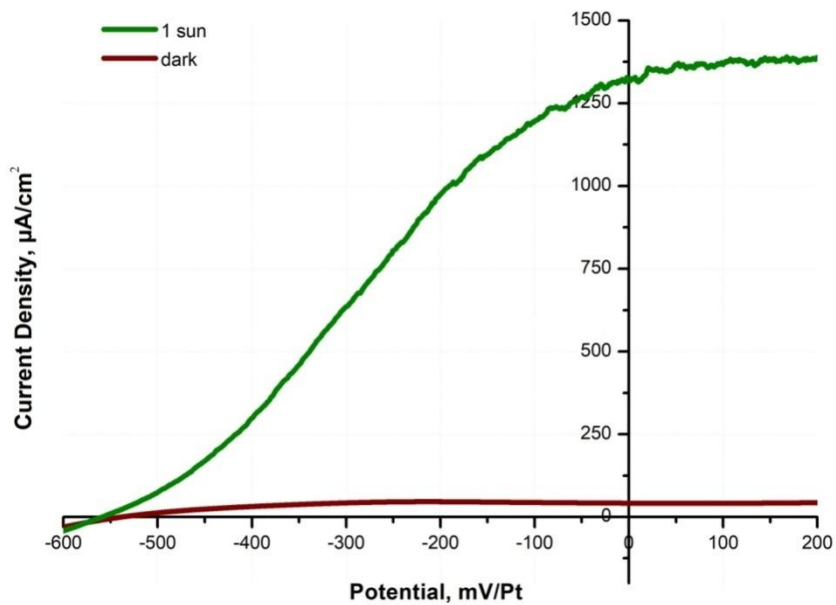
**Πίνακας 6.4.6.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	10.23	14.55
Cd	44.78	37.02
Se	34.88	41.07
Te	10.11	7.36
O	4.74	22.10
Ti	1.37	2.14

**Πίνακας 6.4.6.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.29
1-x	0.71
y	0.87
1-y	0.13

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.4.3.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

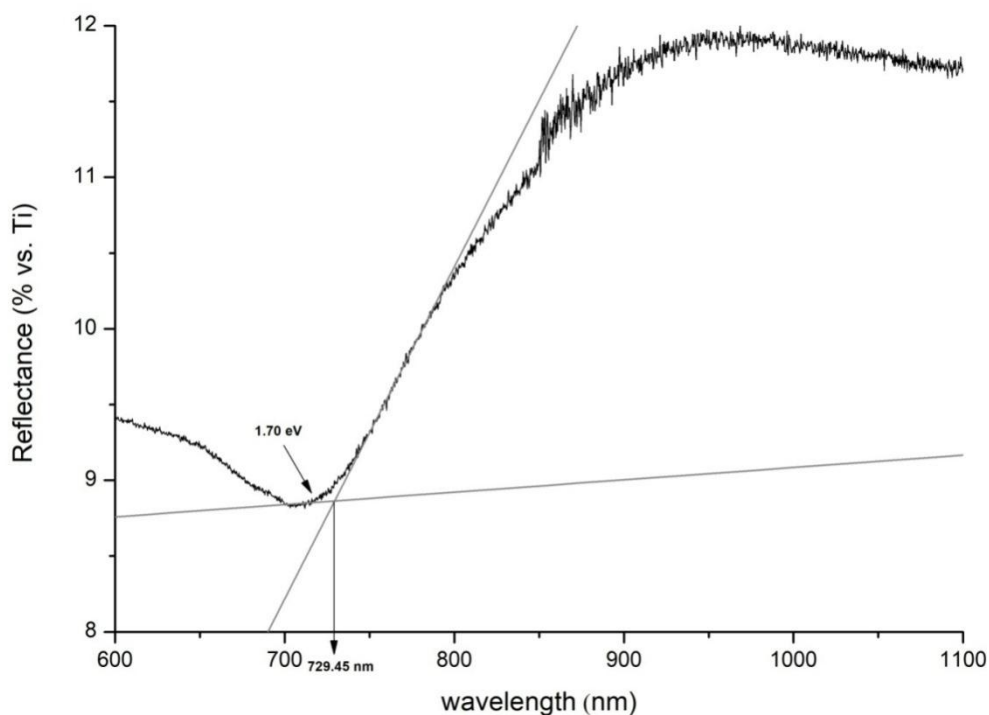
**Πίνακας 6.4.6.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης,

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-559.08	1319.28	0.20	0.27

**6.4.7 Δείγμα 7°:  $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}[TeO_2]=0.6mM$  -1.1V  $[Na_3Cit]=0.25M$ ,  $[H_3Cit]=0.25M$**

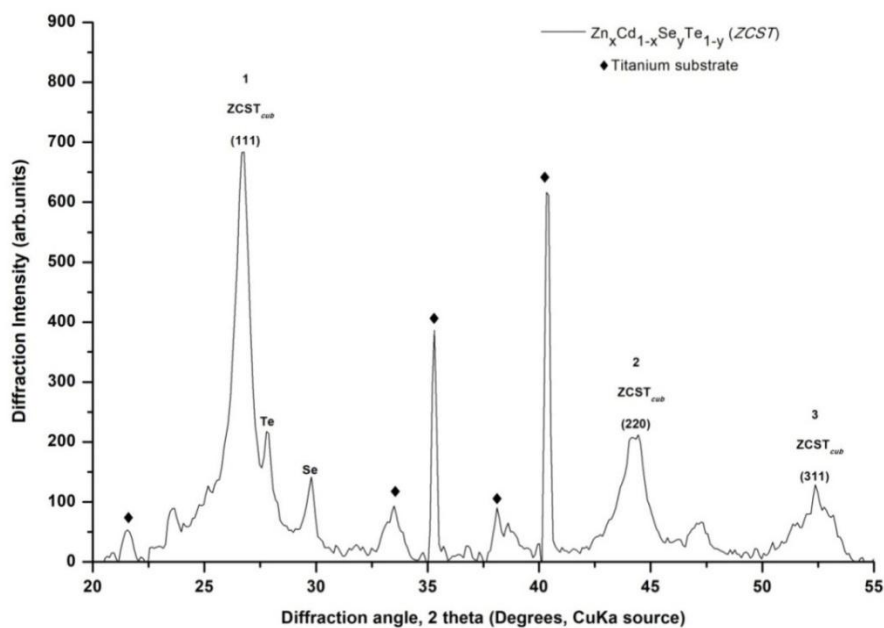
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.1V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

• **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.7.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

• **Διάγραμμα XRD**

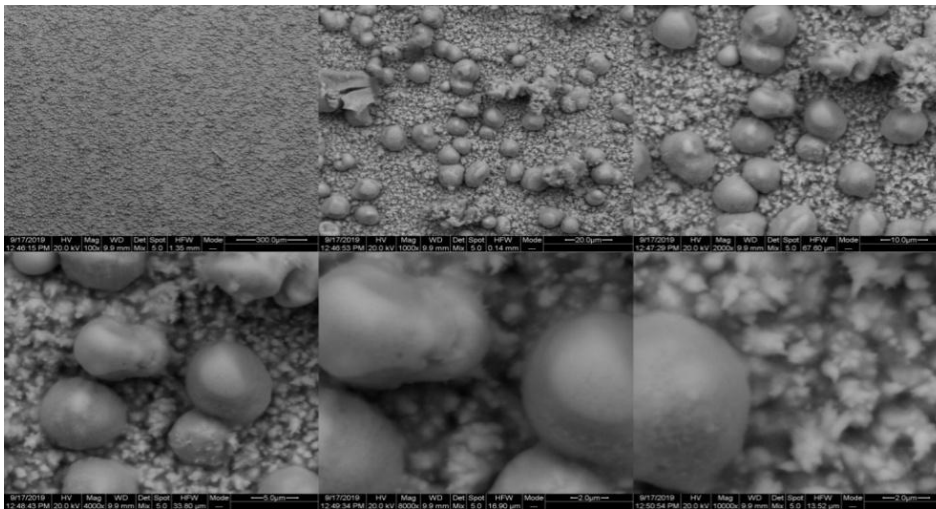


**Διάγραμμα 6.4.7.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.7.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	26.692
2	44.265
3	52.464

- **Μικρογραφίες από το SEM**

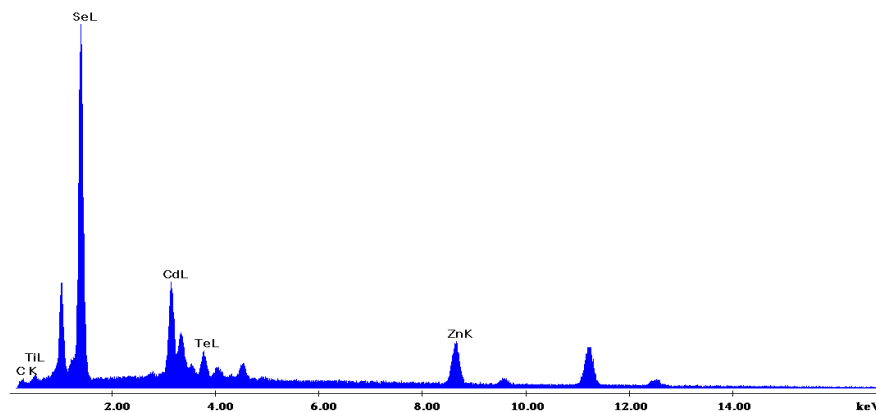


**Εικόνα 6.4.7.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**

C:\EDS\US\RIKollia\_new\Kollia\_edax\nefeli\_2009\2019\_edax\690\_c.spc

Label A: Chlorite (Norm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.4.7.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

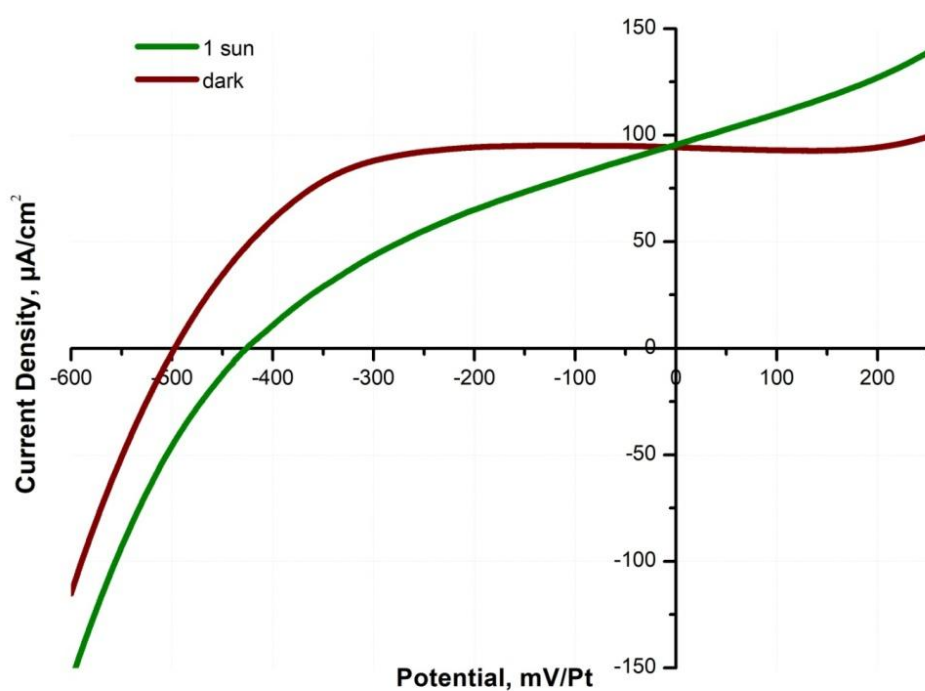
**Πίνακας 6.4.7.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	19.64	24.78
Cd	19.44	14.26
Se	54.23	56.63
Te	6.90	4.32
O	2.30	13.18
Ti	8.39	12.09

**Πίνακας 6.4.7.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.63
1-x	0.37
y	0.93
1-y	0.07

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.4.7.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

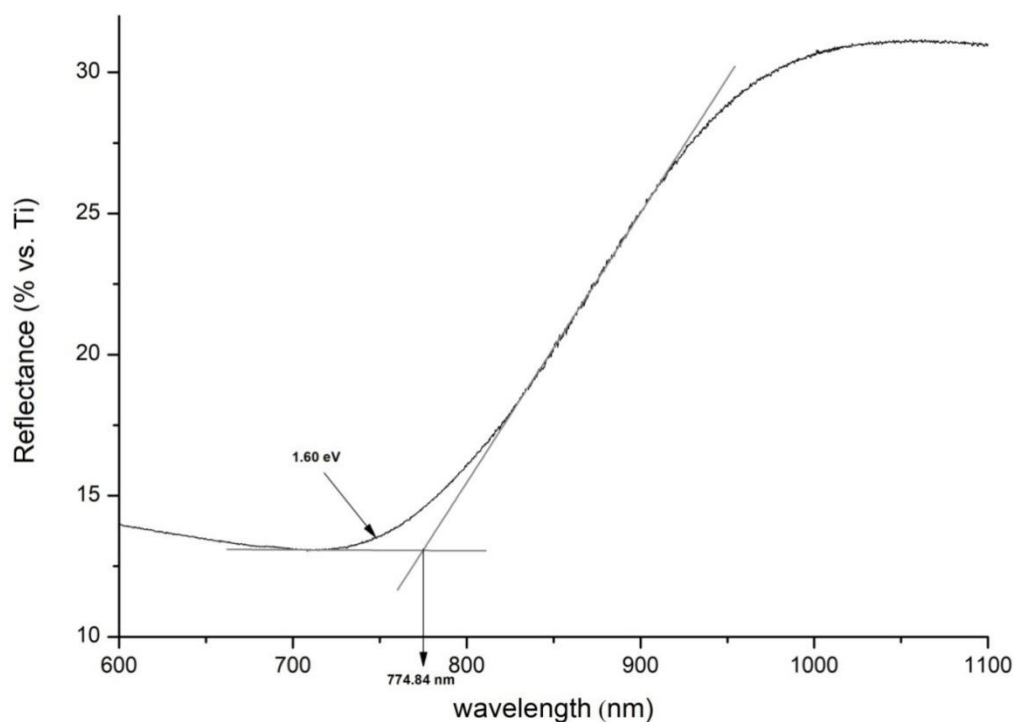
**Πίνακας 6.4.7.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-426.18	95.50	0.01	0.34

#### 6.4.8 Δείγμα 8°: $Zn_xCd_{1-x}Se_ySe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.6mM -1.2V [ $Na_3Cit$ ]=0.25M, [ $H_3Cit$ ]=0.25M

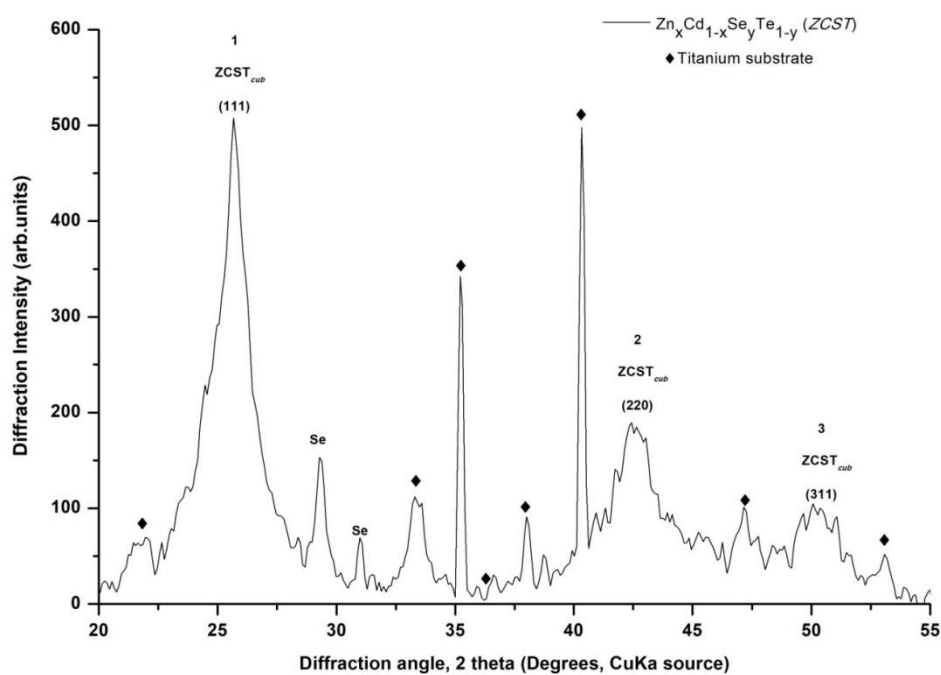
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.2V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.4.8.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

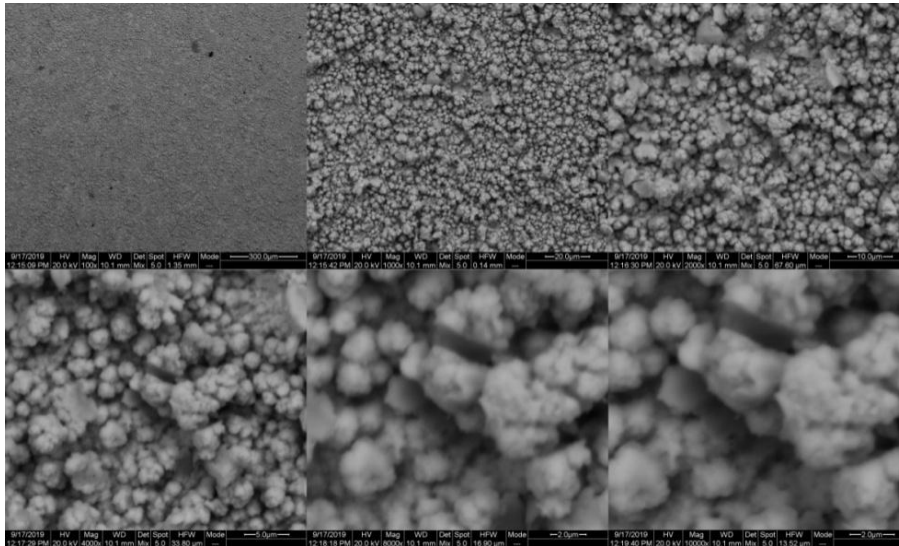


**Διάγραμμα 6.4.8.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.4.8.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.685
2	42.566
3	50.115

- **Μικρογραφίες από το SEM**

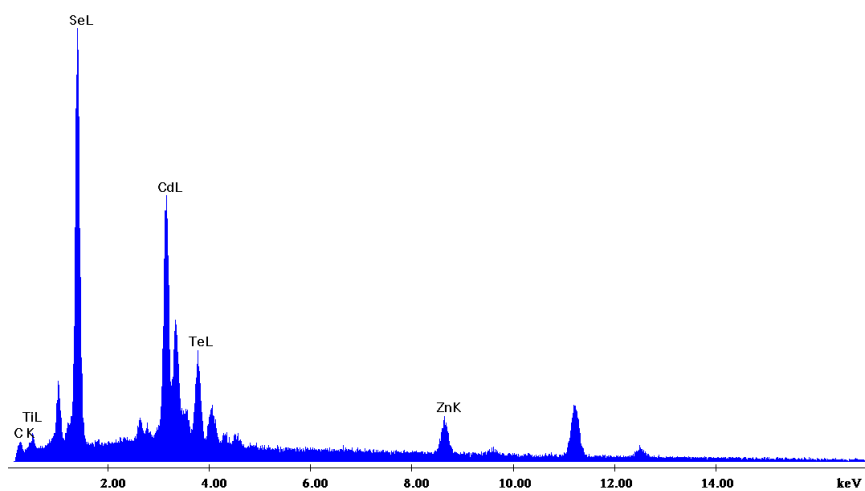


**Εικόνα 6.4.8.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**

C:\EDS\SRK\Kollia\_new\Kollia\_edax\nefeli\_20092019\_edax660\_C.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.4.8.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

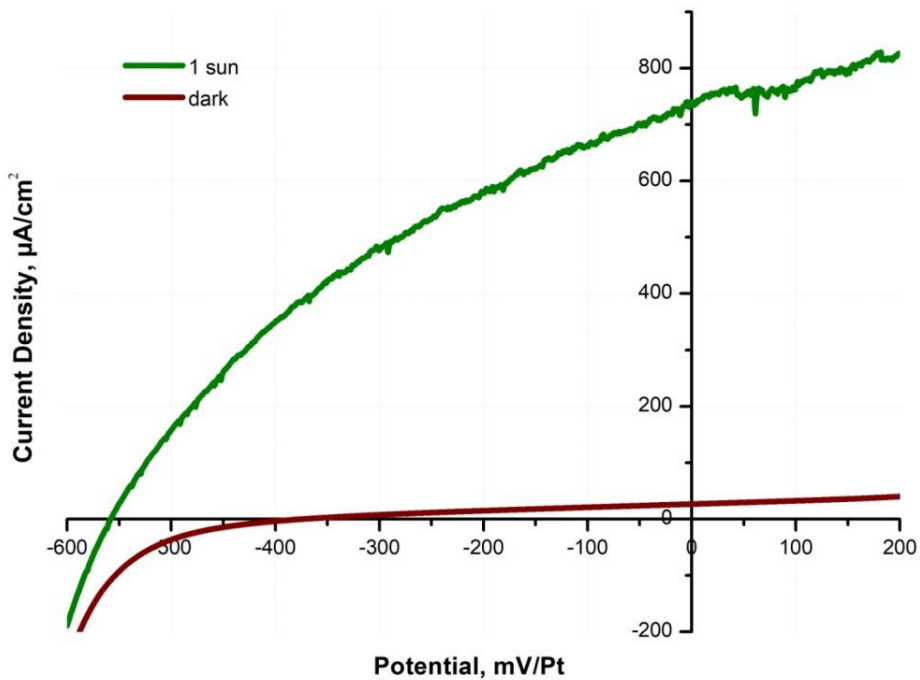
**Πίνακας 6.4.8.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	11.57	15.95
Cd	31.13	24.96
Se	42.87	48.92
Te	14.42	10.18
O	2.35	13.56
Ti	16.61	24.05

**Πίνακας 6.4.8.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.39
1-x	0.61
y	0.83
1-y	0.17

- Διάγραμμα PEC



**Διάγραμμα 6.4.8.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

**Πίνακας 6.4.8.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-558.47	738.63	0.15	0.36

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συνοπτικά ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης  $t$  και το φορτίο  $Q$ , τα επιμέρους γραμμομοριακά κλάσματα του ημιαγωγού, το πάχος υμενίου  $h$  καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  (από λουτρό σύστασης: 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$  και  $TeO_2$  σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0.1mM έως 0.6mM) παρουσία κιτρικού οξέος, σε -1.1V και -1.2V.

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.4.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , παρουσία κιτρικού οξέος σε δυναμικό -1.1V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	$t$ (s)	$E_g$ (eV)	$Q$ (C)	x	1-x	y	1-y	$h$ ( $\mu$ m)	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF
0.1	120	1.75	4.59	0.24	0.76	0.97	0.03	2.28	25.837	-499.42	812.90	0.14	0.34
0.2	120	1.88	4.94	0.19	0.81	0.95	0.05	2.49	25.986	-341.03	72.89	0.01	0.45
0.4	120	1.56	3.33	0.20	0.80	0.84	0.16	1.71	25.980	-333.25	105.73	0.01	0.38
0.6	120	1.70	5.68	0.63	0.37	0.93	0.07	2.63	26.692	-426.18	95.50	0.01	0.34

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.4.2:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , παρουσία κιτρικού οξέος σε δυναμικό -1.2V.

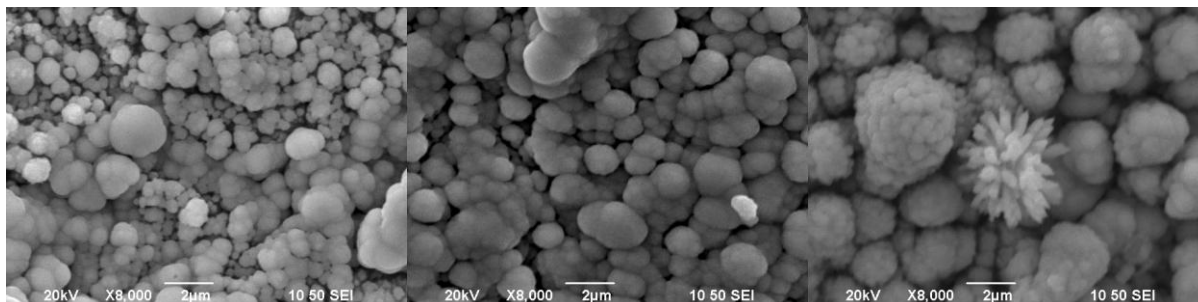
[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	$t$ (s)	$E_g$ (eV)	$Q$ (C)	x	1-x	y	1-y	$h$ ( $\mu$ m)	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	FF
0.1	120	1.88	5.94	0.25	0.75	0.95	0.05	2.96	25.645	-656.13	2181.33	0.25	0.36
0.2	120	1.95	5.21	0.30	0.70	0.94	0.06	2.57	25.675	-576.32	2341.21	0.44	0.33
0.4	120	1.72	5.18	0.29	0.71	0.87	0.13	2.60	25.760	-559.08	1319.28	0.20	0.27
0.6	120	1.60	5.40	0.39	0.61	0.83	0.17	2.68	26.685	-558.47	738.63	0.15	0.36

Βάσει των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο πλαίσιο της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, παρατηρήθηκε εκφυλισμός των αποθεμάτων που αναπτύχθηκαν από λουτρά με συγκέντρωση τελλουρίου μεγαλύτερη από 0.4mM. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνονται αποθέματα κακής ποιότητας που παρουσιάζουν προβληματική συμπεριφορά με χαμηλή κρυσταλλικότητα, ελάχιστο έως ανύπαρκτο ενεργειακό διάκενο (δηλαδή δεν παρουσιάζεται μετάπτωση), εμφάνιση στοιχειακού τελλουρίου στο δείγμα, γεγονός που σηματοδοτεί την έλλειψη ενσωμάτωσης του στο κράμα, και πάρα πολύ μικρή, ουσιαστικά μηδενική, φωτοβολταϊκή απόδοση. Γι'αυτό το λόγο, δεν παρουσιάζονται αναλυτικά, παρά μόνον αναφέρονται ενδεικτικά μερικά από τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο συγκεντρωτικό Πίνακα 6.4.3 που ακολουθεί. Στην Εικόνα 6.4.3 απεικονίζονται μικρογραφίες SEM των δειγμάτων σε μεγέθυνση  $\times 8.000$ . Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση τελλουρίου στο διάλυμα, εμφανίζεται στοιχειακό τελλούριο στο απόθεμα.



**Πίνακας 6.4.3:** Αποτελέσματα μετρήσεων από μεθόδους χαρακτηρισμού των δειγμάτων.

Δείγμα	Συγκέντρωση $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	$V$ (V)	$E_g$ (eV)	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$FF$	$\eta$ (%)
1	0.8 mM	-1.2	1.31	25.329	-441.28	115.28	0.49	0.02
2	1.2 mM	-1.2	1.49	25.256	-542.91	72.30	0.57	0.02
3	1.6 mM	-1.2	-	25.792	-512.24	89.20	0.42	0.02



**Εικόνα 6.4.3:** Μικρογραφίες SEM των δειγμάτων  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , σε μεγεθύνσεις  $\times 8.000$ , για τα δείγματα 1, 2, 3 αντίστοιχα.

Η μέγιστη ικανοποιητική απόδοση των αποθεμάτων του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  απουσία αλάτων απαντάται σε λουτρό όπου η συγκέντρωση του τελλουρίου είναι 0.4mM. Επίσης, σε αυτή τη συγκέντρωση λαμβάνονται καλύτερης ποιότητας αποθέματα με βάση τις τεχνικές χαρακτηρισμού παρατηρείται έχουμε καλύτερη ενσωμάτωση (16%) του τελλουρίου στο τελικό προϊόν σε συνδυασμό με μία ικανοποιητική τιμή της φωτοβολταϊκής απόδοσης. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, μελετήσαμε τα αποθέματα αυτά σε δυναμικά από -1.0V έως 1.3V, τα οποία παρουσιάζονται εκτενώς παρακάτω.

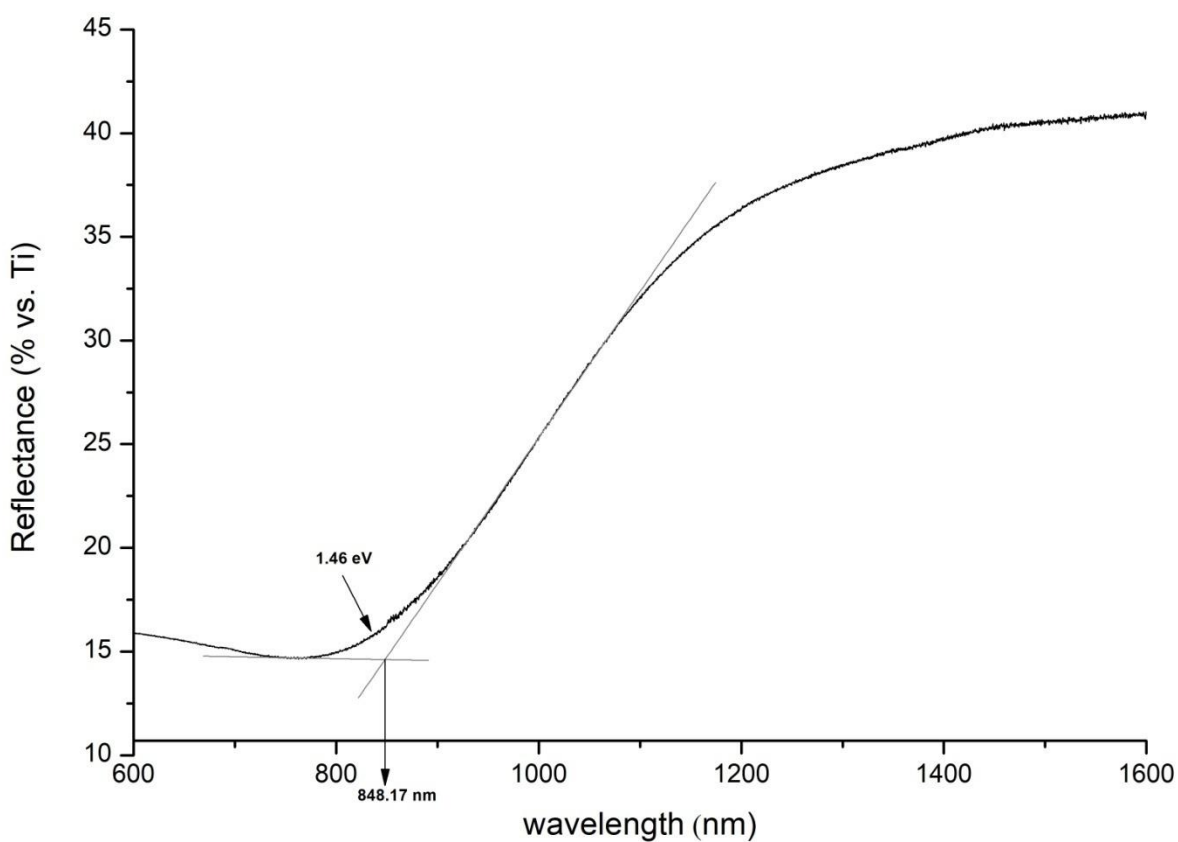
## 6.5 Ηλεκτροαπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM

Η σειρά δειγμάτων που ακολουθεί περιλαμβάνει την ηλεκτροαπόθεση ημιαγώγιμων λεπτών υμενίων  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , απουσία αλάτων σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V. Η συγκέντρωση των επιμέρους στοιχείων που περιέχονται στο κάθε λουτρό είναι: 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4mM  $TeO_2$ . Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2.2 και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

### 6.5.1 Δείγμα 1<sup>ο</sup>: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.00V

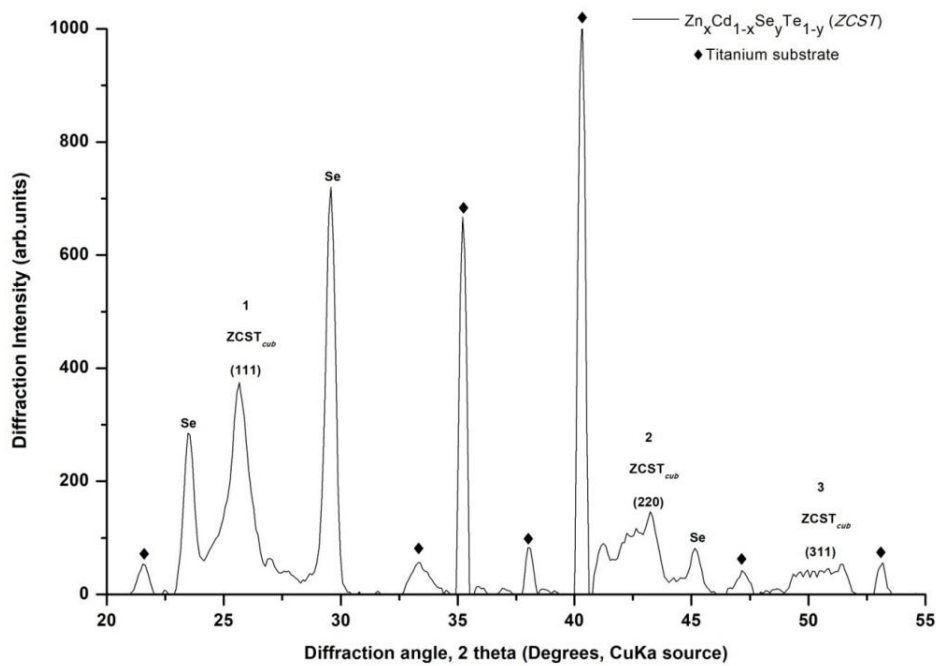
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.00V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.1.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

**Διάγραμμα XRD**

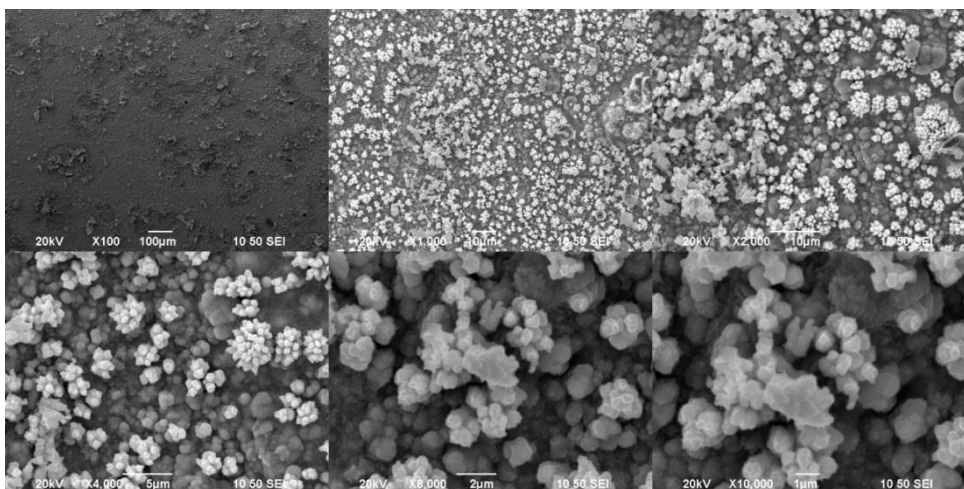


**Διάγραμμα 6.5.1.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.1.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

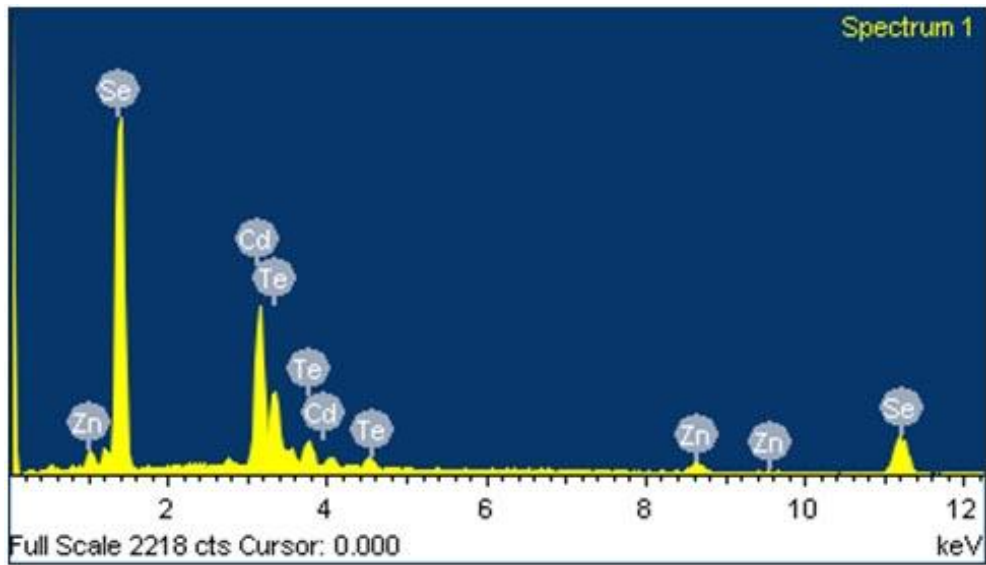
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.679
2	43.090
3	51.110

**Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.5.1.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.5.1.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

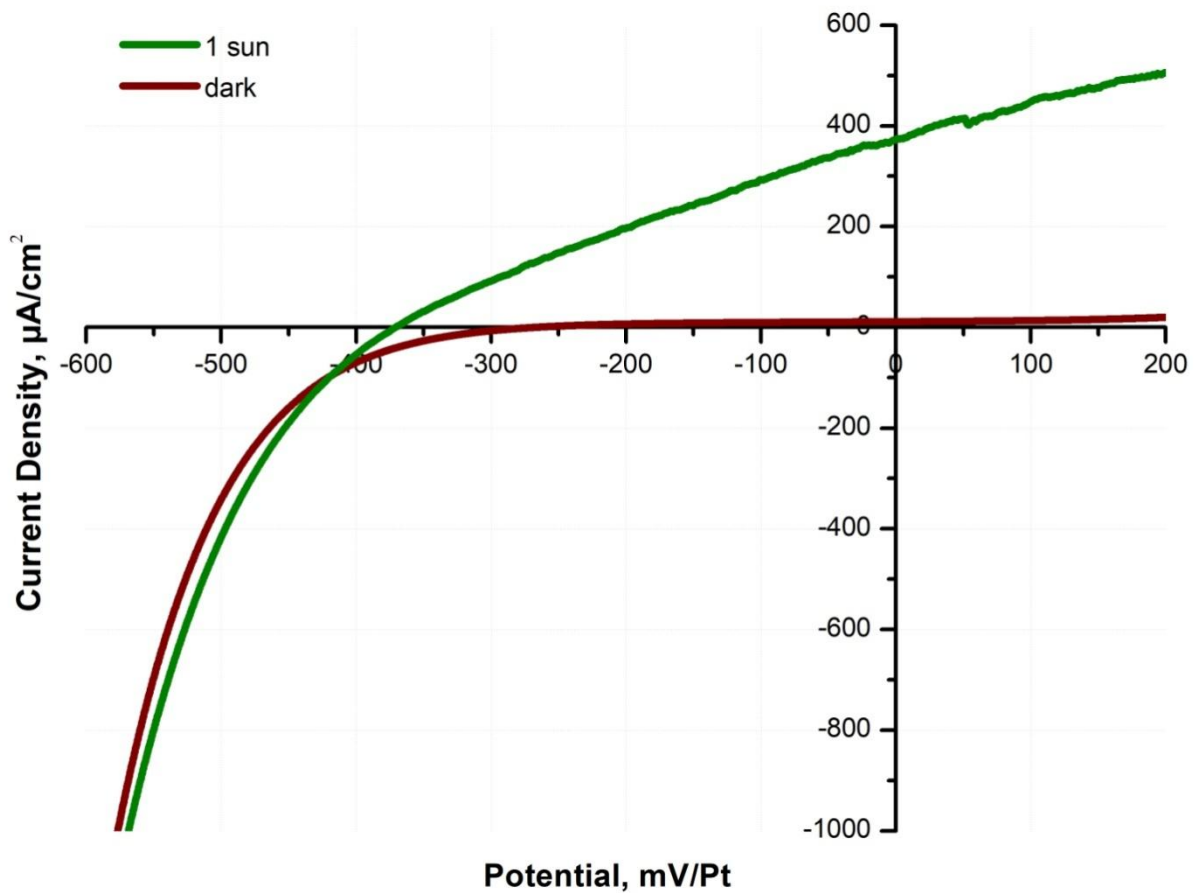
**Πίνακας 6.5.1.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	4.79	6.66
Cd	37.54	30.39
Se	49.67	57.25
Te	8.00	5.70

**Πίνακας 6.5.1.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.18
1-x	0.82
y	0.91
1-y	0.09

- Διάγραμμα PEC



Διάγραμμα 6.5.1.3: Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W/m}^2$  και σκότους.

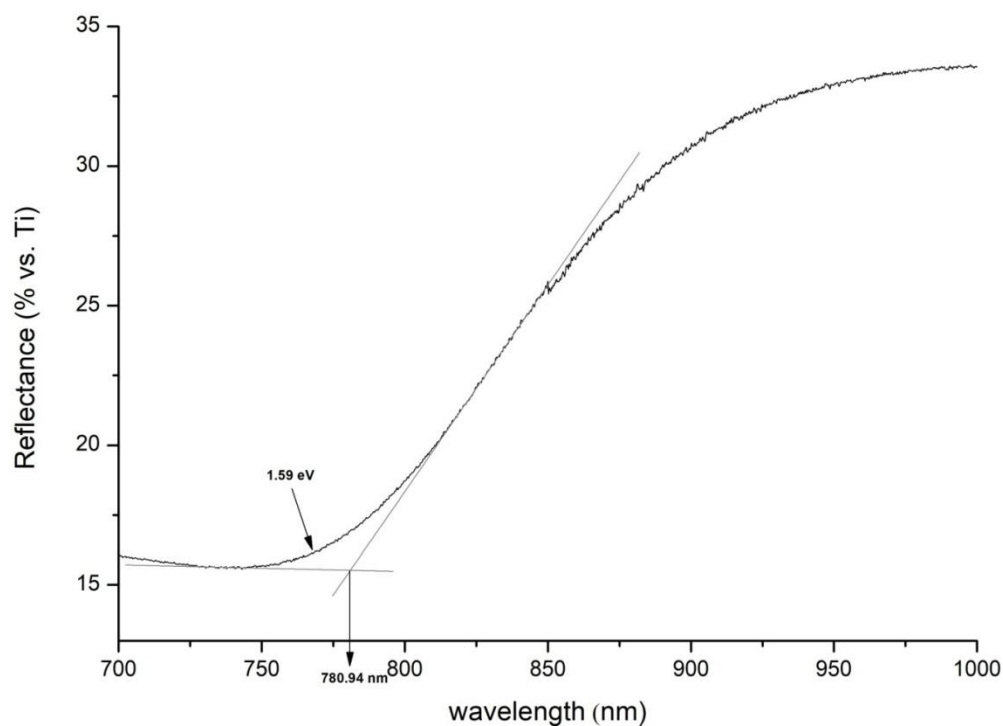
Πίνακας 6.5.1.4: Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-370.79	373.12	0.04	0.29

### 6.5.2 Δείγμα 2°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.05V

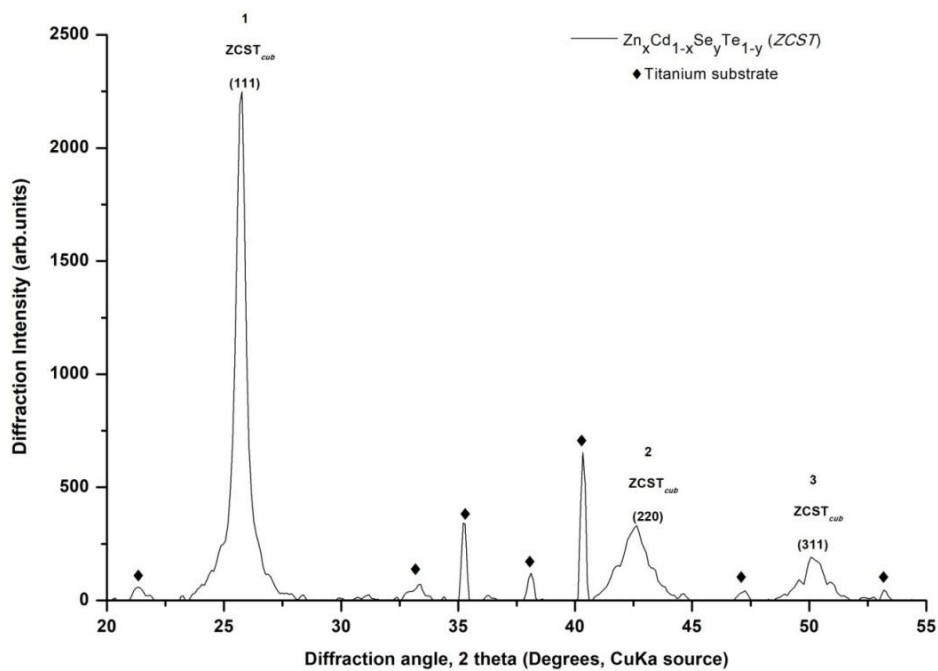
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.05V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.2.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

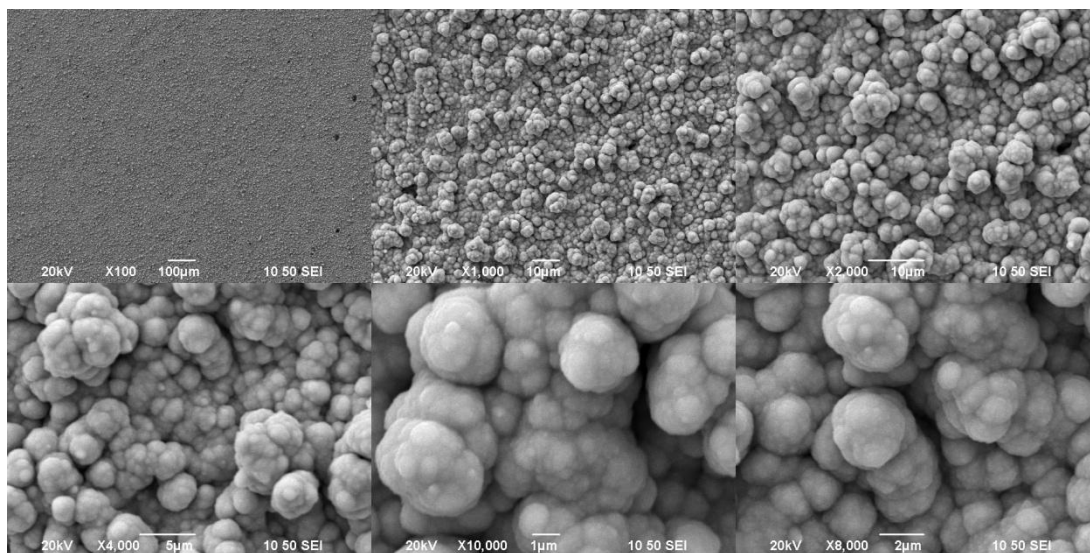


**Διάγραμμα 6.5.2.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.5.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

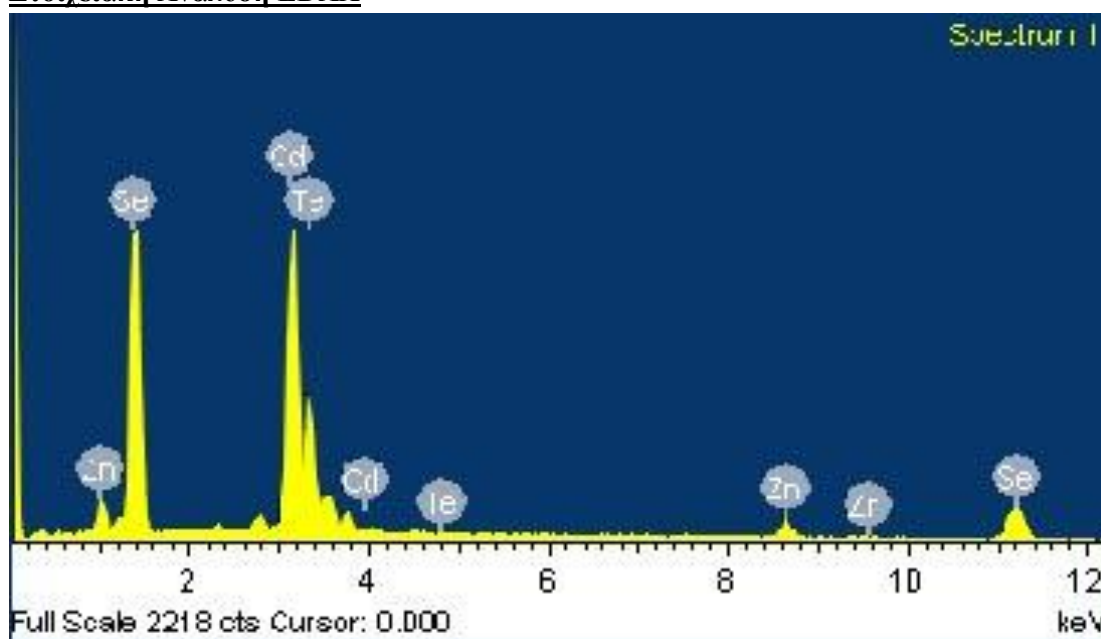
Αριθμός Κορυφής	$2\theta$
1	25.740
2	42.552
3	50.249

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.5.2.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.5.2.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

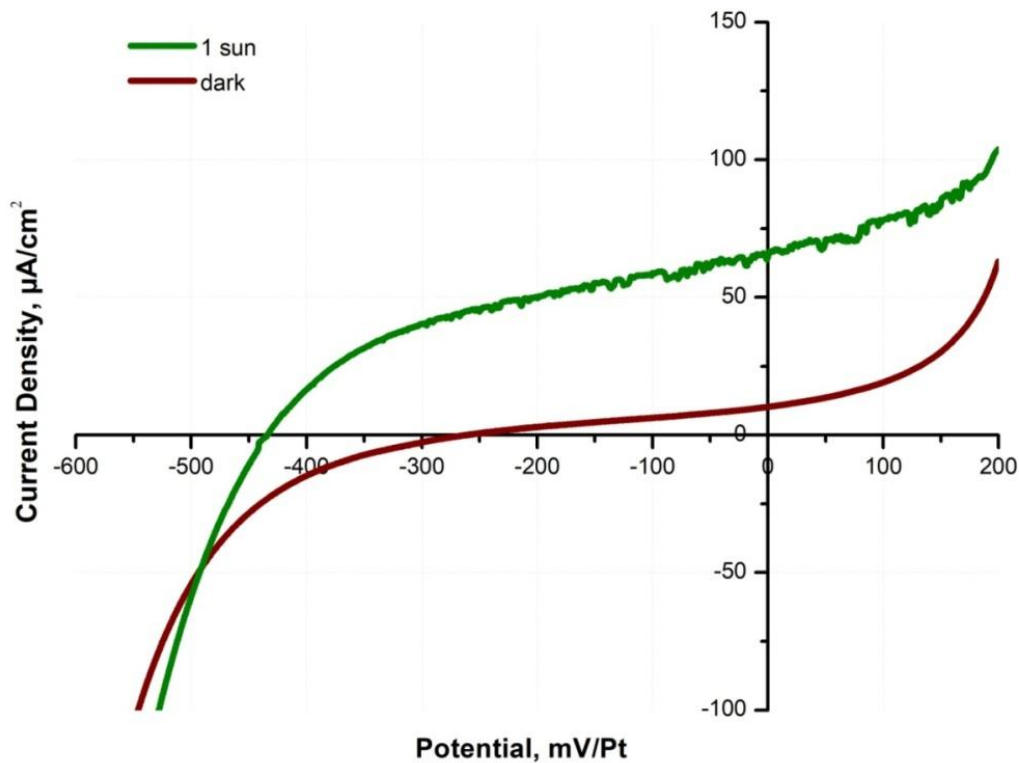
**Πίνακας 6.5.2.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6.83	9.77
Cd	51.97	43.27
Se	37.06	43.92
Te	4.14	3.04

**Πίνακας 6.5.2.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.18
1-x	0.82
y	0.94
1-y	0.06

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.5.2.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

**Πίνακας 6.5.2.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

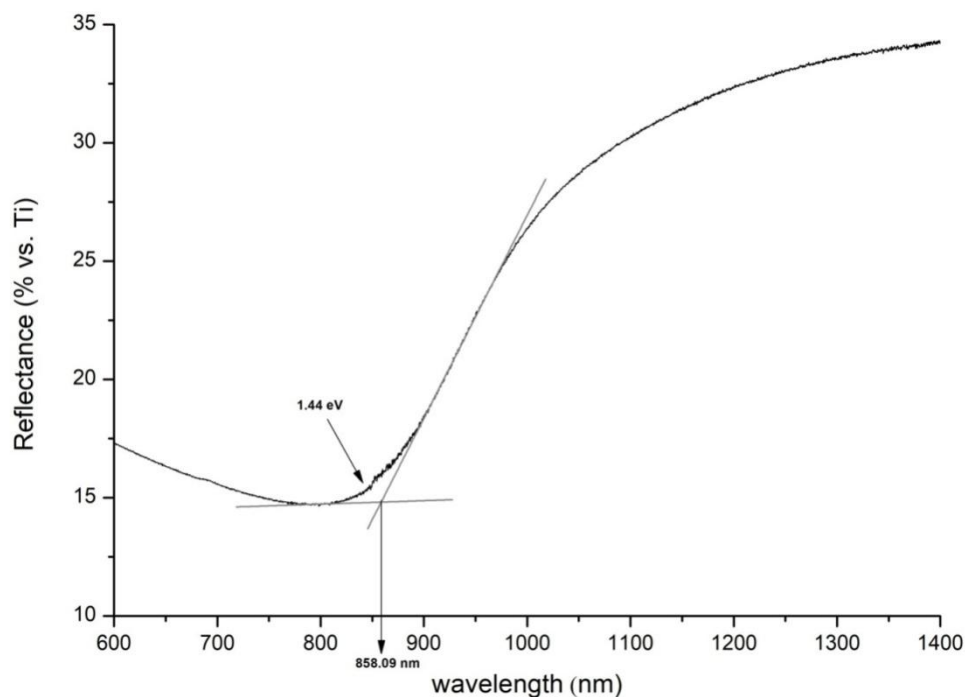
$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-476.99	144.09	0.03	0.42



### 6.5.3 Δείγμα 3<sup>ο</sup>: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.10V

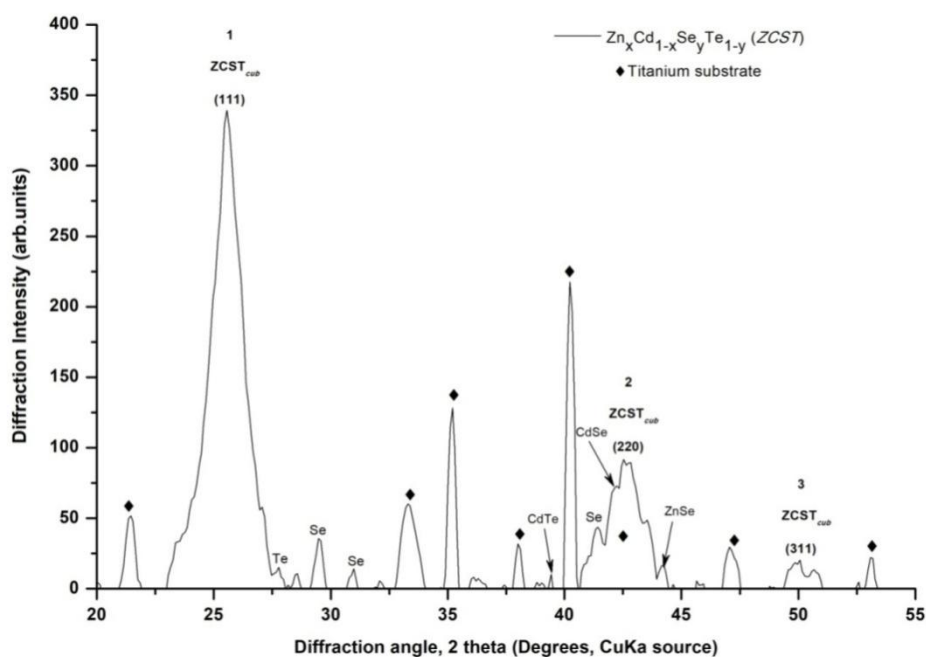
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.10V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.3.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

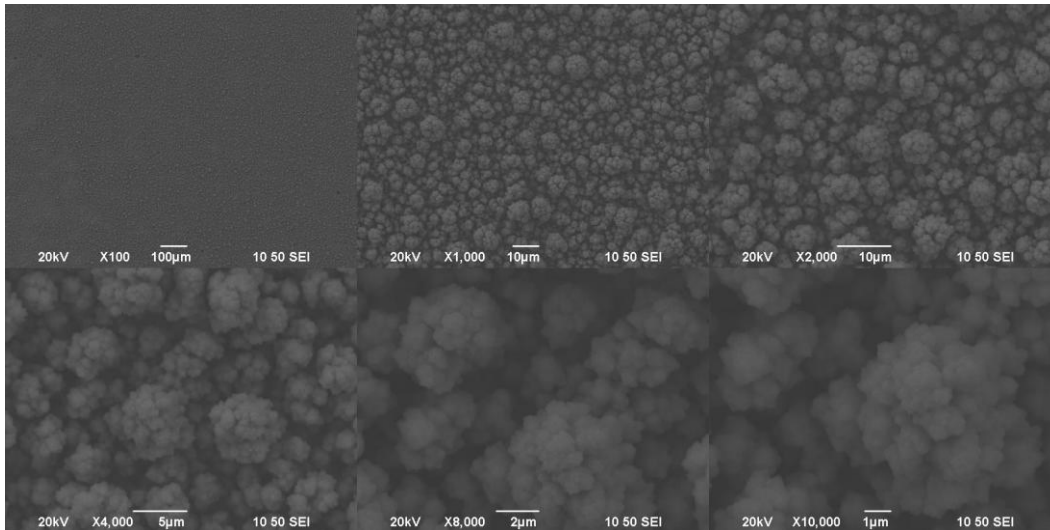


**Διάγραμμα 6.5.3.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.3.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

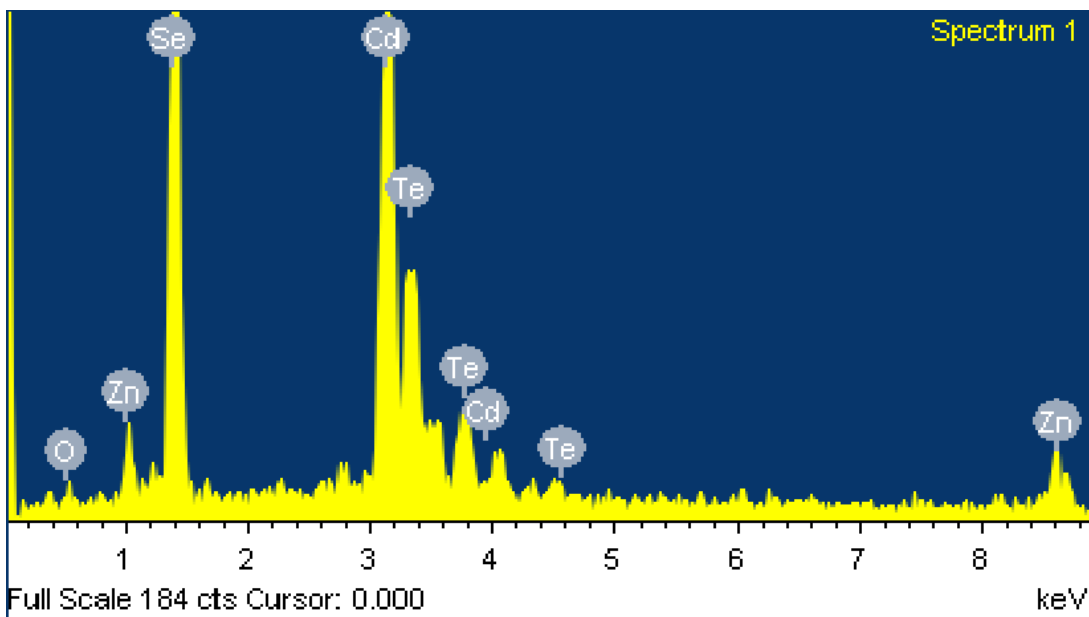
Αριθμός Κορυφής	$2\theta$
1	25.577
2	42.667

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.5.3.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.5.3.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

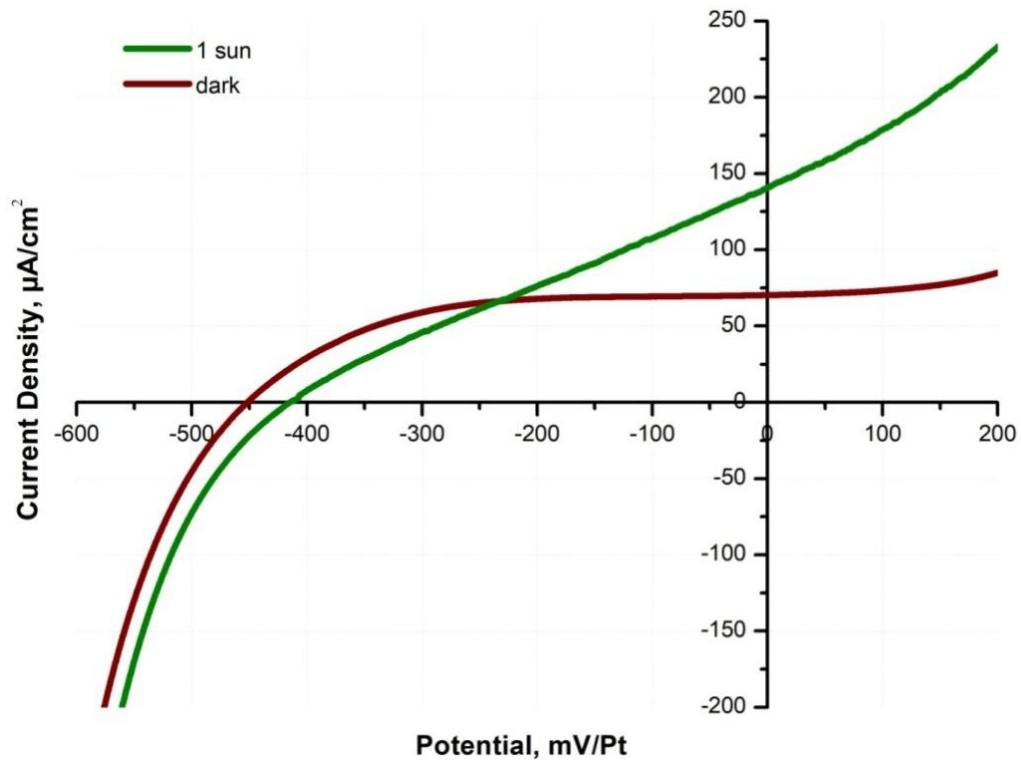
**Πίνακας 6.5.3.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8.42	12.25
Cd	48.19	40.72
Se	31.92	38.47
Te	11.46	8.56
O	0.99	5.6

**Πίνακας 6.5.3.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.23
1-x	0.77
y	0.82
1-y	0.18

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.5.3.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000\text{W/m}^2$  και σκότους.

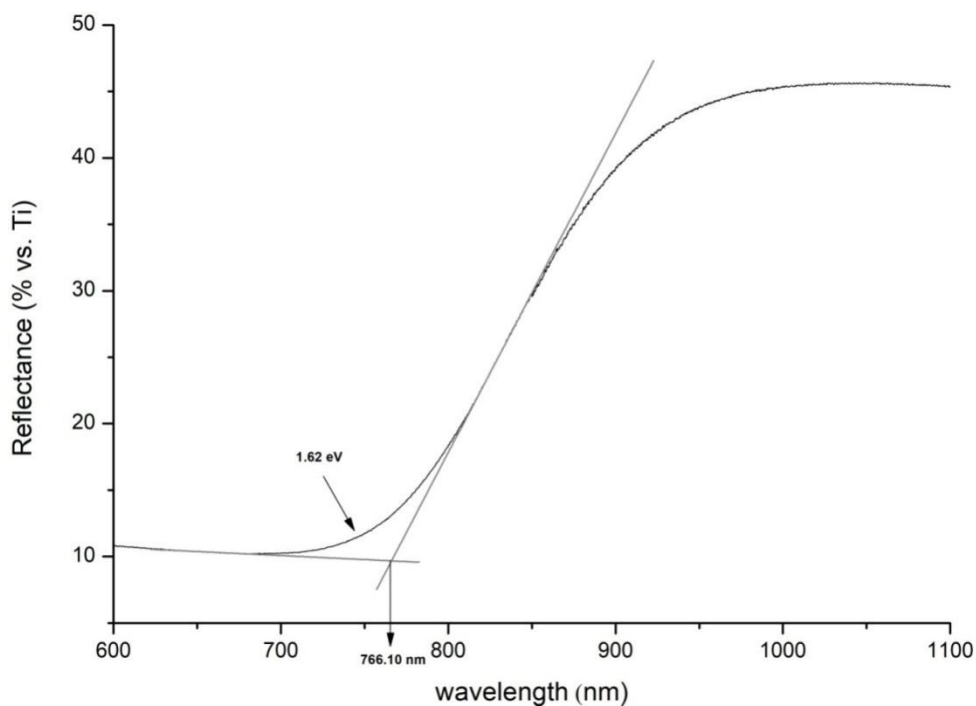
**Πίνακας 6.5.3.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-415.19	158.97	0.02	0.27

#### 6.5.4 Δείγμα 4°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.15V

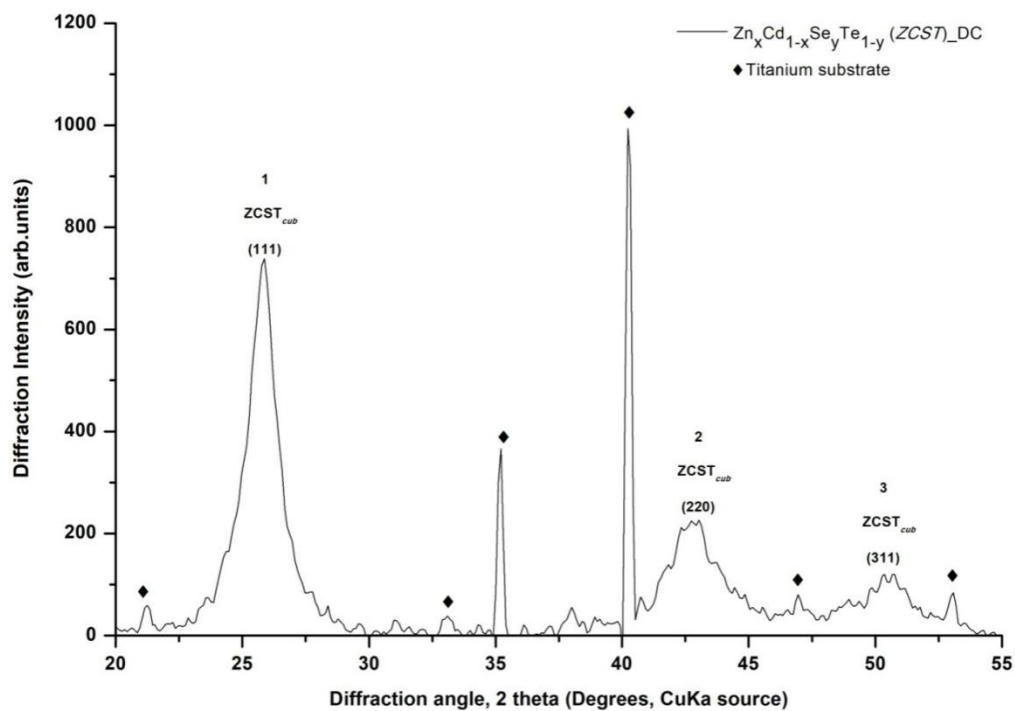
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.15V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.4.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

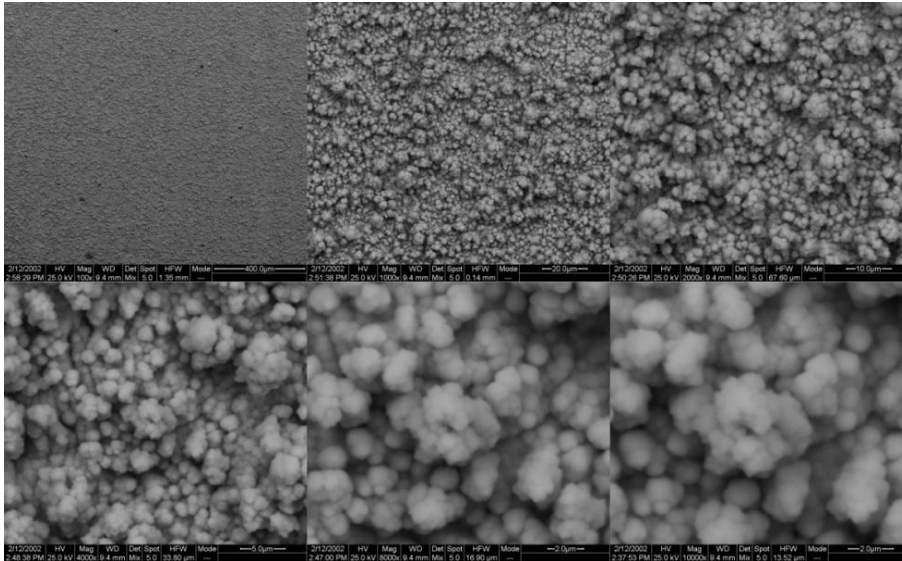


**Διάγραμμα 6.5.4.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.4.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

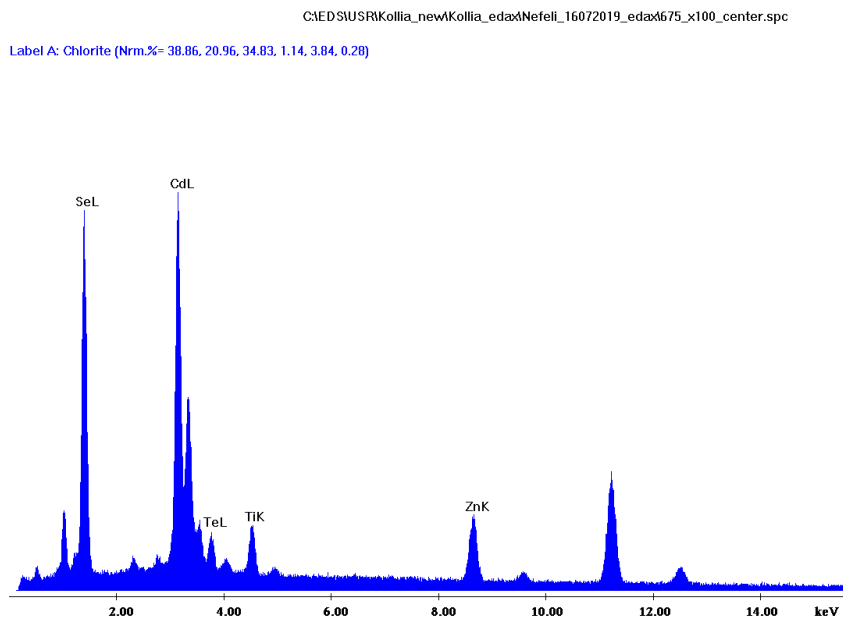
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.797
2	42.743
3	50.499

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.5.4.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.5.4.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

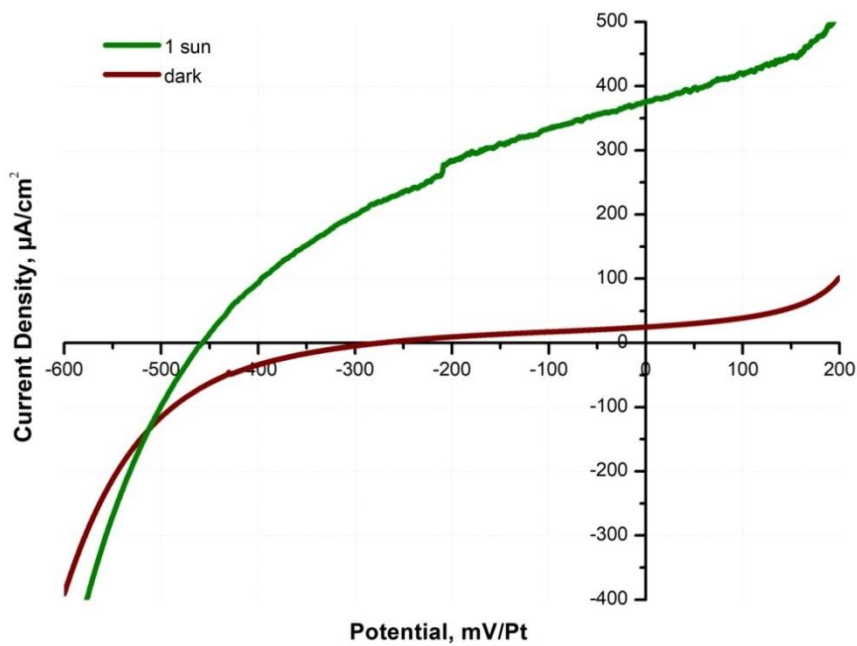
**Πίνακας 6.5.4.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	11.51	15.83
Cd	41.56	33.23
Se	41.27	46.97
Te	5.66	3.98
Ti	3.14	5.74

**Πίνακας 6.5.4.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.32
1-x	0.68
y	0.92
1-y	0.08

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.5.4.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού  $1000W/m^2$  και σκότους.

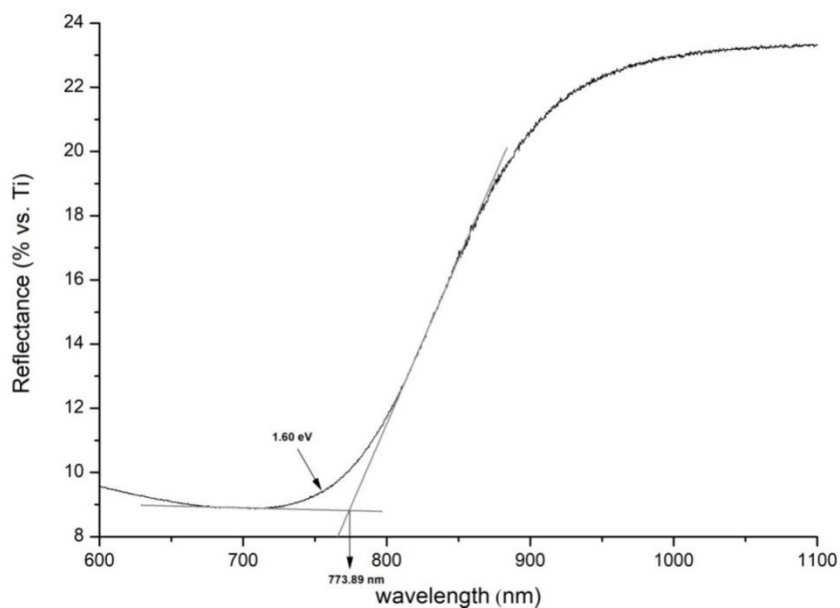
**Πίνακας 6.5.4.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-457.31	375.29	0.06	0.36

### 6.5.5 Δείγμα 5°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.20V

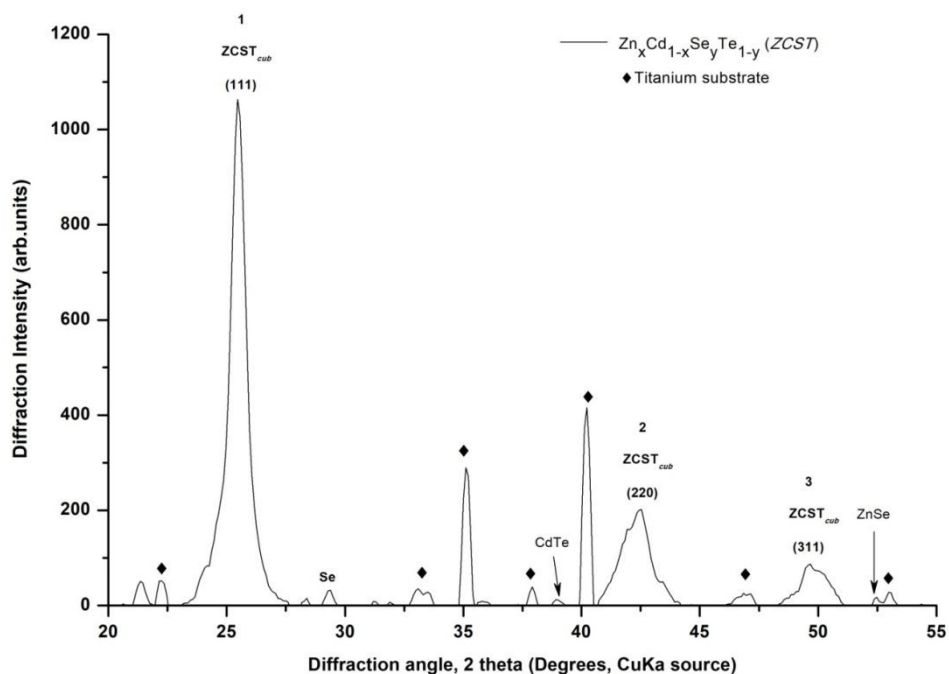
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.20V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.5.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

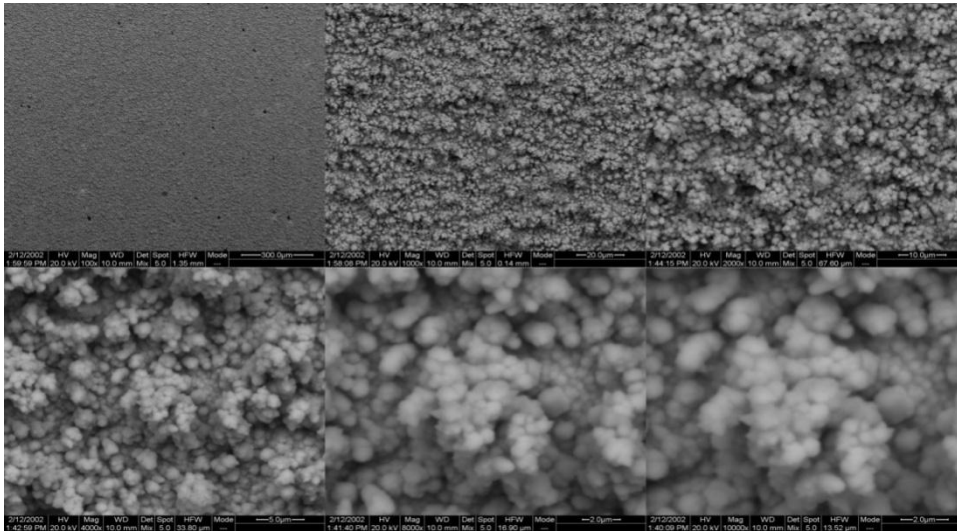


**Διάγραμμα 6.5.5.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.5.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

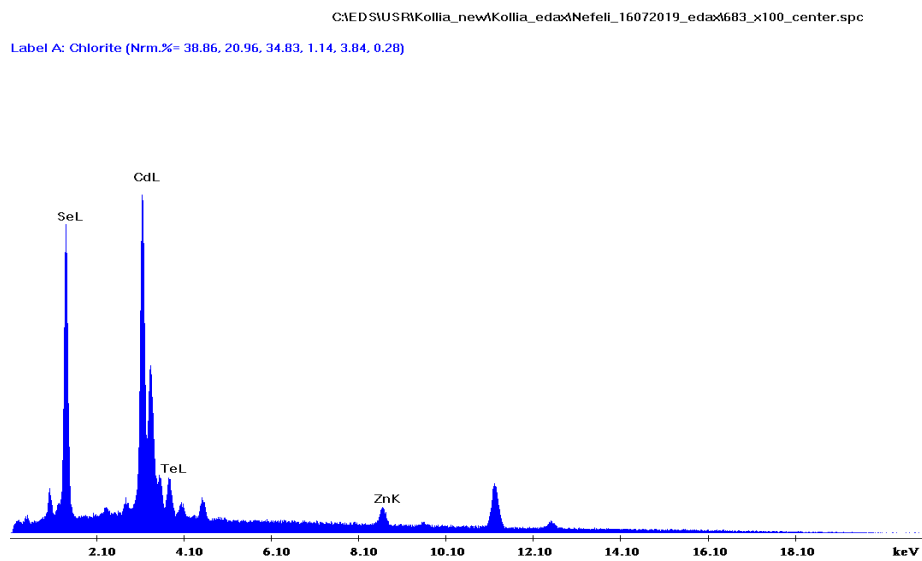
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.485
2	42.431
3	49.677

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.5.5.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχεική Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.5.5.2:** Στοιχεική ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.



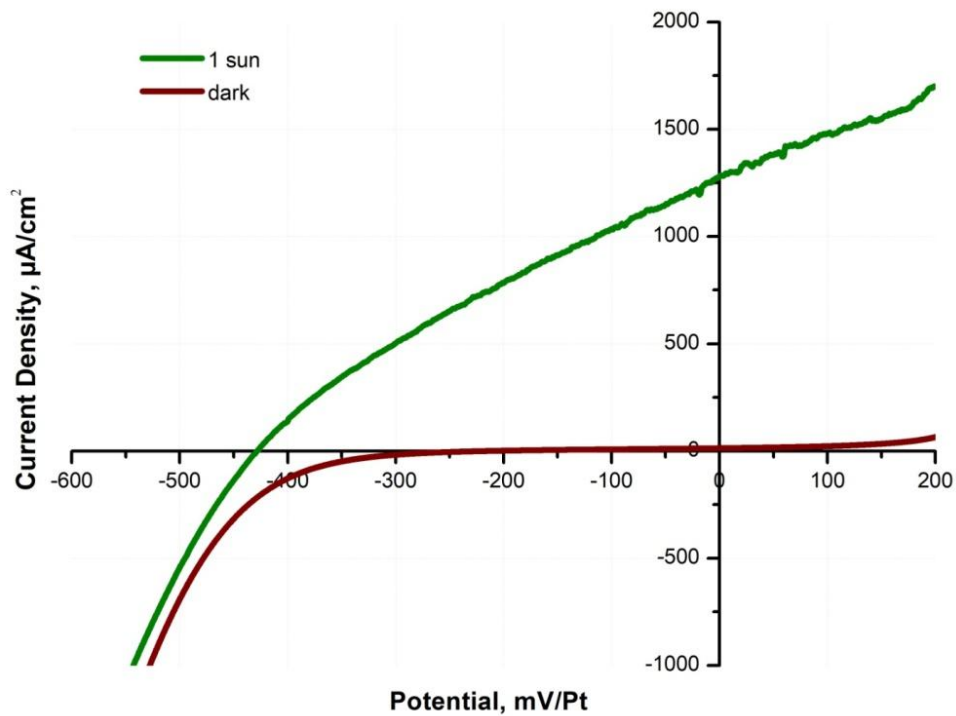
**Πίνακας 6.5.5.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	6.57	9.49
Cd	48.58	40.79
Se	36.34	43.43
Te	8.51	6.30

**Πίνακας 6.5.5.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.19
1-x	0.81
y	0.87
1-y	0.13

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.5.5.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

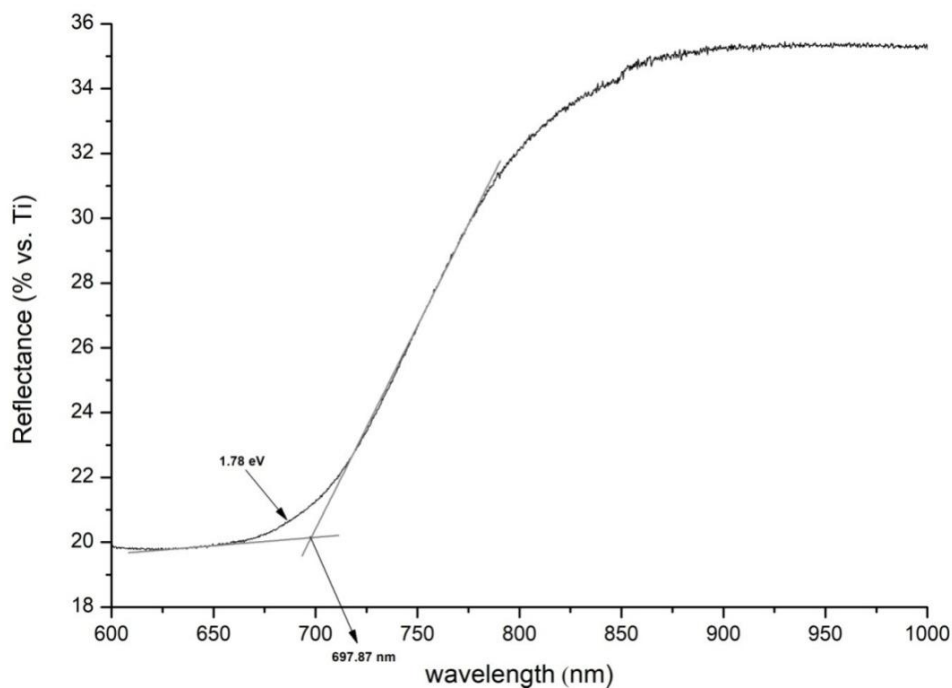
**Πίνακας 6.5.5.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-428.47	1280.66	0.16	0.30

### 6.5.6 Δείγμα 6°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.25V

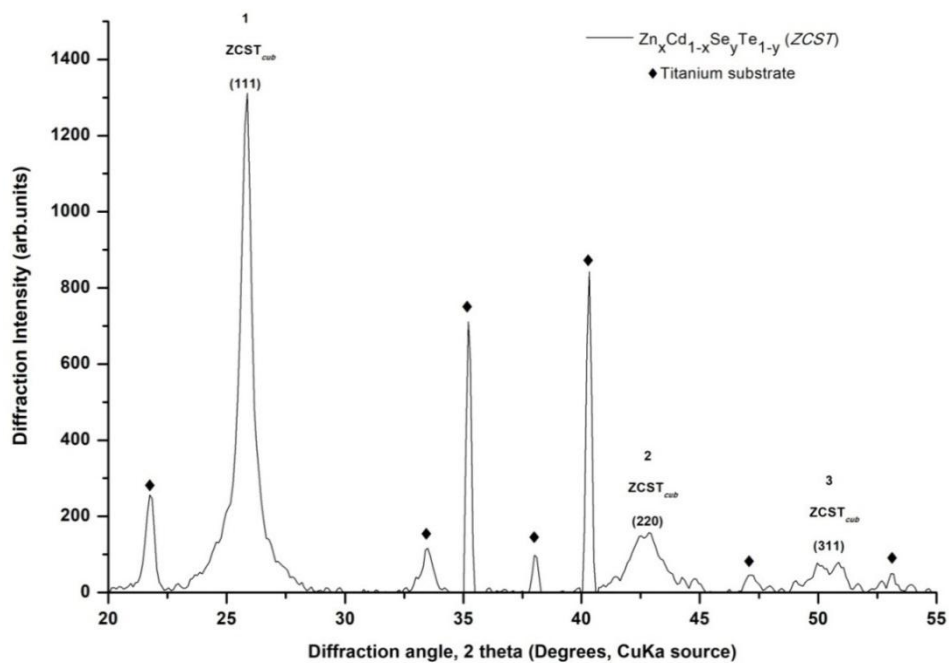
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.25V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.6.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

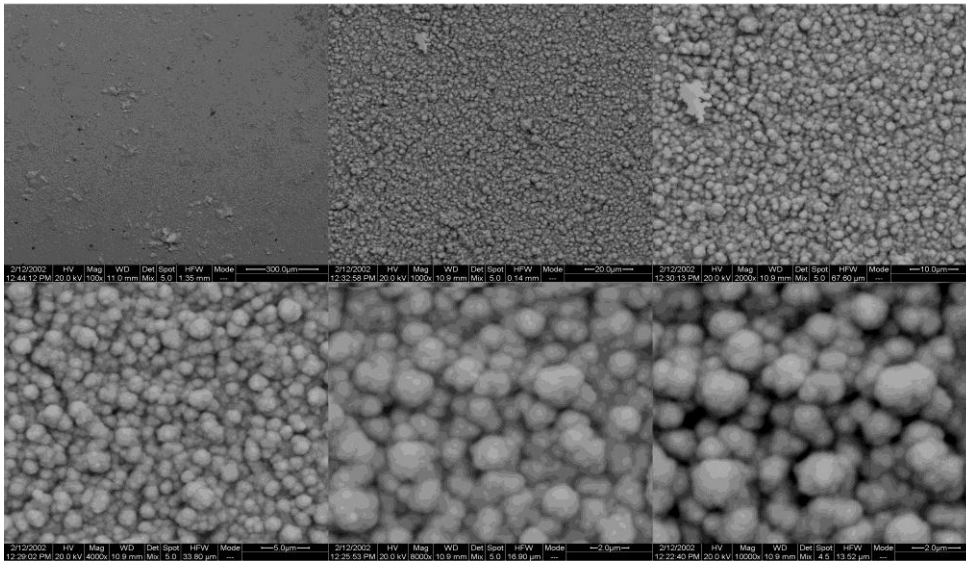


**Διάγραμμα 6.5.6.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.6.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.838
2	42.705
3	50.824

• **Μικρογραφίες από το SEM**

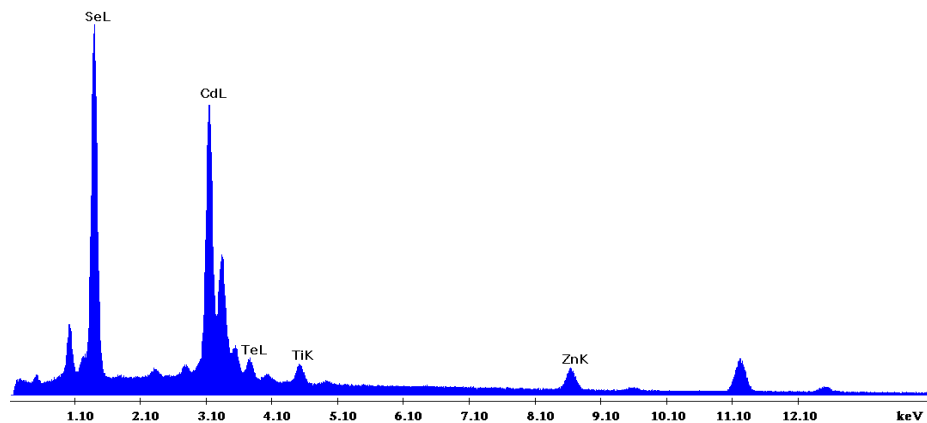


**Εικόνα 6.5.6.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

• **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**

C:\EDS\USR\Kollia\_new\Kollia\_edax\Nefeli\_16072019\_edax\4676\_x100\_edge.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.5.6.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

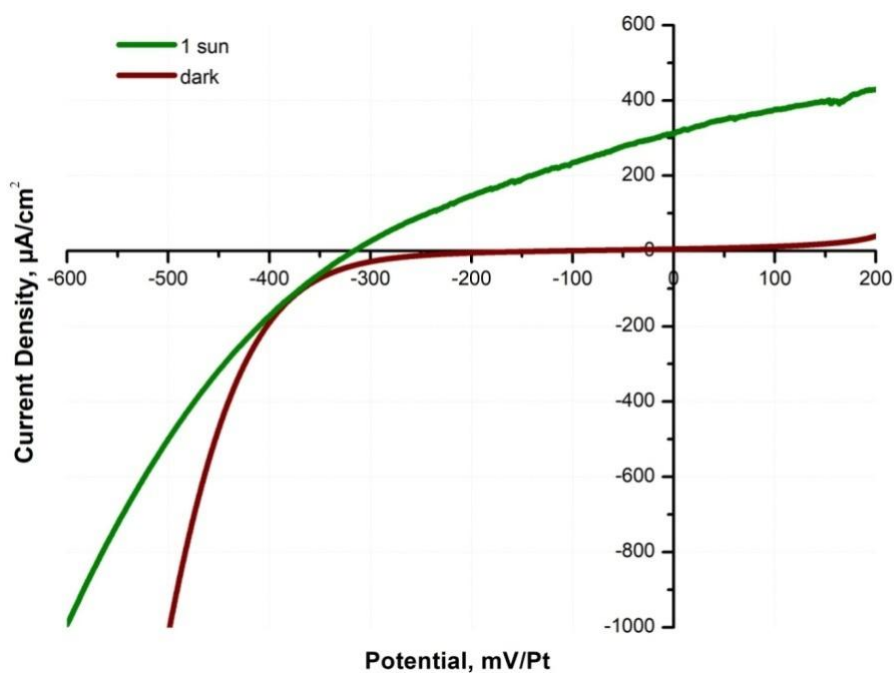
**Πίνακας 6.5.6.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8.11	11.28
Cd	44.54	36.01
Se	43.27	49.81
Te	4.08	2.90
Ti	3.90	3.54

**Πίνακας 6.5.6.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.24
1-x	0.76
y	0.94
1-y	0.06

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.5.6.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

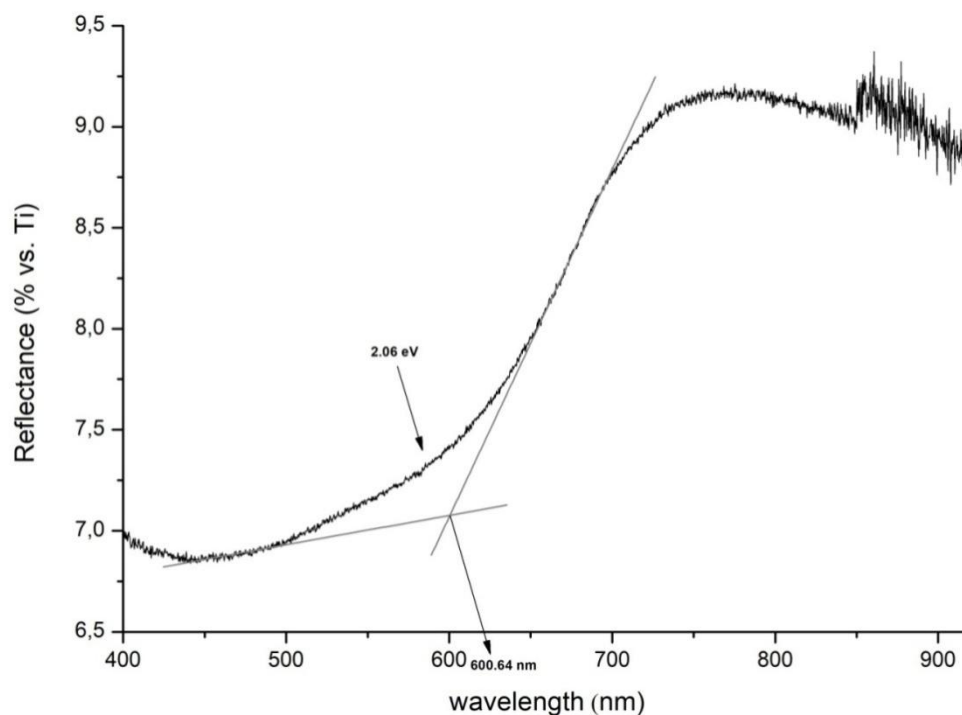
**Πίνακας 6.5.6.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-316.31	311.68	0.03	0.31

### 6.5.7 Δείγμα 7°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.30V

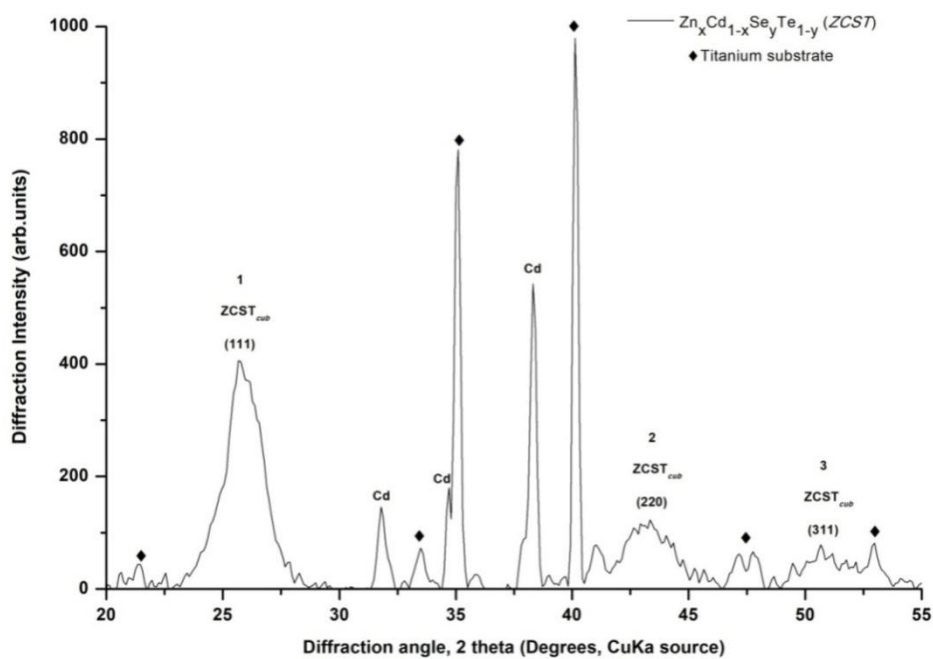
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.30V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.5.7.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

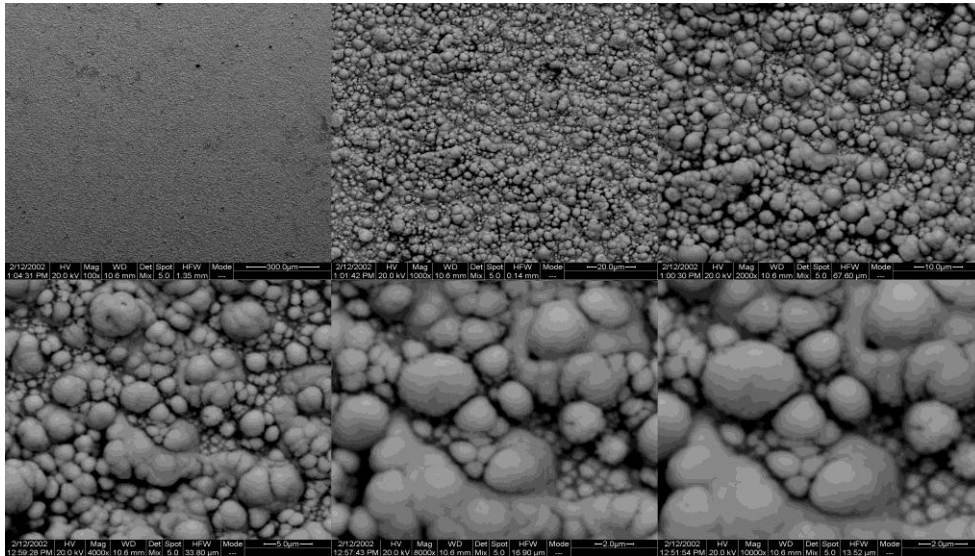


**Διάγραμμα 6.5.7.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.5.7.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.879
2	43.144
3	50.757

- **Μικρογραφίες από το SEM**

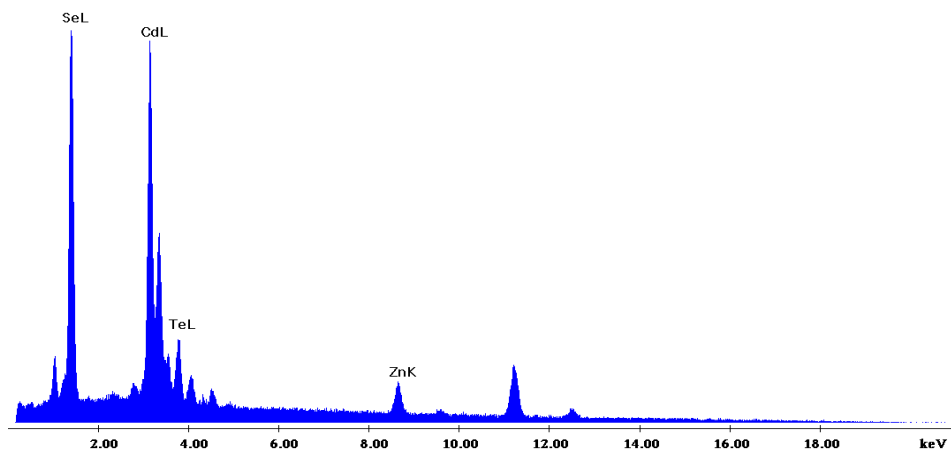


**Εικόνα 6.5.7.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχεική Ανάλυση EDAX**

C:\EDS\USRI\Kollia\_new\Kollia\_edax\Nefei\_16072019\_edax677\_x100\_edge.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.5.7.2:** Στοιχεική ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

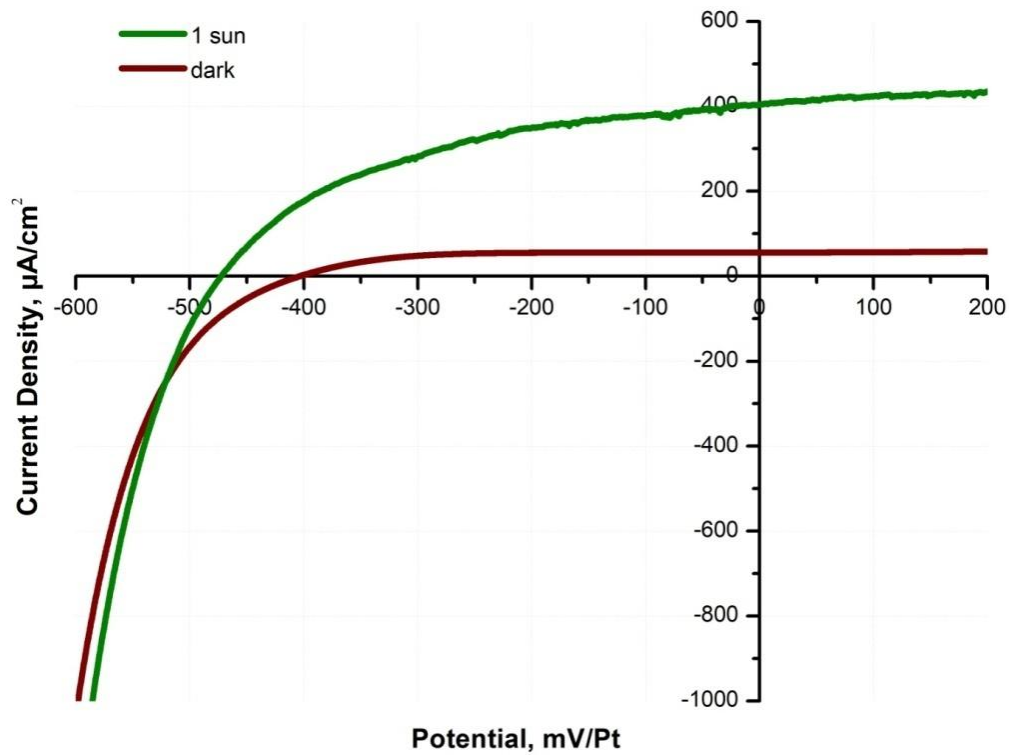
**Πίνακας 6.5.7.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	9.07	12.90
Cd	42.72	35.31
Se	37.21	43.79
Te	10.99	8.00

**Πίνακας 6.5.7.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.27
1-x	0.73
y	0.85
1-y	0.15

• **Καμπύλη πόλωσης**



**Διάγραμμα 6.5.7.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

**Πίνακας 6.5.7.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-47.41	403.75	0.09	0.45

Στον Πίνακα 6.5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης  $t$  και το φορτίο  $Q$ , τα επιμέρους γραμμομοριακά κλάσματα του ημιαγωγού, το πάχος υμενίου  $h$  καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  (από λουτρό σύστασης: 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4mM  $TeO_2$ ) απουσία αλάτων, σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.5.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , συγκέντρωσης τελλουρίου 0.4mM απουσία αλάτων σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

$V$ (V)	$t$ (s)	$Q$ (C)	$E_g$ (eV)	x	1-x	y	1-y	$h$ ( $\mu m$ )	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-1.000	120	5.17	1.46	0.18	0.82	0.91	0.09	2.63	25.679	-370.79	373.12	0.04	0.29
-1.050	120	6.13	1.59	0.18	0.82	0.94	0.06	3.10	25.740	-476.99	144.09	0.03	0.42
-1.100	120	6.43	1.44	0.23	0.77	0.82	0.18	3.30	25.577	-415.19	158.97	0.02	0.27
-1.150	120	5.40	1.62	0.32	0.68	0.92	0.08	2.67	25.797	-457.31	375.29	0.06	0.36
-1.200	120	5.70	1.60	0.19	0.81	0.87	0.13	2.92	25.485	-428.47	1280.66	0.16	0.30
-1.250	120	5.95	1.78	0.24	0.76	0.94	0.06	2.97	25.838	-316.31	311.68	0.03	0.31
-1.300	120	5.65	2.06	0.27	0.73	0.85	0.15	2.86	25.879	-47.41	403.75	0.09	0.45



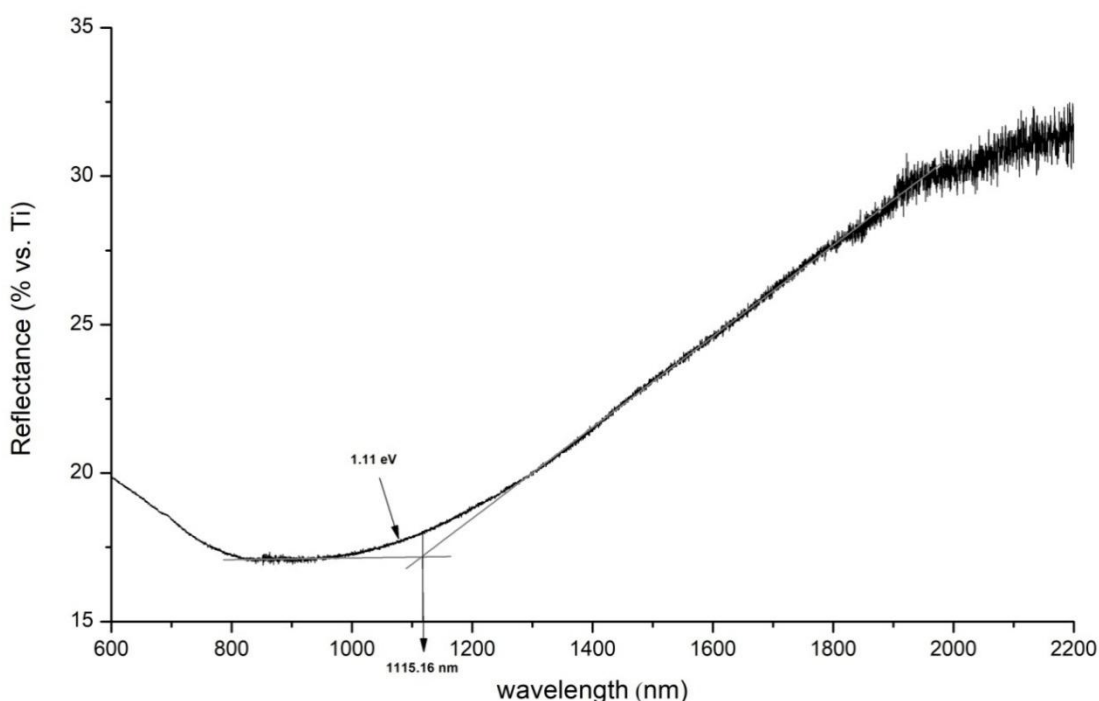
## 6.6 Ηλεκτροαπόθεση $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO<sub>2</sub>] παρουσία οξαλικού άλατος

Η σειρά δειγμάτων που ακολουθεί περιλαμβάνει την ηλεκτροαπόθεση ανόργανων ημιαγώγιμων λεπτών υμενίων  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V, παρουσία οξαλικού άλατος. Η συγκέντρωση των επιμέρους στοιχείων που περιέχονται στο κάθε λουτρό είναι: 2M ZnSO<sub>4</sub>, 0.2mM CdSO<sub>4</sub>, 0.2mM H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 0.4mM TeO<sub>2</sub>. Η συγκέντρωση οξαλικού άλατος (C<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) στο λουτρό είναι 2mM, Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 2.2 και η θερμοκρασία στους 85 °C καθ'όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης για όλα τα αποθέματα.

### 6.6.1 Δείγμα 1<sup>ο</sup>: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [TeO<sub>2</sub>]=0.4mM -1.0V [C<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]=2mM

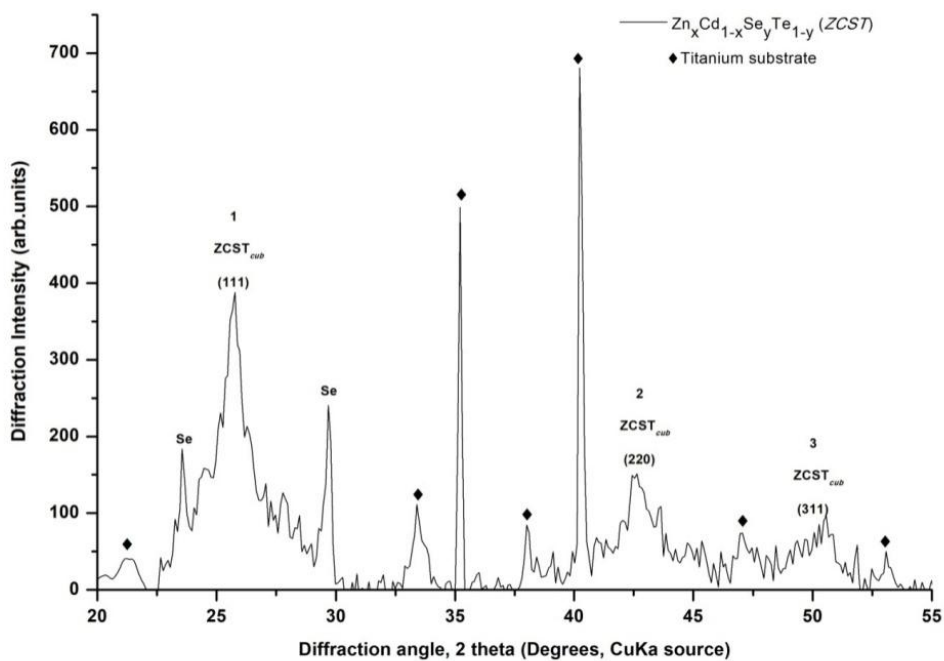
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.0V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου



Διάγραμμα 6.6.1.1: Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

**Διάγραμμα XRD**

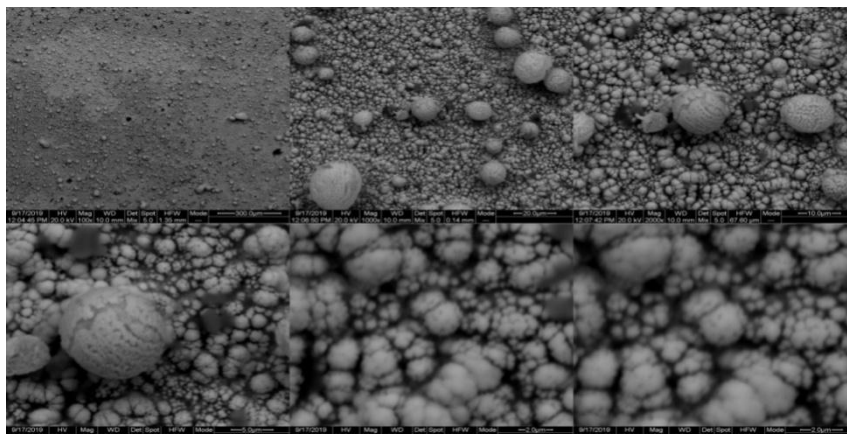


**Διάγραμμα 6.6.1.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.6.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.732
2	42.631
3	50.505

**Μικρογραφίες από το SEM**

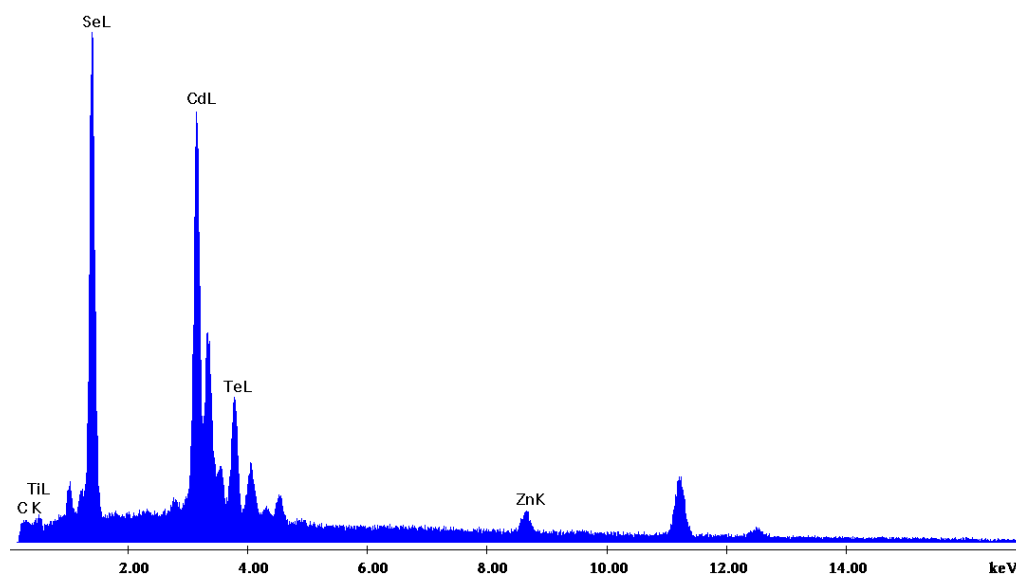


**Εικόνα 6.6.1.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.

## • Στοιχειακή Ανάλυση EDAX

C:\EDS\USR\Kollia\_new\Kollia\_edax\nefell\_20092019\_edax\635\_C.spc

Label A: Chlorite (Norm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.6.1.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

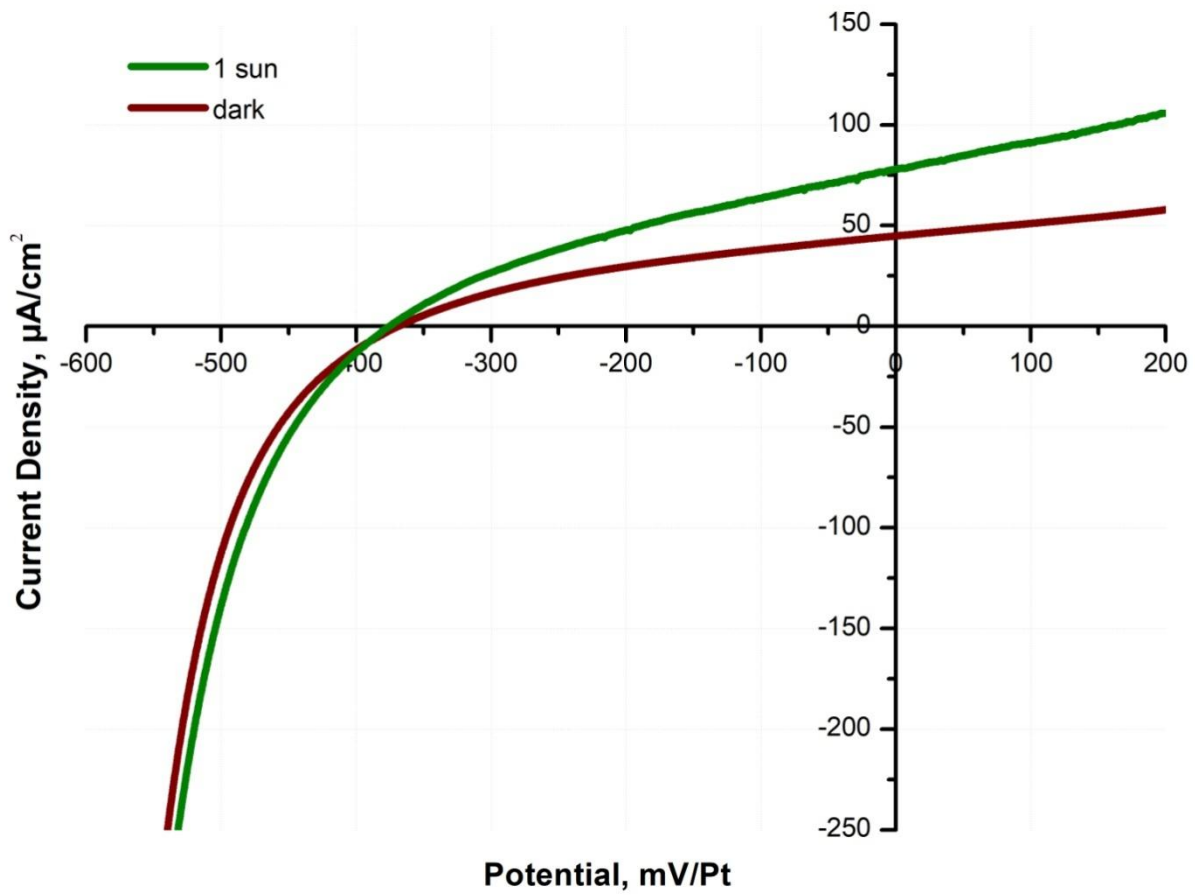
**Πίνακας 6.6.1.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	5.23	7.60
Cd	38.77	32.80
Se	38.91	46.86
Te	17.09	12.74
Ti	11.16	17.35
C	2.42	14.99

**Πίνακας 6.6.1.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.19
1-x	0.81
y	0.79
1-y	0.21

- Διάγραμμα PEC



Διάγραμμα 6.6.1.3: Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

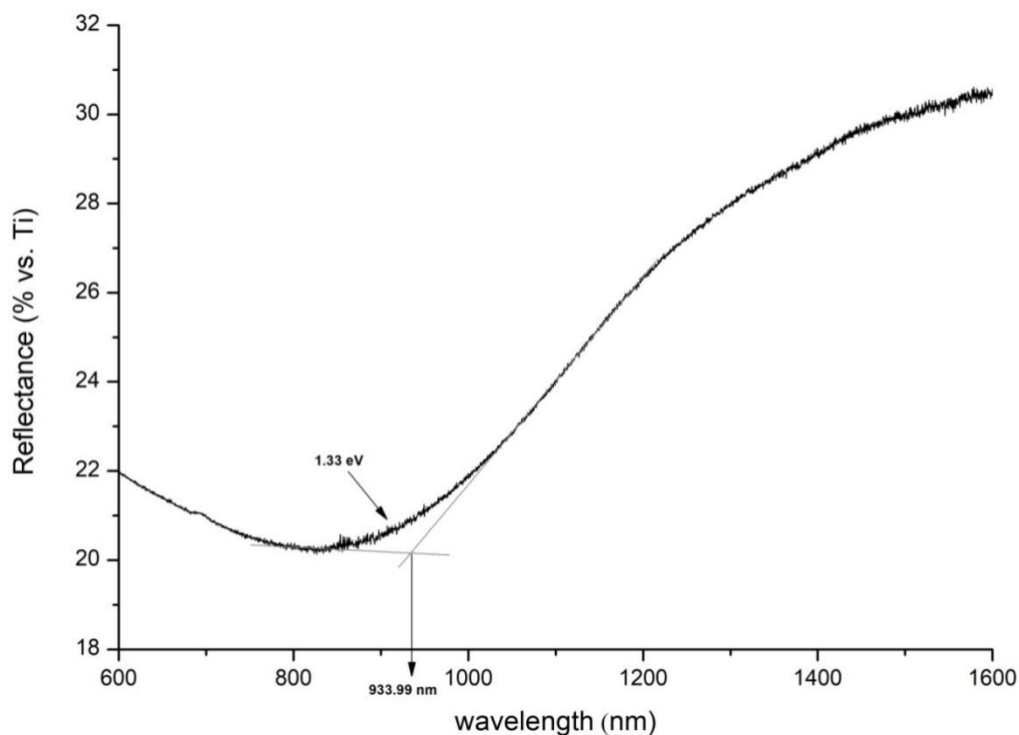
Πίνακας 6.6.1.4: Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-375.37	78.02	0.01	0.33

**6.6.2 Δείγμα 2°:  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.05V [ $C_2Na_2O_4$ ]=2mM**

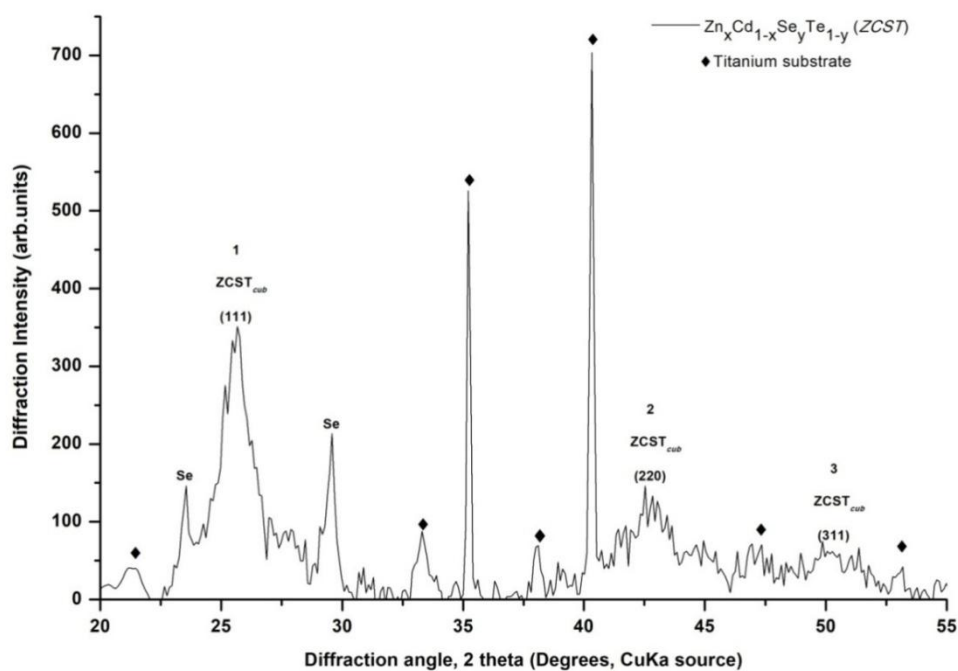
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.05V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

• **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.6.2.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

• **Διάγραμμα XRD**

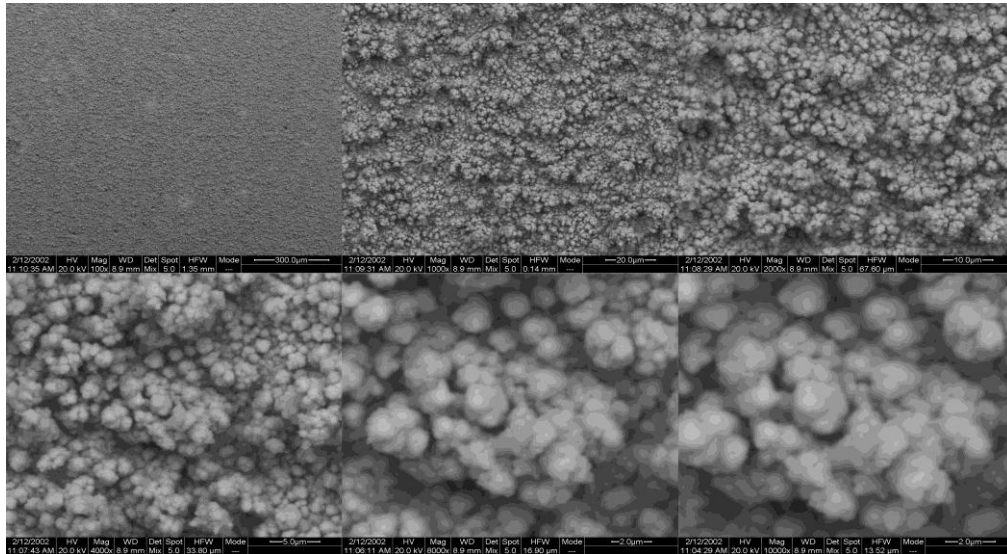


**Διάγραμμα 6.6.2.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.6.2.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.587
2	42.766
3	50.066

- **Μικρογραφίες από το SEM**

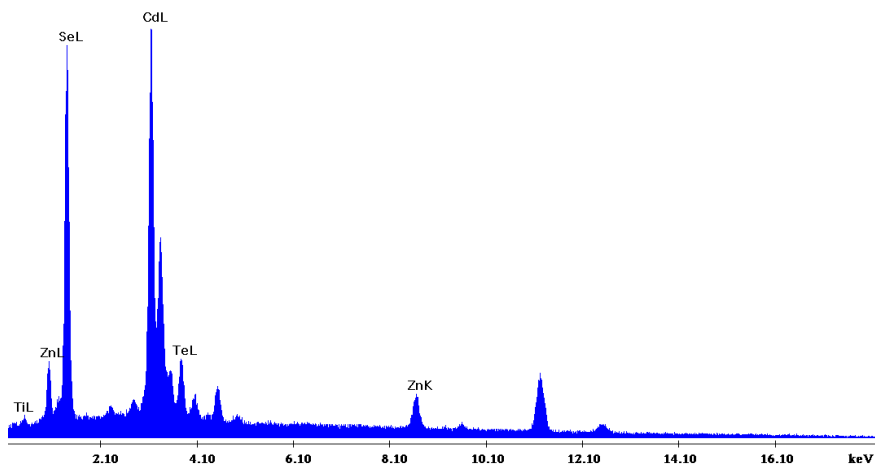


**Εικόνα 6.6.2.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**

C:\EDSIUSRKollia\_new\Kollia\_edax\Nefeli\_16072019\_edax\636\_x100\_center.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.6.2.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

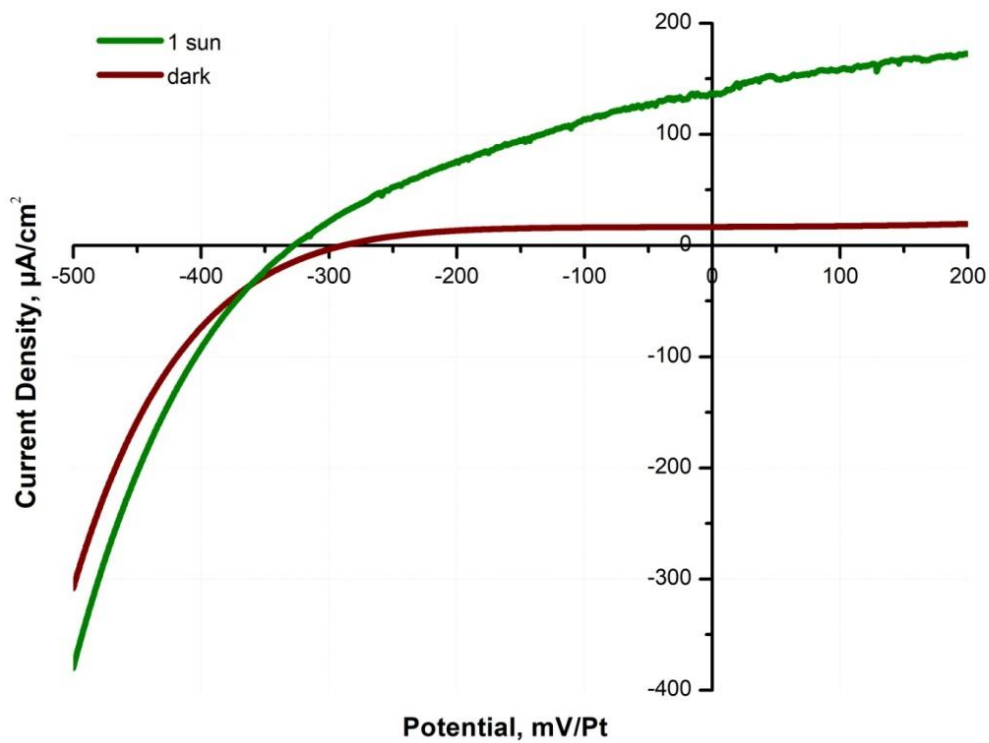
**Πίνακας 6.6.2.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	9.58	13.58
Cd	44.41	36.62
Se	36.59	42.96
Te	9.42	6.85
Ti	11.97	20.83

**Πίνακας 6.6.2.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.27
1-x	0.73
y	0.86
1-y	0.14

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.6.2.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

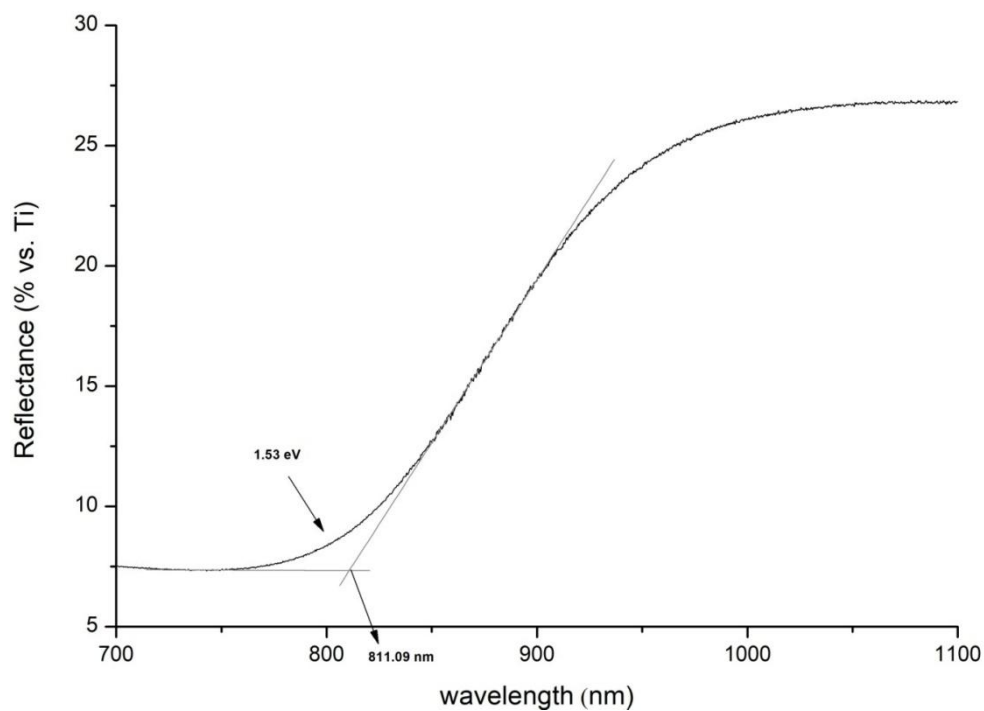
**Πίνακας 6.6.2.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-327.76	136.65	0.02	0.34

### 6.6.3 Δείγμα 3<sup>ο</sup>: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.10V [ $C_2Na_2O_4$ ]=2mM

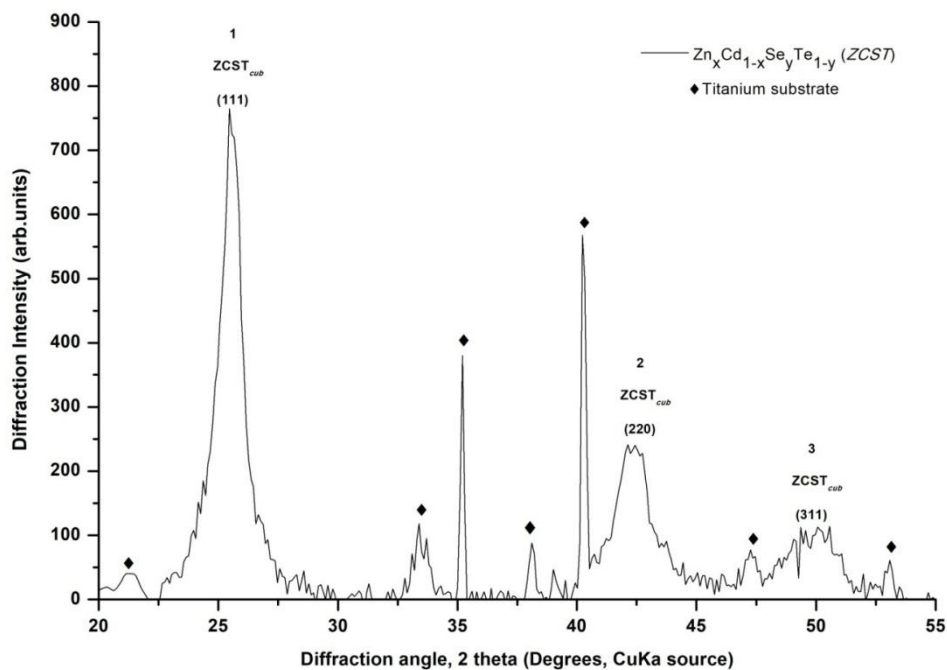
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.10V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.6.3.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**



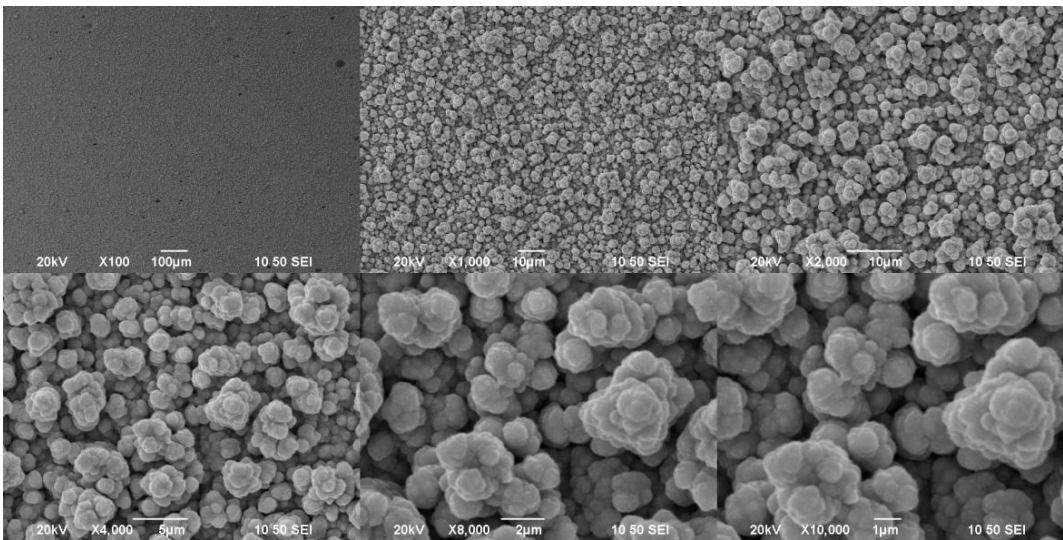
**Διάγραμμα 6.6.3.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.



**Πίνακας 6.6.3.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

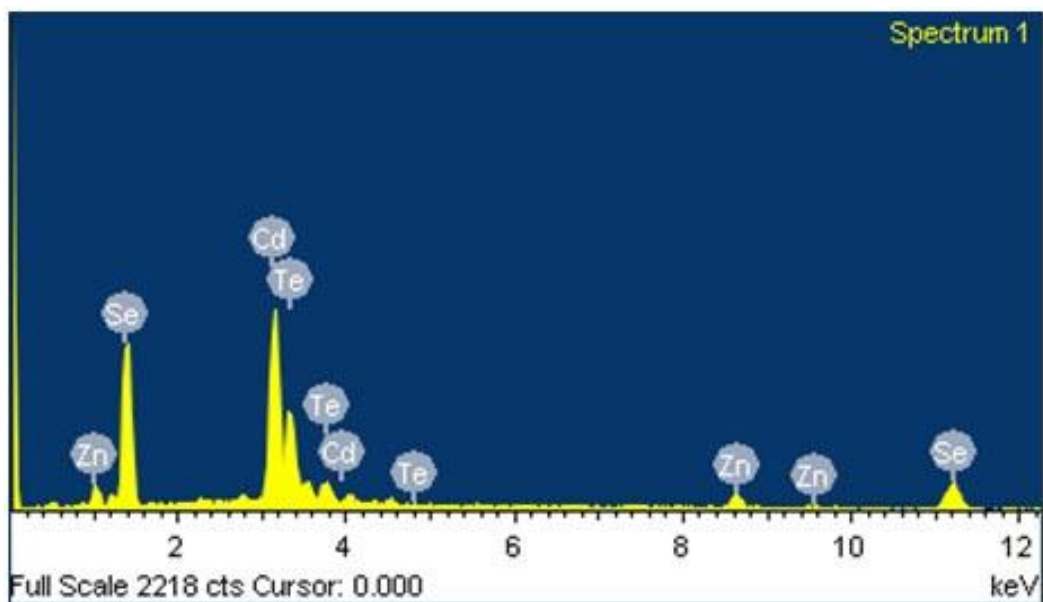
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.581
2	42.288
3	50.094

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.6.3.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.6.3.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

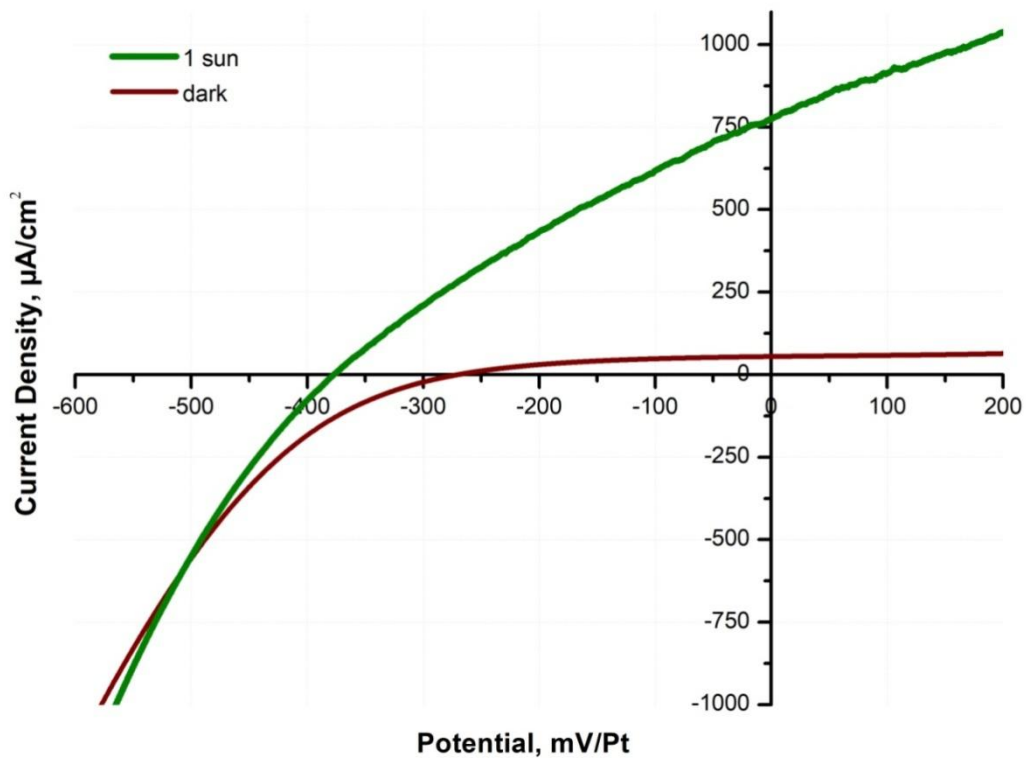
**Πίνακας 6.6.3.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	8.56	12.37
Cd	51.52	43.29
Se	32.41	38.78
Te	7.51	5.56

**Πίνακας 6.6.3.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.22
1-x	0.78
y	0.87
1-y	0.13

- **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.6.3.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

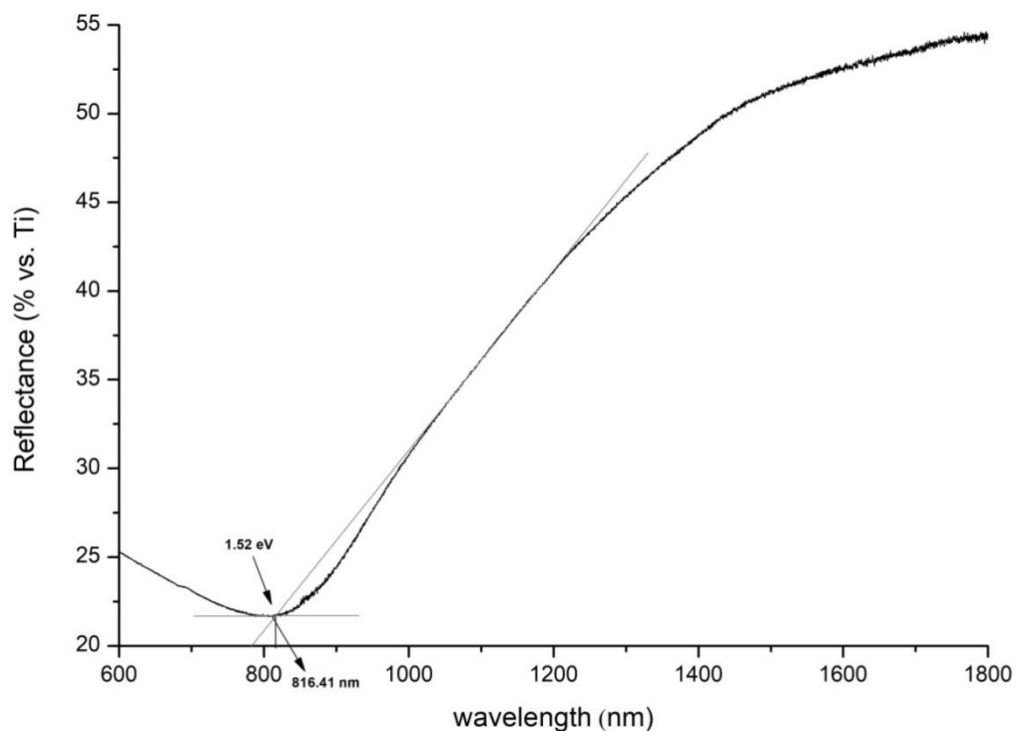
**Πίνακας 6.6.3.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-377.20	775.09	0.09	0.30

#### 6.6.4 Δείγμα 4°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.15V [ $C_2Na_2O_4$ ]=2mM

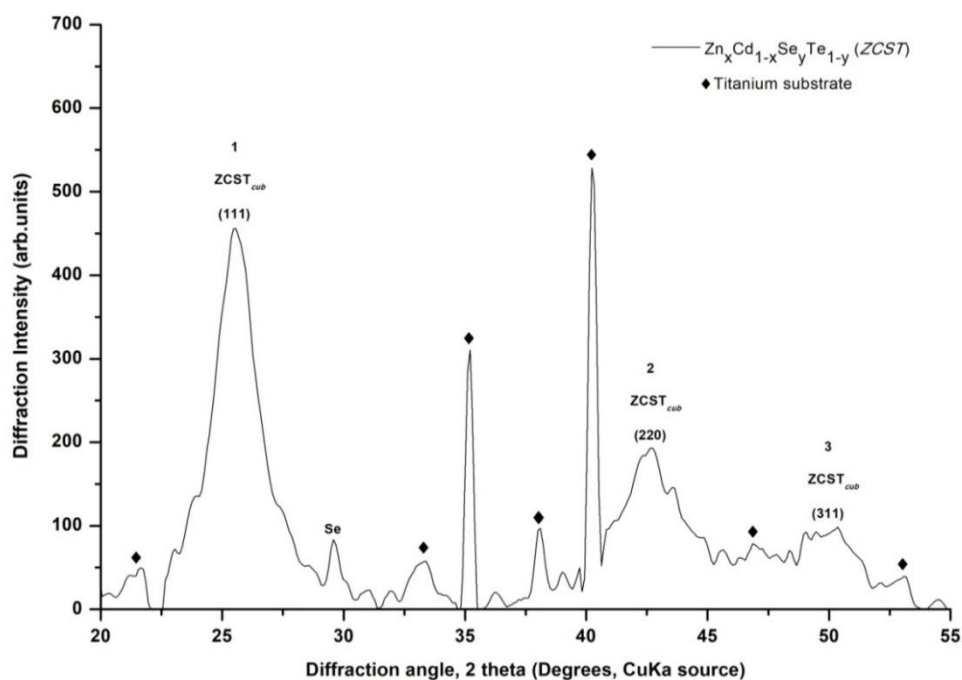
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.15V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.6.4.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

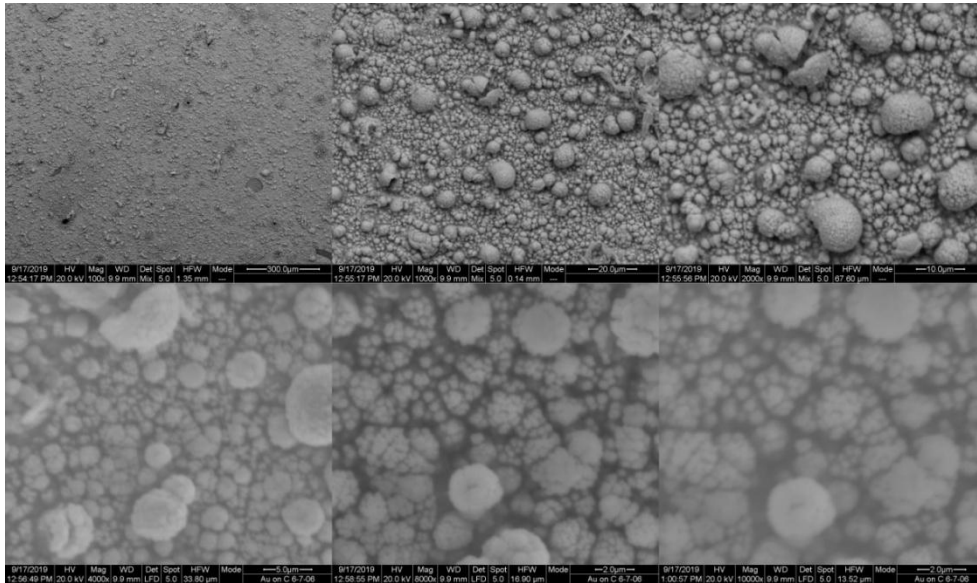


**Διάγραμμα 6.6.4.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.6.4.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

Αριθμός Κορυφής	$2\theta$
1	25.557
2	42.548
3	49.96

- **Μικρογραφίες από το SEM**

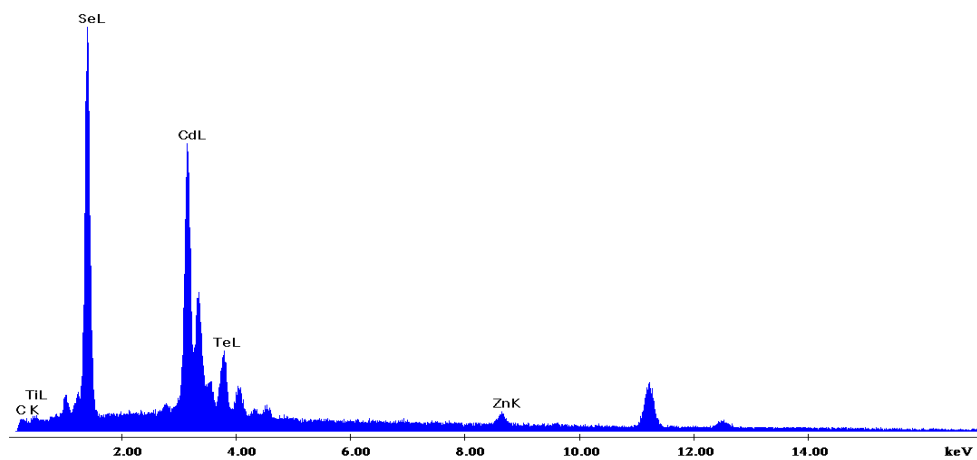


**Εικόνα 6.6.4.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**

C:\EDS\USR\Kollia\_new\Kollia\_edax\nefell\_20092019\_edax\638\_c.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικόνα 6.6.4.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

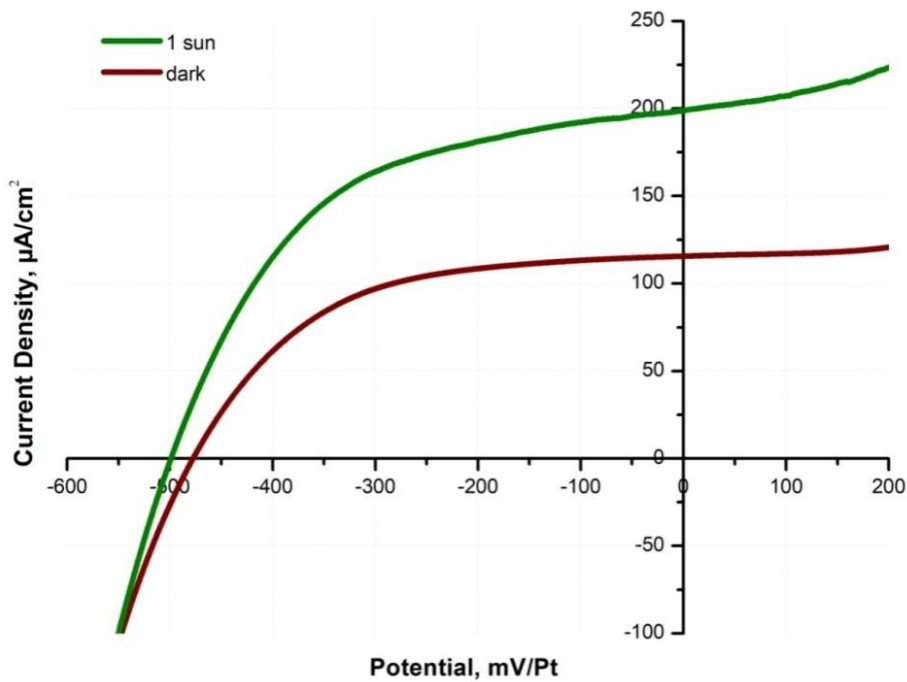
**Πίνακας 6.6.4.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	4.24	6.07
Cd	38.81	32.31
Se	43.96	52.10
Te	12.99	9.53
Ti	11.69	18.35
C	1.96	12.26

**Πίνακας 6.6.4.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.16
1-x	0.84
y	0.85
1-y	0.15

- **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.6.4.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος 687 υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

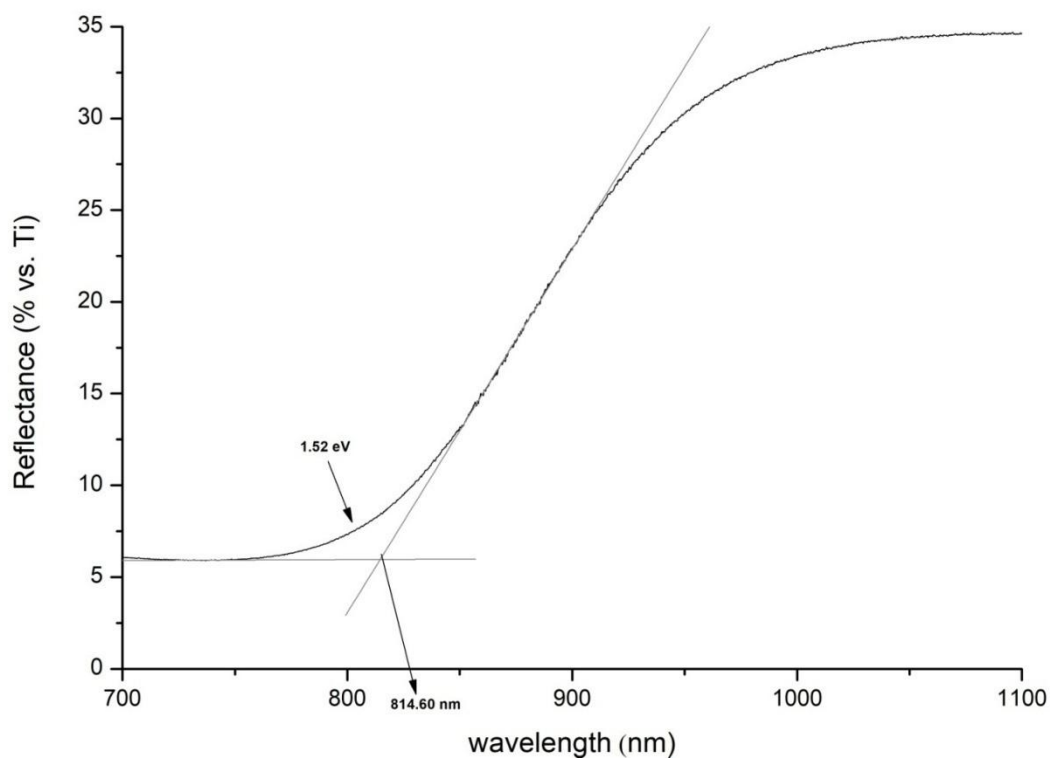
**Πίνακας 6.6.4.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (μA cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	$FF$
-498.96	198.90	0.05	0.52

### 6.6.5 Δείγμα 5°: $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.2V [ $C_2Na_2O_4$ ]=2mM

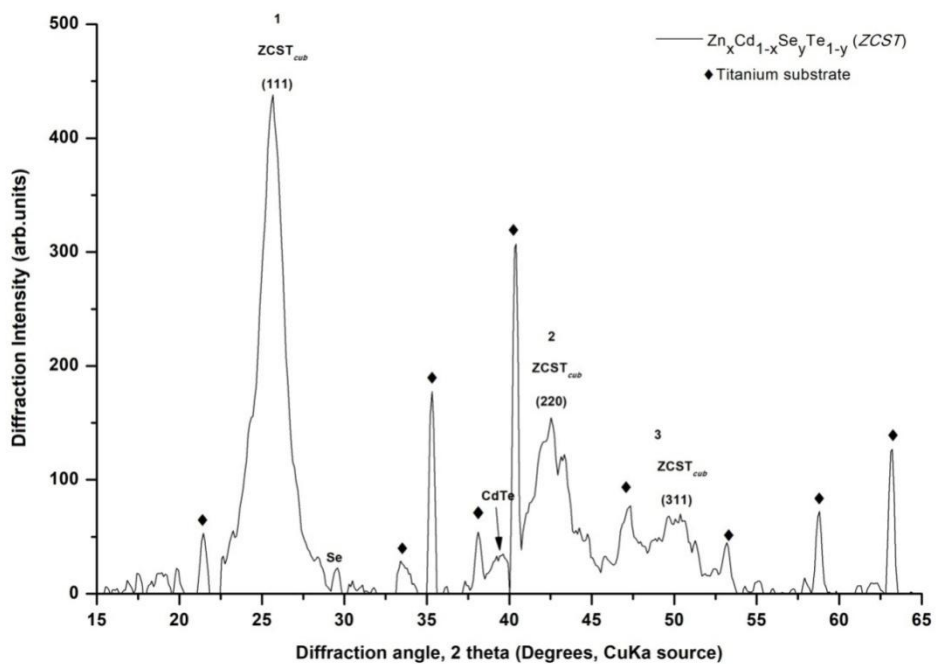
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.20V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.6.5.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**



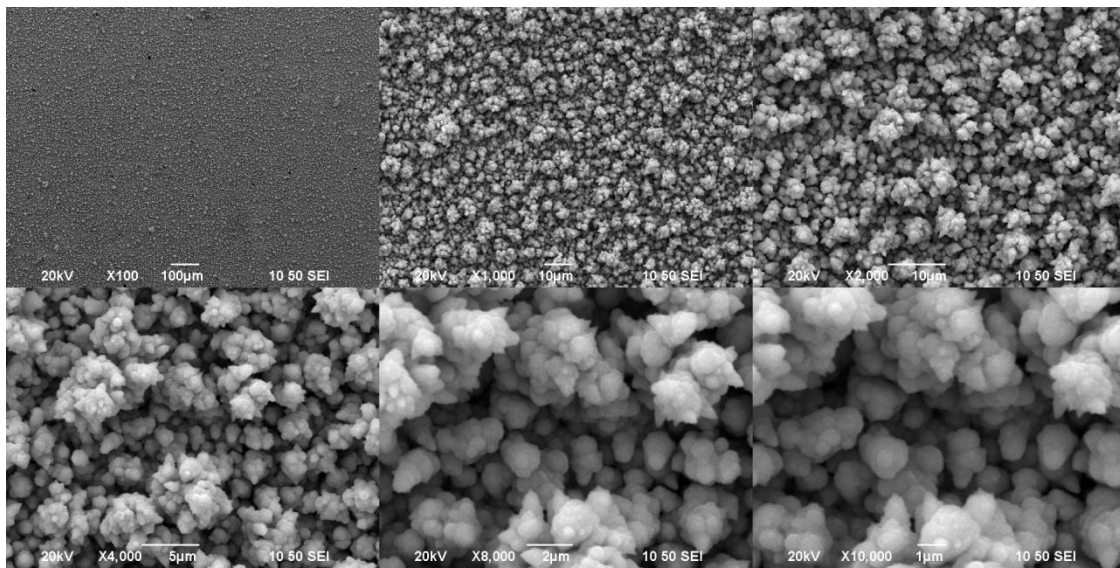
**Διάγραμμα 6.6.5.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.



**Πίνακας 6.6.5.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

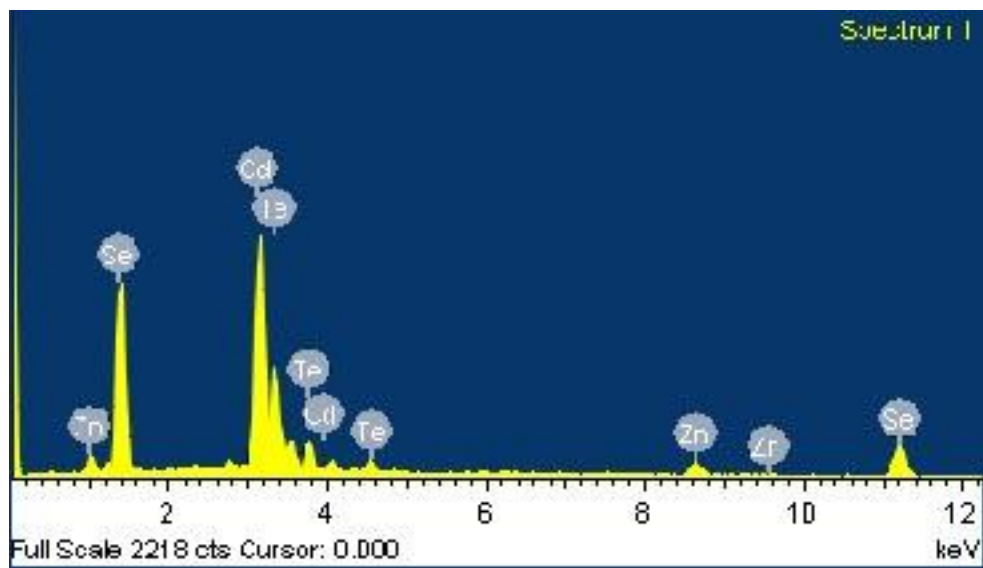
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.643
2	42.511
3	50.388

• **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.6.5.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.

• **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.6.5.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

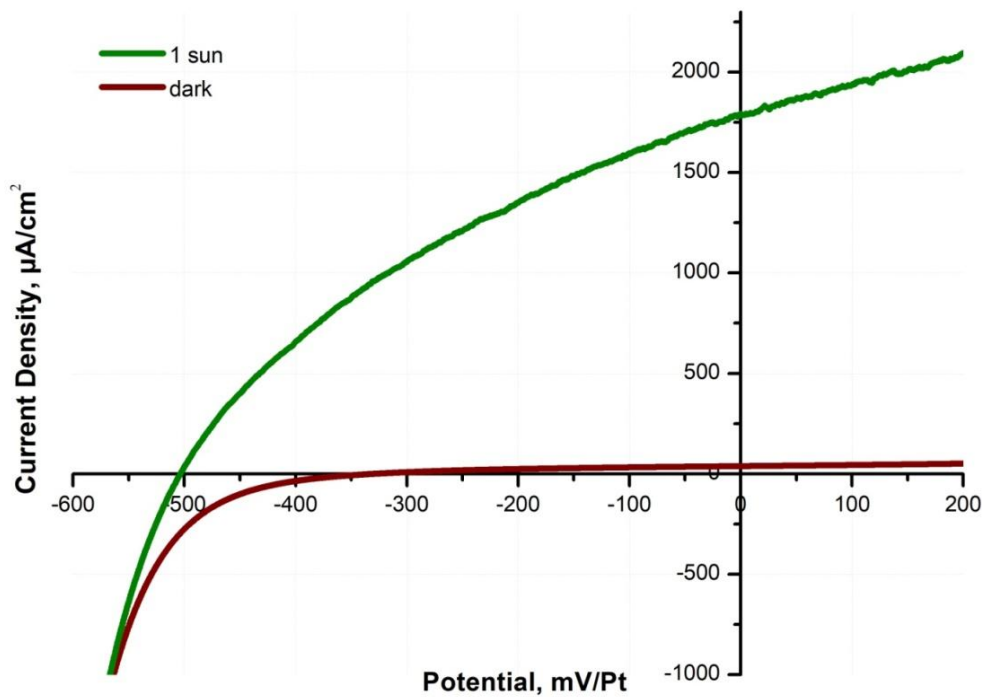
**Πίνακας 6.6.5.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	7.80	11.39
Cd	51.26	43.53
Se	31.38	37.93
Te	9.56	7.15

**Πίνακας 6.6.5.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.21
1-x	0.79
y	0.84
1-y	0.16

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.6.5.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

**Πίνακας 6.5.6.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

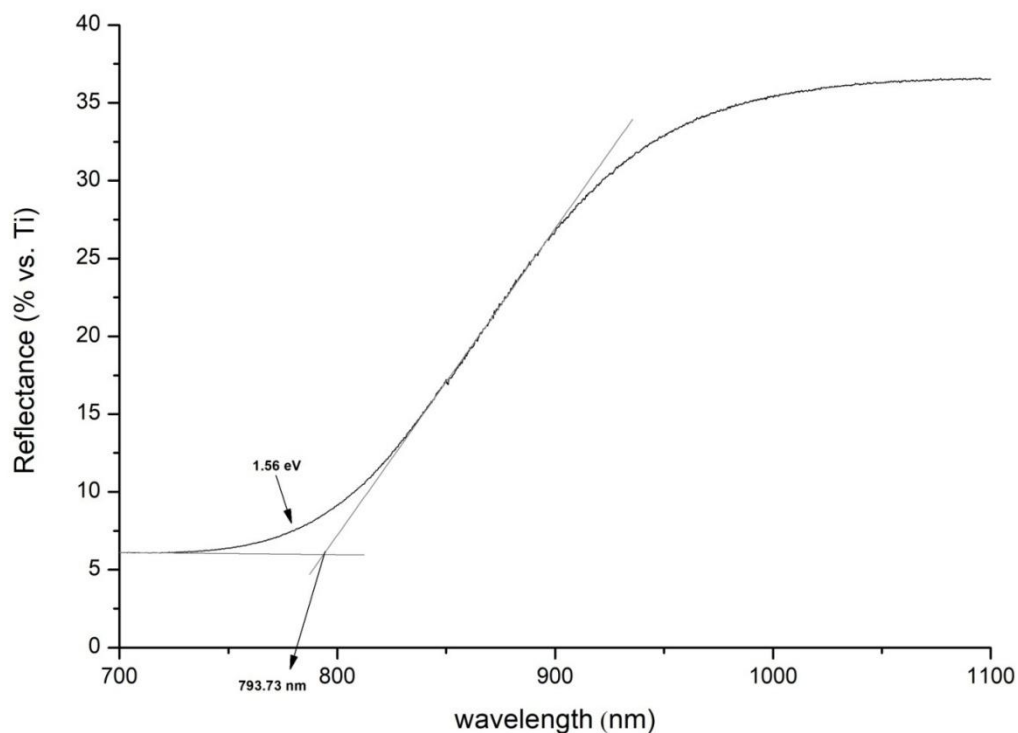
$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-503.54	1792.44	0.32	0.35



### 6.6.6 Δείγμα 6° : $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.25V [ $C_2Na_2O_4$ ]=2mM

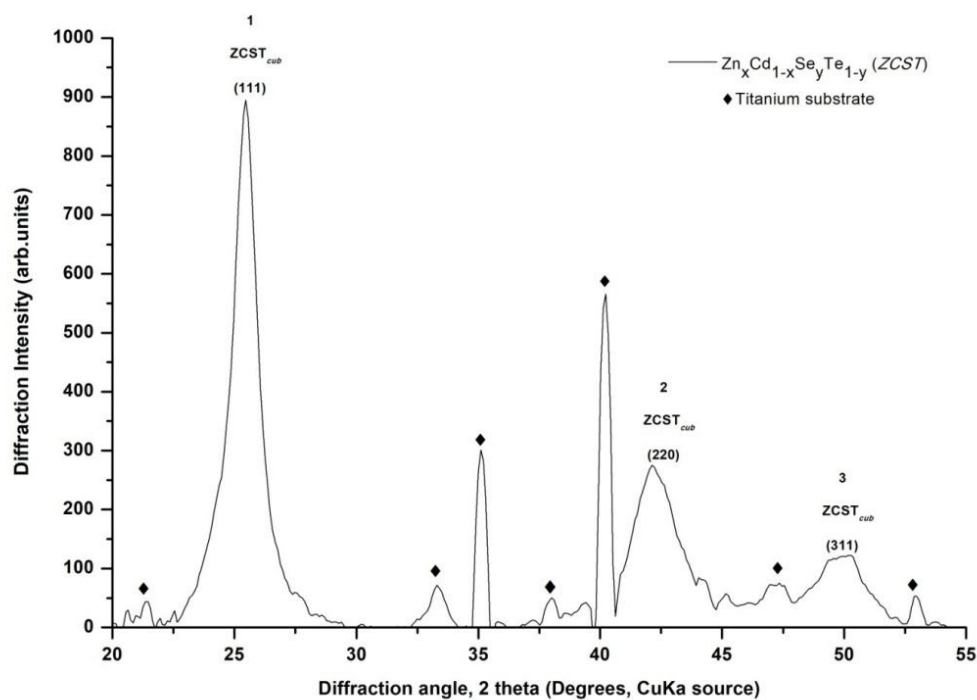
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.25V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

- **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.6.6.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

- **Διάγραμμα XRD**

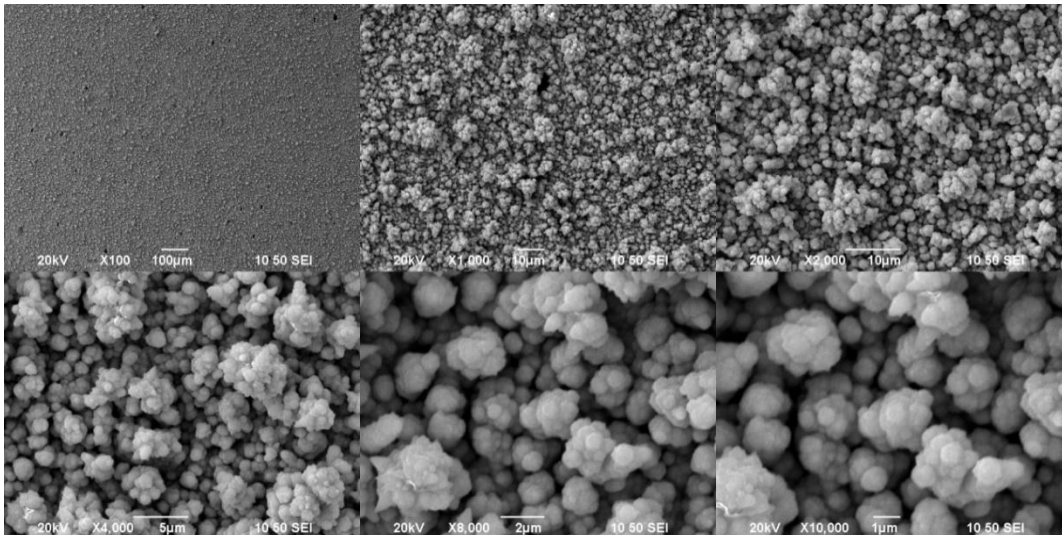


**Διάγραμμα 6.6.6.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.6.6.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

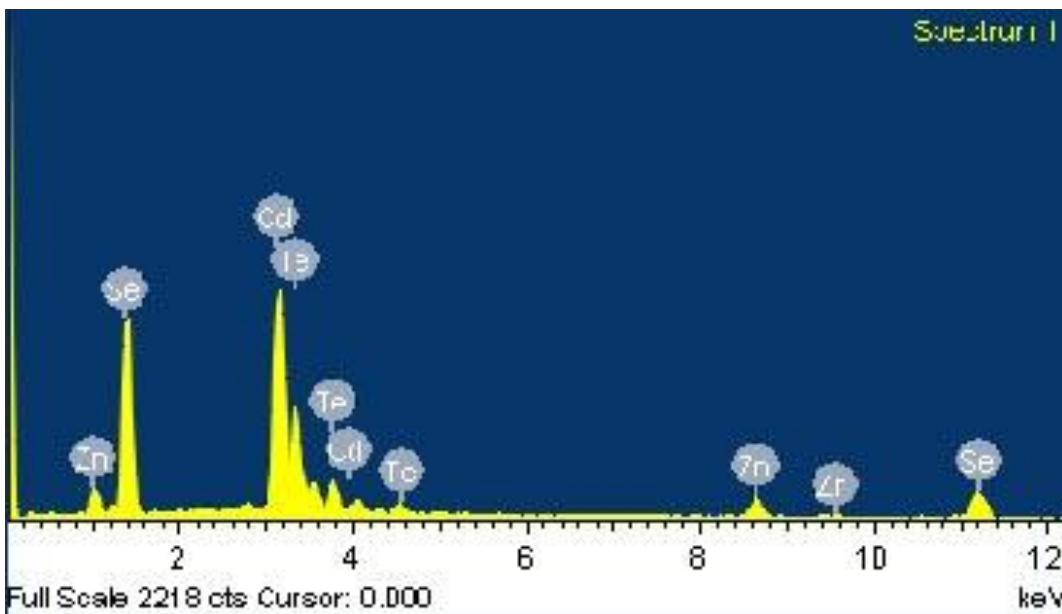
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.450
2	42.215
3	49.888

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.6.6.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από  $\times 100$  έως  $\times 10.000$ .

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.6.6.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

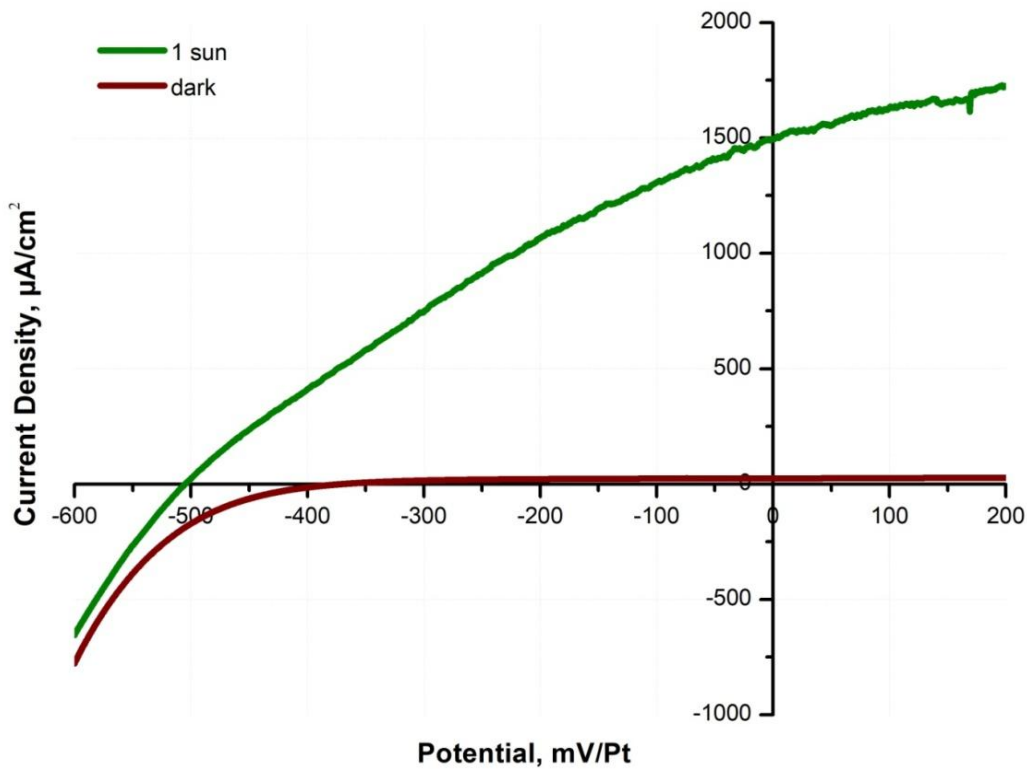
**Πίνακας 6.6.6.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	10.01	14.41
Cd	48.66	40.75
Se	31.60	37.66
Te	9.73	7.18

**Πίνακας 6.6.6.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> Se <sub>y</sub> Te <sub>1-y</sub>	Σύσταση (%)
x	0.26
1-x	0.74
y	0.84
1-y	0.16

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.6.6.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

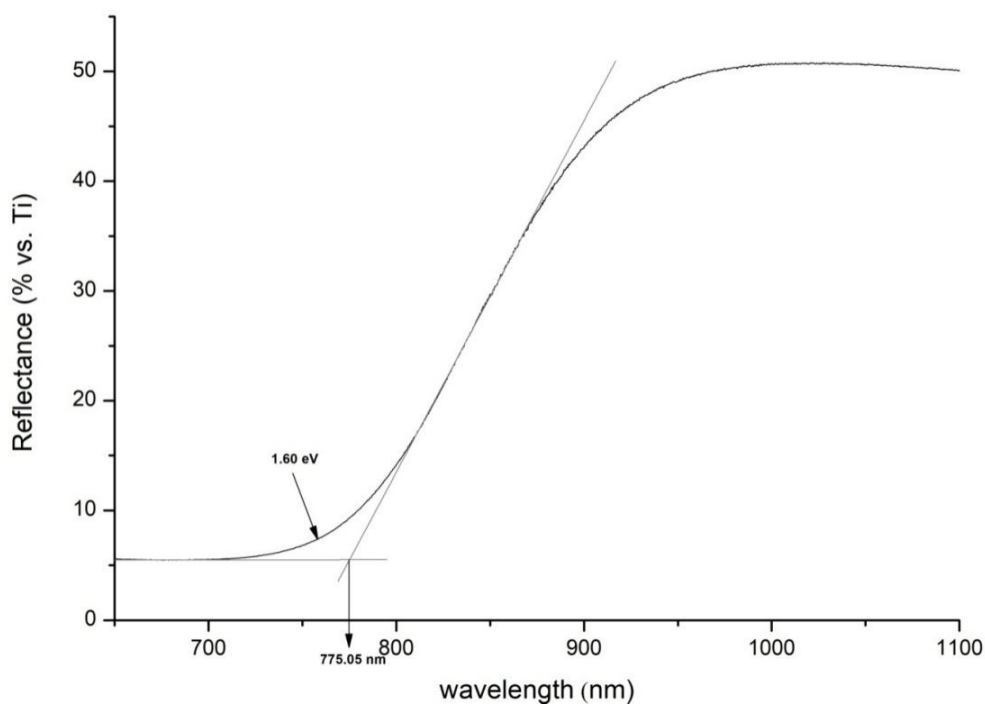
**Πίνακας 6.6.6.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (μA cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	$FF$
-504.91	1495.09	0.23	0.31

**6.6.7 Δείγμα 7°:  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  [ $TeO_2$ ]=0.4mM -1.3V [ $C_2Na_2O_4$ ]=2mM**

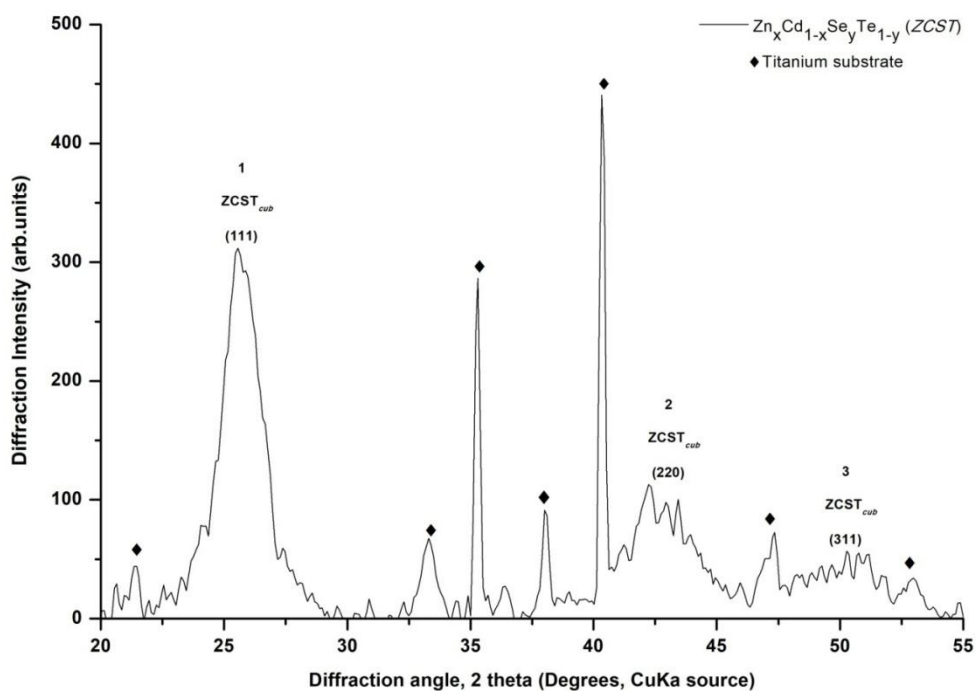
Το δείγμα παρασκευάστηκε σε τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1.3V. Ο χρόνος απόθεσης είναι 2 ώρες.

• **Φάσμα ανάκλασης – Προσδιορισμός ενεργειακού διακένου**



**Διάγραμμα 6.6.7.1:** Φάσμα ανάκλασης του δείγματος.

• **Διάγραμμα XRD**

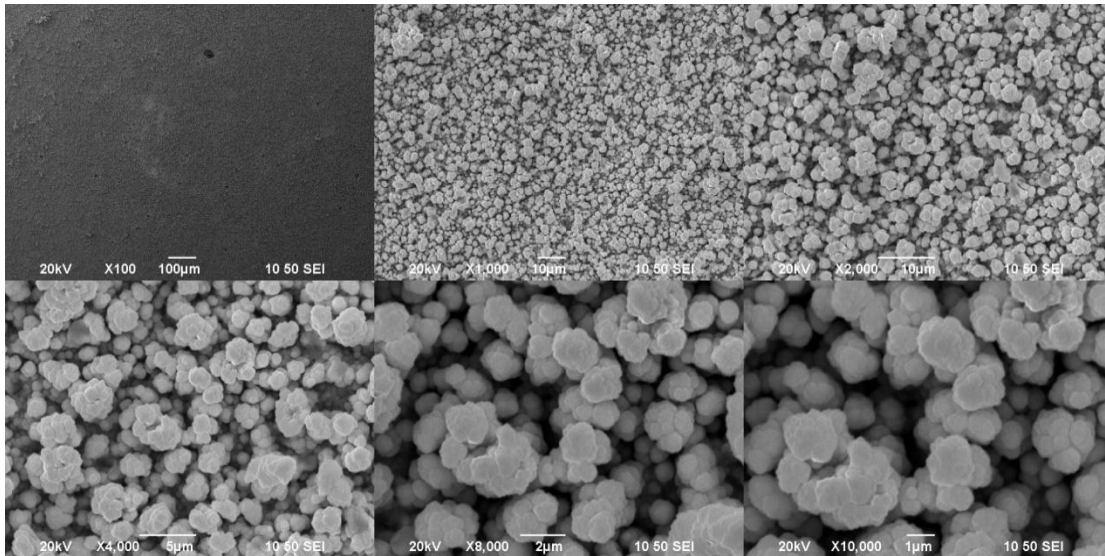


**Διάγραμμα 6.6.7.2:** Διάγραμμα XRD του δείγματος.

**Πίνακας 6.6.7.1:** Γωνίες 2 theta του δείγματος.

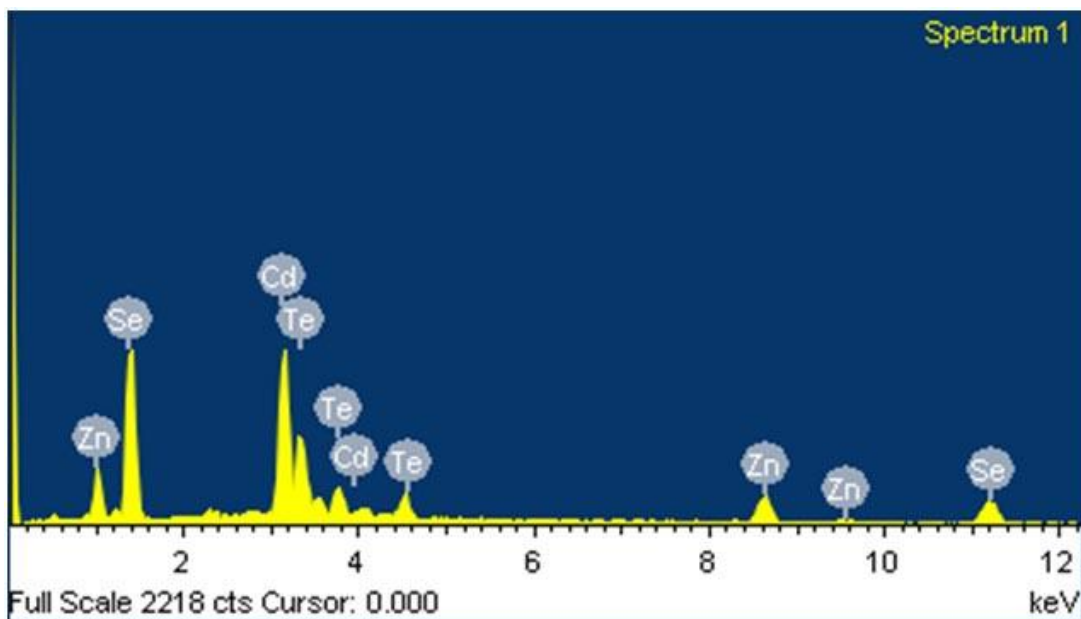
Αριθμός Κορυφής	2θ
1	25.666
2	42.227
3	50.936

- **Μικρογραφίες από το SEM**



**Εικόνα 6.6.7.1:** Μικρογραφίες SEM του δείγματος σε μεγεθύνσεις από ×100 έως ×10.000.

- **Στοιχειακή Ανάλυση EDAX**



**Εικόνα 6.6.7.2:** Στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

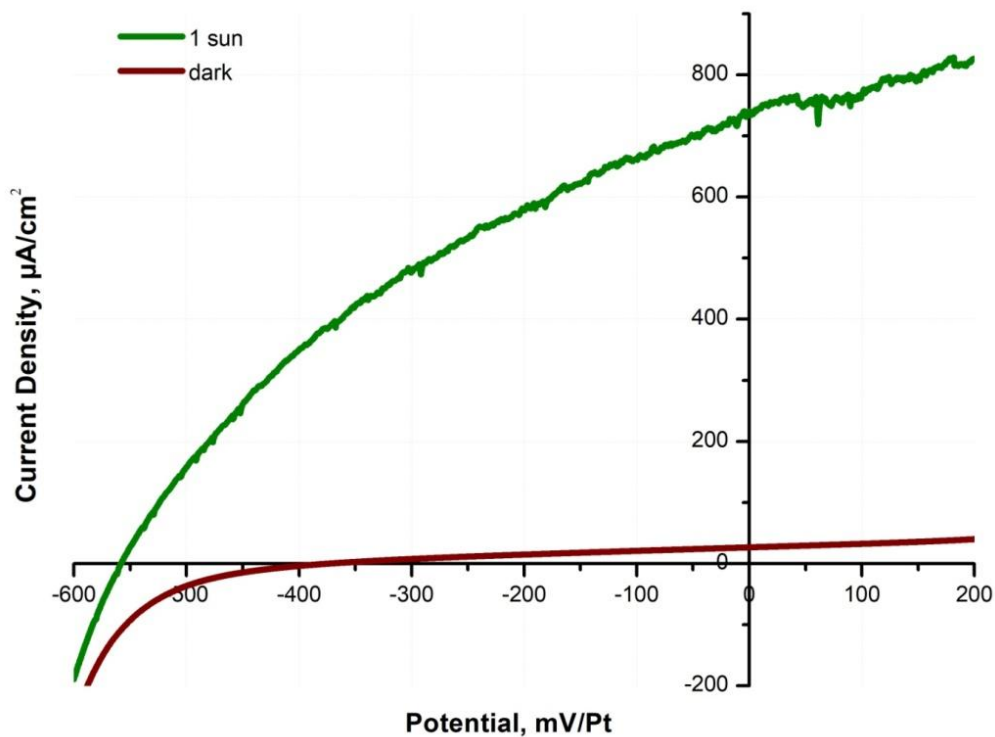
**Πίνακας 6.6.7.2:** Περιεκτικότητα δείγματος και αναλογία (%).

Στοιχείο	Wt %	At %
Zn	15.70	21.79
Cd	42.28	34.13
Se	32.42	37.25
Te	9.60	6.82

**Πίνακας 6.6.7.3:** Προσδιορισμός γραμμομοριακού κλάσματος του δείγματος.

$Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	Σύσταση (%)
x	0.39
1-x	0.61
y	0.85
1-y	0.15

• **Διάγραμμα PEC**



**Διάγραμμα 6.6.7.3:** Καμπύλες πόλωσης του δείγματος υπό συνθήκες φωτισμού 1000W/m<sup>2</sup> και σκότους.

**Πίνακας 6.6.7.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων πόλωσης.

$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-558.47	738.63	0.15	0.36

Στον Πίνακα 6.6.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης  $t$  και το φορτίο  $Q$ , τα επιμέρους γραμμομοριακά κλάσματα του ημιαγωγού, το πάχος υμενίου  $h$  καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  (από λουτρό σύστασης: 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$  και, 0.4mM  $TeO_2$ ) παρουσία οξαλικού άλατος, σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

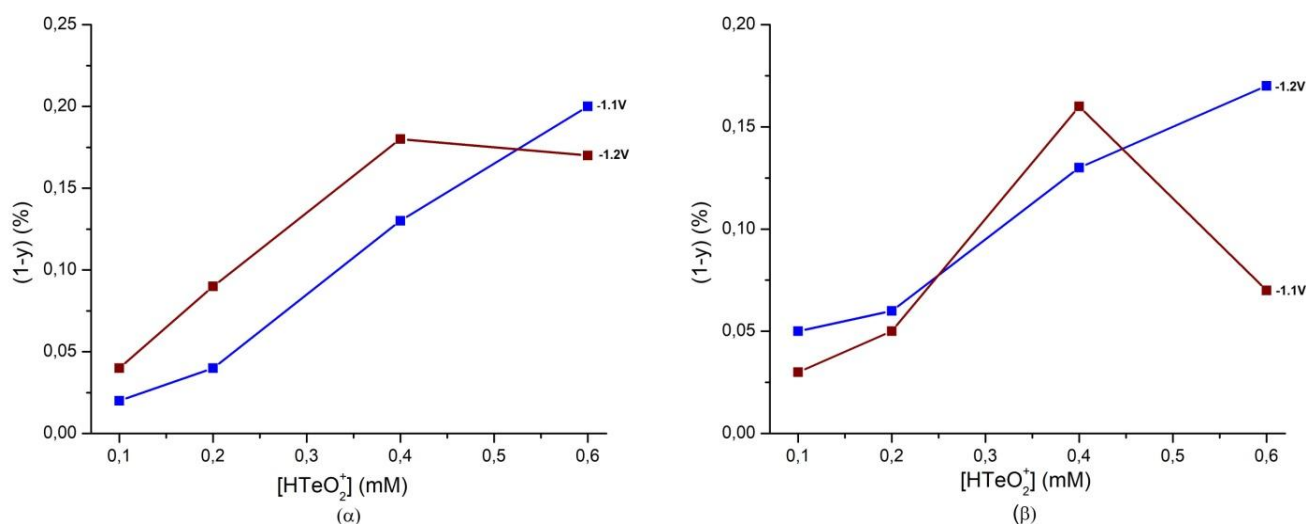
**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.6.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , συγκέντρωσης τελλουρίου 0.4mM παρουσία οξαλικού άλατος σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

$V$ (V)	$t$ (s)	$E_g$ (eV)	$Q$ (C)	x	1-x	y	1-y	$h$ ( $\mu m$ )	$2\theta$ (111)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)	$FF$
-1.000	120	1.11	5.04	0.19	0.81	0.79	0.21	2.63	25.732	-375.37	78.02	0.01	0.33
-1.050	120	1.33	5.61	0.27	0.73	0.86	0.14	2.84	25.587	-327.76	136.65	0.02	0.34
-1.100	120	1.53	5.39	0.20	0.80	0.79	0.21	2.80	25.581	-377.20	775.09	0.09	0.30
-1.150	120	1.52	5.65	0.16	0.84	0.85	0.15	2.92	25.557	-498.96	198.90	0.05	0.52
-1.200	120	1.52	5.21	0.21	0.79	0.84	0.16	2.68	25.643	-503.54	1792.44	0.32	0.35
-1.250	120	1.56	5.60	0.26	0.74	0.84	0.16	2.85	25.450	-504.91	1495.09	0.23	0.31
-1.300	120	1.60	5.54	0.39	0.61	0.85	0.15	2.74	25.660	-558.47	738.63	0.15	0.36



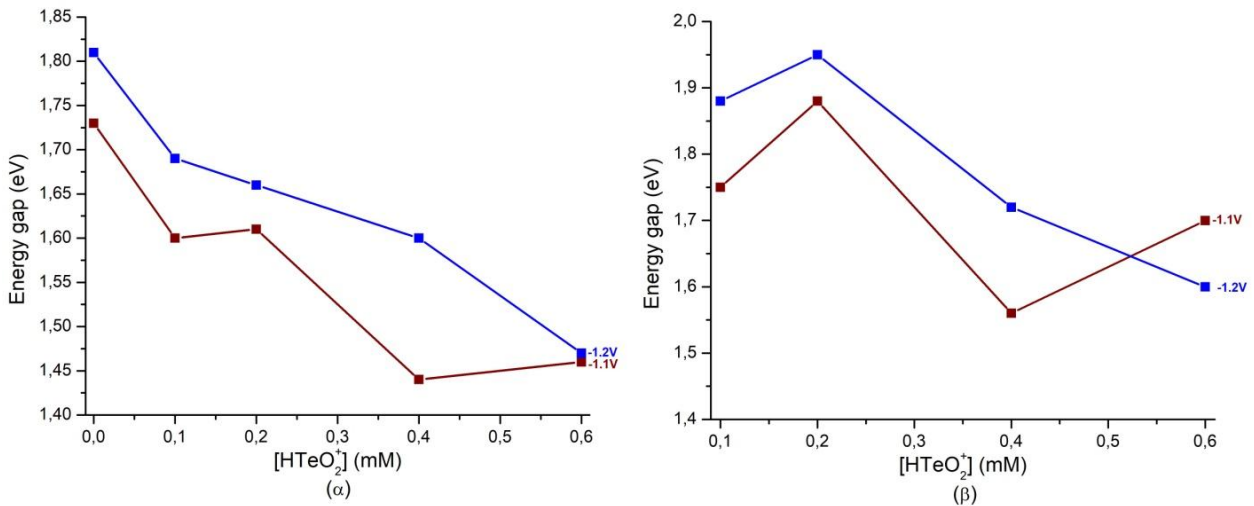
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο Διάγραμμα 7.1.1 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα γραμμομοριακού κλάσματος τελλουρίου (1-y) συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  στα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V απουσία και παρουσία κιτρικού οξέος. Στην περίπτωση (α) παρατηρείται πως το γραμμομοριακό κλάσμα του τελλουρίου του τετραμερούς συστήματος  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  απουσία αλάτων αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και για τις δύο τιμές δυναμικών. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της σύστασης του τελλουρίου στο λουτρό, οδηγεί στην παρασκευή αποθεμάτων με καλή ενσωμάτωση του τελλουρίου σε αυτές τις συνθήκες. Στην περίπτωση (β) τα αποθέματα που προκύπτουν από ηλεκτρολυτικά λουτρά παρουσίας κιτρικού οξέος δεν παρουσιάζουν συνεπή συμπεριφορά.



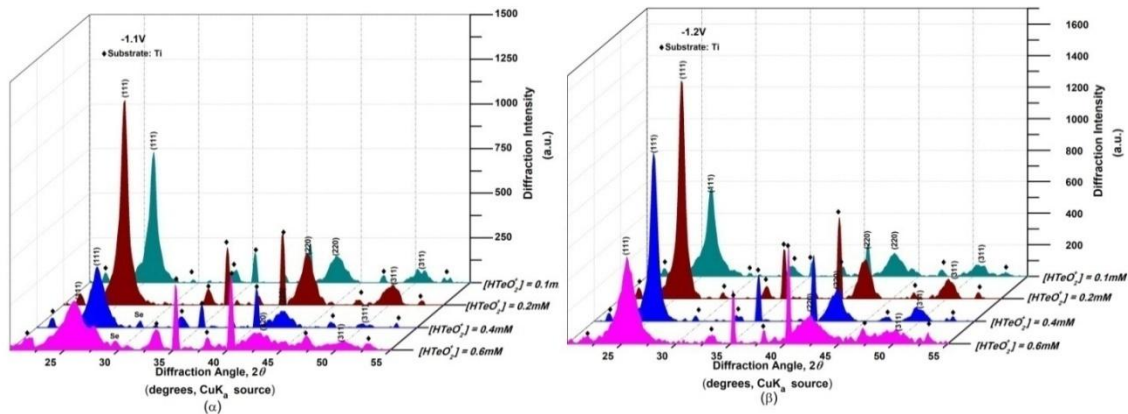
**Διάγραμμα 7.1.1:** Συγκριτικά διαγράμματα γραμμομοριακού κλάσματος τελλουρίου (1-y) συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , (α) απουσία και (β) παρουσία κιτρικού οξέων (0.25M  $Na_3Cit$ , 0,25M  $H_3Cit$ ) σε δυναμικά -1.1V και -1.2V, αντίστοιχα.





**Διάγραμμα 7.1.2:** Συγκριτικά διαγράμματα ενεργειακού χάσματος συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου για τα δυναμικά -1.1V και -1.2V τετραμερούς Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub> (α) απουσία και (β) παρουσία κιτρικού οξέος, αντίστοιχα.

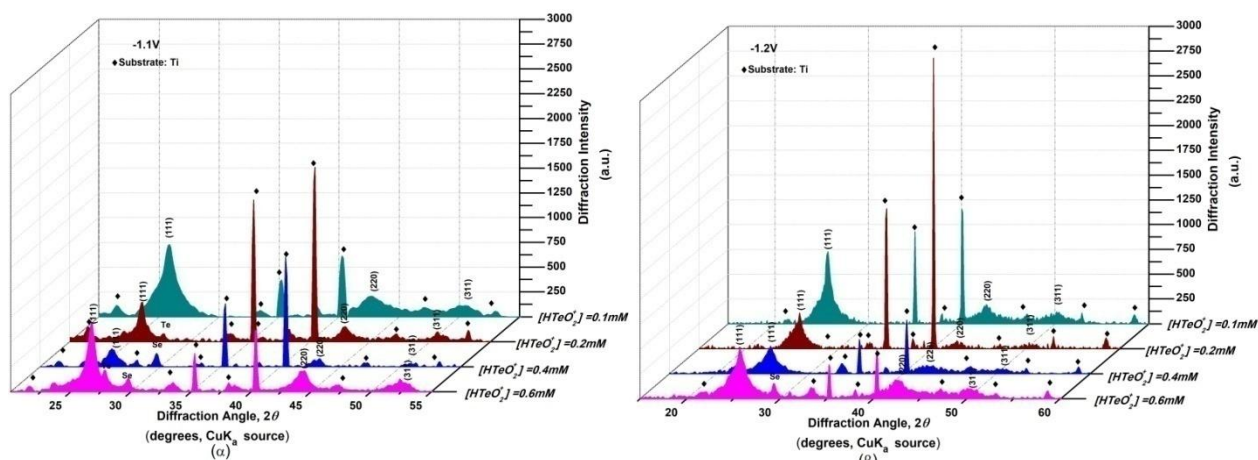
Στο Διάγραμμα 7.1.2 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα ενεργειακού χάσματος συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου για τα δυναμικά -1.1V και -1.2V τετραμερούς Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub> (α) απουσία και (β) παρουσία κιτρικού οξέος. Στην περίπτωση (α) παρατηρείται πως η τιμή του ενεργειακού χάσματος φθίνει με την αύξηση της συγκέντρωσης τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και κυμαίνεται από 1.44 έως 1.63eV για το δυναμικό -1.1V, ενώ για το δυναμικό -1.2V κυμαίνεται από 1.47 έως 1.69eV. Στην περίπτωση (β), τα αποθέματα που ελήφθησαν από ηλεκτροαπόθεση παρουσία κιτρικού οξέος, δεν παρουσιάζουν συνεπή συμπεριφορά όσον αφορά στη μεταβολή του ενεργειακού διακένου σε σχέση με τη συγκέντρωση του τελλουρίου στο λουτρό.



**Διάγραμμα 7.1.3:** Συγκριτικά διαγράμματα XRD του τετραμερούς Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub> απουσία αλάτων, όλων των συγκεντρώσεων τελλουρίου που μελετήθηκαν, στα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V, αντίστοιχα.

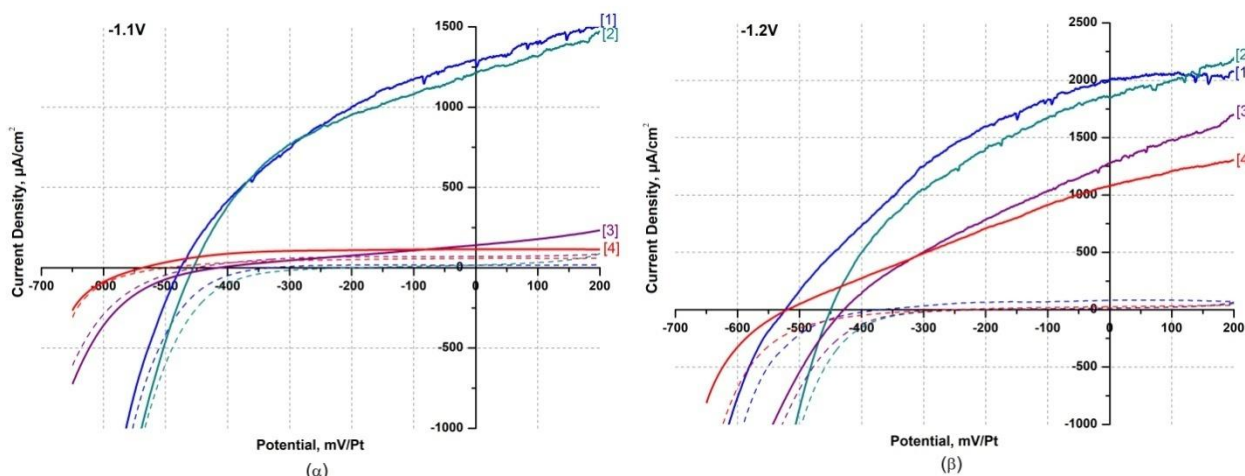
Στο Διάγραμμα 7.1.3 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα XRD του τετραμερούς Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub> όλων των συγκεντρώσεων τελλουρίου που μελετήθηκαν απουσία αλάτων, για τα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V. Στην περίπτωση (α) παρατηρείται η εμφάνιση στοιχειακού σεληνίου όταν η συγκέντρωση τελλουρίου στο λουτρό είναι 0.4 και 0.6mM, κάτι το οποίο δεν ισχύει για το δυναμικό -1.2V. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις, είναι εμφανής η μείωση της έντασης της κύριας

κορυφής (111) του τετραμερούς ημιαγωγού με την αύξηση της συγκέντρωσης τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



**Διάγραμμα 7.1.4:** Συγκριτικά διαγράμματα XRD του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  παρουσία κιτρικού οξέος, όλων των συγκεντρώσεων τελλουρίου που μελετήθηκαν, στα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V, αντίστοιχα.

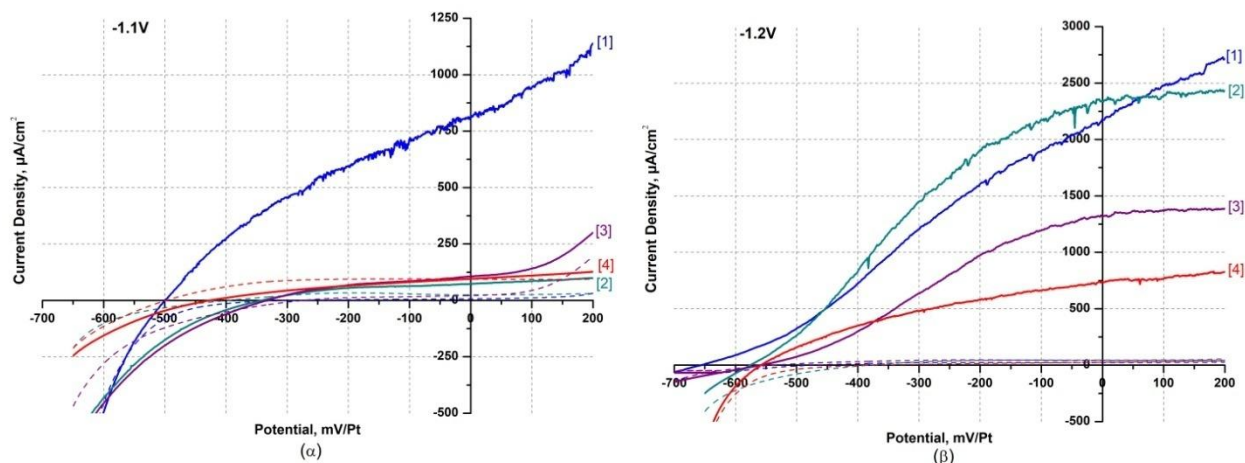
Στο Διάγραμμα 7.1.4 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα XRD του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  όλων των συγκεντρώσεων τελλουρίου που μελετήθηκαν παρουσία κιτρικού οξέος, για τα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V. Στην περίπτωση (α) παρατηρείται η εμφάνιση στοιχειακού σεληνίου όταν η συγκέντρωση τελλουρίου στο λουτρό είναι 0.4 και 0.6mM και στοιχειακού τελλουρίου στη συγκέντρωση 0.2mM. Όταν η ηλεκτροαπόθεση παρουσία κιτρικού οξέος λαμβάνει χώρα στο δυναμικό -1.2V, στη συγκέντρωση 0.6mM τελλουρίου εμφανίζεται στοιχειακό σελήνιο. Και στις δύο περιπτώσεις είναι εμφανείς οι κορυφές του τιτανίου, γεγονός που υποδηλώνει το γεγονός ότι πρόκειται για ημιαγωγία υμένα μικρού πάχους.



**Διάγραμμα 7.1.5:** Συγκριτικά διαγράμματα PEC του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  απουσία αλάτων στο δυναμικό -1.1V και -1.2V, αντίστοιχα για τα λουτρά 0.2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ : [1] 0.1mM  $TeO_2$ , [2] 0.2mM  $TeO_2$ , [3] 0.4mM  $TeO_2$ , [4] 0.6mM  $TeO_2$ .

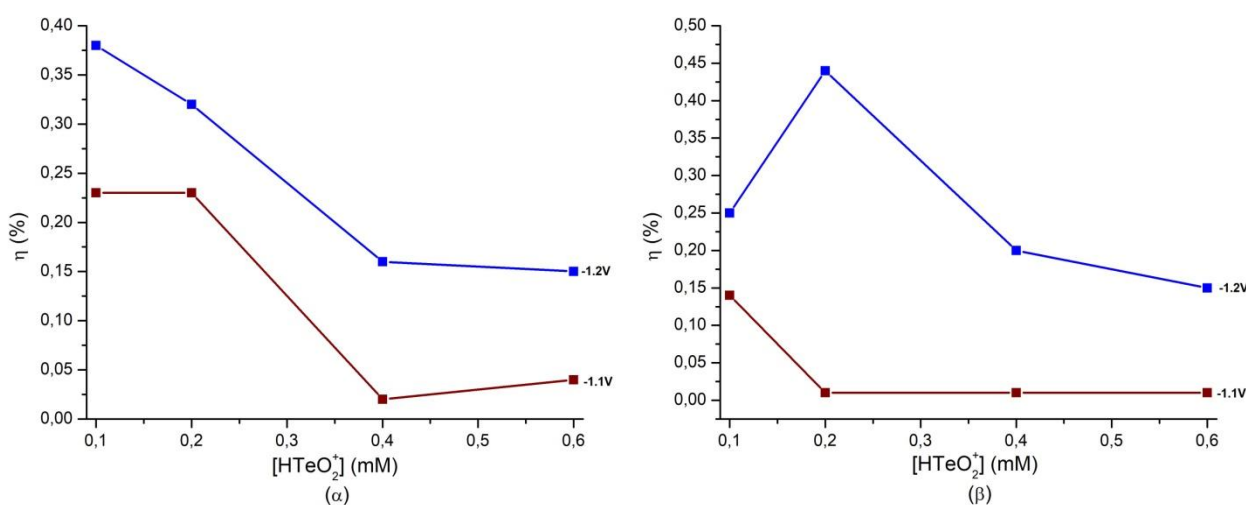
Στο Διάγραμμα 7.1.5 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα PEC του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  όλων των συγκεντρώσεων τελλουρίου που μελετήθηκαν παρουσία κιτρικού οξέος, για τα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V. Στο δυναμικό -1.2V παρατηρείται μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος

όλων των αποθεμάτων σε σχέση με το δυναμικό -1.1V σε όλες τις τις συγκεντρώσεις τελλουρίου που μελετήθηκαν. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί στη μείωση της πυκνότητας ρεύματος, ανεξαρτήτως δυναμικού.



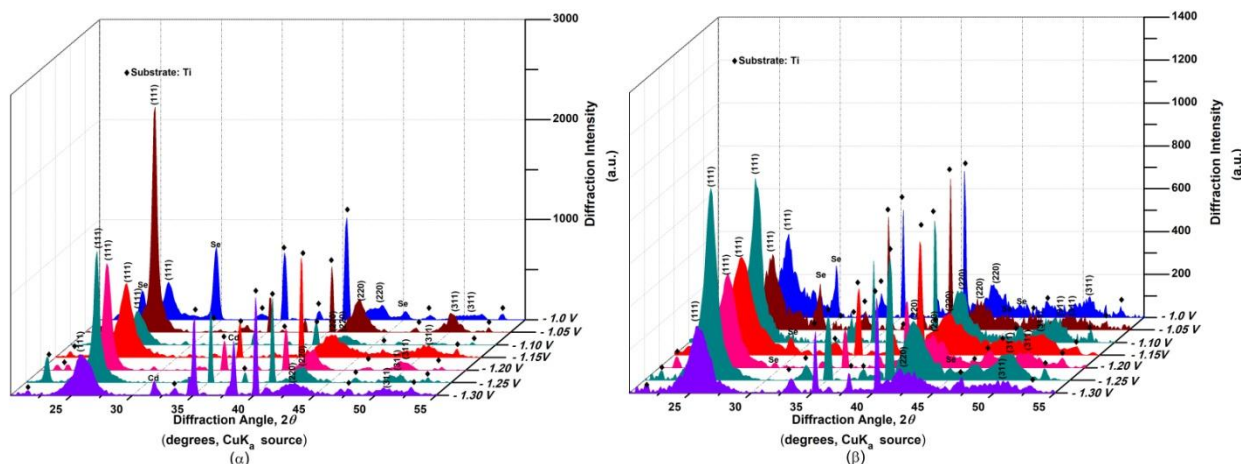
**Διάγραμμα 7.1.6:** Συγκριτικά διαγράμματα PEC του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  παρουσία κιτρικού οξέος στο δυναμικό -1.1V και -1.2V, αντίστοιχα για τα λουτρά 0.2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ : [1] 0.1mM  $TeO_2$  [2] 0.2mM  $TeO_2$ , [3] 0.4mM  $TeO_2$ , [4] 0.6mM  $TeO_2$ .

Στο Διάγραμμα 7.1.6 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα PEC του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  όλων των συγκεντρώσεων τελλουρίου που μελετήθηκαν παρουσία κιτρικού οξέος, για τα δυναμικά (α) -1.1V και (β) -1.2V, αντίστοιχα. Στο δυναμικό -1.2V παρουσιάζεται μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος όλων των αποθεμάτων σε σχέση με αυτήν που προκύπτει από το δυναμικό -1.1V σε όλες τις τις συγκεντρώσεις τελλουρίου που μελετήθηκαν. Επιπλέον, τόσο στο δυναμικό -1.1V όσο και στο δυναμικό -1.2V, η πυκνότητα ρεύματος του ημιαγωγικού αποθέματος μειώνεται με την αύξηση συγκέντρωσης τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



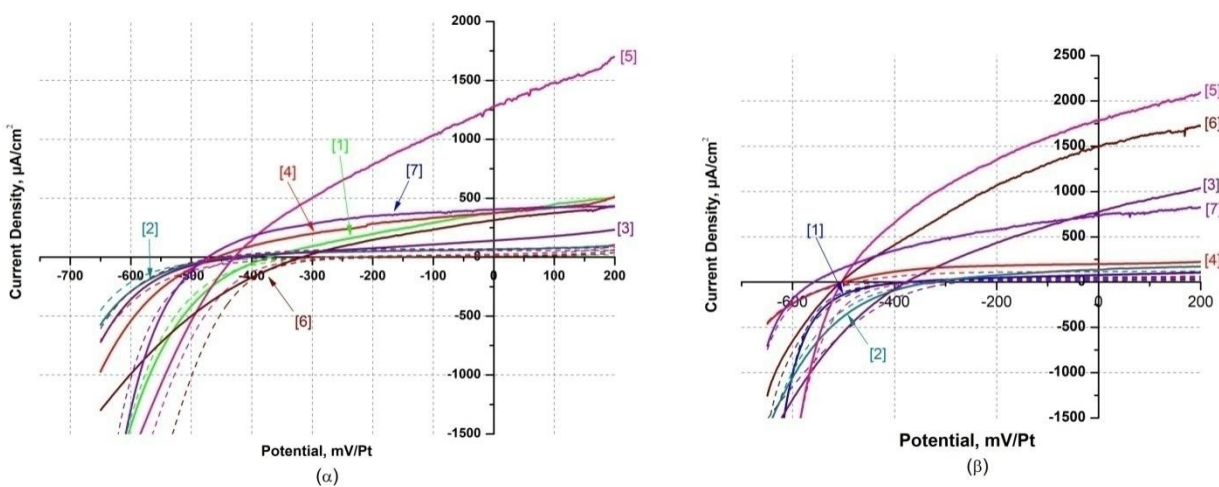
**Διάγραμμα 7.1.7:** Συγκριτικά διαγράμματα φωτοβολταϊκής απόδοσης ( $\eta$ ) συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , (α) απουσία και (β) παρουσία κιτρικού οξέος (0.25M  $Na_3Cit$ , 0.25M  $H_3Cit$ ) σε δυναμικά -1.1V και -1.2V, αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 7.1.7 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα φωτοβολταϊκής απόδοσης ( $\eta$ ) συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  στα δυναμικά -1.1V και -1.2 (α) απουσία και (β) παρουσία κιτρικού οξέος. Και στις δύο περιπτώσεις, τα αποθέματα εμφανίζουν μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή απόδοση στο δυναμικό -1.2V σε σχέση με αυτήν που προκύπτει από το δυναμικό -1.1V σε όλες τις συγκεντρώσεις τελλουρίου που μελετήθηκαν.



**Διάγραμμα 7.1.8:** Συγκριτικά διαγράμματα XRD του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4mM  $H_2TeO_3$  (α) απουσία και (β) παρουσία οξαλικού άλατος (0.2mM  $C_2Na_2O_4$ ) για δυναμικά από -1.0V έως 1.30V.

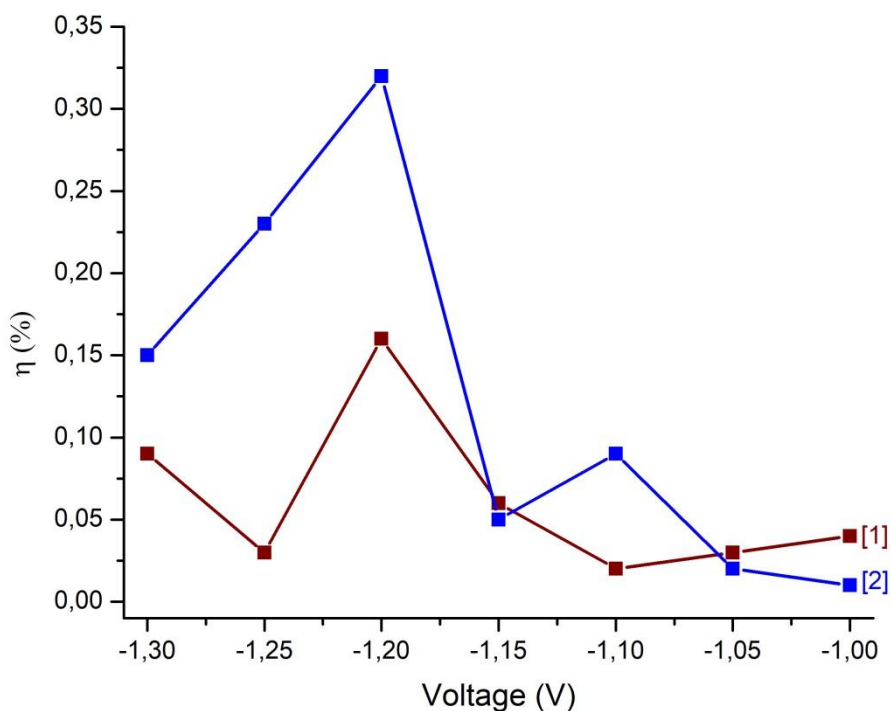
Στο Διάγραμμα 7.1.8 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα XRD του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4mM  $H_2TeO_3$ , (α) απουσία και (β) παρουσία οξαλικού άλατος, για δυναμικά από -1.0V έως -1.3V. Και στις δύο περιπτώσεις, δεν παρουσιάζεται συνεπής σχέση μεταξύ της μεταβολής της έντασης της κύριας κορυφής (111) σε σχέση με το δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτροαπόθεση.



**Διάγραμμα 7.1.9:** Συγκριτικά διαγράμματα PEC του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4mM  $H_2TeO_3$  (α) απουσία και (β) παρουσία οξαλικού άλατος (0.2mM  $C_2Na_2O_4$ ) για δυναμικά: [1] -1.0V, [2] -1.05V, [3] -1.1V, [4] -1.15V, [5] -1.2V, [6] -1.25V, [7] -1.3V.



Στο Διάγραμμα 7.1.9 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα PEC του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4mM  $H_2TeO_3$ , (α) απουσία και (β) παρουσία οξαλικού άλατος, για δυναμικά από -1.0V έως -1.3V. Και στις δύο περιπτώσεις η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται όσο αυξάνεται η τιμή της συγκέντρωσης τελλουρίου στο λουτρό. Επιπλέον, η βέλτιστη απόδοση απουσία και παρουσία οξαλικού άλατος απαντάται στο δυναμικό -1.2V. Τέλος, η πυκνότητα ρεύματος σε όλες τις τιμές του δυναμικού είναι μεγαλύτερη παρουσία οξαλικού άλατος.



**Διάγραμμα 7.1.10:** Συγκριτικά διαγράμματα φωτοβολταϊκής απόδοσης ( $\eta$ ) συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4 mM  $H_2TeO_3$  [1] απουσία και [2] παρουσία οξαλικού άλατος (0.2mM  $C_2Na_2O_4$ ) σε δυναμικά από -1V έως -1.3V.

Στο Διάγραμμα 7.1.10 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα φωτοβολταϊκής απόδοσης ( $\eta$ ) συναρτήσει συγκέντρωσης τελλουρίου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  από λουτρό σύστασης 2M  $ZnSO_4$ , 0.2mM  $CdSO_4$ , 0.2mM  $H_2SeO_3$ , 0.4 mM  $H_2TeO_3$  [1] απουσία και [2] παρουσία οξαλικού άλατος (0.2mM  $C_2Na_2O_4$ ) σε δυναμικά από -1V έως -1.3V. Και στις δύο περιπτώσεις, παρ'όλο που δεν υπάρχει σαφής σχέση που να συνδέει τα δύο μεγέθη, τα αποθέματα εμφανίζουν μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή απόδοση στο δυναμικό -1.2V σε σχέση με αυτήν που προκύπτουν από τα υπόλοιπα δυναμικά στα οποία λαμβάνει χώρα η ηλεκτροαπόθεση, σε όλες τις τις συγκεντρώσεις τελλουρίου που μελετήθηκαν, παρουσία και μη οξαλικού άλατος.

## 7.1 Συμπεράσματα

Σκοπός της ερευνητικής μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η ανάπτυξη λεπτών ημιαγωγικών υμενίων πάχους μερικών μικρομέτρων ( $\approx 2.8\mu\text{m}$ ) του τετραμερούς ημιαγωγού  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ , μεταβλητής σύστασης επί μεταλλικών υποστρωμάτων τιτανίου από όξινα υδατικά λουτρά με την τεχνική της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης. Στόχο της εργασίας αποτελεί η σταδιακή υποκατάσταση των στοιχείων αυξημένης τοξικότητας (Cd, Se) με εναλλακτικά στοιχεία (Zn, Te) φιλικότερα στον άνθρωπο και το περιβάλλον, καθώς και η συστηματική μελέτη της μεταβολής ιδιοτήτων του συστήματος  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ , όπως το ενεργειακό διάκενο, η φωτοηλεκτροχημική απόδοση κ.ά. σε σχέση με την περιεκτικότητά του σε τελλούριο.

Μελετήθηκαν αποθέματα του τετραμερούς  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ , διατηρώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, του καδμίου και του σεληνίου, ενώ η σύσταση του τελλουρίου κυμάνθηκε από 0.1 έως 0.6 mM, στα δυναμικά -1.1V και -1.2V. Εξετάστηκε επίσης η επίδραση χαμηλού κόστους και εμπορικά διαθέσιμων οργανικών ενώσεων (κιτρικό οξύ και οξαλικό νάτριο), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά τη διάρκεια της απόθεσης, στις ιδιότητες και την ημιαγωγική συμπεριφορά των τελικών προϊόντων.

Βάσει των αποτελεσμάτων των μεθόδων χαρακτηρισμού, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη βέλτιστη συγκέντρωση τελλουρίου (0.4 mM), καθώς στη συγκεκριμένη συγκέντρωση λαμβάνονται καλύτερης ποιότητας αποθέματα συνδυάζοντας την καλύτερη ενσωμάτωση τελλουρίου με μία ικανοποιητική φωτοβολταϊκή απόδοση. Γι' αυτό το λόγο, ερευνήθηκαν εκτενέστερα, μεταβάλλοντας τα δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

Στη συνέχεια, όλα τα αποθέματα αναλύθηκαν και συγκρίθηκαν ως προς το ενεργειακό τους χάσμα (UV-Vis/NIR), τη σύστασή τους (EDAX) την κρυσταλλική τους δομή (XRD) και την απόκρισή τους στην ηλιακή ακτινοβολία (PEC).

Όλα τα συστήματα παρουσιάζουν κυβική δομή σφαλερίτη με επικρατούντα κρυσταλλικό προσανατολισμό τον [111]. Από μορφολογική άποψη, η επιφάνεια των περισσότερων αποθεμάτων του ημιαγωγού, τόσο απουσία, όσο και παρουσία αλάτων εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού παρουσιάζει δομή «cauliflower». Τα φωτορεύματα όλων των δειγμάτων είναι ανοδικά, γεγονός που επιβεβαιώνει τη τυπική συμπεριφορά ημιαγωγών τύπου  $n$ .

Συγκρίνοντας τα δύο δυναμικά στα οποία έλαβαν χώρα οι παραπάνω ηλεκτροαποθέσεις, διαπιστώθηκε πως στο δυναμικό -1.2V παράγονται αποθέματα καλύτερης ποιότητας και συμπεριφοράς και μεγαλύτερης φωτοβολταϊκής απόδοσης, σε σχέση με το δυναμικό -1.1V, σε όλες τις συγκεντρώσεις τελλουρίου. Επίσης, παρατηρήθηκε πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του τελλουρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αυξάνεται και το γραμμομοριακό κλάσμα του τελλουρίου (1-y) στο παραχθέν απόθεμα, μέχρι την οριακή συγκέντρωση αυτού στα 0.4 mM.

Επιπροσθέτως, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του τελλουρίου στο λουτρό, παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών (111) του τετραμερούς ημιαγωγικού συστήματος, δηλαδή μείωση της κρυσταλλικότητας, όπως επίσης μείωση του ενεργειακού διακένου και της φωτοβολταϊκής απόδοσης. Επιπλέον, παρατηρείται μία διακύμανση του ενεργειακού χάσματος από 1.44 έως 1.69 eV στην περίπτωση του ημιαγωγού απουσία αλάτων και από 1.56 έως 1.95 eV, στην περίπτωση απόθεσης του ημιαγωγού παρουσία κιτρικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση τελλουρίου στο λουτρό, αυξάνεται η ενσωμάτωση του τελλουρίου στο απόθεμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ενεργειακό διάκενο, γεγονός που είναι αναμενόμενο αν λάβουμε υπ' όψιν ότι το ενεργειακό χάσμα του διμερούς ημιαγωγού CdTe που έχει μελετηθεί σε προηγούμενη σειρά πειραμάτων, από την ερευνητική ομάδα των Εργαστηρίων Γενικής και Οργανικής Χημείας, είναι 1.40 eV, ενώ του διμερούς CdSe είναι 1.66 eV.

Η εισαγωγή κιτρικού οξέος, ως πρόσθετο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δεν παρουσιάζει βελτίωση στο παραχθέν απόθεμα, στην κρυστάλλωση (αντιθέτως, παρουσιάζεται μειωμένη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα ανόργανα). Παρατηρήθηκε επίσης πως επιδρά αρνητικά στην επιφανειακή μορφολογία του δείγματος, καθώς δημιουργούνται άμορφα αποθέματα.

Όσον αφορά στην επίδραση οξαλικών αλάτων στις τελικές ιδιότητες των δειγμάτων, παρατηρείται γενική μείωση του ενεργειακού διακένου, καθώς αυτά κυμαίνονται από 1.11 έως 1.60 eV. Ωστόσο, διαπιστώνεται καλύτερη ενσωμάτωση τελλουρίου (αύξηση γραμμομοριακού κλάσματος (1-y)) στο τελικό απόθεμα και βελτίωση της απόδοσης, σχεδόν στο διπλάσιο σε σχέση με τα αποθέματα του καθαρού ημιαγωγού.

Οι συγκεντρώσεις τελλουρίου που υπερβαίνουν τα 0.6mM στη σύσταση του τετραμερούς ημιαγωγίμου συστήματος  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , οδηγούν σε λήψη κακής ποιότητας αποθεμάτων τα οποία παρουσιάζουν προβληματική συμπεριφορά με χαμηλή κρυσταλλικότητα, ελάχιστο έως ανύπαρκτο ενεργειακό διάκενο (δηλαδή δεν παρουσιάζεται μετάπτωση), ενώ εμφανίζεται στοιχειακό τελλούριο στο απόθεμα, γεγονός που υποδηλώνει την έλλειψη ενσωμάτωσης του στο κράμα, και πάρα πολύ μικρή, ουσιαστικά μηδενική, φωτοβολταϊκή απόδοση.

Το δυναμικό -1.25V μπορεί να χαρακτηριστεί ως οριακό δυναμικό, καθώς τα αποθέματα εμφανίζουν χαμηλή απόδοση και παρατηρείται εμφάνιση στοιχειακού τελλουρίου, που υποδηλώνει τη μη-ενσωμάτωση του στο απόθεμα και συνεπώς, τη μη ύπαρξη τετραμερούς ημιαγωγού. Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν από λουτρό σύστασης 0.6mM τελλουρίου, παρουσιάζουν κακή κρυσταλλικότητα και χαμηλή φωτοβολταϊκή απόδοση, φαινόμενο το οποίο παρατηρείται και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, και γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ενεργειακές ή άλλες εφαρμογές.

Κατόπιν όλων όσων αναφέρθηκαν παραπάνω, συμπεραίνουμε πως οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης του τετραμερούς  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  απαντώνται στη συγκέντρωση τελλουρίου 0.4mM και στο δυναμικό -1.2V, καθώς έτσι έχουμε καλύτερη ενσωμάτωση (15-20%) του τελλουρίου στο τελικό προϊόν ταυτόχρονα με μία ικανοποιητική τιμή της φωτοβολταϊκής απόδοσης (16%).

## **7.2 Μελλοντική έρευνα**

Ως μελλοντική έρευνα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά άλλα είδη προσθέτων εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως είναι το γλουταμινικό οξύ, που έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε διάφορες μελέτες, παραδείγματος χάριν για την παραγωγή λεπτών ημιαγωγίμων υμενίων, όπως είναι το  $CdSe$ <sup>[108]</sup>. Επίσης, είναι δυνατή η ανάπτυξη υβριδικών ημιαγωγών τριών στρωμάτων τύπου “sandwich” χρησιμοποιώντας ως ενδιάμεσο στρώμα μεταλλοκένια (π.χ. φερροκένιο) ή φυσικά προϊόντα. Με αυτούς τους τρόπους μπορεί να μελετηθεί η επίτευξη υψηλότερων φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων και βελτίωση των επιμέρους χαρακτηριστικών τους (ενεργειακό διάκενο, κρυσταλλικότητα). Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση της μεθόδου ανόπτησης (θέρμανση υπό κενό σε υψηλές θερμοκρασίες), με σκοπό την εξάλειψη στοιχειακών Se, Te στη δομή του τελικού αποθέματος, καθώς η μέθοδος αυτή βοηθά στην αναμόρφωση της δομής του τελικού προϊόντος, βελτιώνοντας τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά του ημιαγωγού και πιθανώς να καταστεί δυνατή η ενσωμάτωση του τελλουρίου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. BRITANNICA <https://www.britannica.com/science/semiconductor>, E., 13/9/2019.
2. Edward, T. Y., III-V nitride semiconductors: Applications and devices. Vol. 16. 2002: CRC Press.
3. <https://www.elprocus.com/semiconductor-devices-types-and-applications/>, 13/9/2019.
4. Κοεμτζόπουλος Λ., Λ.Π., Εφραιμίδης Γ., Τα λεπτά υμένια στη νανοκλίμακα και οι εφαρμογές τους, Παραγωγή λεπτών υμενίων στο Σχολικό Εργαστήριο, 1<sup>ο</sup> Πρότυπο Πειραματικό Λύκειο Θεσ/νίκης «Μανόλης Ανδρόνικος».
5. Σταματάκη Μ., Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο:"Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με LASER (PLD) και χαρακτηρισμός τους", ΕΜΠ, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) "ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ". ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2006.
6. <http://nn.physics.auth.gr/pms/tft.htm>, [accessed 3/9/2019].
7. Ζ.Λοΐζου, Δ.Χ.Μ., Καθηγητή ΕΜΠ, Διαλέξεις Χημείας Ημιαγωγών. Αθήνα 2014: p. Κεφ.2.σελ.2-7,9,15-18,Κεφ.4.σελ.19-23, Κεφ.6.σελ.17,Κεφ.7.σελ.1,16 Κεφ.8.σελ.19,Κεφ.4.σελ.12,Κεφ.9,14-22.σελ.12.
8. B. E. N. Brahmi, T.O., R. M. Boufatah, R. Boudefla, S. Bekhechi, A. E. Merad. Comp. Condens. Matt. 16 (2018) e00337, Results of physical bowing parameters of ZnSexTe1-x ternary semiconductor from ab initio study. . Comp. Condens. Matt., 2018. 16 e00337.
9. F. Kadaría, A.A., e,\*, F. Semarib, R. Moussac, T. Seddikb, X.T. Wangd,\*, and R. Khenatab, First-principles study of the structural, electronic and optical properties of the cubic triangular quaternary ZnxCdyHg1-x-yTe alloys under hydrostatic pressure. J. Phys., 2019. 59: p. 189-209.
10. C. Mitzithra, V.K., S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, Development and study of new hybrid semiconducting systems involving Cd chalcogenide thin films coated by a fullerene derivative. Mater. Lett, 2011. 65(11): p. 1651-1654.
11. Z. Loizos, N.S., G. Maurin, Electrochemical synthesis of semiconducting CdSe thin films. Thin Solid Films, 1991. 204(1): p. 139-149.
12. M. Bouroushian, Z.L., N. Spyrellis, G. Maurin., Hexagonal cadmium chalcogenide thin films prepared by electrodeposition from near-boiling aqueous solutions. Appl. Surf. Sci, 1997. 115(2): p. 103-110.
13. Orton, J., The Story of Semiconductors. Oxford University Press, New York 2004: p. 6-7.
14. Kasap, S.O., Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων. Αθήνα 2004: p. 204-205,360,362-363,469,470,471,479,486,516,551-557,567.
15. Μπουρουσιάν, Σ.Μ., Διδακτορική Διατριβή με τίτλο:"Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου, σεληνίου, τελλουρίου", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών. Αθήνα 1998, σελ.5,34-36,38-39,56.
16. W.D. Callister, J., Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών. 5η ed. 2004: Εκδόσεις Τζιόλα. σελ.35,746-747.
17. Serway, R.A., Physics for Scientists and Engineers. third ed, σελ.126-127.
18. Gammon, E., Γενική Χημεία. Vol. 6. 2002: Π. Τραυλός, σελ.45,48,296-297.
19. L.G. Wade, J., Οργανική Χημεία. 7η ed.: Εκδόσεις Τζιόλα, σελ.2-3.
20. Tony, K.R., Lessons in Electric Circuits, Volume III - Semiconductors. fifth ed. 2009. 47,48,52,53
21. Προκόπος-Χουλιάρας, Φ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο:"Σύνθεση και χαρακτηρισμός ημιαγωγικών υβριδικών συστημάτων με βάση τα χαλκογενή του Cd παρουσία οργανικών ενώσεων, ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2018, σελ. 6,11,20-21,27,29-34,41,44-45,53.
22. Γαλλίας, Ν., Διπλωματική Εργασία με τίτλο:"Ανάπτυξη υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγωγικών πολλαπλών στρωμάτων με βάση το CdSe. Μελέτη της δομής και της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς τους", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2014,σελ. 6,7,12,15,46.
23. Μιτζήθρα Χ., Διπλωματική Εργασία, με τίτλο:"Ανάπτυξη λεπτών υμενίων χαλκογενών του καδμίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων". ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2010 σελ. 3,8,11-15,24,25-28,31-32,39-43.



24. ΜΚ, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Ιωάννινα 2007. p. 133,290.
25. Hofmann, P., Solid State Physics\_ An Introduction. 2015: John Wiley & Sons.
26. Παλούρα, Ε.Κ., Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών. 2008, σελ. 7-10.
27. Μήτσου Γ., Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθηνών. σελ. 5-8,10,13-15.
28. <https://jeemargdarshak.wordpress.com/2014/03/17/classification-of-metals-conductors-and-semiconductors/>, accessed 14/9/2019.
29. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κ., Χαμηλάκης Σ., Κόλλια Κ., ed. Παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών. Προσδιορισμός διακένου μέσω φάσματος ανάκλασης. 2016, σελ. 6,7-11.
30. <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/conductors-insulators-semiconductors/>. [accessed 30/5/2019].
31. <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/conductors-insulators-semiconductors/>. [accessed 15/4/2019].
32. Μπαλτζής, Δ., Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο:"Ανάπτυξη ημιαγωγών CdSe με ηλεκτρολυτική απόθεση παρουσία επιλεγμένων οργανικών προσθέτων",ΕΜΠ, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) "ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ", Αθήνα 2014, σελ. 13,16-17,25,30,36.
33. Shan, W., et al., Pressure dependence of the fundamental band-gap energy of CdSe. Applied physics letters, 2004. 84(1): p. 67-69.
34. Αθανασοπούλου Μ.Δ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Ηλεκτρολυτική εναπόθεση σεληνιούχου καδμίου με χρήση στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία", ΕΜΠ, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών", Αθήνα 2006 σελ.30.
35. A., R., The Materials Science of Semiconductors(2008).pdf>. New York 2008: Springer Science and Business Media. 40-44, 75-81.
36. Huebener, R.P., Conductors, Semiconductors, Superconductors. An Introduction to Solid State Physics, ed. Springer. Vol. 2nd edition. 2014. 75.
37. Banerjee, B.G.S.S.K., Solid State Electronic Devices. 6th ed. Prentice Hall, USA. 2006. 81,89,97,85.
38. Neamen, D., Semiconductor Physics And Devices 3rd ed. 2002: McGraw Hill Higher Education. 97,123.
39. Shackelford, F.J., Introduction to Materials Science for Engineers. Prentice Hall, 2014. 8th Edition: p. 466,478.
40. Δέρβος Κ.Θ., Εισαγωγή στα Ημιαγώγιμα Υλικά και Φωτοβολταϊκές Διατάξεις. Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2010: Εργαστηριακή Άσκηση σελ. 1, Κεφ.6.σελ.87-93,65.
41. L. H. Van Vlack, 4th ed., Addison [16.pg.468], Elements of Materials Science and Engineering. Vol. 4th Edition. 1980: Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA. 468,471.
42. Τριαντάφυλλος, Λ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο:"Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) ημιαγώγιμων υμενίων με βάση τριμερή συστήματα της μορφής  $ZnxCdx-1Se$ "., ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2017 σελ. 19-24,34,36-37,42-48,53-55.
43. <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-C123/487/3182>. [accessed 7/5/2019].
44. [http://users.sch.gr/jabatzo/files/yliko/pdf%20b%20lykeiou/analogika\\_ilektronika\\_kef3.pdf](http://users.sch.gr/jabatzo/files/yliko/pdf%20b%20lykeiou/analogika_ilektronika_kef3.pdf). [accessed 7/9/2019].
45. Επαφή/Δίοδος p-n, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο [online]. Available from: "[http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2\\_Hmiagogoi\\_2.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/D2_Hmiagogoi_2.pdf)". [accessed 3/6/2019].
46. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, Fundamentals and applications. Electrochemical Methods, 2001. 2: p. 482.
47. Καρούσος Δ., Διπλωματική Διατριβή με τίτλο:"Φωτοηλεκτροχημεία ηλεκτροαποθεμάτων Cd(Zn)Se. Παρασκευή και χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροδίων  $TiO_2/CdSe$ ", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2012, σελ. 66-69.

48. S. Hamilakis, N.G., 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*, 2015. 143: p. 63-66.
49. E. Chountoulesi, C.M., S.Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos, One-step electrocodeposition for developing new hybrid semiconductors. *Materials Letters*, 2013. 93: p. 45-48.
50. Δώδα Σ., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Εξομοίωση φωτοβολταϊκού συστήματος διασυνδεδεμένου στο δίκτυο χαμηλής τάσης", Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πάτρα 2010, σελ. 10,11,12.
51. [https://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc\\_apel1](https://www.arcmeletitiki.gr/images/uploads/pdf/arc_apel1), [accessed 20/5/2019].
52. Sankir, N.D. and M. Sankir, *Photoelectrochemical Solar Cells*. 2019: John Wiley & Sons.
53. Archer, M.D., *Photovoltaics and photoelectrochemistry: similarities and differences. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2002. 14(1-2): p. 61-64.
54. Γεωργίου Π.Χ., Διδακτορική Διατριβή με τίτλο:"Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ιών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και χαρακτηρισμός-συσχέτιση με τη δομή τους", ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, 2011. σελ. 59-60.
55. Σαμολάδας Α., Μορφοποίηση οξειδωμένων ιών άνθρακα με το σύμπλοκο παλλαδίου-νιτροπρωσσικού νατρίου-Μελέτη της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς με κυκλική βολταμετρία και φασματοσκοπία εμπέδησης, ΑΠΘ, Τμήμα Χημείας, Θεσσαλονίκη 2008, σελ. 7.
56. ΧΑΣΑ, Μ., Ανοδικά ηλεκτρόδια Pt-TiO<sub>2</sub> για την ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα 2013, σελ. 14,20.
57. Skoog, H., Nieman, *ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ*. 5η έκδοση ed. 2005: ΚΩΣΤΑΡΑΚΗΣ. σελ. 761-764.
58. Σπυρέλλης Σ.Ν., «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997, σελ. 20-24.
59. Αυθόρμητες και μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, Δ.ο., 2007. Available from: <[http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08\\_4.html](http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08_4.html)> [accessed 20/10/2018].
60. Dergacheva, M., V. Statsyuk, and L. Fogel, Electrodeposition of CdTe from ammonia–chloride buffer electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005. 579(1): p. 43-49.
61. Skhouni, O., et al., ZnTe thin films grown by electrodeposition technique on Fluorine Tin Oxide substrates. *Thin Solid Films*, 2014. 564: p. 195-200.
62. Yu, X.-Y., et al., Dynamic study of highly efficient CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells fabricated by electrodeposition. *Acs Nano*, 2011. 5(12): p. 9494-9500.
63. Fulop, T., et al., Electrodeposition of polycrystalline InSb from aqueous electrolytes. *Thin Solid Films*, 2004. 449(1-2): p. 1-5.
64. He, W., et al., Electrodeposition and characterization of CuTe and Cu<sub>2</sub>Te thin films. *Journal of Nanomaterials*, 2015. 2015: p. 1.
65. Kathalingam, A., et al., Study on electrodeposited CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> semiconducting thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. 505(2): p. 758-761.
66. Bansal, A. and P. Rajaram, Electrochemical growth of CdZnTe thin films. *Materials letters*, 2005. 59(28): p. 3666-3671.
67. Ishizaki, T., N. Saito, and A. Fuwa, Electrodeposition of CuInTe<sub>2</sub> film from an acidic solution. *Surface and Coatings Technology*, 2004. 182(2-3): p. 156-160.
68. Kang, S.H., et al., Characterization of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> (CIS) film. *Electrochimica Acta*, 2006. 51(21): p. 4433-4438.
69. Shenouda, A.Y. and M. El Sayed, Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe. *Ain Shams Engineering Journal*, 2015. 6(1): p. 341-346.
70. Bouroushian, M., T. Kosanovic, and N. Spyrellis, Oriented [1 1 1] ZnSe electrodeposits grown on polycrystalline CdSe substrates. *Journal of crystal growth*, 2005. 277(1-4): p. 335-344.
71. Ghosh, D., et al., Structural and optoelectronic properties of cubic Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SyTe<sub>1-y</sub> semiconductor quaternary alloys-a first principles investigation. *Physica B: Condensed Matter*, 2019: p. 411669.
72. Burlakov, V.L., Alexander & Pyrkov, V. & Tarasov, Georgiy & Vitrikhovskii, Optical Properties of the Quaternary II-VI Mixed Crystals in the Far Infrared Region. *physica status solidi* 1985,

- [https://www.researchgate.net/publication/241376216\\_Optical\\_Properties\\_of\\_the\\_Quaternary\\_II-VI\\_Mixed\\_Crystals\\_in\\_the\\_Far\\_Infrared\\_Region/citation/download](https://www.researchgate.net/publication/241376216_Optical_Properties_of_the_Quaternary_II-VI_Mixed_Crystals_in_the_Far_Infrared_Region/citation/download), accessed 17/9/2019.
73. Tomashyk, V., Quaternary Alloys Based on II-VI Semiconductors. 2014: CRC Press.
  74. Nilange, S.G., N.M. Patil, and A.A. Yadav, Growth and characterization of spray deposited quaternary  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  semiconductor thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 2019. 560: p. 103-110.
  75. Cheng, K.-W., W.-C. Lee, and M.-S. Fan, Photoelectrochemical performance of Cu–Zn–In–S film grown using one-step electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 2013. 87: p. 53-62.
  76. Bouroushian, M., *Electrochemistry of metal chalcogenides*. 2010: Springer Science & Business Media.
  77. Milonakou-Koufoudaki, K., et al., Development, characterization, and study of new (Cd, Zn) Se-based hybrid semiconductive systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017. 47(9): p. 1023-1033.
  78. Verhoff, F.H. and H. Bauweleers, Citric acid. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000: p. 1-11.
  79. Ishizaki, T., T. Ohtomo, and A. Fuwa, Structural, optical and electrical properties of ZnTe thin films electrochemically deposited from a citric acid aqueous solution. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003. 37(2): p. 255.
  80. Li, X., et al., Electrodeposition of mesoporous CdTe films with the aid of citric acid from lyotropic liquid crystalline phases. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. 16(31): p. 3207-3214.
  81. Bouroushian, M., et al., Electrodeposition of polycrystalline ZnTe from simple and citrate-complexed acidic aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(9): p. 2522-2528.
  82. [http://www.softschools.com/formulas/chemistry/citric\\_acid\\_formula/480/?fbclid=IwAR36itCr\\_e6ixn6Qvbt2jX1ZM9oOw\\_xx-av8pC2Nn5j9qJymoO5INVYPwKo](http://www.softschools.com/formulas/chemistry/citric_acid_formula/480/?fbclid=IwAR36itCr_e6ixn6Qvbt2jX1ZM9oOw_xx-av8pC2Nn5j9qJymoO5INVYPwKo), 13/9/2019.
  83. Yoshimori, T., et al., Investigation on the drying and decomposition of sodium oxalate. *Talanta*, 1978. 25(10): p. 603-605.
  84. Yfanti-Katti, M., et al., Production and identification of highly photoconductive CdSe-based hybrid organic-inorganic multi-layer materials. *Semiconductors*, 2017. 51(12): p. 1592-1596.
  85. [https://www.google.com/search?q=sodium+oxalate&client=firefox-b-1-d&sxsrf=ACYBGNStYyg69m1rYFVtE4AFtpTTbzY5-g:1568034473772&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwir2rfO58PkAhXn0aYKHV0kCUAQ\\_AUIEigB&biw=1150&bih=632#imgrc=wcZIriv8Xsr9XM:](https://www.google.com/search?q=sodium+oxalate&client=firefox-b-1-d&sxsrf=ACYBGNStYyg69m1rYFVtE4AFtpTTbzY5-g:1568034473772&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwir2rfO58PkAhXn0aYKHV0kCUAQ_AUIEigB&biw=1150&bih=632#imgrc=wcZIriv8Xsr9XM:), [accessed 9/9/2019].
  86. Dharma, J., A. Pisal, and C. Shelton, Simple method of measuring the band gap energy value of  $\text{TiO}_2$  in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer. *Application Note Shelton, CT: Perkin Elmer*, 2009.
  87. <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-01/uv-vis-nir-spectroscopy-what-is-it-and-what-does-it-do/>, 29/9/2019.
  88. Tamargo, M.C., *II-VI semiconductor materials and their applications*. CRC Press, 2002. 12: p. 125-131.
  89. Νταλάρας Ε., Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: "Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων σε οξειδικούς φορείς φουλερενίων", Διατμηματικό Πρόγραμμα Σπουδών στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2008, σελ. 122-123.
  90. Bouroushian, M. and T. Kosanovic, Photoelectrochemical Measurements on Cathodically Electrodeposited Films of Cadmium and Zinc Chalcogenide Compounds. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*, 2005. 480-481: p. 1-12.
  91. Ebraheem, S. and A. El-Saied, Band gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with  $\text{TiO}_2$  by using diffuse reflectance technique. *Materials Sciences and Applications*, 2013. 4(05): p. 324.
  92. <https://chemistry.stackexchange.com/questions/6091/what-is-the-principle-of-diffuse-reflectance-spectroscopy-behind-band-gap-measur>, [accessed 4/9/2019].
  93. Καπογιάννη Ι., Ευαισθητοποίηση διοξειδίου του τιτανίου με κβαντικές τελείες ημιαγωγίων σουλφιδίων PbS και CdS. 2011. σελ. 56-58.
  94. [http://www.physics.upatras.gr/UploadedFiles/course\\_228\\_3662.pdf](http://www.physics.upatras.gr/UploadedFiles/course_228_3662.pdf). [accessed 22\_7\_2019].

95. Norton, C.S.a.M.G., X-Ray Diffraction-A Practical Approach. Plenum Press, New York and London, 1998: p. v,50.
96. Σουσάνης, Α., Διπλωματική Εργασία με τίτλο: "Οξειδία μεταβατικών μετάλλων σε μορφή λεπτών υμενίων – Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός", Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμης των υλικών, Πάτρα 2015, σελ. 88,89.
97. [https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/2011/notes/2011/lecture\\_5.pdf](https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/2011/notes/2011/lecture_5.pdf). [accessed 5/9/2019].
98. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Φασματομετρικές μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006 σελ. 269-275.
99. <https://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>. [accessed 27/3/2019].
100. <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes>. [accessed 25/3/2019].
101. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/#how>. [accessed 26/11/2018].
102. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html), [accessed 25/3/2019].
103. <https://www.mse.iastate.edu/research/laboratories/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/>, [accessed 2/6/2019].
104. Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ., Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X / scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (SEM-EDAX), ΕΜΠ, [online], 2016. Available from: <[www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc](http://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc)> [accessed 25/11/2018].
105. Bouroushian, M., et al., Structure and properties of CdSe and CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: influence of the acidic bath pH. Thin Solid Films, 2001. 381(1): p. 39-47.
106. Bouroushian, M., et al., Influence of heat treatment on structure and properties of electrodeposited CdSe of Cd (Te, Se) semiconducting coatings. Thin solid films, 1993. 229(1): p. 101-106.
107. Bouroushian, M., et al., Substrate effect on the structure and properties of electrodeposited CdSe and Cd (Se, Te) coatings. Applied surface science, 1996. 102: p. 112-119.
108. Hamilakis, S., et al., Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives. Materials Letters, 2015. 145: p. 11-14.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παρόν Παράρτημα συνοψίζονται σε πίνακες οι συνθήκες υπό τις οποίες έλαβε χώρα κάθε μία ηλεκτροαπόθεση στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, όπως επίσης και τα αποτελέσματα από τις μεθόδους χαρακτηρισμού στις οποίες υπεβλήθησαν όλα τα ημιαγώγια αποθέματα.

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.3.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , απουσία αλάτων, σε δυναμικό -1.1V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	<i>t</i> (s)	<i>Q</i> (C)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	x	1-x	y	1-y	<i>h</i> (μm)	2θ (111)	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	<i>FF</i>
0.1	120	7.43	1.63	0.30	0.70	0.96	0.04	3.65	25.794	-475.62	1276.07	0.23	0.38
0.2	120	5.48	1.61	0.27	0.73	0.91	0.09	2.74	25.625	-455.02	1216.38	0.23	0.42
0.4	120	6.43	1.44	0.23	0.77	0.82	0.18	3.30	25.577	-415.19	140.68	0.02	0.27
0.6	120	6.02	1.46	0.11	0.89	0.83	0.17	3.16	25.880	-536.96	115.13	0.04	0.57

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.3.2:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , απουσία αλάτων, σε δυναμικό -1.2V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	<i>t</i> (s)	<i>Q</i> (C)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	x	1-x	y	1-y	<i>h</i> (μm)	2θ (111)	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	<i>J<sub>sc</sub></i>
0.1	120	7.79	1.69	0.30	0.70	0.97	0.03	3.82	25.877	-522.77	2002.28	0.38	0.36
0.2	120	5.70	1.66	0.24	0.76	0.96	0.04	2.84	25.596	-449.52	1851.58	0.32	0.38
0.4	120	5.59	1.60	0.19	0.81	0.87	0.13	2.86	25.485	-428.47	1280.66	0.16	0.30
0.6	120	5.63	1.47	0.20	0.80	0.80	0.20	2.92	25.493	-519.56	1081.08	0.15	0.27

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.4.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , παρουσία κιτρικού οξέος σε δυναμικό -1.1V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	<i>t</i> (s)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	<i>Q</i> (C)	x	1-x	y	1-y	<i>h</i> (μm)	2θ (111)	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	<i>FF</i>
0.1	120	1.75	4.59	0.24	0.76	0.97	0.03	2.28	25.837	-499.42	812.90	0.14	0.34
0.2	120	1.88	4.94	0.19	0.81	0.95	0.05	2.49	25.986	-341.03	72.89	0.01	0.45
0.4	120	1.56	3.33	0.20	0.80	0.84	0.16	1.71	25.980	-333.25	105.73	0.01	0.38
0.6	120	1.70	5.68	0.63	0.37	0.93	0.07	2.63	26.692	-426.18	95.50	0.01	0.34

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.4.2:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , παρουσία κιτρικού οξέος σε δυναμικό -1.2V.

[TeO <sub>2</sub> ] (mM)	<i>t</i> (s)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	<i>Q</i> (C)	x	1-x	y	1-y	<i>h</i> (μm)	2θ (111)	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	FF
0.1	120	1.88	5.94	0.25	0.75	0.95	0.05	2.96	25.645	-656.13	2181.33	0.25	0.36
0.2	120	1.95	5.21	0.30	0.70	0.94	0.06	2.57	25.675	-576.32	2341.21	0.44	0.33
0.4	120	1.72	5.18	0.29	0.71	0.87	0.13	2.60	25.760	-559.08	1319.28	0.20	0.27
0.6	120	1.60	5.40	0.39	0.61	0.83	0.17	2.68	26.685	-558.47	738.63	0.15	0.36

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.5.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , συγκέντρωσης τελλουρίου 0.4mM απουσία αλάτων σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

<i>V</i> (V)	<i>t</i> (s)	<i>Q</i> (C)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	x	1-x	y	1-y	<i>h</i> (μm)	2θ (111)	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	FF
-1,000	120	5.17	1.46	0.18	0.82	0.91	0.09	2.63	25.679	-370.79	373.12	0.04	0.29
-1.050	120	6.13	1.59	0.18	0.82	0.94	0.06	3.10	25.740	-476.99	144.09	0.03	0.42
-1.100	120	6.43	1.44	0.23	0.77	0.82	0.18	3.30	25.577	-415.19	158.97	0.02	0.27
-1.150	120	5.40	1.62	0.32	0.68	0.92	0.08	2.67	25.797	-457.31	375.29	0.06	0.36
-1.200	120	5.70	1.60	0.19	0.81	0.87	0.13	2.92	25.485	-428.47	1280.66	0.16	0.30
-1.250	120	5.95	1.78	0.24	0.76	0.94	0.06	2.97	25.838	-316.31	311.68	0.03	0.31
-1.300	120	5.65	2.06	0.27	0.73	0.85	0.15	2.86	25.879	-47.41	403.75	0.09	0.45

**Συγκεντρωτικός Πίνακας 6.6.1:** Δεδομένα και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παράχθηκαν από την ηλεκτροαπόθεση του τετραμερούς ημιαγωγού  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , συγκέντρωσης τελλουρίου 0.4mM παρουσία οξαλικού άλατος σε δυναμικά από -1.0V έως -1.3V.

<i>V</i> (V)	<i>t</i> (s)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	<i>Q</i> (C)	x	1-x	y	1-y	<i>h</i> (μm)	2θ (111)	<i>V<sub>oc</sub></i> (mV)	<i>J<sub>sc</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	FF
-1,000	120	1.11	5.04	0.19	0.81	0.79	0.21	2.63	25.732	-375.37	78.02	0.01	0.33
-1.050	120	1.33	5.61	0.27	0.73	0.86	0.14	2.84	25.587	-327.76	136.65	0.02	0.34
-1.100	120	1.53	5.39	0.20	0.80	0.79	0.21	2.80	25.581	-377.20	775.09	0.09	0.30
-1.150	120	1.52	5.65	0.16	0.84	0.85	0.15	2.92	25.557	-498.96	198.90	0.05	0.52
-1.200	120	1.52	5.21	0.21	0.79	0.84	0.16	2.68	25.643	-503.54	1792.44	0.32	0.35
-1.250	120	1.56	5.60	0.26	0.74	0.84	0.16	2.85	25.450	-504.91	1495.09	0.23	0.31
-1.300	120	1.60	5.54	0.39	0.61	0.85	0.15	2.74	25.660	-558.47	738.63	0.15	0.36

## Βιογραφικό Σημείωμα

### ΜΟΤΣΗ ΝΕΦΕΛΗ

Διεύθυνση Κατοικίας : Χλόης 29, 15125, Μαρούσι, Αθήνα

Τηλέφωνο Επικοινωνίας : 210-6127479, 6949339195

E-mail : [nefelimotsi@myrnef.gr](mailto:nefelimotsi@myrnef.gr)

**Θέση:** Μεταπτυχιακή φοιτήτρια, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

#### Εκπαίδευση :

09/2009-07/2015 : **Πτυχίο Επιστήμης των Υλικών**  
Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

**Διπλωματική Εργασία:** “*Ευφυή Συστήματα - Ενεργά Διηλεκτρικά: Μελέτη της Ηλεκτρικής Απόκρισης του Σύνθετου Υβριδικού Συστήματος Πολυμερικής Μήτρας – Νανοσωματιδίων Τιτανικού Βαρίου και Οξειδίου του Ψευδαργύρου*”, Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γεώργιος Χ. Ψαρράς

#### Ξένες Γλώσσες

- Αγγλικά: άριστη γνώση, Proficiency, University of Michigan, Μάιος 2016
- Γαλλικά: πολύ καλή γνώση

#### Γνώση Η/Υ :

Καλή χρήση των:

- Windows (XP, Vista, 7,10)
- Microsoft Office (word, excel, powerpoint)
- Origin ‘98
- Fortran ‘95

#### Συνέδρια-Σεμινάρια:

- 12<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 29-31 Μαΐου 2019.